

OH rezgések abszorpciójának vizsgálata oxidkristályokban

PhD dolgozat Tézisei
MTA SZFKI
SZTE TTK Fizika Doktori Iskola
Témavezető: Kovács László

Lengyel Krisztián
2004. augusztus 23.

1. Előzmények és célkitűzések

Doktori munkámat az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet Kristályfizikai Főosztályán végeztem. A csoport hosszú múltra tekint vissza a nemlineáris optikai kristályok növesztésében és vizsgálatában. Az ilyen optikai tulajdonságokkal rendelkező kristályok széles alkalmazási területtel rendelkeznek. A nemlineáris effektusok, kristályszerkezet, hibaszerkezet összefüggéseinek megértése elősegíti jobb tulajdonságú kristályok előállítását.

Az oxigéntartalmú szervesetlen kristályok egy nagy csoportjában, az oxidkristályokban előforduló gyakori szennyeződés a növesztés során beépülő OH^- ion. A kötésnyújtási rezgéseknek jellegzetes abszorpciós sávja figyelhető meg az infravörös tartományban, melynek alakja és pozíciója erősen függ az OH^- ionok környezetétől. Az infravörös abszorpciós mérések segítségével tehát információhoz juthatunk a kristályok szerkezetéről, összetételéről és a kristályban előforduló hibahelyek mennyiségéről, tulajdonságairól. Az OH^- ionokon kívül a vízmolekulák is detektorként szolgálhatnak különböző fizikai jelenségek tanulmányozására. Doktori munkám során három kitűnő nemlineáris optikai vagy szerkezeti tulajdonságokkal rendelkező oxidkristályt (LaGaO_3 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ és LiNbO_3) vizsgáltam az OH rezgések infravörös abszorpciójának mérésével.

A rácsállandók nagyon jó illeszkedése miatt az $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ magashőmérsékletű szupravezető egyik lehetséges hordozója a LaGaO_3 kristály. Kvantumkémiai számítások azt mutatták, hogy hidroxidionok beépülése a LaGaO_3 kristályrácsba energetikailag nem kedvező. Infravörös abszorpciós vizsgálatokat végeztem annak megállapítására, hogy esetleges kis mennyiségű OH^- ion beépülése kísérletileg kimutatható-e? A LaGaO_3 kristály alkalmazását nehezíti, hogy a 140-150 °C hőmérsékletnél bekövetkező rombos-romboédes fázisátalakulás miatt a kristály rácsállandói megváltoznak. Hőmérsékletfüggő infravörös abszorpciós méréseket végeztem ebben a hőmérsékleti tartományban, hogy megvizsgáljam a fázisátalakulás hatását az OH^- ionok rezgési tulajdonságaira.

A $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristály kitűnő nemlineáris optikai anyag. Segítségével sikere-

sen előállították a Nd:YAG lézer ötödik felharmonikusát. Felhasználását korlátozza azonban, hogy higroszkópos tulajdonsága miatt szabad levegőn kezdetben a felülete megrepedezik és optikai tulajdonságai erősen romlanak, majd a kristály széttöredezik. A nedvesség hatását a kristályra már tanulmányozták röntgendiffrakciós, DTA és termogravimetria mérésekkel. Doktori munkám során infravörös abszorpciós mérésekkel vizsgáltam a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristály higroszkópos tulajdonságait.

A LiNbO_3 kristály kitűnő nemlineáris optikai, fotorefraktív, ferroelektromos tulajdonságokkal és nagy törésmutatóval rendelkezik, ezért az alkalmazások széles körében megtalálható (frekvenciakonverzió, holografikus adattárolás, optikai kapcsolók és hullámvezetők). A fotorefrakciós effektus segítségével a LiNbO_3 kristályba hologramot lehet beírni, ami azonban a kiolvasás során részben törlődik. Ennek megakadályozására a mintát $100\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelik, majd homogén fénnel megvilágítják, ezáltal a kiolvasásra már nem érzékeny új hologram jön létre a kristályban. A rögzítésben fontos szerepet játszanak a magas hőmérsékleten mozgékonyá váló protonok. Ennek a feltételezésnek bizonyítására különböző hőmérsékleteken időfüggő infravörös abszorpciós méréseket végeztem majd nem sztöchiometrikus LiNbO_3 kristályon, hogy meghatározzam az OH^- ionok termikus aktivációs energiáját és összehasonlítsam a hologramok termikus rögzítéséből kapott értékkel.

