

ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY

WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I MECHATRONIKI



Anna Leniec

**Otrzymywanie kryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$
czystych a także domieszkowanych metalami przejściowymi
(Cr, Mn) oraz ich właściwości dielektryczne, magnetyczne
i optyczne**

Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki
pod kierunkiem Prof. dr hab. inż. Sławomira M. Kaczmarka

Szczecin 2013



Profesor Jan Czochralski patronem roku 2013

Dnia 22 kwietnia 2013 roku obchodzona była 60 rocznica śmierci prof. Jana Czochralskiego – wybitnego polskiego uczonego pierwszej połowy XX wieku. Był on znanym metalurgiem, chemikiem i metaloznawcą oraz opracował szereg nowych metod badawczych i patentów. W 1916 roku Czochralski odnosi największy naukowy sukces - przypadkowo wkładając pióro do tygla ze stopioną cyną zamiast do kałamarza, odkrywa sposób produkcji monokryształów metali. Następne eksperymenty pozwoliły mu opracować metodę pomiaru szybkości krystalizacji metali, zwaną dzisiaj metodą Czochralskiego. W ten sposób zyskał miano praojca elektroniki, gdyż jego metodą produkuje się obecnie 90% monokryształów krzemu, będących podstawą procesu produkcji mikroprocesorów.

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi – Prof. dr hab. inż. Sławomirowi M. Kaczmarkowi za opiekę nad przebiegiem mojej pracy naukowej, za podzielenie się wiedzą, za cenne wskazówki i korekty oraz za poświęcony czas na dyskusje nad wynikami badań, które ułatwiły mi napisanie pracy.

Dziękuję Prof. dr hab. inż. Markowi Berkowskiemu z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie za zapoznanie mnie z techniką wzrostu kryształów, za poświęcony czas i życzliwość, a także za pomoc w przygotowaniu próbek kryształu LNG.

Pisanie rozprawy doktorskiej to długotrwała czynność wymagająca wielkiej uwagi i pewnych poświęceń. Właśnie dlatego pragnę również podziękować najdroższemu małżonkowi za cenne wsparcie, uwagi i cierpliwość, bez których na pewno bym sobie nie poradziła.

Całemu Zakładowi Optoelektroniki serdecznie dziękuję za bardzo dobrą atmosferę w pracy i wszelką pomoc.

SPIS TREŚCI

WSTĘP	14
1. CELE, ZAKRES I TEZY PRACY	16
2. STRUKTURA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ I $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ - STUDIUM LITERATUROWE	19
2.1. Otrzymywanie kryształów metodą Czochralskiego	19
2.1.1. Metody wzrostu monokryształów objętościowych.....	19
2.1.2. Metoda Czochralskiego	19
2.1.3. Kontrola koncentracji domieszek	21
2.1.4. Struktura krystalograficzna monokryształu $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	23
2.1.5. Struktura krystalograficzna monokryształów $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	24
2.2. Zastosowanie	26
2.2.1. Zastosowania germanianu litowo-sodowego.....	26
2.2.2. Zastosowania niobianu strontowo-barowego	26
2.3. Właściwości monokryształu $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	28
2.3.1. Właściwości dielektryczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	28
2.3.2. Właściwości optyczne $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	33
3. ELEMENTY TEORII EPR WYBRANYCH KOMPLEKSÓW PARAMAGNETYCZNYCH.....	40
3.1. Własności EPR jonu manganu $2+$	40
3.2. Własności EPR jonu chromu $3+$	41
4. METODYKA DOŚWIADCZALNA.....	43
4.1. Stanowisko technologiczne do wzrostu monokryształów	43
4.2. Badania strukturalne	46
4.3. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów optycznych	46
4.4. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów dielektrycznych	48
4.5. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów magnetycznych (EPR)	50
5. OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW	52
5.1. Wzrost kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	52
5.2. Badania strukturalne kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	55
5.3. Wzrost kryształów $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	56
6. WYNIKI POMIARÓW OPTYCZNYCH MONOKRYSZTAŁÓW $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ I $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	61
6.1. Pomiar absorpcji monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	61
6.2. Pomiar absorpcji i fotoluminescencji monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$	66
6.3. Pomiar fotoluminescencji monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	69

7.	WYNIKI POMIARÓW DIELEKTRYCZNYCH MONOKRYSTAŁÓW $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	76
7.1.	Właściwości dielektryczne monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowane chromem i/lub manganem	76
7.2.	Pomiary pętli histerezy dielektrycznych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	82
7.3.	Pomiary krzywych prądowych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	83
8.	WYNIKI POMIARÓW MAGNETYCZNYCH MONOKRYSTAŁÓW $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ I $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	85
8.1.	Pomiary EPR $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	85
8.2.	Pomiary EPR $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	97
9.	DYSKUSJA WYNIKÓW	101
9.1.	Wzrost monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ metodą Czochralskiego	101
9.2.	Właściwości optyczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	104
9.3.	Właściwości dielektryczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ oraz $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	110
9.4.	Właściwości magnetyczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$	113
10.	WNIOSKI.....	115
	BIBLIOGRAFIA.....	117

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 2.1. Zdjęcie prezentujące przejście fazowe ciec- ciało stałe w procesie krystalizacji monokryształu metodą Czochralskiego	20
Rysunek 2.2. Schemat przedstawiający ideę monokrystalizacji metodą Czochralskiego	21
Rysunek 2.3. Wykres równowagi fazowej układu dwuskładnikowego w przypadku a) $K < 1$ i b) $K > 1$; L (liquid) – faza ciekła, S (solid) – faza stała	22
Rysunek 2.4. Wartości temperatur przejścia fazowego oraz stałej C_{cw} , a także zależność temperatury przejścia fazowego od składu kryształu $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ (za [44])	29
Rysunek 2.5. Zależność pętli histerezy od temperatury dla $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ mającego temperaturę przejścia fazowego 315 K (kryształ typu B) (za [24]).....	30
Rysunek 2.6. Typowa pętla histerezy dla kryształów typu A.....	31
Rysunek 2.7. Wyjaśnienie podwójnych pętli histerezy: a) pole zewnętrzne $E > E_1$; b) pole zewnętrzne $E = 0$ (za [24])	32
Rysunek 2.8. Widma absorpcji monokryształu SBN: SBN52 czysty (1) i SBN61 domieszkowany Ce (2), Co (3), Cr (4) oraz Ni (5,6) [64]	35
Rysunek 2.9. Współczynnik absorpcji α dla długości fali $\lambda = 650$ nm w monokryształe SBN61:Cr w temperaturze pokojowej w funkcji koncentracji Cr w roztopie (za [65]).	37
Rysunek 2.10. Współczynnik załamania światła (n) i współczynnik absorpcji (k) warstwy monokryształu SBN60 (za [70])	38
Rysunek 2.11. Współczynniki załamania promienia (n_o , n_e) warstwy monokryształu SBN (grubość - 600 nm) na podłożu MgO (100) w zależności od składu materiału (za [72]).....	38
Rysunek 3.1 Schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego jonu Mn^{2+} ...	40
Rysunek 3.2 Schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego jonu Cr^{3+}	42
Rysunek 4.1. Kryształizator wykorzystywany do wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego w Instytucie Fizyki WIMiM Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie	43
Rysunek 4.2. Schemat blokowy stanowiska używanego do monokrystalizacji kryształu $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ metodą Czochralskiego.....	44
Rysunek 4.3. Schemat układu stosowanego do pomiaru widm fotoluminescencji	47
Rysunek 4.4. Zestaw pomiarowy do generacji i prowadzenia solitonów przestrzennych	47
Rysunek 4.5. Schemat blokowy układu stosowanego do pomiaru właściwości dielektrycznych.....	49

