

OH rezgések abszorpciójának vizsgálata oxidkristályokban

PhD dolgozat

MTA SZFKI

SZTE TTK Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Kovács László

Lengyel Krisztián
2004. augusztus 23.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Elméleti háttér	6
2.1. Elektromágneses hullámok	6
2.2. Molekularezgések	9
2.3. Elektromos dipól a kristályban	12
3. Mérési módszerek	14
3.1. OH ⁻ ionok és vízmolekulák beépülése a kristályokba	14
3.2. O–H rezgések	15
3.3. Infravörös abszorpciómérés	16
3.3.1. Polarizációfüggő abszorpciós mérések	18
3.4. UV-Vis és Raman-spektroszkópiai mérések	19
4. LaGaO₃ kristály	21
4.1. Irodalmi összefoglaló	21
4.1.1. Felhasználás	21
4.1.2. Kristályszerkezet	21
4.2. Saját eredmények	23
4.2.1. OH ⁻ ionok a LaGaO ₃ kristályban	23
4.2.2. Fázisátalakulás vizsgálata infravörös abszorpcióméréssel	24
5. CsLiB₆O₁₀ kristály vizsgálata	27
5.1. Irodalmi összefoglaló	27
5.1.1. Felhasználás, higroszkópos tulajdonság	27
5.1.2. Kristályszerkezet	28
5.2. Saját eredmények	28
5.2.1. A vízmolekula azonosítása	28
5.2.2. A CsLiB ₆ O ₁₀ sztöchiometriájának vizsgálata	31

5.2.3.	Polarizációfüggő abszorpciós mérések	32
5.2.4.	A víz beépülésének kinetikája	34
6.	Adalékolatlan LiNbO₃ kristályok	38
6.1.	Irodalmi összefoglaló	38
6.1.1.	Felhasználás, növesztés, hibaszerkezet	38
6.1.2.	Kristályszerkezet	40
6.1.3.	OH ⁻ ionok adalékolatlan LiNbO ₃ -ban	40
6.1.4.	Hologramok termikus rögzítése	42
6.2.	Saját eredmények	43
6.2.1.	Az OH ⁻ ionok időfüggő abszorpciómérése	43
6.2.2.	Kiértékelés sávfelbontás módszerével	44
6.2.3.	Kiértékelés „izobesztikus pont” módszerrel	46
7.	Mg-mal adalékolt LiNbO₃	52
7.1.	Irodalmi összefoglaló	52
7.1.1.	Küszöbjelenség	52
7.1.2.	Elméleti modell a beépülésre	54
7.2.	Saját eredmények	56
7.2.1.	Bevezetés	56
7.2.2.	Infravörös abszorpciós mérések	57
7.2.3.	UV abszorpciós él mérések	63
7.2.4.	Raman spektroszkópiai mérések	65
8.	Összefoglalás	69
9.	Summary	72
9.1.	Preliminaries and objects	72
9.2.	Experimental methods	73
9.3.	New scientific achievements	74
	Köszönetnyilvánítás	77
	Irodalomjegyzék	78

1. fejezet

Bevezetés

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 kristályokban, azaz oxidkristályokban előforduló gyakori szennyeződés a növesztés során beépülő OH^- ion. Az OH 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 információkhoz juthatunk a kristályok szerkezetéről, összetételéről és a kristályban előforduló hibahelyek mennyiségéről, tulajdonságairól. Az OH^- ionok és vízmolekulák detektorként szolgálhatnak különböző fizikai jelenségek tanulmányozására. Ilyen jelenségek lehetnek például: fázisátalakulás LaGaO_3 kristályban [S1, S2], $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristály mechanikai sérülése víz beépülése közben [S3, S4], hologramok termikus rögzítése LiNbO_3 kristályban [S5, S6], lézersérüléssel szembeni ellenállóképesség megnövekedése Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristályban [S7, S8], LiTaO_3 [S9] és $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ [S10] kristályok összetétele. Doktori munkám során három olyan oxidkristályt (LaGaO_3 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ és LiNbO_3) vizsgáltam az OH rezgések infravörös abszorpciómérésének módszerével, amelyek kitűnő nemlineáris optikai vagy szerkezeti tulajdonságokkal rendelkeznek.

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 mutatják, hogy hidroxidionok beépülése a 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-romboéderes fázisátalakulás miatt a kristály rácsállandói megváltoznak. Hőmérsékletfüggő infravörös abszorpciós méréseket

végeztem ebben a hőmérsékleti tartományban, hogy megvizsgáljam a fázisátalakulás hatását az OH^- ionokra.

A $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristály kitűnő nemlineáris optikai anyag, segítségével sikeresen 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 röntgen diffrakciós, DTA és termogravimetria mérésekkel. Doktori munkám során infravörös méréseket végeztem annak eldöntésére, hogy vízmolekulák vagy hidroxidionok épülnek-e be a kristályba. Polarizációfüggő abszorpciós mérésekkel meghatároztam a vízmolekula lehetséges beépülési helyeit a kristályrácsba. Levegőn tartott minták spektrumainak méréseivel megfigyeltem a víz beépülésének kinetikáját, a levegő páratartalma, a kristály víztartalma és a kristály minősége közötti összefüggések megállapítására.

A LiNbO_3 kristály kitűnő fotorefrakciós, piezoelektromos, ferroelektromos tulajdonságokkal és nagy törésmutatóval rendelkezik, ezért alkalmazások széles körében megtalálható (holografikus adattárolás, optikai kapcsolók és hullámvezetők). A legelső homogén kristályok növesztése során (Czochralski módszer) az olvadékban lévő $\text{Li/Nb}=0.94$ arány megegyezett az egykristályban kialakuló összetétellel, ezeket kongruens kristályoknak nevezzük. Újabb típusú növesztésekkel már olyan kristályokat is előállítanak, amelyekben az összetevők arányai az ideális összegképletben szereplő arányokkal egyeznek meg, ezeket a mintákat sztöchiometrikus kristályoknak hívjuk ($\text{Li/Nb}=1.0$). A kristály számos fizikai tulajdonsága erősen függ a Li/Nb aránytól.

A fotorefrakciós effektus segítségével a LiNbO_3 kristályba hologramot lehet beírni. A hologram azonban a kiolvasás során részben törlődik. Ennek megakadályozására a mintát $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ -on hőkezelik, majd homogén fénnel megvilágítják, aminek hatására a kiolvasásra már nem érzékeny új hologram jön létre a kristályban. A rögzítésben fontos szerepet játszanak az OH^- ionok magas hőmérsékleten mozgékonyvá váló protonjai. Ennek a feltételezésnek bizonyítására különböző hőmérsékleteken időfüggő infravörös abszorpciós méréseket végeztem majdnem 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 lézersugárral 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, aminél ezek a változások megtörténnek, erősen függ a kristály sztö-

chiometriájától. 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 abszorpciós mérésekről valamint Raman-szórás kísérletekről számolok be, melyekkel megvizsgáltam az elméleti modellek érvényességét. A mérési eredmények segítségével új összefüggéseket állapítottam meg a kristályok optikai tulajdonságai és a Mg koncentráció értéke között.

A disszertációm következő fejezetében röviden összefoglalom a dolgozat megértéséhez szükséges elméleti hátteret, majd a kristályok vizsgálatánál alkalmazott mérési és kiértékelési módszerekről, technikai megoldásokról számolok be. Az azt követő 4 fejezetben a LaGaO_3 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, adalékolatlan és Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristályokon végzett méréseim eredményeit mutatom be. A fejezetek első alfejezete mindegyik esetben az irodalmi összefoglalót, a következő alfejezet pedig a saját eredményeimet tartalmazza. A disszertáció végén magyar és angol nyelvű összefoglaló található, illetve az irodalomjegyzék, melynek első nyolc cikkében szereplő eredményeim képezik a disszertációm alapját.

2. fejezet

Elméleti háttér

A kristályok vizsgálatának egyik érzékeny módszere az optikai áteresztőképesség, abszorpció vagy reflexió vizsgálata. Ezek a módszerek a kristályokban jelen lévő fononrezgésekről, elektronállapotokról valamint kristályhibákról is információt szolgáltatnak. A mért adatok pontos és következetes kiértékeléséhez szükséges az optika, molekula rezgések illetve a fény-anyag kölcsönhatás néhány alapvető tulajdonságának ismerete. Az [1] és [2] könyvek alapján röviden összefoglalom a dolgozat megértéséhez szükséges összefüggéseket.

2.1. Elektromágneses hullámok

Az elektromágneses hullámok terjedését a Maxwell egyenletek segítségével írhatjuk le. Az egyenletek általános differenciális alakja:

$$\begin{aligned}\nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \nabla \times \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \\ \nabla \cdot \vec{D} &= \rho & \nabla \cdot \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{2.1}$$

ahol \vec{E} az elektromos erőter, \vec{D} az elektromos eltolás, \vec{B} a mágneses indukció és \vec{H} a mágneses erőter vektora. Szigetelők optikai tulajdonságainak vizsgálatánál a ρ szabad elektromos töltéssűrűség és a \vec{J} elektromos áramsűrűség vektor egyaránt nulla. A környezet elektromágneses térre vett hatását a következő anyagi egyenletekkel vesszük figyelembe:

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0(1 + \chi) \vec{E} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon \vec{E} \\ \vec{B} &= \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu \vec{H}\end{aligned}\tag{2.2}$$

ahol \vec{P} a polarizáció és \vec{M} a mágnesezettség az anyag elektromos illetve mágneses térre adott válasza. Lineáris választ feltételezve az anyag elektromos és mágneses tulajdonságait az ϵ dielektromos állandó és a μ mágneses permeabilitás értéke jellemzi. Izotróp anyag esetében

ezek a mennyiségek skalár, míg anizotróp esetben tenzor jellegűek. A 2.1 és 2.2 egyenletek, a szigetelő anyagokra tett feltételezések és a mágnesezettség elhanyagolásával megkapjuk az izotróp közegben terjedő elektromágneses hullám egyenletét (az elektromos térre):

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.3)$$

Az egyenlet megoldásai a síkhullámok: $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$, ahol \vec{k} a hullámszámvektor, ami az azonos fázisban lévő pontok normálisának irányába mutat, ω pedig a rezgés körfrekvenciája. A megoldás visszahelyettesítésével megkapjuk a síkhullám sebességét:

$$c = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r}} \longrightarrow n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.4)$$

ahol n az adott anyagra jellemző törésmutató, ami megmutatja, hogy az adott közegben hányadrésziére csökken a fény sebessége a vákuumbeli értékhez képest.

Szigetelőkben a dielektromos állandó meghatározására azt feltételezték, hogy az atomok külső elektronjainak pályái az elektromos tér hatására deformálódnak. Szinuszosan változó elektromos teret feltételezve (mint az elektromágneses síkhullámok) a dielektromos állandóra:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{Ne^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad (2.5)$$

kifejezés adódik, ahol N az egységnyi térfogatban lévő elektronok száma, e az elektron töltése, m az elektron tömege, ω_0 az elektron rezonancia frekvenciája és γ az elektron mozgását csillapító erő. Ebben az esetben a 2.3 egyenlet megoldásában a hullámszámvektor és így a belőle származtatott törésmutató is komplex kifejezés lesz:

$$\vec{\mathcal{K}} = \vec{k} + i\vec{\alpha} \longrightarrow \mathcal{N} = n + i\kappa \quad (2.6)$$

Ezekkel a mennyiségekkel kifejezve a megoldást: $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\vec{\alpha}\vec{r}} e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$. Az exponenciális valós tagban α a fény elektromos terének az amplitudó változását írja le. Az anyag által abszorbeált fény energiája az elektromos tér négyzetével arányos, ezért az abszorpciós együttható 2α -val egyezik meg. Több rezonancia frekvencia esetén a komplex törésmutató a mikroszkópikus állandókkal a:

$$\mathcal{N}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j} \right) \quad (2.7)$$

kifejezéssel írható le, ahol ω_i -k a rezonancia frekvenciák, f_j -k pedig a hozzájuk tartozó oszcillátor erősségek. Ebből a kifejezésből meghatározható a valós törésmutató és a képzetes rész, ami az extinkciós együttható. Abban az esetben, ha a γ_i -k elhanyagolhatóak a valós törésmutatóra megkapjuk a Sellmeier formulát:

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \sum_j \left(\frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2} \right) \quad (2.8)$$

ami összefüggést ad a törésmutató és a fény frekvenciája között. Ez a kifejezés akkor alkalmazható, ha az adott frekvenciatartományban az abszorpció kicsi:

$$n \gg \kappa = \frac{\alpha c}{\omega}. \quad (2.9)$$

Transzmissziós, abszorpciós mérések esetén a minták felülete általában merőleges a fénysugárra. Amikor a fény belép a vizsgált anyagba, akkor egy része visszaverődik, míg a másik része az új közegben halad tovább. Figyelembe véve a merőleges beesést és a határfeltételeket a fény reflexióját a

$$R = \left| \frac{1 - \mathcal{N}}{1 + \mathcal{N}} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (2.10)$$

kifejezés adja meg a törésmutató és az extinkciós együttható függvényében.

Anizotróp közeg esetén (mint általában a kristályok) a dielektromos állandó nem jellemezhető egyetlen számmal, hanem irányfüggése is van. Rendszerint egy adott irányban terjedő fénysugárnak két különböző fázissebessége van, melyekhez tartozó polarizációk egymásra merőlegesek. Ezzel magyarázható a kristályokban fellépő kettőtörés jelensége. A köbös szimmetriájú kristályok optikailag izotrópok ezért nem mutatnak kettőtörést, míg más rendszerbe tartozó kristályok általában kettőtörőek.

Az anizotrópia leírásához lineáris közelítésben felteszik, hogy az anyagban kialakult polarizáció az elektromos tértől:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

összefüggés szerint változik. A dielektromos állandót megkapjuk, ha a szuszceptibilitáshoz egy egységmátrixot hozzáadunk. A nem abszorbeáló kristályok dielektromos mátrixa szimmetrikus, ezért diagonalizálható, sajátértékeik a dielektromos főkomponensek, sajátvektorai a dielektromos tengelyek, amik ortogonális rendszert alkotnak. A hullámegyenlet anizotróp esetben a következő alakban írható fel:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \underline{\underline{\epsilon}} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.12)$$

A megoldásokat újra síkhullámok alakjában keresve a következő egyenlet megoldásai adják meg a hullámok hullámszám vektorait:

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = -\frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\epsilon}}_r \vec{E} \quad (2.13)$$

Az egyenletből következik, hogy egy adott irányban terjedő elektromágneses hullám a kristályban a polarizációtól függően két különböző hullámszám vektorral írható le, tetszőleges

polarizációjú fény terjedését úgy írhatjuk le, ha felbontjuk ezen két polarizációjú fény összegére. A különböző irányokban terjedő fényre meghatározott megoldások halmaza a \vec{k} térben két ellipszoid. A fény terjedési irányába mutató vektorral elmszve a két felületet megkapjuk a két hullámszám vektort. A 2.4 egyenlet segítségével a két hullámhoz két terjedési sebességet azaz két különböző törésmutatót rendelhetünk hozzá. Az egyenletekből az is következik, hogy a két hullámhoz tartozó polarizáció egymásra merőleges. A hullámszám vektortérben a két ellipszoid metszés illetve érintkezési pontjai olyan irányokat jelölnek ki, amely irányban terjedő fényt csak egy törésmutató jellemez. Ezeket az irányokat optikai tengelyeknek hívjuk. A dielektromos mátrix főkomponenseinek viszonya szerint megkülönböztetünk 3 esetet. Amennyiben a három főkomponens megegyezik, akkor a kristály optikailag izotróp (kőbös kristályrendszer), ha a háromból pontosan 2 főkomponens egyezik meg, akkor optikailag egytengelyű (trigonális, tetragonális és hexagonális kristályrendszer), ha mindhárom főkomponens különböző, akkor optikailag kéttengelyű a kristály (monoklin, triklin és rombos kristályrendszer).

2.2. Molekularezgések

A szabad molekulákat alkotó atomok mozgásaik során három egymásra merőleges mozgási szabadsági fokkal rendelkeznek. Egy N atomos molekulának ezért összesen $3N$ mozgási szabadsági foka van. Az egész molekulát figyelembe véve azonban a translációt 3, a forgást pedig a molekula alakjától függően 2 (egyenes) vagy 3 (síkbeli vagy térbeli) szabadsági fok jellemez. A szabad molekula mozgási energiáját három részre bonthatjuk:

$$E = E_{transz} + E_{forg} + E_{rezg} \quad (2.14)$$

A térbeli vagy síkbeli szabad molekula rezgéseire $3N - 6$, a lineáris molekula rezgéseire $3N - 5$ szabadsági fok jut. Ez azt jelenti, hogy a szabad kétatomos molekuláknak (pl. szabad OH^- ion) 1, a háromatomos síkbeli molekuláknak (pl. vízmolekula) 3 rezgési szabadsági foka van. A szabadsági fokok száma megadja a lehetséges normál rezgések számát. A kristályba beépülő hidroxidionokban az O atom helyhez kötött és ezáltal az egész molekulának se translációs se forgási szabadsági foka nincs, csak 3 rezgési, amiből azonban a két hajlítási módus egybeesik (degenerált), a harmadik pedig a szabad molekulánál is meglévő nyújtási módus.

A kétatomos molekulák harmonikus rezgésére vonatkozó legegyszerűbb modellben egy rugó köt össze két tömegpontot. A rezgési frekvencia ekkor a klasszikus fizikából ismert Hooke-törvény segítségével a következő formulával adható meg:

$$\omega = \sqrt{\frac{D}{\mu}}, \text{ ahol } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2.15)$$

az ú.n. redukált tömeget jelöli, D pedig az atomok közötti effektív rugóállandó. N atomos molekula rezgéseinek leírásához bevezethetők olyan független koordináták (nemlineáris molekula esetén $3N - 6$ darab), amelyekkel kifejezve a molekula rezgési mozgási energiáját és a rezgési potenciált, csak kvadratikus tagokat kapunk:

$$\begin{aligned} T_{rezg} &= \frac{1}{2} \dot{\xi}^\dagger \mathbf{M} \dot{\xi} = \frac{1}{2} \dot{Q}^\dagger \mathbf{E} \dot{Q} \\ V_{rezg} &= \frac{1}{2} \xi^\dagger \mathbf{F} \xi = \frac{1}{2} Q^\dagger \mathbf{\Lambda} Q. \end{aligned} \quad (2.16)$$

ξ egy olyan oszlopvektor, amiben az atomok elmozdulásai vannak Descartes koordinátákban, \mathbf{M} az atomok tömegeiből alkotott diagonális mátrix, Q a bevezetett új normál koordináták vektora, \mathbf{E} az egységmátrix, $\mathbf{\Lambda}$ egy diagonális mátrix, melynek főátlójában a rezgések frekvenciáit kapjuk meg a transzformáció során és \mathbf{F} a dinamikai mátrix, melyet az atomok rezgési potenciáljának sorfejtésével kaphatunk meg. A

$$V_{rezg} = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_0 \xi_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0 \xi_i \xi_j + \dots \quad (2.17)$$

sorfejtés során az első tag egy konstans, ami a potenciál nullszintjének megfelelő kiválasztásával eltűnik, az első derivált az atomok nyugalmi koordinátáinál eltűnik, mert minimum környékén fejtünk sorba, így az első el nem tűnő tag a második derivált. Harmonikus közelítésben ennél a tagnál megállunk és ekkor a 2.16 egyenletben szereplő kifejezést kapjuk eredményül.

A kvantummechanikában, hasonlóan a klasszikus képhez, a kétatomos molekulák rezgését vissza lehet vezetni egyetlen μ redukált tömegű részecske mozgására, amelynek kitérése a két atom magjának relatív elmozdulásával egyezik meg. Ha a két atom potenciális energiáját a harmonikus közelítésben szokásos módon $V = \frac{1}{2} k x^2$ alakban adjuk meg, akkor a mozgást leíró hullámegyenlet:

$$\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \left(\epsilon - \frac{1}{2} k x^2 \right) \Psi = 0 \quad (2.18)$$

alakú. Ennek az egyenletnek a fizikailag elfogadható megoldásai olyan energiaértékekkel rendelkeznek, melyek az n kvantumszám szerint növekednek:

$$\epsilon_n = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.19)$$

Az energiaértékek egyenlő ($h\nu$) távolságban helyezkednek el egymástól. A 2.18 egyenlet megoldásai, azaz a harmonikus oszcillátor hullámfüggvényei a Hermite polinomok segítségével fejezhetők ki. Az abszorpciós mérések során a molekula elektromos dipólmomentuma és a fény elektromos tere csatolódik egymással. Az időfüggetlen perturbációt a:

$$H' = \mathbf{m} \vec{E} \quad (2.20)$$

kifejezés írja le, ahol m az elektromos dipólmomentum. Az időfüggetlen perturbációs számítás felhasználásával kifejezhető annak a valószínűsége, hogy abszorpció közben az n állapotból az m állapotba lép az oszcillátor:

$$B_{n \rightarrow m} \approx \langle m | m_x | n \rangle^2 + \langle m | m_y | n \rangle^2 + \langle m | m_z | n \rangle^2. \quad (2.21)$$

A Dirac jelölést használtam a dipólmomentum mátrixelemeinek jelölésére. Az elektromos dipólmomentumot sorba fejtve a normálkoordináták szerint a mátrixelemek:

$$\langle m | m_x | n \rangle \approx \sum_{k=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial m_x}{\partial Q_k} \right)_0 \int \Psi_m^* Q_k \Psi_n d\tau \quad (2.22)$$

alakot öltik. Az integrálást a teljes térre és időre el kell végezni, az összegzés figyelembe veszi, hogy a molekulának több rezgési módusa is lehetséges. Mivel a harmonikus modell hullámfüggvényei olyan Hermite polinomok szorzatai, melyek argumentumai a Q_k normál koordináták, ezért a 2.22 egyenletből meghatározott mátrixelem akkor nem tűnik el, ha $m = n \pm 1$. Harmonikus közelítésben tehát csak $h\nu$ energia értéknél találunk abszorpció sávot. Szobahőmérsékleten a kT termikus energia kicsi, így a harmonikus oszcillátorok alapállapotban vannak és az abszorpció során a $0 \rightarrow 1$ átmenetet látjuk, ezt az átmenetet hívjuk alapfrekvenciának.

Amennyiben figyelembe vesszük a rezgési potenciál sorfejtésének (2.17 egyenlet) magasabb rendű tagjait is, akkor az anharmonikus modellhez jutunk. Az anharmonicitás hatására megváltozik az energianívók közötti különbség és az energia:

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) - h\nu x \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \dots \quad (2.23)$$

alakú lesz, ahol x az anharmonicitás. A kiválasztási szabály is megváltozik az anharmonicitás miatt és megengedettek lesznek a $\Delta n = 2, 3, 4..$ átmenetek is. Ezek viszont nem esnek egybe az alapfrekvencia többszöröseivel, mivel az energia 2.23 alakjából a magasabb gerjesztésekre:

$$\epsilon_n - \epsilon_0 = h\nu n(1 - x(n + 1)) \quad (2.24)$$

energiakülönbség adódik, aminek az eltérése az ideális $h\nu n$ értéktől annál nagyobb, minél nagyobb az anharmonicitás (x) értéke. A felharmonikus gerjesztéseken kívül megjelenhetnek a molekula különböző normálrezgéseinek kombinációi is, ami harmonikus esetben szintén tiltott. A felharmonikus és a kombinációs rezgések abszorpció sávjának intenzitása kisebb az alapharmonikus sáv intenzitásához képest, ezért megfigyelésük nehezebb.

Azt, hogy egy adott rezgési módus látszik-e abszorpció vagy Raman-szórás mérésekben, az adott molekula szimmetriája határozza meg.

2.3. Elektromos dipól a kristályban

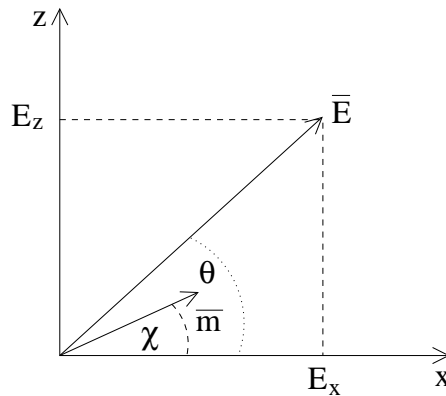
Amikor egy elektromos dipól kristályban helyezkedik el, akkor annak vizsgálatánál figyelembe kell venni a kristály optikai anizotróp tulajdonságait is. Feltételezve, hogy a vizsgált minta felülete az y dielektromos tengelyre merőleges irányú és a kristályban lévő molekula dipólmomentum változása merőleges az y tengelyre felírhatjuk, hogy:

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} m_0 \cos \chi \\ 0 \\ m_0 \sin \chi \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

ahol χ a dielektromos x tengely és a dipólmomentum változás irányának az $x - z$ síkra eső vetülete által közrezárt szög. Tegyük fel, hogy a méréshez használt fény lineárisan polarizált és polarizációja θ szöget zár be az x tengellyel:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_0 \cos \theta \cdot e^{i\omega t} \\ 0 \\ E_0 \sin \theta \cdot e^{i\omega t} \end{pmatrix}. \quad (2.26)$$

A dipólmomentum változásának iránya és a mintára érkező fény polarizációjának szemléltetése látható a 2.1 ábrán. A 2.13 egyenlet megoldásából egy l vastagságú mintán áthaladó



2.1. ábra. Lineárisan polárizált fény polarizációja és a dipólmomentum változásnak az elhelyezkedése a dielektromos tengelyek rendszerében.

fény intenzitására a polarizáció függvényében a:

$$I(\theta) \approx e^{-\alpha_x l} \cos^2 \theta + e^{-\alpha_z l} \sin^2 \theta \quad (2.27)$$

kifejezés adódik. Ennek a függvénynek szélsőértékei vannak azokon a helyeken, amikor a fény polarizációjának iránya a dielektromos x és z tengelyek irányába esik. A szélsőértékeket meghatározó abszorpciós együtthatók a megoldásból a:

$$\alpha_x \approx \frac{\omega m_0^2 \cos^2 \chi}{c \sqrt{\epsilon'_x}} \quad \text{és} \quad \alpha_z \approx \frac{\omega m_0^2 \sin^2 \chi}{c \sqrt{\epsilon'_z}} \quad (2.28)$$

alakban fejezhetők ki, ahol ϵ' a komplex dielektromos állandó valós részét jelöli. Az abszorpciók együtthatók arányából:

$$\frac{\alpha_x}{\alpha_z} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon'_z}{\epsilon'_x}\right)} \cot^2 \chi = \frac{n_z}{n_x} \cot^2 \chi \quad (2.29)$$

megkapható a rezgés dipólmomentum változásának iránya, ahol már bevezettem a valós törésmutatót. Az optikai tengelyek irányában haladó fénysugár esetén nem tapasztalunk polarizációfüggő abszorpciót, mert nincs két kitüntetett polarizációs irány a mintában.

3. fejezet

Mérési módszerek

3.1. OH⁻ ionok és vízmolekulák beépülése a kristályokba

Az OH⁻ ionok és vízmolekulák többféleképpen kerülhetnek a szervesetlen oxidok kristályaiba. Legtöbb esetben már növesztés során beépülnek ezek a szennyezők a légkör páratartalma miatt, amikor a magas hőmérsékletű olvadékból (Czochralski módszer) vagy oldatból (pl. K₂O fluxból növesztett LiNbO₃) kihúzott kristályok érintkeznek a levegővel. Más esetekben a kristályok rendelkezhetnek nedvszívó tulajdonsággal (pl. CsLiB₆O₁₀ kristály higroszkópos viselkedése).

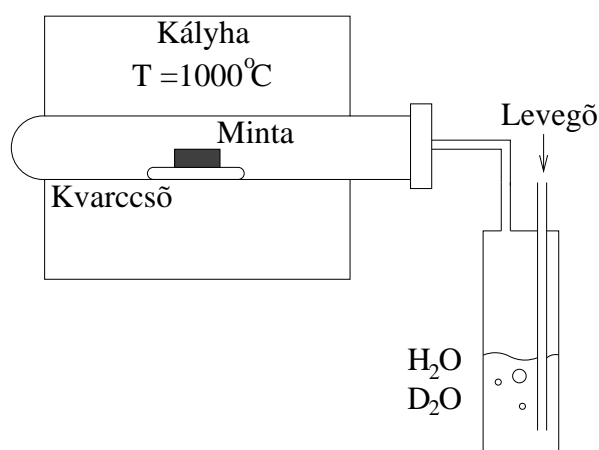
Az OH⁻ ionok vagy vízmolekulák a kristályban elfoglalt helyük szerint többféle módon épülhetnek be a kristályrácsba. Mint általában a szennyezők, elfoglalhatnak interstitiális (azaz rácsközi) vagy szubsztitúciós (helyettesítéses) helyeket. Az utóbbi eset nagyon gyakori az oxidkristályokban, amikor a kristályba bediffundálódó proton a rácsban jelen lévő oxigénnel OH⁻ iont alkot. Ebben az esetben az OH⁻ ion általában úgy helyezkedik el a kristályban, hogy az O–H kötés egy szomszédos oxigénion irányába mutat.

A kristályba beépült OH⁻ ionok vagy vízmolekulák koncentrációja az infravörös abszorpciós sáv alatti területből megbecsülhető. Az OH⁻ ionok száma köbcentiméterenként

$$c_{OH} \approx \frac{A_t}{F \ln 10}, \quad (3.1)$$

ahol A_t a hullámszám függvényében mért abszorpciós együtthatóból számolt sáv alatti terület, F az egy OH⁻-ra jutó oszcillátorerősség. Az OH⁻ ionok nyújtási módusának oszcillátor erősségére különböző oxidkristályokban 10⁻¹⁶–10⁻¹⁷ cm közötti értékeket kaptak [4, 5]. Infravörös abszorpciós méréssel általában 10¹⁵–10¹⁹ cm⁻³ koncentrációban mutatható ki OH⁻ ion. Azt tapasztalták, hogy oxidkristályokba növesztés során rendszerint 10¹⁷–10¹⁹ cm⁻³ mennyiségben épülnek be OH⁻ ionok a kristályrácsba.

