

Zárójelentés

Foto- és neutronrefraktív anyagok és jelenségek

OTKA T 47265

2004-2008

A kutatás során végzett munka megfelel a kutatási szerződésben foglaltaknak. Emellett az előzetes tervben még meg nem nevezett, új anyagok vizsgálatában is értünk el eredményeket, új módszereket is alkalmazva. A kutatások elhúzódása miatt az eredetileg 4 évre tervezett projektet 1 évvel meghosszabbítottuk. A résztvevők személyében nem történt lényegi változás, mindössze Malicskó László rész munkaidős nyugdíjas munkaideje csökkent le időközben nullára, illetve Hajdara Ivett egyetemi hallgató státusza változott PhD hallgatóra. A kutatásban foglalkoztatottak száma teljesidő-egyenértékre (FTE) átszámítva 3.46/év.

Az elért eredmények bemutatása témák szerint csoportosítva:

Fotorefraktív kristályokba és hagyományos holografikus anyagokba írt fázis-hologramok valamint hullámvezetők vizsgálata

Módszert dolgoztunk ki fotorefraktív holografikus rácsok profiljának időbeli változása megfigyelésére, fáziskontraszt- és interferencia mikroszkópiával. Segítségével meghatároztuk vékony ($d=300\ \mu\text{m}$) $\text{LiNbO}_3\text{:Fe}$ kristályba írt, 2 - 12 μm rácsállandójú holografikus rácsok profiljának időfüggését. Eredményeink azt mutatták, hogy az interferencia mikroszkópia alkalmasabb a rácsprofilok kvantitatív meghatározására. Az interferogramok kiértékelésére a közvetlen nemlineáris illesztésen alapuló módszer bizonyult a legpontosabbnak. [19,25,37]

A fotorefraktív rácsok profiljának in-situ megfigyelésére holografikus interferometrikus rendszert terveztünk. Az egyik változat analóg, a másik digitális holografikus interferencián alapul. Kísérleteket végeztünk mikroszkopikus méretű tesztárgyak ($8\ \mu\text{m} \times 300\ \mu\text{m}$, 1:1 kitöltési tényezőjű, háromelemű Ronchi-rács) digitális hologramjainak felvételére és numerikus rekonstrukciójára. Eredményeink szerint már viszonylag egyszerű kísérleti összeállítással is lehetséges a $8\ \mu\text{m}$ -es tesztárgyak digitális holografikus rekonstrukciója. Megállapítottuk, hogy ily módon a fotorefraktív holografikus rácsok felépülése valós időben is megfigyelhető. [3]

Az általunk kifejlesztett, Bragg-diffrakción alapuló topografikus rendszerről megmutattuk, hogy az összeállítás alkalmas a hullámkeveréssel előállított rácsok időfejlődésének beírás közbeni vizsgálatára és fotorefraktív anyagok kvantitatív karakterizációjára. Kísérletileg megmutattuk, hogy LiNbO_3 -ban kéthullámkeverés esetén a fotorefraktív törésmutatórács amplitúdójának térbeli eloszlásában jelentkező szoliton-szerű csúcs alakja már felépülés közben is hasonló a stacionárius állapotbeliéhez, és a helyét sem változtatja felépülés közben. A négyhullámkeverés elméletét és numerikus számítási módszerét kiegészítettük, figyelembe véve a közeg komplex válaszát, célul tűzve ki, hogy mind a lokális és nem lokális fotorefraktív választ, mind pedig a stabil, az oszcilláló és a kaotikus tartományokat egyidejűleg lehessen leírni. A rács amplitúdó profiljára és a kimenő intenzitásokra – kéthullámkeverés esetére – az abszorpciót is figyelembe vevő általános megoldást adtunk. [4,13]