Rysunek 5.1. Kryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ wyciągnięte metodą Czochralskiego: a) $\text{Li}_{1,75}\text{Na}_{0,25}\text{Ge}_4\text{O}_9$, b) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$, c) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,03 mol%), d) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), e) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), f) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) Cr (0,1 mol%).....	54
Rysunek 5.2. Proszkowe widmo dyfrakcyjne monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$	55
Rysunek 5.3. Struktura krystaliczna kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ określona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, z wykorzystaniem programu Diamond 3.....	56
Rysunek 5.4. Monokryształy SBN a) SBN52, b) SBN58:Cr, Yb tuż po procesie wzrostu, c) SBN58:Cr, Yb po wygrzaniu w temperaturze 1200°C przez 3 godziny.....	58
Rysunek 5.5. Proszkowe widma dyfrakcyjne otrzymanych monokryształów SBN w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 146^\circ$	59
Rysunek 5.6. Struktura krystaliczna kryształu SBN określona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, z wykorzystaniem programu Diamond 3	60
Rysunek 6.1. Diagram Tanabe-Sugano dla jonu Cr^{3+} oraz jego przykładowe poziomy energetyczne w szkłe krzemowym, $\Delta=1481 \text{ cm}^{-1}$ [99].....	62
Rysunek 6.2. a) Widmo absorpcji monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$, b) widmo absorpcji kryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,03 mol%) oraz $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) w temperaturze pokojowej.....	62
Rysunek 6.2.c). Szerokość przerwy energetycznej kryształu LNG028 określona z pomiarów jego transmisji (dla dwóch różnych próbek)	63
Rysunek 6.3. Widmo transmisji monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ czystego i domieszkowanego chromem (0,03 mol% - kolor niebieski i 0,1 mol% - kolor czerwony).....	64
Rysunek 6.4. Widma absorpcji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), Cr (0,1 mol%) dla różnych kierunków krystalograficznych.....	65
Rysunek 6.5. Współczynnik absorpcji monokryształów SBN52, SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb. We wstawce – transmisja tych monokryształów	67
Rysunek 6.6. Widmo wzbudzenia monokryształu SBN33:Cr dla emisji na długości fali $\lambda=765 \text{ nm}$ w temperaturze 12 K. ${}^4\text{T}_{2g}$ and ${}^4\text{T}_{1g}$ oznaczają stany wzbudzone jonu Cr^{3+} , które odpowiadają za pasma absorpcji z maksimami dla $\lambda=630$ oraz 380 nm.....	67
Rysunek 6.7. Widmo fotoluminescencji kryształu SBN33: 0,02 mol% Cr w różnym zakresie temperatur	68
Rysunek 6.8. Zależność temperaturowa pików fotoluminescencji 537 oraz 765 nm obserwowanych w kryształach SBN33:Cr	69
Rysunek 6.9. a) Widmo wzbudzenia, b) widmo fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ (0,03 mol%) w temperaturze pokojowej.....	69
Rysunek 6.10. a) Widmo wzbudzenia ($\lambda_{em}=695 \text{ nm}$), b) widmo fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ (0,1 mol%) w temperaturze pokojowej	70

Rysunek 6.10. c). Temperaturowa zależność fotoluminescencji monokryształów LNG028:Cr.....	70
Rysunek 6.11. a) widmo fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: 0,1 mol% Cr^{3+} w temperaturze 30 K, b) T=150 K, c) T=300 K, d) zmiana kształtu widma fotoluminescencji kryształu YAG:Cr ³⁺ z temperaturą (za [107]).....	71
Rysunek 6.11. e) Fotoluminescencja kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: 0,1 mol% Cr^{3+} w zakresie temperatur 15-300 K.....	72
Rysunek 6.12. Zanik fotoluminescencji w kryształach $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: 0,1 mol% Cr^{3+} dla dwóch wybranych centrów (pik 2, pik 3) w a) T=60 K i b) T=200 K.....	73
Rysunek 6.13. a) zależność fotoluminescencji od temperatury, b) zależność fotoluminescencji od orientacji, dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Mn, Cr (0,1 mol%, 0,1 mol%).....	74
Rysunek 6.14. Porównanie intensywności widm fotoluminescencji monokryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowanych 0,1 mol% Mn; 0,1 mol% Mn i 0,1 mol% Cr; 0,1 mol% Cr w temperaturze 15 K.....	74
Rysunek 6.15. Widma wzbudzenia fotoluminescencji monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr(0,1 mol %), Mn(0,1 mol %) dla emisji 695 nm i 720 nm w temperaturze 12 K. W górnej części rysunku pokazano powiększone widma.....	75
Rysunek 7.1. a) Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla czystego LNG028 dla trzech wartości częstotliwości: 100, 1000, 10000 Hz, orientacja (100) (Pca2 ₁), b). Ta sama zależność w wąskim obszarze przejścia fazowego dla obu kierunków zmiany temperatury (wzrost, spadek), w przedziale częstości 10 Hz – 1 MHz, c). Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ czystych i domieszkowanych Cr i Mn dla częstotliwości 10 kHz, dla próbek zorientowanych wzdłuż kierunku (100) (Pca2 ₁) [(001) – Pcca], d). rzeczywista przenikalność dielektryczna (ϵ'), urojona część przenikalności dielektrycznej (ϵ'') i moduł przenikalności dielektrycznej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn zmierzona w płaszczyźnie (010) (Pca2 ₁) [(100) – Pcca].....	77
Rysunek 7.1. e) Temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej monokryształu LNG028:Mn (0,1 mol%) zmierzona w płaszczyźnie (100) (Pca2 ₁). Linie niebieskie odzwierciedlają dopasowanie punktów eksperymentalnych przy pomocy krzywych Lorentza.....	79
Rysunek 7.2. a) Przenikalność dielektryczna w funkcji częstotliwości, b) zależność tangensa kąta strat w funkcji częstotliwości, dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr, Mn o orientacji (100) (Pcca), c) Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w przedziale 150-445 K dla częstotliwości z przedziału 1 Hz – 10 kHz, d). Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w przedziale 390-440 K (punkty eksperymentalne i linie ciągłe - dopasowania przy pomocy równania: $y=y_0+A_1\exp(x/t_1)$; wstawka ilustruje zmianę parametru y_0 z częstotliwością), e). Zależność przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości dla kilku różnych temperatur.....	80
Rysunek 7.3. Wykres przewodnictwa elektrycznego monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr, Mn w funkcji odwrotności temperatury a) różnych orientacji	

krystalograficznych i b) dla orientacji $\langle 100 \rangle$ i dwóch różnych wartości częstotliwości: 1 Hz oraz 10 kHz	81
Rysunek 7.4. a) Pętle histerezy dla $T=246$ K oraz różnych wartości napięć elektrycznych i b) dla temperatury 257 K i różnych wartości napięć; dla orientacji (100) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn, c) Pętle histerezy dla napięcia 250 V i różnych wartości temperatur w pobliżu temperatury przejścia fazowego i d) Pętle histerezy dla napięcia 350 V i różnych wartości temperatur w pobliżu temperatury przejścia fazowego; dla orientacji (100) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn.....	82
Rysunek 7.5. Zależność polaryzacji spontanicznej i pola koercji od temperatury oraz przenikalności dielektrycznej $\epsilon'(T)$ dla orientacji (010) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr, Mn.....	83
Rysunek 7.6. a) Krzywe prądowe i b) polaryzacja w funkcji czasu dla orientacji (010) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr, Mn	84
Rysunek 8.1. Widmo EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%) w temperaturze 4,44 K.....	86
Rysunek 8.2. a) Zależności kątowe położenia rezonansowych linii EPR dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%) w płaszczyźnie (100), w temperaturze 4,5 K.....	87
Rysunek 8.2. b) Zależności kątowe położenia rezonansowych linii EPR dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%) w płaszczyźnie (001), w temperaturze 4,5 K.....	87
Rysunek 8.3. Sygnał EPR monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) dla wybranych temperatur zmierzony w płaszczyźnie prostopadłej do osi krystalograficznej $\langle 100 \rangle$	90
Rysunek 8.4. Podatność magnetyczna (χ_{EPR}) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzona w płaszczyznach prostopadłych do osi $\langle 100 \rangle$ oraz $\langle 010 \rangle$. Linie ciągłe są dopasowaniami prawa Curie-Weissa do wyników eksperymentalnych	90
Rysunek 8.5. Charakterystyka momentu magnetycznego EPR ($\chi_{\text{EPR}} \cdot T$) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) policzona w płaszczyznach prostopadłych do dwóch osi krystalograficznych $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$	91
Rysunek 8.6. a) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi a, w temperaturze $T = 8,5$ K.....	91
Rysunek 8.6. b) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 010 \rangle$, w temperaturze $T = 8,7$ K.....	92
Rysunek 8.6. c) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 001 \rangle$, w temperaturze $T = 9,5$ K.....	92
Rysunek 8.7. Widma EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$:Mn, Cr (0,1 mol%, 0,1 mol%) dla trzech różnych kątów obrotu wokół dowolnej orientacji badanego kryształu, w temperaturze 3,36 K.....	94

