

Bevezetés

A lézeroptika, optikai információközlés és a holografikus tárolás műszaki és társadalmi jelentősége következtében a nem-lineáris optikai kristályok iránti igény egyre nő. Az ultraibolya (UV) és látható (VIS) tartományban működő lézerek legtöbbje gázlézer, melyek fő hátránya a nagy méret és a sérülékenység. Ezek helyettesítésére fejlesztették ki a szilárdtest-lézereket, amelyekben az egyszerűség, kompaktság és a hangolható hullámhossz optimálisan kombinálható. Különös jelentőségűek a kitűnő fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkező borát egykristályok, mert széles tartományban áteresztik a fényt, az UV felé is, nagy koncentrációban vihetők be a lézeraktív ritkaföldfém és átmenetifém adalékionok, kis lumineszcencia kioltási effektus mellett. Az ilyen kristályok infravörös (IR), látható, sőt sajátfrekvencia-többszörözés útján UV fény közvetlen emissziójára képesek. A jelenleg legelterjedtebben használt nem-lineáris optikai borát-kristály a β -BaB₂O₄ (BBO), de az YAl₃(BO₃)₄ (YAB) és izostrukturális változatai, valamint a CsLiB₆O₁₀ (CLBO) is nagyon ígéretesek. A YAB előnye, hogy az ittrium és alumínium tág határok között helyettesíthető, amivel a tulajdonságok jól változtathatók. A Li₂B₄O₇:Cu rendszer ígéretes szcintillátor ill. termolumineszcens dózismérő anyag. Ezen anyagok fizikai jellemzése azonban még csak kezdeti stádiumban van, ezt a hiányt kívántuk pótolni vizsgálatainkkal.

EREDMÉNYEK

YAl₃(BO₃)₄ (YAB)

Kémia

A hibahelyek kutatásához szükség van az alap- és adalékanyagok mennyiségének ismeretére. YAB egykristályos minták összehasonlító analízisét készítettük el lángatomabszorpciós (FAAS) és induktivan csatolt plazma atomemissziós (ICP-AES) spektrometriával Cr, Dy, Er, Yb, Y, Al és Mo ionokra. A két módszerrel meglehetősen jó egyezést kaptunk. A kristály sztöchiometriája is a várakozásnak felelt meg, ami az alkalmazott kristálynövesztési technológia megbízhatóságát jelzi.

A méréshez lithium-tetraborátos ömlesztésen alapuló feltárást dolgoztunk ki a hagyományos feltárányagokkal szemben kémiailag igen ellenálló ittrium-alumínium-borát (YAB) egykristályok oldatba viteléhez. Tanulmányoztuk a YAB mátrix zavaró hatását a fenti elemek meghatározása során. FAAS módszernél a Cs és La-kloridok keveréke alkalmasnak bizonyult a zavaró hatás megszüntetésére. A YAB bórtartalmának meghatározásához a feltárányagból készített vak oldatokkal nyert, bórra vonatkozó abszorbanca, illetőleg intenzitás értékeket, korrekció céljából, levontuk a mintáknál kapott értékekből. A két alternatív spektrokémiai módszerrel kapott eredmények jó egyezést mutattak. Megállapítottuk továbbá az adalékelemek megoszlási tényezőjét a kristálynövesztés során az olvadék és a szilárd fázis között. [12]

Mikroszkópia

Adalékolatlan valamint Nd³⁺, Cr³⁺, V³⁺, Ce³⁺, Er³⁺, Yb³⁺ és (Er³⁺ + Yb³⁺) ionokkal adalékolt, (K₂Mo₃O₁₀ + B₂O₃) olvadék oldatból spontán magképződéssel ill. magkristályra növesztett YAB egykristályok felületi és belső mikrostruktúráját vizsgáltuk optikai és elektronmikroszkópos módszerekkel. Célunk volt a kristályokban véletlenszerűen előforduló, a minőséget rontó benőtt hibák okainak feltárása.

