

Lítium-ritkaföldfém-ortoborát szcintillátoranyagok előállítása és spektroszkópiai vizsgálata

Doktori (Ph.D) értekezés tézisei



házivédésre

Tichy-Rács Éva Ilona

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Témavezető: **Lengyel Krisztián**
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet



Budapest
2019

Előzmények és célkitűzések

Doktori munkámat az MTA Wigner Fizikai Kutatóintézet Szilárdtestfizikai Intézetének Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályán végeztem. A Kristályfizikai Csoport több mint fél évszázada foglalkozik egykristályok növesztésével. A laborban akusztóoptikai, nemlineáris optikai és szcintillációs tulajdonságokkal rendelkező kristályokat növesztenek. Míg régebben a ma széleskörben elterjedt alkáli-halogenidek (ld. NaI:TI) és bizmut-germanát ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) voltak a kutatás középpontjában, a legújabb célcsoportok a lutécium-ittrium-szilikát és az általam vizsgált lítium-ritkaföldfém-borátok családja.

Nincs olyan szcintillátoranyag, amelyik minden célra egyformán jó, a felhasználási terület függvényében más-más tulajdonság válik meghatározóvá. Az orvosi alkalmazásoknál például a detektorok lényege, hogy lehető legkisebb sugárterheléssel elérhető minél részletgazdagabb képet kapjanak. Ezért az újabb és újabb szcintillátoranyagok kutatása elengedhetetlen a detektorok érzékenységének és felbontásának növeléséhez.

A polikristályos formájú szcintillátorok az előzőleg említett sugárzásdetektáláson kívül kijelzőpanelek, fénycsövek aktív anyagaként, fényporként is szolgálhatnak. A lítium-ritkaföldfém borátok korábbi kutatások során polikristályos formában csak szilárdfázisú reakcióval készültek [i]. A doktori munkám első lépése lítium-ittrium-ortoborát, $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (LYB) előállítás volt polikristályos formában, nedves kémiai eljárással. Az oldatos módszerrel lecsökkenthető az előállítás energiaigénye és jól szabályozható a szemcseméret.

Az anyag spektroszkópiai vizsgálataihoz és bizonyos alkalmazásokhoz (pl. lézerspektroszkópia) optikailag homogén egykristályok növesztése szükséges. Ehhez először meg kellett találnom a megfelelő módszert az adalékolatlan LYB kristály növesztésére. Ezekután olyan ritkaföldfémekkel történő adalékolást terveztem, amelyek szcintillációs tulajdonságai perspektivikusak lehetnek a következő alkalmazások szempontjából: detektorok, lézerspektroszkópia [ii, iii], telekommunikációs eszközök [iv]. Céлом az adalékolatlan és a különböző ritkaföldfémekkel adalékolt kristályok különböző spektroszkópiai módszerekkel történő vizsgálata volt az előbb említett felhasználási területek tekintetében.

A legtöbb alkalmazásnál kritikus pont a gazdarácsban lévő ritkaföldfém (RE) ionok energiaszintjének pontos meghatározása. Az erbium és itterbium ionok különösen érdekesek az optikai távközlési rendszerek számára alkalmas közeli infravörös emisszió szempontjából. Jóllehet az Er^{3+} ionok spektroszkópiai tulajdonságát LYB kristályban szobahőmérsékleten már vizsgálták [v], kutatómunkám megkezdésekor hiányzott a LYB:Er rendszer nagyfelbontású, alacsony hőmérsékleten végzett spektroszkópiai elemzése.

A háromértékű diszprózium ion ígéretes adalékanyag, mivel összetett emissziós spektruma miatt fontos a lézerdíoda alkalmazások, a kijelzőpanelek és a távközlés területén [vi, vii]. Korábbi munkákban a Dy-mal adalékolt ittrium-alumínium-borátokat vizsgálták, mint lehetséges UV-Vis lézereket [viii]. A Dy³⁺ adalékot eddig csak polikristályos Li₆Lu(BO₃)₃ formában elemezték [i]. Azonban a mért elektronátmenetek finomszerkezete polikristályos anyagokon végzett spektroszkópiai mérésekben nem rajzolódik ki [ix], ezért munkám során nagy felbontású abszorpciós és lumineszcencia méréseket végeztem, hogy meghatározzam a Dy³⁺ ionok Stark-szintjeit az adalékolt LYB egykristályokban.