Rysunek 8.8. Widma EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) dla jego dowolnej orientacji i dwóch różnych temperatur	94
Rysunek 8.9. Podatność magnetyczna EPR wraz z dopasowaniem prawa Curie-Weissa dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%)	95
Rysunek 8.10. Zależności kątowe rezonansowych położenia linii EPR dla niezorientowanego kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), w temperaturze 4,5 K	96
Rysunek 8.11. Temperaturowa zależność widm EPR kryształu $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ (0,02 mol%) zmierzonych w płaszczyźnie (001).....	97
Rysunek 8.12. Zależność podatności (χ_{EPR}) EPR od temperatury, zmierzona w płaszczyźnie (a) (001) oraz w płaszczyźnie (b) (100)	97
Rysunek 8.13. a) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{SBN}_{33}:\text{Cr}$ zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 100 \rangle$, w temperaturze $T=6,5$ K.....	98
Rysunek 8.13. b) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{SBN}_{33}:\text{Cr}$ zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 010 \rangle$, w temperaturze $T=6,7$ K.....	99
Rysunek 8.13. c) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{SBN}_{33}:\text{Cr}$ zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 001 \rangle$, w temperaturze $T=5,5$ K.....	99
Rysunek 9.1. Widma fotoluminescencji kryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) oraz $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) wzbudzonych falą o długości 320 nm w temperaturze 12 K. Wewnątrz pokazano powiększone widma w zakresie widmowym 686-700 nm.....	107
Rysunek 9.2. Intensywność pasma emisji 687,0 nm (lewa skala) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) w funkcji temperatury oraz temperaturowa zależność położenia pików pasm emisji 695,6 oraz 693,5 nm (prawa skala).....	108

SPIS TABEL

Tabela 2.1. Porównanie stałych sieci i objętości komórki elementarnej rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	24
Tabela 2.2. Wpływ domieszek ziem rzadkich na temperaturę przejścia fazowego T_c i właściwości monokryształu SBN60 (ΔT_c oznacza przesunięcie T_c na 1 at.% domieszki ziem rzadkich, ϵ_{33} – przenikalność dielektryczna, $U_{\lambda/2}$ – napięcie półfalowe) [46, 49, 56]	33
Tabela 2.3. Porównanie właściwości monokryształu SBN60 czystego i domieszkowanego Ce [56], [58]	34
Tabela 5.1. Zestawienie wyciągniętych monokryształów metodą Czochralskiego z rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$	53
Tabela 5.2. Zestawienie wyciągniętych monokryształów metodą Czochralskiego z rodziny roztworów stałych $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$: a) SBN52, b) SBN33:Cr, c) SBN58:Cr, Yb	57
Tabela 8.1. Parametry Hamiltonianu spinowego dla parowych centrów chromowych dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) ($\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Na}^+$, $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$)	88
Tabela 8.2. Parametry Hamiltonianu spinowego dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%)	93
Tabela 8.3. Parametry Hamiltonianu spinowego dla izolowanego centrum manganu dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%)	96
Tabela 8.4. Parametry macierzy g oraz wartości parametrów Hamiltonianu (D , E) dla dwóch różnych centrów chromowych w kryształce SBN33:Cr	100
Tabela 9.1. Długość fali emisji linii R oraz stosunek intensywności tych linii dla kryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn(0,1 mol%) oraz $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol %) w temperaturze 12 K	107

SPIS SYMBOLI

Symbol	Znaczenie
D_{dd}	macierz oddziaływania dipol-dipol
n_e	współczynniki załamania promienia nadzwyczajnego
A	macierz oddziaływań nadsubtelnych
\bar{A}	współczynnik wzmocnienia
B	współczynnik nieliniowości (rozdział 2.3.1), współczynniki Landaua
B	indukcja pola magnetycznego
B_0	środek linii rezonansowej
A, B, C	współczynniki Landaua (rozdział 2.3.1)
C_c	koncentracja domieszek w fazie ciekłej
C_{CW}	stała Curie-Weissa
C_o	początkowa koncentracja domieszek w roztopie
C_s	koncentracja domieszek w fazie stałej
D	macierz oddziaływania subtelnego
D	osiowy parametr deformacji (rozdział 8.1)
D	współczynnik dyfuzji (rozdział 2.1.3)
Δn	dwójłomność
Dq	parametr rozszczepienia pola krystalicznego
E	rombowy parametr deformacji
E_c	pole koercji
E_g	optyczna przerwa energetyczna
ν	częstotliwość
FAE	krawędź absorpcji podstawowej
g	macierz rozczepienia spektralnego (rozdział 3.1)
g	stosunek masy monokryształu w danym momencie do początkowej (rozdział 2.1.3)
H	Hamiltonian spinowy
$h\nu$	energia padającego promieniowania
I	intensywności wiązki (rozdział 2.3.2)
J	całkowity moment magnetyczny
J	macierz oddziaływań wymiennych (rozdział 8.1)
K	współczynnik segregacji domieszki
K_{eff}	efektywny współczynnik segregacji
L	orbitalny moment magnetyczny
n_o	współczynniki załamania promienia zwyczajnego
P_s	polaryzacja spontaniczna

r_{13}, r_{33}, r_{42}	współczynnik elektrooptyczny
S	elektronowy moment magnetyczny (spin)
T	temperatura
T_c	temperatura Curie
T_{CW}	temperatura Curie-Weissa
$tg\delta$	tangens kąta strat
T_t	temperatura topnienia
$U_{\lambda/2}$	napięcie półfalowe
δ	grubość warstwy na granicy faz
λ_{so}	stała sprzężenia spin-orbita (rozdział 3.1, 3.2)
μ_B	magneton Bohra
μ_{eff}	efektywny moment magnetyczny
χ	podatność magnetyczna
χ_{EPR}	podatność magnetyczna EPR (integralna intensywność EPR)
ΔT_c	przesunięcie T_c na 1 at.% domieszki ziem rzadkich
$\epsilon', \epsilon, \epsilon_{33}$	część rzeczywista przenikalności dielektrycznej
ϵ''	część urojona przenikalności dielektrycznej
η	parametr uporządkowania
λ	długość fali (rozdział 6.2)
g_{eff}	efektywny współczynnik rozszczepienia spektralnego

STANDARDOWE OZNACZENIA OSI I PŁASZCZYZN

Metoda badawcza	Wzrost kryształów	Badania dielektryczne	Badania magnetyczne
Oznaczenie osi	a	$\langle 100 \rangle$	a
	b	$\langle 010 \rangle$	b
	c	$\langle 001 \rangle$	c
Oznaczenie płaszczyzn	a	(100)	bc
	b	(010)	ac
	c	(001)	ab

Wstęp

Kryształy od najdawniejszych czasów wzbudzają ludzkie zainteresowanie. W dawnych czasach kryształy były ozdobą, służyły jako amulety i talizmany a nawet lekarstwa. Do dzisiaj wykorzystywane są w jubilerstwie. Obecnie kryształy stanowią jeden z głównych nurtów zainteresowań naukowców, gdyż znajdują one bardzo szerokie zastosowanie przy produkcji przyrządów półprzewodnikowych (układy scalone, tranzystory, tyrystory), elementów aparatury optycznej (pryzmaty, polaryzatory, filtry, soczewki), w spektroskopii, w ochronie środowiska i w analizatorach medycznych oraz w produkcji odtwarzaczy Blu-Ray, diód LED, które zdobywają na świecie coraz większą popularność. W najbliższej przyszłości monokryształy znajdą zastosowanie w projektorach laserowych, które zapewnią wysoką rozdzielczość i doskonałą jakość obrazu.

Dynamiczny rozwój optoelektroniki i elektroniki kwantowej wymaga stosowania nowych materiałów o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych oraz optycznych. W grupie tych materiałów na szczególną uwagę zasługują kryształy tlenkowe, wykorzystywane m. in. jako ośrodki czynne laserów na ciele stałym, elementy optyczne do kształtowania oraz przetwarzania charakterystyk czasowych i spektralnych promieniowania, scyntylatory, pasywne modulatory dobroci rezonatorów laserowych oraz pamięci do optycznego zapisu informacji [1, 2, 3, 4, 5]. Oprócz tego kryształy tlenkowe znalazły praktyczne zastosowanie m. in. jako podłoża pod różnego rodzaju struktury elektroniczne, elementy termoelektryczne, ferromagnetyczne, ferroelektryczne, piezoelektryczne oraz termoemisyjne.

