

6. R. Henderson, N. Unwin: Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy. *Nature* 257(1975) 28–32.
7. D. L. Dorset, H. A. Hauptman: Direct phase determination for quasikinematical electron diffraction. *Ultramicroscopy* 1 (1976) 195–210.
8. T. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, X. D. Zou, S. Hovmöller: A crystal structure determined to 0.02 Å accuracy by electron microscopy. *Nature* 382(1996) 144–146.
9. T. E. Weirich, X. D. Zou, R. Ramlau, A. Simon, G. L. Cascarano, C. Giacomazzo, S. Hovmöller: Structures of nanometre-size crystals determined from selected-area electron diffraction data. *Acta Cryst. A* 56(2000) 29–35.
10. D. L. Dorset, S. Hovmöller, X. Zou (eds.): Electron Crystallography. *NATO ASI Series Volume* 347(1997).
11. X. Zou, S. Howmöller, P. Oleynikov: Electron Crystallography. Electron Microscopy and Electron Diffraction. *IUCr Texts on Crystallography* 16. Oxford Science Publications (2011).
12. I. Cora, I. Dódy, P. Pekker: Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. *Applied Clay Science*, 90(2014) 6–10.
13. S. T. Park, D. J. Flannigan, A. H. Zewail: 4D electron microscopy visualization of anisotropic atomic motions in carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 134(2012) 9146.
14. Cora I., Pekker P., Dódy I.: Elektron-difrakciós technikák a transzmissziós elektronmikroszkópos anyagvizsgálatban. *Anyagvizsgálók Lapja* 2013/3–4 74–84.
15. P. Németh, I. Dódy, M. Pósfai, P. R. Buseck: Complex defect in pyrite and its structure model derived from geometric phase analysis. *Microscopy and Microanalysis* 19, 05 (2013) 1303–1307.

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.”¹

Az idézett mottót először *Watterich Andrea* kolléganóm választotta *Pontbibák adalékolt alkáli-balogennidekben* 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 rácshianyhely (vakancia), rácsközti 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.

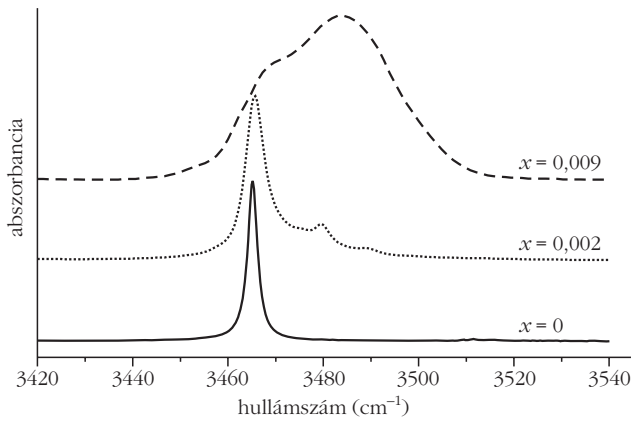
A levegőn előállított oxidkristályok egyik fő szennyezője a hidroxidion (OH⁻). Ezek a növesztés során épülnek be a kristályokba a rácsbeli oxigénionok helyére, és nyújtási rezgési sávjuk a ≈2,7–3,0 μm-es

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 LiNbO₃ és K₃Li₂Nb₅O₁₅, borátokban, mint az YAl₃(BO₃)₄ és Li₆Y(BO₃)₃, vagy a bizmutoxid alapú kristályokban, mint a Bi₄Ge₃O₁₂, Bi₁₂SiO₂₀ és Bi₂TeO₃ 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 Li_{1-5x}Nb_{1+x}O₃ kristályokban (0 ≤ x ≤ 0,01) a hidroxidionok rezgési sávja is különböző alakot vesz fel. A Czochralski-módszerrel, olvadékból, homogén összetételben növeszthető kongruens kristályban, x ≈ 0,01, ahol mintegy 1% Nb-többlet és 4% Li-vakancia található, az abszorpciós sáv ≈30 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 (Li/Nb ≈ 1, azaz x ≈ 0), a protonok számára csak egyetlen típusú energetikailag kedvező hely található, így az 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.

