

SPRAWOZDANIE ZE ZREALIZOWANYCH PRAC BADAWCZYCH – TEMAT 2

NR PROJEKTU	POIG.01.03.01-14-016/08-12
Tytuł projektu	Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania
Kierownik projektu	prof. dr hab. inż. Leszek R. Jaroszewicz
Temat badawczy II	Opracowanie technologii nowych monokryształów oraz szkieleń nieorganicznych, zwłaszcza tlenkowych, w tym zawierających kropki kwantowe oraz kompozytów zawierających nanokryształy ferroelektryczne lub ciekłe kryształy
Koordynator Tematu II	prof. dr hab. inż. Stanisław Kłosowicz
Realizowany podtemat lub podtematy według harmonogramu Projektu	Syntetyczne sprawozdanie końcowe dotyczące technologii nowych materiałów tlenkowych i ich charakteryzacji oraz technologii kompozytów zawierających nanokryształy ferroelektryczne lub ciekłe kryształy
Okres sprawozdawczy	2009 - 2015

1. Technologia nowych materiałów tlenkowych i ich charakteryzacja

W ramach realizacji zasadniczej części tematu 2 przeprowadzono szeroko zakrojone prace nad otrzymaniem nowych materiałów tlenkowych o nieliniowych właściwościach optycznych z perspektywą ich zastosowania zwłaszcza w układach optyki laserowej. W tym obszarze opracowano zoptymalizowaną technologię otrzymywania około 30 materiałów czystych w postaci monokryształów, proszków lub szkieleń. Niezależnie od materiałów czystych otrzymano i zbadano również materiały domieszkowane w różnym stopniu, głównie ziemiemi rzadkimi i metalami przejściowymi, ale również nanocząstkami. Materiały proszkowe badano także w postaci kompozytów polimerowych.

Ze względu na temperaturę rozkładu badanych materiałów do ich otrzymywania stosowano głównie metodę syntezy z topników, którymi były najczęściej proste tlenki metali bazowych. W niektórych przypadkach była możliwa synteza za pomocą klasycznych metod Czochralskiego i Kyropoulosa, polegających na otrzymywaniu monokryształów ze stechiometrycznej fazy stopionej. We wszystkich przypadkach opracowanie technologii finalnej wymagało przeprowadzenia wielokrotnych prób zmierzających do określenia optymalnych parametrów temperaturowych i czasowych procesu.

Ponadto rozwinięto technologię otrzymywania materiałów tlenkowych, zwłaszcza syntezy spaleniwowej Pechiniego, a także za pomocą niskotemperaturowej metody metody zol-żel. Obie te metody te stanowią interesującą alternatywę dla klasycznych sposobów syntezy materiałów krystalicznych, zwłaszcza w kontekście nieskomplikowanej aparatury wymaganej do ich przeprowadzenia.

Łącznie uzyskano ponad 70 różnych materiałów czystych oraz domieszkowanych o różnej zawartości domieszek, spośród których najważniejsze wymieniono w poniższej tabeli. Wszystkie te materiały wykazywały nieliniowe właściwości optyczne.

We wszystkich przypadkach proces otrzymywania finalnych materiałów prowadzono wielokrotnie stosując różne warunki (temperatura, szybkość i profil zmian temperatury, skład wyjściowy substratów, zawartość domieszek, różne topniki) w celu uzyskania materiału o pożądanym

składzie, czystości, zawartości domieszek oraz o pożądanej fazie krystalicznej. Dzięki tym pracochłonnym działaniom opracowano zoptymalizowane procedury syntezy zarówno monokryształów, jak i proszków oraz szkieł.

Wszystkie otrzymane materiały zostały poddane wszechstronnej charakteryzacji za pomocą metod spektroskopowych, mikroskopowych, rentgenograficznych oraz wielu innych zaś większość tych danych opublikowano w znaczących czasopismach, co przedstawia poniższa tabela.