Niniejsza rozprawa doktorska prezentuje badania przeprowadzone na dziesięciu kryształach roztworów stałych. Wyciągnięte monokryształy to: $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (czysty), $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ domieszkowany Cr oraz Cr/Yb ($x=0,52$; $0,33$; $0,58$), $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ ($x = 1$), $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ ($x = 0,25$), $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ (czysty), $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ domieszkowany Cr (0,03 mol%), $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ domieszkowany Cr (0,1 mol%), $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ domieszkowany Mn (0,1 mol%), $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ domieszkowany Cr (0,1 mol%) i Mn (0,1 mol%).

Dysertacja składa się zasadniczo z trzech części. W pierwszej z nich, w oparciu o analizę dotychczasowej literatury zaprezentowano strukturę, zastosowanie otrzymanych monokryształów, a także przedstawiono elementy teorii EPR (Rozdziały 1-3). Część druga będąca najważniejszą częścią rozprawy, przedstawia metodę otrzymywania monokryształów, metodykę doświadczalną, a także otrzymane wyniki oraz ich omó-

wienie (Rozdziały 4-8). Natomiast w części trzeciej zaprezentowano dyskusję i wnioski (Rozdziały 9-10).

1. Cele, zakres i tezy pracy

Celem pracy doktorskiej było opracowanie technologii otrzymywania metodą Czochralskiego monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ domieszkowanych metalami przejściowymi (Cr i Mn), a także zbadanie ich właściwości optycznych, dielektrycznych i magnetycznych.

Zainteresowanie kryształem czterogermanianem litowo-sodowym, $LiNaGe_4O_9$, (LNG1) pojawiło się gdy pojawiły się doniesienia, że przemiana fazowa w tym monokryształach ma naturę przejściową pomiędzy przemianą typu porządek-nieporządek i typu przesunięcie. Struktura kryształu LNG1 zawiera gęsto upakowane warstwy tetraedrów GeO_4 połączone za pomocą oktaedrów GeO_6 , tworzących trójwymiarową sieć. Czterogermanian litowo-sodowy, $LiNaGe_4O_9$ należy do rodziny roztworów stałych $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ ($0 \leq x \leq 1$) i jako monokryształ otrzymywany jest w przedziale składu $0,2 \leq x \leq 1$, gdyż w przedziale $0 \leq x \leq 0,2$ roztwory te są dwufazowe i niemożliwe jest otrzymanie ich w postaci monokryształów [6]. Temperatura topnienia, T_t , $Li_2Ge_4O_9$ - 1080°C. Temperatura topnienia LNGx około 1180°C [6].

Natomiast powodem, dla którego zajęłam się badaniem monokryształu $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) jest możliwość stopniowego przejścia, w efekcie zmiany składu, x, od typowego ferroelektryka (SBN40 dla $x=0,4$) do relaksora (SBN75 dla $x=0,75$). Niobian strontowo-barowy posiada strukturę niekompletnie zapełnioną, typu tetragonalnego brązu wolframowego. Monokryształy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ są otrzymywane w przedziale składu $0,25 \leq x \leq 0,75$, stanowiąc grupę materiałów relaksorowych, w których temperatura przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk zależy od stosunku Sr/Ba [7].

Przyjęłam następujące tezy swojej rozprawy doktorskiej:

- badane monokryształy, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$, charakteryzują się nietypowymi właściwościami ferroelektrycznymi (relaksor, pseudoproper) silnie zależnymi od składu, x, ale i od rodzaju wprowadzonych domieszek.

- zakres i szybkość zmiany temperatury przejścia fazowego mogą w tych kryształach zależeć od obu w/w parametrów.

- konieczność kompensacji ładunków wprowadzanych do tych kryształów domieszek może prowadzić do dodatkowej modyfikacji tych zmian, a także do pojawienia się nowych, nietypowych centrów paramagnetycznych (np. Cr^{3+} w miejsce Ge^{4+} , albo Cr^{3+} w miejsce Nb^{5+}), np. typu $Cr^{3+}-Li^+/Na^+$.

- centra te mają istotny wpływ na własności optyczne, magnetyczne oraz krytyczne (parametry krytyczne, lokalne fluktuacje) przejścia fazowego paraelektryk-ferroelektryk, podobnie jak to stwierdzono wcześniej dla bliźniaczych kryształów $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ [8].

W przedziale zmienności składu, x , od 0,2 do 0,3 zauważono, że kryształ $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ wykazuje nieliniowe dielektryczne [9] i optyczne właściwości, które mogą być przydatne do konstrukcji nowoczesnych rozwiązań stosowanych w optoelektronice i telekomunikacji. Kryształ SBN jest szczególnie interesujący ze względu na niskie temperatury ferroelektrycznych przejść fazowych od 50°C do 150°C w zależności od stężenia strontu Sr. Właściwości te powodują, że monokryształ SBN jest bardzo obiecującym materiałem do zastosowań optoelektrycznych m.in. jako piroelektryczne detektory podczerwieni czy do przechowywania informacji holograficznej, a także do konstrukcji urządzeń umożliwiających np. generację solitonów.

Właściwości dielektryczne domieszkowanych kryształów SBN badane były w wielu pracach, również z moim udziałem [10]. Brakuje jednak prac analizujących jednoznacznie symetrię otoczenia domieszki podstawiającej się w miejsce niobu. W swojej pracy doktorskiej skupiłam się więc na właściwościach optycznych i magnetycznych kryształów SBN domieszkowanych chromem. Chrom wybrałam jako domieszkę do kryształu SBN z uwagi na jego efektywny promień jonowy (~ 62 pm) bliski promieniowi jonowemu niobu (64 pm) w jego oktaedrycznym położeniu. Ponadto do analizy symetrii otoczenia domieszki, podstawianej w położenie oktaedryczne, przy pomocy techniki EPR, jon chromu nadaje się najbardziej.

Nie znalazłam w literaturze wyników badań własności dielektrycznych domieszkowanych kryształów $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Domieszki chromu i manganu do kryształu $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ zostały wybrane tak, aby spełnić kryterium porównywalnych efektywnych promieni jonowych z jonem podstawianym w sieci $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ oraz aby każda domieszka do tego kryształu miała wpływ na inny mechanizm przejścia fazowego paraelektryk - ferroelektryk. Gdy kryształ $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ domieszkowany jest jonami Cr^{3+} (~ 62 pm), podstawiają się one w położenia oktaedryczne Ge (53 pm) w sieci $[\text{GeO}_6]$ [11]. Gdy kryształ ten domieszkowany jest jonami Mn^{2+} (~ 81 pm), jony te podstawiają się w położenia Li(Na) (76 pm/102 pm) [12]. Jony Mn^{2+} są zatem wrażliwe na zmiany typu porządku nieporządek, które są charakterystyczne dla litowo-sodowej podsieci kryształu $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$. Jony Cr^{3+} zaś są wrażliwe na strukturalne dystorsje typu przemieszczenie, charakterystyczne dla podsieci germanowej [13]. W jednej z pierwszych prac na temat własności przejścia fazowego w kryształach niedomieszkowanym $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ stwierdzo-

no, że główny wpływ na te własności ma podsieć litowo-sodowa, generująca mechanizm przejścia fazowego typu porządek-nieporządek [14]. Uporządkowanie metali alkalicznych daje pewien wkład do deformacji sieci, prowadzącej do przesunięć w podsieci germanowej w płaszczyźnie (100), a więc prowadzi do drugiego możliwego mechanizmu przejścia fazowego. Postanowiłam więc sprawdzić jak domieszki, które podstawiają się do dwóch różnych podsieci kryształu LNG028 modyfikują własności przejścia fazowego, w jakie położenia, o jakiej lokalnej symetrii się podstawiają i jak wpływają na własności optyczne i magnetyczne tego kryształu.

2. Struktura oraz właściwości $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ - STUDIUM LITERATUROWE

2.1. Otrzymywanie kryształów metodą Czochralskiego

2.1.1. Metody wzrostu monokryształów objętościowych

Wzrost monokryształów jest stosunkowo młodą dziedziną. Pierwsze monokryształy otrzymano w latach dziewięćdziesiątych XIX wieku. Najprężniej rozwijała się ta dziedzina w drugiej połowie XX wieku. Obecnie hodowla monokryształów może odbywać się na kilka sposobów: z fazy stopionej (z roztopu), z roztworu, z fazy gazowej i z fazy stałej. Do podstawowych metod wykorzystywanych do otrzymywania monokryształów z fazy ciekłej zaliczamy: metodę Czochralskiego z jej licznymi modyfikacjami, metodę topienia strefowego (Float Zone), metodę Verneuil'a oraz metodę Bridgmana-Stockbargera.