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

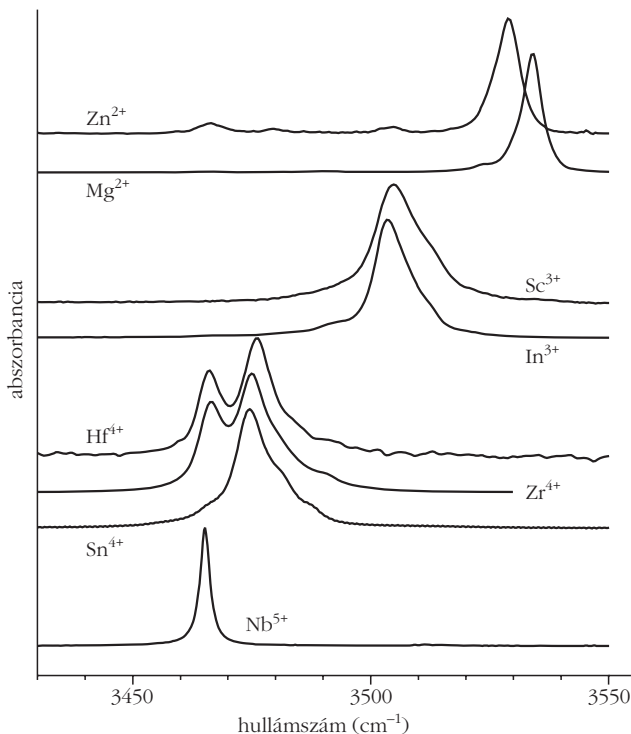


1. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávja a $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_3$ kristályok összetételének függvényében.

leten körülbelül 3 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 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-

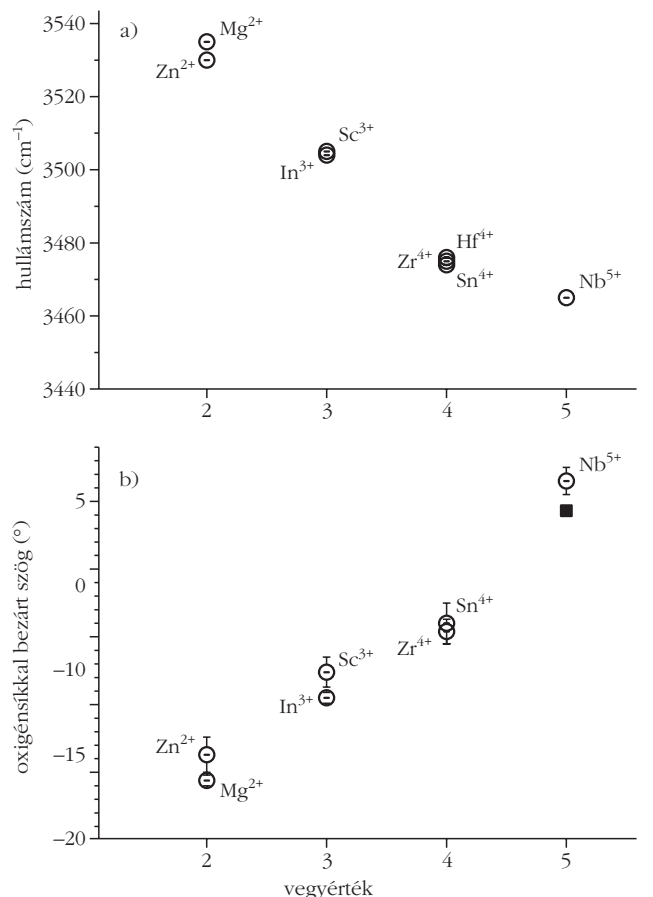
2. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávjai fotorefraktív sérülést gátló adalékokkal növesztett sztöchiometrikus LiNbO_3 kristályokban.