A ritkaföldfém (RE) ionpárok kooperatív lumineszcenciáját (CL) az 1960-as évek óta vizsgálják, azonban az azóta elmúlt évtizedekben kevés tanulmány született optikai kristályokon végzett kísérletekről. A kooperatív emisszió során két szomszédos gerjesztett RE ion egyidejűleg relaxálódik, egyetlen, kétszeres energiájú foton kibocsátásával. A LYB:Yb rendszert részletesen jellemezték [x, xi, xii], azonban az Yb ionpárok kooperatív emisszióját még nem mutatták be, így célom volt a jelenség tanulmányozása LYB:Yb kristályokban.

Kísérleti módszerek

Együtt-leválasztásos (co-precipitation) módszerrel állítottam elő LYB-et polikristályos formában. A fázis képződésének nyomon követésére FTIR- és Raman spektroszkópiával elemeztem őket. BRUKER IFS66/v FTIR spektrofotométert használtam $\tilde{\nu} = 400\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban, 1 cm^{-1} felbontással. A Raman spektrumokat egy Renishaw 1000B mikro-Raman eszközzel rögzítettem, 785 nm hullámhosszú lézert használva, 1 cm^{-1} felbontással. Az keletkezett fázisokat Philips PW 1710 röntgendiffraktométerrel $2\theta = 5\text{-}70^\circ$ tartományban felvett pordiffraktogramok alapján elemeztem..

Czochralski és Bridgman módszerrel előállítottam adalékolatlan, valamint Er³⁺, Yb³⁺ and Dy³⁺ ionokkal adalékolt LYB kristályokat, 0,15-0,2 mm/h húzási sebességgel. Egy alsómérleges, átmérőszabályozott, ellenállásfűtésű Czochralski berendezést használtam levegőn platina tégellyel, és egy háromzónás, függőleges elrendezésű Bridgman berendezést inert argon atmoszférában, grafit tégellyel. A kristályokból 0,5-2 mm vastag mintákat készítettünk a kristálytani $b = \langle 010 \rangle$ növesztési tengelyre merőlegesen, melyhez a tömböt egy CuK α -forrással működő Secasi 33602 Pessac diffraktométerrel, 0,1 fokos pontossággal orientáltam.

Az UV abszorpciós él meghatározásához és a kristályok homogenitásának vizsgálatához az abszorpciós spektrumokat egy két-sugaras JASCO V550 spektrofotométerrel mértem 190-900 nm hullámhossztartományban, valamint egy Cary 5000 készüléket használtam a $\lambda = 175\text{-}400$ nm tartományban, $0,05\text{ nm}$ felbontással.

A beépült ritkaföldfém-adalékok elektronátmeneteit abszorpciós és lumineszcencia spektroszkópiával vizsgáltam. Az abszorpciós méréseket a fent említett BRUKER IFS66/v és egy Bruker IFS 120 FTIR spektrofotométerrel végeztem $\tilde{\nu} = 3000\text{-}40000\text{ cm}^{-1}$ hullámszám-tartományban, maximálisan $0,015\text{ cm}^{-1}$ felbontással. Zárt ciklusú hélium-kriosztát alkalmazásával elemeztem az abszorpciós sávok hőmérsékletfüggését 8-300 K tartományban. A lumineszcencia gerjesztési és emissziós spektroszkópiai méréseket három különböző országban, Litvániában, a Vilniusi Egyetem Lézerkutató Központjában, Észtországbán a Tartui Egyetem Fizikai Intézetében, valamint Lengyelországban, a Lengyel Tudományos Akadémia wrocławai Alacsony Hőmérséklet és Szerkezet-kutatóintézetében végeztem.

Új tudományos eredmények

1. $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (LYB) és $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGB) kettős borátokat állítottam elő bórsav- és fém-nitrát-oldatok együttes leválasztásával (*co-precipitation*), majd az így kivált anyag különböző hőmérsékleten történő hőkezelésével. A végtermékeket FTIR- és Raman-spektroszkópiával, illetve röntgenpordiffrakcióval vizsgáltam, és a kapott spektrumokat összehasonlítottam a lítium-ittrium-ortoborát kristály ujjlenyomatát meghatározó sávokkal.