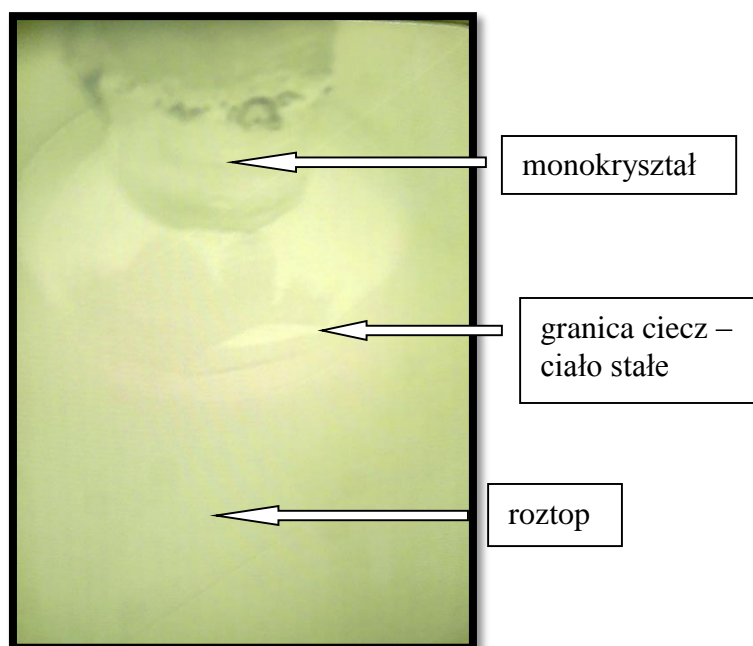
Metody hodowli monokryształów z roztopu odgrywają ważną rolę w produkcji takich półprzewodników jak Si, Ge, GaAs, GaSb itp., które znajdują potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektronicznych. Najbardziej znane to metoda topienia strefowego oraz metoda Czochralskiego. Są to najlepsze współcześnie znane metody otrzymywania ultra-czystych materiałów (np. półprzewodnikowego krzemu czy germanu).

Wybór odpowiedniej metody zależy przede wszystkim od właściwości fizycznych i chemicznych kryształu, który ma być wytworzony oraz materiałów użytych do krystalizacji. Pod uwagę należy również wziąć wszelkie możliwe oddziaływania wzajemne pomiędzy tym kryształem i otoczeniem (tygiel, atmosfera).

2.1.2. Metoda Czochralskiego

W technologii wzrostu kryształów, wynalezionej przez Czochralskiego [15], kryształ rośnie z fazy stopionej, nazywanej często roztopem, czyli z cieczy o tym samym składzie chemicznym, co rosnący kryształ. Metoda ta jest sposobem sterowania przejściem fazowym ciecz - ciało stałe, prowadzącym do otrzymania monokryształu. Jest ona możliwa do zastosowania dla substancji posiadających na wykresie fazowym (temperatura – skład) punkt równowagi (punkt kongruentny) współistnienia fazy ciekłej i stałej o tych samych składach chemicznych, a także nie ulegających rozkładowi ani przemianom fazowym poniżej temperatury topnienia. W trakcie wzrostu kryształu granica fazowa ciecz-kryształ (a potem także sam rosnący kryształ) nie styka się z żadnym innym materiałem, ani tygłem pozwalając hodować względnie wysokiej jakości kryszta-

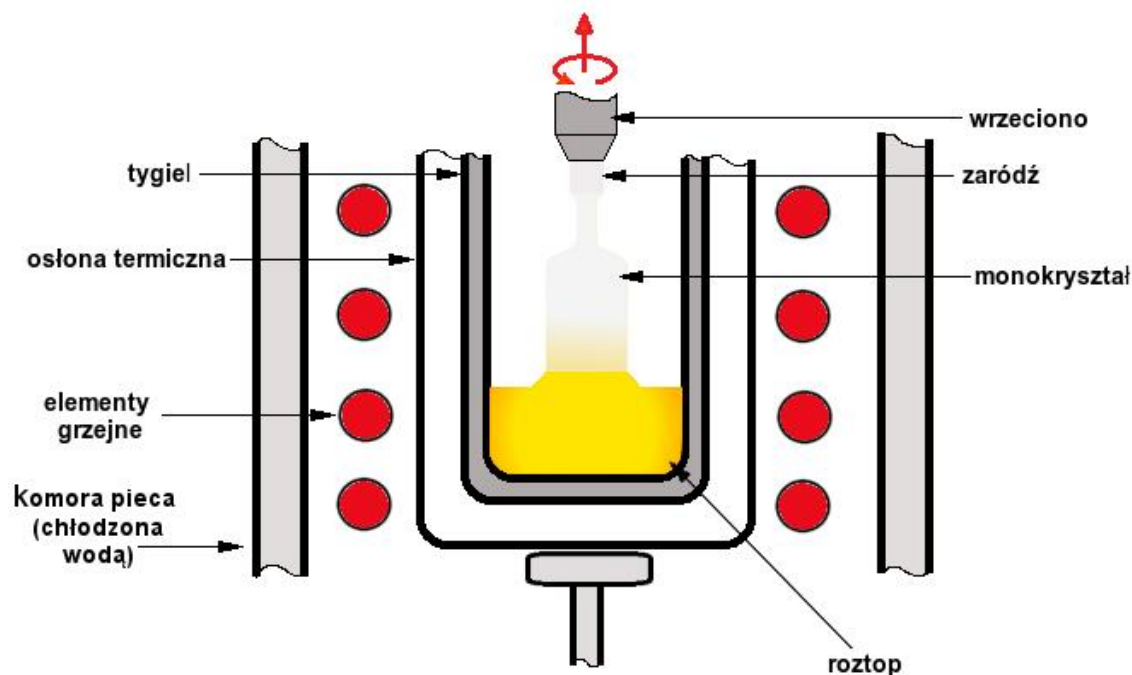
ły. Rys. 2.1. prezentuje przejście fazowe ciec - ciało stałe w procesie krystalizacji monokryształu metodą Czochralskiego.



Rysunek 2.1. Zdjęcie prezentujące przejście fazowe ciec- ciało stałe w procesie krystalizacji monokryształu metodą Czochralskiego

Pod względem technicznym proces wytwarzania monokryształów polega na umieszczeniu polikrystalicznego materiału w tyglu, tygla w komorze, w której materiał ten podlega topieniu poprzez wykorzystanie grzania oporowego lub grzania indukcyjnego. Po stopieniu kruształu temperaturę obniża się tak, aby na powierzchni roztopu osiągnąć temperaturę topnienia. Następnie doprowadza się do zetknięcia ziarna krystalicznego, (nazywanego zarodkiem lub zarodkiem) umocowanego do uchwyty kończącego obrotowe wrzeciono, z powierzchnią roztopionej substancji. Czynnikiem sprawiającym, że kryształ rośnie jest przechłodzenie roztopu przy powierzchni granicy roztop – kryształ przy górnej powierzchni cieczy w tyglu. Podczas wzrostu monokryształu zarodek jest obracana i wyciągana do góry. Obracanie zarodki pozwala na uniknięcie deformacji monokryształu w początkowym stadium, natomiast w dalszym stadium wzrostu, przy większej średnicy monokryształu, prędkość obrotowa może wpłynąć na kształt granicy faz kryształ-roztop. Prędkość wzrostu monokryształu zależy od bardzo wielu czynników, jednym z nich jest prędkość wyciągania. Zaś średnicę monokryształu i prędkość przyrostu masy na monokrystalicznej zarodki można regulować zmieniając

poziom mocy dostarczanej do zwojnicy grzejnej (grzanie oporowe lub indukcyjne). Typowe kryształy produkowane w/w metodą mają kształt zbliżony do walcowego. [16, 17]. Ideę procesu wzrostu monokryształu metodą Czochralskiego przedstawia Rys. 2.2.



