

EREDMÉNYEK A MAGYAR KRISTÁLYFIZIKA UTÓBBI ÉVEIBŐL

Kovács László
MTA Wigner FK SZFI Kristályfizikai Osztály

A Gyulai–Tarján kristályfizikai iskola hagyományait követő MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Kristályfizikai Osztálya fő célkitűzése a gyakorlati felhasználásra alkalmas optikai anyagok előállítása egykristály vagy nanoszemcsés formában, ezek kémiai és fizikai tulajdonságainak vizsgálata, a felhasználás szempontjából legjobb, kívánt tulajdonságú anyagok előállítása, valamint kristályfizikai és nemlineáris optikai kutatások. A cikk az elmúlt években elért legfőbb eredmények közül válogat, bemutatva a saját fejlesztésű, számítógéppel vezérelt kristálynövesztő berendezést, és az ezzel előállított kristályok kutatásában elért legfontosabb eredményeket és alkalmazásokat.

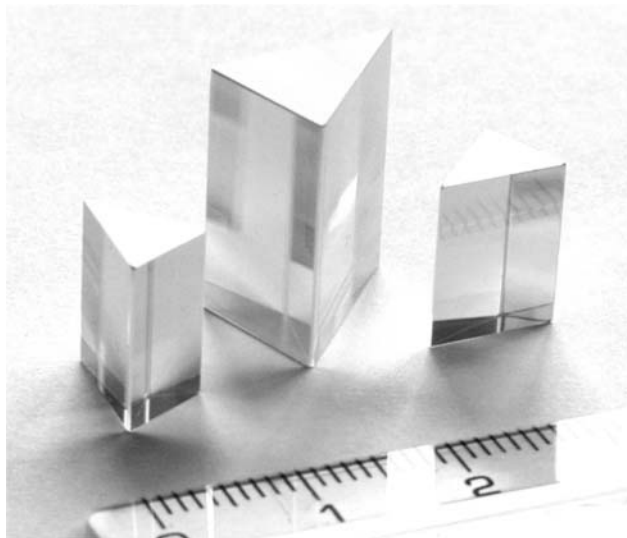
A Gyulai–Tarján kristályfizikai iskola kezdetei a múlt század közepéig nyúlnak vissza [1]. Előbb egyetemi tanszéki kutatócsoportok jöttek létre, majd 1975-ben megalakult az MTA Kristályfizikai Kutatólaboratóriuma *Voszka Rudolf* vezetésével. 1998-ban az intézet, akkor már *Janszky József* irányítása alatt, beolvadt az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetbe. Jelenleg az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Kristályfizikai Osztályaként él tovább, és a kísérleti fizika egyre nehezedő körülményei között folytatja a Gyulai–Tarján-iskola hagyományait. A fő célkitűzések nem változtak, inkább csak korunk igényeinek megfelelően bővültek: gyakorlati felhasználásra alkalmas optikai anyagok előállítása egykristály vagy *nanoszemcsés* formában, ezek kémiai és fizikai tulajdonságainak vizsgálata, a felhasználás szempontjából legjobb, kívánt tulajdonságú anyagok előállítása, amit többek között az összetétel, adalékanyagok, és/vagy a hibaszerkezet változtatásával lehet elérni (úgynevezett *defect engineering*). Emellett kristályfizikai és nemlineáris optikai kutatások alkotják az osztály fő profilját. A következőkben az elmúlt évek jelentősebb eredményeiből válogatok, természetesen a teljesség igénye nélkül.

Az optikai egykristályokat főként elektrooptikai, akusztóoptikai, nemlineáris optikai tulajdonságaik miatt használják a lézerfizika különböző területein kutatásban és iparban egyaránt. Technológiai hátterünknek megfelelően elsősorban az 1300 °C alatt kristályosítható anyagok előállításával foglalkozunk, ezek között említendők a niobátok (LiNbO_3 és $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$), borátok (például $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$), Bi_2O_3 alapú oxidok (például $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, Bi_2TeO_5) és néhány más különleges anyag, mint a ZnWO_4 és TeO_2 . Az optikai egykristályok növesztésére főleg a Czochralski-módszer használatos. A növesztő berendezéseket ma már a reprodukálható méretű és homogén tulajdon-