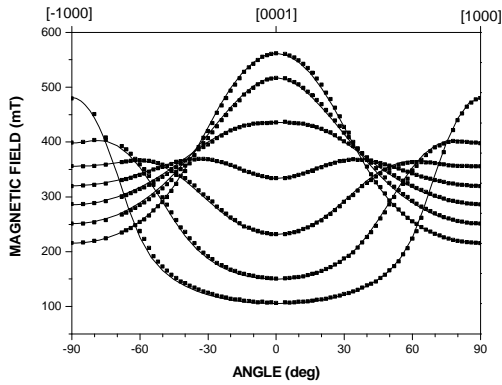
Mikroszkópos vizsgálataink és elektronsugaras mikroanalíziseink szerint a YAB spontán kristályosodása az olvadéokban előzetesen kialakult alumínium borát mikrokristályhalmazokon indul meg, melyek aztán a növekedő YAB kristályba zárványként beágyazódnak. Mind a spontán, mind a magkristály továbbnövekedése során az olvadékbeli szennyezésekből egyéb, mikroanalízissel detektált Mo, K, Ca, Si, Ti, Na, Mg, Fe, és Zn idegen elemeket tartalmazó mikrozárványok és zárványhalmazok is benőnek. A kristályok un. as-grown (*eredeti növekedési*) lapjain a növesztés utáni hűtőskor a lapok menti határrétegből kicsapódott idegenfázisú kristálytörmelékek is a fenti idegen elemeket tartalmazták. Következésképp ezen szennyezések a növesztés során végig a határrétegben feldúsulva jelen voltak. Azaz a YAB kristályra nézve a felsorolt elemek az un. „növesztésre veszélyes” szennyezések, melyek a legszembetűnőbb minőségi hibákat, a véletlenszerű opálos tartományokat okozzák. Az általuk okozott inhomogenitások hozzájárulnak egyéb kristályhibák – így orientált belső blokkok, planáris defektek, egyedi diszlokációk és diszlokáció-csoportok – kialakulásához. Ezen belső kristályhibák felületi nyomait is megfigyeltük a kristályok as-grown lapjain blokk határok, orientált egyenes felületi bordázatok, mikroszkópos méretű növekedési halmok és makroszkópos méretű, rétegezett növekedési halmok formájában.

A vizsgálatok alapján az adott olvadék oldószer mellett a YAB kristályok Mo és K szennyeződése ugyan „elkerülhetetlen”, de a felsorolt „veszélyes” szennyezésektől előtisztított alapanyagokkal jelentékeny minőség-javulás lenne elérhető. (előadás [7], kézirat: [16])

ESR és lumineszcencia

A ritka földfémekkel adalékolt anyagok érdekes lumineszcencia tulajdonságokkal rendelkeznek. Általában fontos tudni, hogy az adalékanyagok milyen helyre épülnek be a kristályrácsba. Ennek egyik legmegbízhatóbb módszere az electron paramágneses rezonancia (EPR) mérése. Ce^{3+} , Er^{3+} és Yb^{3+} ionok EPR spektrumát jellemeztük $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ egykristályban. Mindhárom ion $S'=1/2$ effektív spinnel írható le, a spektrumok D_3 szimmetriát mutatnak, ez pedig csak az Y pozícióban van. Ebből megállapítottuk, hogy a vizsgált adalék-koncentráció esetében valamennyi adalék-ion Y^{3+} helyre épül be. Ce esetében vizsgáltuk az EPR jel szélességének hőmérsékletfüggését, amit egyetlen exponenciálissal lehetett leírni. A jelszélesedés Orbach relaxációs folyamattal értelmezhető. Az illesztett energiaparaméter $270 \pm 16 \text{ cm}^{-1}$. Ezt a feltételezést polarizált, nagyfelbontású fotolumineszcencia méréssel igazoltuk: 4.2 K-en a legalacsonyabb gerjesztett állapotból a $^2\text{F}_{5/2}$ állapotba történő átmenet vizsgálatával megállapítottuk, hogy az alapállapot 3 nívóra hasad, amelyek közül a második $277 \pm 18 \text{ cm}^{-1}$ energiával van az első fölött, ez kitűnően megegyezik az EPR mérés adatával. A harmadik nívó $140 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ -el van a második fölött. Meghatároztuk továbbá a Ce komplett abszorpció és fotolumineszcencia sávrendszerét. [1]

YAB:Gd kristály EPR mérésével megállapítottuk, hogy a Gd adalékion is Y-ot helyettesítve épül a kristályba, mivel a szögfüggés D_3 szimmetriát mutat. A Gd EPR szögfüggését illesztve meghatároztuk a spin-Hamilton paramétereket. A Gd EPR spektrum szögfüggése a mérési hibahatáron belül nem függ a hőmérséklettől.