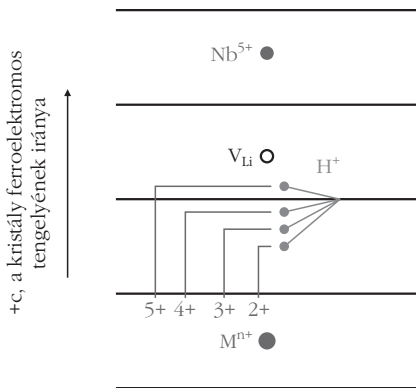


nyos küszöbkoncentráció feletti magnézium beépítése a kristályba mintegy két nagyságrenddel csökkenti a fotorefraktív sérülést. Kis mennyiségben a Mg lítiumhelyre épül be, kiszorítva az ugyanezen helyre törekvő többlet nióbbiumionokat. A Mg-koncentráció növelésével elérhető, hogy az összes „antisite” 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 OH^- abszorpciós sáv jelenik meg az adalékolatlan kristálybelinél magasabb frekvenciánál (2. ábra). Kongruens LiNbO_3 esetén az új abszorpciós sáv részben átfed a széles eredetivel, ezért a küszöb meghatározása bizonytalan.

3. ábra. Az OH^- rezgési sávok frekvenciája (a) és az 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⁻ 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.

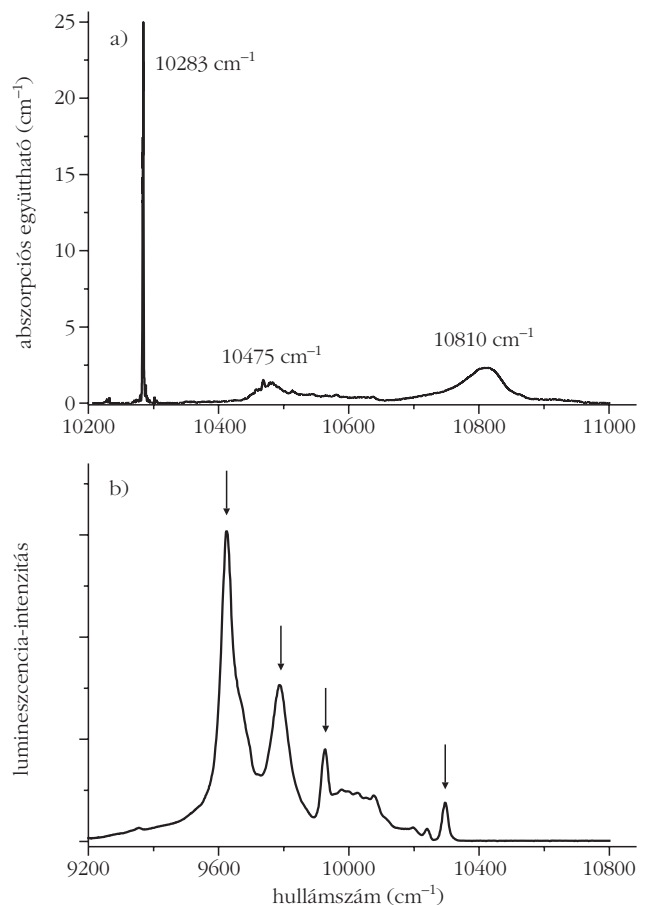
A hidroxidionok, mint dipólmomentummal rendelkező kétatomos molekulák kötésiránya polarizált fényvel végzett abszorpciós mérésekkel – a kristály szimmetriájától függően – meghatározható. Az optikailag egytengelyű lítium-niobát esetén az optikai tengelyre merőlegesen beeső fénysugár polarizációjának változtatásával azt kaptuk, hogy az OH⁻ 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 adalékolatlan (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_{Nb}ⁿ⁺-adalék és a lítiumvakancia között helyezkedik el a hidroxidion, M_{Nb}ⁿ⁺-OH⁻ típusú hibakomplexet alkotva.