A porminták nitráttartalmának elbomlásához szükséges izzítási hőfokot és időtartamot FTIR-spektroszkópia segítségével állapítottam meg, amivel azt az eredményt kaptam, hogy $650\text{ }^\circ\text{C}$ -on 24 óráig tartó hőkezelés az optimális. A röntgen-pordiffraktogramok alapján elmondható, hogy legfőképpen a kívánt fázis alakult ki, kis mennyiségben azonban Li_3BO_3 és Y_2O_3 , illetve GdBO_3 fázisok is detektálhatók voltak. A polikristályos anyagok elektronmikroszkópos felvételei alapján megállapítottam, hogy azokat 2-10 μm szemcseméretű gömbök alkotják.

2. a. Sikeresen növesztettem Czochralski és Bridgman módszerrel LYB kristályokat. A Bridgman módszerrel növesztett kristályok repedezettek, több fázis megtalálható a növesztés elején és végén. Infravörös abszorpciós mérésekkel kimutattam, hogy az adalékolatlan LYB kristályok spektrumában a $3440\text{-}3560\text{ cm}^{-1}$ hullámszám intervallumban keskeny sávok találhatók, melyek az OH^- ionok nyújtási rezgéséhez rendelhetők. Míg a Bridgman módszerrel növesztett LYB kristályok spektrumában 6 sávot, addig a Czochralski módszerrel növesztett kristályéban csupán 3 sávot találtam. Polarizációs abszorpciós mérésekből sikeresen meghatároztam az OH nyújtási rezgés xy krisztallográfiai síkra vett vetületének x tengellyel bezárt szögét, ami alapján elmondható, hogy legalább két különböző helyre épülnek be OH^- ionok. Sikeresen értelmeztem, 8-300 K közötti abszorpciós mérésekkel, a rácsrezgések és az OH rezgések kapcsolatát az egyfononos csatolás modelljének keretén belül.

b. Bridgman módszerrel növesztett kristály az áteresztési tartományban, az ultraibolya abszorpciós élig (~185 nm), nem mutat abszorpciós sávokat. Ezzel szemben a Czochralski módszerrel, levegőn növesztett kristály spektrumában az él környezetében, illetve 210 és 240 nm hullámhosszaknál az elnyelés jelentős növekedése figyelhető meg. Sikeresen növesztettem Czochralski módszerrel különböző kiindulási összetételű téglapótlétekből LYB kristályokat. Különböző kihúzási hányadnál, növesztési irányra merőlegesen vágott szeletek UV-spektrumát mértem. Összehasonlítottam a kristályok tetején és alján kapott spektrumokat egymással. Az UV-transzmittanciát figyelembe véve, meghatároztam a Czochralski módszer alkalmazásához optimális kiindulási összetételt; optikailag homogén LYB-kristályokat 30 mol% B₂O₃ tartalmú kiindulási töltetből növesztettem. Tovább javítottam a kristályminőséget nagyobb forgatási sebesség alkalmazásával, ami kevesebb buborékot eredményezett a tömbben.

3. Erbiummal 0,05 mol% és 1 mol% koncentrációban adalékolt Li₆Y(BO₃)₃ egykristályt növesztettem Czochralski technikával. A LYB-ben található Er³⁺ centrumot optikai spektroszkópiával jellemeztem. A ⁴I_{15/2} alapállapotról kiinduló és oda visszatérő átmenetek sorozatát és azok kristálytér hatására bekövetkező felhasadását mértem nagy felbontású optikai spektroszkópiával. Mivel a kristály UV tartományban is átereszt, a ⁴I_{15/2} alapállapot és a ⁴D_{7/2} gerjesztett multiplétt között 20 energiaszint 90 Stark komponensét azonosítottam a spektrumokon 6000-40000 cm⁻¹ tartományban. A legkeskenyebb, mindössze 0,15 cm⁻¹ széles abszorpciós vonalakat a 0,05 mol% LYB:Er kristályban az Er³⁺ ⁴I_{15/2} → ⁴I_{13/2} átmeneténél detektáltam.

4. Itterbiummal 0,1 mol%, 1 mol%, 5 mol% és 20 mol% koncentrációban adalékolt LYB egykristályokat növesztettem Czochralski technikával. A legkisebb koncentrációjú kristályban meghatároztam az Yb³⁺ ionok ²F_{7/2} → ²F_{5/2} energiaátmenetéhez tartozó legkisebb energiájú abszorpciós sáv félértékszélességét, $\Gamma = 0,16 \text{ cm}^{-1}$. Az 5 mol%-os kristály abszorpciós spektruma alapján meghatároztam az Yb³⁺ ionok ²F_{5/2} term alszintjeit a LYB kristályban.