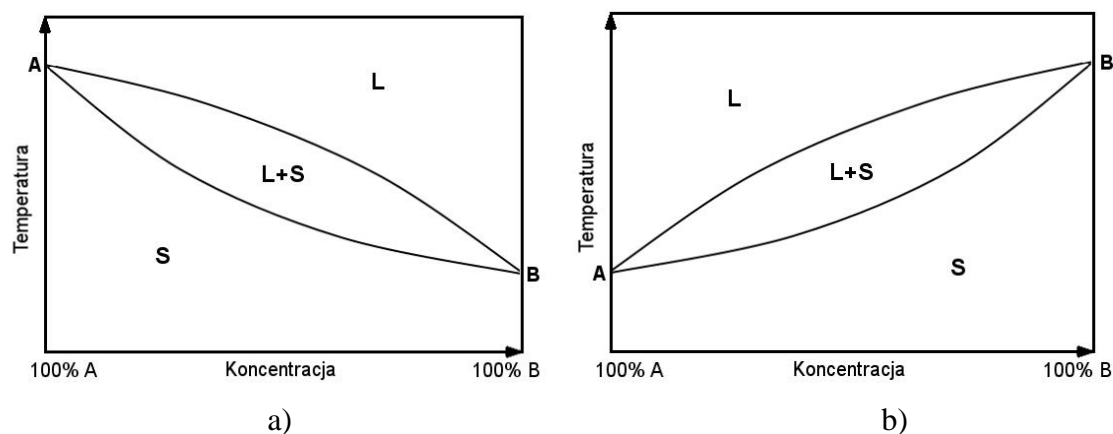
Rysunek 2.2. Schemat przedstawiający ideę monokrystalizacji metodą Czochralskiego

2.1.3. Kontrola koncentracji domieszek

W technikach krystalizacji z fazy roztopionej domieszki są dodawane do materiału w tyglu najczęściej w postaci pierwiastków, w ilościach przeważnie nie przekraczających 1% ułamka molowego. Ich zadanie polega na modyfikowaniu właściwości fizycznych otrzymanego monokryształu. Przykładem może być domieszkowanie różnych materiałów w celu uzyskania nowych materiałów o elektrycznych właściwościach izolatorów, półprzewodników, przewodników, a nawet nadprzewodników, czy też materiałów o zadanych właściwościach optycznych bądź magnetycznych. Dokonuje się tego po to, aby móc zastosować te materiały jako materiały konstrukcyjne elementów maszyn, urządzeń lub wykorzystać je w konstrukcji nowoczesnych elementów elektronicznych czy optoelektronicznych. Domieszkowaniem przy krystalizacji z fazy roztopionej rządzi zjawisko segregacji domieszek [18, 19, 20, 21]. Podczas procesu krystalizacji materiału domieszkowanego, w określonej temperaturze, koncentracja domieszek w fazie stałej C_s jest różna od koncentracji domieszek w fazie ciekłej C_c , będącej w równowadze termodynamicznej z fazą stałą. Zatem stosunek tych koncentracji:

$$K = \frac{C_s}{C_c} \neq 1, \quad (2.1)$$

gdzie parametr K jest definiowany jako współczynnik segregacji domieszki i może przyjmować wartości zarówno większe ($K > 1$) jak i mniejsze ($K < 1$) od jedności w zależności od przebiegu wykresu fazowego skład-temperatura, przykładowo pokazanego na Rys. 2.3.



Rysunek 2.3. Wykres równowagi fazowej układu dwuskładnikowego w przypadku a) $K < 1$ i b) $K > 1$; L (liquid) – faza ciekła, S (solid) – faza stała

Podczas procesu krystalizacji tworzą się dwie powierzchnie rozdziału – topnienie i krzepnięcie. Rozdział domieszek odbywa się głównie na skutek procesów zachodzących na powierzchni krzepnięcia. Na krzepnącej powierzchni koncentracja domieszek zwykle różni się od koncentracji w cieczy. Jeżeli domieszki obniżają punkt topnienia zanieczyszczonej fazy stałej, to ich koncentracja na krzepnącej powierzchni jest mniejsza niż w cieczy. Jeżeli natomiast domieszki podwyższają temperaturę topnienia, to ich koncentracja w kryształach jest większa niż w fazie stopionej. Zatem front krystalizacji w swym ruchu wychwytuje domieszki do fazy stałej lub je odpycha w stronę cieczy [20, 21]. Przeanalizujemy przykład dwóch składników A i B, Rys. 2.3a i b. Jeżeli $K < 1$, to krystalizacja przebiega według schematu zaprezentowanego na Rys. 2.3a, z którego wynika, że podczas krystalizacji (linia liquidus) skład początkowy monokryształu jest uboższy w składnik B (domieszkę) niż skład roztopu, a zatem zarówno roztop jak i monokryształ w miarę wyciągania wzbogacają się w składnik B (czyli koncentracja domieszek w kryształach zwiększa się wzdłuż kierunku wzrostu kryształu, gdyż ciecz wzbogaca się w domieszkę w trakcie postępującej krystalizacji). Natomiast przy $K > 1$ sytuacja jest odwrotna, jak pokazuje to Rys. 2.3b, gdzie skład początkowy jest bogatszy w składnik B niż skład roztopu. W miarę wzrostu monokryształu, roztop i kryształ stają się uboższe w składnik B.

Koncentracja domieszek w kryształach może być wyrażona równaniem:

$$C(g) = C_0 \cdot K \cdot (1 - g)^{K-1} \quad (2.2)$$

gdzie C_0 jest początkową koncentracją domieszek w roztopie, g – stosunek masy monokryształu w wybranym momencie do całkowitej początkowej masy w tyglu. Równanie to zakłada, że domieszki w fazie roztopionej rozkładają się jednorodnie. W praktyce, podczas krystalizacji w pobliżu granicy faz monokryształ-roztop, wytwarzana jest warstwa o grubości δ , zubożona lub wzbogacona w domieszkę. Dla uwzględnienia tej niejednorodności stosuje się wzór Burtona, Prima i Slichtera, określający efektywny współczynnik segregacji domieszki w postaci:

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - K) \cdot \exp\left(-\frac{v \cdot \delta}{D}\right)} \quad (2.3)$$

gdzie δ określa grubość warstwy, v jest prędkością wzrostu kryształu, a D – współczynnikiem dyfuzji domieszki.

2.1.4. Struktura krystalograficzna monokryształu $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Jednym z pierwszych kryształów z grupy germanianów metali alkalicznych, którego właściwości ferroelektryczne zostały dobrze zbadane był kryształ $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (LNG1), należący do grupy związków $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ (LTO), w którym jeden z dwóch atomów Li zastąpiony został przez atom Na i który daje się opisać ogólnym wzorem: $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($0 < x < 1,0$). Kryształ ten jest interesującym materiałem z uwagi na jego nieliniowe własności dielektryczne. Dielektryczne i kalorymetryczne badania monokryształów $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_{1,1}\text{Na}_{0,9}\text{Ge}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_{1,2}\text{Na}_{0,8}\text{Ge}_4\text{O}_9$, oraz $\text{Li}_{1,7}\text{Na}_{0,3}\text{Ge}_4\text{O}_9$ przedstawiono w pracy [38]. Nieliniowość dielektryczną kryształu $\text{Li}_{1,77}\text{Na}_{0,23}\text{Ge}_4\text{O}_9$ opisano w pracy [40]. LNG1 wykazuje przejście fazowe w temperaturze 112,7 K i poniżej tej temperatury polaryzacja spontaniczna ($P_s = 0,33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) występuje w kierunku $\langle 100 \rangle$. Temperatura przejścia fazowego kryształu LNGx o składzie $x \sim 0,2$ wynosi około 140 K. Temperatura przejścia fazowego jest wrażliwa na stosunek ilości atomów metali alkalicznych, stąd głównym mechanizmem przejścia fazowego powinien być porządek-nieporządek. Z danych literaturowych [22, 23, 24] wiemy, że kryształ $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ (faza paraelektryczna) wykazuje symetrię rombową (grupa przestrzenna $Pcca-D_{2h}^8$, $Z=4$, ze stałymi sieci $a = 9,341(5) \text{ \AA}$, $b = 4,675(1) \text{ \AA}$, $c = 15,916(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) i składa się z gęsto upakowanych warstw tetraedrów- GeO_4 połączonych oktaedrami- GeO_6 tworzących trójwymiarową sieć. W temperaturze poniżej przejścia fazowego struktura kryształu zmienia się i należy do przestrzennej grupy rombowej $P2_1ca - C_{2v}^5$. Atomy alkalicz-

ne (Li oraz Na) są umieszczone w dwóch równoważnych położeniach (8(f), 4(c)) wewnątrz kanałów utworzonych przez poliedry GeO. Ich uporządkowanie decyduje o ferroelektrycznym przejściu fazowym, chociaż obserwuje się również nieznaczną deformację sieci. Podobne cechy struktury zaobserwowano w kryształach $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) ($P_s=0,02 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Tabela 2.1. prezentuje stałe sieci i objętość komórki elementarnej rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$.