Speciális hőkezeléssel a kristálybeli OH⁻ ionok D₂O jelenlétében OD⁻ ionokra cserélhetők. A kezelés során (3.1 ábra) a mintát egy kályhába helyezett kvarccsőben felmelegítettem



3.1. ábra. A hőkezelés vázlata.

egy adott hőmérsékletre ($T \approx 600\text{--}1000^\circ\text{C}$) és ott tartottam meghatározott ideig (1–8 óra). Eközben nehézvízen átvezetett levegőt áramoltattam a kvarccsőben, ezzel biztosítva a minta körüli levegő páratartalmát. A magas hőmérséklet hatására a levegőben lévő deuterionok bediffundáltak, beépültek a kristályba, s így annak OD^- tartalma megnőtt.

3.2. O–H rezgések

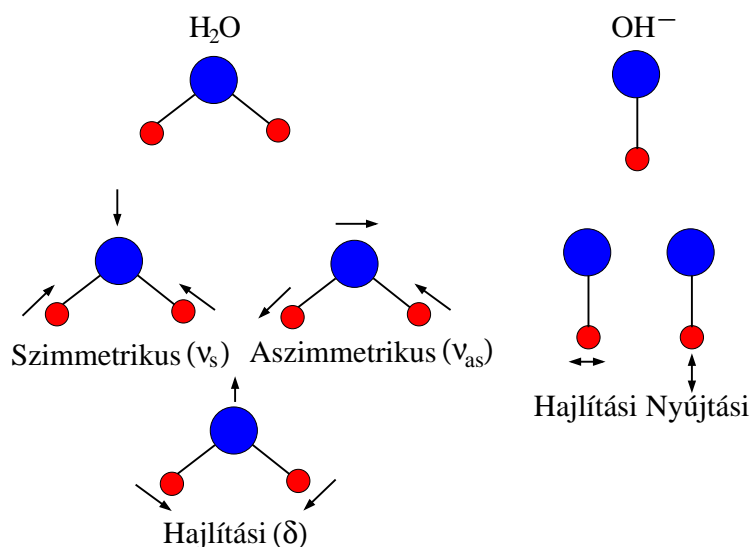
A kristályrácsba beépült OH^- ionok és vízmolekulák rezgési módusainak szemléltető képei a 3.2 ábrán láthatók. A rezgési módusok mindegyike dipólmomentum változással jár, ezért azok jellegzetes sávjai megfigyelhetők az infravörös abszorpciós spektrumban. Az OH^- ionok és vízmolekulák nyújtási módusainak sávjai általában a $3200\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, a H_2O hajlítási rezgése az $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ hullámszámtartományban található.

Amikor az OH^- ionokat hőkezelés segítségével OD^- ionokra cseréljük, akkor a deuterium és a hidrogén eltérő atomtömege miatt a rezgési frekvencia megváltozik. Ezt az effektust izotópeffektusnak nevezzük és gyakran használjuk a kristályban lévő OH^- ionok azonosítására. Feltételezve, hogy az erőállandó változatlan, az OH^- -ra és az OD^- -re jellemző rezgési frekvenciák aránya a 2.15 egyenlet felhasználásával:

$$\frac{\omega_{\text{OH}}}{\omega_{\text{OD}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{D}}}{m_{\text{H}}} \cdot \frac{m_{\text{O}} + m_{\text{H}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{D}}}} \approx 1.37 \quad (3.2)$$

A mért frekvenciák arányainak eltérése ettől az értéktől az OH^- ionok potenciáljának anharmonicitására utal.

Az anharmonicitás miatt a vízmolekula rezgési módusainak kombinációja is megjelenhet a spektrumban. A hajlítási és nyújtási módusok kombinációs sávjait az $5000\text{--}5400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban találhatjuk. A kombinációs és a felharmonikus sávok intenzitása



3.2. ábra. A kristályrácsba beépült vízmolekulák és OH^- ionok normálrezgései.

gyenge, ezért kimutatásukhoz viszonylag nagy mennyiségű abszorbens jelenléte szükséges a mintában.

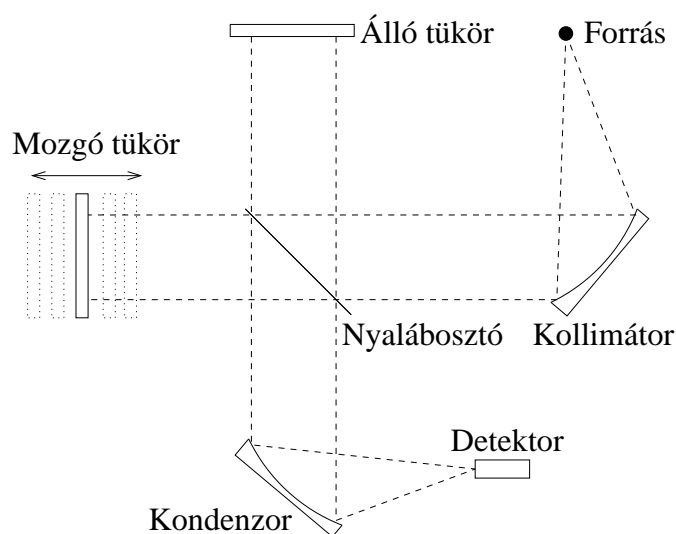
3.3. Infravörös abszorpciómérés

Az infravörös abszorpciós spektrumokat egy JASCO-FT 300E és egy BRUKER IFS 66/v típusú Fourier transzformációs spektrofotométerrel mértem. A Fourier transzformációs technika érzékeny és gyors módszer az abszorpciós spektrumok felvételére. A műszer működésének alapja egy Michelson-féle interferométer (3.3 ábra). A magas hőmérsékletű fényforrás által emittált infravörös fényt a kollimátortükrök párhuzamos nyalábbá alakítja, amit egy nyalábosztó kettéválaszt. Az egyik fénysugár egy álló, a másik pedig egy mozgó tükorről verődik vissza, majd a nyalábok a nyalábosztón interferálnak. A mért jel intenzitása az interferométer két karjának hosszkülönbségétől, azaz a mozgó tükör pillanatnyi helyétől függ, amely monokromatikus fénynyaláb esetén a következő formulával adható meg:

$$I(x) = 0.5P(\lambda) \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi x}{\lambda} \right) \right)$$

ahol $I(x)$ a detektorban mérhető intenzitás a mozgó tükör helyzetének függvényében, $P(\lambda)$ a fényforrás intenzitása az adott hullámhosszon.

Több hullámhosszt tartalmazó fény esetén, a detektoron kialakuló intenzitást a frekvenciákra történő integrálással kapjuk meg. A mozgó tükör helyének függvényében felvett in-



3.3. ábra. A Fourier transzformációs infravörös spektrofotométer működési vázlatja.

tenzitáseloszlást nevezük interferogramnak:

$$I(x) = A \int_0^{\infty} P(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu$$

ahol $\nu = \frac{1}{\lambda}$ a hullámszámot jelöli, A pedig egy konstans. Az interferogram tehát a fényforrás emissziós spektrumának Fourier transzformáltja. $P(\nu)$ -t a mért interferogramból inverz Fourier transzformációval számolhatjuk ki.

$$P(\nu) = B \int_0^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu x) dx$$

ahol B egy másik állandó. Amennyiben mintát helyezünk a fénysugár útjába a detektor elé, akkor az inverz Fourier transzformáció után a fényforrás emissziós spektrumának és a minta áteresztőképességének szorzatát kapjuk eredményül. A minta áteresztőképessége és abból az abszorpciója a fényforrás előzőleg megmért spektrumával történő osztással számolható ki.

A két készülékben lévő fényforrás működése a magas hőmérsékletű (800-1100 °C) fekete test sugárzáson alapul. A JASCO készülékben egy levegő hűtéses nikkel-króm, a BRUKER műszerben egy vízhűtéses SiC fényforrás található.

A spektroszkópiai készülékek egyik legfontosabb tulajdonsága a spektrális felbontás, amely meghatározza, hogy milyen keskeny sávokat mérhetünk a műszerrel, illetve milyen közel lehetnek egymáshoz azok a sávok, amelyeket még a műszer meg tud különböztetni. Az FTIR készülékeknél a felbontást a mozgó tükör úthossza határozza meg. Az általam használt

műszerekben a felbontások maximális értékei: a JASCO műszernél 0.5 cm^{-1} , a BRUKER készüléknél 0.1 cm^{-1} .

Nagyon fontos követelmény az OH rezgések vizsgálatánál, hogy mérés közben a műszerben lévő levegő nedvességtartalmát és CO_2 -szintjét állandó értéken tartsuk vagy a páratartalmat minél jobban lecsökkentsük. Amennyiben ugyanis megváltozik a háttér és a minta mérése közben a levegő víztartalma, akkor olyan új sávokat találhatunk a spektrumban, melyek nem a mintában lévő OH rezgésekhez tartoznak. A BRUKER készülékben egy rotációs szivattyú segítségével 1–2 mbar nagyságú vákuum hozható létre, amivel a minta környezetének víztartalma is ≈ 3 nagyságrenddel lecsökken. A JASCO készülék esetén vákuumozásra nincs lehetőség, ezért a kísérletek során szárított levegő folyamatos befújásával állítottam be állandó értékre a készülékben lévő levegő páratartalmát.

A minták alacsony, illetve magas hőmérsékleten mért spektrumaiból további információkat lehet kapni a hibaszerkezetekről, OH^- környezetekről és a protonok kinetikájáról. Folyékony nitrogénnel hűtött SPECAC gyártmányú kriosztát segítségével $-185 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra lehűtött kristályokat vizsgáltam. A kristályok felmelegítéséhez egy speciális vízűtéses, szintén SPECAC gyártmányú elektromosan fűthető mintatartót használtam. A vízűtés segítségével könnyebben szabályozható a hőmérséklet és a mintatartó külseje szobahőmérsékletű maradt. Maximálisan $250 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra felmelegített mintákon végezhettem méréseket. A hőmérséklet stabilitása alacsony hőmérsékletek esetén $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, magas hőmérsékleteken $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ volt.

3.3.1. Polarizációfüggő abszorpciós mérések

Az OH^- ionok vagy vízmolekulák eloszlása a kristályrácsban véletlenszerű, azonban a hasonló hibahelyekre beépült molekulák orientációja megegyezik, mert ugyanolyan környezetben helyezkednek el. A 2.3 alfejezetben látható, hogy a kristályban lévő dipólus merőleges vetületének iránya lineárisan poláros fény polarizációjának függvényében végzett abszorpciós mérésekkel megállapítható. Optikailag kéttengelyű kristályok esetén a kristályba beépült OH^- ionok vagy vízmolekulák orientációját, optikailag egytengelyű kristály esetén pedig az OH^- ionok vagy vízmolekulák optikai tengellyel bezárt szögét határozhatjuk meg. Vigyázni kell azonban arra, hogy a dielektromos tengelyek és a kristálytani tengelyek iránya nem feltétlenül esik egybe, ezért a polarizációfüggésből kikövetkeztetett irányt be kell helyezni a kristálytani tengelyek rendszerébe, hogy ténylegesen a szerkezetben elfoglalt helyet kapjuk meg eredményül.

A 2.27 egyenlet átalakításával megkapható, hogy az abszorbeált fény mennyisége a fény polarizációjának az x tengelytől mért szögétől

$$A(\theta) = -\lg \left(10^{-A_x} \cos^2(\theta + \theta_0) + 10^{-A_z} \sin^2(\theta + \theta_0) \right) \quad (3.3)$$

függvény szerint változik. Egy kristály abszorpciójának különböző polarizációjú fényvel történő mérésénél a minta orientációja (azaz éleinek iránya) és a dielektromos tengelyek elhelyezkedése miatt θ_0 szöggel korrigáltam az elméleti függvényt. A minimum és a maximum iránya megmutatja a polarizációs tengelyek irányát. A mért abszorpciós spektrumokból meghatároztam a rezgési sáv amplitudóját, majd ennek szögfüggésére illesztettem a 3.3 elméleti görbét. Az eredményül kapott A_z és A_x paraméterekből a 2.29 egyenlettel meghatározható a dipólmomentum változásának iránya a dielektromos tengelyekhez viszonyítva.

$$\frac{A_x}{A_z} \approx \frac{n_z}{n_x} \cot^2 \chi \approx \cot^2 \chi \quad (3.4)$$

Ahol n_x és n_z a valós törésmutató értékei a két polarizációs irányban. A törésmutatók aránya az infravörös hullámhossz tartományban alig tér el 1-től, ezért ez a tag elhanyagolható. Érdekes speciális eset, amikor a 3.3 egyenletben $A_x = A_z$, mert ekkor a kifejezés konstans függvényt ad eredményül. Ebben az esetben a 3.4 egyenletből meghatározott szög $\chi = 45^\circ$. Tehát amikor a dipólmomentum változás 45° -os szöget zár be a dielektromos tengelyekkel, akkor nincs polarizációfüggése a sávoknak.

A készülékekben lévő fényforrásokból kilépő fényben minden polarizáció megtalálható. A polarizációs mérésekhez egy fém-rács polarizátor segítségével állítottam elő a lineárisan polarizált fényt. A kiválasztott irányt $\approx 1-2^\circ$ pontossággal lehetett beállítani. A polarizációs hatások, azaz a polarizációs iránnyal párhuzamos polarizációjú és a teljes átmenő fény intenzitásainak aránya az általam vizsgált hullámhossz tartományban 95–98% volt.

3.4. UV-Vis és Raman-spektroszkópiai mérések

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 UV abszorpciós él változását figyelemmel kísérve a kristályok sztöchiometriájára, tisztaságára lehet következtetni. Az abszorpciós spektrumokat egy kétsugaras JASCO V550 típusú spektrofotométerrel vettem fel, melynek legjobb felbontása 0.05 nm. Az UV látható abszorpciós spektrumok kiértékelése előtt a törésmutató nagy értéke miatt szükséges a reflexiós korrekció elvégzése. Ezzel a korrekcióval lehet kijavítani a felületekről többszörösen visszaverődő fénysugarak által okozott hibákat. A reflexió értékének kiszámítására a 2.10 egyenletet alkalmaztam azzal a kiegészítéssel, hogy az abszorpciós együttható 20 cm^{-1} -es értékénél csak a törésmutató valós részével kell számolnom.

$$R(\lambda) = \frac{(n(\lambda) - 1)^2}{(n(\lambda) + 1)^2} \quad (3.5)$$

A korrekciónál a törésmutató hullámhossz függését a Sellmeier egyenlettel vettem figyelembe.

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{A_0}{\left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right)} + A_{uv}} \quad (3.6)$$

Az A_0 , A_{uv} és a λ_0 paraméterek értékeit a $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ kristályra a [3] cikkből vettem. Egy d vastagságú mintára érkező I_0 intenzitású fény a mintán áthaladva az abszorpció és a többszörös reflexió miatt:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \frac{(1 - R)^2}{1 - e^{-2\alpha d} R^2} \quad (3.7)$$

intenzitással lép ki a mintából. A fenti egyenletből kifejezve az α abszorpciós együtthatót, megkapjuk az adott kristály tényleges, korrigált abszorpcióját.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left(-\frac{(1 - R)^2}{2R^2 T^2} + \sqrt{\left(\frac{(1 - R)^2}{2R^2 T^2}\right)^2 + 1/R^2} \right) \quad (3.8)$$

Ahol T a mért transzmissziót, n a törésmutatót, R a számolt reflexiót, α a korrigált abszorpciós együtthatót és d pedig a minta vastagságát jelöli.

Raman spektroszkópiai mérésekkel a Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristály rácsrezgéseit vizsgáltam. A Raman-sávok pozíciója és félértékszélessége plusz információkat nyújt a hibaszerkezetekről. A Raman sávok a kristályban lévő rácsrezgésekről nyújtanak információkat. A $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ kristály vizsgálatánál egyik fontos célunk, hogy a kristályt alkotó Li/Nb arány változását nyomon kövessük a különböző mértékű Mg adalékolás hatására. A Li, Nb illetve az O alrác rezgéseinek sávjai mind érzékenyek a Mg adalékolásra, így feltételeztem, hogy ezzel a módszerrel is nyomon követhetem a Mg beépüléséről szóló modelleket. A Raman spektrumokat egy Renishaw 1000B típusú mikro-Raman készülékkel vettem fel. A spektrumok méréséhez 785 nm hullámhosszúságú vörös lézert fényt használtam, a spektrumok felbontása 1 cm^{-1} volt.

4. fejezet

LaGaO₃ kristály

4.1. Irodalmi összefoglaló

4.1.1. Felhasználás

A rácsállandók nagyon jó illeszkedése miatt az YBa₂Cu₃O₇ magas hőmérsékletű szupravezető egyik lehetséges hordozója a LaGaO₃ kristály [6]. A kristály rácsállandói azonban megváltoznak a 140-150 °C hőmérsékletnél bekövetkező rombos-romboédes fázisátalakulás miatt [6, 7]. Ezt a szerkezeti változást már többfajta módszerrel is vizsgálták, úgy mint röntgen- és neutrodiffrakció, DTA, DSC, Raman spektroszkópia [8–14]. Lézeralkalmazása is van a ritkaföldfémekkel adalékolt LaGaO₃ kristálynak, amit azonban az egykristály növesztés során fellépő ikresedés nehezít.

LaGaO₃ egykristályt általában Czochralski módszerrel növesztenek száraz N₂ atmoszférában, amely néhány százalék O₂-t tartalmaz, ami megakadályozza a Ga₂O₃ elpárolgását a növesztés során az olvadékból. Kvantumkémiai számítások azt mutatják, hogy a protonok beépülése a LaGaO₃ kristályba a növesztés során energetikailag kedvezőtlen [15]. Az irodalomban fellelhető LaGaO₃ kristályról szóló cikkekben emiatt eddig nem foglalkoztak a kristályba beépülő OH⁻ ionokkal. Vizsgálataim célja volt ezen ionok jelenlétét kimutatni, beépülésüket és a fázisátalakulás hatását vizsgálni.

4.1.2. Kristályszerkezet

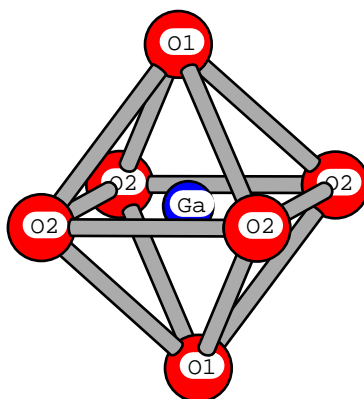
A LaGaO₃ kristály pontcsoportja a rombos (145 °C alatti) fázisban mmm, tércsoportja Pnma (no. 62), a rácsállandók: $a=5.4908 \text{ \AA}$, $b=7.7725 \text{ \AA}$ és $c=5.5227 \text{ \AA}$. Ebben a fázisban az oxigénionok a Ga³⁺ ionok körül oktaédereket képeznek, amelyek el vannak csavarodva egymáshoz képest, a c tengelyhez viszonyítva pedig egy kicsit megdőntve állnak. Romboédes fázisban (145 °C felett) a kristály pontcsoportja $\bar{3}m$, a térszerkezete R $\bar{3}c$ (no. 167), a hexa-

gonális rácsállandók: $a=5.5899 \text{ \AA}$ és $c=13.6279 \text{ \AA}$. Ebben a szerkezetben az oxigénionok által alkotott oktaéderek szintén elcsavarodnak egymáshoz képest viszont egy-egy lapjukkal merőlegesen állnak a c irányra [12].

Az oktaéderekben az ionok elhelyezkedését és az oxigénionok egymáshoz viszonyított távolságát a fázisátalakulás körüli hőmérsékleteken a 4.1 ábrán, illetve a 4.1 táblázatban adtam meg.

	T=140 °C [12]	T=150 °C [16]
O1-O2	2.78	2.75
	2.80	2.81
	2.81	2.81
	2.80	2.75
O2-O2	2.75	2.75
	2.75	2.75
	2.83	2.81
	2.83	2.81

4.1. táblázat. Az oktaédert alkotó oxigénionok távolságai \AA egységben megadva.



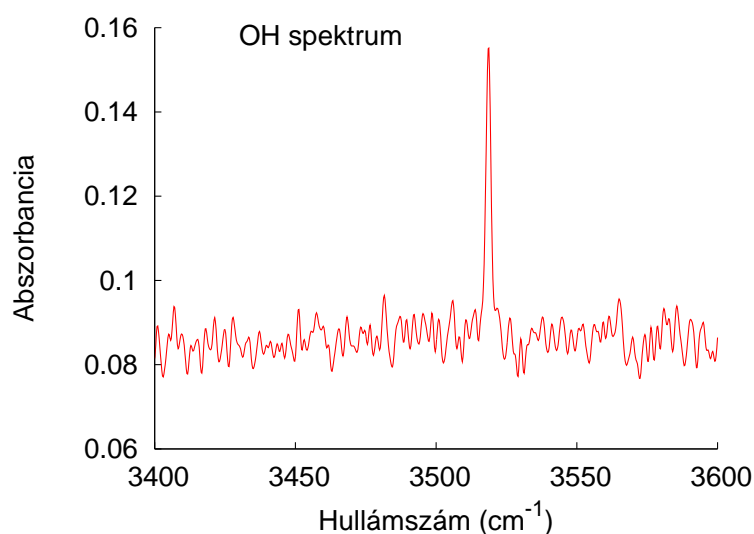
4.1. ábra. LaGaO₃ kristályban lévő oktaéder szerkezete és az oxigénionok elnevezései.

Az oxigénionok által alkotott oktaéder nem szabályos, hanem kicsit deformált, emiatt több különböző O–O távolság létezik. Az O2 oxigének által alkotott téglalap rövidebbik oldala a kristálytani a tengely irányába mutat, a hosszabik oldal pedig egy kicsit eldől a c tengely irányától.

4.2. Saját eredmények [S1, S2]

4.2.1. OH⁻ ionok a LaGaO₃ kristályban

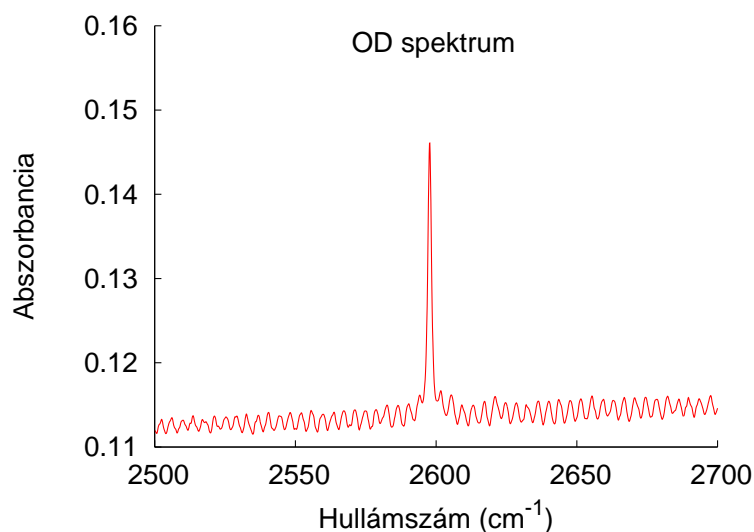
Az OH⁻ ionok jelenlétének kimutatására egy hasáb alakú, a fény terjedési irányában 7.2 mm vastagságú LaGaO₃ minta spektrumát mértem meg szobahőmérsékleten, 0.5 cm⁻¹ felbontással. A mért infravörös spektrum 3400–3600 cm⁻¹ tartományát a 4.2 grafikonon ábrázoltam. Jól kivehető egy abszorpciós sáv 3518.6 cm⁻¹ hullámszámnál 2 cm⁻¹ félértékszélességgel. A sáv amplitúdójából és a minta vastagságából számolt abszorpciós együtthatóra 0.21 cm⁻¹ értéket kaptam. Annak bizonyítására, hogy a sáv tényleg a kristályban lévő



4.2. ábra. Az OH rezgések spektruma LaGaO₃ kristályban.

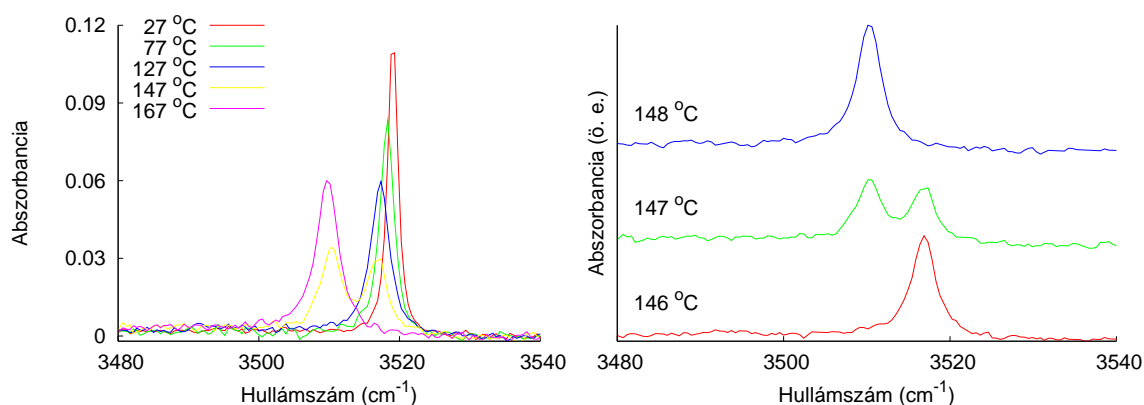
OH⁻ ionoktól származik, deutériumos hőkezelést végeztem a mintán. A hőkezelés után szobahőmérsékleten felvett spektrum a 4.3 ábrán látható. A spektrumon találtam egy keskeny abszorpciós sávot, melynek pozíciója 2597.7 cm⁻¹, félértékszélessége 1.5 cm⁻¹.

A hőkezelés előtt az új sávot nem láttam, így azt az OD⁻ ionok rezgéséhez rendeltem. A hőkezelés előtti és utáni sávok pozíciójának aránya $\omega_{OH}/\omega_{OD}=1.35$, ami nagyon jó egyezést mutat az elméleti 1.37-es értékkel [17]. Az izotópeffektus megjelenése egyértelművé teszi, hogy az infravörös spektrumban a 3518.6 cm⁻¹ hullámszámnál található sáv a LaGaO₃ kristályban lévő OH⁻ ionoktól származik. LaGaO₃ kristályba a növesztés során tehát beépül a hidroxidion. A minta vastagságából és a sáv alatti területből a 3.1 egyenlet felhasználásával a kristályban lévő OH⁻ ionok koncentrációját $c_{OH}\approx 10^{15}-10^{16}$ cm⁻³-re becsültem, ami ≈ 2 nagyságrenddel kisebb, mint általában a növesztés során az oxidkristályokba beépülő hidroxidionok mennyisége. Ez a kis érték alátámasztja azt az elméleti eredményt, hogy a LaGaO₃ kristályba a proton beépülése energetikailag kedvezőtlen.

4.3. ábra. Az OD rezgés spektruma LaGaO₃ kristályban.

4.2.2. Fázisátalakulás vizsgálata infravörös abszorpcióméréssel

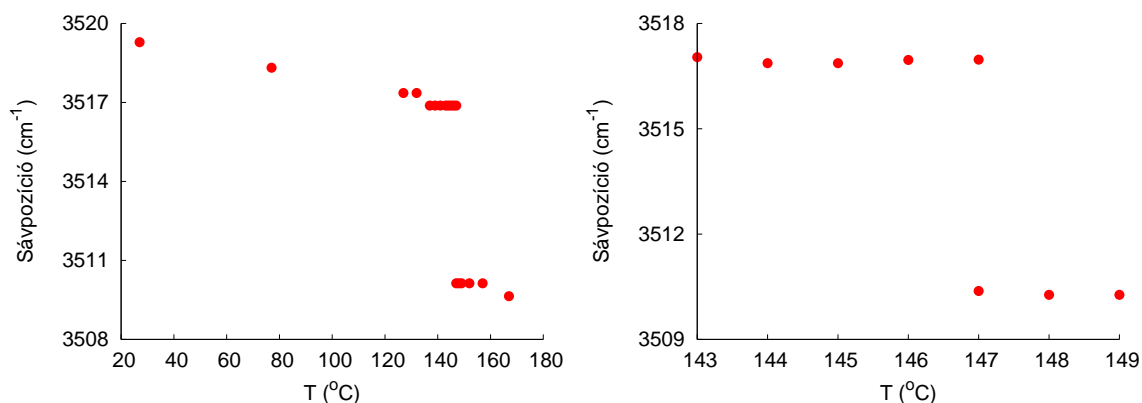
Szobahőmérséklettől 167 °C-ig megmértem a LaGaO₃ kristály infravörös abszorpciós spektrumát. A fázisátalakulás hőmérsékletének környékén sűrűbben, míg a többi hőmérséklet tartományban ritkábban végeztem méréseket. A spektrumokat vizsgálva (4.4. ábrák) azt tapasztaltam, hogy a sáv pozíciója a hőmérséklet emelkedésével alacsonyabb hullám-



4.4. ábra. Az abszorpciós spektrum változása a hőmérséklet függvényében.

számok felé tolódik el és a fázisátalakulás hőmérsékletén hirtelen alacsonyabb frekvencia értékre változik. A félértékszélesség növekedése a hőmérséklet függvényében szintén látszik a spektrumokból, azonban a fázisátalakulásnál nincs szembeutó hirtelen változás.

