

Lítium-niobát mechanokémiai reakciói

Doktori disszertáció tézisei

Kocsor Laura

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Természettudományi Kar
Hevesy György Kémia Doktori Iskola

Analitikai kémia, anyagtudomány, elektrokémia, kolloidkémia és
környezetkémia program



Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet



Témavezetők

Péter László
tudományos tanácsadó, Ph.D.,
D.Sc.
Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai
Intézet

Sinkó Katalin
egyetemi docens, Ph.D., D.Sc.
Eötvös Loránd
Tudományegyetem Kémiai
Intézet

2023

1. Előzmények és célkitűzések

Kutatásunk célja olyan ritkaföldfém ionokkal adalékolt kristályok előállítása, amelyekben kristályonként csak néhány adalékion vagy szomszédos adalékionpár fordul elő. Ezeket az izolált szórócentrumokat szeretnénk megfigyelni, rajtuk fényszórási kísérleteket végezni, melyek későbbi kvantumeffektusok elvén alapuló alkalmazások alapját képezhetik.

Ezért doktori munkám célja ritkaföldfém ionokkal adalékolt, 50–100 nm nagyságú lítium-niobát nanokristályok előállítása volt. A lítium-niobát jó jelölt a ritkaföldfém ionok hordozójának, mert azok könnyen beépülnek a gazdarácsba. Ha a nanokristályoknak csak egy kis halmazán hajtunk végre rezonancia fluoreszcencia mérést, az egyes centrumok jelét már külön-külön megfigyelhetjük, szemben a tömbi kristálybeli ionok és ionpárok sokaságától származó jellel.

A lítium-niobát mikro- és nanorészecskék előállításának széleskörű irodalma van, mely egyaránt magába foglal szilárdfázisú reakciókat és nedves kémiai eljárásokat is. Az előbbihez tartozik a sóolvadákos [1] és az égetéses módszer [2], míg az utóbbiak közül a szol–gél és szolvotermális (hidrotermális) módszert érdemes kiemelni [3].

A szilárdfázisú eljárások hátránya, hogy a termék gyakran aggregált, széles méreteloszlású részecskékből áll. A nedveskémiai

eljárásokról általánosan elmondható, hogy jól használható lítium-niobát nanorészecskék előállítására. Ezek kivitelezése azonban gyakran nem egyszerű, mivel többlépcsős, szerves és szervetlen adalékanyagokat, oldószereket és olykor speciális körülményeket igénylő eljárásokról van szó.

Az előállítási módszereket osztályozhatjuk aszerint is, hogy felépítő (bottom-up) vagy lebontó (top-down) jellegű. A szilárdfázisú és a nedveskémiai eljárások felépítő jellegűek, míg az őrlés a lebontó eljárások közé tartozik. A lítium-niobát nanokristályok szakirodalmának áttekintése során kiderült, hogy a nagyenergiájú őrlést sikeresen alkalmazták már ilyen minta előállítására, ezért ezt választottam erre a célra az egyszerű kivitelezhetősége miatt. Problémát jelentett, hogy sok esetben hiányosan, nem kellő pontossággal közölték az őrlési paramétereket és az elért részecske- és/vagy krisztallitméreteket, ami ellehetetlenítette a kísérletek megismétlését és az eredmények összehasonlítását.

Ezért szisztematikus kísérletsorozatot terveztem a lítium-niobát őrlésének tanulmányozása érdekében. Munkám során az alkalmazás szempontjából kedvező 50 nm alatti részecskemérettel rendelkező minta elkészítését tűztem ki célul. Ehhez két, különböző típusú őrlőmalmot is kipróbáltam. Őrlés hatására végbe mehetnek szerkezeti változások is, ami befolyással lehet az anyag

tulajdonságaira, ezért céljaim közt szerepelt az őrlött anyag átfogó jellemzése. Az őrlés hatására változó részecskeméretet dinamikus fényszórás mérésekkel követtem nyomon, de pásztázó elektronmikroszkópos felvételek is készültek egyes mintákról.