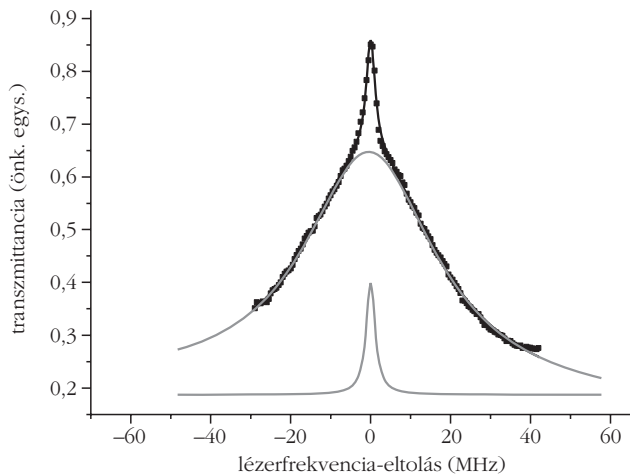
Az adalékionok mint kristályhibák hasznosításának egy másik fontos példája a ritkaföldfémeket tartalmazó oxidkristályok. Szilárdtestlézerek (például a jól ismert Nd:YAG), neutrondetektorok, szcintillátorok, termolumineszcens doziméterek, fénykibocsátó foszforok készülnek belőlük. Újabban a koherens kvantumdinamika sikeres anyagai lettek, a praeodímiummal adalékolt ittrium-szilikát (Y₂SiO₃: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

²F_{7/2} alapállapotú nívó mind a trigonális lítium-niobát, mind a monoklin szerkezetű lítium-ittrium-borát (Li₆Y(BO₃)₃, LYB) kristályterében 4 szintre hasad, míg a ²F_{5/2} 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 Li₆Y(BO₃)₃ 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 komponensre 10 283 cm^{-1} -nél.

A 10 283 cm^{-1} -es átmenetnél különös kettős csúcsot figyeltünk meg az itterbiummal adalékolt LYB kristályokban: a $\approx 30\text{--}50$ MHz-es széles csúcsra egy $\approx 1\text{--}2$ 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 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, Draveczi Gabriella, Földvári István, Hajdara Ivett, Komlai Krisztina, Laczai Nikolett, 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: OH^- ions in oxide crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 26* (2001) 1–86.
4. G. Draveczi, L. Kovács: Determination of the crystal composition from the 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 MgO in near-stoichiometric LiNbO_3 crystals. *Journal of Crystal Growth 284* (2005) 149–155.
6. L. Kovács, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi: Hydroxyl ions in stoichiometric 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 Yb^{3+} ions in congruent and stoichiometric lithium niobate crystals, *Optical Materials*, beküldve.

A SZERKEZETKUTATÁS ÚJ ÚTJAI

Faigel Gyula

MTA Wigner FK, Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

A tudomány és technika fejlődése szorosan összekapcsolódik. Mindkettőt az emberi tényező hajtja, és fontos, hogy megfelelő egyensúly alakuljon ki a két terület között, hiszen a tudomány eredményei nélkül a technikai fejlődés lelassul, míg a technika eredményei (tehát eszközök) nélkül a tudomány fejlődése nehezen képzelhető el. A megelőző cikkeken elsősorban a kristallográfia mint tudomány fejlődéséről kaptunk információt, viszont kevés szó esett arról, hogy ezt milyen technikai tényezők segítették. Írásomban ezt mutatom be, a végén pedig néhány gondolatban felvázolom, hogy a jelen technikai fejlődés mit vetít előre, milyen lehetőségeket teremt a jövőben a tudomány számára.

A szabadelektron-lézerekkel kapcsolatos kutatásainkat az OTKA (105691, K81348) támogatja.

Köszönet illeti munkatársaimat, Bortel Gábort, Oszlányi Gábort és Tegze Miklóst a mindig építő beszélgetéseikért.

A kristallográfia legfontosabb technikai tényezői: a röntgen-sugárforrások, a detektorok és a számítástechnikai kapacitás. Ezek fejlődését az 1. táblázat foglalja

1. táblázat		
A kristallográfia legfontosabb technikai tényezőinek összhangja		
sugárforrások	detektorok	számítástechnika
hagyományos röntgenszó	film, pontdetektor (0D)	kézi, analóg, ~kHz
forgóanódos röntgengenerátor	pontdetektor, image plate	MB, MHz, személyi számítógép
szinkrotron	2D gáz és indirekt soros CCD	GB, GHz
szabadelektron-lézer	direkt párhuzamos 2D, kvázi 3D	TB, GHz párhuzamos