Meghatároztuk nagyszámú, holografikus emulzióban felvett és többféleképp kidolgozott fázishologram törésmutató-eloszlását fáziskontraszt mikroszkópia segítségével. Kiszámítottuk az ezüsthloid emulziókba írt fázishologramok törésmutató-modulációjának amplitúdóját az átlagos expozíció és a beírt interferenciakép modulációja, illetve a szintelenítés előtti denzitásmóduláció függvényében. Így a hologramok rögzítésének érzékenysége, linearitása és dinamikus tartománya közvetlenül összehasonlíthatóvá vált a különböző processzálások esetében. A fáziskontraszt mikrofotók Fourier-analízisével meghatároztuk a hologram nemlinearitását jellemző másod- és harmadrendű felharmonikus rácsok abszolút és relatív modulációját. Túlexponált holografikus rácsok spektrumában kimutattuk a magasabb rendű csatolt hullám elmélet által megjósolt negyedrendű felharmonikust. [1,2,17,18]

Fáziskontraszt (transzmissziós) és interferencia fáziskontraszt (reflexiós) mikroszkópia, valamint felszíni profilometria segítségével meghatároztuk amorf és kristályos optikai anyagokban ionimplantálással és közvetlen lézeres beírással készített sík- és csatorna hullámvezetők paramétereit (laterális méretek, integrált törésmutató-változás). A fenti módszerekkel meghatároztuk erbiummal adalékolt tellurit üveg mintákban szilícium maszkon keresztüli N^+ ionimplantálással készített csatorna-hullámvezetők törésmutató-modulációját, illetve felszíni profilját az implantált dózis függvényében. Az elvégzett kísérletek azt mutatták, hogy a hullámvezetők az implantált dózis széles tartományában működnek, mind a látható mind a közeli infravörös tartományban. Egyes hullámvezetőket $\lambda = 980$ nm-es fényvel megvilágítva az Er^{3+} ionok által okozott frekvencia felkonverzió figyelhető meg. Mikroszkópos vizsgálatok szerint a $Bi_{12}GeO_{20}$ kristálymintákban kialakított hullámvezetők kevésbé szabályosak, mint a tellurit üvegbe írtak. Az erbiummal adalékolt tellurit üveg mintákba N^+ ionimplantálással széles dózistartományban sík hullámvezetőket írtunk, és optimalizáltuk azok előállítását. [16,26,27,36]

Neutron dozimetria lítium-niobátba írt fotorefraktív ráccsal

Megvizsgáltuk a termikus neutronokkal való besugárzás hatását különböző összetételű, vassal adalékolt $LiNbO_3$ -ba beírt fotorefraktív rácsra. A kísérleteket $5.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ neutron fluxussal, monokromatikus, 0.17 eV energiájú neutronokkal, 6, 12 illetve 16 órás besugárzási idővel végeztük. A 6Li magok neutron-generált hasadása során felszabaduló energia elektrongerjesztő hatása révén a rács Bragg-diffrakciós hatásfoka minden esetben szignifikánsan csökkent. Kísérleteinkben már $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ fluens mellett egyértelmű csökkenést tapasztaltunk. Ez a fluens ekvivalens személyi dózisban kifejezve 53 mSv-nek felel meg.

Méréseinket megismételtük 6-os tömegszámú lítiumban dús (kb. 95%) ${}^6LiNbO_3:Fe$ kristálymintákon is. Várakozásaink szerint már néhányszor tíz perces neutron besugárzás mellett jól mérhető diffrakcióhatásfok-csökkenést kellett volna tapasztalnunk, ezért 15, 30, 60 és 240 perces besugárzási idővel végeztük a kísérleteket. A mérésorozat negatív eredménnyel zárult, amit okozhatott a kristály oxidációs állapotának téves becslése és ezzel összefüggésben a túl rövidre tervezett besugárzások, a besugárzási elrendezésnél a minták elhelyezési problémája, a referenciamintákra esetleg véletlenül szóródott neutronfluxus, a kristályban 6Li magas koncentrációja miatti sokkal rövidebb neutronelnyelődési úthossz okozta ismeretlen hatás, vagy akár a korábbi fotorefraktív rácsok spontán termikus fixálódása és a neutronelnyelődés során gerjesztett elektronok általi előhívása.