Tabela: Uzyskane nowe materiały

Lp.	Materiał	Postać	Metoda otrzymywania	Domieszki	Publikacje, pozycja w wykazie CD:/.../07_Publikacje
1	KGd(WoO₄)₂	Monokryształ	Topniki	Ho, Er, Nd	15
2	Ca₄GdO(BO₃)₃	Monokryształ	Topniki	Pr	5
3	NdAl₃(BO₃)₄	Monokryształ	Topniki	Yb	11, 148
4	Bi₂ZnOB₂O₆	Monokryształ	Topniki		91, 126
5	La₂CaB₁₀O₁₉	Monokryształ	Topniki	Pr	50, 76, 83
6	RbNd(WO₄)₂	Monokryształ	Topniki	Yb	12, 25, 49, 101, 148
7	KY(WoO₄)₂	Monokryształ	Topniki	Yb	
8	Bi_xLa_ySc_z(BO₃)₄ (x+y+z=4)	Monokryształy, szkła	Topniki	Pr	6, 9
9	β-Bi_{1-x}Nd_xB₃O₆	Proszki, kompozyty	Pechini		168
10	β-Bi_{1-x}La_xB₃O₆	Proszki, kompozyty	Pechini		167
11	K₅Nd(MoO₄)₄	Monokryształ	Czochralski	Yb	21, 24
12	BiB₃O₆	Proszki, szkło, kompozyty	Pecchini	Dy, Tm, Cr, Mn, Nd, Pr, Eu, Yb, polimery	5.19, 73, 74, 79, 118, 120, 127, 138, 143, 145, 147, 154
13	Li₂B₄O₇	Proszki, szkło	Pecchini	Dy	
14	YAl₃(BO₃)₄	Monokryształ, proszki, szkło	Topniki, Pecchini	La, Sc, Fe, Cr, Mn, Co	28, 95
15	BiFeO₃	Monokryształ	Topniki	Sm	
16	NaIn(WO₄)₂	Monokryształ	Topniki	Cr, Er	

17	Ca₄NdO(BO₃)₃	Monokryształ	Topniki	Yb	20
18	SiO₂	Szkło	Zol-żel	Tb, Er, Yb	
19	Na₂TeW₂O₉	Monokryształ	Topniki		
20	BaTeMo₂O₉	Monokryształ	Topniki	Cr	105, 131, 158
21	α-BaTeMo₂O₉	Monokryształ	Topniki		
22	Bi₂ZnB₂O₇	Monokryształ	Kyropoulos	nanoAg, Nd, Yb, Er	
23	Pb₅Ge₃O₁₁	Monokryształ	Kyropoulos	Cr	
24	BaHf(BO₃)₄	Monokryształ	topniki		139, 140, 144
25	BaZr(BO₃)₂ "	Monokryształ	topniki		140, 144
26	CsZn₂B₃O₇	Monokryształ	topniki		162
27	NiTeMo₆	Monokryształ	topniki		
28	PbZr_{0.48}Ti_{0.52}O₃	Monokryształ	topniki		

Pierwszym etapem charakteryzacji otrzymanych kryształów tlenkowych było określenie ich struktury i czystości metodą XRD, która pozwalała również na wykonanie próbek zorientowanych krystalograficznie, a przeznaczonych do dalszych pomiarów.

Badania spektroskopowe, prowadzono technikami Ramana, IR, UV-VIS, uzyskując informacje o wpływie domieszek na właściwości optyczne kryształów. Prace doświadczalne wzbogacono o modelowanie komputerowe, głównie metodą Judda-Ofelta, wykonane w celu uzyskania dalszych informacji o wpływie domieszek na właściwości otrzymanych materiałów.

Szczególną uwagę poświęcono określeniu właściwości optycznych, w tym czystości i jednorodności optycznej i obecności pasm pochłaniania. W tym zakresie głównym obszarem zainteresowania były badania nieliniowych właściwości optycznych otrzymanych materiałów, ze względu na cel zadania, a zwłaszcza perspektywiczne zastosowania. W tym obszarze przeprowadzono zarówno badania generacji wyższych harmonicznych, jak i innych klasycznych właściwości nieliniowych. Badano także właściwości elektrooptyczne, dielektryczne, piezoelektryczne, a także efekty fotoplastyczne i fluorescencyjne. Dzięki tym pracom uzyskano niezbędną wiedzę dotyczącą nie tylko charakteryzacji materiałów, ale również wpływu domieszek na ich właściwości optyczne.