A szerkezeti változások felderítése érdekében por-röntgendiffrakciós, Raman és optikai reflexiós spektroszkópiai méréseket végeztem. Az őrlés hatására kiváló lítium-oxid mennyiségét coulometriás sav-bázis titrálással határoztam meg az őrlött mintákon. Mivel a Li_2O vesztes feltehetően a részecskék felületén megy végbe, tanulmányoztam az összefüggést a minták fajlagos felülete és a mért lítium-oxid mennyisége között.

További célul tűztem ki az alkalmazás szempontjából fontos, erbiummal adalékolt lítium-niobát mechanokémiai tulajdonságainak tanulmányozását. Emellett külföldi együttműködések lehetővé tették az őrléssel előállított mintáink további felhasználását más területen. Az elvégzett őrlési kísérletek és a kapott mintákon folytatott mérések segítségével átfogó képet kaphatunk az őrlés hatására végbemenő részecskeméretéről és a szerkezeti változásokról. Ez segíti a mechanokémiai folyamatok megértését, ami a tervezett tulajdonságú minta előállításához szükséges.

2. Kísérleti módszerek

Kutatómunkám során a lítium-niobát nanokristályok előállítását először SPEX Mixer Mill 8000 rázómalomban történő szárazörléssel valósítottam meg különböző anyagú tégelyek (SS: rozsdamentes acél, ALO: alumínium oxid, WC: volfrám-karbid) és különböző őrlési paraméterek alkalmazásával. Mivel a rázómalomban történő szárazörléssel nem sikerült elérni a kívánt méretű részecskéket, így áttértem a Fritsch Pulverisette 7 premium line bolygómalom használatára és a nanokristályokat nedvesörléssel állítottam elő cirkónium-dioxid tégelyben különböző méretű golyókkal.

Munkám során Malvern Zetasizer Nano S készüléket használtam a részecskeméret eloszlás meghatározására.

A minták fázisösszetételét por-röntgendiffrakciós vizsgálattal ellenőriztem. A méréseket minden minta esetében egy Rigaku Smartlab röntgendiffrakciós készüléken $\text{CuK}\alpha$ (hullámhossz $\lambda = 0,15418$ nm) sugárzással végeztük Bragg–Brentano geometriában.

A Raman spektrumokat szobahőmérsékleten mértem Renishaw inVia Raman mikroszkóppal, visszaszórási geometriában. A szárazon őrlött minták esetén a méréshez 633 nm hullámhosszú lézert használtam 50× nagyítású lencsével, ami 2 μm átmérőjű területre fókuszálta a gerjesztő nyalábot a minta felületén. A spektrumokat

20–460 cm^{-1} és 100–1200 cm^{-1} hullámszám tartományban rögzítettük. A nedvesen őrölt minták Raman spektrumainak mérésekhez 785 nm hullámhosszú lézert alkalmaztunk és a spektrumokat 30–1800 cm^{-1} tartományban regisztráltuk.

Az őrlés hatására távozott lítium-oxid mennyiségét minden esetben fél-mikro coulometriás sav-bázis titrálással határoztam meg egy erre a célra összeállított mérőállomáson. A mérés során állandó áramerősség mellett az idő függvényében potenciometriásan rögzítjük a pH változást, és így kapjuk meg a titrálási görbét, melynek az inflexiós pontjához tartozó töltés, azaz a meghatározandó anyag mennyisége matematikailag egzakt módon meghatározható. A rázómalomban szárazon őrölt minták méréséhez képest a mérőállomás továbbfejlesztésre került a nedvesen őrölt minták mérésére. Egy árammegszakító került beüzemelésre, valamint az áramforrás vezérlését és az adatok rögzítését egy erre a célra fejlesztett LabView program végezte.

