

# MIÉRT JÓ A KRISTÁLY, HA HIBÁS?

Kovács László  
MTA Wigner FK SZFI, Kristályfizikai Csoport

„A kristályokban, éppúgy mint az emberekben, nem a tökéletességet tartjuk a legérdekesebbnek. Gyakran hibáik természete és mennyisége határozza meg alkalmasságukat és fontos tulajdonságaikat.”<sup>1</sup>

Az idézett mottót először *Watterich Andrea* kolléganóm választotta *Ponthibák adalékolt alkáli-balogernidekben* című könyvéhez 1978-ban [1]. Az azóta eltelt 36 év semmit sem csökkentett az állítás időszerűségén. Azonban a vizsgált anyagok és módszerek köre jelentősen kibővült: a szigetelő egykristályok területén is számtalan további rendszer kutatására került sor. Ezek közül különösen fontosak az oxidok (beleértve az összetett oxianionokat tartalmazó kristályokat is), amelyek kristályhibáikkal együtt a mikroelektronikában, optikában, sugárzások detektálásában, üzemanyagcellákban egyaránt döntő szerepet játszanak.

A kristályhibákat méretük (dimenziójuk) alapján négy kategóriába sorolhatjuk: ponthibák (0D), vonalhibák (1D), felülethibák (2D) és térfogati hibák (3D). A ponthibák, mint a rácshiányhely (vakancia), rácsközi idegen vagy saját atom, szennyező atom, vagy ezek kisebb, komplexekbe rendeződött csoportosulásai, az ezeken befogódott elektronok vagy lyukak a kristályok számos makroszkopikus tulajdonságát is jelentős mértékben befolyásolják. Ma már nem csak a ponthibák szerkezetének meghatározása a fő feladat, hanem azok felhasználása a kívánt tulajdonságú kristály előállítására. A közelmúltban e folyóirat hasábjain már bemutattam néhány példát az ezen a területen elért legújabb eredményeinkből [2], most további érdekességeket szeretnék az olvasók elé tárni.

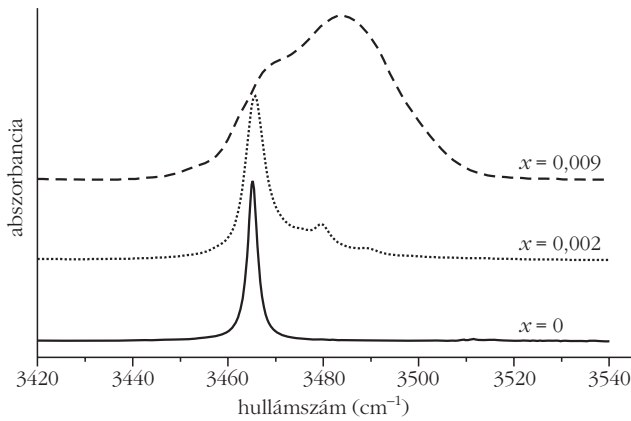
A levegőn előállított oxidkristályok egyik fő szennyezője a hidroxidion ( $\text{OH}^-$ ). Ezek a növesztés során épülnek be a kristályokba a rácsbeli oxigénionok helyére, és nyújtási rezgési sávjuk a  $\approx 2,7\text{--}3,0 \mu\text{m}$ -es

közép infravörös (IR) hullámhossztartományban detektálható, ahol az oxidkristályok többsége átlátszó [3]. A megfigyelhető abszorpciós sáv pozícióját, azaz a rezgés frekvenciáját, a hidroxidionok környezetében elhelyezkedő atomok által kialakított potenciál határozza meg. Az abszorpciós sáv alakját (félértékszélességét) pedig az energetikailag enyhén különböző rezgések burkológörbéje, a sáv inhomogén vonalkiszélesedése adja. A rezgési sáv tehát rendkívül érzékeny a hidroxidion környezetében elhelyezkedő többi kristályhibára is, miáltal a kristály hibaszerkezetének szondájaként viselkedik.