A LiNbO_3 kristály más alkalmazásainál a cél az, hogy minél nagyobb legyen a lézersugárással szembeni ellenállóképessége. 5 mol% feletti Mg adalékot tartalmazó kongruens LiNbO_3 kristály ellenállóképessége két nagyságrenddel is megnő, ami alapvető fontosságú a második felharmonikuseltetés hatásfokának növelésében. Ezzel az effektussal párhuzamosan a kristályban található OH^- ionok abszorpciós spektruma is megváltozik. A Mg koncentráció értéke, amelynél ezek a változások bekövetkeznek, erősen függ a kristály sztöchiometriájától. Már több elméleti modell is készült ennek a jelenségnek a magyarázatára. Doktori munkámban különböző összetételű és különböző Mg tartalmú LiNbO_3 kristályokon infravörös, ultraibolya és látható hullámhossz tartományban végzett abszorp-

ciós méréseimről valamint Raman-szórás kísérleteimről számolok be, melyekkel megvizsgáltam az elméleti modellek érvényességét.

2. Kísérleti módszerek

Az infravörös abszorpciós spektrumokat JASCO-FT 300E típusú FTIR készülékkel 400-7000 cm^{-1} hullámszámtartományban, 0.5 cm^{-1} -es maximális felbontással, illetve BRUKER IFS 66/v típusú FTIR spektrofotométerrel szintén 400-7000 cm^{-1} frekvenciatartományban, 0.1 cm^{-1} -es maximális felbontással mértem. Folyékony nitrogénnel hűtött SPECAC gyártmányú kriosztát segítségével -185 °C-ra lehűtött kristályokat vizsgáltam. A kristályok magas hőmérsékletű (maximálisan 250 °C) méréséhez speciális vízűtéses, szintén SPECAC gyártmányú elektromosan fűthető mintatartót használtam. A hőmérséklet stabilitása alacsony hőmérsékletek esetén ± 0.5 °C, magas hőmérsékleteken ± 0.1 °C volt. Az OH^- dipólok orientációjának megállapítására KRS-5 ablakra párologtatott alumíniumrács polarizátort használtam.

Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristály vizsgálatánál az infravörös abszorpciómérések kiegészítésére Raman-szórás méréseket, és ultraibolya, illetve látható (190 – 900 nm) hullámhossztartományban abszorpciós méréseket is végeztem. Az abszorpciós spektrumokat kétsugaras JASCO V550 típusú spektrofotométerrel vettem fel, melynek legjobb felbontása 0.05 nm. A Raman spektrumokat Renishaw 1000B típusú mikro-Raman készülékkel rögzítettem 785 nm hullámhosszúságú vörös lézert fényt használva 1 cm^{-1} -es felbontással.

3. Új tudományos eredmények

- I. Elsőként figyeltem meg a hidroxidionokra jellemző infravörös abszorpciós sávot LaGaO_3 kristályban. Proton – deutron izotóp helyettesítéssel kimutattam, hogy ez a sáv az OH^- ionok rezgéséhez tartozik. A 3518.6 cm^{-1}

hullámszámnál megfigyelt sáv félértékszélességéből ($\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$) és abszorpciós együtthatójából ($\alpha \approx 0.21 \text{ cm}^{-1}$) meghatároztam a kristályba beépült OH^- ionok mennyiségét ($\approx 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), ami 2 nagyságrenddel kisebb, mint általában a levegőn növesztett oxidkristályokra jellemző érték. Ez a koncentrációérték alátámasztja a kvantumkémiai számítások azon eredményét, miszerint LaGaO_3 kristályba a OH^- ionok beépülése energetikailag kedvezőtlen.