Megmértük továbbá a kristály felaktiválódási sugárzását. Megállapítottuk, hogy a besugárzás befejeződése után 1 nappal már csak akkor lehet a mintának veszélyes radioaktív sugárzása, ha azt a mérési tartomány felső határánál is több nagyságrenddel nagyobb neutron fluens érte. [14,22]

A fotorefraktív viselkedést befolyásoló adalékok és szennyezők vizsgálata LiNbO₃ kristályokban

LiNbO₃ kristályba beépülő Mg ionok hatásának vizsgálata

A LiNbO₃ kristály lézersérüléssel szembeni ellenállása Mg adalékolás hatására nagyságrendekkel megnő egy adott küszöbkoncentrációnál. Széles összetétel és Mg koncentráció tartományban vizsgáltuk adalékolat LiNbO₃ kristályok UV abszorpciós élét, Raman spektrumát és a kristályrácsba szennyezőként beépült OH⁻ ionok infravörös rezgési spektrumát. Megmutattuk, hogy ezen módszerek kombinálása megfelelő kalibráció segítségével alkalmas a kristályok Mg tartalmának és Li/Nb arányának meghatározására és hozzásegít egy adott alkalmazás céljára optimális tulajdonságú kristály kiválasztásához. [10,12,15,33,34]

Mivel a LiNbO₃:Mg kristályok optikai tulajdonságai a Mg felesleggel romlanak, fontos a küszöbkoncentráció felett lejátszódó mechanizmusok vizsgálata. A küszöbön túli Mg-ot tartalmazó LiNbO₃ kristályok infravörös abszorpciós spektrumában fűtés hatására egy, a Mg feleslegtől függő, karakterisztikus hőmérsékleten megjelenik a küszöb alatti kristályokra jellemző OH sáv. A hőmérséklet növelésével az e sáv alatti terület nő, míg a „küszöb feletti” sáv területe csökken. Meghatároztuk a két OH beépülési helyre (küszöb alatti és feletti hibaszerkezetekre) jellemző termikus aktivációs energia különbségét: 0.25+/-0.02 eV. [11]

A fotorefraktív viselkedést közvetve befolyásoló adalékok LiNbO₃-ban

LiNbO₃-ban és az ~5.5 mol% koncentrációs küszöb fölött adalékolat LiNbO₃:Mg-ban vizsgáltuk a metastabil elektroncsapdákat is, melyek a mély csapdák (pl. Fe^{2+/3+}, Mn^{2+/3+}) mellett számos jelenségben, így a hologramok beírásánál is szerepet játszanak. Ilyen sekély csapdába esett elektronpolaronok a termokémiailag redukált kristályokban optikai abszorpcióval és EPR-rel megfigyelhető Nb⁴⁺ centrumok, illetve a Ti jelenlétében észlelhető, hasonló elektronszerkezetű de némileg stabilabb Ti³⁺ centrumok. Ezek a centrumok küszöb alatti LiNbO₃-ban Li rácshelyet foglalnak el. Szisztematikus összehasonlító vizsgálatokkal megmutattuk, hogy az analóg csapdaállapotok LiNbO₃:Mg-ban sekélyebbek – összhangban azzal, hogy itt Nb rácshelyen található a megfelelő módosult Nb_{Nb}⁴⁺ és Ti_{Nb}³⁺ centrumok. A fotorefraktív viselkedést tehát mind a Mg, mind a Ti adalék módosítja, de ellentétes jelleggel. [5,6]