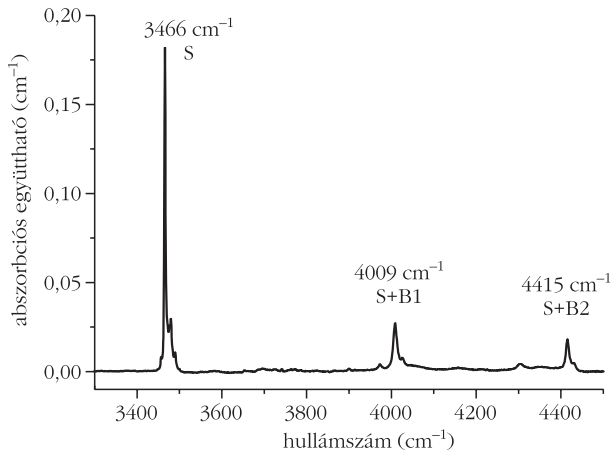
ságú kristályok érdekében az olvadék súlyának mérésére alkalmas digitális mérleggel és számítógéppel vezérléssel látjuk el. Legújabb fejlesztésű berendezésünkkel az inkongruensen olvadó anyagok maggal vezérelt, magas hőmérsékletű oldat-olvadékos módszerrel való növesztése is lehetséges (például sztochiometrikus LiNbO_3 , egyes borát egykristályok). A növesztés teljesen automatizált, a több napos, esetenként több hetes ciklus alatt nincs szükség emberi beavatkozásra, a készülék áram- és vízkimaradás esetére is biztosított.

A LiNbO_3 az egyik legsokoldalúbb egykristály, amelyet újabb és újabb területeken alkalmaznak. Napjainkban nagy energiájú impulzusok keltésére is használják az elektromágneses sugárzás távoli infravörös tartományában. A THz-esnek is nevezett impulzusok lehetővé teszik a kis energiájú gerjesztések dinamikájának nagy időfelbontású vizsgálatát a szilárdtestfizika, kémia és biológia területén. A THz-es képalkotás alkalmazásai a gyógyásztól (alacsony energiája miatt nem ionizál, így kiválthatja a röntgensugaras képalkotást) a biztonságtechnikáig terjednek (fegyver, robbanószer, kábítószer felismerése ruha alatt, csomagban stb.). A Pécsi Egyetem Kísérleti Fizikai Tanszékén *Hebling János* csoportja sikerrel alkalmazta a nagy nemlinearitású LiNbO_3 kristályokat THz-es impulzusok előállítására. Ehhez olyan sztochiometrikus összetételű és Mg-ot is tartalmazó kristályokra volt szükség, amelyek a fotorefraktív sűrűlésnek ellenállnak és abszorpciós állandójuk a THz-es tartományban alacsony [2]. Ezeket a kristályokat K_2O -t tartalmazó oldatból, maggal vezérelt, magas hőmérsékletű oldat-olvadékos módszerrel növesztették (1. ábra).

1. ábra. $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ prizmák THz-es impulzusok előállítására.



Készült Tarján Imre centenáriuma, a Magyar Tudományos Akadémián 2012. május 10-én elhangzott előadás alapján.



2. ábra. A LiNbO₃ kristálybeli hidroxidionok nyújtási rezgési sávja a hajlítási rezgésekkel való kombinációkkal (S-nyújtás, B-hajlítás).

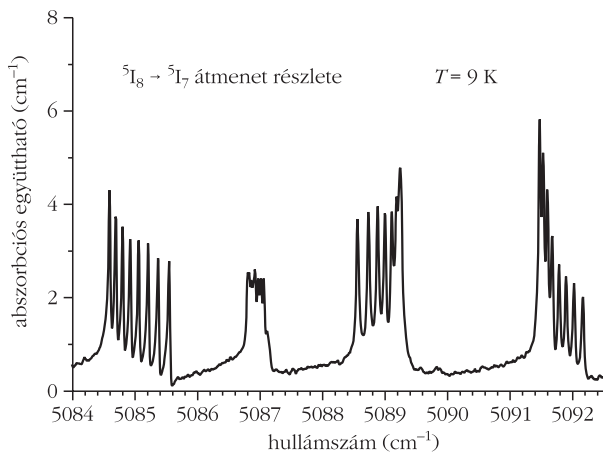
Míg a THz-es alkalmazásoknál káros a fotorefrakció jelensége, a holografikus memóriáknál éppen ezt használjuk ki. Régóta ismert, hogy a LiNbO₃ kristályban található Fe²⁺/Fe³⁺ ionok aránya az egyik legfontosabb paraméter a fény hatására létrejövő törésmutató-változás leírására, de csak ennek segítségével nem sikerült a fotorefrakciós jelenségeket értelmezni. Újabban német együttműködésben tranziens abszorpciós spektroszkópiával vizsgáltuk a gazdarácsban lézerezelt vagy előzetes vákuumbeli redukcióval létrehozható, kispolaronként lokalizált töltéshordozók hopping mozgását. A relaxációs folyamat jellemzésén kívül meghatároztuk az abszorpciós hatáskeresztmetszeteket mind a Nb alrácson mozgó elektronpolaronok (szabad, illetve lítium helyet elfoglaló Nb ionokon kötött polaronok, bipolaronok), mind az oxigénalrácson mozgó lyukpolaronok esetében, ami korábban az abszorpciós sávok átfedése miatt nem volt ismert [3]. Vasat gyakorlatilag nem tartalmazó LiNbO₃ kristályban a kispolaronok révén tranziens hologramokat hoztunk létre. Négyhullámkeveréssel előállított fotorefrakciós törésmutatórác diffrakciós képének láthatóvá tételével sikerült nyomon követni a holografikus rács felépülésének időfejlődését is.