A hidroxidionok jelenlétét szinte minden, a Wigner Fizikai Kutatóközpontban előállított oxidkristályban – niobátokban, mint a  $\text{LiNbO}_3$  és  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ , borátokban, mint az  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  és  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ , vagy a bizmutoxid alapú kristályokban, mint a  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  és  $\text{Bi}_2\text{TeO}_3$  stb. – megfigyeltük. A legváltozatosabb eredményeket a fotorefraktív tulajdonsága miatt évtizedek óta az érdeklődés középpontjában levő lítiumniobát kristályokon kaptuk. Kiderült, hogy a fény hatására létrejött törésmutató-változással létrehozott hologramok termikus rögzítéséért is a kristálybeli hidroxidionok a felelősek. A különböző összetételű, különböző Li/Nb arányú  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$  kristályokban ( $0 \leq x \leq 0,01$ ) a hidroxidionok rezgési sávja is különböző alakot vesz fel. A Czochralski-módszerrel, olvadékból, homogén összetételben növeszthető kongruens kristályban,  $x \approx 0,01$ , ahol mintegy 1% Nb-többlet és 4% Li-vakancia található, az abszorpciós sáv  $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám-szélességű, és számos egymást átfedő komponensből áll. Ezek a komponensek a különböző hibahelyek környezetében elhelyezkedő hidroxidionok rezgéseitől származnak. A sztöchiometrikus összetételű kristályban, amelyek káliumoxidot mint oldószert tartalmazó olvadékból (fluxból) növeszthetők, és amelyekben a Li-helyet elfoglaló Nb-ionok mennyisége elhanyagolható ( $\text{Li}/\text{Nb} \approx 1$ , azaz  $x \approx 0$ ), a protonok számára csak egyetlen típusú energetikailag kedvező hely található, így az  $\text{OH}^-$  sáv egyetlen összetevőből áll, amelynek szélessége 300 K hőmérsék-

Készült a Magyar Tudományos Akadémián *A kristallográfia nemzetközi éve: 2014* alkalmából rendezett tudományos ülésen, 2014. május 8-án elhangzott előadás alapján.

<sup>1</sup> P. D. Townsend, J. C. Kelly: *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Sussex University Press, 1973.

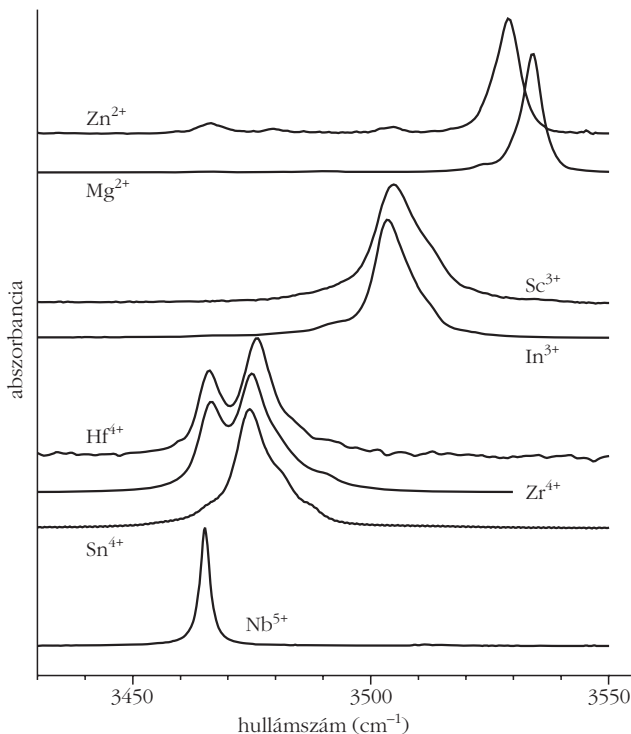


1. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávja a  $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$  kristályok összetételének függvényében.

leten körülbelül  $3 \text{ cm}^{-1}$  (1. ábra). A rezgési sáv alakjának a hibahelyek számának csökkenése következtében bekövetkező változása lehetőséget nyújt a kristályok összetételének meghatározására egyszerű IR abszorpciós méréssel [4]. A sávok alakjának hőmérsékletfüggéséből a protonok termikus viselkedése is követhető, a folyamat aktivációs energiája ( $E_a \approx 1,1 \text{ eV}$ ) kitűnő egyezést mutat a termikus hologramrögzítés aktivációs energiájával, közvetve bizonyítva a hidroxidionok szerepét ebben a folyamatban.