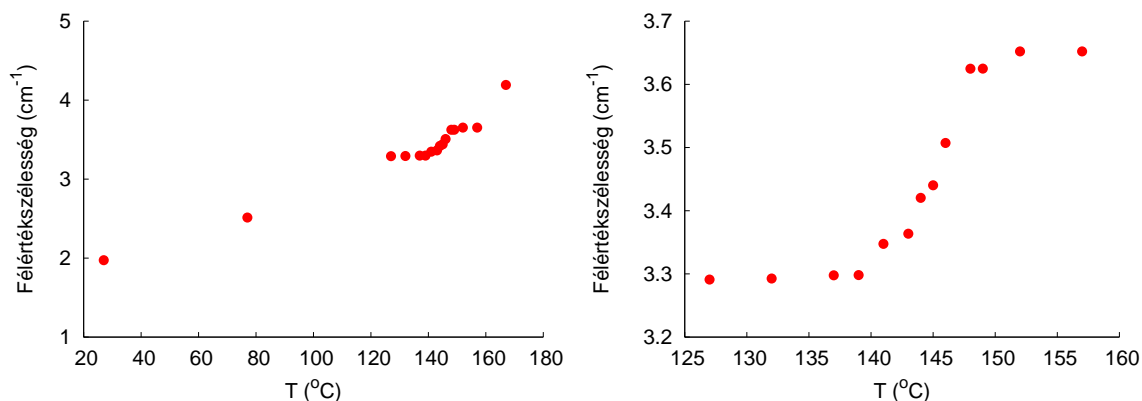
Lorentz függvényt illesztettem a spektrumokra, melynek segítségével meghatároztam az OH⁻ sávok pontos pozícióját, amit a 4.5 grafikonon ábrázoltam. A fázisátalakulás hőmér-



4.5. ábra. Az OH⁻ sáv pozíciójának változása a hőmérséklet függvényében.

sékletén (147 °C) mindkét fázisra jellemző abszorpciós sáv jelen van. A sávok együttes jelenlétét feltehetően a hőmérséklet, illetve a kristályrács inhomogenitása okozza.

Feltételezve, hogy az OH kötés a gyenge H-híd kialakulás miatt egy szomszédos oxigénion irányába mutat, a rezgési frekvencia csökkenése a két oxigén távolságának csökkenését jelenti [19]. Amikor ugyanis az OH⁻ iontól messzebb van a szomszédos oxigénion, akkor a H-híd erőssége csökken, így a rezgési frekvencia magasabb lesz és közelebb esik a szabad OH⁻ ion rezgésének 3555 cm⁻¹-es értékéhez. A 4.1 táblázatot megvizsgálva azt találtam, hogy két O1-O2 távolság és egy O2-O2 távolság csökken a fázisátalakulás során. Ásványokon és oxidkristályokon végzett OH rezgés vizsgálatokból megállapítottak egy fenomenológikus összefüggést az OH⁻ ion rezgési frekvenciája és a szomszédos oxigénion távolsága között [19]. A 146 és 148 °C-os spektrumok sávpozíciójával számolva 6.5 cm⁻¹ hullámszám eltolódást kaptam, amiből az említett összefüggésből [19] az következik, hogy a fázisátalakulás során ≈0.01 Å-mel csökken annak a két oxigénionnak a távolsága, melyek között a proton található. A lehetséges oxigénionok távolsága a 4.1 táblázat szerint 0.05



4.6. ábra. Az OH⁻ sáv féllértékszélességének változása a hőmérséklet függvényében.

Å, 0.03 Å és 0.02 Å-mel csökken a fázisátalakulás során. Figyelembe véve a sáveltolódásból kapott értéket, az tűnik a legvalószínűbbnek, hogy a 0.02 Å-mel csökkenő oxigénionok között helyezkedik el a proton, azaz a kristálytani *c* tengely irányában.

A félértékszélesség növekedése (4.6 ábra) a hőmérséklet függvényében a fononcsatolás következménye [18]. Kinagyítva a fázisátalakulás hőmérsékletének környezetét, a félértékszélesség menete eltér a fononcsatolásból következő monoton növekedéstől. A kritikus hőmérséklet egy szűk környezetében (≈ 10 °C) meredek növekedést, ezen az intervallumon kívül pedig egy-egy vízszintes platót figyelhetünk meg. Tehát a félértékszélesség is érzékeny a fázisátalakulás folyamatára.

A LaGaO₃ kristály rombos-romboédes fázisátalakulása során az OH⁻ spektruma megváltozik. A hőmérséklet emelkedésével az abszorpciós sáv pozíciója 3517 cm⁻¹ hullám-számról 3510.5 cm⁻¹-re csökken, amit az OH⁻ és a szomszédos oxigénion távolságának csökkenésével magyaráztam. Az OH⁻ sáv félértékszélességének változása is mutatja a fázisátalakulás folyamatát.

5. fejezet

CsLiB₆O₁₀ kristály vizsgálata

5.1. Irodalmi összefoglaló

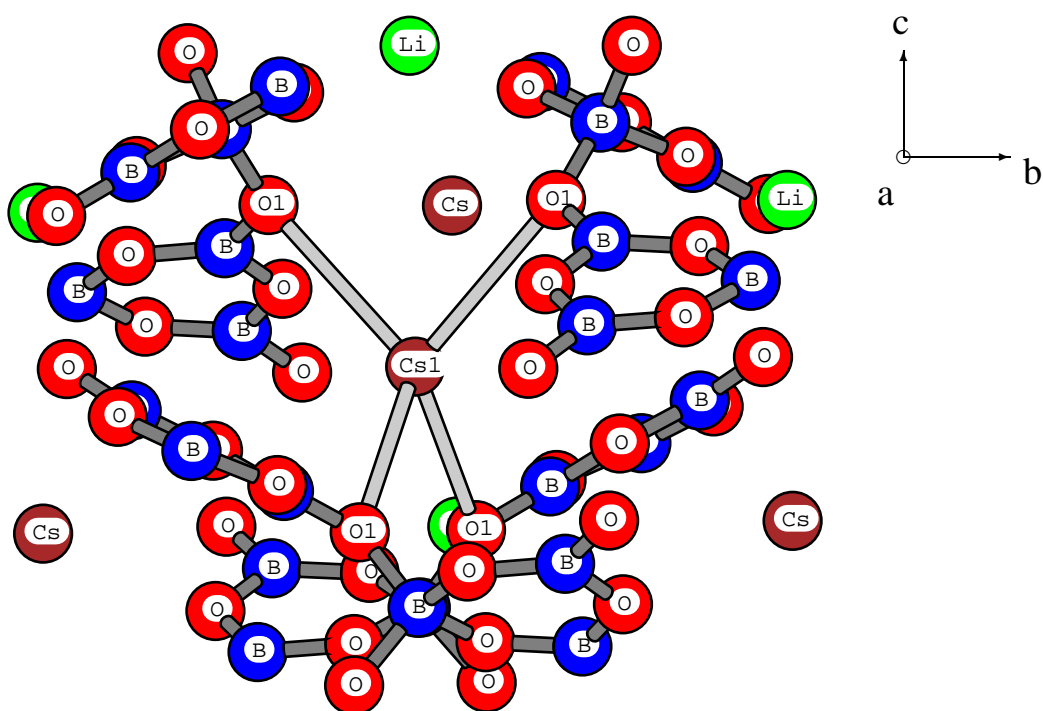
5.1.1. Felhasználás, higroszkópos tulajdonság

A CsLiB₆O₁₀ kristály kitűnő tulajdonságokkal rendelkező nemlineáris optikai anyag, melynek segítségével elő lehet állítani a Nd:YAG lézer ötödik felharmonikusát (213 nm) [20]. Technológiai felhasználását azonban nehezíti higroszkópos tulajdonsága, melynek következtében a levegőn tárolt kristály optikai és mechanikai tulajdonságai megromlanak, majd végül széttöredezik a minta [21]. A nedvesség hatását a CsLiB₆O₁₀ kristályra már röntgen-diffrakcióval, DTA módszerrel és termogravimetriával [22] is tanulmányozták. Azt tapasztalták, hogy a hidratáció következtében 5B₂O₃·Cs₂O·8H₂O alakul ki a CsLiB₆O₁₀ kristályból és a változás gyorsasága a környezet víztartalmától nagymértékben függ. Mikroszkópi-
kus mérések azt mutatták, hogy a hidratációs folyamatban a kristályszerkezetben meglévő csatornák nagyon fontos szerepet játszanak [23]. Más kísérletekből [24] az látszik, hogy a vízmolekulák a kristálytani *a* tengely irányában haladva sokkal könnyebben reagálnak a CsLiB₆O₁₀-tal, mint a *c* tengely irányában, miközben a kristály felületén Cs₂B₁₀O₁₆·8H₂O, H₃BO₃ és α-Li₄B₂O₅ vegyületek keletkeznek.

OH rezgéseket CsLiB₆O₁₀ kristályban infravörös spektroszkópiával 1999-ben mértek először [25]. A leggyakrabban előforduló négy abszorpciós sávot (3410, 3580, 4150 és 5215 cm⁻¹) a kristályban különböző helyeken előforduló OH csoportok rezgéseirez rendel-
ték [26]. Az irodalomban eddig azonban nem volt egyértelmű bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a spektrumban megfigyelhető sávok vízmolekulához vagy hidroxidionhoz rendelhetőek-e hozzá.

5.1.2. Kristályszerkezet

A CsLiB₆O₁₀ kristály tetragonális szerkezetű, tércsoportja $\bar{I}42d$ [27, 28]. Elemi cellájában 4 molekula található, a rácállandók: $a=10.494 \text{ \AA}$ és $c=8.939 \text{ \AA}$ [27]. A szerkezetben $(B_3O_7)^{-5}$ gyűrűkben helyezkednek el a bór ionok, amelyek jól kivehetők a 5.1 ábrán. A Cs ionok 8 O szomszédal, a Li ionok 4 O szomszédal rendelkező helyeket foglalnak el a bór-oxigén gyűrűk által kialakított csatornáknban. Minden Cs ion két elnyújtott O tetraédernek



5.1. ábra. A CsLiB₆O₁₀ kristály szerkezete.

a középpontjában fekszik, a közelebbi O ionok 3.15 \AA , a távolabbiak 3.55 \AA távolságra helyezkednek el tőle. A 5.1 ábra közepén a Cs1 iont összekötöttem a hozzá tartozó közelebbi O1 ionokkal. Az ábrán függőleges irányba mutat a c tengely és merőlegesen a lap síkjából kifelé mutat az a tengely. Az a tengely irányában akkora hely van a bór-oxigén gyűrűk által alkotott csatornáknban, hogy a vízmolekulák be tudnak diffundálni a kristályba [24].

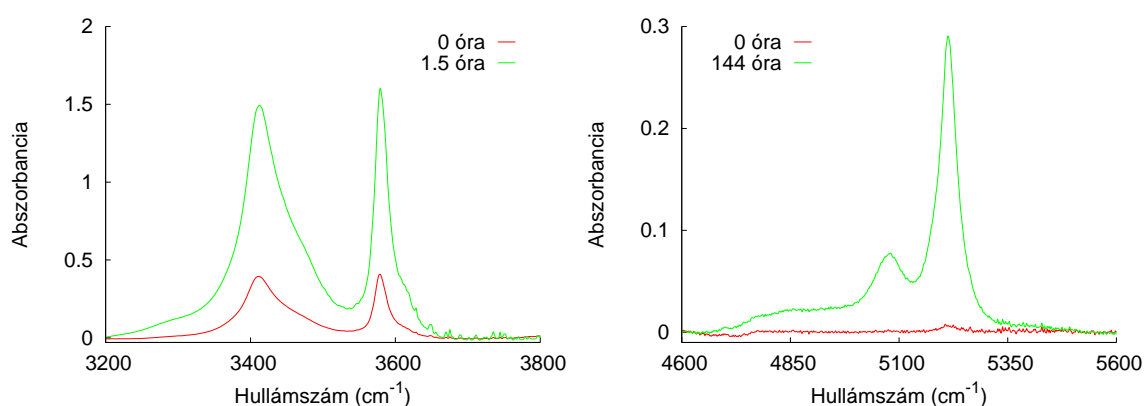
5.2. Saját eredmények [S3, S4]

5.2.1. A vízmolekula azonosítása

Az általam vizsgált CsLiB₆O₁₀ kristályokat Czochralski módszerrel növesztették. A kiindulási anyagok Cs₂CO₃, Li₂CO₃ és bórsav. A kristály minőségének vizsgálatához külön-

böző molarányú olvadékokból növesztettek mintákat. A kiindulási Cs₂CO₃:Li₂CO₃:B₂O₃ arányok: 1:1:6, 1:1:5.5, 0.9:1.1:6 és 1.1:0.9:6 voltak. Az egykristályok sztöchiometriáját atomabszorpciós mérésekkel vizsgálták. Az eredmények nem mutattak lényeges különbségeket, mindegyik növesztés esetében majdnem sztöchiometrikus kristály jött létre. Annak érdekében, hogy a minták a mérésig ne szívják meg magukat vízzel és ne menjenek tönkre exszikkátorban tartottam őket. Az exszikkátor aljába erősen nedvszívó anyagot (P₂O₅) tettem, ami az edény levegőjéből magába szívta a vizet. Néhány esetben megfigyelhető volt, hogy a minta víztartalma az exszikkátorban eltöltött idő alatt lecsökkent.

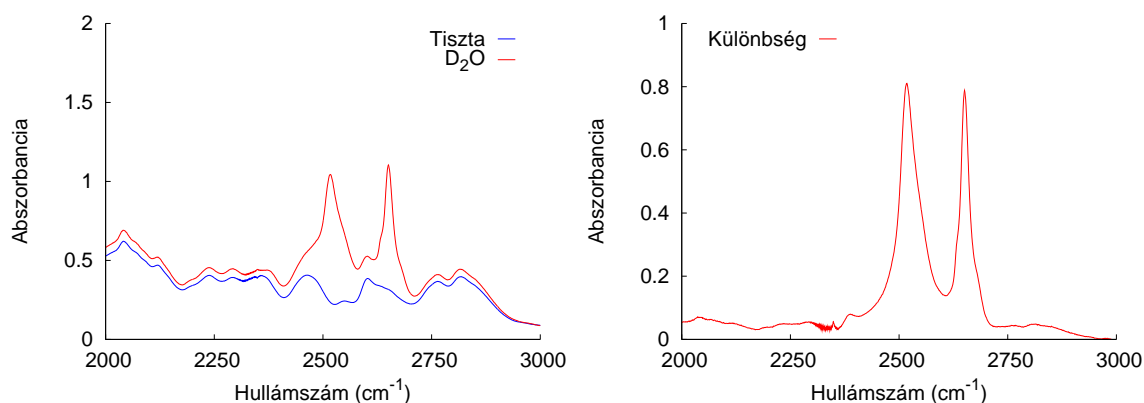
Egy levegőn tartott 0.1 mm vastag minta infravörös spektruma látható a 5.2 ábrán. A



5.2. ábra. Levegőn tartott CsLiB₆O₁₀ minta infravörös abszorpciós spektruma.

3413 cm⁻¹ és a 3581 cm⁻¹-nél lévő sávok egyszerre változnak az idő elteltével. Hosszabb idő alatt, az infravörös abszorpciós spektrumban új sávok jelennek meg a 4600-5600 cm⁻¹ hullámszámtartományban. Az 5080 és az 5210 cm⁻¹-nél lévő sávok szintén egyszerre nőnek ki az idő elteltével (5.2. ábra jobb oldal). Az izotópeffektus vizsgálatára zárt edénybe helyeztem egy másik 0.1 mm vastag mintát és az edénybe mellé csepegtettem néhány csepp nehézvizet. Megmértem a minta infravörös spektrumát a nehézvizés kezelés előtt, illetve egy óras kezelés után. A 5.3 grafikonon láthatóak a spektrumok. A különbségi görbét képezve új sávok figyelhetők meg. A 2517 és 2650 cm⁻¹-nél megjelenő sávok szintén arányosan változnak a nehézvizés edényben eltöltött idővel.

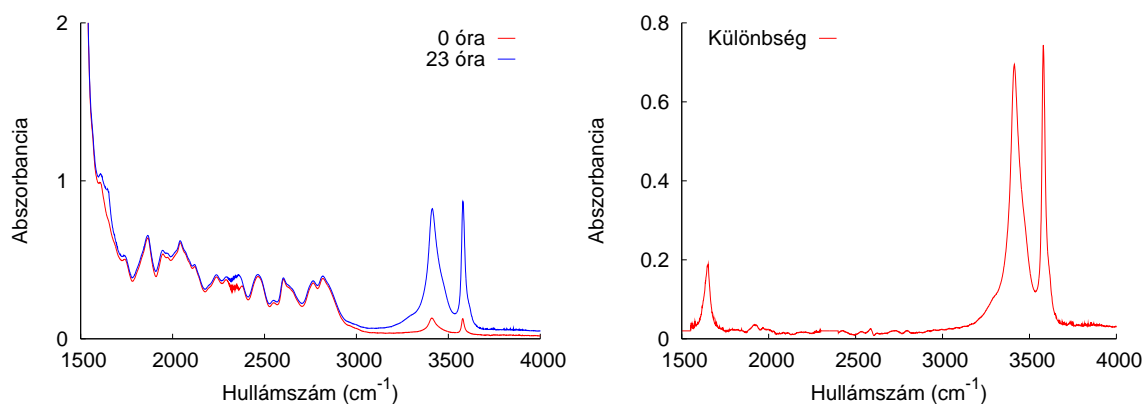
Abból, hogy ezek a sávok egyszerre változnak az idővel, azt feltételeztem, hogy nem különböző helyeken lévő OH⁻ ionokhoz tartoznak, hanem a vízmolekula szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgési módusai. Az 5080 cm⁻¹ és az 5210 cm⁻¹ frekvenciáknál megjelenő új sávok ebben a feltevésben úgy értelmezhetők, mint a vízmolekula nyújtási és hajlítási módusainak kombinációja, ebből a hajlítási módus hullámszámát ≈1640–1660 cm⁻¹ értékre becsültem. Az izotópcseré után a spektrumban a 2517 cm⁻¹ és 2650 cm⁻¹ frekvenciáknál a D₂O molekula szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgéseire jellemző



5.3. ábra. Vékony CsLiB₆O₁₀ minta infravörös abszorpciós spektrumának változása nehézvízes kezelés hatására.

abszorpciós sávokat mértem. A H₂O és D₂O molekulák nyújtási rezgési frekvenciájának arányaira a szimmetrikus módusok esetén $\omega_{SH_2O}/\omega_{SD_2O} \approx 1.356$, illetve az aszimmetrikus módusok esetén $\omega_{AH_2O}/\omega_{AD_2O} \approx 1.351$ értékeket kaptam, amely értékek közel esnek az OH⁻ és OD⁻ ionok rezgési frekvenciáinak arányához, mert a vízmolekula nyújtási módusaiban az O–H illetve O–D kötésirányokban történik rezgés.

A feltételezett vízmolekula hajlítási rezgési módusának infravörös abszorpciós sávját az 1600-1700 cm⁻¹ tartományban vártam. Azonban a CsLiB₆O₁₀ kristály fononrezgései ebben a tartományban átfednek ezzel a sávval, ami nehezíti a hajlítási módus mérését. Ahhoz, hogy megkülönböztessem a hajlítási rezgési sávot a fononrezgések sávjától, egy 0.1 mm vastagságú mintát levegőn tartottam egy napon keresztül (páratartalom $\approx 70\%$). Ilyen vastagságú minta esetén a fononsávok intenzitásai a műszer méréshatárán belül esnek. Megmértem szobahőmérsékleten az infravörös abszorpciós spektrumot rögtön az exszikkátorból történő



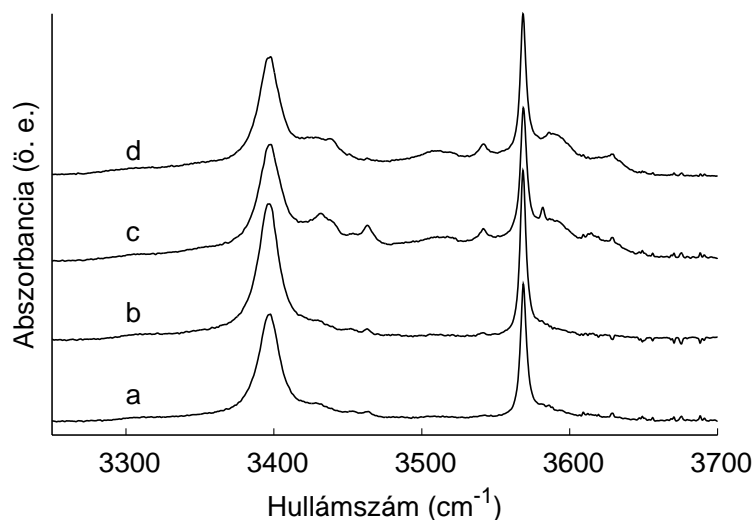
5.4. ábra. Levegőn tartott, 0.1 mm vastag CsLiB₆O₁₀ minta infravörös abszorpciós spektrumának változása 23 óra alatt.

kivétel után (0 óra) és az egy napos szabad levegős tárolás után (23 óra). A két spektrumot, illetve azok különbségét a 5.4 grafikonon ábrázoltam. A kezdetben 0.1 abszorbancia értékű kis sávok 3413 cm⁻¹ és 3581 cm⁻¹-nél egy nap alatt 0.8 abszorbancia értékű sávokká nőttek. A kristály víztartalma tehát mintegy nyolcszorosára emelkedett. A kristály víztartalmának emelkedésével a hajlítási módushoz tartozó abszorpciós sáv is megnőtt. Ezt a változást a fononsávok átfedése miatt a spektrumban nehéz észrevenni. A két spektrumban azonban a fononsávok azonosak, így a különbségi spektrumból azok kiesnek. A különbségi spektrumon jól kivehető a víz hajlítási módusához tartozó 1650 cm⁻¹-nél lévő abszorpciós sáv. A hajlítási módus sávjának megjelenése bizonyítja a feltételezésemet, hogy a CsLiB₆O₁₀ kristályba vízmolekulák épülnek be és nem hidroxidionok. A két spektrum a 2300-2400 cm⁻¹ tartományban is különbözik egymástól. Ez a különbség a spektrométer sugárútjában lévő levegő CO₂ tartalmának változását mutatja, ami az OH⁻ ionok szempontjából érdektelen, így ebben a tartományban a zavaró sávok elkerülése érdekében elsimítottam a különbségi görbét.

Összefoglalva az eredményeket: Azt feltételeztem, hogy a CsLiB₆O₁₀ kristályba vízmolekulák épülnek be és nem OH⁻ ionok. Ebben a hipotézisben a 3413 cm⁻¹-es és 3581 cm⁻¹-es sávok a vízmolekula szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgéséhez, a 2517 cm⁻¹-es és 2650 cm⁻¹-es sávok a D₂O molekula szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgéséhez és az 5080 cm⁻¹ és 5210 cm⁻¹ hullámszámnál lévő sávok a vízmolekula nyújtási és hajlítási rezgések kombinációjához tartoznak. Vékony mintán végzett infravörös abszorpciós mérésekkel kimutattam a vízmolekula hajlítási rezgési módusát az 1650 cm⁻¹ frekvenciánál, ami igazolta a feltevésemet.

5.2.2. A CsLiB₆O₁₀ sztöchiometriájának vizsgálata

A kristályok sztöchiometriájának vizsgálatához megmértem a négy különböző összetételből növesztett CsLiB₆O₁₀ minta abszorpciós spektrumát -185 °C hőmérsékleten, *c* tengellyel párhuzamos polarizációjú fényvel. A 5.5 ábrán látható spektrumokat összevetve a szobahőmérsékletű mérésekkel, azt tapasztaltam, hogy a szimmetrikus és aszimmetrikus rezgésekhez tartozó sávok elkeskenyedtek, és a *c* és *d* esetben megfigyelhetőek kis szatellit csúcsok is. Összevetve a mérési eredményt a növesztési feltételekkel azt állapítottam meg, hogy a kis sávok azon két kristály spektrumában jelennek meg, melyek olvadékában a Cs/B arány kisebb, mint a másik két esetben. Ezek a minták feltehetően többféle hibahelyet tartalmaznak és így a beépült vízmolekulának több különböző környezete lehetséges. A szatellit sávok kis területei azt mutatják, hogy az ezekhez tartozó hibahelyeknek a száma jóval kevesebb, mint azon helyek száma, ahová a vízmolekulák többsége beépül. A minták összetételében az eltérés tehát nagyon kevés és ezért nem találtak különbséget atomabszorpciós

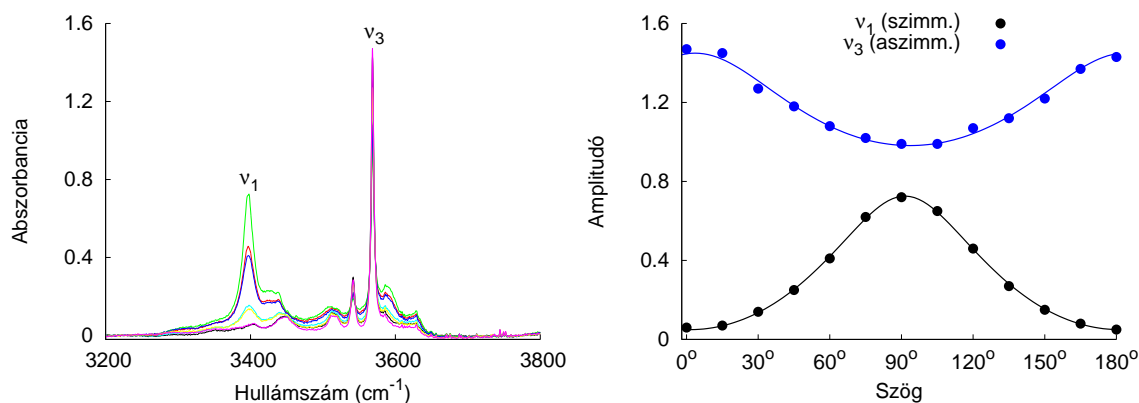


5.5. ábra. Ordináriusan polarizált fényvel, $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on mért spektrumok (110) orientációjú, (a) 1.1:0.9:6, (b) 1:1:5.5, (c) 0.9:1.1:6 és (d) 1:1:6 arányú olvadékból növesztett mintákon.

mérésekkel a 4 különböző olvadékból növesztett kristály között.

5.2.3. Polarizációfüggő abszorpciós mérések

A CsLiB₆O₁₀ kristály optikailag egytengelyű, az optikai tengely a kristálytani c tengellyel esik egybe. (110) orientációjú kristályokon polarizációfüggő abszorpciós méréseket végeztem a beépült vízmolekula orientációjának kiderítésére. A polarizációfüggő abszorpciómérés során a polarizátort 15° -onként elforgatva megmértem az abszorpciós spektrumokat. Levegőn végzett szobahőmérsékletű méréseknél az idő alatt, amíg a fény polarizációjával 0° -tól 180° -ig értem, a mintában lévő víz mennyisége megnőtt. Ha szobahőmérsékleten kriosztátban és vákuumban mértem, akkor a víz mennyisége lecsökkent a kristályban. A kristályban lévő vízmennyiség változásának elkerülése végett a mintát vákuumban lehűtöttem $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra, és ezen a hőmérsékleten mértem. Ekkor a vízmolekulák abszorpciós sávja időben állandó volt. A 5.6 ábra bal oldalán 30° -onként ábrázoltam a spektrumokat. Az ábrán ν_1 -gyel jelöltem a vízmolekula szimmetrikus nyújtási rezgéséhez tartozó sávot, ν_3 -mal az aszimmetrikusat. A két fő sáv amplitúdóját ábrázoltam a 5.6 ábra jobb oldalán a fény polarizációjának függvényében, melyet a c tengelyhez viszonyítva mértem. A folytonos vonalak a pontokra illesztett elméleti függvények (ld. 3.3 egyenlet). Az illesztésből kapott minimumokból és maximumokból meghatároztam, hogy a szimmetrikus és aszimmetrikus módus dipólmomentum változásai a c tengellyel $\chi_{sz} \approx 80^{\circ}$ és $\chi_a \approx 41^{\circ}$ -os szöget zárnak be. Figyelembe véve a polarizátor $\approx 95\%$ -os extinkciós hatásfokát, a szimmetrikus rezgés orientációjára $\chi_{sz} \approx 86^{\circ} \pm 3^{\circ}$ érték adódik, míg az aszimmetrikus esetre a χ_a szög gyakorlatilag



5.6. ábra. (110) orientációjú CsLiB₆O₁₀ minta polarizációfüggő abszorpciós spektrumai és az amplitúdók szögfüggései.

nem változik.