Próbka	Grupa przestrzenna	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V [Å ³]	ref.
$\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$	Pca2 ₁ (29)	9,322 Å	15,900 Å	4,683 Å	694,11 Å ³	[25]
$\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$	Pcca(54)	9,31 Å	15,88 Å	4,68 Å	691,9 Å ³	[26]
$\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$	Pcca(54)	9,30 Å	15,78 Å	4,638 Å	680,69 Å ³	[27]
$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$	Pca21 (29)	9,3191 Å	4,6486 Å	15,8410 Å	686,244 Å ³	[109]

Tabela 2.1. Porównanie stałych sieci i objętości komórki elementarnej rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

2.1.5. Struktura krystalograficzna monokryształów $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

Monokryształy $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN_x) otrzymuje się z roztworów stałych o składach x zmieniających się w przedziale od 0,25 do 0,82. Kryształ SBN należy do rodziny kryształów tetragonalnych brązów wolframowych (*ang. tungsten bronze*) o ogólnym wzorze chemicznym: $(\text{A}1)_2(\text{A}2)_4\text{C}_4(\text{B}1)_2(\text{B}2)_8\text{O}_{30}$ [28]. Jest on jednym z wielu obiecujących materiałów wykorzystywanych dla zastosowań optycznych nieliniowych jak np. objętościowa pamięć holograficzna [24, 29], zwierciadła ze sprzężeniem fazowym [30, 53], wykazując wiele przewag nad takimi materiałami fotorefrakcyjnymi jak BaTiO_3 czy LiNbO_3 [43], [47]. Komórka elementarna tego kryształu zawiera 10 oktaedrów BO_6 , połączonych narożnikami tworząc trzy rodzaje tuneli wzdłuż osi ~c, tunele A1, A2, oraz C odpowiadające położeniom sieciowym o 15-, 12-, oraz 9-krotnej koordynacji jonów tlenu, odpowiednio. Oba położenia sieciowe B1 oraz B2 są położeniami o 6-krotnej koordynacji ulokowanymi wewnątrz oktaedrów tlenowych BO_6 . W przypadku SBN, tylko pięć spośród sześciu dostępnych położań A1 oraz A2 jest zajmowanych przez jony Sr^{2+} and Ba^{2+} . Położenia B1 oraz B2 są kompletnie zapełnione przez jony Nb^{5+} , podczas gdy położenia C są puste [69]. Sieć krystaliczna SBN akceptuje obecność różnych domieszek, od metali przejściowych do ziem rzadkich, co pozwala rozszerzyć zastosowania kryształu SBN. Np. domieszkowanie Ce oraz

Cr prowadzi do wzrostu wrażliwości refrakcyjnej o dwa rzędy wielkości w porównaniu do niedomieszkowanych kryształów SBN [47, 49].

Temperatura topnienia tego kryształu wynosi $T_t=1492^\circ\text{C}$ [49], co oznacza, że posiadając piec oporowy do 1600°C , można by otrzymać te kryształy z tygla platynowego ($T_t=1764^\circ\text{C}$). Jednak z powodu braku takiego pieca, musiałam się zdecydować na otrzymanie tych kryształów z tygla irydowego. Z danych literaturowych (z baz danych), wynika, że roztwory stałe $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ spełniają prawo Vogarda, tzn. objętość komórki elementarnej jest liniową funkcją składu x . Objętość ta zmienia się liniowo (z niezłą dokładnością) od około 605 \AA^3 dla $x=0,27$ Ba do ponad 620 \AA^3 dla $x=0,67$. Zmiany są tak duże, że określając z pomiarów RTG stałe sieci i objętość komórki elementarnej można na podstawie tego określić skład kryształu. Współczynnik segregacji Ba/Sr jest większy od jedności i wynosi około 1,33.

Kryształy SBN należą do grupy przestrzennej $P4bm$ (C_{4v}^2 – klasa piramidy ditektragonalnej), $Z=5$ [31]. Oznacza to, że kryształ SBN posiada czterokrotną oś symetrii, płaszczyznę symetrii oraz płaszczyznę poślizgu i jako taki wykazuje właściwości ferroelektryczne. $\text{Ba}_{0,27}\text{Sr}_{0,75}\text{Nb}_2\text{O}_{5,78}$, jeden z najwcześniej zbadanych kryształów, o stałych sieci $12,43024 \pm 0,00002 \text{ \AA}$ oraz $c = 3,91341 \pm 0,00001 \text{ \AA}$ w $T=298 \text{ K}$, charakteryzuje się temperaturą Curie $T_c = 348 \pm 15 \text{ K}$. W strukturze tego kryształu występują położenia o różnej lokalnej symetrii, które mogą być zajmowane przez jony Ba, Sr, Nb oraz O. Położenie 2a preferowane jest przez atomy Sr, wykazuje ono koordynację kubiczno-oktaedryczną z dystorsją, położenie 4c okupowane jest przez atomy Sr i Ba, wykazuje ono symetrię trygonalną pryzmatyczną z dystorsją (distorted tricapped trigonal prismatic). Dwa niezależne atomy Nb zajmują położenia 2b i 8d o regularnym otoczeniu oktaedrycznym. Atomy tlenu tworzą gęsto-upakowane warstwy oddzielone o $c/2$. Atomy Nb, Ba i Sr są przesunięte względem położenia tych warstw. Właściwości ferroelektryczne kryształu SBN wynikają stąd, że atomy metali w położeniach 2a, 2b i 4c przesuwają się w temperaturze Curie w stronę warstw tlenowych, przyjmując symetrię punktową $4, 222$ lub 2 , ponieważ symetria przestrzenna zmienia się na $P\bar{4}b2$. Ponieważ atomy Sr i Ba są statystycznie rozłożone w położeniach 2a i 4c kryształ wykazuje pewne nieuporządkowanie, które czyni z niego kryształ ferroelektryczny z tzw. rozmytym przejściem fazowym paraelektryk-ferroelektryk i dlatego zalicza się do tzw. relaksorów.

2.2. Zastosowanie

2.2.1. Zastosowania germanianu litowo-sodowego

Monokryształy z rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ (LNG $_x$) w przedziale koncentracji x od 0,2 do 0,3 wykazują nieliniowe dielektryczne i optyczne własności, które mogą być przydatne do konstrukcji nowoczesnych rozwiązań stosowanych w telekomunikacji. Są to materiały oceniane jako słabe ferroelektryki, o niskiej wartości przenikalności dielektrycznej ($\epsilon \sim 120$) i polaryzacji spontanicznej ($P_s \sim 0,02-0,33 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) [22, 23, 24]. Ich zastosowania nie zostały jeszcze dostatecznie sprecyzowane w dostępnej literaturze, zwłaszcza biorąc pod uwagę ich domieszkowanie. Prowadzone w dysertacji badania mają na celu poprawę właściwości optycznych, mechanicznych, powierzchniowych i termicznych w/w materiałów. W optyce zwraca się uwagę na zakres widmowy promieniowania oraz emisję promieniowania o zadanej długości fali. Za parametry te odpowiedzialne są rodzaj i koncentracja oraz symetria lokalna domieszki (w tym przypadku Cr i Mn). Uzyskanie szerokich widm emisyjnych pozwala na opracowanie wydajnych, prostych i zwartych laserów pompowanych diodowo, umożliwiających uzyskanie impulsów o czasie trwania rzędu 50 fs. Natomiast materiały posiadające mały współczynnik załamania mogą być wykorzystane jako matryce laserowe. Zdecydowana większość materiałów stosowanych jako optycznie aktywne w technice laserowej to monokryształy tlenkowe otrzymywane w skali produkcyjnej metodą Czochralskiego. Domieszkowanie materiałów, poza zmianą właściwości fizycznych, ma często na celu wprowadzenie do nich domieszek w roli sond, pozwalających badać lokalną symetrię podstawianych pozycji (np. Cr^{3+}), a także mechanizmy przejść fazowych, zależne od rodzaju i koncentracji tych domieszek. W dysertacji również ten aspekt został wzięty pod uwagę. Chrom i mangan zostały wybrane jako sondy, pozwalające analizować dwa różne rodzaje mechanizmów przejścia fazowego drugiego rodzaju ferroelektryk- paraelektryk w kryształach LNG028.