LiNbO₃ vizsgálata tranziens abszorpciós spektroszkópiával

Intenzív nanoszekundumos zöld lézerpulzusok segítségével átmeneti változásokat hoztunk létre az optikai abszorpcióban, és a fényindukált tranziens polaronok megjelenésének és rekombinációjának tulajdonítottuk. Küszöb alatti LiNbO₃-ban O⁻ lyuk- és Nb_{Li}⁴⁺ kötött elektronpolaronok keletkeznek, jellemzően ~0.4 ms-os időállandóval, míg a küszöb felett adalékolat LiNbO₃:Mg-ban keletkező O⁻ és szabad Nb_{Nb}⁴⁺ polaronok két nagyságrenddel gyorsabban rekombinálnak. A látható és az infravörös tartományban észlelt abszorpcióváltozásokat különböző LiNbO₃ mintákban összehasonlítva (kongruens LiNbO₃ redukció előtt és után, valamint küszöb alatti és feletti LiNbO₃:Mg), meghatároztuk az eddig ismeretlen abszorpciós hatáskeresztmetszeteket valamennyi polaronfajta továbbá a Nb_{Li}⁴⁺-Nb_{Nb}⁴⁺ bipolaronokra is. [38,43,44]

Hidrogénion-koncentráció meghatározása holografikus úton

A termikus hologramrögzítésben részt vevő ionok aktivációs energiájának meghatározására korábban kidolgozott technikáknak, a holografikus szórás módszerének teljesítőképességét, korlátait, alkalmazhatóságának feltételeit részletesen elemeztük. A feltételekre explicit egyenlőtlenséget vezettünk le a szórás térfrekvencia szerinti elméleti és kísérleti eloszlására egyaránt kielégítően illeszkedő kétféle empirikus formula bármelyikének helyességét feltételezve.

A LiNbO_3 kristályokban a holografikus fényszórásra (fanning) alapozva új módszert dolgoztunk ki dehidratált kristály hidrogénion-koncentrációjának meghatározására, melyben a telítésig beírt holografikus szórásból a kisszögű és a 90° -ban szóródó nyalábkomponensek termikus kompenzációs időállandóját mértük lock-in technikával. A módszerrel kalibrációs állandót határoztunk meg kongruens, vassal adalékolt LiNbO_3 kristály OH^- koncentrációjára, melynek értéke $A/N_H = (2.5 \pm 0.5) \times 10^{-18}$ cm, ahol A az OH^- sáv területét jelzi. Ez $\sigma = \alpha/N_H = (2.1 \pm 0.4) \times 10^{-19}$ cm^2 -nek felel meg (ahol α az OH^- abszorpciós sáv maximuma), ami az eddig publikált, erősen eltérő adatok tartományán belül helyezkedik el. A módszer teszteléséhez és pontosításához új hőkezelési eljárást is kidolgoztunk. [35]

PPLN:Y:Mg kristályok növesztése és vizsgálata

A periodikusan polarizált LiNbO_3 (PPLN) kristályok optimális tulajdonsággal rendelkeznek THz-es impulzusok, valamint lézerek felharmonikusainak gerjesztésére. Elektromos térrel létrehozott PPLN kristályok Raman spektrumán különböző szerzők megfigyelték a ferroelektromos doménhatárokat. Különböző időtartamú maratások után végzett Raman szórás kísérletekkel bebizonyítottuk, hogy a tapasztalható anomáliák felületi jelenségekre vezethetők vissza. A lézersérülés erőteljesen lecsökkenti a PPLN alkalmazási lehetőségeit, ezért meghatároztuk azokat a Mg koncentráció tartományokat, ahol a „nem-centrális” Czochralski módszerrel növesztett kristályokban PPLN doménstruktúra hozható létre. [40]