Sikeresen indukáltam az Yb-párok kooperatív emisszióját a 20 mol% LYB:Yb kristályban, folyamatos üzemű, 972,3 nm hullámhosszú lézer gerjesztéssel. $\lambda_{em} = 485,8 \text{ nm}$ hullámhosszon detektáltam a legintenzívebb sávot, ami a ²F_{5/2} energiaszint legalacsonyabb nívójáról az ²F_{7/2} alapállapot legalsó szintjére történő átmenet energiájának duplája. A kooperatív lumineszcencia spektrumában azonosítottam a ²F_{5/2} term legalsó szintjéről az alapállapot különböző szintjeire történő elektronátmenetek összegeinek megfelelő sávokat. A 20 mol%-os kristályokon végzett, CW lézerrel gerjesztett CL sávok integrált területe alapján meghatároztam a CL emisszió lézer intenzitás függésének kitévőit különböző hőmérsékleten.

5. Diszpróziummal 1 mol% és 5 mol% koncentrációban adalékolt egykristályt növesztettem Czochralski technikával. A beépült diszprózium-ionok elektronátmeneteit vizsgáltam FTIR abszorpcióval 3000-40000 cm^{-1} hullámszám tartományban és lumineszcencia mérésekkel a $\tilde{\nu} = 18500\text{-}40000 \text{ cm}^{-1}$ energiatartományban, hőmérsékletfüggő mérések segítségével. Beazonosítottam a Dy^{3+} ion számos termjét 3000-25000, 27000-29000 és 39000-40000 cm^{-1} között és kimutattam, hogy az alacsony szimmetriájú (monoklin) kristályban a kristálytér hatásának következtében az energiaszintek felhasadnak az elvárt maximális számú Stark komponensre. Ezek alapján bebizonyítottam, hogy a Dy^{3+} is az egyféle környezettel rendelkező ittrium helyre épül be. A legintezívebb lumineszcencia emissziót ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ átmenetként azonosítottam 577 nm-nél ($\lambda_{\text{exc}} = 356 \text{ nm}$), melynek meghatároztam az alkalmazások szempontjából is fontos élettartamát (838 μs , T = 69 K-en).

Publikációk

A dolgozat témájában megjelent közlemények

Tichy-Rács E, Péter A, Horváth V, Polgár K, Lengyel K, Kovács L, *Preparation and study of $Li_6Y(BO_3)_3$ and $Li_6Gd(BO_3)_3$ double borates*, Materials Sci Forum 729, 493-496. (2013)

Tichy-Rács É, Hajdara I, Komlai K, Szaller Zs, Lengyel K, Kovács L, Mandula G, *Lítium-ittrium-ortoborát kristályok IR és UV abszorpciós spektroszkópiája*, In: Ádám P, Almási G (editors), ISBN:978-963-642-697-2 Kvantumelektronika 2014, Budapest, P76.

Tichy-Rács É, Komlai K, Mandula G, Lengyel K, Kis Zs, Kovács L, Corradi G, *Ritkaföldfém ionok spektroszkópiái tulajdonságai lítium-ittrium-ortoborát egykristályokban* In: Ádám P, Almási G (editors), ISBN:978-963-642-697-2 Kvantumelektronika 2014, Budapest, P77.

Kovács L, Arceiz Casas S, Corradi G, **Tichy-Rács É**, Kocsor L, Lengyel K, Ryba-Romanowski W, Strzep A, Scholle A, Greulich-Weber S, *Optical and EPR spectroscopy of Er^{3+} in lithium yttrium borate, $Li_6Y(BO_3)_3:Er$ single crystals*, Opt. Mat. 72, 270-275. (2017)

Mandula Gábor, Kis Zsolt, Lengyel Krisztián, **Tichy-Rács Éva** és Kovács László, *Itterbium és erbium ionok szaturációs spektroszkópiái vizsgálata adalékolt $Li_6Y(BO_3)_3$ egykristályokban* In: Ádám P, Almási G, Mechler M I (editors), ISBN:978-963-429-250-0 Kvantumelektronika 2018, Budapest, P-50.