Kimutattam, hogy a rombos–romboédes szerkezeti fázisátalakulás hőmérsékleténél melegítéskor az OH^- ionok abszorpciós sávjának frekvenciája ugrásszerűen lecsökken, amit úgy értelmeztem, hogy az OH^- ionhoz legközelebb fekvő oxigén még közelebb kerül a hidroxid ionhoz. Megfigyeltem, hogy az abszorpciós sáv félértékszélességének változása a hőmérséklet függvényében eltér a fononcsatolásból következő viselkedéstől. A sávpozíció eltolódásának és a sáv félértékszélességének mérése alkalmas módszer a LaGaO_3 kristály fázisátalakulásának kimutatására.

- II. Vizes, illetve nehézvizes közegben tartott $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristályokon végzett infravörös abszorpciós mérésekkel kimutattam, hogy a kristályba vízmolekulák épülnek be és nem OH^- ionok. Értelmeztem az infravörös spektrumban megjelenő, a vízmolekula rezgéseire tartozó abszorpciós sávokat: 1650 cm^{-1} -nél a hajlítási, 3413 cm^{-1} -nél a szimmetrikus nyújtási, 3581 cm^{-1} -nél az aszimmetrikus nyújtási módusok rezgéseként, 5080 cm^{-1} -nél és 5213 cm^{-1} -nél pedig a nyújtási és a hajlítási módusok kombinációjaként. Nehézvizes kezelés után azonosítottam a D_2O molekulára jellemző abszorpciós sávokat: a 2517 cm^{-1} -nél és a 2650 cm^{-1} -nél megjelenő sávok a szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgési módushoz tartoznak. Polarizációfüggő abszorpciós mérésekből arra a következtetésre jutottam, hogy a vízmolekulák a Cs helyére épülnek be.

Levegőn tartott $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ mintákon végzett időfüggő abszorpciós mérésekkel kimutattam, hogy eleinte (4-5 óráig) a víz beépülése diffúziós folya-

mattal írható le, ezután azonban az infravörös sávok növekedése felgyorsul, amit azzal magyaráztam, hogy a kristály hidratációja miatt a vízmolekulák nehezebben diffundálnak ki a kristályból.

III. Megfigyeltem, hogy adalékolatlan LiNbO_3 kristály infravörös abszorpciós spektruma az OH^- rezgési tartományban állandó hőmérsékleten időben változik, miközben a sávok alatti összterület állandó marad. $40\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ között végzett időfüggő abszorpciós mérésekkel kimutattam, hogy minden hőmérsékleten létezik a spektrumokon egy pont, ami időben állandó. Az izobesztikus pont létezése bizonyítja, hogy a OH^- ionokról leszakadó protonok mozgása elsőrendű kinetikai folyamat és létezik a kristályrácsban a protonoknak egy stabil (alacsonyabb energiájú) és egy metastabil (magasabb energiájú) állapota. Megmutattam, hogy a stabil állapot a kongruens kristályban megjelenő hibahelyekhez, a metastabil állapot pedig a sztöchiometrikus környezethez rendelhető hozzá. Az izobesztikus pont módszerével meghatározott $80\text{ }^\circ\text{C}$ alatti hőmérsékletekre jellemző $\varepsilon_a = 0.67 \pm 0.03\text{ eV}$ aktivációs energiát a Li^+ mozgékonyaságához, a $80\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőmérsékletekre jellemző $\varepsilon_a = 1.01 \pm 0.15\text{ eV}$ aktivációs energiát a protonok mozgékonyaságához rendeltem hozzá, az utóbbi érték jó egyezést mutat a hologramok termikus rögzítéséből kapott energiaértékkel. Megállapítottam, hogy a sztöchiometrikus és kongruens helyek között az energiakülönbség $\varepsilon_s - \varepsilon_k = 90 \pm 30\text{ meV}$, ami összemérhető a mérés hőmérsékletein számított kT energia értékekkel, ami megerősíti a protonok mozgásának termikus aktivációs modelljét.

IV. Széles sztöchiometriai tartományban $(\text{Li}_2\text{O})_{50-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{50+x}$ jelöléssel, $x = 0\text{...}1.4\%$) többféle Mg tartalmú ($[\text{MgO}] = 0\text{...}8\%$) kristályon végzett infravörös abszorpciós mérésekkel kísérletileg megerősítettem a Mg beépüléséről szóló modelleket. Megállapítottam, hogy a fotorefrakciós sérülési küszöbön túli minták OH^- sávjának pozíciója négyzetgyökös függvény szerint növekszik a Mg koncentrációval és nem függ a kiindulási Li/Nb

aránytól. A küszöbön túli kristályokban kialakuló $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ hibaszerkezet megjelenésével értelmeztem az OH^- sáv frekvenciájának növekedését.