A  $\text{LiNbO}_3$  kristályokba írt hologramok a fotorefrakció jelenségén, azaz a nagy intenzitású lézersugárzás keltette reverzibilis törésmutató-változáson alapulnak, azonban más lézeres alkalmazások esetén a létrejövő „lézersérülések” hatása általában káros. A lézersérülés elkerülése a leghatékonyabban adalékolással létrehozott kristályhibákkal sikerült. Kiderült, hogy egy bizo-

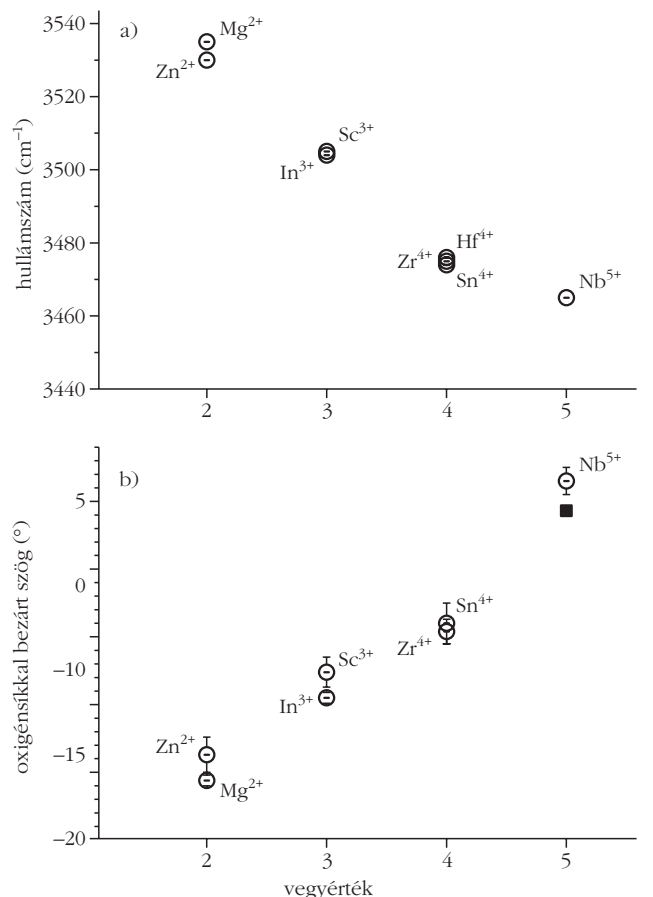
2. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávjai fotorefraktív sérülést gátló adalékokkal növesztett sztöchiometrikus  $\text{LiNbO}_3$  kristályokban.

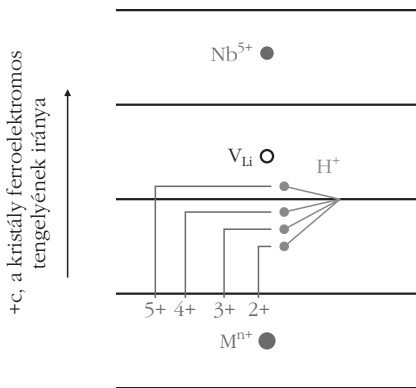


nyos küszöbkoncentráció feletti magnézium beépítése a kristályba mintegy két nagyságrenddel csökkenti a fotorefraktív sérülést. Kis mennyiségben a Mg lítiumhelyre épül be, kiszorítva az ugyanezen helyre törekvő többlet nióbbiumionokat. A Mg-koncentráció növelésével elérhető, hogy az összes „antisite” Nb-ion elfogyjon, és e felett a küszöbkoncentráció felett a Mg már Nb-helyeket is elfoglal a kristályrácsban. Kongruens kristályból kiindulva ez a küszöbkoncentráció mintegy 5 mol%, de a Li/Nb arány növelésével jelentősen csökkenthető. Közel sztöchiometrikus kristálynál akár 0,1 mol%-nál kevesebb is lehet [5]. A kutatások azt mutatták, hogy nem csak a két vegyértékű Mg, hanem a hasonló Zn, a három vegyértékű In és Sc, valamint a négy vegyértékű Hf, Zr és Sn is lézersérülést csökkentő hatást mutat. Minél nagyobb az adalék vegyértéke, annál kisebb a küszöbkoncentráció.