Éva Tichy-Rács, Krisztián Lengyel, László Kovács, Zsuzsanna Szaller and Ágnes Péter, *Crystal growth of near stoichiometric lithium yttrium borates*, J. Cr. Growth (beküldve, 2019 február)

Egyéb közlemények

Menyhárd Dóra K, Kiss-Szemán Anna Júlia, **Tichy-Rács Éva**, Hornung B, Rádi K, Szeltner Zoltán, Domokos K, Náray-Szabó Gábor, Szamosi I, Polgár L, Harmat Veronika *A self-compartmentalizing hexamer serine protease from *Pyrococcus Horikoshii*: Substrate selection achieved through multimerization*, J. Biol. Chem. 288:(24) pp. 17884-17894. (2013)

Szaller Zs, **Tichy-Rács É**
Ultraibolya tartományban működő nemlineáris optikai egykristályok
Természet Világa 146 (3) pp. 121-124. (2015)

Romet I, Buryi M, Corradi G, Feldbach E, Laguta V, **Tichy-Rács É**, Nagirnyi V, *Recombination luminescence and EPR of Mn doped $Li_2B_2O_7$ single crystals*, Opt Mat 70: pp. 184-193. (2017)

Zsolczai Viktor, Kis Zsolt, **Tichy-Rács Éva**, *Spontán parametrikus lekonverzió BBO kristállyal 425 nm és 850 nm között*, In: Ádám P, Almási G, Mechler M I (editors), ISBN:978-963-429-250-0, Kvantumelektronika 2018, Budapest, P-3.

Irodalomjegyzék

- [ⁱ] U. Fawad, H.J. Kim, Sajid Khan, Matiullah Khan, Luqman Ali, Photoluminescent properties of white-light-emitting $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Dy}^{3+}$ phosphor, *Solid State Sciences* 62 (2016) 1-5.
- [ⁱⁱ] Y.W. Zhao, Y.F. Lin, Y.J. Chen, X.H. Gong, Z.D. Luo, Y.D. Huang, *Appl. Phys. B* 90 (2008) 461-464.
- [ⁱⁱⁱ] M. Delaigue, V. Jubera, J. Sablayrolles, J-P. Chaminade, A. Garcia, I. Manek-Hönninger, *Appl. Phys. B* 87, (2007) 693–696
- [^{iv}] J. Sablayrolles, V. Jubera, M. Delaigue, I. Manek-Hönninger, J.-P. Chaminade, J. Hejtmanek, R. Decourt, A. Garcia, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 512-515.
- [^v] Yuwei Zhao, Xinghong Gong, Yanfu Lin, Zundu Luo, Yidong Huang, *Mater. Lett.* 60 (2006) 418-421.
- [^{vi}] R. T. Karunakaran, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, and S. Arumugam, “Dysprosium doped alkali fluoroborate glasses-Thermal, structural and optical investigations,” *J. Lumin.*, 2010.
- [^{vii}] J. Suresh Kumar, K. Pavani, A. Mohan Babu, N. Kumar Giri, S. B. Rai, and L. R. Moorthy, “Fluorescence characteristics of Dy^{3+} ions in calcium fluoroborate glasses,” *J. Lumin.*, 2010.
- [^{viii}] G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski, E. Beregi, and L. Kovács, “Dysprosium-doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (YAB) crystals: an investigation of radiative and non-radiative processes,” *J. Alloys Compd.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 51–58, Sep. 2003
- [^{ix}] U. Fawad, Myeongjin Oha, H. Park, Sunghwan Kim, H.J. Kim, Luminescent investigations of $\text{Li}_6\text{Lu}(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$, Dy^{3+} phosphors, *Journal of Alloys and Compounds* 610 (2014) 281–287
- [^x] J. Sablayrolles, V. Jubera, J.-P. Chaminade, I. Manek-Hönninger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1681-1685.
- [^{xi}] V. Jubera, M. Chavoutier, A. Artemenko, P. Veber, M. Velazquez, A. Garcia, *ChemPhysChem* 12 (2011) 1288-1293.
- [^{xiii}] A. Brenier, A. Yoshikawa, K. Lebbou, A. Jouini, O. Aloui-Lebbou, G. Boulon, T. Fukuda, *J. Luminescence* 126 (2007) 547-550.