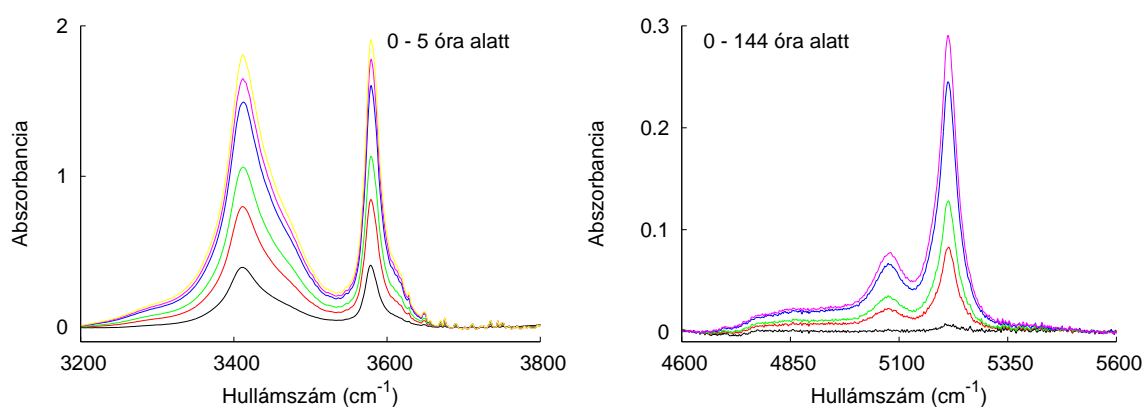
A vízmolekula szimmetrikus és aszimmetrikus rezgéseinek dipólmomentum változása egymásra merőleges, így lehetőség nyílik a szerkezetben elfoglalt helyének pontosabb meghatározására. A szimmetrikus módus dipólmomentumának változása a vízmolekula szimmetriatengelyének irányába esik, míg aszimmetrikus esetben a változás erre merőleges, de a vízmolekula síkjában van. Mivel $\chi_{sz} \approx 86^\circ$ nagyon közel esik a 90° -hoz, ezért a vízmolekula szimmetriatengelyét merőlegesnek vehetjük a c tengelyre. Gondolatban a szimmetriatengely körül olyan szögben kell elforgatni a vízmolekulát, hogy annak síkja a c tengellyel 41° -os szöget zárjon be. Olyan helyet kell keresni a kristályrácsban, ahová a beépült vízmolekula az előbbi geometriában helyezkedhet el. A kristályrács lehetséges hibahelyei a bór-oxigén gyűrűk által létrehozott csatornáknak lévő kationok vakanciái. Amennyiben a vízmolekula egy Cs iont helyettesít a rácsban, akkor annak két hidrogénje a 5.1 ábrán látható O1 oxigének irányában helyezkedhet el. Hat különböző módon választható ki egy O1-O1 páros. Ezek közül két párosítás által alkotott O1-Cs1-O1 sík a c tengely irányában fekszik, tehát nem megfelelő geometriájú. A másik négy sík azonban $\approx 34^\circ$ -os szöget zár be a szimmetriatengellyel. Ez utóbbi közel esik a $\chi_a \approx 41^\circ$ -os értékhez. Az O1-Cs1-O1 által közrezárt szög 122° , ami csak kicsit tér el vízmolekula 105° -os kötőszögétől. A Cs-ot helyettesítő oxigén és az O1 ion közötti 3.15 \AA távolság gyenge hidrogén kötést eredményez, ezért aránylag magas az OH rezgési frekvencia a más kristályoknál tapasztalt értékekhez képest. A beépült vízmolekula szimmetriatengelye ebben az elhelyezkedésben merőleges a c tengelyre, ami szintén megfelel a polarizációs méréseknek. A helyéről kiszorított Cs ion könnyen beépülhet a szerkezetben lévő üregekbe, csatornába.

Összefoglalva a polarizációfüggő infravörös abszorpciós méréseket: A vízmolekula síkja $\approx 41^\circ$ -os, a szimmetriatengelye $\approx 90^\circ$ -os szöget zár be a kristálytani c tengellyel. Cs vakanc-

ciák feltételezésével az azt körülvevő legközelebbi O szomszédok elhelyezkedéséből arra következtettem, hogy a vízmolekulák ezekre hibahelyekre épülnek be.

5.2.4. A víz beépülésének kinetikája

A víz roncsoló hatásának vizsgálatához három (001)-es orientációjú, 1 mm vastag mintát hagytam szabad levegőn 1 héten keresztül. A szobában a páratartalom átlagosan 70% volt 5%-os napi ingadozással. A beépült vízmennyiséget az infravörös abszorpciós spektrum mérésével követtem nyomon (5.7 ábra bal oldala). A kristályban lévő víz már 5 óra alatt elérte

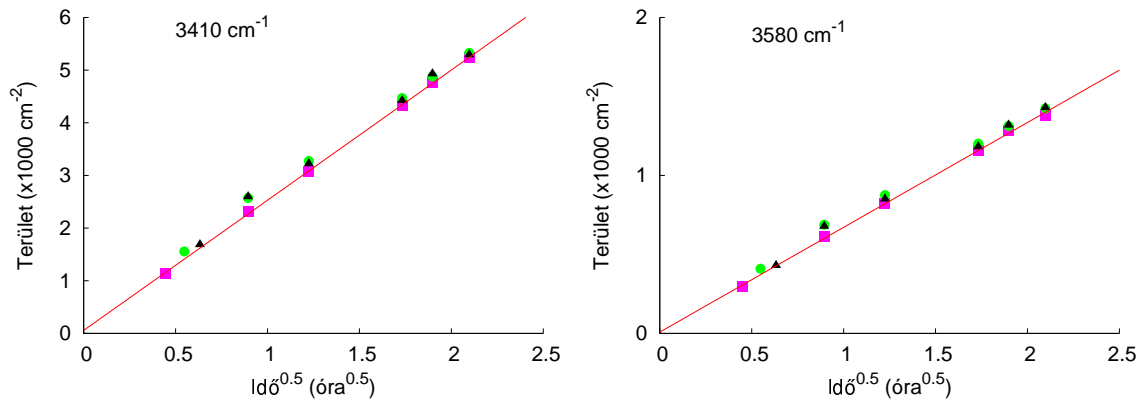


5.7. ábra. A víz rezgéseinek abszorpciós sávjai illetve a kombinációs sávok változása a levegőn eltöltött idő függvényében.

azt a mennyiséget, amelynél a szimmetrikus és az aszimmetrikus rezgésekhez tartozó abszorpciós sávok a műszer mérési határáig nőttek. Ekkora vízmennyiségnél azonban már jól mérhetők a hajlítási módus és a nyújtási módusok kombinációs sávjai. A kombinációs sávok alatti terület, hasonlóan a tiszta rezgési sávokhoz, arányos a kristályban lévő víz koncentrációjával [30]. Az első 5 óra alatt végzett méréseknél meghatároztam a 3413 cm⁻¹-es és a 3581 cm⁻¹-es sáv alatti területeket. A kapott értékeket ábrázoltam az idő négyzetgyökének függvényében (5.8 ábra). Az ábrán lineáris kapcsolat látszik a mennyiségek között, ami azt mutatja, hogy rövid időkre diffúziós folyamatok játszódnak le a kristályban. Az első 5 óra után végzett mérések esetén az 5080 cm⁻¹ és az 5213 cm⁻¹ hullámszámnál lévő területeket határoztam meg és a kapott értékeket ebben az esetben is az idő négyzetgyökének függvényében ábrázoltam (5.9 ábra). Az ábrán látható összefüggés lényegesen eltér a diffúziós egyenestől. A meghatározott területek illesztési és mérési relatív hibáját 10 %-ra becsültem.

Tisztán diffúziós folyamatot feltételezve a víz kristályba történő beépülésére, a víz mennyiségét a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (5.1)$$



5.8. ábra. A szimmetrikus és aszimmetrikus rezgések sávjainak az amplitúdója az idő függvényében és az időfüggésre illesztett egyenes. A három jel a három mintát jelenti.

egyenletből határoztam meg, ahol D a diffúziós állandót és t az időt jelöli. A megoldás során feltételeztem, hogy a kristály vastagsága végtelen, kezdetben a kristályban nem volt víz és a levegő páratartalma állandó c_0 érték. Ekkor a kristályba belépő víz koncentrációja az idő és hely függvényében a:

$$c_v(x, t) = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right)$$

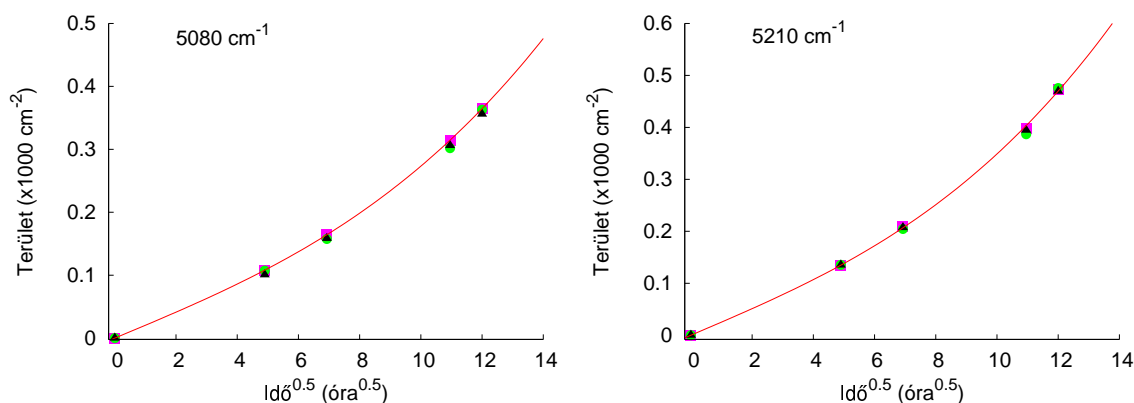
$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

alakban adható meg [29]. Meghatároztam a felületen belépő víz áramsűrűségét, amelyből adott ideig számított integrállal és a minta vastagságával (d) való osztás után megkaptam a kristályban lévő víz koncentrációját:

$$j(x=0, t) = -D \frac{dc}{dx} = \frac{c_0 \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}}$$

$$c_v(t) = \frac{1}{d} \int_0^t j(x=0, t) dt = \frac{2c_0 \sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi} d} \quad (5.2)$$

A mért abszorpciós sávok alatti területek arányosak a koncentrációval, ezért $T_{abs} = a\sqrt{t}$ alakban függnek az időtől, ahol a egy konstans. Rövid időkre, azaz kis koncentrációkra a 5.8 grafikonon látható illesztett egyenesek a feltételezést megerősítik. A minta véges térfogata miatt a diffúziós elméletből az következne, hogy a kezdeti lineáris szakasz után a telítődéshez közeledve a beépülés sebessége lassul. Hosszabb idő eltelte után azonban a vízmolekulák beépülésének felgyorsulását tapasztaltam, a kapott eltérést nem magyarázhatom a diffúziós modell kezdeti közelítésének hibájával, hanem valami új effektust, illetve új tagot kell figyelembe venni az egyenletben.



5.9. ábra. A kombinációs sávok amplitúdója az idő függvényében. A három jel a három mintát jelenti.

Azt feltételeztem, hogy a víz és a kristály között lejátszódó reakciók során egyes vízmolekulák rögzítődnek a rácsban és ennek megfelelően a diffúziós egyenletet egy nyelő taggal egészítettem ki

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \gamma c.$$

Az egyenletben szereplő c koncentráció a diffúziós folyamatban részt vevő vízmolekulákra vonatkozik, D a diffúziós állandó, γ pedig a diffúziós folyamatból való kilépés sebességére jellemző állandó. Az infravörös abszorpciós mérések során azonban az összes, azaz a kristályban lévő rögzített molekulák is szerepet játszanak. Felvetődik a kérdés, hogy miben különbözik a kristályban lévő diffúzióban részt vevő és a rögzített vízmolekula? Tapasztalati tény, hogy a kristály felületén a víz beépül a CsLiB₆O₁₀-ba [23]. A képződött új anyagok lehetnek az okai a vízmolekulák rögzítődésének. A diffúziós folyamatban a rögzített molekulák már nem tudnak részt venni, azonban az infravörös spektrumban látszanak. Mindezt alátámasztja, hogy az abszorpciós sávoknak jól mérhető polarizációfüggése van, tehát minden molekula orientált. Ennek figyelembevételével meghatároztam az abszorpcióban látható vízmolekulák koncentrációját rövid időkre és kis koncentrációkra

$$c_a(t) \approx a\sqrt{t} \left(1 + \frac{2}{3}\gamma t \right).$$

A kifejezés rövid időkre visszaadja a normál diffúziós \sqrt{t} -s függést, hosszabb időkre azonban hozzáadódik egy $t^{3/2}$ -es tag is. Addig jó a közelítés, amíg a $\gamma t < 1$ feltétel teljesül. A mért pontokra illesztett görbékből mindkét sáv esetén $\gamma = 3.4 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1} \pm 4\%$, tehát az utolsó méréseknél ($t=140$ óra) $\gamma t \approx 0.5$, így a közelítés még elfogadható. Ebben az egyszerű modellben a γ paraméter jelentése, hogy óránként a kristályban lévő víz mennyiségének hányad része lép ki a diffúziós folyamatból.

A víz beépülése a CsLiB₆O₁₀ kristályba kezdetben diffúziós folyamat, hosszabb időkre azonban a beépülés sebessége felgyorsul, amit azzal magyaráztam, hogy a víz és a kristály között lejátszódó reakciók során egyes vízmolekulák rögzítődnek a rácsban.

6. fejezet

Adalékolatlan LiNbO₃ kristályok

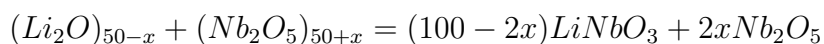
6.1. Irodalmi összefoglaló

6.1.1. Felhasználás, növesztés, hibaszerkezet

A LiNbO₃ kristály kitűnő nemlineáris optikai tulajdonságai miatt széles alkalmazási területtel rendelkezik. A fotorefrakciós effektus segítségével térhologramokat lehet a kristályba rögzíteni [31], azaz holografikus memóriát lehet belőle előállítani [32]. Nagyon jó hatásfokkal használható második felharmonikus keltésére is.

LiNbO₃ kristályt először Czochralski módszerrel növesztettek [33] és az így előállított kongruens mintákat használták fel kísérleti és alkalmazási célokra. A kristályt alkotó ionok aránya az ilyen összetételnél azonban nem egyezik meg az ideális LiNbO₃ képletben szereplő arányokkal, hanem a két kation aránya Li/Nb \approx 0.946. K₂O tartalmú olvadékból történő növesztéssel már sikerült sztöchiometrikus, azaz Li/Nb \approx 1.0 arányú kristályt is előállítani [34]. A kristály számos fizikai tulajdonsága a Li/Nb arány és a neki megfelelő hibaszerkezet függvénye, ezért fontos ezek részletes vizsgálata.

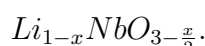
A kristályban lévő ionok sztöchiometrikustól eltérő arányát három különböző modellel magyarázták [35]. A kristály különböző összetételét a következő általános egyenlettel lehet értelmezni:



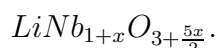
ahol $2x$ a kristályban lévő Nb₂O₅ felesleget jelenti. A többlet nióbbiumok miatt a kristály tartalmaz rácsközi ionokat és/vagy hiányhelyeket. Attól függően, hogy a három ionalrác közül melyiket vesszük teljesen kitöltöttnek, három különböző modellt lehet felállítani.

Nb alrác: Ebben az esetben a többlet Nb₂O₅-t úgy magyarázhatjuk, hogy Li és O vakanciák vannak jelen a kristályban. Ekkor az összegképlet a következő módon alakul, figye-

lembe véve a töltéskompensációt is



Li alrács: Ebben az esetben a többletnióbiumok rácsközi helyeket foglalnak el. A töltésszemlegességhez szükséges oxigénionokat is rácsközi helyekre tételezzük fel, bár az oxigén alrács szoros illeszkedése miatt nincs hely számukra. Az összegképlet ebben az esetben,



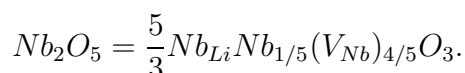
O alrács: Ebben az esetben a többletnióbiumok Li helyekre épülnek be, míg a töltéskompensáció további Li vakanciákkal történik. Az összegképlet ekkor



Meg kell még említeni, hogy a kristály mindig tartalmaz bizonyos mennyiségű szennyező ionokat (pl. átmeneti fém kationok vagy OH⁻ anionok stb.), de ezek mennyisége általában 10⁻⁴–10⁻² mol% nagyságrendbe esik, ami lényegesen kevesebb, mint az 1–5 mol% lítium hiány, illetve nióbbium többlet. A töltéskompensálásban ezek szerepe adalékolatlan kristályban ezért elhanyagolható.

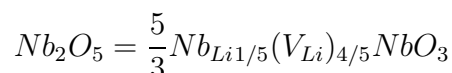
Sűrűségmérésekből arra a következtetésre jutottak, hogy a három modell közül a harmadik eset felel meg a valóságnak, tehát oxigén vakanciák és rácsközi oxigének jelenléte a kristályban nem valószínű [38]. Azonban a pontos hibaszerkezet nem egyértelmű, ugyanis további két eset lehetséges.

Nb vakancia modell: Ebben az esetben a többlet nióbbium a következő formula szerint épül be a kristályba:



A többlet Nb ionok 5/6 része Li helyeket foglal el a kristályszerkezetben, a maradék rész pedig Nb helyekre épül be. A töltéskompensáció Nb vakanciák létrejöttével történik, amiket V_{Nb}-vel jelöltem. A kristály összegképletét ebben az esetben szokás [Li_{1-5x}Nb_{5x}]Nb_{1-4x}O₃ alakban megadni. Ezt az elméletet alátámasztották NMR [36] és röntgendiffrakciós mérések [37] is.

Li vakancia modell: Ebben az esetben [39] a nióbbium többlet beépülését a



egyenlettel fejezhetjük ki. Ebben a hibaszerkezetben az extra nióbbiumok 1/6 része Li helyekre épül be Nb_{Li}-t alkotva. A töltésszemlegességet a Li vakanciák jelenléte biztosítja (V_{Li}), melyek száma négyszerese a Nb_{Li} ionoknak. A Nb⁵⁺ ionok alrácса ebben a modellben teljesen betöltött. Ezt az elméletet támasztják alá újabb röntgen- és neutroindiffrakciós [40, 41], NMR [42] és Raman-szórás [43] mérések. Az újabb elméleti eredmények

azt mutatják, hogy Nb vakanciák jelenléte a LiNbO₃ kristályrácsban energetikailag kedvezőtlen [44], ami szintén ezt a modellt támasztja alá. Az összegképlet ebben az esetben a [Li_{1-5x}Nb_x]NbO₃ alakot ölti.

6.1.2. Kristályszerkezet

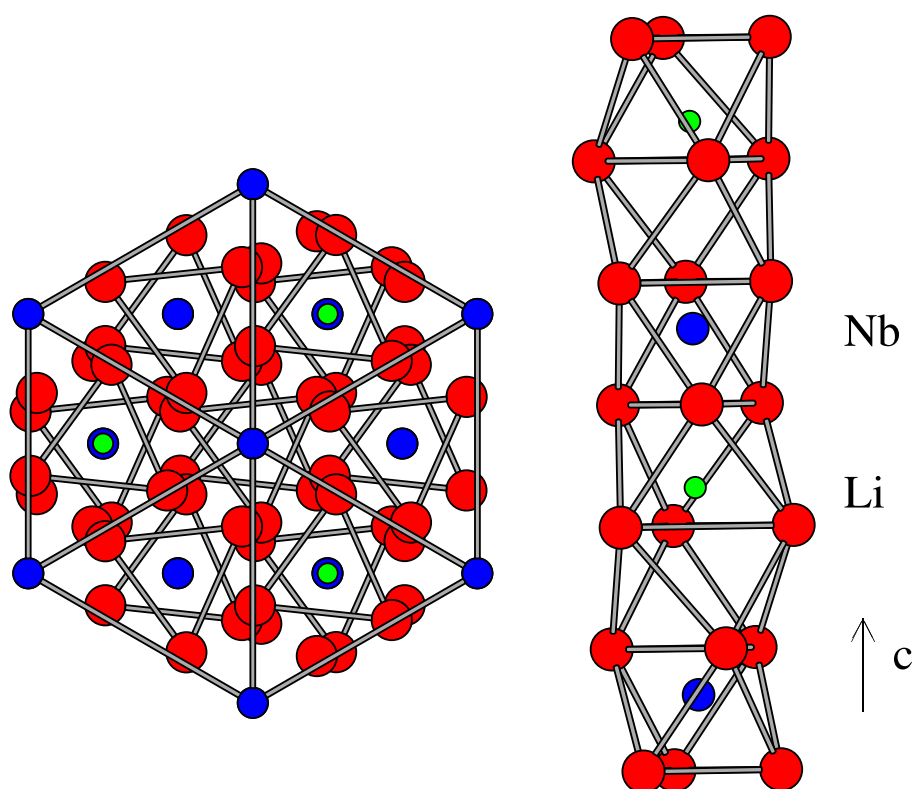
A LiNbO₃ kristály a tágabb értelemben vett perovszkit-típusú ABO₃ kettős-oxidok családjába tartozik [50]. A szerkezet pontos meghatározását egykristály és polikristály mintákon röntgen- és neutrondiffrakciós módszerrel végezték [51–53].

Szobahőmérsékleten a LiNbO₃ kristály ferroelektromos és piezoelektromos tulajdonságokat mutat. Ebben a fázisban a kristályrács 3m pontcsoporttal és R3c tércsoporttal rendelkezik. Trigonális rendszerben gyakran használnak hexagonális koordináta rendszert a kristály szerkezetének jellemzésére. A hexagonális elemi cella rácsállandói kongruens összetétel esetén $a_h=5.15052 \text{ \AA}$ és $c_h=13.86496 \text{ \AA}$, míg sztöchiometrikus esetben $a_h=5.14739 \text{ \AA}$ és $c_h=13.85614 \text{ \AA}$. A háromfogású tengely irányából (c tengely) nézve a rácsot az egy síkban lévő ionok által alkotott szabályos háromszögeket figyelhetünk meg (6.1 ábra bal oldala). A kristályt felépítő oxigénionok a c tengelyre merőleges síkokban helyezkednek el. Az oxigénionok a c irányban egymással a szabályos háromszögű oldallapjaikban érintkező, kissé torzított oktaédereket alkotnak. Az egymást követő oktaéderekben felváltva Nb⁵⁺, Li⁺ és egy üres rácshely található. Ez a váltakozó szerkezet a 6.1 ábra jobb oldalán látható. Egy oxigénsíkban három különböző O–O távolság található. A leghosszabb, 3.359 Å oldalú szabályos háromszög felett egy Li⁺ ion, a 2.87 Å-ös alatt egy Nb⁵⁺ ion, míg a 2.733 Å-ös háromszög alatt egy Li⁺, felette egy Nb⁵⁺ ion helyezkedik el.

Az 1100–1200 °C-nál bekövetkező ferroelektromos-paraelektromos fázisátalakulás fölött a LiNbO₃ kristály tércsoportja R $\bar{3}c$, pontcsoportja $\bar{3}m$. A paraelektromos fázisban a Li⁺ ionok a c -re merőleges oxigénsíkokban, a Nb⁵⁺ ionok az őket körülvevő oktaéder középpontjában helyezkednek el.

6.1.3. OH⁻ ionok adalékolatlan LiNbO₃-ban

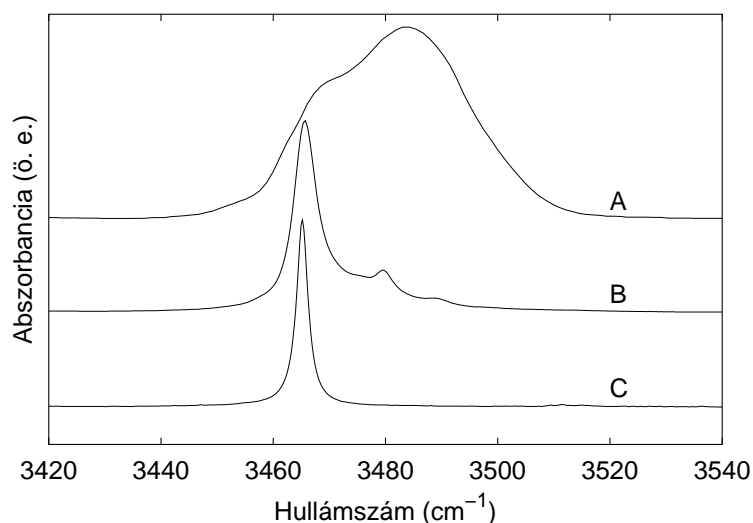
A levegőn növesztett LiNbO₃ kristályok mindig tartalmaznak bizonyos mennyiségű OH⁻ szennyezőt. Az adalékolatlan LiNbO₃ kristályba beépült OH⁻ ionok jellegzetes infravörös abszorpciós spektrumát $\approx 3485 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál találjuk [54]. Azt, hogy a sávok ténylegesen OH rezgésekhez tartoznak, abból tudjuk, hogy száraz környezetben történő 1000 °C-os hőkezelés során eltűnnek, majd vízgőzös kezelés után újra megjelennek a spektrumban. A megfigyelések azt mutatták, hogy a sávok az OH⁻ ionok nyújtási rezgéséhez rendelhetők hozzá [55]. A sávok polarizációfüggéséből azt állapították meg, hogy az OH⁻ ionok az oxigénionok síkjában helyezkednek el [54], azaz merőlegesen állnak a kristálytani c tengelyre.



6.1. ábra. A LiNbO_3 kristály szerkezete, a bal oldalon a kristálytani c tengely irányából, a jobb oldalon arra merőleges irányból ábrázolva (piros: O, kék: Nb, zöld: Li).

A protonok a kristály O^{2-} anionjaival alkotják az OH^- hidroxidiont, melynek irányítottságát az egy síkban lévő szomszédos oxigének határozzák meg [54].

Az OH^- ionok infravörös abszorpciós spektruma erősen változik a kristály összetételének függvényében. A spektrum alakjának változása az őt alkotó különböző sávkomponensek változásaira vezethető vissza. Különböző összetételű LiNbO_3 kristályok infravörös abszorpciós spektrumának összehasonlításából a következő eredményeket kapták [34](6.2. ábra). Kongruens minta infravörös abszorpciós spektrumában („A” görbe, $\text{Li/Nb}=0.946$) a komponensek 20 cm^{-1} -es félértékszélességgel rendelkeznek, erősen átfednek és így a spektrum sávokra történő felbontása nem egyértelmű. Sztöchiometrikus kristály esetén („C” görbe, $\text{Li/Nb}=1$) csupán egy éles sávot találunk. Az egyetlen sáv megmaradása azt mutatja, hogy a hozzá tartozó OH^- ion környezete az ideális kristályra jellemző, míg a többi esetben a környezeteket a hibahelyek határozzák meg. Majdnem sztöchiometrikus esetben („B” görbe, $\text{Li/Nb}=0.99$) már elég kevés hibahely van a rácsban ahhoz, hogy a sávok ne fedjék át egymást, azonban még elegendő ahhoz, hogy az összes sáv jelen legyen. Ez az eset optimális a spektrum komponenseinek meghatározására. A [56] cikkben a sávok alakját Lorentz és Gauss függvények szorzatával közelítették, a teljes spektrumra pedig 3, 4 vagy 5 sávot



6.2. ábra. Különböző összetételű minták abszorpciós sávjai [34].

illesztettek. Majdnem sztöchiometrikus kristály esetén három sáv még nem adta vissza kielégítően a mért görbét, öt sáv pedig nem javította tovább lényegesen a négy sávra történt illesztés eredményét. Az illesztésből arra következtettek, hogy lényegében 4 fő sávra bomlik fel a spektrum, tehát a kristályban négyfajta különböző helyre épülnek be az oxigénionok síkjában a protonok. A négy sávkomponens a 3466, 3470, 3481 és 3490 cm⁻¹ hullámszámoknál található. Sztöchiometrikus kristály esetén a legkisebb energiájú sáv marad meg, míg kongruens kristálynál ez a sáv rendelkezik a legkisebb területtel. Figyelembe véve, hogy az eddigi eredmények azt mutatják, hogy a nem sztöchiometrikus kristályban feltehetően Li vakanciák, Li helyen lévő nióbbiumok vannak jelen, azt feltételezik, hogy a három nagyobb energiájú sáv olyan OH⁻ iontól származik, melynek közelében ilyen hibahelyek, vagy azok valamilyen kombinációja található.

6.1.4. Hologramok termikus rögzítése

Hologram beírásakor lézerfény segítségével interferencia rácsot vetítünk a kristályra. Az interferenciakép hatására a fotoérzékeny töltéshordozók átrendeződnek. A töltések inhomogén eloszlása elektromos teret indukál a kristályban és a Pockels effektus hatására törésmutató változás jön létre. Kiolvasáskor a törésmutatórácsot egy lézernyalábbal megvilágítjuk, és interferencia révén visszkapjuk a beíró nyaláb képét. Azonban a kiolvasáshoz használt lézernyaláb az elektronok gerjesztése miatt a hologramot törölheti. Ennek megelőzésére és stabil kép létrehozására felmelegítjük a kristályt 100-140 °C-ra [45]. Ezen a hőmérsékleten bizonyos szennyező ionok mozgékonyasága a kristályban nagyságrendekkel megnő. A moz-

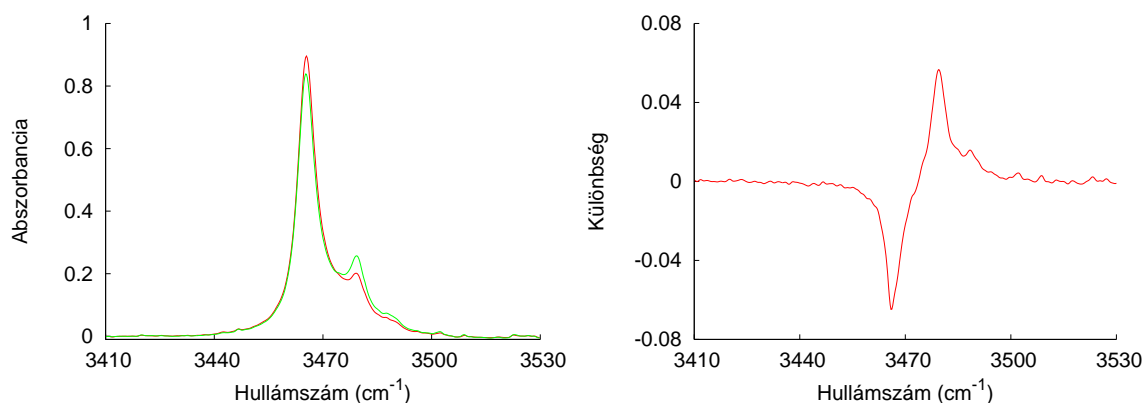
gékony ionok olyan eloszlást hoznak létre, amely kompenzálja az elektronok által felépített elektromos teret. Az elektromos tér semlegesítődése miatt a hologram eltűnik. Visszahűtve a kristályt szobahőmérsékletre az ionok mozgékonyasága lecsökken, s így azok az új helyükön maradnak. Homogén fénnel megvilágítva ekkor a kristályt, a fotoérzékeny töltéshordozók homogén eloszlásúak lesznek és elektromos terük megszűnik, azonban a szennyező ionok „ellentere” megmarad. A szennyező ionok ellentere újra létrehozza a hologramot, ami már nem törlődik kiolvasáskor. Az új rács élettartamát az ionok diffúziója, mozgékonyasága határozza meg, így szobahőmérsékleten akár évekig is megmaradhat a kristályban.