A sztöchiometrikus (Li/Nb = 1) összetételű LiNbO₃ kristályok a hagyományosan növesztett kongruens (Li/Nb = 0,945) kristályokhoz képest számos egyéb kedvező tulajdonsággal is rendelkeznek, ami a rendezett, kevés kristályhibát tartalmazó szerkezetnek tulajdonítható. Ilyen például az abszorpciós él mintegy 20 nm-es eltolódása az ultraibolya tartomány felé, vagy a ferroelektromos domének átfordításához szükséges elektromos tér két nagyságrenddel való csökkenése ($E \approx 200$ V/mm). A kristályhibák spektroszkópiai jellemzői is kedvezően módosulnak: a mért jelek félértékszélességének elkeskenyedése számos új jelenség megfigyelésére nyújt lehetőséget. A kristályokba beépült hidroxidion (OH⁻) szennyezők esetében – amelyek fontos, de még nem kellően tisztázott szerepet játszanak a holografikus tárolási folyamatokban is – a nyújtási rezgési sáv mellett két melléksávot is találtunk, amelyek értelmezését a sű-

rűségfüggvény-elmélettel számolt potenciálfelület tette lehetővé. Eszerint a nyújtási rezgés mellett két egymásra merőleges hajlítási módus is megjelenik, amelyek számított frekvenciája kitűnő egyezést mutat a kísérletekkel [4] (2. ábra).

A kálium lítium niobát (K₃Li₂Nb₅O₁₅, KLN) kristályok előállítása során sikerrel hasznosítottuk a K₂O oldatból növesztett sztöchiometrikus LiNbO₃ esetében a K₂O-Li₂O-Nb₂O₅ hármas rendszerről szerzett ismereteinket. A ferroelektromos és elektrooptikai tulajdonságokkal rendelkező, tetragonális volfrámbronz szerkezetű KLN jól használható a 800-900 nm-es lézerdiodák fényének frekvenciakétszerezésére, azaz kék lézerezés előállítására, nem kritikus fázisillesztéssel. Emellett a KLN kristályok alacsony frekvenciáknál relaxor tulajdonságokat mutatnak, magas dielektromos állandóval rendelkeznek és alkalmasak lehetnek az ólomtartalmú kerámiák kiváltására piezoelektromos eszközökben, elektromechanikai jelátalakítóknál. Célunk az volt, hogy a K₂O-Li₂O-Nb₂O₅ hármas rendszerben megállapítsuk a KLN létezési tartományát és elkészítsük a kristály hibaszerkezeti modelljét. A KLN nem olvad kongruensen, a kristály összetétele erősen különbözik az olvadási kiindulási összetételétől és a növesztés során folyamatosan változik is, ami együtt jár a kristály egyes tulajdonságainak változásával. Számos fizikai módszer alkalmazásával (ultraibolya és infravörös abszorpciós spektroszkópia, Raman-szórás, dielektromos állandó mérés stb.) megállapítottuk, hogy bizonyos tulajdonságok csak a kristály Nb-tartalmától, pontosabban a Li-helyeket is elfoglaló Nb-ok mennyiségétől, míg mások a K/Li aránytól is függenek. A módszerek kombinálásával megoldottuk a kristály összetételének roncsolásmentes meghatározását, és a kísérletekkel jól egyező hibaszerkezeti modellt állítottunk fel, amelyet alkáli homológok beépülésének vizsgálatával igazoltunk [5]. Ezen ismeretek segítségével lehetőség nyílt az adott alkalmazáshoz optimális tulajdonságú kristályok előállítására.