Az adalékolás hatására létrejött hibaszerkezet-változások jól követhetőek a hidroxidionok rezgési spektrománának változásában [6]. Ez egyben lehetőséget ad arra, hogy egyszerű IR abszorpciós méréssel meghatározzuk az egyes adalékokhoz tartozó küszöbértékeket. A küszöbkoncentráció felett ugyanis új  $\text{OH}^-$  abszorpciós sáv jelenik meg az adalékotlan kristálybelinél magasabb frekvenciánál (2. ábra). Kongruens  $\text{LiNbO}_3$  esetén az új abszorpciós sáv részben átfed a széles eredetivel, ezért a küszöb meghatározása bizonytalan.

3. ábra. Az  $\text{OH}^-$  rezgési sávok frekvenciája (a) és az  $\text{OH}^-$  dipólok oxigénsíkkal bezárt szöge (b) a fotorefraktív sérülést gátló adalékok vegyértékének függvényében.





4. ábra. Hibaszerkezeti modell a küszöbkoncentráció feletti adalékok (M) és hidroxidionok beépülésére.

Közel sztöchiometrikus kristályban, ahol a sávok a lényegesen alacsonyabb hibakoncentráció miatt keskenyek, az új sávok azonosítása, és így a küszöb meghatározása egyértelművé válik. A 2. ábrán jól látszik, hogy az azonos vegyértékű adalékokhoz tartozó küszöb feletti OH<sup>-</sup> rezgési sávok frekvenciái nagyjából azonosak, de minél kisebb az adalék vegyértéke, annál nagyobb az új rezgési sáv frekvenciája, amint az a 3.a ábrán is látható.

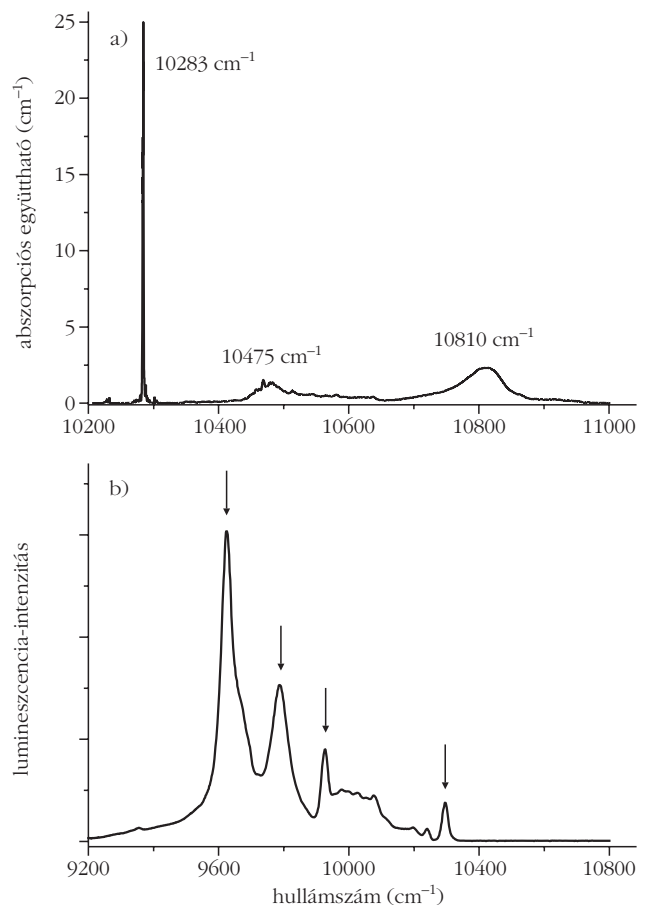
A hidroxidionok, mint dipólmomentummal rendelkező kétatomos molekulák kötésiiránya polarizált fényvel végzett abszorpciós mérésekkel – a kristály szimmetriájától függően – meghatározható. Az optikailag egytengelyű lítium-niobát esetén az optikai tengelyre merőlegesen beeső fénysugár polarizációjának változtatásával azt kaptuk, hogy az OH<sup>-</sup> dipólok az optikai tengelyre merőlegesen elhelyezkedő oxigénsíkoktól csak kis mértékben térnek el. Minél kisebb azonban a lézersérülést gátló adalék vegyértéke, az eltérés annál nagyobb (3.b ábra). Az ábrán feltüntettem még az adalékoltalan (azaz adalék helyett is öt vegyértékű nióbiomot tartalmazó) kristályban a hidroxidion dipólmomentumának számított és mért irányát is, amely jól illeszkedik a megfigyelt trendhez. Az ezek alapján felállított hibaszerkezeti modellt mutatja a 4. ábra: a küszöbkoncentráció felett nióbiom helyet elfoglaló M<sub>Nb</sub><sup>n+</sup>-adalék és a lítiumvakancia között helyezkedik el a hidroxidion, M<sub>Nb</sub><sup>n+</sup>-OH<sup>-</sup> típusú hibakomplexet alkotva.