Natężenie obserwowanych nieliniowych efektów fotoindukowanych pozwala na stwierdzenie, że otrzymane materiały tlenkowe domieszkowane ziemiemi rzadkimi i metalami przejściowymi wykazują interesujące właściwości optyczne i mogą być z powodzeniem stosowane w układach optyki nieliniowej, zwłaszcza w technice laserowej.

Szczególnie interesujący z punktu widzenia dalszych prac doświadczalnych w zakresie tematyki projektu jest fakt, że wyniki przeprowadzonych prac ukazują, jak wielkie są możliwości otrzymywania nowych materiałów nieliniowych optycznie oraz modyfikowania ich właściwości na drodze domieszkowania.

Uzyskane wyniki badawcze przedstawiono w kilkudziesięciu opublikowanych dotychczas pracach, w czasopiśmie o wysokim IF. Prace te były wielokrotnie cytowane, co podkreśla ich wysoką wartość. Szereg prac wykonanych w ostatnim okresie realizacji projektu zostało już zgłoszonych lub przygotowanych do publikacji. Otrzymane wyniki były również wielokrotnie prezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych.

Realizacja szerokiego programu badań wymagała nawiązania ścisłej współpracy z kilkunastoma ośrodkami krajowymi i zagranicznymi, która będzie kontynuowana. Cennym aspektem jest również udział młodych naukowców w realizacji tematu.

2. Technologia kompozytów zawierających nanokryształy ferroelektryczne lub ciekłe kryształy

W ramach realizacji tego zadania rozwijano dwie grupy zagadnień. Po pierwsze, technologię kompozytów PDLC, zawierających mikrokrople ciekłego kryształu w matrycy polimerowej, w tym zwłaszcza domieszkowanych mikro- i nanokrystalitami materiałów tlenkowych o nieliniowych właściwościach optycznych. Po drugie, technologię warstw polimerowych zawierających mikro- i nanokrystalitami wyżej wymienionych materiałów. W obu przypadkach na ogół wykorzystywano kryształy otrzymane metodą Pechiniego, aczkolwiek w kilku przypadkach zastosowano również mielenie próbek monokrystalicznych.

Zakres tego zadania był kompatybilny do zakresu zadania 1 i sprowadzał się do opracowania technologii otrzymywania jakościowo nowych układów cienkowarstwowych zawierających kryształy materiałów nieliniowych optycznie, otrzymanych w poprzednim etapie. Dzięki temu uzyskano warstwy kompozytowe łatwe do nanoszenia na powierzchnie o zróżnicowanym kształcie oraz, w przypadku kompozytów PDLC, umożliwiającą sterowanie elektryczne właściwościami optycznymi warstwy.

Realizacja tego zadania wymagała długotrwałych prac technologicznych zmierzających do opracowania skutecznej metody otrzymywania cienkich warstw polimerowych zawierających jednorodną dyspersję krysztalitów.

W wyniku tych działań opracowano metodę zawieszania krysztalitów w różnych matrycach polimerowych oraz kompozytach PDLC o grubości od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów. Szczególnie interesujące są wyniki otrzymane dla poli(alkoholu winylowego), jako tworzywa błonotwórczego, ze względu na czystą środowiskowo, prostą i tanią technologię. W celu otrzymania warstw o pożądanej morfologii tworzywo bazowe było domieszkowane składnikami zapobiegającymi koalescencji krysztalitów, w tym między innymi, poli(winylopirolodonom).