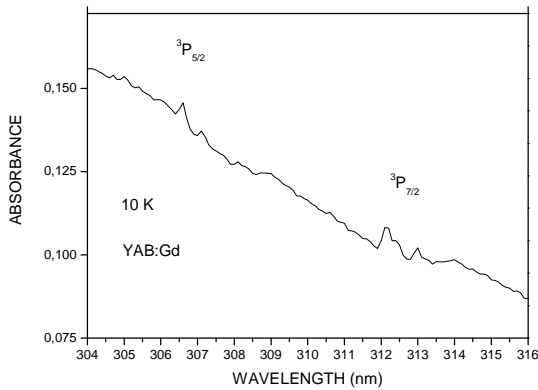


1. ábra YAB:Gd EPR szögfüggése 300 K-en

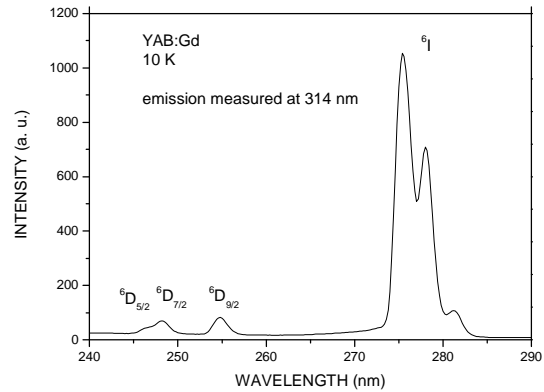
fitted	spin-Hamiltonian parameters
g_{\parallel}	1.9900 ± 0.0004
g_{\perp}	1.9911 ± 0.0004
b_2^0	0.0396 ± 0.00002
b_4^0	-0.0013 ± 0.000006
b_6^0	0.000025 ± 0.000007
b_6^6	0.00017 ± 0.00008

1. táblázat Gd^{3+} illesztett spin-Hamilton paraméterei

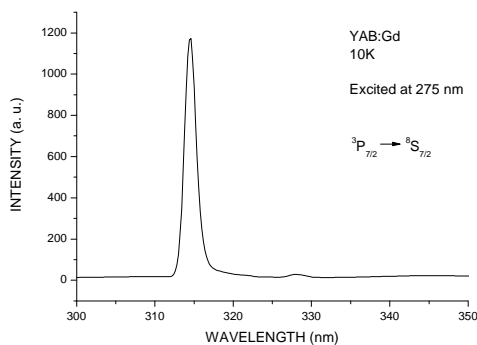
Abszorpció-, gerjesztési- és emisszió mérésekkel megállapítottuk a Gd sávpozícióit (2-4. ábra), az egyetlen lumineszcencia sáv élettartama $3,68 \pm 0,02$ ms.



2. ábra YAB:Gd abszorpció spektruma (10K)



3. ábra YAB:Gd gerjesztési spektruma (10 K)



4. ábra YAB:Gd emisszió spektruma (10K)

Az abszorpció és gerjesztési spektrumok a ${}^8S_{7/2}$ alapállapotból a 6P , 6I és 6D állapotokba történő átmenetekkel értelmezhetők. Valamennyi abszorpciós sávból ugyanaz az emissziós sáv gerjeszthető: ${}^3P_{7/2} \rightarrow {}^6S_{7/2}$.