Különböző Mg-tartalmú és Li/Nb arányú LiNbO_3 kristályokon ultraibolya tartományban végzett abszorpciós mérésekből megállapítottam, hogy a küszöbérték felett adalékolt minták abszorpciós élének helye a Mg koncentrációjának lineáris függvénye és szintén nem függ a LiNbO_3 sztöchiometriájától. Megmutattam, hogy a küszöbérték alatt adalékolt minták abszorpciós élének kékeltozódását a Nb_{Li} -k csökkenő és a Mg szennyeződések növekvő mennyisége okozza.

Raman-spektroszkópiai mérésekből megállapítottam, hogy küszöb alatti és feletti kristályok $A_1(\text{TO}_2)$ rezgési módusának félértékszélessége egyaránt növekszik a Mg koncentrációval, míg az $A_1(\text{TO}_4)$ módus félértékszélessége küszöb alatti mintáknál állandó érték, küszöb feletti mintáknál pedig növekedik a Mg koncentrációval. Az $A_1(\text{TO}_2)$ módus sávjának szélesedését a Li hiányhelyek és a Mg_{Li} -ok számának növekedésével értelmeztem. Az $A_1(\text{TO}_4)$ módus sávjának viselkedését azzal magyaráztam, hogy küszöb alatt az O alrác számottevően nem változik, küszöb felett azonban a megjelenő $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ szerkezet erősen deformálja azt.

4. Az értekezés témakörében megjelent cikkek

1. **K. Lengyel**, L. Kovács, A. Baraldi, R. Capelletti, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski, „The stretching vibration of hydroxyl ions in LaGaO_3 ”, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 158 (2003) 61.
2. L. Kovács, **K. Lengyel**, A. Baraldi, R. Capelletti, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski, „Hydroxyl ion absorption in LaGaO_3 single crystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 741.
3. L. Kovács, **K. Lengyel**, Á. Péter, K. Polgár, A. Beran, „IR absorption spect-

rospect of water in CsLiB₆O₁₀ crystals”, *Optical Materials*, 24 (2003) 457.

4. E. Hartmann, Á. Péter, **K. Lengyel**, L. Kovács, „Effect of melt composition on the electrical conductivity and IR absorption of CsLiB₆O₁₀ crystals”, *Crystal Research and Technology*, 38 (2003) 331.
5. **K. Lengyel**, L. Kovács, G. Mandula, R. Rupp, „Kinetics of OH⁻ ions in nearly stoichiometric LiNbO₃ crystals”, *Ferroelectrics*, 257 (2001) 255.
6. G. Mandula, **K. Lengyel**, L. Kovács, M. A. Ellaban, R. A. Rupp, M. Fally, „Thermal fixing of holographic gratings in nearly stoichiometric LiNbO₃ crystals”, *Proceedings of SPIE, International Conference on Solid State Crystals 2000*, 4412 (2000) 226.
7. L. Pálfalvi, J. Hebling, G. Almási, Á. Péter, K. Polgár, **K. Lengyel**, R. Szipőcs, „Nonlinear refraction and absorption of Mg doped stoichiometric and congruent LiNbO₃”, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 902.
8. **K. Lengyel**, Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács, G. Corradi, „UV and IR absorption studies in LiNbO₃:Mg crystals below and above the photorefractive threshold”, *Physica Status Solidi C*, accepted (2004).

5. Egyéb témakörökben megjelent cikkek

1. C. Bäumer, C. David, K. Betzler, H. Hesse, **K. Lengyel**, L. Kovács, M. Wöhlecke, „Composition dependence of the OH-stretch-mode spectrum in lithium tantalate”, *Physica Status Solidi A* 201 (2004) R13.
2. C. David, A. Tunyagi, M. Ulex, M. Wöhlecke, K. Betzler, **K. Lengyel**, L. Kovács, „Structure of the OH⁻ stretching vibrational band in Sr_xBa_{1-x}-Nb₂O₆”, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 5522.