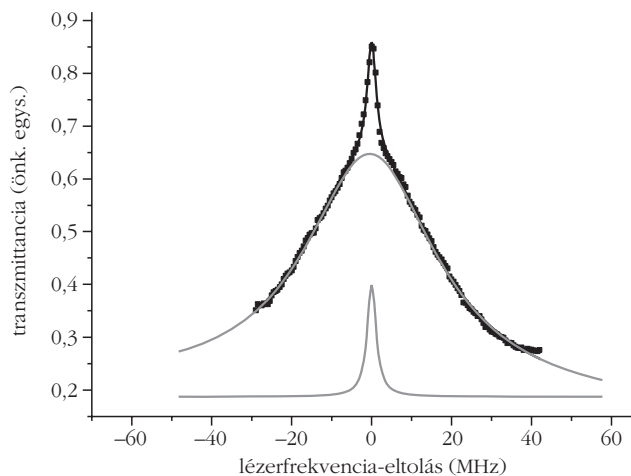
Az adalékionok mint kristályhibák hasznosításának egy másik fontos példája a ritkaföldfémeket tartalmazó oxidkristályok. Szilárdtestlézerek (például a jól ismert Nd:YAG), neutrondetektorok, szcintillátorok, termolumineszcens doziméterek, fénykibocsátó foszforok készülnek belőlük. Újabban a koherens kvantumdinamika sikeres anyagai lettek, a praeodímiummal adalékolt ittrium-szilikát (Y<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>:Pr) a rezonáns nemlineáris optikai kísérletek egyik legismertebb kristálya. Számos előnyös tulajdonsága mellett a legfőbb hátránya azonban, hogy a koherenskontroll-kísérletekben általánosan használt 605 nm-es Pr hullámhossz környékén nincs hangolható diódalézer. Kísérleteinkhez ezért praeodímium helyett erbium- vagy itterbiumionokat használtunk, amelyekhez jól illeszkednek a 980 nm körüli diódalézerek. Az itterbium különösen vonzó egyszerű termstrukturája miatt. A

<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> alapállapotú nívó mind a trigonális lítium-niobát, mind a monoklin szerkezetű lítium-ittrium-borát (Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, LYB) kristályterében 4 szintre hasad, míg a <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> gerjesztett állapot 3-ra. Az alapállapot energiaszintjeit lumineszcencia, a gerjesztett állapotét abszorpciós spektroszkópia módszerével határozhatjuk meg. Az 5. ábra a LYB:Yb abszorpciós és lumineszcencia-spektrumait mutatja alacsony hőmérsékleten. Az egyes spektrumvonalak különböző vonalszélessége a kristályhibák és a fononcsatolás okozta inhomogén kiszélesedés eredménye.

A homogén vonalszélesség mérése a spektrális lyukégetés, vagy más néven szaturációs spektroszkópia módszerét alkalmaztuk. A mérésekből meghatározható a gerjesztett állapot élettartama ( $T_1$ ) és a koherenciaidő ( $T_2$ ). A 980 nm-es átmenetnek megfelelő intenzív pumpáló lézerpulzussal az itterbiumionok egy részét gerjesztett állapotba vittük, majd második lépésben egy változó hullámhosszú próbanyalábbal pásztáztuk végig a kristályt, és mértük az elnyelés csökkenését a hullámhossz függvényében. Így általában egy haranggörbe rajzolódik ki, amelynek szélességét és magasságát (a spektrális lyuk mélységét) a pumpáló impulzus intenzitása, a pumpa és próbaimpulzus között eltelt idő, illetve a minta hőmérséklete függvényében vizsgálva kaphatjuk meg rendre a  $T_2$ -t és  $T_1$ -et, illetve a fononcsatolás jellemzőit.