A sávok további felbontásához nagyfelbontású spektrométerre és alacsony hőmérsékletre vanszükség. (előadás [9], kézirat [13])

YAB:Dy rendszer optikai abszorpció és emisszió spektrumát mértük 5 K-en, és ebből meghatároztuk a Dy³⁺ elektron-nívó rendszerét. Az átmenetek mért oszcillátor erősségeit összehasonlítottuk a Judd-Ofelt elmélet alapján számítottakkal, valamint a sugárzó átmenetek valószínűségeit és élettartamait is meghatároztuk. A keskeny és polarizációfüggő emissziós vonalak, a ⁴F_{9/2} metastabil állapot viszonylag hosszú élettartama (520 μs), valamint a nagy kvantum-hatásfok kedvező feltételeket biztosít alacsony küszöbű lézer működéshez, folytonos és pulzáló üzemmódban egyaránt.

Mivel iparilag igény mutatkozik a VUV (vákuum-ultraibolya) szcintillátorokra és olyan szilárdtest lézerekre, amelyek az UV-VIS tartományban működnek, a YAB:Dy kristály vizsgálatát kiterjesztettük a VUV-NIR tartományra. Az alábbi foto abszorpciós folyamatokat lehetett azonosítani: intra-konfigurációs átmenetek (ff átmenetek), inter-konfigurációs átmenetek (fd átmenetek) és charge transfer átmenet, amikor egy elektron az oxigénről a Dy ionra megy át. A Dy³⁺ fluoreszcencia kinetikájának hőmérséklet-függése a szokásostól eltért, amennyiben a ⁴F_{9/2} élettartama nőtt a hőmérséklet emelkedésével. Ezt az anomális T függést azzal a feltételezéssel értelmeztük, hogy az emittáló ⁴F_{9/2} nívó egyes Stark komponenseinek átmeneti valószínűségei szignifikánsan különböznek. Az így számolt élettartam-hőmérséklet-függés jól egyezett a kísérletileg mérttel. [3, 10]

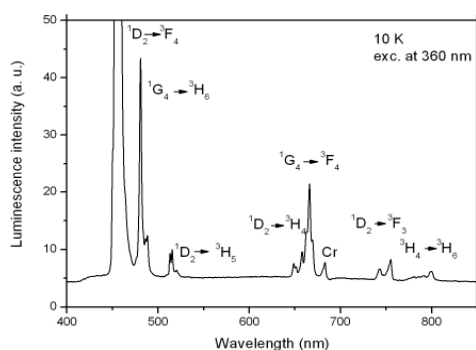
YAB:Er kristály fotolumineszcencia spektrumát vizsgáltuk a látható tartományban 10-300 K között. A domináns Er³⁺ átmenet 18000-18500 cm⁻¹ között van, és a ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} átmenethez rendelhető. Ennek az átmenetnek a Stark komponenseit mértük és asszignáltuk, amelyek konzisztensek voltak az abszorpció spektrumban mértekkel. Az emissziós sáv hőmérséklet-függése és lecsengési kinetikája arra utal, hogy az átmenet során az energia leadása fononok segítségével, nem-sugárzó módon megy végbe. [15]

YAB:Tm rendszer optikai spektroszkópiai vizsgálatával a Tm³⁺ abszorpciós átmeneteit sikerült azonosítani, gerjesztési lumineszcencia spektroszkópiával azokat is, amelyeket egyébként a saját abszorpció eltakar. A fotolumineszcencia sávok közül a kék sokkal intenzívebb, mint a vörös. Az irodalmi adatok alapján valószínűleg a koncentrációtól függ, hogy melyik sáv az intenzívebb.

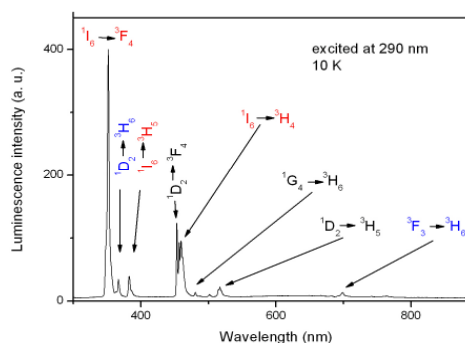
energia nívók	várt mért nívó szám	sávpozíciók (cm ⁻¹)
³ P ₂	3 3	37341, 37636, 37950
³ P ₁	2 1	35973
³ P ₀	1 1	35613
¹ I ₆	9 3	34376, 34650, 34965
¹ D ₂	3 3	27772, 27840, 27923
¹ G ₄	6 6	20883, 21059, 21312, 21344, 21428, 21458
³ F ₂	3 3	15028, 15135, 15164
³ F ₃	5 5	14459, 14491, 14519, 14526, 14543
³ H ₄	6 6	12388, 12481, 12569, 12674, 12782, 12834
³ H ₅	7 7	8037,7, 8132, 8224, 8258, 8341,3, 8463, 8568,3
³ F ₄	6	
³ H ₆	9 5	0, 111, 281, 363, 456