A hologramok fixálásában szerepet játszó ionok azonosítására a beírt hologram törlődését vizsgálták adott hőmérsékleteken. A törlődésre jellemző időállandókból, az Arrhenius összefüggést felhasználva, megkapták a termikusan gerjesztett ionok aktivációs energiáját. Kongruens, majdnem sztöchiometrikus és Mn-nal adalékolt mintákon végzett kísérletek eredményei mind azt mutatták, hogy az aktivációs energiák az $E_a = 1.08 \pm 0.03 \text{ eV}$ tartományba esnek [S6, 46]. Vezetőképesség és további hologram törlődési mérésekből hasonló energiaértékeket kaptak [47]. A kísérletekből azt is megállapították, hogy a vezetőképesség egyenesen arányos a kristályban található OH⁻ ionok mennyiségével [4, 48, 49], ami azt mutatja, hogy ebben a hőmérséklet tartományban a hidroxidionokról leszakadó mozgékony protonok felelősek a vezetőképességért.

6.2. Saját eredmények [S5, S6]

6.2.1. Az OH⁻ ionok időfüggő abszorpciómérése

(001) orientációjú LiNbO₃ kristály infravörös abszorpciós spektruma az OH⁻ nyújtási rezgésének tartományában egy adott hőmérsékleten (például szobahőmérsékleten egy magasabb hőmérsékletű hőkezelés után) időben változik. A változást azzal magyarázhatjuk, hogy a protonok a különböző sávoknak megfelelő hibahelyek között mozognak. A vándorlást termikus aktiválással magyarázhatjuk. Ha felmelegítünk egy mintát valamilyen hőmérsékletre, akkor a protonok eloszlása a különböző hibahelyek között az adott hőmérsékletre jellemző termikus egyensúlyra törekszik. Visszahűtve a kristályt valamilyen alacsonyabb hőmérsékletre a protonok igyekeznek az új egyensúlyi eloszlást létrehozni. 250 °C-ra felmelegített kristályt visszahűtve 60 °C-ra és 80 órán át ezen a hőmérsékleten tartva, az abszorpciós spektrumon az 6.3 ábrán látható változást figyeltem meg. Nagyon fontos tapasztalat, hogy miközben a spektrum alakja változik, az azalatti terület állandó marad. Ez azt jelenti, hogy a kristályból nem távozik, illetve nem lép be hidroxidion ezen a hőmérsékleten. Ebből következik, hogy a spektrum alakjának változása a protonok különböző helyek közötti vándorlása miatt következik be, miközben mennyiségük a kristályban állandó.

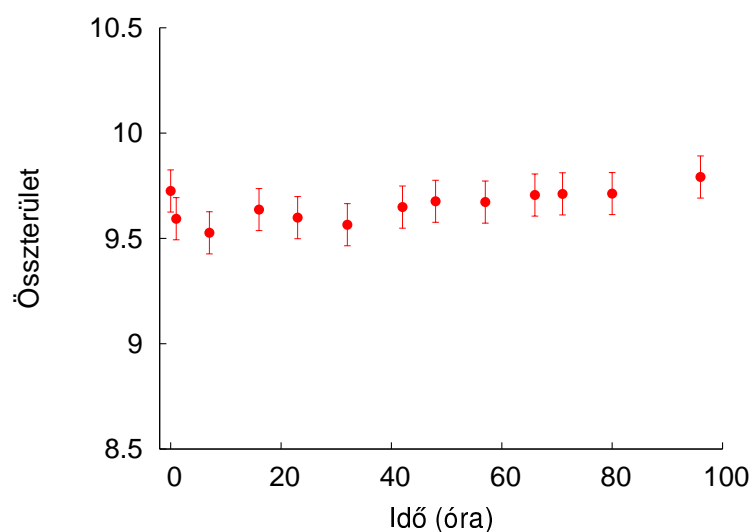


6.3. ábra. 60 °C-on tartott majdnem sztöchiometrikus LiNbO₃ kristály OH spektrumának változása 80 óra alatt.

A protonok termikus viselkedésének szisztematikus vizsgálatához a következő mérés-sorozatot végeztem el. Egy majdnem sztöchiometrikus LiNbO₃ kristályt 1 órán keresztül 250 °C-on tartottam. Ezalatt negyedóránként megmértem az OH⁻ ionok spektrumát és nem tapasztaltam semmi lényeges változást az első méréshez képest. Tehát ezen a hőmérsékleten már negyed óra is elegendő a termikus egyensúly beállításához. Az egy órás előkészítés után lehűtöttem a mintát a megfigyelés hőmérsékletére és ott tartottam annyi ideig, amíg be nem állt a termikus egyensúly. Eközben rendszeres időközönként megmértem a minta abszorpciós spektrumát. 40–120 °C között 10 °C-ként történtek mérések. Első lépésként ellenőriztem, hogy milyen határok között érvényes az a feltevés, hogy a spektrum alatti terület egy adott hőmérsékleten idővel nem változik. A 60 °C-os példánál maradván az összterület változását az 6.4 grafikonon ábrázoltam. Az összterület kiszámításánál először mindegyik spektrumból levontam az alapvonalat a mérés során előforduló eltolódások kiküszöbölésére. Az alapvonal kivonása után a 3410-3530 cm⁻¹-es intervallumban numerikusan integráltam a területet. Az így kapott értékek hibáját az alapvonal és a numerikus módszer hibájának figyelembevételével ±0.1 cm⁻¹-re becsültem. A terület változása az eltelt 96 óra alatt a terület 1%-án belül van. Mivel a protonok száma állandó marad egy adott hőmérsékleten, így a Boltzmann eloszlás segítségével írhatjuk le a termikus egyensúly beállítását. Az egyensúly kialakulásának megértéséhez és a termikus aktivációs energia meghatározásához először sávfelbontáson alapuló módszert, majd később a kémiában is használatos izobesztikus pont módszerét alkalmaztam.

6.2.2. Kiértékelés sávfelbontás módszerével

Ezzel a kiértékelési módszerrel a diplomamunkám során foglalkoztam részletesen, itt megemlítem a főbb lépéseket és a fontosabb eredményeket [57].



6.4. ábra. 60 °C-on tartott majdnem sztöchiometrikus LiNbO₃ kristály OH spektrum alatti területének változása az egyensúly beállásáig.

Majdnem sztöchiometrikus LiNbO₃ kristályban lévő OH⁻ ionok abszorpciós spektrumát 4 Lorentz alakú sávkomponensre bontottam. Mindegyik hőmérsékleten meghatároztam a négy sáv (3466, 3470, 3481 és 3490 cm⁻¹) területét az idő függvényében. A sávok alatti területek változása az adott hibahelyhez rendelhető protonok koncentrációjának változását mutatja. Mivel egy adott hőmérsékleten az OH⁻ spektrum alatti összterület időben állandó, ezért a sávok területének változása a protonok hibahelyek közötti átrendeződésével magyarázható. Termikus gerjesztésű folyamatokat feltételeztem a protonok mozgására, amiből a területek időfüggésére exponenciális függvényeket kaptam. 80 °C alatti hőmérsékleteken azonban több exponenciális folyamat egyidejű jelenlétét figyeltem meg, ami megakadályozta a pontos kiértékelésüket. A 80 °C, illetve annál magasabb hőmérsékletű mérésorozatoknál minden sávra meghatároztam a változást jellemző időállandókat. A kapott időállandókból az Arrhenius egyenlet felhasználásával megkaptam a négyfajta környezetben elhelyezkedő protonok aktivációs energiáit (6.1 táblázat). A kapott értékek széles határok között változ-

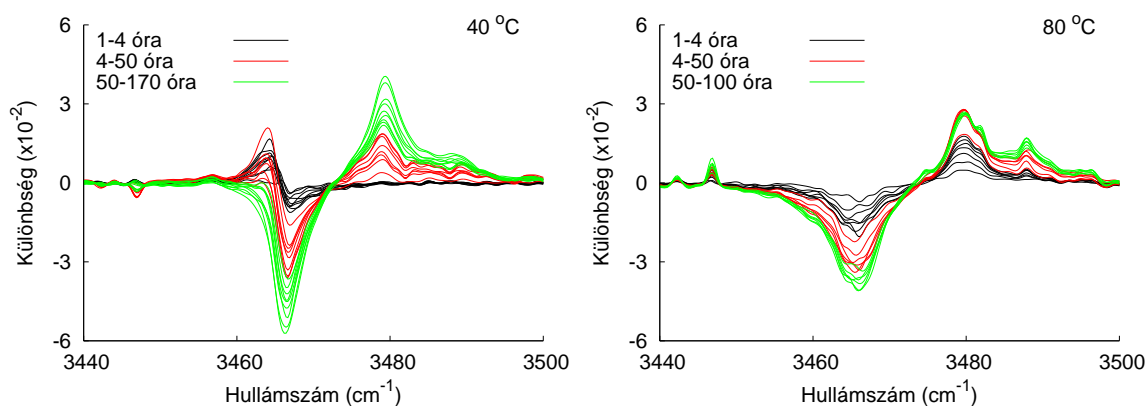
	E _a (eV)	Hiba (eV)
3465 cm ⁻¹	1.34	0.09
3472 cm ⁻¹	0.891	0.12
3479 cm ⁻¹	0.995	0.2
3488 cm ⁻¹	1.04	0.08

6.1. táblázat. A sávok aktivációs energiái.

nak, ezért átlagos aktivációs energiát számoltam, amire $E_a = 1.06 \pm 0.13$ eV-ot kaptam, ami jó egyezést mutat a hologramok termikus rögzítéséből kapott értékkel. Az átlagolásnál pontosabb és következetesebb módszert kerestem, ami egyszerre veszi figyelembe a különböző környezetű protonok átrendeződését. Az új módszerrel megoldást kerestem a 80°C alatti mérések kiértékelésére is.

6.2.3. Kiértékelés „izobesztikus pont” módszerrel

Olyan kinetikai reakciókban, amikor a résztvevő anyagok mennyiségének összege nem változik, a reakciót nyomon követő spektrumban létezik egy időben állandó pont, amit „izobesztikus pont”-nak nevezünk. Ez az OH⁻ ionok abszorpciójánál azt jelenti, hogy van egy olyan pont, amin az összes spektrum keresztülhalad. Ennek a pontnak a segítségével a spektrumok egyértelműen felbonthatók két olyan részre, melyek alatti területet megfeleltethetünk egy stabil és egy metastabil állapotban lévő komponens mennyiségének. Jelen esetben a protonok a kezdeti állapottól függően ezen két állapot között vándorolnak. Ha alacsony hőmérsékletről egy magasabb hőmérsékletre melegítjük a mintát, akkor az átrendeződés a stabil állapotból a metastabil állapot felé történik, ellenkező esetben a másik irányban. Kísérleteim során magas hőmérsékleten beálló egyensúly után hűtöttem le a kristályt a mérés hőmérsékletére, ezért a metastabil állapotból térnek vissza a protonok az alacsonyabb energiájú stabil helyzetbe. Az izobesztikus pont megkereséséhez egy adott hőmérsékleten az időben először mért spektrumot levontam a későbbi spektrumokból. Ebben az ábrázolásban az izobesztikus pontok úgy jelennek meg, hogy a különbségi spektrumok azon a ponton metszik az x tengelyt. A 40 °C-os és 80 °C-os mérésorozatokról készült kiértékelések az 6.5. ábrán láthatók. A különbségi spektrumokon egyértelműen meghatározható az állandó izobesztikus



6.5. ábra. A 40 és 80 °C-os mérésekből képzett különbségi spektrumok.

pont 3472 cm⁻¹ hullámszámnál. A 40 °C-os mérésorozatban felfedezhető egy kezdetben állandónak tűnő pont is 3465 cm⁻¹-nél, ami azonban hosszabb időknél eltűnik. Magasabb

hőmérsékleteken nem találtam ehhez hasonló kezdeti pontot. Az izobesztikus pont létezése alátámasztja azt a feltevést, hogy elsődrendű kinetikus folyamatok játszódnak le a protonok mozgása során. A 3472 cm⁻¹-es pont segítségével a spektrumokat két részre osztottam. Az idő haladtával az ennél kisebb hullámszámnak megfelelő helyekről a protonok átvándoroltak a nagyobb hullámszámú résznek megfelelő helyekre. Mivel a kísérletek előtt 1 órán át a mérési hőmérsékletnél magasabb értéken (250 °C-on) tartottam a mintát, ezért a kisebb hullámszámnak megfelelő helyek a metastabil, azaz nagyobb energiájú helyek, míg a nagyobb hullámszámúak a stabil, azaz alacsonyabb energiájúak. A 6.2. ábrán látható, hogy a sztöchiometrikus esetben jelen lévő egyetlen sáv 3465 cm⁻¹-nél van, ami az izobesztikus pontnál alacsonyabb hullámszám. Kongruens esetben a spektrum fő sávja 3485 cm⁻¹-nél található, ami az izobesztikus pontnál magasabb frekvencia. Ebből következik, hogy a proton sztöchiometrikus kristályban elfoglalt helye magasabb energiájú, mint a kongruens mintákban megjelenő sávoknak megfelelő pozíciók energiája.

Minden mérési hőmérsékleten meghatároztam az izobesztikus pontot, majd ennek segítségével a spektrumokat két fő részre osztottam. A bal és jobb oldali részek területét numerikus integrálás segítségével határoztam meg. A területeket az idő függvényében ábrázoltam, a 40, 80 és 110 °C-os méréssorozatokra kapott görbék az 6.6. ábrán láthatóak. A numerikus számolt területek hibáit 0.05 cm⁻¹-re becsültem. 40 °C-os esetben a kezdeti pont nem befolyásolja a kapott területeket, mert teljes egészében a metastabil helyekre jellemző hullámszámtartományba esik, így járulékként 0-t ad a területhez.

A termikus gerjesztésű folyamatok jellemzésére bevezettem a kongruens (τ_k) és sztöchiometrikus (τ_s) helyekhez tartozó időállandókat, ezek segítségével a protonok mennyisége a következő egyenletekkel írható le:

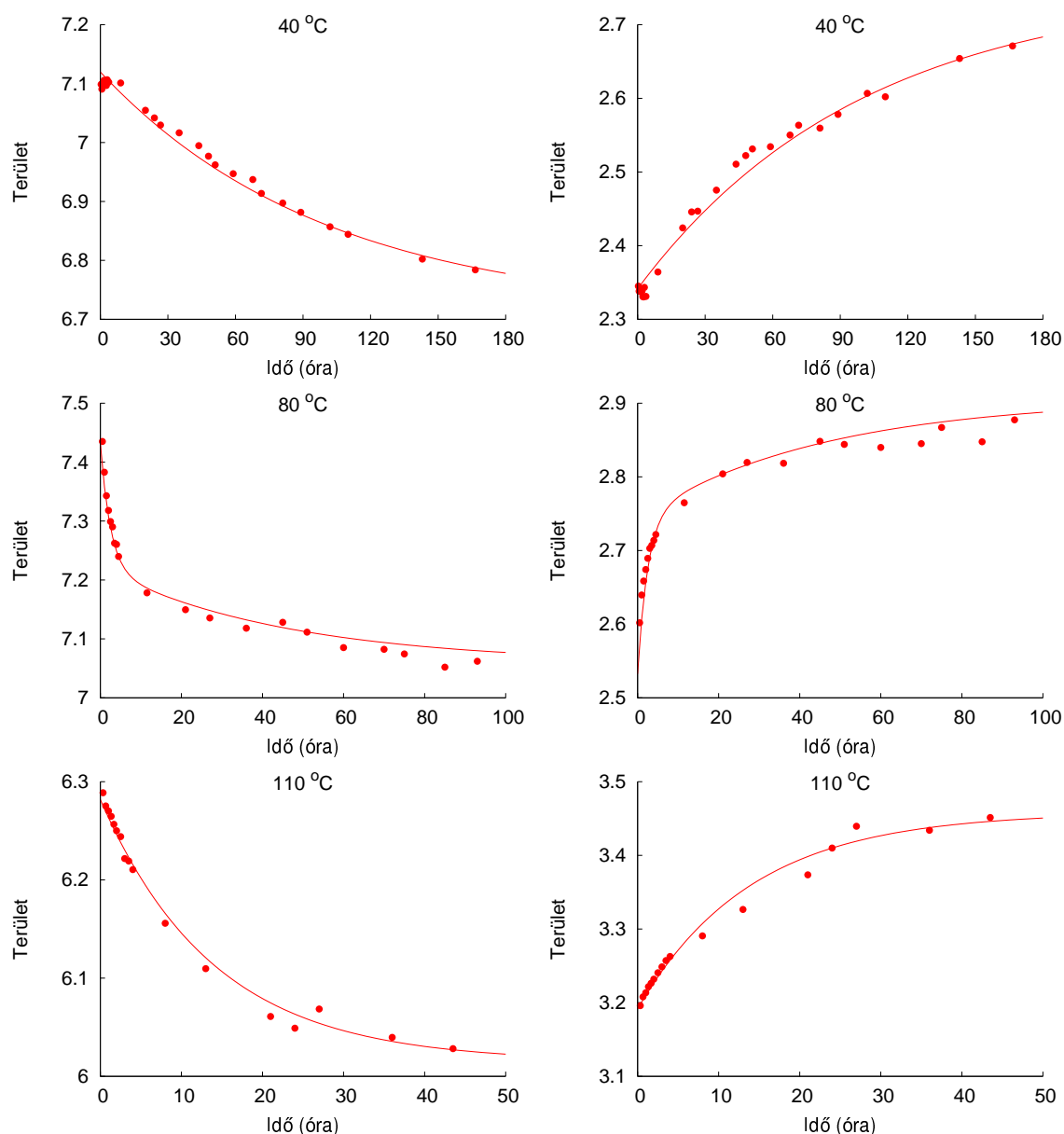
$$\begin{aligned}\frac{dn_s}{dt} &= -\frac{n_s}{\tau_s} + \frac{n_k}{\tau_k} \\ \frac{dn_k}{dt} &= -\frac{n_k}{\tau_k} + \frac{n_s}{\tau_s} \\ N &= n_s + n_k\end{aligned}$$

Az első két egyenlet fejezi ki a két hely közötti átrendeződést, ahol n_s a sztöchiometrikus és n_k a kongruens helyeken lévő protonok száma, a harmadik egyenlet pedig a protonok összmennyiségének állandóságát biztosítja. Az egyenleteket megoldva exponenciális függvényeket kaptam:

$$n_s = Ae^{-\frac{t}{\tau}} + N \frac{\tau_s}{\tau_s + \tau_k} \quad (6.1)$$

$$n_k = -Ae^{-\frac{t}{\tau}} + N \frac{\tau_k}{\tau_s + \tau_k} \quad (6.2)$$

$$\tau = \frac{\tau_s \tau_k}{\tau_s + \tau_k},$$



6.6. ábra. A 40, 80 és 110 °C-os méréssorozatban a metastabil és stabil helyek időfüggése.

ahol A egy konstans, amit a kezdeti feltétel határoz meg.

Az időfejlődésekre exponenciális függvényeket illesztettem, hogy minden mérési hőmérsékletre megkapjam a folyamatokat jellemző időállandókat. Az egyenletekből következik, hogy a stabil és metastabil helyek változásának időállandója ugyanakkora az összterület állandósága miatt, ezért egyszerre illesztettem egy közös időállandóval a két terület időfüggésére. A kapott értékeket az 6.2 táblázatban foglaltam össze. A 80 °C-os mérés során csak két exponenciális összegével tudtam megfelelő pontossággal illeszteni a mérési adatokra, ezért abban a sorban két időállandó szerepel. Az időállandók értékeit az „Arrhenius” elmélet se-

Hőmérséklet	Időállandó	$\frac{T_S}{T_K}$
40 °C	99.9 óra	-
50 °C	47.7 óra	-
60 °C	21.0 óra	-
70 °C	10.1 óra	-
80 °C	6.8 óra	-
	133 óra	2.3
90 °C	79.2 óra	2.0
100 °C	25.9 óra	1.9
110 °C	14.0 óra	1.76
120 °C	4.7 óra	1.96

6.2. táblázat. A stabil és metastabil helyeknek megfelelő OH⁻ sávok területeinek időfüggésére illesztett exponenciálisok adatai. $\frac{T_S}{T_K}$ az adott hőmérsékleten hosszú idő alatt beálló egyensúlyban a sztöchiometrikus és a kongruens helyek sávterületeinek aránya, amit az illesztésből határoztam meg.

gítségével vizsgáltam, amely elmélet alkalmas a termikus gerjesztésű kinetikai folyamatok leírására. Az Arrhenius egyenlet szerint az időállandók:

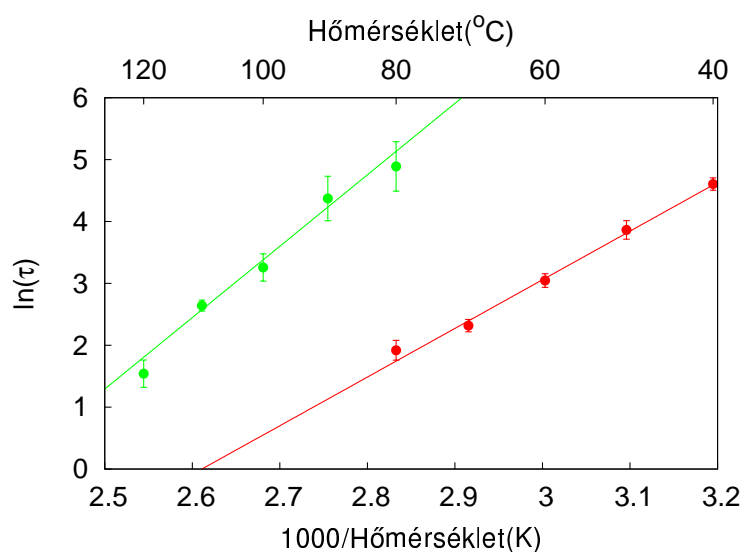
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\varepsilon}{kT}}$$

alakban függenek a hőmérséklettől. A kifejezésben szereplő ε a termikusan gerjesztett részecskék aktivációs energiáját jelenti a szabad állapothoz képest, τ_0 pedig egy állandó. Az időállandók logaritmusát ábrázoltam a hőmérséklet reciprokanak függvényében (6.7. ábra). A mérési pontok két fő részre oszthatók, melyek két különböző egyenest alkotnak. A két tartomány határa 80 °C-nál található. A két különböző tartományra két különböző egyenest illesztettem, melyek meredeksége (m) az ábrázolás módjából adódóan a következő összefüggésben áll az aktivációs energiával:

$$\varepsilon[eV] = \frac{1000 \cdot k \cdot m}{e} \quad (6.3)$$

ahol e az elektron töltése. 80 °C-nál alacsonyabb hőmérsékletű méréseknél az egyenes meredekségéből az aktivációs energiára $\varepsilon = 0.67 \pm 0.03$ eV-t, 80 °C-nál magasabb hőmérsékletű méréseknél $\varepsilon = 1.01 \pm 0.15$ eV-t kaptam.

Vezetőképesség méréseknél szintén figyeltek arra, hogy 80 °C-nál megváltozik az elektromos vezetés jellege [58]. Ezen hőmérséklet alatt a vezetőképességet polaronok vagy Li⁺ ionok okozhatják. A termikus aktivációs energiára polaronok esetén 0.1-0.49 eV, Li⁺ ionok esetén c tengelyre merőleges irányban 0.5 eV, párhuzamos irányban 0.7 eV értéket kaptak. 80 °C felett azonban már azt tapasztalták, hogy a vezetőképesség erősen függ



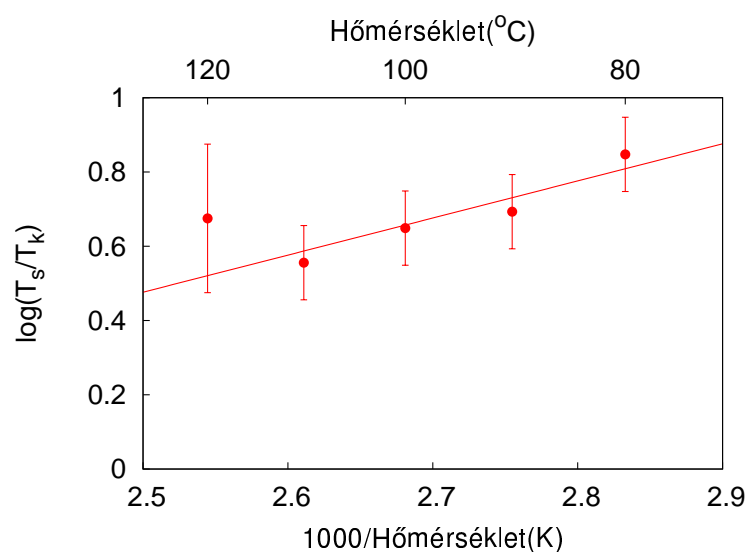
6.7. ábra. Az időállandók hőmérsékletfüggése.

a kristály OH⁻ tartalmától, amiből arra következtettek, hogy a protonok mozgékonyága okozza a vezetőképességet. A protonok termikus aktivációs energiájára 1.1–1.3 eV közötti értékeket kaptak. A mérések szórását az eltérő sztöchiometriával, illetve a különböző adalékok hatásával magyarázták. A hologramok termikus rögzítéséből meghatározott aktivációs energia 1.10±0.03 eV. A 80 °C-nál alacsonyabb hőmérsékletű mérésekre kapott 0.67 eV energiaérték azt mutatja, hogy ekkor a Li⁺ ionok mozgékonyága a fő oka a spektrumalak változásának. A Li ionok átrendeződése során az OH⁻ ionok környezete megváltozik, így az OH⁻ sávok arányai is. A 80 °C-nál magasabb hőmérsékletű mérésekre meghatározott energia hibahatáron belül megegyezik a hologramok termikus rögzítéséből kapott aktivációs energiával, ami alátámasztja azt a feltevést, hogy a fixálás folyamatában a hőmérséklet növelésével mozgékonyá váló protonok játszanak lényeges szerepet.

A termikus egyensúly beállásakor az 6.1 és 6.2 egyenletekben szereplő exponenciális tag nullát ad, így csak az időben állandó rész marad meg. Az állandó részek arányát képezve egy adott T hőmérséklet esetén:

$$\frac{T_s}{T_k} = \frac{n_s}{n_k} = \frac{\tau_s}{\tau_k} = A e^{\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_k}{kT}},$$

tehát a sztöchiometrikus és a kongruens helyek közötti proton megoszlás a két helynek megfelelő aktivációs energiák különbségétől függ. Vigyázni kell azonban arra, hogy a 80 °C alatti hőmérsékleten nem a protonok a termikusan gerjesztett részecskék, így csak a 80 °C feletti hőmérsékletekre igaz a fenti állítás. A területek időfüggéseire illesztett exponenciálisok segítségével megbecsültem a termikus egyensúly beállásakor létrejövő területarányokat (6.2 táblázat). Az arányok logaritmusát ábrázoltam a hőmérséklet reciprokának függvényében (6.8. ábra). A pontok abszolút hibái a hibaterjedés szabályai és az exponenciális illesztés-



6.8. ábra. Az energiakülönbség meghatározása.

kor kapott hibaértékből számolva ± 0.1 , illetve a 120 °C-os pontra a nagyon erősen szóró területértékek miatt ± 0.2 értéket kaptam. A kapott görbére egyenest illesztettem, melynek meredekségéből számított energiakülönbség: $\varepsilon_s - \varepsilon_k = 90 \pm 30$ meV. Ez az érték összemérhető a mérések hőmérsékletén számolt kT energiaértékkel, így megerősíti azt a feltevést, hogy a proton mozgékonyasága termikus aktiválású folyamat.

40–120 °C-között végzett időfüggő abszorpció mérésekkel megvizsgáltam az OH⁻ ionok átrendeződését a termikus egyensúlyi állapotok között. A sávfelbontásból kapott energiaértékek pontosításához izobesztikus pont módszerrel vizsgáltam a spektrumokat. A 80 °C alatti hőmérsékletekre meghatározott 0.67 ± 0.03 eV aktiválási energia igazolja, hogy ezen a hőmérsékleten a Li ionok mozgékonyasága okozza a spektrum alakjának változását. A 80 °C feletti hőmérsékletekre kapott 1.01 ± 0.15 eV érték megegyezik a hologramok termikus rögzítéséből kapott energiával, ami azt mutatja, hogy a protonok fontos szerepet játszanak a rögzítésben. A stabil és metastabil helyek közötti energiakülönbségre kapott érték megerősíti, hogy termikus aktivációs folyamat zajlik le a kristályban.

