

# **A kálium-lítium-niobát kristály tulajdonságai és hibaszerkezete**

Doktori disszertáció Tézisei

PTE TTK Fizika Doktori Iskola

Nemlineáris optika és spektroszkópia program



MTA Wigner FK SZFI



Témavezető: Kovács László

Hajdara Ivett

2012. október 12.

# 1. Előzmények és célkitűzések

A lézerfizika fontos feladata a lézerek hullámhosszának minél szélesebb tartományra történő kiterjesztése. Ennek egyik lehetséges megoldása a lézersugárzás nemlineáris optikai kristályokkal történő átalakítása (frekvenciatöbbszörözés, frekvenciakeverés, optikai parametrikus erősítés). Ilyen tulajdonságokkal rendelkezik a kálium-lítium-niobát ( $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , KLN) kristály.

A KLN tetragonális volfrám-bronz típusú, ferroelektromos nemlineáris optikai kristály. A tipikus lézerdiódák 800 nm fölötti hullámhossztartományban emittálnak, ezt a KLN jó hatásfokkal alakítja át, lehetővé téve például orvosi minták analízisére szolgáló lézerfény létrehozását egészen 400 nm-ig. A KLN kristályt használják elektrooptikai és piezoelektromos eszközökben, nemlineáris optikai alkalmazásokban, nano-strukturált domén szerkezetű anyagok előállításánál, piezo-kerámiák gyártásánál, és fontos lehet biológiai minták elemzésére szolgáló THz-es alkalmazásokban is.

A KLN kristály nem kongruens olvadású, csak oldat-olvadékból lehet növeszteni. A kristályon belül a növekedési irány mentén az összetétel folyamatosan változik. Ideális, sztöchiometrikus  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  nem növeszthető; többlet nióbbium ionok épülnek be lítium helyekre ( $\text{Nb}_{Li}$ ), stabilizálva a kristályrácsot.

Az 51 - 55 mol% nióbbium koncentrációjú kristály ferroelektromos, míg 55 - 68 mol% közötti nióbbium tartalom esetén nem ferroelektromos fázis alakul ki. A ferroelektromos fázisú tartományban a magasabb nióbbium tartalommal rendelkező kristályok relaxor tulajdonságokat mutatnak, a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésében frekvenciafüggő, széles csúcsok észlelhetők.

A KLN kristály felhasználási lehetőségeit korlátozzák az inkongruens olvadás miatt bekövetkező összetételbeli változások. A kristály kémiai összetételének változása jelentős mértékben befolyásolja a fizikai tulajdonságait, pl. rácsállandó, Curie-hőmérséklet, törésmutató, második harmonikus keltés, stb.

A kálium-lítium-niobát kristály tanulmányozása során megismert irodalmi adatok gyakran bizonytalanok, mert egy-egy kristályminta vizsgálatánál nem említik meg, hogy a kristály mely részéből vágták ki az adott mintát. Az összetétel növesztés során bekövetkező változása miatt azonban ez az adat nagyon fontos. Ezen kívül a KLN létezési tartománya a fázisdiagramban nincs pontosan meghatározva az irodalomban, és a kristály szerkezeti modelljében is ellentmondás fedezhető fel.

Doktori munkám során fő célom olyan módszer kidolgozása volt, amelynek segítségével a KLN kristályok valódi összetétele

meghatározható. Az eddigi vizsgálatok azt mutatták, hogy kémiai analitikai módszerekkel nem tudjuk az összetételt kellő pontossággal meghatározni, ezért a fizikai paraméterek változását követtem különböző összetételű olvadékból növesztett KLN kristályokon és az eredményeket összevettem szilárd fázisú reakcióval előállított ismert összetételű minták tulajdonságaival.

A szobahőmérsékleten stabil, ferroelektromos KLN fázis azonosítása érdekében szilárd fázisú kémiai reakcióval előállított KLN kerámia minták fázisváltozásait követtük röntgendiffrakciós vizsgálatok és dielektromos mérések segítségével. A KLN kristályok pontos összetételének meghatározása érdekében ultraibolya, infravörös abszorpciós és Raman spektroszkópiai, valamint dielektromos mérések együttes alkalmazhatóságát vizsgáltam. Az eredmények felhasználásával modellt állítottam fel a kristályrács hibáinak leírására. A hibamodellt alkáli fémekkel adalékolt KLN kristályok vizsgálatával ellenőriztem. A dielektromos mérések eredményeinek kiértékelésével vizsgáltam a KLN kristályok fázisátalakulását is.