2. táblázat YAB:Tm Stark nívói (T=3.8 K)

YAB:Tm kristály alacsony hőmérsékletű polarizációs optikai abszorpció mérésével meghatároztuk a Tm energianív-rendszerét (2.táblázat).



5. ábra YAB:Tm emisszió spektruma 360 nm-nél gerjesztve



6. ábra YAB:Tm emissziója 290 nm-nél gerjesztve. Pirossal és kékkel az 5. ábrához képest új átmeneteket jelöltük.

Az emisszió átmeneteket a 2. táblázat nívórendszerének felhasználásával asszignáltuk.

(kézirat írás: A. Watterich, E. Beregi, M. T. Borowiec, T. Zayarnyuk, H. Szymczak, V. Nagirnyi, A. Kotlov: Optical characterization of Tm doped YAB single crystal) A kézirat azért csúszik már néhány éve, mert először betegség, majd számítógép-összeomlás miatt az energianív-rendszer kimérése késlekedett. Végül kiderült, hogy egyik együttműködő partnerünk NIR detektora sem elég érzékeny a 3F_4 nívó kiméréséhez, nálunk pedig a megfelelően alacsony hőmérséklet hiányzik.)

Neutron diffrakció

Az $Y_{0.88}Er_{0.12}Al_3(BO_3)_4$ és $Y_{0.5}Yb_{0.5}Al_3(BO_3)_4$ kristályokban neutron diffrakcióval megállapítottuk, hogy az Yb és Er Y helyre épül be a kristály térszimmetriáját változtatlanul hagyva. A rácsparamétereket, az atomi pozíció paramétereket és az atomtávolságokat a Rietveld módszerrel határoztuk meg a neutron diffrakciós adatokból. [11]

NMR

Ab initio számításokat végeztünk a YAB vegyületre. Az így meghatározott optimalizált geometria jól egyezik a Belokoneva (Belokoneva E L, Azizov, A V, Leonyuk N I, Simonov M A and Belov N V 1981 *Zh. strukt. khimii* **22** 196) által röntgendiffrakcióval kapott szerkezettel, míg kis eltérés mutatkozik a Mészáros (Mészáros Gy, Sváb E, Beregi E, Watterich A and Tóth M 2000 *Physica B* **276-278** 310) által neutron- és röntgendiffrakcióval kapottakkal. Ab initio számítással a YAB-kristály két inekvivalens bór-helyzetének helyén meghatároztuk az elektromos térgradiens (EFG) tenzor szimmetriáját és komponenseit. A B(1) helyzetben hengersizmetrikus (D_3 szimmetria, $\eta = 0$) az elektromos térgradiens (EFG) és $V_{zz} = +2,83 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. A B(2) helyzetben az EFG C_2 szimmetriájú ($\eta = 0,0408$) és $V_{zz} = +2,62 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. Ezek a V_{zz} értékek kitűnően egyeznek a ^{11}B -NMR-mérésekből kapottakkal. A 3/2-es spinű ^{11}B izotóp NMR jelét vizsgáltuk poli- és egykristályos YAB valamint YAB- $Er_{0.01}$ mintákon $\nu_0 = 23$ és 29 MHz-es rezonancia frekvencián, szobahőmérsékleten. A jelek viselkedése másodrendű kvadrupólus perturbációval jellemezhető. A YAB- $Er_{0.01}$ polikristályos minta centrális komponense alakjának frekvencia függéséből meghatározva a kvadrupólus kölcsönhatás erőssége (ν_Q) $1,4 \pm 0,1$ MHz nagyságú. A YAB és YAB- $Er_{0.01}$ egykristály mintákban a centrális és szatellit komponensek kristályorientáció-függő