3. Új tudományos eredmények

1. Néhány száz nanométeres részecske átmérőjű lítium-niobát őrlményt állítottam elő rázómalomban, különböző anyagú tégelyekben (rozsdamentes acél, alumínium-oxid, volfrám-karbid) történő szárazőrléssel kongruens összetételű, polikristályos tégelymaradékból kiindulva. Dinamikus fényszórás, energiadiszperzív röntgenspektroszkópai, por-röntgendiffrakciós, Raman és optikai reflexiós spektroszkópai mérésekkel, valamint coulometriás sav-bázis titrálással jellemeztem a mintákat. Megállapítottam, hogy a rozsdamentes acél tégelyben való őrléssel lehet a legkisebb részecskeméretet elérni (kb 190 nm), kisebbet azonban nem. A mérési eredményekből azt a következtetést vontam le, hogy őrlés hatására az anyag részlegesen redukálódik, ami lítium-oxid és oxigén távozással, illetve az oxigénkilépés következtében egyidejű Nb(IV) keletkezéssel jár a rácsban. Ez a folyamat $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ polaronok és $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ bipolaronok megjelenését okozza, ami a minták elszürkülését eredményezi.
2. Kimutattam, hogy az őrlés hatására bekövetkező részleges redukció oxidatív hőkezelés (800 °C, 3 h, levegőn)

alkalmazásával megszüntethető. Ennek eredményeként, a megmaradt, lítiumban elszegényedett, többlet nióbbiumot tartalmazó oxid fázis átrendeződik és LiNb_3O_8 keletkezik. Emellett a hőkezelés az őrlött mintában jelen lévő polaronok és bipolaronok eltűnését eredményezi, melynek következtében a minta kifehéredik.

3. Kvantitatíven jellemeztem az őrlés hatására végbemenő mechanokémiai reakciót, coulometriás sav-bázis titrálással meghatározva a kivált lítium-oxid mennyiségét. Összefüggést állapítottam meg a kivált Li_2O mennyisége és az őrléssel elért részecskeméret között, nevezetesen a részecskeméret csökkenésével, vagyis a felület növekedésével nő a kivált lítium-oxid mennyisége. Feltételeztem, hogy a kivált Li_2O és a keletkezett LiNb_3O_8 egy-egy héj réteget képez a részecskék felületén, ezzel kialakítva egy mag-héj szerkezetet, és kiszámoltam ennek a vastagságát.
4. Bolygómalomban történő szakaszos nedvesőrléssel, az őrlőgolyók méretének fokozatos csökkentésével, kevesebb mint 2 óra össz őrlési idővel sikerült keskeny méreteloszlású, 10 nm átlagos átmérő körüli részecskesokaságot előállítani. Ez az egyik legkisebb részecskeméret, amit lítium-niobát őrléssel értek el.

5. Megállapítottam, hogy bolygómalomban történő nedvesörlés hatására, a rázómalomban történő szárazörléshez hasonlóan lítium-oxid távozik a lítium-niobátból. Emellett megjelenik egy új fázis, a LiNb_3O_8 , ami a rázómalomban történő szárazörlés során nem, csak az azt követő hőkezelés során volt megfigyelhető. Továbbá azt tapasztaltam, hogy a rázómalomban történő szárazörléssel szemben a bolygómalomban történő nedvesörlés során a minta színe nem változik, azaz nem keletkeznek polaronok és bipolaronok. A (bi)polaron képződés elmaradását a nedvesörlés során végig fennmaradó viszonylag alacsony hőmérsékletnek tulajdonítottam.
6. A dinamikus fényszórással meghatározott részecskeméret eloszlásokból kiszámoltam az egyes mintákra jellemző fajlagos felületet, és megállapításom szerint ezek az eredmények közel lineáris összefüggésben vannak a coulometriás titrálással meghatározott, örlés során kivált lítium-oxid mennyiségekkel. Ez alapján elmondható, hogy a lítium-oxid távozás nem csak a fajlagos felület növekedésének, a részecskék darabolódásának a következménye, hanem az örlés által a mechanikai hatás is szerepet játszik ebben. Kimutattam, hogy a lítium-oxid

távozás az őrlési folyamat során megjelenő új szabad felülettel hozható összefüggésbe, és ahogy feltételeztük, a lítium-oxid kilépés a részecske és a közeg határfelületén valósul meg.