7. fejezet

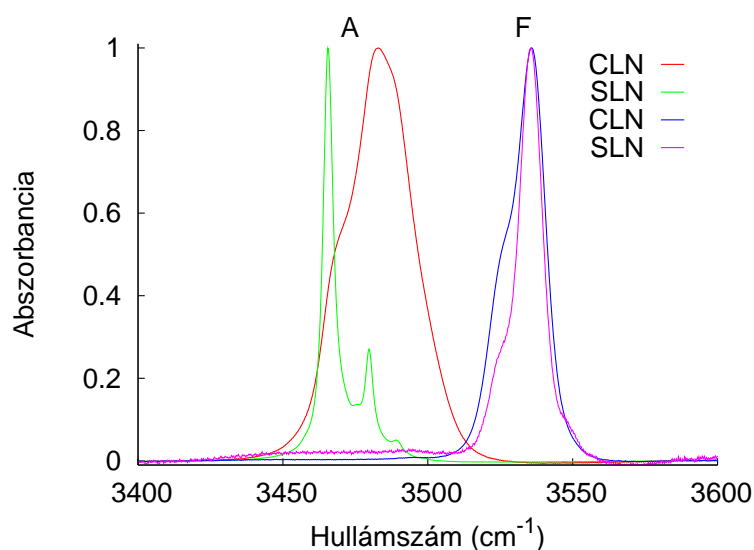
Mg-mal adalékolt LiNbO₃

7.1. Irodalmi összefoglaló

7.1.1. Küszöbjelenség

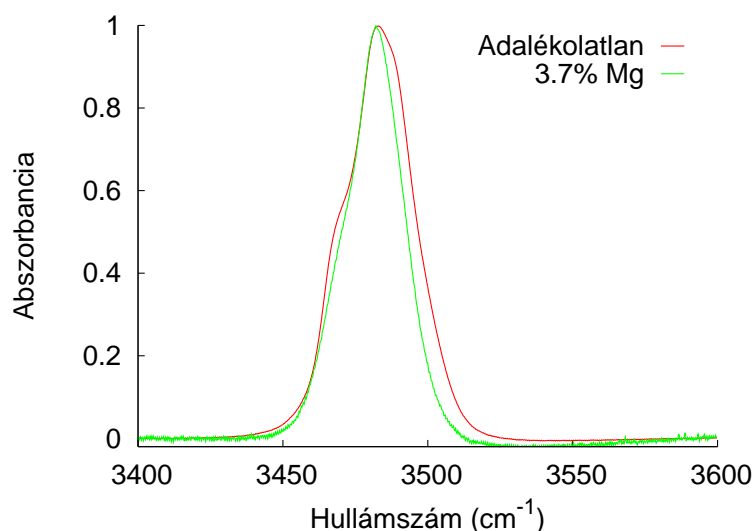
A LiNbO₃ kristály fizikai tulajdonságai nagymértékben befolyásolhatók különböző adalékok hozzáadásával. 4.5% Mg-mal adalékolva kongruens LiNbO₃ kristályt, annak lézerezéssel szembeni ellenállóképessége 100-szorosára nő a nem adalékolt kristályéhoz képest [59]. UV abszorpciós mérésekkel kimutatták, hogy ez az effektus egy küszöbkoncentrációnál következik be [60], azaz a változás nem folytonos átalakulás. Ugyanennél a Mg koncentrációnál az OH⁻ ionok jellegzetes infravörös abszorpciós spektrumának helye a küszöb alatti 3480 cm⁻¹ értékről a 3535 cm⁻¹ frekvenciára ugrik át (7.1 ábra) [59]. Az infravörös abszorpciós mérések segítségével megvizsgálták a kristály sztöchiometriájának hatását a küszöbkoncentrációra [61]. Olyan LiNbO₃ kristályokat vizsgáltak, melyeket különböző Li/Nb arányú (0.9-1.2) olvadékból növesztettek és különböző mennyiségű Mg-mal adalékoltak. A kísérlet eredménye azt mutatta, hogy a küszöbkoncentráció értéke az olvadékban lévő növekvő Li/Nb aránnyal csökken.

Ha küszöb alatti kongruens LiNbO₃ kristályt adalékolunk Mg-mal, akkor az OH⁻ ionok abszorpciós spektrumának félértékszélessége csökken a Mg koncentráció növekedésével [62]. A 3466 cm⁻¹-nél található sáv keskenyedése (7.2 ábra) a Li/Nb arány csökkenésével, a 3490 cm⁻¹-nél lévő sávok félértékszélességének csökkenése pedig a Li helyen lévő Nb ionok mennyiségének csökkenésével magyarázható. Az UV abszorpciós él rövidebb hullámhossz felé tolódása a Mg koncentráció növekedésével szintén azt mutatja, hogy a magnézium hatására a kristályban a Nb_{Li} száma csökken [62]. Küszöb alatti mintáknál a Nb_{Li} ionok a nagyobb töltésük miatt erősebben polarizálják az oxigénionokat, mint az őket helyettesítő Mg_{Li} ionok, ezért a Mg koncentráció növelésével közelebb kerül az abszorpciós él a sztöchiometrikus kristályon mért értékhez [63].



7.1. ábra. OH^- ionok infravörös spektruma Mg-mal adalékolt sztöchiometrikus és kongruens LiNbO_3 kristályokban, *A* küszöb alatt, *F* küszöb felett.

A LiNbO_3 kristály $R3c$ szimmetriájú elemi cellája 10 iont (2db LiNbO_3 egységet) tartalmaz, ami 30 mozgási szabadsági fokot jelent. Csoportelméleti számításokkal azt kapták, hogy $4A_1$, $9E$ és $5A_2$ optikai módus található a kristályrezgések között [64]. Az A_1 és az E módusok Raman és infravörös abszorpcióban aktív rezgések, az A_2 módusok inaktívak. A négy A_1 módust a 256 (TO_1), 275 (TO_2), 332 (TO_3) és 637 cm^{-1} (TO_4) frekvenciaértékeknél találták. A TO_3 és a TO_4 módusok az O alrács rezgései, a Nb és a Li alrács a rezgés során



7.2. ábra. Egy adalékolatlan és egy 3.7% Mg-ot tartalmazó kongruens LiNbO_3 kristály normált infravörös abszorpciós spektruma.

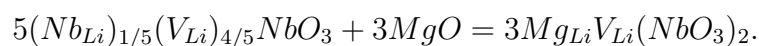
helyben marad. Az oxigén alrácson kívül a TO₁ módusban a Nb alrác a TO₂ módusban a Nb és a Li alrác is rezeg [65]. Küszöb alatti Mg adalékolás hatására a TO₁ módus frekvenciája lényegében nem változik, félértékszélessége csökken, a TO₂ módusok frekvenciája csökken, félértékszélessége növekedik, a TO₄ módusok frekvenciája állandó, félértékszélessége növekedik [66]. Küszöb alatti kristályokban a Mg Nb_{Li} ionokat helyettesít, amelyek Li alrácban lévő pozíciók, ezért változik a TO₂ és ezért nem változik a TO₁ és TO₄ rezgés frekvenciája.

Több modell is született a Mg beépülés folyamatának értelmezésére. Az egyik feltevés szerint a kongruens LiNbO₃ kristályba beépülő Mg ionok kezdetben Nb_{Li} ionokat helyettesítenek, azok elfogyása után Li ionokat, majd egy határkoncentrációt követően mind Nb, mind Li ionokat [67]. Kvantumkémiailag számítások [68] és kristálysűrűség mérések [69] is arra utaltak, hogy bármilyen összetételnél a küszöbkoncentráció alatt a beépült Mg először Nb_{Li}-t szorít ki a helyéről, majd a Nb_{Li}-ok elfogyása után, a küszöb felett Li és Nb kationokat egyaránt. Eldöntetlen kérdés azonban, hogy a Li [67] vagy a Nb [68] vakancia modellből származtatott folyamatok zajlanak-e le a valóságban. Az irodalomban a [70] cikkben találtam meg a legrészletesebb és legátfogóbb elméletet, ami számszerű kapcsolatot teremt a Mg, Li és a Nb mennyisége között a küszöbkoncentráció alatt és felett egyaránt.

A magnéziummal adalékolt LiNbO₃ kristállyal foglalkozó kísérleti munkák nem térnek ki a küszöbkoncentráció környékének pontosabb vizsgálatára. Munkám során a célom az volt, hogy küszöbkoncentrációhoz közeli kristályokat vizsgáljak, az effektus jobb megértése érdekében. Azért is fontos a küszöbkoncentráció környékét vizsgálni különböző módszerekkel, mert a felhasználások szempontjából lényeges, hogy a kristály ugyan küszöb feletti legyen, azonban a Mg tartalom legyen minél kisebb. A méréseim értelmezéséhez a fent említett modellt [70] használtam, ezért röviden bemutatom az ott leírt eredményeket.

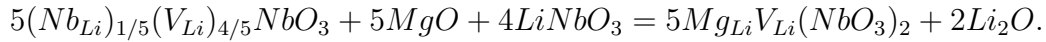
7.1.2. Elméleti modell a beépülésre

A magnéziummal adalékolt LiNbO₃ kristályban azért szorít ki Nb_{Li} ionokat a Mg, mert a Nb, a Li-nál nagyobb töltése miatt, Li helyen nem annyira stabil. Miközben a Mg beépül a Nb_{Li} helyére, a töltéskompenzációt egy Li vakancia megszűnése hozza létre. Ha csak ezt vesszük számításba, akkor a Mg beépülésére a következő egyenletet írhatjuk fel



Az egyenletben V_{Li} -vel jelöltem a Li vakanciákat. A reakció következtében a magnézium koncentrációjának növelésével a kristályban lévő Li₂O mennyisége nem csökken. A növesztések során meghatározott fázisdiagramok [71–74] és az OH⁻ spektrum alakjának változása azonban arra utalnak, hogy a Li₂O és Nb₂O₅ koncentráció valamint a Li/Nb arány egyaránt

csökken a Mg koncentráció növekedésével. Ebből az következik, hogy kezdetben nem csak Nb_{Li} ionokat helyettesít a Mg, hanem Li ionokat is. Ennek segítségével felírva a reakciót

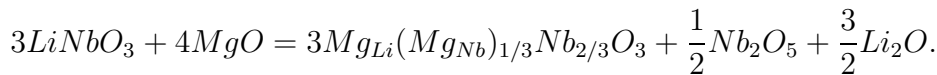


Tehát négy Mg ion helyettesít négy Li iont, az ötödik pedig egy Nb_{Li} iont. A reakció során keletkezett Li₂O a kristályból a növesztés során távozik. Összefoglalva az eddigi reakciókat és a LiNbO₃ kristály összetételét leíró egyenletet

$$(Li_2O)_{50-x}(Nb_2O_5)_{50+x} + yMgO = \left[2(50-x) - \frac{4}{5}y\right] LiNbO_3 + \\ + \left(\frac{10}{3}x - y\right) (Nb_{Li})_{1/5}(V_{Li})_{4/5}NbO_3 + yMg_{Li}V_{Li}(NbO_3)_2 + \frac{2}{5}yLi_2O. \quad (7.1)$$

Növekvő Mg tartalommal a Nb_{Li} koncentrációja csökken és a Mg_{Li} száma növekedik. Ez igaz mindaddig, amíg a Nb_{Li} ionok mennyisége teljesen el nem fogy. Ekkor a magnézium mennyisége $y = 10x/3$, ezt hívjuk küszöbkonzentrációnak.

Amikor a Mg mennyisége meghaladja a küszöbértéket, akkor a kristályba két különböző módon épülhet be. Az egyik a már eddig is ismert Mg_{Li}V_{Li}(NbO₃)₂ szerkezet, a másik azonban egy új struktúra lesz. A Li₂O – Nb₂O₅ – MgO fázisdiagramban szereplő Mg₄Nb₂O₉ vegyület szerkezete hasonló a LiNbO₃ kristály szerkezetéhez. Ezt figyelembe véve azt feltételezték, hogy a küszöbérték után 4 Mg három Li iont és egy Nb iont helyettesít, amit a következő reakcióegyenlettel írhatunk le



Ebben a hibamodellben tehát a küszöbértéken túl a Mg helyettesít Nb-t és Li-t is. Figyelembe véve ezt az új reakciót is, a küszöbkonzentrációnál nagyobb mennyiségben adalékolt LiNbO₃ kristályban két lépcsőben játszódnak le a folyamatok

$$(Li_2O)_{50-x}(Nb_2O_5)_{50+x} + yMgO = \left[2(50-x) - \frac{8}{3}x\right] LiNbO_3 + \\ + \frac{10}{3}xMg_{Li}V_{Li}(NbO_3)_2 + \frac{4}{3}xLi_2O + y'MgO = \\ = \left[2(50-x) - \frac{8}{3}x - \frac{3}{4}y'\right] LiNbO_3 + \frac{3}{4}y'Mg_{Li}(Mg_{Nb})_{1/3}Nb_{2/3}O_3 + \\ + \frac{10}{3}xMg_{Li}V_{Li}(NbO_3)_2 + \left(\frac{4}{3}x + \frac{3}{8}y'\right) Li_2O + \frac{1}{8}y'Nb_2O_5,$$

ahol $y' = y - \frac{10x}{3}$. A küszöbön túl a Li₂O és a Nb₂O₅ koncentrációja egyaránt csökken. Az egyenlet értelmezésénél ügyelni kell arra, hogy pontosan mit takarnak az x és az y mennyiségek. Valamilyen összetételű oldatból vagy olvadékból (az alkalmazott technikától függ)

növesztünk egy adalékoltalan kristályt. Ennek a kristálynak az összetétele határozza meg az x értékét. Ezután, ha egy hasonló összetételű oldatból vagy olvadékból növesztünk Mg-mal adalékolt kristályt, akkor az adalékoltalan kristálynál kapott x értékkel kell számolni. Az y mennyiség egyszerűen az oldatban vagy olvadékban lévő MgO mennyisége, korrigálva a megoszlási hányadossal. Az egyenletekből leolvasható koncentrációk:

Küszöb alatt:

$$[Li_2O] = \frac{50 - x - \frac{2}{5}y}{100 + \frac{3}{5}y} \quad (7.2)$$

$$[Nb_2O_5] = \frac{50 + x}{100 + \frac{3}{5}y} \quad (7.3)$$

$$[Li/Nb] = \frac{50 - x - \frac{2}{5}y}{50 + x} \quad (7.4)$$

$$[MgO] = \frac{y}{100 + \frac{3}{5}y} \quad (7.5)$$

Küszöb felett:

$$[Li_2O] = \frac{50 - \frac{7}{3}x - \frac{3}{8}y'}{100 + 2x + \frac{y'}{2}} \quad (7.6)$$

$$[Nb_2O_5] = \frac{50 + x - \frac{y'}{8}}{100 + 2x + \frac{y'}{2}} \quad (7.7)$$

$$[Li/Nb] = \frac{50 - \frac{7}{3}x - \frac{3}{8}y'}{50 + x - \frac{y'}{8}} \quad (7.8)$$

$$[MgO] = \frac{\frac{10}{3}x + y'}{100 + 2x + \frac{y'}{2}} \quad (7.9)$$

A küszöbkonzentrációra kongruens minta ($x=1.6$) esetén $[MgO]=5.17\%$ érték adódik. Ez azonban már a kristályban lévő mennyiség. Figyelembe véve, hogy az olvadék és a szilárd fázis közti megoszlási hányados értéke 1.2, az olvadékban 4.3 mol% magnézium tartalomra van szükség. Ez az érték jó egyezést mutat a kísérleti adatokkal [59].

7.2. Saját eredmények [S7, S8]

7.2.1. Bevezetés

A LiNbO₃ kristály ferroelektromos anyag és néhány alkalmazásánál a cél az, hogy minél kisebb elektromos térrel ellenkező irányúra fordítsuk a doménszerkezetét. Küszöb alatti Mg-mal adalékolt LiNbO₃ kristály esetén a doménátfordításhoz szükséges elektromos tér csökken, míg küszöbön túli Mg-mal adalékolt LiNbO₃ kristály esetén az alkalmazott tér növekedik a Mg koncentráció növekedésével [75]. Ezzel az effektussal párhuzamosan a minta

nemlineáris abszorpciója is növekszik [S7]. Ezeknek a hatásoknak az elkerülése végett olyan kristályok előállítása a célunk, melyekben a Mg tartalom minél kisebb mértékben lépi túl a küszöbkoncentráció értékét. A Mg koncentráció és a Li/Nb arány vizsgálatához és későbbi lehetséges kalibrációjához a mintákat különböző spektroszkópai módszerekkel vizsgáltam.

Az általam mért kristályoknak analitikai módszerekkel meghatározták a Mg tartalmát, ami nem a fenti elméletben szereplő y mennyiséggel egyezik meg, hanem a kristálybeli [MgO] koncentrációval. A növesztés feltételeiből pedig megbecsültem az x értékét minden vizsgált mintára. Széles összetétel tartományban ($x=0...1.4\%$) sokféle Mg tartalmú ([MgO]=0...8%) kristályt vizsgáltam infravörös, ultraibolya és látható hullámhosszon végzett abszorpciós és Raman-szórás módszerekkel.

7.2.2. Infravörös abszorpciós mérések

A 33 különböző növesztésből származó 46 db minta kategorizálásához (001)-es orientációjú szeleteken megmértem az infravörös abszorpciós spektrumokat. Az OH⁻ ionokhoz tartozó sávok pozíciójával két csoportra osztottam a mintákat. A „küszöb alatti” minták voltak azok, amelyeknél a sávok a 3450-3490 cm⁻¹ hullámszámtartományba estek, míg „küszöbön túliak” azok, amelyeknél a sávok a 3535 cm⁻¹ hullámszám környékére estek. Az 7.1 táblázatban felsoroltam a különböző összetételű mintákon végzett mérésekből meghatározott OH⁻ sávpozíciókat, ultraibolya abszorpciós éleket, a kristály kiindulási összetételét (x), az analitikai mérésekkel meghatározott Mg koncentrációt, valamint, hogy volt-e Raman mérés az adott mintán (V) vagy nem (N).

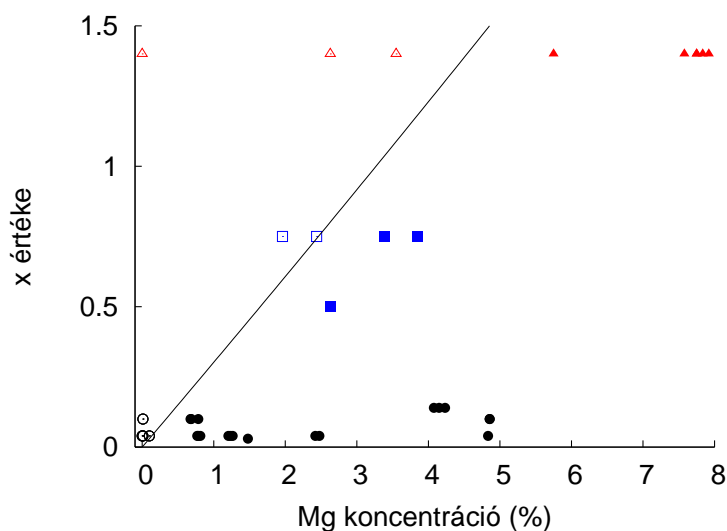
7.1. táblázat: OH⁻ sávok pozíciói, UV élek értékei és hogy volt vagy nem volt Raman mérés az adott mintán.

OH ⁻ sáv pozíció (cm ⁻¹)	Abszorpciós él (eV)	Mg (%)	x értéke	Raman
-	3.972	0	0.50	V
-	3.942	0	0.75	V
3465.3	4.072	0.01	0.04	N
3465.3	4.072	0.01	0.10	V
3465.3	4.070	0	0.04	V
3465.3	4.066	0.01	0.04	N
3465.3	4.058	0.01	0.04	N
3465.3	4.052	0	0.04	N
3465.3	4.040	0.01	0.10	V
3465.4	4.087	0.10	0.04	V
3465.4	4.082	0.10	0.04	V

OH ⁻ sáv pozíció (cm ⁻¹)	Abszorpciós él (eV)	Mg (%)	x értéke	Raman
3465.4	4.071	0.10	0.04	V
3465.4	4.054	0.01	0.10	V
3465.4	4.051	0	0.04	N
3480.71	4.014	2.44	0.75	V
3480.71	3.987	1.96	0.75	V
3482.1	3.952	3.55	1.4	V
3482.9	3.874	0	1.4	N
3483.61	3.912	2.63	1.4	V
3533.7	4.082	0.77	0.04	V
3533.8	4.080	0.78	0.04	V
3533.9	4.080	0.81	0.04	V
3533.9	4.074	0.69	0.10	N
3534	4.073	0.68	0.10	V
3534.1	4.072	0.78	0.10	N
3534.2	4.067	1.21	0.04	V
3534.2	4.064	1.26	0.04	V
3534.3	4.067	1.23	0.04	V
3534.6	-	1.48	0.03	N
3534.7	4.056	2.42	0.04	V
3534.7	4.054	2.48	0.04	V
3535.2	4.044	2.63	0.50	V
3535.2	4.038	3.38	0.75	V
3535.3	4.033	4.08	0.14	V
3535.3	4.027	4.23	0.14	V
3535.3	4.022	4.15	0.14	V
3535.4	4.031	4.85	0.10	V
3535.4	4.030	4.83	0.04	V
3535.5	4.029	4.85	0.10	V
3535.6	4.005	5.75	1.4	V
3535.7	4.026	3.85	0.75	V
3535.9	3.986	7.75	1.4	N
3535.9	3.973	7.83	1.4	V
3536.1	3.978	7.75	1.4	V
3536.1	3.976	7.92	1.4	V
3536.2	3.981	7.58	1.4	V

Az x értékek relatív hibája $\pm 10\%$ -ra becsülhető, a magnézium koncentráció relatív hibája $\pm 1\%$ -nak vehető. A táblázatban szereplő adatokat az OH⁻ sávok pozíciója szerint rendeztem sorba, így a táblázat első felében (3484 cm^{-1} hullámszámig) a küszöb alatti, a második felében (3533 cm^{-1} hullámszámtól) a küszöb feletti minták helyezkednek el.

A 7.3 grafikonon ábrázoltam a kapott eloszlást a Mg koncentráció – x értéke síkon. Három nagy csoportra osztottam a kristályokat. Az első csoportban (fekete kör) olyan összetételű kristályok voltak, amelyek közel sztöchiometrikusak ($x=0.0\text{--}0.14$). A második csoportba (kék négyszög) olyan minták tartoztak, amelyek kiindulási olvadék összetételük Li/Nb=1.0–1.2 intervallumba estek ($x=0.5\text{--}0.75$). A harmadikba (piros háromszög) azon kristályok estek, amelyek kongruens vagy közel kongruens összetételűek voltak ($x=1.4$). A

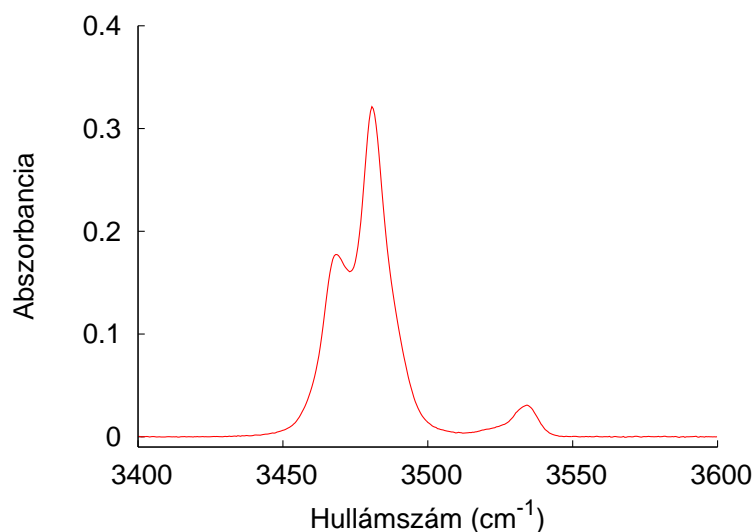


7.3. ábra. A vizsgált LiNbO₃ kristályok elhelyezkedése a „Mg koncentráció – x értéke” síkon.

három alakzat közül mindegyik esetben teli a jel, amennyiben az infravörös mérés szerint küszöbön túli a minta és üres, amennyiben küszöb alatti. A berajzolt vonal az elméletből meghatározott küszöböt jelöli. A görbe egyenletét a következő számolással kaptam. A koordináta rendszer vízszintes tengelyén a kristályban található Mg koncentrációt ábrázoltam, ezért a 7.5 egyenletből az $y = 10x/3$ helyettesítés után fejeztem ki az x -et, amire az

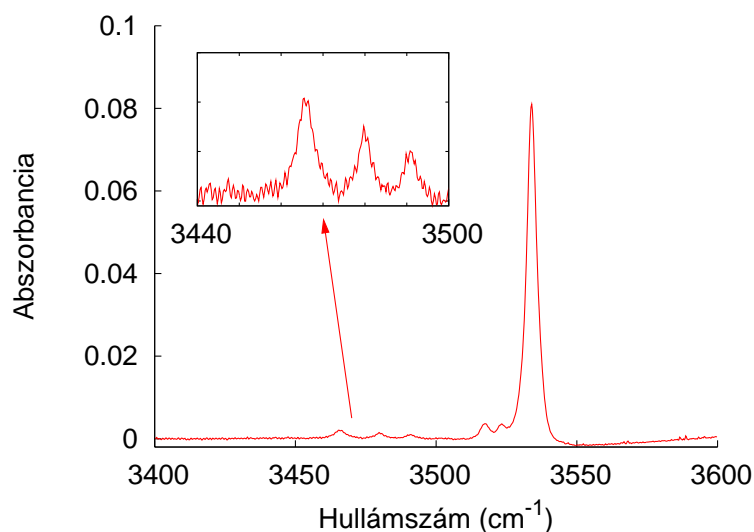
$$x = \frac{[MgO]}{\frac{10}{3} - \frac{[MgO]}{50}}$$

kifejezést kaptam, ahol már figyelembe vettem, hogy a [MgO]-t százalékban fejeztem ki. Ez egy olyan hiperbola, amely az általam vizsgált koncentrációknál közel van az $x=3[MgO]/10$ egyenletű egyeneshez.



7.4. ábra. 2.44% magnéziummal adalékolt $x = 0.75$ összetételű LiNbO_3 kristály abszorpciós spektruma.

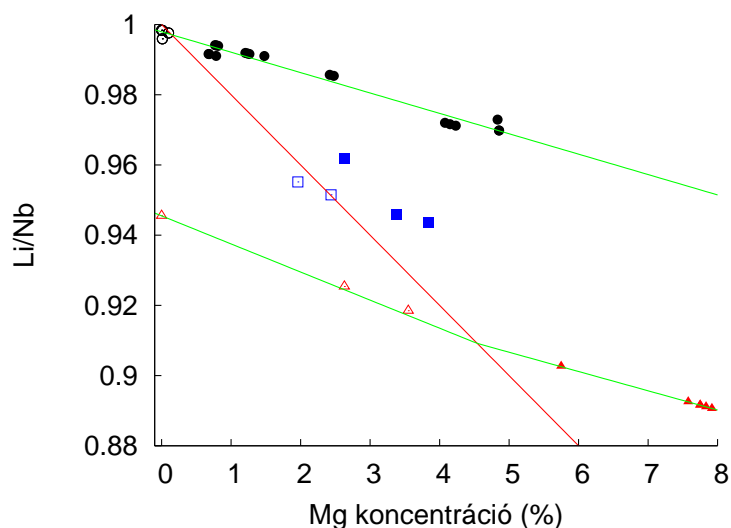
A vonal alatt helyezkednek el a küszöbön túli, felette pedig a küszöb alatti minták, egy esetben azonban a jel rajta van a vonalon. Az $x=0.75$ -es minta infravörös spektrumát megvizsgálva (7.4 ábra) felfedezhető a küszöbön túli mintákra jellemző abszorpciós sáv is. Azért döntöttem úgy, hogy ezt a kristályt is a küszöbön aluli kategóriába sorolom, mert a spektrum területének 95 %-a a 3480 cm^{-1} -es tartományba esik. A küszöbön túli sáv megjelenése azt mutatja, hogy a kristályrácsba beépült magnézium ionok koncentrációja jobban megközelítette a küszöbértéket, mint amennyi az OH^- ionok koncentrációja, és ezért már olyan OH^- ion is van a kristályban melynek környezete nem Nb_{Li} , hanem Mg ionokat tartalmaz. Figyelembe véve, hogy a kristályban lévő OH^- ionoknak ez a koncentrációja sokkal kisebb (10^{18} cm^{-3} , ami megfelel $\approx 0.005 \text{ mol}\%$ -nak), mint az adalékolt Mg mennyisége, ezért a koncentráció értéke nagyságrendileg ilyen pontossággal megközelíti a küszöbkoncentrációt. Valójában ezt az éles határt a kristályban lévő inhomogenitások szétkenik. Ha a minta egy részében már elegendő Mg található, akkor az ottani OH^- ionok már küszöbön túli sávokat eredményeznek. Más küszöb alatti mintáknál nem találtam olyan spektrumot, amiben egyszerre látható lenne a kétfajta sáv. Küszöbön túli kristályok esetén azonban volt három olyan sztöchiometrikus minta, melyeknek az infravörös spektrumában megjelentek a küszöb alatti állapotra jellemző sávok is (7.5 ábra). Ezeknek a sávoknak a területe nagyságrendekkel kisebb, mint a 3535 cm^{-1} hullámszámnál lévő sávoké. A küszöbön túli kristályok közül ezekben a mintákban a legkisebb a Mg tartalom, $\approx 0.7\text{--}0.8 \text{ mol}\%$. Az x és a $[\text{MgO}]$ kis értékei miatt ezeknél a mintáknál a legnagyobb a bizonytalanság, így ez a három minta a hibahatáron belül közelebb esik az elméleti határhoz. A 7.3 ábra alátámasztja a [70] cikkben



7.5. ábra. Küszöbön túli, 0.7% Mg-mal adalékolt sztöchiometrikus LiNbO_3 kristály abszorpciós sávja és kinagyítva az az intervallum, ahol a küszöb alatti sávok találhatóak.

szereplő elméleti modellt, mert az infravörös abszorpciós mérésekből kapott két tartományt elválasztó határra esik az elméletből meghatározott küszöbkonzentrációs vonal.