Doktori munkámat az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézetének Kristályfizikai Osztályán végeztem.

## 2. Kísérleti módszerek

A dielektomos méréseket saját összeállítású dielektromos állandó mérőberendezéssel végeztem. A kristály és kerámia minták felületét ezüst pasztával elektródáztam, az így kialakult síkkondenzátor kapacitását (és ezzel a dielektromos állandóját) egy HP 4274 LCR mérőműszerrel mértem 100 kHz-es frekvencián. A ferroelektromos fázisátalakulási hőmérsékletet,  $T_c$ -t a dielektromos állandó hőmérsékletfüggésének anomáliájából állapítottam meg. A hőmérséklet mérésének pontossága  $\pm 1$  °C volt a PtRh-Pt termoelem BaTiO<sub>3</sub> és KNbO<sub>3</sub> kristályokkal történő kalibrálása után.

Ultraibolya, illetve látható (190 – 900 nm) hullámhossztartományban az abszorpciós méréseket kétsugaras JASCO V550 típusú spektrofotométerrel végeztem, melynek legjobb felbontása 0.05 nm. A Raman spektrumokat Renishaw 1000B típusú mikro-Raman készülékkel rögzítettem 785 nm hullámhosszúságú vörös lézert fényt használva, 1 cm<sup>-1</sup>-es felbontással. Az infravörös abszorpciós spektrumokat BRUKER IFS 66/v típusú FTIR spektrofotométerrel 400-7000 cm<sup>-1</sup> frekvenciatartományban, 0.1 cm<sup>-1</sup>-es maximális felbontással mértem.

### **3. Új tudományos eredmények**

#### **1. A ferroelektromos kálium-lítium-niobát kristály létezési tartományának meghatározása**

Szilárd fázisú kémiai reakcióval kálium-lítium-niobát kerámiamintákat állítottunk elő az irodalomból ismert fázishatárokhöz közeli összetételben. A mintákon végzett dielektromos és röntgendiffrakciós mérések segítségével a mintákban található fázisok azonosítása után megadtuk a ferroelektromos KLN fázis határait a fázisdiagramban.

A KLN szilárd fázis létezési tartományát szűkebb határok között azonosítottuk, mint ahogy korábban a irodalomban leírták. A ferroelektromos KLN fázis tartomány 54 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  koncentrációnál véget ér. A KLN egyfázis szilárd oldat határain belül a  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  koncentráció végig 50 mol% felett, a  $\text{Li}_2\text{O}$  koncentráció 20 mol% alatt van és a  $[\text{Nb}_2\text{O}_5]/[\text{K}_2\text{O}]$  arány mindvégig magasabb mint 5/3.

#### **2. A kálium-lítium-niobát kristály összetételének meghatározása**

KLN kristályokon végzett kémiai analitikai vizsgálatokkal megmutattuk, hogy a KLN kristályok nióbbium tartalma folyamatosan csökken a kihúzási hányad növekedésével, azaz a kristály te-

tetejétől az alja felé haladva. A kémiai analitika azonban csak a nióbbium koncentrációt adja meg kellő pontossággal, a kálium és lítium koncentrációt nem. Az összetétel pontos, roncsolásmentes módszerekkel történő meghatározására spektroszkópiai módszereket és dielektromos méréseket használtam.

**2. a.** Kálium-lítium-niobát pormintákon és KLN kristálymin-tákon végzett dielektromos mérések eredményeit összehasonlítva megállapítottam, hogy a kémiai analitikai eredményeknek megfelelően a KLN kristályok nióbbium tartalma csökken a kristály tetejétől az alja felé haladva. A dielektromos mérések azonban nem csak a kristály nióbbium tartalmára, hanem a K/Li arányra is érzékenyek. A KLN kristályba beépülő  $\text{OH}^-$  ionok rezgéseikhez tartozó infravörös abszorpciós sávok vizsgálatánál azt tapasztaltam, hogy a  $3440$  és  $3520 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám értékeknél található abszorpciós sávok intenzitásának aránya érzékenyen változik a kristály tetejétől az alja felé haladva, és függ a kristály nióbbium tartalmától, valamint a K/Li aránytól is.