7. Kimutattam, hogy az erbiummal adalékolt lítium-niobát kristály az őrlés során az adalékotlan mintához hasonlóan viselkedik. A lítium kilépés mellett a lítium kristályhelyeken lévő adalékionok egy része is távozik, melynek mennyiségét UV-Vis abszorpciós módszerrel becsültem meg. Az őrlés után a nanokristályokban maradt Er^{3+} ionokat EDS és rezonáns fényszórási kísérletekkel is kimutattam. A kapott cLN:Er nanokristályok az egykristályhoz hasonló optikai sajátságokkal jellemezhetőek, így mutatják azt az átmenetet, amire az egyfoton forrásként való alkalmazás elképzelése épült.

Saját közleményeim

Értekezéshez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent angol nyelvű közlemények

- S1. C. Kijatkin, J. Eggert, S. Bock, D. Berben, **L. Oláh**, Zs. Szaller, Zs. Kis, M. Imlau, Nonlinear Diffuse fs-Pulse Reflectometry of Harmonic Upconversion Nanoparticles, *Photonics*, 4(1), 11, (2017); <https://doi.org/10.3390/photonics4010011>
- S2. **L. Kocsor**, L. Péter, G. Corradi, Zs. Kis, J. Gubicza and L. Kovács, Mechanochemical Reactions of Lithium Niobate Induced by High-Energy Ball-Milling, *Crystals* 9 (2019), 334; <https://doi.org/10.3390/cryst9070334>
- S3. C. Kijatkin, B. Bourdon, J. Klenen, **L. Kocsor**, Z. Szaller, and M. Imlau; Time Resolved Nonlinear Diffuse Femtosecond-Pulse Reflectometry Using Lithium Niobate Nanoparticles with Two Pulses of Different Colors, *Adv. Photonics Res.* (2020) 2000019; <https://doi.org/10.1002/adpr.202000019>
- S4. L. Vittadello, J. Klenen, K. Koempe, **L. Kocsor**, Z. Szaller, M. Imlau, Nir-to-nir imaging: Extended excitation up to 2.2

μm using harmonic nanoparticles with a tunable high energy (tiger) widefield microscope, *Nanomaterials* 11(12), (2021) 3193; <https://doi.org/10.3390/nano11123193>

- S5. **L. Kocsor**, L. Kovács, L. Bencs, T. Kolonits, K. Lengyel, G. Bazsó, Z. Kis, L. Péter, Lithium oxide loss of lithium niobate nanocrystals during high-energy ball-milling, *Journal of Alloys and Compounds* 909 (2022) 164713; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164713>

Értekezéshez kapcsolódó magyar nyelvű közlemények

1. **Kocsor L.**, Ritkaföldfémekkel adalékolt lítium-niobát kristályok előállítása és vizsgálata, *Határhelyzetek XI: Diszciplínák találkozása – Nyelvek és kultúrák érintkezése*, 473–489, Budapest, 2018, ISBN 978-615-5389-72-6
2. **Kocsor L.**, Péter L., Tichy-Rács É., Lengyel K., Kovács L., Kis Zs., *Interdiszciplinaritás a Kárpát-medencében (Interdisciplinarity in Carpathian-basin)*, Ritkaföldfémekkel adalékolt lítium-niobát kristályok előállítása és vizsgálata (Preparation and characterization of rare-earth-doped lithium niobate crystals), 393–404, Budapest, 2019, ISBN 978-963-489-081-2

Értekezéshez kapcsolódó poszter és konferencia előadások

1. **Kocsor L.**, Ritkaföldfémekkel adalékolt lítium-niobát kristályok előállítása és vizsgálata, Márton Áron Szakkollégium - PhD konferencia, Debrecen, 2018. április 6.
2. **L. Kocsor**, L. Péter, É. Tichy-Rács, K. Lengyel, L. Kovács és Zs. Kis, Preparation of LiNbO₃ Nanocrystals and Rare Earth Diffused Layers for Quantum Optical Experiments, Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials, Bydgoszcz, 2018. július 8-13.,
3. **L. Kocsor**, L. Péter, É. Tichy-Rács, K. Lengyel, L. Kovács és Zs. Kis, Preparation of rare-earth-doped LiNbO₃ nanocrystals by ball-milling for quantum optical experiments, Sixth European Conference on Crystal Growth, Várna, 2018. szeptember 16-20.,
4. **L. Kocsor**, L. Péter, L. Kovács, and Zs. Kis, Preparation of rare-earth doped LiNbO₃ nanocrystals by ball-milling for quantum optical experiments, Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, Berlin, 2018. október 22-24.,