eltolódásának elemzése szerint mindkét kristálytanilag különböző bór helyzetben hengersizmetrikus az EFG tenzor. Ezen mérésekből $\nu_Q = 1,3 \pm 0,1$ MHz, a polikristályon mérttel jól egyezően. A jeleltolódás orientációfüggéséből meghatározott V_{zz} EFG tenzor komponens jellemzően $2,8 \times 10^6$ V/m² nagyságú, és a kétféle bór helyzetben illetve a YAB és a YAB–Er_{0.01} mintában csak kissé különbözik. Az erbiummal történő szennyezés nem okozott jelentős szerkezeti változást a bóratomok környezetében. Neutronszerkezeti kísérletek történtek a YAB és az Er:YAB egykristályok mozaicitásának meghatározására. A vizsgált YAB és YAB–Er_{0.01} egykristály is egyaránt 0,5-0,7 fokos mozaicitású 2-3 kristallitból áll, amelyek egymáshoz képest 0,6 fokra állnak. (kézirát készülőben: M. Bokor, E. Beregi, P. Bánki, P. Herzig, K. Tompa, Gy. Török, A. Watterich: EFG tensors at boron sites in YAB crystals.)

Az alábbi YAB és GAB (gadolinium alumínium borát) kristályokon végzett mérések még mérési stádiumban vannak, kézirat még nem készült:

1. YAB:V rendszer optikai abszorpció vizsgálatából megállapítható, hogy a V beépül a kristályba, enyhe fotokróm effektust mutat. EPR jel nem mutatható ki, ami vagy úgy értelmezhető, hogy a V diamágneses állapotban épül be (pl. V⁵⁺), vagy a relaxációs viszonyok miatt az EPR jel annyira kiszékesedik, hogy nem mérhető. Ezért további megfontolásokra és mérésekre van szükség.
2. Sikeresült GAB:Nd egykristályt növesztetni. A Nd spektroszkópiájából és a kristály röntgendiffrakciójából nagy valószínűséggel megállapítható, hogy a GAB-nak a YAB-hoz hasonló módosulata, a trigonális szerkezet jött létre.
3. A huntit szerkezetű YAl₃(BO₃)₄ (YAB) kristályokba könnyen beépülnek szennyező- és adalékatomok (pl. Cr, Mo és/vagy ritkaföldfémek). Ez utóbbiak ismert elektronátmenetein kívül is számos abszorpciós sáv figyelhető meg a tiszta és adalékolt YAB kristályok infravörös spektrumában. 2000-4000 cm⁻¹ között a B-O rezgések erősen polarizált széles abszorpciós sávokat eredményező felharmonikusai dominálnak, míg előlött szinte mindegyik kristályban megjelenik egy eddig azonosítatlan sáv ~ 5240 cm⁻¹ hullámszámmal. A sáv pozíciója a hőmérséklet csökkentésével a magasabb energiák felé tolódik, félértékszélessége mintánként változik, 9 K hőmérsékleten ~ 1-10 cm⁻¹ között. Feltételezésünk szerint a sáv a kristály intrinszik hibái (belső feszültségek, diszlokációk, stb.) által perturbált szennyezőtől származhat. A hidroxidionok rezgési tartományában (3200-3700 cm⁻¹) számos, általában kis intenzitású, keskeny sáv jelenik meg, a két leggyakoribb ezek közül 3560 és 3372 cm⁻¹ hullámszámmal. GdAl₃(BO₃)₄ (GAB) kristályban csak egyetlen sávot figyeltünk meg ~ 3354 cm⁻¹-nél, melynek tulajdonságai a YAB-ban talált 3372 cm⁻¹-es sávra emlékeztettek. Bár magas hőmérsékletű (600-1000 °C) vízgőzös hőkezelésnél a sávok intenzitása nem változott, a hullámszám alapján ezeket a sávokat más borát kristályokban (LBO, LTB) megfigyeltekhez hasonlóan a növesztés során beépült hidroxidionok nyújtási rezgéséhez rendeltük.