**2. b.** Ultraibolya spektroszkópiai mérések során azt tapasztal-tam, hogy az UV abszorpciós él helye (az a hullámhossz, ahol az abszorpciós együttható eléri a  $20 \text{ cm}^{-1}$ -es értéket) a KLN kristály nióbbium tartalmára jellemző, csökken a kristály nióbbium koncentrá-

ciójának csökkenésével, és nem függ a kristály K/Li arányától. Az UV abszorpciós él sztöchiometriai hibákhoz köthető, a Li helyekre beépülő nióbbium ionoktól ( $\text{Nb}_{Li}$ ) származó hibákkal van összefüggésben. A KLN kristályok Raman spektrumában  $x(\text{zz})x$  visszaszórás geometriában azt találtam, hogy a  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő  $\text{NbO}_6$  oktaéderek rezgéseikhez ( $A_1(\text{TO})$  módus) tartozó Raman sáv szintén csak a kristály nióbbium tartalmától függ, a sáv Raman eltolódása növekszik a kristály nióbbium koncentrációjának csökkenésével.

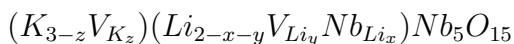
**2. c.** Az említett mérési módszerek együttes alkalmazásával a kálium-lítium-niobát kristályok összetétele meghatározható. Az analitikai módszerek nióbbium koncentrációra vonatkozó eredményeit felhasználva megadható a KLN kristályok UV abszorpciós éle és nióbbium tartalma, valamint az  $x(\text{zz})x$  geometriában felvett  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -es Raman sáv eltolódása és a kristály  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tartalma közötti összefüggés, így a kristályminták nióbbium koncentrációja ezekből a mérésekből meghatározható. A KLN kristályokon végzett dielektromos mérésekből a porminták eredményeit alapul véve megállapítható a KLN kristályminták Curie-hőmérséklete és K/Li aránya közötti összefüggés adott  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  koncentráció mellett. Itt figyelembe kell venni a KLN kristály létezési tartományát, amely



határt szab az egyes elemek koncentrációjának.

### 3. A kálium-lítium-niobát kristály hibaszerkezeti modellje

Elkészítettem a kálium-lítium-niobát kristályok hibaszerkezetének modelljét. Az „alkáli kation vakancia képződési modellben” a  $Nb^{5+}$  ionok alrácsa teljesen be van töltve, a többlet  $Nb^{5+}$  ionok csak  $Li^+$  helyre épülnek be, az így keletkező többlet töltést Li és K vakanciák ( $V_{Li}$  és  $V_K$ ) kompenzálják, a  $Li^+$  és  $K^+$  ionok nem épülnek be más kationhelyekre, és az oxigén alrácscs teljesen betöltött. Ezzel a modellel a KLN kémiai formulája a következő képlettel adható meg:



ahol  $x$  az antisite Nb atomok ( $Nb_{Li}$ ) száma,  $y$  és  $z$  pedig a  $V_K$  kálium és  $V_{Li}$  lítium vakanciák száma. Az össztöltés semlegesség az  $y + z = 4x$  egyenlettel adható meg.

A modell segítségével egy adott összetételű KLN mintában meg tudjuk adni a hibák mennyiségét ( $Nb_{Li}$ ,  $V_{Li}$  és  $V_K$ ).  $x$ ,  $y$  és  $z$  a következő értékeket vehetik fel:

$$0.05 < x < 0.13, 0 < y < 0.52, 0 < z < 0.2$$

Ezek az egyenletek a ferroelektromos KLN létezési tartományát határolják a fázisdiagramban, kitűnő egyezésben a röntgendiffrakciós

vizsgálatokból meghatározott fázishatárokkal. A hibamodell alapján megmutattam, hogy a KLN kristályok hibakoncentrációja lineárisan növekszik a többlet  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tartalommal, és a lítium vakanciák keletkezése domináns. A KLN egyfázis létezési tartományában a hibakoncentráció kb. 2.5 -6.5 %.

#### **4. Alkálifémek beépülése a kálium-lítium-niobát kristályokba**

A kálium-lítium-niobát kristály alkálifém helyeinek vizsgálata és a hibamodell ellenőrzése érdekében alkálifémekkel (Na, Rb, Cs) adalékolt kálium-lítium-niobát kristályokat vizsgáltam Raman spektroszkópia és UV abszorpciós spektroszkópia segítségével .