A niobátok mellett a változatos összetételű és kristályszerkezetű, kitűnő nemlineáris optikai tulajdonságokkal rendelkező borátok kutatásában értünk el jelentős eredményeket. A borát egykristályokat lézerezéssel szembeni ellenálló képességük és a távoli ultraibolya tartományban mutatott áteresztő-képességük teszi alkalmassá a Nd:YAG lézer magasabb, akár ötödik felharmonikusának előállítására is. Kidolgoztuk az α - és β -bárium metaborát (BaB₂O₄, BBO), a lítium tetraborát (Li₂B₄O₇, LTB), a lítium triborát (LiB₃O₅, LBO), a cézium lítium borát (CsLiB₆O₁₀, CLBO), az ittrium és gadolínium alumínium borát (YAl₃(BO₃)₄, YAB; GdAl₃(BO₃)₄, GAB) és legújabban a lítium ittrium borát (LiY(BO₃)₃, LYB) és lítium gadolínium borát (Li₆Gd(BO₃)₃, LGB) növesztési technológiáit. A YAB és LYB kristályokba az ittrium ionok helyére könnyen lehet nagy koncentrációban lézerező ritkaföldfémeket beépíteni (például Nd, Er, Yb), így ezek alkalmasak különböző hullámhosszú, belső frekvenciakétszerezéssel vagy felkonvertálással akár az



3. ábra. Hiperfinom kölcsönhatás a YAB:Ho kristályban.

ultraibolya tartományban sugárzó lézerek előállítására is. A borátkristályokat még sok egyéb alkalmazás mellett szövetekvivalens termolumineszcens doziméterként (LTB), szcintillátoranyagként vagy neutrondetektorként is használják (LGB:Ce).

Az egykristályok növesztési technológiájának kidolgozásán kívül foglalkozunk kristályfizikai és spektroszkópiai kutatásokkal is. Míg a YAB és GAB kristályok általában R32 tércsoportú trigonális rendszerben kristályosodnak, bizonyos növesztési feltételek (hőmérséklet, adalék) teljesülése esetén előállhat a kristály monoklin szerkezetben is. Elméletileg kimutatták, hogy a borátoknál létezhet az elemi cellában 8 molekulát tartalmazó C2/c monoklin szerkezet is, amelyet mi a GAB:Tb,Eu kristályban elsőként kísérletileg is megfigyeltünk [6]. Ez a jelenség, amit a kristálytanban *politípiának* hívnak, a polimorfia azon speciális esete, amikor ugyanaz a vegyület úgy kristályosodik különböző szerkezetekben, hogy a közel azonos szerkezeti rétegek csak a rétegződési sorrendjükben különböznek. A borátok optikai és EPR-spektroszkópiájában ezért eredményeinkre példa a LTB termolumineszcens doziméterben alkalmazott Cu-aktivátor UV-tartományba eső második gerjesztési sávjának hozzárendelése és beépülésének értelmezése a kevésbé stabil Li alrácspan [7].

A kvantumfizika eddig főként mikroszkopikus skálán lezajló folyamatok leírására korlátozódott. Újabban azonban már optikailag gerjesztett atomi sokaságokban is demonstrálták a makroszkopikus összefonódottságot. Az úgynevezett koherens optikai folyamatok vagy rezonáns jelenségek megfigyeléséhez már nemcsak atomi gőzöket, ultrahideg gázokat, hanem ritkaföldfém-ionokkal adalékolt kristályokat is használnak. Ezen jelenségek megértéséhez mindenekelőtt szükség van a ritkaföldfémek energianívóinak kristálybeli pontos ismeretére. A 3. ábra a holmiummal adalékolt YAB kristály nagyfelbontású spektrumának egy részletét ábrázolja, ahol az ittriumot helyettesítő Ho^{3+} ionok $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ átmenetének Stark-nívói láthatók a D_3 -szimmetriájú kristálytérben. A Stark-nívók további felhasadását a ^{165}Ho izotóp $I = 7/2$ -es magspinjével való hiperfinom kölcsönhatás okozza [8].

Rezonáns optikai jelenségek vizsgálatához növesztettük az erbiummal vagy itterbiummal adalékolt LYB kristályokat is, amelyek monoklin szerkezetben, $P2_1/c$ tércsoportban kristályosodnak. Elektron paramágneses rezonancia, abszorpciós és lumineszcencia spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk az Er^{3+} ionok kristálybeli beépülését. Az alacsony szimmetria miatt az Er^{3+} ionok degenerált nívói felhasadnak, abszorpciós mérésekkel 20 multipliett 90 Stark-komponensét azonosítottuk. Az itterbium esetén a $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ optikai átmenet pumpapróba módszerrel meghatározott homogén vonalszélességére kapott 1 MHz körüli érték biztató a különböző rezonáns optikai folyamatok létrehozására nemcsak LYB:Yb-ban, hanem más ritkaföldfémekkel adalékolt LYB kristályban is.