CsLiB₆O₁₀

A CsLiB₆O₁₀ (CLBO) kristályok kiváló nemlineáris optikai tulajdonságait kedvezőtlenül befolyásolja higroszkópos viselkedésük. A szabad levegőn hagyott kristályok nagy mennyiségű víz felvétele miatt egy idő után megrepedeznek, majd szétesnek. A kristályba beépülő vízmolekulák rezgési tulajdonságait infravörös spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk. Izotópcserés technikával (nehézvíz gőzébe történő hőkezeléssel H-D cserét hoztunk létre) számos abszorpciós sávot azonosítottunk az 1500-7500 cm⁻¹

hullámszámtartományban. A $\delta = 1650 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámnál megfigyelt sávot a H_2O molekula H-O-H hajlítási módusához rendeltük, míg a $\nu_s = 3413 \text{ cm}^{-1}$ és $\nu_a = 3581 \text{ cm}^{-1}$ sávokat a vízmolekulában kötött szimmetrikus és aszimmetrikus OH nyújtási módusként értelmeztük. E három fundamentális rezgési sávon kívül kombinációs és felharmonikus sávokat is azonosítottunk a 3800-4400, 4700-5300 és 6500-7100 cm^{-1} frekvencia tartományokban. A tetragonális szerkezetű kristályban az optikai tengelyre merőlegesen beeső fény polarizációjának függvényében mért abszorpciós viselkedésből meghatároztuk a vízmolekula lehetséges orientációját. Feltételezésünk szerint a vízmolekula oxigénje a szerkezeti csatornában elhelyezkedő Cs atomot helyettesíti úgy, hogy az O-H kötések a környező oxigén tetraéder két atomja felé mutatnak.

Részletesen vizsgáltuk a vízmolekulák felvételét és leadását különböző hőkezelések esetén az OH sávok abszorpciójának időbeli változása alapján. Vízgőz atmoszférában szobahőmérsékleten tartott kristályoknál az abszorpciós sáv növekedése a néhány órás intervallumban jól követte az egyszerű diffúziós modell által meghatározott négyzetgyökös időfüggést, míg hosszabb idő esetén nemlineáris viselkedést figyeltünk meg a CLBO hidratációja következtében. Magasabb hőmérsékleteken a kristályba beépült víz eltávolítható volt. 200 °C-os hőkezelés esetén az abszorpciós sávok exponenciális csökkenéséből meghatározott időállandó ~ 48 perc.

Különböző összetételű (Cs/B arányú) kristályokat vizsgálva a vízmolekula beépülését lényegében függetlennek találtuk az összetételtől. Alacsony hőmérsékletű mérésekkel ($t = -186 \text{ °C}$) számos gyenge szatelit sávot figyeltünk meg a szimmetrikus és aszimmetrikus OH rezgési sávok mellett 3300-3700 cm^{-1} között. A szatelit sávok megjelenése az alacsonyabb Cs/B arányú kristályokra volt a legjellemzőbb. A különböző összetételekből növesztett CLBO kristály egyenáramú vezetőképességének változása az 50 – 750 °C hőmérséklet-tartományban a legtöbb esetben követte az Arrhenius törvényt. Az alacsonyabb hőmérsékletű tartományban (kb. 250 °C alatt) a jellemző aktivációs energia $\sim 0.92 \text{ eV}$, míg a magasabb hőmérsékleteknél $\sim 0.74\text{-}0.80 \text{ eV}$ volt. A dc vezetőképesség anizotrópiája a tetragonális szerkezet ellenére a kristályban csekély. A kristályösszetétel hatása a vezetőképességre kicsi, ami az intrinszik hibák alacsony számára utal. Hőkezelés hatására, amikor a beépült vízmolekulák száma lecsökkent, a vezetőképesség megnövekedett. [2, 4]

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (lítium-tetraborát)

A $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ akusztó- és optoelektronikai anyag, egészen 160 nm-ig átlátszó, ami még a szélesen átlátszó borátok között is ritka. Kompakt struktúrája miatt nehezen adalékolható, pedig rézzel dopova szcintillátorként alkalmazható neutronok detektálására valamint szövetekvivalens termolumineszcens dózismérőként használható. Az irodalomban nem található adat az adalék vagy szennyező beépülési helyéről.