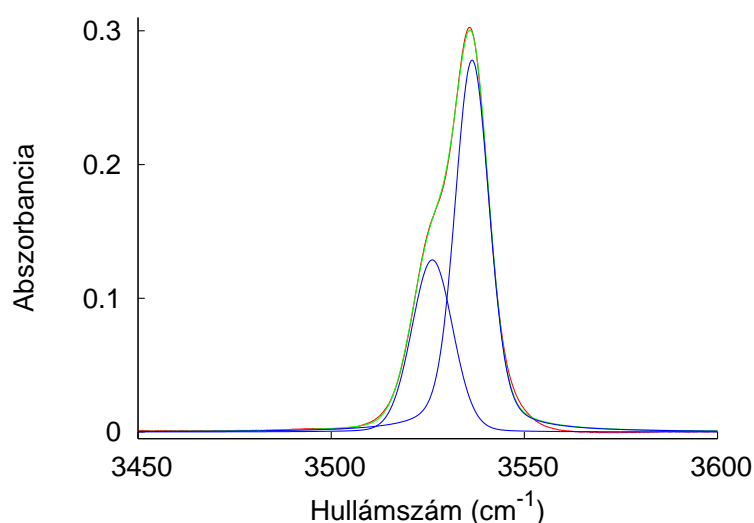
A mintákat ábrázoltam a „Mg koncentráció – Li/Nb arány” síkon is (7.6 ábra). A berajzolt piros vonal a küszöbkonzentráció vonala, amit a 7.8 és az 7.9 egyenletekből határoztam meg az $y' = 0$ feltétellel. Ebben az ábrázolási módban jól látszik, hogy a küszöb alatti és feletti kongruens ($x = 1.4$) és a küszöb feletti sztöichiometrikus minták egy-egy egyenesre



7.6. ábra. A vizsgált LiNbO_3 kristályok elhelyezkedése a „Mg koncentráció – Li/Nb arány” síkon.

esnek (sárgászöld vonalak), amely egyenesek meredeksége kissé különböző. A kongruens minták két vonala között egy törés látható a küszöbértéknél. Ez a viselkedés annak a következménye, hogy a Li/Nb arányt az előző elmélet [70] szerint számoltam az x és [MgO] értékekből. Az egyenletekből pedig az következik, hogy ekkora koncentráció értékeknél adott x esetén a Li/Nb arány egyenlővel közelíthető mind a küszöb alatti, mind a küszöb feletti magnézium tartalmú LiNbO₃ kristályoknál.

A küszöbön túli kristályok OH⁻ abszorpciós spektrumának két komponense van. Egy

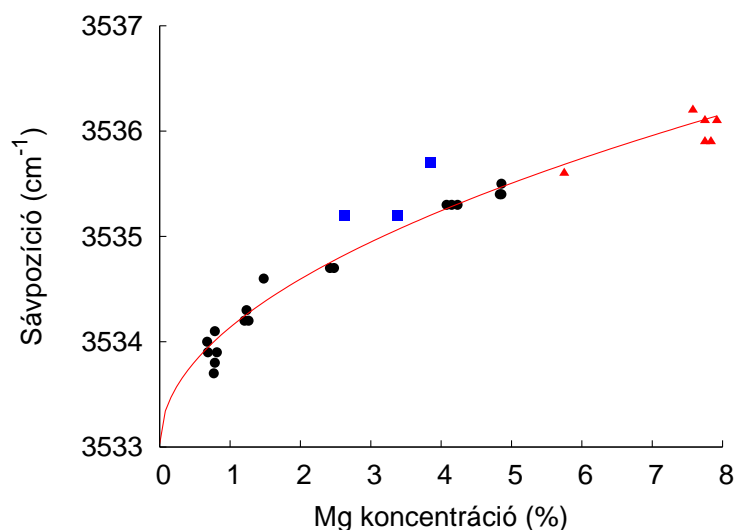


7.7. ábra. 7.92% Mg-ot tartalmazó kongruens LiNbO₃kristály OH⁻ sávjának 2 komponensre bontása.

7.92% Mg-ot tartalmazó kongruens LiNbO₃ kristály OH⁻ spektrumát (piros), illesztett görbét (zöld) és annak két komponensét (kék) ábrázoltam a 7.7 ábrán. Az illesztésnél a két sávkomponensre kvázi-Voigt függvényt használtam, ami a Lorentz és Gauss függvények súlyozott összege. A kisebbik, 3526 cm⁻¹ hullámszámnál lévő csúcs annál nagyobb, minél több magnéziumot tartalmaz a minta. Közel sztöchiometrikus esetekben a magasabb hullámszámú sáv paramétereit tudtam egyértelműen meghatározni. Az összes küszöbön túli minta fő sávjának pozíciója a magnézium koncentrációjával a 3533–3536 cm⁻¹ hullámszámok között változik, ezt a viselkedést a 7.8 grafikonon ábrázoltam. A legfontosabb észrevétel, hogy a mérési pontok egy monoton növekvő függvényt határoznak meg, tehát a pozíciófüggés nem függ az x értékétől, azaz a kiindulási összetételtől. A görbe alakjából kiindulva

$$f(x) = a\sqrt{[MgO]} + b$$

alakú függvényt illesztettem a pontokra. A kapott paraméterértékek az illesztett hibákkal: $a=1.11\pm 0.05$ és $b=3533.0\pm 0.1$ cm⁻¹. A b paraméter szemléletes jelentése az, hogy egy



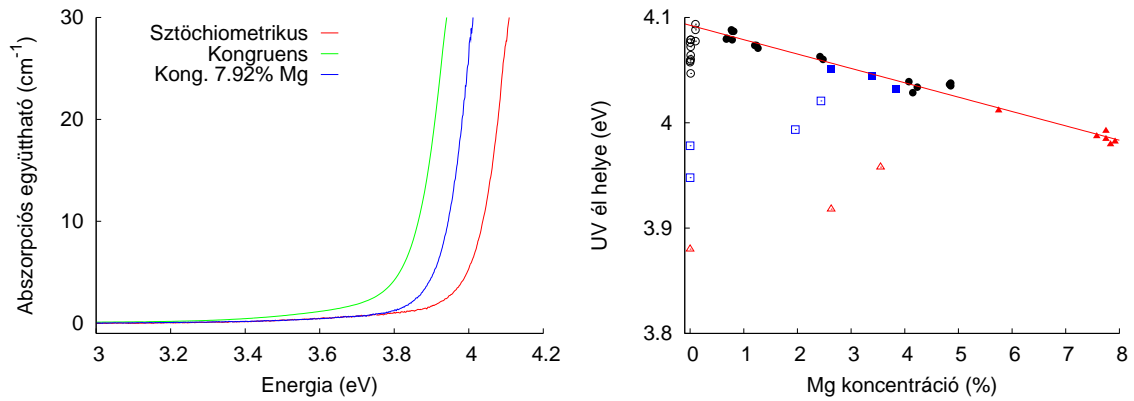
7.8. ábra. Küszöbön túli Mg-mal adalékolt LiNbO₃ kristályok OH⁻ sávjainak pozíciója a Mg tartalom függvényében.

tökéletesen sztöchiometrikus kristályhoz adalékolva nagyon kis (szinte 0) mennyiségű Mg-ot, az küszöbön túli kristály lesz, aminek az abszorpciós sávját a 3533.0 cm⁻¹-es értéknél mérnénk.

A Mg₄Nb₂O₉ kristály rácsállandói $a=5.1612 \text{ \AA}$ és $c=14.028 \text{ \AA}$ [76], melyek nagyobbak a LiNbO₃ kristály megfelelő ($a_h=5.14739 \text{ \AA}$ és $c_h=13.85614 \text{ \AA}$) rácsállandóinál. Miközben Mg-ot adalékolunk a kristályhoz, abban Mg₄Nb₂O₉ szerkezet kezd kialakulni, azonban az új szerkezetben nagyobbak a rácsállandók és az oxigénionok egymástól eltávolodnak, ennek következtében az O-H...O hidrogénhidban gyengül a hidrogénkötés. Ezzel magyarázható a sávpozíció frekvenciájának növekedése a Mg koncentráció függvényében.

7.2.3. UV abszorpciós él mérések

46 különböző összetételű és Mg tartalmú (001)-es orientációjú mintán végeztem ultraibolya hullámhossztartományban abszorpciós méréseket. A felvett spektrumokon a 3.4 fejezetben megadott módon reflexiós korrekciót hajtottam végre. A korrekcióban szereplő Sellmeier egyenlet paramétereit a [3] cikkből vettem: $A_0=4.5312 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_0 = 223.22 \text{ nm}$ és $A_{uv} = 2.6613$. Az irodalomban kialakult szokásnak megfelelően [49] az abszorpciós koefficiens 20 cm⁻¹-es értékéhez tartozó energiát (ε_{20}) használtam az abszorpciós él jellemzésére. Az abszorpciós él értékeit megadtam a korábbi 7.1 táblázatban. A 7.9 ábra bal oldalán példaként bemutatott spektrumok közül az adalékolatlan sztöchiometrikus esetben a legnagyobb, az adalékolatlan kongruens esetben a legkisebb az abszorpciós él energiája. A 7.92% Mg-mal adalékolt kongruens minta abszorpciós éle az előző kettő közé esik. Le-



7.9. ábra. UV látható abszorpciós spektrumok és UV abszorpciós élek adalékolatlan és Mg-mal adalékolt LiNbO₃ kristályokban.

olvastam az abszorpciós éleket és ábrázoltam azokat a Mg koncentráció függvényében (7.9 ábra jobb oldali grafikon). A küszöb alatti mintáknál (üres kör, négyzet és háromszögek) a Mg növekedésével az abszorpciós él eltolódik a nagyobb energiák irányában. Adalékolatlan LiNbO₃ kristályban az abszorpciós él energiája annál nagyobb, minél kevesebb a kristályban lévő Nb_{Li} ionok mennyisége [77]. A tapasztalt eltolódás megerősíti a Mg beépüléséről szóló elmélet azon állítását, hogy a mintában a Nb_{Li} ionok száma csökken a Mg koncentráció növekedésével. A küszöbön túli minták esetén az abszorpciós él a nagyobb energiák irányába tolódik el a [MgO] növekedésével és a különböző sztöchiometriájú minták mind egy egyenesre esnek. Az egyenes egyenlete:

$$\varepsilon_{20} = a[MgO] + b,$$

ahol az illesztésből meghatározott paraméterek értékei $a = -0.0136 \pm 0.0004$ és $b = 4.093 \pm 0.002$ eV. A b paraméter az ideális összetételű, küszöbön túli LiNbO₃ kristály abszorpciós élét határozza meg. A küszöbön túli kristály eredeti összetételétől nem függ az abszorpciós él helye, csupán a Mg koncentrációtól, ezért mind a Li, mind a Nb helyen lévő Mg ionok befolyásolják az abszorpciós él helyét.

Küszöb alatti mintáknál az abszorpciós él helye mind a Mg ionok koncentrációjától, mind a Nb_{Li} ionok számától függ. Ez utóbbi összefüggés ismert az irodalomból [49]. Ha a küszöb alatti minták esetén a Nb_{Li} ionok hatását levonom, akkor megkapom a Mg ionok hatását az abszorpciós élre. Adalékolatlan LiNbO₃ kristályban az UV abszorpciós él eV-ban megadott energiája és a Li ionok koncentrációja között az

$$E[eV] = k\sqrt{50 - c_{Li}} + E_0 = k\sqrt{3c_{NbLi}} + E_0$$

összefüggés áll fenn [77], ahol (001) irányban terjedő sugár esetén $k = -0.189 \frac{eV}{\sqrt{mol\%}}$ és $E_0 = 4.112$ eV. Felhasználtam azt, hogy adalékolatlan LiNbO₃ kristály esetén a többlet Nb

ionok koncentrációja:

$$c_{Nb_t} = c_{Nb} - c_{Li} = 2(50 - c_{Li}).$$

Tudjuk, hogy a többlet nióbbiumok egyhatod része épül be Li helyekre, így:

$$c_{Nb_{Li}} = \frac{1}{6}c_{Nb_t} = \frac{1}{3}(50 - c_{Li}).$$

A modell segítségével meghatároztam az adalékolt kristályban a Nb_{Li} koncentrációját. A küszöb alatti mintákat leíró 7.1 egyenletből a Nb_{Li}-k száma

$$N_{Nb_{Li}} = \frac{1}{5} \left(\frac{10}{3}x - y \right)$$

szerint változik y-nal. Mivel [MgO]-t ismerem, ezért először kifejezem y-t vele, majd a Nb_{Li} koncentrációjában figyelembe vettem, hogy a koncentrációkat az oxidokra vonatkoztatjuk, ezért még egy feles szorzó fellép a kifejezésben.

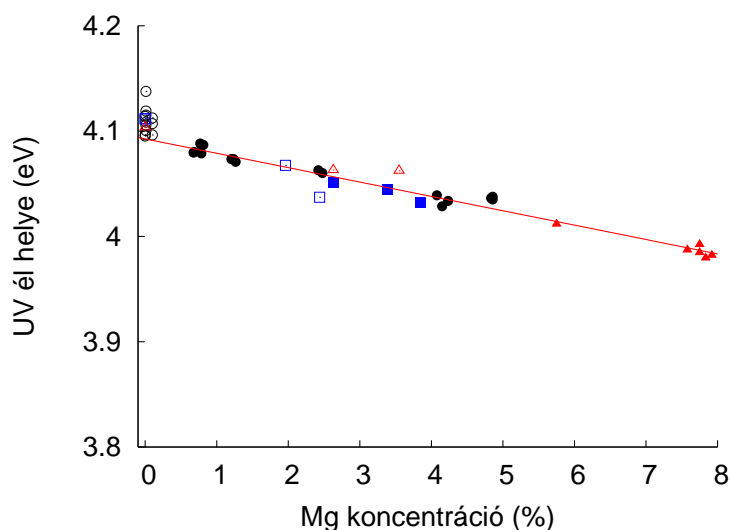
$$y = \frac{100[MgO]}{100 - \frac{3}{5}[MgO]}$$

$$c_{Nb_{Li}} = 10 \frac{\frac{10}{3}x - y}{100 + \frac{3}{5}y}$$

A koncentrációértékek segítségével kiszámoltam, mekkora lenne az UV abszorpciós él adalékoltalan kristály esetén. A kapott értéket levontam az ideális adalékoltalan sztöchiometrikus kristály abszorpciós éléből így megkaptam, hogy mennyi a Nb_{Li} ionok járuléka az él változásában. Ezt az értéket hozzáadtam a mért abszorpciós él értékéhez, hogy megkapjam a Mg hatását és az így korrigált energiákat a 7.10 grafikonon ábrázoltam. Az összes küszöb alatti minta abszorpciós éle, a Nb_{Li} ionok hatásának levonása után, beleesik a küszöb fölötti mintákra illesztett egyenes 0.04 eV-os sávjába. Tehát küszöb alatti mintáknál is szerepet játszik a beépülő Mg_{Li} ion az abszorpciós él kialakításában, méghozzá ugyanolyan mértékben, mint a küszöb feletti kristályok esetén.

7.2.4. Raman spektroszkópiai mérések

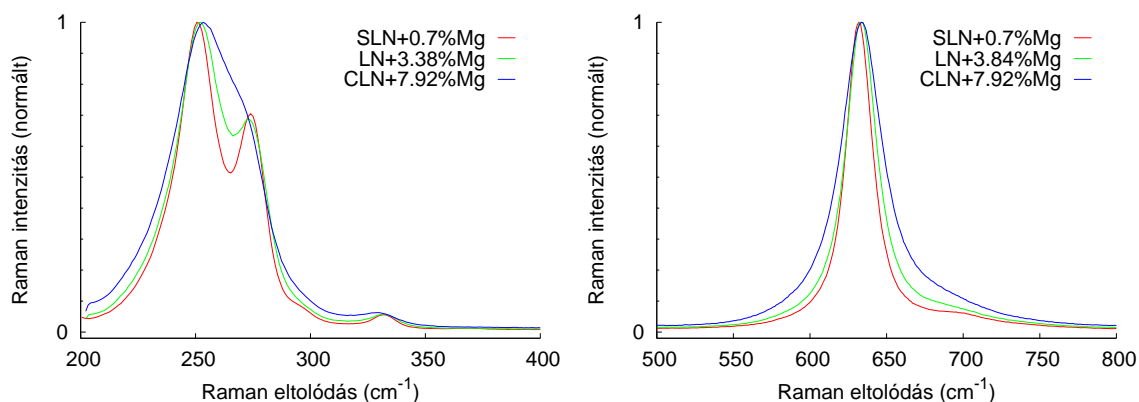
A Renishaw mikroraman készülékkel olyan geometriában lehet felvenni spektrumokat, amikor a visszaszórt és a megvilágító 785 nm hullámhosszúságú lézervény egy egyenesbe esik. A Raman eltolódások 200–800 cm⁻¹-es hullámszámtartományában rögzítettem a spektrumokat $y(zz)\bar{y}$ geometriában, mert ekkor láthatóak az A₁(TO) módusok a spektrumban. Felvettem az összes (010) orientációjú, téglalap alakú 1–2 mm vastag minta Raman spektrumát, szemléltetésképp három küszöbön túli mintáét ábrázoltam a 7.11 ábrán. A bal oldali ábrán megfigyelhető a TO₁ és a TO₂ rezgésnek megfelelő sávokon kívül a TO₃ kis sávja



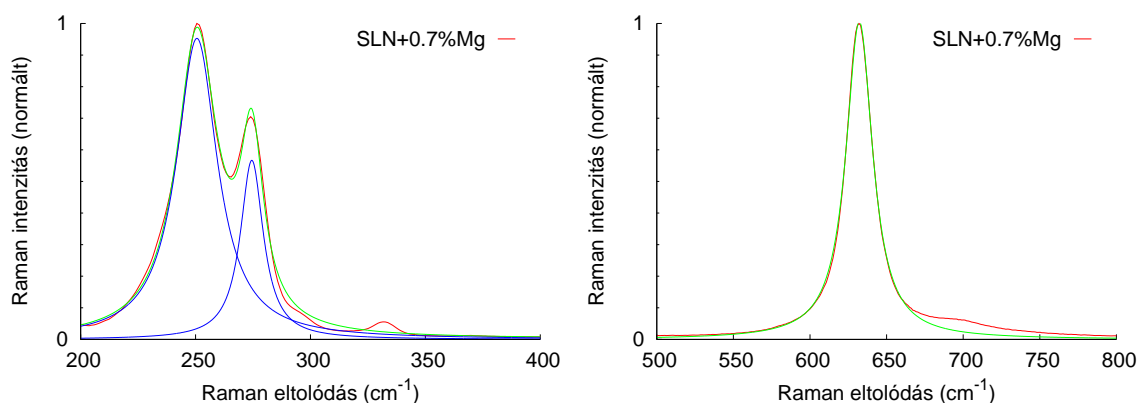
7.10. ábra. Korrigált UV abszorpciós élek adalékolt és Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristályokban.

is. Kongruens minta esetén a TO_1 és a TO_2 módusok összeolvadnak így nehéz az illesztés során szétválasztani őket, a másik két összetételnél ezek a sávok megkülönböztethetők egymástól. A jobb oldali grafikonon a TO_4 módus sávja látszik. A különböző összetételű kristályok eltérő félértékszélességet adnak. A TO_1 , TO_2 és TO_4 módusokra Lorentz görbéket feltételeztem, és így illesztettem függvényeket a spektrumokra (7.12 ábra). Az illesztések során azt kaptam, hogy a különböző módusoknak megfelelő Raman sávok félértékszélességét (1 cm^{-1} felbontás mellett) $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ pontossággal tudom meghatározni. A sávok pozíciója is változik, de a műszer felbontásának és a kalibráció pontosságának mértékében, így csak a félértékszélességek változását vizsgáltam részletesen.

A 7.13 ábra bal oldali grafikonján az látszik, hogy a TO_2 módus félértékszélességei egy



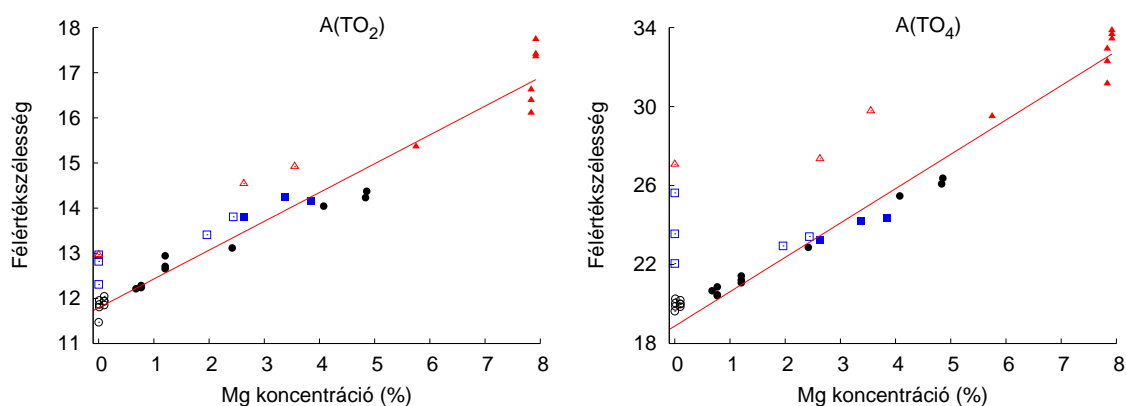
7.11. ábra. Három különbözően adalékolt LiNbO_3 kristály Raman spektruma.



7.12. ábra. 0.7% Mg-mal adalékolt küszöbön túli sztöchiometrikus LiNbO_3 kristály Raman spektrumának felbontása komponensekre.

egyenesre esnek. A mért pontok nem szórnak jobban az illesztett egyenestől, mint $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Az egyenes egyenlete $\Gamma_{\text{TO}_2} = 0.64x + 11.8$, mindkét paraméter relatív hibája 2%-nál kisebb. A TO_2 módusban a Nb és a Li alrács is rezeg. Küszöbön alul a Nb_{Li} helyre beépülő Mg ion megváltoztatja a Li alrácsot, küszöbön felül pedig a Li és Nb helyre is beépülő Mg megváltoztatja mindkét kation alrácsot, ezért mindkét esetben kiszélesedik a TO_2 fononrezgés Raman sávja.

A 7.13 ábra jobb oldali grafikonján a TO_4 módus félértékszélessége hasonló viselkedést mutat, mint az UV abszorpciós él. A küszöbön túli minták egy egyenesre esnek, melynek egyenlete: $\Gamma_{\text{TO}_4} = 1.74x + 18.9$, ahol a paraméterek relatív hibája 3%. Az adalékolatlan mintáknál ($[\text{MgO}] = 0$) a félértékszélesség a sztöchiometrikustól a kongruens kristályig növekszik. Azonban adott összetételhez tartozó küszöb alatti minták félértékszélessége nem mutat egyértelmű változást, feltételezem, hogy állandó marad. A TO_4 módusban kizárólag



7.13. ábra. A TO_2 (bal oldal) és a TO_4 (jobb oldal) sávok félértékszélessége a Mg koncentráció függvényében.

az oxigén alrác s rezeg, s mivel a küszöb alatt a beépülő Mg ionok a LiNbO₃ kristály kation helyeire épülnek be és nem változtatják meg az O alrác szerkezetét, így a sáv alakja nem változik. Azonban a küszöbön túl a megjelenő Mg₄Nb₂O₉ hibaszerkezet, ami különbözik a LiNbO₃ szerkezetétől, megváltoztatja az oxigén alrác rácsállandóit és rendezettségét.

Megmutattam, hogy a küszöbön túli LiNbO₃ kristályok OH⁻ infravörös abszorpciós sávjának pozíciója monoton növekedő függvénye a Mg koncentrációnak és nem függ a kristály kezdeti összetételétől. Küszöbön túli Mg-mal adalékolt LiNbO₃ kristályok ultraibolya abszorpciós élének hullámhossza és a Mg koncentráció között lineáris összefüggést találtam. A küszöb alatti minták abszorpciós élének helyéből a Nb_{Li}-ok hatását levonva a küszöbön túli mintákat jellemző összefüggéshez jutottam. Raman mérésekből megállapítottam, hogy küszöb alatti és feletti kristályok A(TO₂) rezgési módusának félértékszélessége egyszerre növekszik a Mg koncentrációval, míg az A(TO₄) módus félértékszélessége küszöb alatti mintáknál állandó érték, küszöb feletti mintáknál pedig növekedik a Mg koncentrációval. Az eredményeim azt mutatják, hogy ezek a módszerek használhatók a LiNbO₃ kristály Mg adalékolásának vizsgálatára.

8. fejezet

Összefoglalás

Doktori munkám során bemutattam, hogy az O–H rezgések infravörös abszorpciós spektrumának mérése érzékeny módszer a kristályokban előforduló különféle fizikai jelenségek vizsgálatára.

LaGaO₃ kristály infravörös abszorpciós spektrumában egy eddig a LaGaO₃ irodalmában ismeretlen, új sávot találtam a 3518.6 cm⁻¹ hullámszámnál. Proton – deutérium izotóp helyettesítéssel kimutattam, hogy az új sáv az OH⁻ ionok rezgéséhez tartozik. Az abszorpciós sáv egy komponensből áll, így a kristályrácsban az OH⁻ ionok egyféle környezettel rendelkeznek. A sáv alatti területből 10¹⁵ – 10¹⁶ cm⁻³-re becsültem a kristályba beépülő OH⁻ ionok koncentrációját. Az oxidkristályokra jellemző OH⁻ koncentrációkhoz képest ez a kis érték alátámasztja azt az elméleti eredményt, miszerint a LaGaO₃ kristályba a protonok beépülése energetikailag kedvezőtlen. 20 °C – 167 °C-ig végzett hőmérsékletfüggő abszorpciómérések során azt tapasztaltam, hogy a hőmérséklet emelkedésével 147 °C-nál, a LaGaO₃ kristály rombos-romboédes fázisátalakulásának hőmérsékleténél az abszorpciós sáv pozíciója 6.5 cm⁻¹ hullámszámmal hirtelen lecsökken, amit az O–O kötéshosszak megváltozásával értelmeztem. A fázisátalakulás hőmérsékletén az abszorpciós sáv félértékszélességének változása eltér a fononcsatolásból következő viselkedéstől. A sávpozíció eltolódásának és a sáv félértékszélességének mérése alkalmas a LaGaO₃ kristály fázisátalakulásának kimutatására.

Azt tapasztaltam, hogy a CsLiB₆O₁₀ kristály infravörös abszorpciós spektrumában a 3413 cm⁻¹ és 3581 cm⁻¹, illetve az 5080 cm⁻¹ és 5213 cm⁻¹ hullámszámnál lévő sávok egyszerre növekednek a kristály szabad levegőn történő tárolása során. Nehézzvizes izotóp helyettesítés után 2517 cm⁻¹ és 2650 cm⁻¹ frekvenciáknál új abszorpciós sávokat mértem, melyek szintén egyszerre nőttek ki. A sávok viselkedéséből azt feltételeztem, hogy a 3413 cm⁻¹ és 3581 cm⁻¹-es sávok a vízmolekulák szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgési módusaihoz, az 5080 cm⁻¹ és 5213 cm⁻¹ hullámszámnál lévő sávok a vízmolekula nyújtási módusainak és a hajlítási módusnak kombinációihoz, illetve a 2517 cm⁻¹ és 2650

cm^{-1} frekvenciáknál megjelenő sávok a D_2O molekula szimmetrikus és aszimmetrikus nyújtási rezgési módusaihoz tartoznak. 0.1 mm vastagságú mintán végzett infravörös abszorpció mérésekkel kimutattam a vízmolekula hajlítási rezgési módusához tartozó 1650 cm^{-1} hullámszámú sávot. A hajlítási rezgési sáv megjelenése a spektrumban bebizonyította a feltevésemet, miszerint a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristályba vízmolekulák épülnek be és nem OH^- ionok. Polarizációfüggő abszorpció mérésekből megállapítottam, hogy a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristályba beépült vízmolekula síkja 41° -os szöget és szimmetriatengelye $\approx 90^\circ$ -os szöget zár be a kristálytani c tengely irányával. Figyelembe véve, hogy a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristályban az egyik legvalószínűbb hibahely a Cs vakancia, aminek a környezetében található legközelebbi O^{2-} szomszédok elhelyezkedése közel esik a polarizációs mérésből kapott irányokhoz, arra a következtetésre jutottam, hogy a vízmolekulák a megüresedett Cs helyekre épülnek be. Megmutattam, hogy a különböző összetételű olvadékból ($\text{Cs}_2\text{CO}_3:\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{B}_2\text{O}_3$ arányok: 1:1:6, 1:1:5.5, 0.9:1.1:6 és 1.1:0.9:6) növesztett $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ kristályok összetétele azonos. Levegőn tartott mintákon végzett időfüggő abszorpció mérésekkel kimutattam, hogy kis időre (4-5 óráig) a víz beépülése diffúziós folyamattal írható le, hosszab időkre azonban a víz beépülése a diffúziós folyamathoz képest felgyorsul, amit azzal magyaráztam, hogy a kristályban lévő vízmolekulák egy része hozzákötődik a rácshoz és nem vesznek részt a diffúzióban.

Adalékolatlan LiNbO_3 kristályt állandó hőmérsékleten tartva azt tapasztaltam, hogy annak infravörös abszorpció spektruma az OH^- rezgési tartományban időben változik. A sávok alatti összterület állandó maradt, tehát a változás során a kristályban lévő OH^- mennyisége nem változott. 40°C – 120°C -között végzett időfüggő abszorpció méréseken kimutattam, hogy minden hőmérsékleten létezik a spektrumokon egy pont, ami időben állandó. Az izobesztikus pont létezése bizonyítja, hogy a protonok mozgása elsőrendű kinetikai folyamat és létezik a kristályrácsban a protonoknak egy stabil (alacsonyabb energiájú) és egy metastabil (magasabb energiájú) állapota. Különböző összetételű LiNbO_3 kristályok abszorpció spektrumainak összehasonlításával megmutattam, hogy a stabil állapot a kongruens kristályban megjelenő új hibahelyekhez, a metastabil állapot pedig a sztöchiometrikus környezethez rendelhető hozzá. A termikus aktivációs folyamatokat leíró Arrhenius elmélet segítségével meghatároztam két hőmérséklet intervallumban egy-egy átlagos aktivációs energiát. A 80°C alatti hőmérsékletekre jellemző $\varepsilon_a = 0.67 \pm 0.03 \text{ eV}$ energiát a Li^+ mozgékonyaságához, a 80°C feletti hőmérsékletekre jellemző $\varepsilon_a = 1.01 \pm 0.15 \text{ eV}$ energiát a protonokhoz rendeltem hozzá. A protonokra kapott aktivációs energia jó egyezést mutat a hologramok termikus rögzítéséből kapott energiaértékkel. A sztöchiometrikus és a kongruens helyek közötti energiakülönbségre $\varepsilon_s - \varepsilon_k = 90 \pm 30 \text{ meV}$ értéket állapítottam meg. Az energiák különbsége azonos nagyságrendbe esik a mérés hőmérsékletein számított kT energia értékekkel ami megerősíti, hogy termikus aktivációs folyamatok játszódnak le a kristályban.