Intrinszik és extrinszik hibák képződési energiájának számítása LiNbO_3 -ban

Egy új potenciálmodell segítségével, mely az eddigieknél pontosabban adja vissza a LiNbO_3 kristályra jellemző fizikai állandókat, meghatároztuk az adalékoltalan LiNbO_3 kristályban lehetséges intrinszik hibák létrejöttének energiamérlegét. Megmutattuk, hogy a kristály sztöchiometrikustól eltérő összetételét a Li-vakanciamodell írja le energetikailag legkedvezőbben. Megvizsgáltuk a két- és háromvegyértékű adalékok beépülését, melynek során különböző feltételezett reakciók esetére kiszámítottuk a képződési energiákat. Meghatároztuk az egyes adalékok által elfoglalt minimális energiájú rácshibaszerkezeteket és a megfelelő töltéskompenzációs mechanizmusokat. [7,23,24]

Sztöchiometrikus LiNbO_3 kristályok növesztése és összetételének jellemzése

A fotorefrakciós hologramrögzítés szempontjából különleges tulajdonságokkal rendelkező sztöchiometrikus összetételű LiNbO_3 kristályok flux módszerrel történő előállítására a K_2O - Li_2O - Nb_2O_5 hármas rendszer mellett kipróbáltunk más alkáli fém oldatokat is (Na_2O , Cs_2O , Rb_2O). Termoanalitikai, röntgendiffrakciós és UV abszorpciós mérésekkel kimutattuk, hogy míg a Cs_2O és Rb_2O megfelelő oldószernek tekinthető a közel sztöchiometrikus kristály előállításához, addig a Na_2O alkalmatlan, mivel a Na ionok beépülnek a kristályrácsba. [21]

Megállapítottuk, hogy a LiNbO_3 kristályban mindig jelen lévő hidroxidionok rezgési sávjainak ($\nu_1=3480 \text{ cm}^{-1}$ és $\nu_2=3465 \text{ cm}^{-1}$) intenzitásaránya lineárisan változik az összetétellel a 49.7-50.0 mol% Li_2O tartományban. Figyelembe véve a termikus hatásokat is, ez alapján egyszerű és pontos módszert dolgoztunk ki a sztöchiometrikushoz közeli LiNbO_3 kristályok összetételének meghatározására. Összehasonlítva az eddig használt UV abszorpciós-él kalibrációval, módszerünk abszolút pontossága 0.02 mol%. Az OH sávok mérésén alapuló módszer jól használható a különböző alkáli fluxból (K_2O , Rb_2O és Cs_2O) növesztett kristályok esetén. [28,29]

Vizsgálatok további optikai anyagokon

KLN kristály összetételének vizsgálata

Kísérleteket folytattunk az esetlegesen fotorefraktív célokra is alkalmazható, ferroelektromos kálium-lítium niobát ($\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, KLN) kristályok létezési tartományának és összetételének meghatározására. A $[\text{K}_2\text{O}]=28-33 \text{ mol}\%$, $[\text{Li}_2\text{O}]=12.5-20.5 \text{ mol}\%$ és $[\text{Nb}_2\text{O}_5]=50.5-55.5 \text{ mol}\%$ összetétel tartományban végzett szilárdfázisú reakciókkal előállított kerámia mintákon röntgendiffrakciós módszerrel meghatároztuk a tetragonális volfrám-bronz szerkezetű KLN szobahőmérsékleti stabilitási tartományát. Megállapítottuk, hogy az a/c rácsállandó arány, a sűrűség és a ferroelektromos Curie-hőmérséklet alapvetően a minták Nb_2O_5 tartalmától függ. Kidolgoztunk egy hibaszerkezeti modellt, mely szerint a többlet Nb tartalom Li helyekre épül be, és a többlettöltés alkáli kation vakanciákkal kompenzálódik. Megmutattuk, hogy míg az UV abszorpciós él csak a kristályok Nb tartalmától függ, addig az OH rezgési spektrum, valamint a Raman spektrum a kristályok K/Li arányától is, így megfelelő kalibrációval ezen spektroszkópiai mérések alkalmasak lehetnek az összetétel meghatározására. [31,39,41]