Badania otrzymanych kompozytów wykazały, że są one nieliniowe optycznie, chociaż, zgodnie z przewidywaniami, natężenie zjawisk nieliniowych jest mniejsze niż w przypadku kryształów. Uzyskano zarówno powielenie częstotliwości, jak też inne efekty, indukowane zarówno optycznie, jak i elektrycznie. Przykładem możliwości aplikacyjnych takich kompozytów jest modulator optyczny wykorzystujący efekt Kerra.

Potwierdzono, że istnieje możliwość sterowania nieliniowymi właściwościami optycznymi krysztalitów zawieszonych w kroplach ciekłego kryształu w kompozycie PDLC w wyniku elektrycznego przełączenia orientacji ciekłego kryształu. Jest to szczególnie widoczne w przypadku krysztalitów o wydłużonym kształcie i większym powinowactwie do ciekłego kryształu niż polimeru.

Otrzymano i wstępnie zbadano kompozyty PDLC przeznaczone do pracy w zakresie bliskiej podczerwieni. W tym przypadku badania prowadzono zarówno pod kątem wyboru materiałów ciekłokrystalicznych, jak i uzyskania odpowiedniej morfologii warstw PDLC. Uzyskane wyniki umożliwiają rozszerzenie zakresu praktycznej stosowalności kompozytów PDLC.

Wyniki prac zostały częściowo opublikowane (pozycje wykazu publikacji CD:/wskaźniki rezultatu/07_publicacje/07_Spis publikacji.pdf nr 6, 19, 30, 31, 32, 118, 154), a kolejne prace zgłoszono do druku. Opracowywane jest również zgłoszenie patentowe. Ponadto wyniki prac zostały zawarte w rozprawach doktorskich mgra R. Węglowskiego (obrona 2013), mgr M. Pępczyńskiej (obrona 2014), oraz mgra M. Chrunika (przewidywany termin obrony 2016).

Podsumowanie

Wyniki otrzymane w trakcie realizacji projektu potwierdziły poprawność przyjętych założeń. Otrzymano kilkadziesiąt nowych materiałów krystalicznych o nieliniowych właściwościach optycznych. Miarą jakości prac jest zarówno kilkadziesiąt publikacji w najważniejszych w obszarze realizowanej tematyki czasopismach o zasięgu światowym, jak i liczba ich cytowań przekraczająca 100.

Dzięki realizacji projektu nastąpiło znaczące powiększenie bazy laboratoryjnej, co umożliwiło rozszerzenie zakresu prowadzonych badań, zwłaszcza w obszarze charakteryzacji materiałów. Jednocześnie zespół pozyskał cenne nowe doświadczenia w obszarze syntezy i badania materiałów o nieliniowych właściwościach optycznych. Można z całą pewnością stwierdzić, że w omawianym zakresie zespół realizujący projekt należy obecnie do ścisłej czołówki światowej, czego dowodem jest rosnące zainteresowanie współpracą naukową.

Niezwykle istotny jest fakt udziału młodych naukowców w realizacji projektu, co przyczyniło się zarówno do ich indywidualnego rozwoju w postaci rozpraw doktorskich, jak i do zbudowania nowej kadry umożliwiającej zachowanie ciągłości tematyki badawczej.

Kolejnym cennym efektem prac zrealizowanych w trakcie projektu jest zespolenie tematyki ciekłokrystalicznej oraz badania kryształów stałych w WAT, co zaowocowało otrzymaniem jakościowo nowych materiałów kompozytowych o interesujących właściwościach, a jednocześnie poważnie rozszerzyło możliwości dalszych prac.

Bardzo ważne jest znaczące rozszerzenie współpracy krajowej i międzynarodowej, co zdecydowanie poszerza perspektywy dalszych prac badawczych, a zwłaszcza aplikacyjnych.

Należy stwierdzić, że realizacja projektu znacząco przyczyniła się do ugruntowania pozycji Nauki Polskiej w zakresie otrzymywania i charakteryzacji nowych materiałów dla zastosowań fotonicznych, a rezultaty projektu umożliwiają szeroko zakrojoną kontynuację tematyki, zarówno dzięki projektom krajowym, jak i współpracy z ośrodkami zagranicznymi.