5. ábra. 5 mol% itterbiummal adalékolt Li<sub>6</sub>Y(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> kristály abszorpciós (a) és 920 nm-en gerjesztett lumineszcencia-emissziós (b) spektruma 8 K hőmérsékleten.





6. ábra.  $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}$  kristályban a spektrális lyuk két komponense  $10\,283\text{ cm}^{-1}$ -nél.

A  $10\,283\text{ cm}^{-1}$ -es átmenetnél különös kettős csúcsot figyeltünk meg az itterbiummal adalékolt LYB kristályokban: a  $\approx 30\text{--}50\text{ MHz}$ -es széles csúcsra egy  $\approx 1\text{--}2\text{ MHz}$ -es keskeny csúcs rakódott (6. ábra). A jelenség pontos magyarázata még nem ismert, szerepe lehet benne a különböző magspinnel rendelkező itterbiumizotópoknak és/vagy az energetikailag különböző, úgynevezett nem-ekvivalens rácshelyeknek, amelyek az Yb-ionok különböző lokális kristályterhatásnak vannak kitéve. Nagy Yb-koncentráció esetén például egymáshoz közeli Yb-Yb párok is kialakulhatnak, amelyek létezését elektron paramágneses rezonancia mérésekkel igazolták [7]. A jelenség mégis inkább az adalékionok magspinjére lehet jellemző, mint a mátrixra, mivel hasonló kettős csúcs volt megfigyelhető az itterbiummal adalékolt  $\text{LiNbO}_3$  kristályokban is [8].

A Wigner Fizikai Kutatóközpont Kristályfizikai Csoportja több évtizede gyűjti tapasztalatait az optikai kristályok előállításában, fizikai tulajdonságainak és hibaszerkezetének kutatásában. A fent felsoroltak a csoport közös munkájának eredményei, így álljon itt a többiek neve is: *Bencs László, Corradi Gábor, Dravec Gabriella, Földvári István, Hajdara Ivett, Komlai Krisztina, Laczai Nikoletta, Lassányiné Polgár Katalin, Lengyel Krisztián, Mandula Gábor, Péter Ágnes, Szaller Zsuzsanna, Tichy-Rács Éva*. Feltétlenül meg kell még említeni a Kvantumoptikai és Kvantuminformatika Osztály két munkatársát, akik részt vettek a munkákban: *Kis Zsolt és Szalay Viktor*.

## Irodalom

1. Watterich A.: Ponthibák adalékolt alkáli-halogenidekben. *A szilárdtestkutatás újabb eredményei 4*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.
2. Kovács L.: Eredmények a magyar kristályfizika utóbbi éveiből. *Fizikai Szemle 63/1* (2013) 7–10.
3. M. Wöhlecke, L. Kovács:  $\text{OH}^-$  ions in oxide crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 26* (2001) 1–86.
4. G. Dravec, L. Kovács: Determination of the crystal composition from the  $\text{OH}^-$  vibrational spectrum in lithium niobate. *Applied Physics B 88* (2007) 305–307.
5. Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács, K. Lengyel: Threshold concentration of  $\text{MgO}$  in near-stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Journal of Crystal Growth 284* (2005) 149–155.
6. L. Kovács, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi: Hydroxyl ions in stoichiometric  $\text{LiNbO}_3$  crystals doped with optical damage resistant ions. *Optical Materials* (2014) DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
7. V. Jubera, M. Chavoutier, A. Artemenko, P. Veber, M. Velazquez, A. Garcia: Correlation between luminescence and EPR spectroscopy as evidence of ytterbium pair formation in  $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$ ) borate single crystals, *Chem. Phys. Chem. 12* (2011) 1288–1293.
8. Zs. Kis, G. Mandula, K. Lengyel, I. Hajdara, L. Kovács, M. Imlau: Homogeneous linewidth measurements of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in congruent and stoichiometric lithium niobate crystals, *Optical Materials*, beküldve.