TGG kristályok spektroszkópiai vizsgálata

Lézersérüléssel szembeni nagy ellenálló képességű, széles hullámhossz tartományban áteresztő és extrém magneto-optikai tulajdonságokkal rendelkező köbös szerkezetű $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (TGG) kristályokat vizsgáltunk spektroszkópiai módszerekkel. A Ca és Ce-mal adalékolt TGG kristályban a nagy ellenálló képesség ellenére fotokróm és fotorefraktív effektus is tapasztalható, mely jelenségek megértéséhez megvizsgáltuk a kristály UV abszorpciós spektrumának változásait hőkezelés és lézerbesugárzás hatására. Kimutattuk, hogy a 420 nm hullámhossznál található abszorpciós sáv Tb^{4+} ionoktól származik és nem az irodalomban feltételezett Ce^{3+} -tól. Kidolgoztunk két új, a Ce^{3+} ion szerepében különböző modellt, melyek a hőkezelés, illetve bevilágítás hatására végbemenő reakciók figyelembevételével megmagyarázzák a kísérleti eredményeket. Széles hőmérséklet tartományban végzett optikai és magneto-optikai mérésekkel meghatároztuk a Tb^{3+} ionok $^7\text{F}_{5,6}$, $^5\text{D}_{4,3,2}$, $^5\text{G}_{6,5,4}$ valamint $^5\text{L}_{10,9}$ Stark átmeneteinek illetve azok kristálytérben történő felhasadásainak energiaértékeit. [20,30]

YAB kristályok mikroszkópos és elektronmikroszkópos vizsgálata

A lézeroptikai alkalmazásokra perspektivikus, $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}+\text{B}_2\text{O}_3$ fluxból növesztett adalékolatlan és trivalens ionokkal adalékolt ittrium alumínium borát - $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) – egykristályok kezdeti növekménye opálos, csak a későbbi optikai minőségű. Az optikai minőségű tartományokban az őket határoló $\{110\}$ típusú habitus laprészekén pásztázó elektronmikroszkóppal látható finom növekedési struktúrák alapján $10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ diszlokáció sűrűségeket mértünk, valamint planáris mikrohibák jelenlétét is kimutattuk. A kristályok

opálos, inhomogén, szemcsés, zárványos belsejében elektron diffrakcióval a flux és a YAB cserebomlásaiból keletkezett, KMoO_4 , $\text{Y}_5\text{Mo}_2\text{O}_{12}$ és $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ mikrozárványokat detektáltunk. A határoló $\{110\}$ laprészekben talált, a lap és olvadék közti határrétegből a növesztés végén befagyott, annak összetételét őrző, valamint a belső mikrokristályos törmelésekben, elektronsugaras mikroanalízissel a Mo és K mellett ugyanazon szennyező elemeket - Ca, Si, Ti, Na, Mg, Fe, és Zn - mutattuk ki. Ezzel valószínűleg elsőként demonstráltuk közvetlen kísérlettel a határrétegekben feldúsult szennyezések döntő szerepét a kristályok minőségének romlásában. [42]

Hidroxidionok további kristályokban

Hidroxidionok nemcsak a fotorefraktív lítium niobátba és KLN kristályokba, hanem számos más, levegőn növesztett egykristályba is beépülhetnek. Elsőként mutattuk ki a szintén optikai alkalmazásokkal rendelkező $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$, $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$, PbMoO_4 , CaMoO_4 , SrMoO_4 , BaWO_4 , SrWO_4 és $\text{KHo}(\text{WO}_4)_2$ kristályokban a hidroxidionok jelenlétét és széles hőmérséklettartományban (8-300 K) vizsgáltuk azok rezgési tulajdonságait. Meghatároztuk az anharmonicitási és fononcsatolási paramétereiket, valamint polarizációfüggő mérésekkel a beépült OH^- dipólok kristálybeli irányát. [8,9,32]