Mg-mal adalékolt LiNbO_3 kristály lézersérüléssel szembeni ellenállóképessége ugrássze-

rűen megnövekedik egy adott Mg koncentrációnál. A kristályban található OH^- ionok infravörös abszorpciós spektrumának alakja és a sávok pozíciója szintén megváltozik ennél a küszöbkoncentrációnál. Széles sztöchiometriai tartományban ($x = 0 \dots 1.4\%$) többféle Mg tartalmú ($[\text{MgO}] = 0 \dots 7.92\%$) kristályon végeztem infravörös abszorpciós méréseket, melyekkel megállapítottam, hogy melyik minta küszöbön túli és melyik küszöb alatti. A két csoportot elválasztó határvonal elhelyezkedése bizonyítja a [70] cikkben közölt elmélet helyességét a Mg beépülésének mechanizmusára LiNbO_3 kristályba. Megállapítottam, hogy a küszöbön túli minták OH^- sávjának pozíciója négyzetgyökös függvény szerint növekszik a Mg koncentrációval és nem függ a kiindulási LiNbO_3 összetételétől. A küszöbön túli kristályokban kialakuló $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ hibaszerkezetben nagyobb a szomszédos oxigénionok távolsága, mint a LiNbO_3 kristályban, így az OH^- ionok abszorpciós sávjának frekvenciája megnövekszik.

Mg-tartalmú LiNbO_3 kristályokon az ultraibolya tartományban végzett abszorpciós mérésekből azt állapítottam meg, hogy küszöbérték alatti adalékolás esetén az azonos összetelű kristályok abszorpciós élének helye a Mg koncentráció növekedésével csökken, küszöbérték felett adalékolt kristályok esetén pedig növekszik. Továbbá megállapítottam, hogy a küszöbérték felett adalékolt minták abszorpciós élének helye a Mg koncentrációjának lineáris függvénye és nem függ a LiNbO_3 sztöchiometriájától. Megmutattam, hogy a küszöbérték alatt adalékolt minták abszorpciós élének változását a Nb_{Li} -k csökkenő és a Mg szennyeződések növekvő mennyisége okozza, míg a küszöbön túli mintákban a Mg szennyeződés koncentrációjának emelkedése okozza az abszorpciós él hullámhosszának növekedését. Raman-spektroszkópiai mérésekből megállapítottam, hogy küszöb alatti és feletti kristályok $A_1(\text{TO}_2)$ rezgési módusának félértékszélessége egyszerre 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 vakanciák és a Mg_{Li} -ok számának növekedése okozza. Az $A_1(\text{TO}_4)$ módusban csak az O alrács rezeg, ezért küszöb alatt nem változik számottevően a rezgés sávja, küszöb felett azonban a megjelenő $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ szerkezet miatt a sáv félértékszélessége megnő. Az ultraibolya spektrumtartományban végzett abszorpciós mérések és a Raman-spektroszkópiai mérések alátámasztják a magnézium beépüléséről szóló modellt [70], emellett az általam meghatározott összefüggések lehetőséget adnak az adalékolt LiNbO_3 kristály Mg tartalmának, összetételének vizsgálatára.

9. fejezet

Summary

9.1. Preliminaries and objects

This PhD work was accomplished in the Crystal Physics Department of the Research Institute for Solid State Physics and Optics of the Hungarian Academy of Sciences. This group has been engaged for a long time in growing and investigating non-linear optical crystals having important potential applications. Understanding the relations between non-linear effects, crystal structure and defect structure helps to produce crystals with better quality.

The OH^- ions, introduced into the crystal during the growth process, are frequent defects in inorganic crystals containing oxygen. The characteristic absorption bands of their bond-stretching vibrations in the infrared region have been observed to have shapes and positions strongly dependent on the environment of OH^- ions. So making infrared absorption measurements one can get information about the structure and composition of crystals as well as the properties and quantities of defects in the lattice. OH^- ions and water molecules can be used as detectors to examine a large number of physical effects. Using this method, in my PhD work I have investigated the OH vibrations in three oxide crystals (LaGaO_3 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ and LiNbO_3), all of which have excellent non-linear or structural properties.

The LaGaO_3 crystal is a possible substrate of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ high-temperature superconductor because of the good fit of lattice parameters. Quantum mechanical calculations show that incorporation of hydroxyl ions into the LaGaO_3 crystal lattice is unfavourable. I have made infrared absorption measurements to establish whether the incorporation of a small quantity of OH^- ions could be detected. The application of LaGaO_3 crystals is made difficult by an orthorhombic–rhombohedral phase transition about 140–150 °C changing the lattice parameters. To investigate the effect of the phase transition on the vibrational properties of OH^- ions I made temperature dependent infrared absorption measurements in this temperature region.

$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ is an excellent non-linear optical material. The fifth harmonic of a Nd:Yag laser was produced using this crystal. However, its open-air application is limited by the hygroscopic property: first surface cracks appear deteriorating the optical properties, followed by crumbling of the crystal into pieces. The effect of moisture on the crystal had been investigated previously by X-ray diffraction, DTA and thermogravimetry measurements. In my PhD work I studied the hygroscopic properties of the $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal by means of infrared absorption measurements.

The LiNbO_3 crystal has excellent non-linear optical, photorefractive, ferroelectric qualities and a huge refractive index therefore it can be used for lots of applications (holographic memories, frequency converters, optical switches, optical waveguides etc.). Holograms can be written into the crystal using the photorefractive effect, however they get partly erased during the read-out process. To prevent erasure the sample is annealed at about 100–200 °C with subsequent illumination with homogeneous light; this treatment results in a new hologram which is no more sensitive to read-out. Protons becoming mobile at high temperature were expected to play an important role in the fixing process. To prove this assumption I made time dependent infrared absorption measurements at different temperatures in a nearly stoichiometric LiNbO_3 crystal to determine the thermal activation energy of OH^- ions and to compare it with the value obtained from the thermal fixing of holograms.

For other applications of the LiNbO_3 crystal its laser damage resistance has to be as high as possible. Doping the congruent LiNbO_3 crystal with more than 5 mol% Mg increases its laser resistance by two orders of magnitude, which is of basic importance for the enhancement of the second harmonic generation efficiency. Along with this effect the absorption spectrum of OH^- ions in the crystal is also found to change. The Mg concentration threshold, where these changes happen, strongly depends on the stoichiometry of the crystal. Several theoretical models have been suggested to explain this effect. In my PhD work I present absorption measurements in the infrared, visible and ultraviolet wavelength regions and also Raman spectroscopy experiments in LiNbO_3 samples for wide composition and Mg concentration ranges to investigate the validity of theoretical models.

9.2. Experimental methods

The infrared absorption spectra were measured by a JASCO-FT 300E FTIR apparatus in the 400–7000 cm^{-1} wavenumber region with 0.5 cm^{-1} maximum resolution and a BRUKER IFS66/v FTIR spectrophotometer in the same wavenumber region with 0.1 cm^{-1} maximum resolution. Crystals cooled to -185 °C could be investigated in a SPECAC cryostat working with liquid nitrogen. To measure crystals at elevated temperatures (maximum 250 °C) I used a SPECAC, water cooled, electrically heatable sample holder. The stability of the

temperature was ± 0.5 °C at low and ± 0.1 °C at high temperature. A KRS-5 wire-grid polarizer was used to determine the orientation of OH^- dipoles.

To complete the infrared measurements in Mg doped LiNbO_3 crystals I also made Raman scattering as well as absorption measurements in the ultraviolet and visible regions (190–900 nm). Absorption spectra were measured using a two-beam JASCO V550 spectrophotometer with a best resolution of 0.05 nm. Raman spectra were recorded by a Renishaw 1000B micro-Raman device using a red laser beam of 785 nm wavelength providing a resolution of 1 cm^{-1} .

9.3. New scientific achievements

- I. The infrared absorption band of hydroxyl ions in the LaGaO_3 crystal was observed for the first time. Using proton–deuteron isotopic replacement I demonstrated that this band corresponds to the vibration of OH^- ions. The quantity of OH^- ions ($\approx 10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) was calculated from the halfwidth ($\Delta\nu \approx 2 \text{ cm}^{-1}$) and the absorption coefficient ($\alpha \approx 0.21 \text{ cm}^{-1}$) of the absorption band, and was found to be smaller by two orders of magnitude than the usual concentration of OH^- ions in most other air-grown oxide crystals. This value confirms the results of quantum mechanical calculations predicting that the incorporation of OH^- ions into the LaGaO_3 crystal is energetically unfavourable.

An abrupt decrease of the absorption band frequency of OH^- ions at the temperature of the orthorhombic–rhombohedral phase transition during heating has been demonstrated. This decrease was interpreted by a displacement of the oxygen nearest to the OH^- ion: it further approaches the hydroxyl ion. I also observed that the temperature dependence of the halfwidth of the absorption band is different from that expected from the phonon coupling model. Measuring the changes of the band position and halfwidth was found to be a suitable method for the investigation of the phase transition of LaGaO_3 crystals.

- II. Measuring the infrared absorption of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals stored in an atmosphere containing water or heavy water I showed that incorporation occurs in the form of water molecules and not as OH^- ions. The absorption bands belonging to the vibration of water molecules were interpreted as follows: 1650 cm^{-1} bending, 3413 cm^{-1} symmetrical stretching, 3581 cm^{-1} asymmetrical stretching vibrational modes, 5080 cm^{-1} and 5213 cm^{-1} combination bands of stretching and bending modes. Absorption bands due to D_2O molecules were identified after heavy water treatment: the 2517 cm^{-1} and 2650 cm^{-1} bands are assigned to symmetrical and asymmetrical stretching vibrations,

respectively. From polarization dependent absorption measurements I concluded that water molecules replace Cs ions.

Using time dependent absorption measurements in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals stored in air I demonstrated that the initial stage (4–5 hours) of water incorporation can be described by a simple diffusion process, which is followed by a stage where the growth of infrared bands becomes faster. This was explained by the hydration of the crystal hampering the out-diffusion of water molecules.

- III. I made the observation that for a given temperature the infrared absorption spectrum of undoped LiNbO_3 crystals changes with time, while the area of bands in the OH^- vibrational region remains constant. I showed that for every temperature between 40 and 120 °C there is a wavelength where the absorption remains constant in time. The existence of such an isosbestic point proves that the motion of protons detached from OH^- ions is subjected to first order kinetics with the protons having two states in the crystal lattice, a stable one at lower energy and a metastable one at higher energy. I demonstrated that stable and metastable states correspond to defects (related to the congruent composition) and more perfect stoichiometric type environments, respectively. An activation energy of $\varepsilon_a = 0.67 \pm 0.03$ eV characteristic for temperatures below 80 °C was determined by the isosbestic point method and assigned to the mobility of Li^+ ions. Another activation energy $\varepsilon_a = 1.01 \pm 0.15$ eV characteristic for temperatures above 80 °C belongs to the mobility of protons and shows good agreement with the value obtained from the thermal fixing of holograms. I concluded that the energy difference between stoichiometric and congruent states is: $\varepsilon_s - \varepsilon_k = 90 \pm 30$ meV which is comparable with the thermal energy kT confirming the thermal activation model of the motion of protons.
- IV. The models of Mg incorporation were experimentally confirmed by infrared absorption measurements carried out on $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ samples for wide composition (with $(\text{Li}_2\text{O})_{50-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{50+x}$ formula: $x = 0 \dots 1.4\%$) and Mg concentration ($[\text{MgO}] = 0 \dots 8\%$) ranges. I concluded that in samples doped above the photorefractive threshold the frequency of the OH^- band position increases according to a square root function of the Mg concentration and does not depend on the Li/Nb ratio of the crystal. I interpreted the increase of the OH^- band frequency in above-threshold samples in terms of a defect structure of $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ type.

From UV absorption measurements on LiNbO_3 crystals with different Mg content and Li/Nb ratio I concluded that the UV absorption edge of above-threshold samples depends on the Mg concentration linearly and does not depend on the stoichiometry of

LiNbO₃. I demonstrated that the blueshift of the UV edge up to the threshold is caused both by the decreasing Nb_{Li} and the increasing Mg content.

From Raman spectroscopic measurements on LiNbO₃:Mg crystals doped both below and above the threshold I established that the halfwidth of the A₁(TO₂) Raman mode increases with increasing Mg content, while the halfwidth of the A₁(TO₄) mode in under-threshold samples is constant and that in over-threshold samples increases with increasing Mg content. The broadening of the A₁(TO₂) mode was explained by the increase of the number of Li vacancies and Mg_{Li} ions. The behaviour of the A₁(TO₄) band was interpreted to be due to the practically unchanged oxygen sublattice below the threshold and to its distortion caused by the Mg₄Nb₂O₉ defect structure above the threshold.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőmnek, Dr. Kovács Lászlónak, hogy szakmai segítségével átsegített a nehéz kérdéseken, megtanított a kutatóélet minden részletére, előteremtett számomra minden szükséges eszközt, hogy kutatómunkám zavartalanul végezhessem és disszertációm születését figyelemmel kísérve tanácsokkal és ötletekkel látott el.

Köszönöm az MTA SZFKI Kristálytechnológiai és Kristályfizikai Osztálya munkatársainak a kristályok növesztését, a minták elkészítését és analitikai vizsgálatát valamint a felmerült problémák gyors és szakszerű megoldását. Kiemelten köszönöm következő munkatársaim segítségét: Péter Ágnes, Lassányiné Dr. Polgár Katalin, Dr. Watterich Andrea, Dr. Corradi Gábor, Dr. Hartmann Ervin, Dr. Szalay Viktor és Mandula Gábor, akik nagymértékben hozzájárultak doktori munkám elkészítéséhez.

Irodalomjegyzék

- [S1] **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.
- [S2] 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.
- [S3] L. Kovács, **K. Lengyel**, Á. Péter, K. Polgár, A. Beran, „IR absorption spectroscopy of water in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals”, *Optical Materials*, 24 (2003) 457.
- [S4] E. Hartmann, Á. Péter, **K. Lengyel**, L. Kovács, „Effect of melt composition on the electrical conductivity and IR absorption of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals”, *Crystal Research and Technology*, 38 (2003) 331.
- [S5] **K. Lengyel**, L. Kovács, G. Mandula, R. Rupp, „Kinetics of OH^- ions in nearly stoichiometric LiNbO_3 crystals”, *Ferroelectrics*, 257 (2001) 255.
- [S6] G. Mandula, **K. Lengyel**, L. Kovács, M. A. Ellaban, R. A. Rupp, M. Fally, „Thermal fixing of holographic gratings in nearly stoichiometric LiNbO_3 crystals”, *Proceedings of SPIE, International Conference on Solid State Crystals 2000*, 4412 (2000) 226.
- [S7] L. Pálfalvi, J. Hebling, G. Almási, Á. Péter, K. Polgár, **K. Lengyel**, R. Szipőcs, „Non-linear refraction and absorption of Mg doped stoichiometric and congruent LiNbO_3 ”, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 902.
- [S8] **K. Lengyel**, Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács, G. Corradi, „UV and IR absorption studies in $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ crystals below and above the photorefractive threshold”, *Physica Status Solidi C*, accepted (2004).
- [S9] 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.

- [S10] 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.
- [1] Grant R. Fowles, „Introduction to modern optics”, second edition, Dover publications, New York (1989)
- [2] G. Turrel, *Infrared and Raman Spectra of Crystals*, Academic Press London and New York (1972)
- [3] M. Wöhlecke, G. Corradi, K. Betzler, „Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals”, *Applied Physics B*, 63 (1996) 323.
- [4] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan, „Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO₃”, *Physics Review B* 45 (1992) 2786.
- [5] M. S. Paterson, „The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz silicate glasses and similar materials”, *Bulletin de Mineralogie*, 105 (1982) 20.
- [6] R. L. Sandstrom, E. A. Giess, W. J. Gallagher, A. Segmüller, E. I. Cooper, M. F. Chisholm, A. Gupta, S. Shinde, R. B. Laibowitz, „Lanthanum gallate substrates for epitaxial high-temperature superconducting thin-films”, *Applied Physics Letters* 53 (1988) 1874-1876.
- [7] S. Miyazawa, „Surface roughening associated with 140 °C transition of a LaGaO₃ substrate for high T_c superconducting films”, *Applied Physics Letters* 55 (1989) 2230-2232.
- [8] H. M. O'Bryan, P. K. Gallagher, G. W. Berkstresser, C. D. Brandle, „Thermal analysis of rare earth gallates and aluminates”, *Journal of Materials Research* 5 (1990) 183-189.
- [9] J. Kobayashi, Y. Tazoh, M. Sasaura, S. Miyazawa, „Structural analysis of lanthanum gallate”, *Journal of Materials Research* 6 (1991) 97-100.
- [10] M. Dudley, G.-D. Yao, „Synchrotron topography of phase-transitions in perovskite-like crystals”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 26 (1993) A120-A125.
- [11] D. C. Dube, H. J. Scheel, I. Reaney, M. Daglish, N. Setter, „Dielectric properties of lanthanum gallate (LaGaO₃) crystal”, *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 4126.

- [12] W. Marti, P. Fischer, F. Altorfer, H. J. Scheel, M. Tadin, „Crystal structures and phase transitions of orthorhombic and rhombohedral RGaO_3 ($\text{R}=\text{La,Pr,Nd}$) investigated by neutron powder diffraction”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994) 127-135.
- [13] M. L. Sanjuán, V. M. Orera, R. I. Merino, J. Blasco, „The optical properties of the Nd^{3+} ion in NdGaO_3 and $\text{LaGaO}_3:\text{Nd}$: temperature and concentration dependence”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995) 9657-9673.
- [14] C. J. Howard, B. J. Kennedy, „The orthorhombic and rhombohedral phases of LaGaO_3 - a neutron powder diffraction study”, *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999) 3229-3236.
- [15] M. S. Kahn, M. S. Islam, D. R. Bates, „Dopant Substitution and Ion Migration in the LaGaO_3 -Based Oxygen Ion Conductor”, *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998) 3099-3104.
- [16] Y. Wang, X. Liu, G.-D. Yao, R. C. Liebermann, M. Dudley, „High temperature transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies of twinning and the phase transition at 145 °C in LaGaO_3 ”, *Materials Science Eng. A* 132 (1991) 13-21.
- [17] B. Berglund, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, „O-H and O-D stretching vibrations in isotopically dilute HDO molecules in some solid hydrates”, *Journal of Molecular Structure* 43 (1978) 169.
- [18] P. Dumas, Y. J. Chabal and G. S. Higashi, „Coupling of an Adsorbate Vibration to a Substrate Surface Phonon: H on Si(111)”, *Physical Review Letters*, 65 (1990) 1124.
- [19] E. Libowitzky, „Correlation of O–H Stretching Frequencies and O–H···O Hydrogen Bond Lengths in Minerals”, *Monatshefte für Chemie* 130 (1999), 1047
- [20] Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai, „Nonlinear-optical properties of Cesium Lithium Borate”, *Japanese Journal of Applied Physics* 34 (1995) L296.
- [21] Y. K. Yap, T. Inoue, H. Sakai, Y. Kagebayashi, Y. Mori, T. Sasaki, K. Deki, M. Horiguchi, „Long-term operation of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ at elevated crystal temperature”, *Optics Letters* 23 (1998) 34.
- [22] A. Taguchi, A. Miyamoto, Y. Mori, S. Haramura, T. Inoue, K. Nishijima, Y. Kagebayashi, H. Sakai, Y. K. Yap, T. Sasaki, „Effects of the moisture on CLBO”, *Advanced Solid State Lasers, OSA TOPS*, 10 (1997) 19.

- [23] L. Isaenko, L. Gubenko, A. Merkulov, I. Larina, A. Tomilenko, L. Sheludyakova, „Hydration processes of non-linear optical crystal CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$)”, The Thirteenth International Conference on Crystal Growth, 2001. July 30 - August 4., Abstracts 01p-S12-02.
- [24] F. Pan, X. Wang, G. Shen, D. Shen, „Cracking mechanism in CLBO crystals at room temperature”, *Journal of Crystal Growth* 241 (2002) 129.
- [25] L. Kovács, E. Beregi, K. Polgár, Á. Péter, „FTIR spectroscopy of borate crystals”, *Proceedings of SPIE* 3724 (1999) 256.
- [26] Y. Morimoto, S. Miyazawa, Y. Kagebayashi, N. Kitatochi, T. Yokota, J. Sakuma, „Water-associated surface degradation of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal during harmonic generation in the ultraviolet region”, *Journal of Materials Research* 16 (2001) 2082.
- [27] T. Sasaki, Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, K. Yamaguchi, S. Watanabe, „Caesium Lithium Borate: a New Nonlinear Optical Crystal”, *Acta Crystallographica C* 51 (1995) 2222.
- [28] J-M. Tu, D. A. Keszler, „ $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$: A noncentrosymmetric polyborate”, *Material Research Bulletin* 30 (1995) 209.
- [29] Jean Philibert, „Atom movements Diffusion and mass transport in solids”, *Les Éditions de Physique* (1991)
- [30] B. Dickens, S. H. Dickens, „Estimation of concentration and bonding environment of water dissolved in common solvents using near infrared absorptivity”, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 104 (1999) 173.
- [31] D. Psaltis, F. Mok, „Holographic Memories”, *Scientific American* 11 (1995) 56.
- [32] S. Breer, K. Buse, „Wavelength demultiplexing with volume phase holograms in photorefractive lithium niobate”, *Applied Physics B* 66 (1998) 339.
- [33] A. A. Ballmann, „Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the Czochralski technique”, *Journal of American Ceramic Society* 48 (1965) 112.
- [34] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, „Growth of stoichiometric LiNbO_3 single crystals by top seeded solution growth method”, *Journal of Crystal Growth* 177 (1997) 211.

- [35] K. Nassau, M. E. Lines, „Stacking-Fault Model for Stoichiometry Deviations in LiNbO_3 and LiTaO_3 and the Effect on the Curie Temperature”, *Journal of Applied Physics* 41 (1970) 533.
- [36] G. E. Peterson, A. Carnevale, „ ^{93}Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate”, *The Journal of Chemical Physics*, 56 (1972) 4848.
- [37] S. C. Abrahams, P. Marsh, „Defect Structure Dependence on Composition in Lithium Niobate”, *Acta Crystallographica B*42 (1986) 61.
- [38] D. M. Smyth, „Defect chemistry of LiNbO_3 ”, *Proceedings of the Sixth IEEE International Symposium on the Application of Ferroelectrics, Bethlehem* (1986 june) 115.
- [39] P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, „Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium”, *Journal of Crystal Growth*, 3/4 (1972) 4848.
- [40] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, „Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions”, *Journal of Solid State Chemistry*, 101 (1992) 340.
- [41] A. P. Wilkinson, A. K. Cheetham, R. H. Jarman, „The defect structure of congruently melting lithium niobate”, *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 3080.
- [42] J. Blümel, E. Born, Th. Metzger, „Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55 (1994) 589.
- [43] S. Kojima, „Composition Variation of Optical Phonon Damping in Lithium Niobate Crystals”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 32 (1993) 4373.
- [44] H. J. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, „Defects in LiNbO_3 —II. Computer simulation”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52 (1991) 201.
- [45] Juan J. Amodei, David L. Staebler, „Holographic pattern fixing in electro-optic crystals”, *Applied Physics Letters*, 18 (1971) 540.
- [46] M. A. Ellaban, G. Mandula, M. Fally, R. A. Rupp, L. Kovács, „Holographic scattering as a technique to determine the activation energy for thermal fixing in photorefractive materials”, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 844.
- [47] D. L. Staebler, J. J. Amodei, „Thermally fixed holograms in LiNbO_3 ”, *Ferroelectrics* 3 (1972) 107.

- [48] W. Bollmann, H.-J. Stöhr, „Incorporation and mobility of OH⁻ ions in LiNbO₃ crystals”, *Physica Status Solidi A* 39 (1977) 477.
- [49] L. Kovács, I. Földvári, K. Polgár, „Characterization of LiNbO₃ crystals resistant to laser damage”, *Acta Physica Hungarica* 61 (1987) 223.
- [50] H. D. Megaw, „A Note on the Structure of Lithium Niobate, LiNbO₃”, *Acta Crystallographica A* 24 (1968) 583.
- [51] S. C. Abrahams, J. M. Reddy, J. L. Bernstein, „Ferroelectric lithium niobate 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 °C”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27 (1966) 997.
- [52] S. C. Abrahams, W. C. Hamilton, J. M. Reddy, „Ferroelectric lithium niobate 4. Single crystal neutron diffraction study at 24 °C”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27 (1966) 1013.
- [53] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein, J. M. Reddy, „Ferroelectric lithium niobate 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24 °C and 1200 °C”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 27 (1966) 1019.
- [54] J. R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber, J. Schneider, „An optical study of the stretching absorption band near 3 microns from OH⁻ defects in LiNbO₃”, *Solid State Communications* 12 (1973) 351.
- [55] H. Fay, W. J. Alford, H. M. Dess, „Dependence of second harmonic phase-matching temperature in LiNbO₃ crystals on melt composition”, *Applied Physics Letters* 12 (1968) 89.
- [56] L. Kovács, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgár, S. Kapphan, „Infrared absorption study of the OH vibrational band in LiNbO₃ crystals”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 52 (1991) 797.
- [57] Lengyel Krisztián, „Hőmérséklettel stabilizált hologramok és OH⁻ ionok abszorpció vizsgálata majdnem sztöchiometrikus LiNbO₃ kristályban”, diplomamunka, ELTE TTK fizikus szak, 2000.
- [58] L. Kovács, K. Polgár, „Conductivity of Lithium Niobate”, *Properties of Lithium Niobate*, Inspec, No. 5., 4.1 109. (2002)
- [59] G. G. Zhong, J. Jian, Z. K. Wu, 11th International Quantum Electronics Conference, 1980 june, IEEE cat. No. 80, CH 61-0, 631.

- [60] D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomaschke, „Increased optical damage resistance in lithium niobate”, *Applied Physics Letters* 44 (1984) 847.
- [61] L. Kovács, K. Polgár, R. Capelletti, „IR absorption study of OH⁻ in pure and Mg-doped LiNbO₃ crystals”, *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.*, 15 (1987) 115.
- [62] K. Polgár, L. Kovács, I. Földvári, I. Cravero, „Spectroscopic and electrical conductivity investigation of Mg doped LiNbO₃ single crystals”, *Solid State Communications*, 59 (1986) 375.
- [63] X. H. Zhen, H. T. Li, Z. J. Sun, S. J. Ye, L. C. Zhao, Y. H. Xu, „Defect structure and optical damage resistance of Mg:Mn:Fe:LiNbO₃ crystals”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37 (2004) 634.
- [64] R. F. Schaufele, M. J. Weber, „Raman Scattering by Lithium Niobate”, *Physical Review*, 152 (1966) 705.
- [65] A. V. Postnikov, V. Caciuc, G. Borstel, „Structure optimization and frozen phonons in LiNbO₃”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 295.
- [66] R. Mouras, M. D. Fontana, P. Bourson, A. V. Postnikov, „Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 12 (2000) 5053.
- [67] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato, „Defect Structure Model of MgO-Doped LiNbO₃”, *Journal of Solid State Chemistry*, 118 (1995) 148.
- [68] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer, „Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO₃ crystals”, *Physical Review B* 44 (1991) 4877.
- [69] Q. Zhang, X. Feng, „Defect Structures and Densities of Mg-Doped Lithium Niobate”, *Physica Status Solidi A* 121 (1990) 429.
- [70] J. Liu, W. Zhang, G. Zhang, „Defect chemistry analysis of the defect structure in Mg-doped LiNbO₃ crystals”, *Physica Status Solidi A*, 156 (1996) 285.
- [71] B. C. Grabmaier, F. Otto, „Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃”, *Journal of Crystal Growth*, 79 (1986) 682.
- [72] B. C. Grabmaier, W. Wersing, W. Koestler, „Properties of undoped and MgO-doped LiNbO₃; correlation to the defect structure”, *Journal of Crystal Growth*, 110 (1991) 339.

- [73] H. R. Tan, Y. X. Ma, Q. B. Zhu, W. X. Hua, Y. A. Wu, Y. X. Zhang, „Segregation in MgO-doped congruent LiNbO₃”, *Journal of Crystal Growth*, 142 (1994) 111.
- [74] Y. F. Zhou, J. C. Wang, P. L. Wang, L. Tang, Q. B. Zhu, Y. A. Wu, H. R. Tan, „MgO-doping effects on the congruent composition of LiNbO₃”, *Journal of Crystal Growth*, 114 (1991) 87.
- [75] Y. Chen, C. Lou, J. Xu, S. Chen, Y. Kong, G. Zhang, J. Wen, „Domain switching characteristic of the near stoichiometric LiNbO₃ doped with MgO”, *Journal of Applied Physics*, 94 (2003) 3350.
- [76] N. Kumada, K. Taki, N. Kinomura, „Single crystal structure refinement of magnesium niobium oxide: Mg₄Nb₂O₉”, *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 1017.
- [77] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, M. Wöhlecke, „Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate”, *Applied Physics Letters*, 70 (1997) 2801.