**4. a.** Megállapítottam, hogy a Na-mal, Rb-mal és Cs-mal adalékolt KLN kristályok Raman spektrumában,  $x(\text{zz})x$  mérési geometriában, a  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő,  $\text{NbO}_6$  oktaéder rezgésekhez tartozó  $A_1(\text{TO})$  módus Raman eltolódása, valamint a kristályok UV abszorpciós éle csak a kristályok nióbbium koncentrációjától függ az adalékolatlan KLN kristályokhoz hasonlóan.

**4. b.**  $^6\text{Li}$  izotópos helyettesítéssel növesztett és Na-mal adalékolt KLN kristályok segítségével azonosítottam a  $\text{K}^+$  és  $\text{Li}^+$  rezgésekhez tartozó fonon módusokat  $\sim 306$  és  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ -nél a KLN kristályok Raman spektrumában. Na-mal és Rb-mal adalékolt, valamint adalékolatlan KLN kristályok összehasonlító vizsgálatával

a Raman spektroszkópiai eredményekből megállapítottam, hogy a  $\text{Na}^+$  ionok  $\text{Li}^+$  és  $\text{K}^+$  helyeket is elfoglalnak a KLN kristályrácsban, a  $\text{Rb}^+$  ionok pedig csak  $\text{K}^+$  helyekre épülnek be. Ezek az eredmények összhangban vannak az alkáli kation vakancia képződési modellel.

Raman és UV abszorpciós spektroszkópiai eredmények alapján arra következtetünk, hogy habár a  $\text{Cs}^+$  ionok nem, vagy csak alig épülnek be a kristályba, a Cs-mal növesztett KLN kristályok sztöchiometriája javul az adalékolatlan minták sztöchiometriájához képest.

## **5. A kálium-lítium-niobát kristályok fázisátalakulásának vizsgálata**

A kálium-lítium-niobát kristályok fázisátalakulásának vizsgálatával tanulmányozni lehet a kristályok relaxor és tipikus ferroelektromos jellegét, amely tulajdonság nagyban meghatározza az alkalmazási lehetőségeket.

Megmutattam, hogy a KLN kristályok fázisátalakulása erősen összetétfüggő. A dielektromos állandó hőmérsékletfüggéséből megállapítottam, hogy a KLN kristályminták a kristály tetejénél relaxor anyagokra jellemző tulajdonságokat mutatnak, míg a kristály alja felé haladva csökkenő nióbbium koncentrációnál egyre inkább

tipikus ferroelektromos viselkedésűek.

Azt tapasztaltam, hogy a maximális dielektromos állandó és a fázisátalakulásra jellemző hőmérséklet a nióbbium tartalom csökkenésével növekszik, a fázisátalakulás diffuzitása a nióbbium koncentráció csökkenésével csökken, és ezekben a függvényekben törés tapasztalható kb. 52 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> koncentrációnál. Az ennél magasabb nióbbium tartalmú kristályok esetén a fázisátalakulás inkább a relaxorokra jellemző módon történik.

A fázisátalakulás diffuzitásának és az alkálifém rezgési módusokra jellemző Raman sávok félértékszélességének összehasonlításával arra következtettem, hogy a KLN kristályokban a fázisátalakulás során a Li<sup>+</sup> ionok (lítium vakanciák) mozgása valószínűsíthető.

## **4. Az értekezés témakörében megjelent cikkek**

1. **I. Hajdara**, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, Á. Péter, Zs. Szaller, „Spectroscopic methods for the determination of the composition of potassium lithium niobate crystals”, Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 1321 (2007)

2. **I. Hajdara**, K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter, G. Dravecz, Zs. Szaller „Compositional dependence and structure of hydroxyl ion defects in ferroelectric potassium lithium niobate”, *Ferroelectrics* **369**, 98 (2008)
3. Á. Péter, **I. Hajdara**, K. Lengyel, G. Dravecz, L. Kovács, M. Tóth, „Characterization of potassium lithium niobate (KLN) ceramic system”, *Journal of Alloys and Compounds* **463**, 398 (2008)
4. **I. Hajdara**, K. Lengyel, L. Kovács, Á. Péter and Zs. Szaller, „Effect of alkali doping on the Raman spectra of potassium lithium niobate crystals”, *Ferroelectrics* **428**, 57 (2012)
5. Á. Péter, **I. Hajdara**, Zs. Szaller, K. Lengyel, L. Kovács, "Growth and stoichiometry of alkali ion doped potassium lithium niobate (KLN) crystals", *J. Cryst. Growth (elfogadva)*