A 4×10^{-3} mol% rézzel adalékolt $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ egykristályt vizsgáltuk EPR módszerrel az optimálisnak talált 30 K közelében. A kristálymintának a mágneses térhez viszonyított általános helyzetében nyolc különböző spektrumot kaptunk a rézionok e rácsban elképzelhető különböző geometriájának megfelelően. Mindenegyik spektrumban azonosítható volt a nagyobb természetes előfordulási gyakoriságú ^{63}Cu izotóptól származó hiperfinom (HF) struktúra, és egyes orientációkban a kisebb gyakoriságú ^{65}Cu izotóp HF jelei is előtűntek. A spektrumvonalak szögfüggésének követésével, a kísérleti adatok illesztésével meghatároztuk a réz ion **g** és **HF** tenzorát. A sajátosságok alapján a spektrum egy párosítatlan lyukhoz (hole) rendelhető, amely erős d karaktert mutat. Mindezek alapján megállapítottuk, hogy a spektrum a paramágneses Cu^{2+} ionoktól származik, amelyek a C_1 szimmetriájú Li pozíciókat, vagy azokhoz közeli (off center, ugyancsak C_1 szimmetriájú) helyeket foglalnak el. A

lumineszcencia mérésekből nyilvánvaló Cu^+ állapot mellett tehát $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -ban a Cu^{2+} vegyérték-állapot is fellép. [14]

Rézsel adalékolt $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ egykristály fotolumineszcenciája 375 nm-nél arányosan nő a Cu koncentrációjával. A Stokes eltolódás meglehetősen nagy, $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$. A röntgenlumineszcencia lényegében egyezik a fotolumineszcenciával. Az élettartamok meglehetősen hosszúak, fotolumineszcenciánál 18 μs , röntgenlumineszcenciánál 29 μs , ami triplett-szingulett átmenetre utal. A sáv pozíciója alapján ezt az emissziót a Cu^+ triplett állapot $3d^9 4s \rightarrow 3d^{10}$ átmenetéhez rendeltük. Polikristályos anyagban hasonló a Cu emissziója, míg üvegben lényegesen eltérő: az emisszió 430-450 nm-nél van. Jelenleg azt feltételezzük, hogy az üvegben a gerjesztett állapot relaxációja nagyobb, mint a kristályban. Európiummal adalékolt $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ kristályban az emissziós sávok asszignációjából megállapítható, hogy az Eu ion 3+ vegyértékállapotban épül be, és a pozíció meglehetősen alacsony szimmetriájú. Az Eu ion radiolumineszcencia élettartama $\sim 137 \mu\text{s}$, ami meglehetősen hosszú egyéb gazdarácsokkal összehasonlítva. Ez a gerjesztett állapot jelentős nem-sugárzó relaxációjára és az Eu pozíció erős kristálytér torzulására utal. [6].

A fenti EPR méréseket $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ rendszeren olyan lumineszcencia mérésekkel egészítettük ki, amelyekben szinkrotron sugárzással gerjesztett idő-felbontásos polarizációs spektroszkópiát használtunk a 4-20 eV tartományban és alacsony hőmérsékleten. Az optikai abszorpció és gerjesztési spektrumokból meghatároztuk azokat a sávokat amelyek a Cu^+ iontól származtak. Az emisszió lecsengését több különböző hőmérsékleten is lemértük, mindezekből az eredményekből arra következtettünk, hogy a Cu^+ ion Li helyet, vagy „off center” pozíciót foglal el, az EPR eredményekkel egybehangzóan. Megállapítható továbbá, hogy a réz relaxált gerjesztett állapota triplett természetű. A triplett állapot metastabil szintje 6 K alatt felhasadt, ebből arra következtettünk, hogy a Cu^+ ion gerjesztett állapotban „off center” pozícióban lehet. [17]

Záró megjegyzések

Mivel két kész kézirat és két kézirat az előkészítés állapotban van, kérjük, hogy a minősítést az OTKA később, a cikkek megjelenése után módosítsa. Megjegyezzük, hogy ez az időbeli elcsúszás elsősorban azért következett be, mert a hat kutatóból háromnak csökkentették a munkaidejét, és egy kutatónk pedig szült.