5. **L. Kocsor**, L. Péter, L. Kovács, Zs. Kis, Li₂O loss of lithium niobate nanocrystals during high energy ball milling, ICNMEP 2021: 23th International Conference on Nanostructured Materials for Electronics and Photonics, online, 2021 augusztus 5-6,

Értekezéshez nem kapcsolódó közlemények

- E1. P. Baranyai, G. Marsi, Cs. Jobbágy, A. Domján, **L. Oláh**, A. Deák, Mechano-induced reversible colour and luminescence switching of a gold(I)-diphosphine complex, Dalton Transactions, 44, (2015) 13455-13459; <https://doi.org/10.1039/C5DT01795E>
- E2. Buzády A., Tóth Gy., Unferdorben M., Hebling J., **Oláh L.**, Hajdara I., Kovács L., Mező E., Lemli B., Kunsági-Máté S., Pálfalvi L., Dielektromos jellemzők meghatározása a THz-es frekvenciatartományban, Fizikai Szemle, 66/12, (2016), 413-418
- E3. L. Kovács, S. Arceiz Casas, G. Corradi, É. Tichy-Rács, **L. Kocsor**, K. Lengyel, W. Ryba-Romanowski, A. Strzep, A. Scholle, S. Greulich-Weber, Optical and EPR spectroscopy of Er³⁺ in lithium yttrium borate, Li₆Y(BO₃)₃:Er single

- crystals, *Optical Materials*, 72, (2017), 270-275;
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.006>
- E4. L. Kovács, **L. Kocsor**, Zs. Szaller, I. Hajdara, G. Dravecz, K. Lengyel, G. Corradi, Lattice Site of Rare-Earth Ions in Stoichiometric Lithium Niobate Probed by OH⁻ Vibrational Spectroscopy, *Crystals*, 7, (2017), 230;
<https://doi.org/10.3390/cryst7080230>
- E5. P. Reichenbach, T. Kämpfe, A. Haußmann, A. Thiessen, T. Woike, R. Steudtner, **L. Kocsor**, Zs. Szaller, L. Kovács and L. M. Eng, Polaron-Mediated Luminescence in Lithium Niobate and Lithium Tantalate and Its Domain Contrast, *Crystals*, 8(5), (2018), 214;
<https://doi.org/10.3390/cryst8050214>
- E6. L. Kovacs, **L. Kocsor**, E. Tichy-Racs, K. Lengyel, L. Bencs, G. Corradi, Hydroxyl ion probing transition metal dopants occupying Nb sites in stoichiometric LiNbO₃, *Optical materials express* 9: 12 4506-4516, 11 (2019);
<https://doi.org/10.1364/OME.9.004506>
- E7. N. Laczai, L. Kovács, **L. Kocsor**, L. Bencs, Influence of LiF additive and cerium doping on photoluminescence properties of polycrystalline YSO and LYSO, *Materials Research*

Irodalomjegyzék

- [1] P. Afanasiev, „Synthesis of microcrystalline LiNbO_3 in molten nitrate,” *Materials Letters*, 34 (3–6), p. 253–256, 1998.
- [2] M. Liu, D. Xue, S. Zhang, H. Zhu, J. Wang, K. Kitamura, „Chemical synthesis of stoichiometric lithium niobate powders,” *Materials Letters*, 59 (8–9), p. 1095–1097, 2005.
- [3] G. Dantelle, S. Beauquis, R. Le Dantec, V. Monnier, C. Galez, Y. Mugnier, „Solution-Based Synthesis Routes for the Preparation of Noncentrosymmetric 0-D Oxide Nanocrystals with Perovskite and Nonperovskite Structures,” *Small*, 18, p. 2200992, 2022.