A lézerek mellett az oxidkristályok egy másik fontos alkalmazási területe az elektromágneses sugárzások, különösen a röntgen- és γ -sugárzások detektálása. A széles körben elterjedt bizmut-germanátot és a különböző volframát kristályokat újabban előnyösebb tulajdonságaik miatt a cérummal adalékolt lutécium ortoszilikát Lu_2SiO_5 (LSO) és lutécium ittrium ortoszilikát $\text{Lu}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ (LYSO) szcintillátorok váltják fel az orvosi képalkotó berendezések detektoraiban. Ezek egykristályainak előállítása a magas olvadáspont miatt technológiailag rendkívül nehéz és költséges, így különös figyelmet szentelünk az alacsony hőmérsékletű hidrotermális, szol-gél, és mechanokémiai preparációs módszereknek, amelyekkel az anyag nanoszemcsés formában történő előállítása új alkalmazási lehetőségeket ígér.

Az említettekén kívül foglalkozunk még optikai hullámvezetők ionimplantációs előállításával és vizsgálatával, nanoporok kutatásával, környezetvédelmi analitikai vizsgálatokkal stb. A felsorolt példák közül látható, hogy bár a kristályokat elsősorban gyakorlati felhasználás céljára készítjük, ugyanakkor igyekszünk az alkalmazásorientált kutatást a szilárdtestfizikai és anyagtudományi alap kutatásokkal harmonikus kölcsönhatásban végezni. Kutatásainkat elsősorban OTKA-pályázatokról finanszírozzuk, jelenleg négy futó pályázatban veszünk részt. Emellett számos kétoldalú nemzetközi szerződés segíti a világszínvonalú kutatási infrastruktúrához való hozzáférésünket. Bekapcsolódtunk több nemzetközi szervezet, legújabbban a Berlinben megalakult Európai Kristálynövesztési Hálózat (ENCG) munkájába. A hazai egyetemek és kutatóintézetek mellett külföldi intézmények a CERN-től a Massachusetts Institute of Technology-ig (MIT) alkalmazzák kristályainkat technológiai fejlesztéseik során. A nemzetközi elismerést jelzi az általunk szervezett számos workshop, network és konferencia népszerűsége a világ kutatóinak körében. A 2010-ben Pécsen rendezett 11. Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials konferenciára a világ több mint 30 országából több mint 200 résztvevő jött el. A Gyulai-Tarján-iskola továbbélését a kristályfizika csodálatos világa iránt érdeklődő, tehetséges PhD-diákok oktatása biztosítja.

Irodalom

1. Hartmann E.: Tarján Imre a magyar kristályfizikában. *Fizikai Szemle* 62/7–8 (2012) 230–233.
2. L. Pálfalvi, J. Hebling, J. Kuhl, Á. Péter, K. Polgár: Temperature dependence of the absorption and refraction of Mg-doped congruent and stoichiometric LiNbO₃ in the THz range. *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 123505.
3. C. Merschjann, B. Schoke, D. Conradi, M. Imlau, G. Corradi, K. Polgár: Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO₃. *Journal of Physics Condensed Matter* 21 (2009) 015906.
4. V. Szalay, K. Lengyel, L. Kovács, V. Timón, A. Hernández-Laguana: Vibrations of H⁺(D⁺) in stoichiometric LiNbO₃ single crystal. *Journal of Chemical Physics* 135 (2011) 124501.
5. 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 (2008) 398–402.
6. E. Beregi, I. Sajó, K. Lengyel, P. Bombicz, M. Czugler, I. Földvári: Polytypic modifications in heavily Tb and Eu doped gadolinium aluminum borate crystals. *Journal of Crystal Growth* 351 (2012) 72–76.
7. G. Corradi, V. Nagirnyi, A. Kotlov, A. Watterich, M. Kirm, K. Polgár, A. Hofstaetter, M. Meyer: Investigation of Cu doped Li₂B₄O₇ single crystals by EPR and time resolved optical spectroscopy. *Journal of Physics Condensed Matter* 20 (2008) 025216.
8. A. Baraldi, R. Capelletti, M. Mazzera, N. Magnani, I. Földvári, E. Beregi: Hyperfine interactions in YAB:Ho³⁺: A high resolution spectroscopy investigation. *Physical Review B* 76 (2007) 165130.

~