2.2.2. Zastosowania niobianu strontowo-barowego

Monokryształ SBN okazuje się być kryształem o wysokiej nieliniowości optycznej, a szczególną właściwością tego kryształu jest to, że posiada on dużą ilość przypadkowo rozłożonych antyrównoległych domen ferroelektrycznych [32]. Czyni to go materiałem szczególnie istotnym dla zastosowań w optoelektronice. Np. wykorzystując technikę mieszania falowego (QPM-Quasi Phase Matching) można uzyskać efektywny transfer energii z jednej fali do drugiej. Technika ta wymaga okresowej modulacji nieliniowych właściwości materiału. Gdy chodzi o materiały ferroelektryczne, najprostszym

sposobem jej uzyskania jest wytworzenie okresowej antyrównoległej struktury z periodycznie odwróconą nieliniowością kwadratową. Jednak ze względu na dyspersję współczynnika załamania, założony okres zmienności pozwala na zachodzenie procesu QPM tylko dla jednej zadanej długości fali. Materiały ferroelektryczne o strukturach nieuporządkowanych, takie jak SBN, oferują nieskończoną ilość wektorów sieci odwrotnej [33] i pozwalają generować światło w ultra szerokim zakresie częstotliwości. Znanych jest wiele prac na temat emisji drugiej harmonicznej (proces SHG – Second Harmonic Generation) przy wykorzystaniu kryształu SBN [34, 35, 36, 37]. Jeśli światło propaguje się wzdłuż polarnej osi c kryształu, wtedy emisja SHG ma kształt stożka [38], jeśli zaś światło propaguje się prostopadle do tej osi wtedy emisja SHG następuje w płaszczyźnie prostopadłej do osi c. Sprawność emisji SHG w kryształach SBN w różnych kierunkach można zmieniać poprzez zmianę struktury domen ferroelektrycznych [39], co można zrealizować w efekcie ich kształtowania polem elektrycznym i obróbką termiczną w różnych temperaturach.

Monokryształy SBN domieszkowane Rh ukształtowane w falowód wykazują silny efekt fotorefrakcyjny samo-ogniskowania promieniowania świetlnego i pozwalają na generację solitonów [40] dla telekomunikacyjnej długości fali aż do 1,5 μm . W kryształach ferroelektrycznych, efekt fotorefrakcyjny wymaga zazwyczaj światła widzialnego aby wzbudzić nośniki ładunku z poziomów domieszkowych w szerokiej przerwie energetycznej. Dlatego solitony wzbudzane są przy pomocy światła widzialnego, a w falowodzie z SBN propaguje się intensywne promieniowanie podczerwone w indukowanych kanałach [41]. Solitony przestrzenne generowane były również w kryształach SBN domieszkowanych Ce dla fal czerwonych i podczerwieni [42].

Ferroelektryczne monokryształy SBN, po ich modyfikacji domieszkami ziem rzadkich lub metali przejściowych, wykazują się właściwościami, które pozwalają na ich zastosowanie jako piroelektrycznych detektorów podczerwieni. Np. jeśli do kryształu SBN opisanego wzorem stechiometrycznym: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_{1-3y/2}\text{R}_y\text{Nb}_2\text{O}_6$, wprowadzić $\text{R}=\text{La}, \text{Nd}$, $x=0,5$ oraz $y=0,02$, to zmodyfikowany materiał wykazuje dwukrotny wzrost współczynnika pyroelektrycznego oraz czterokrotny wzrost stałej dielektrycznej w temperaturze pokojowej w stosunku do niezmodyfikowanego kryształu SBN opisanego wzorem: $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$, $x=0,5$ (SBN50) [43]. Domieszkowanie ziemiami rzadkimi prowadzi ogólnie do zmniejszenia wartości temperatury Curie, zwiększenia wartości stałej dielektrycznej, zaś tangens strat oraz stosunek sygnał/szum dla detektora pozostają na tym samym poziomie.

2.3. Właściwości monokryształu $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

2.3.1. Właściwości dielektryczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

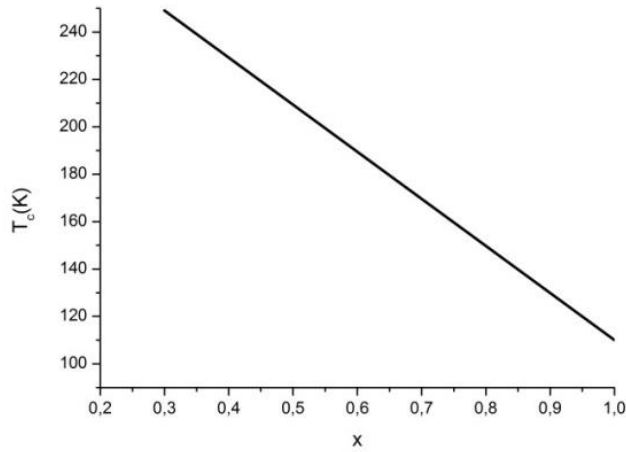
Czyste kryształy LNG1 wykazują aktywność ferroelektryczną poniżej temperatury Curie ($T_c = 112,7$ K) w kierunku krystalograficznym $\langle 100 \rangle$ (płaszczyzna bc) [22]. Ferroelektryczne przejście fazowe jest typu porządek-nieporządek, drugiego rodzaju. W temperaturze 110,3 K, spontaniczna polaryzacja dla LNG1 wynosi $0,33 \mu\text{C}/\text{m}^2$, a pole koercji 1,7 kV/cm. Rzeczywista i urojona części przenikalności dielektrycznej w T_c (dla $f=120$ Hz) wynoszą odpowiednio 1100 i 800 [22]. W obszarze częstości rzędu MHz obserwowano dyspersję typu Debye'a. Czas relaksacji gwałtownie rośnie po przekroczeniu temperatury T_c i 0,5 K powyżej tej temperatury osiąga wartość $1,5 \times 10^{-8}$ s, co prowadzi do krytycznego spadku odpowiedzi dielektrycznej [9, 24]. Stała Curie-Weissa (C_{CW}) przyjmuje wartości w przedziale 300-400 K [23]. Powyższe właściwości kwalifikują LNGx jako „pseudoproper” albo słaby ferroelektryk.

Temperatura ferroelektrycznego przejścia fazowego LNGx zależy generalnie od wartości parametru x i zmienia się od $T=110$ K dla $x=1$ do $T=335$ K dla $x=0,2$. W jednej z pierwszych prac naukowych na temat tego materiału [22] pojawiło się doniesienie, że kryształ LNG1 wykazuje w kierunku $\langle 100 \rangle$ anomalne właściwości ferroelektryczne, przejawiające się minimum stałej dielektrycznej w funkcji temperatury dla częstości mniejszych od 1 kHz. Sugeruje to, że wokół temperatury przejścia fazowego mamy do czynienia z dyspersją dielektryczną, co autorzy tej pracy tłumaczą jako efekt krytycznego spadku procesu relaksacji polaryzacji [39].

W pracy [44] badano właściwości dielektryczne kryształów LNGx o różnej wartości x : 1; 0,9; 0,8 i 0,3 (LNG1, LNG09, LNG08, LNG03, odpowiednio). Analizowano zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury, słuszną w przedziale kilku stopni powyżej temperatury Curie w szerokim przedziale częstotliwości:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{C_{CW}}{(T - T_c)}, \quad \varepsilon_\infty = 14 \quad (2.4)$$

Wykresy odwrotności efektywnej przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury ($1/(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)$) dla czterech badanych materiałów o różnej wartości x pozwoliły otrzymać zależność temperatury Curie od składu, który okazał się być linią prostą.



	T_c (K)	C_{cw} (K)
LNG1	108,40	317
LNG09	133,95	482
LNG08	151,78	645
LNG03	246,94	1265

Rysunek 2.4. Wartości temperatur przejścia fazowego oraz stałej C_{cw} , a także zależność temperatury przejścia fazowego od składu kryształu LNG x (za [44])

W pracach [45, 46] stwierdzono ($x=0,23$), że oprócz temperatury, przenikalność dielektryczna kryształu LNG023 mierzona w danej temperaturze, silnie zależy od wartości pola elektrycznego, co świadczy o nieliniowych dielektrycznych właściwościach tego kryształu. Autorzy badali zmianę przenikalności dielektrycznej w zakresie zmian pola elektrycznego od 0 do 5,61 kV/cm, stwierdzając spadek wartości przenikalności z około 2700 do 500, a także przesunięcie temperatury Curie w tym przedziale o $\Delta T \sim 3$ K, które okazało się być proporcjonalne do $E^{2/3}$.

Według Teorii Landaua energia swobodna Gibbsa wynosi:

$$G = G_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{6} C \eta^6, \quad A = A_0(T - T_c) \quad (2.5)$$

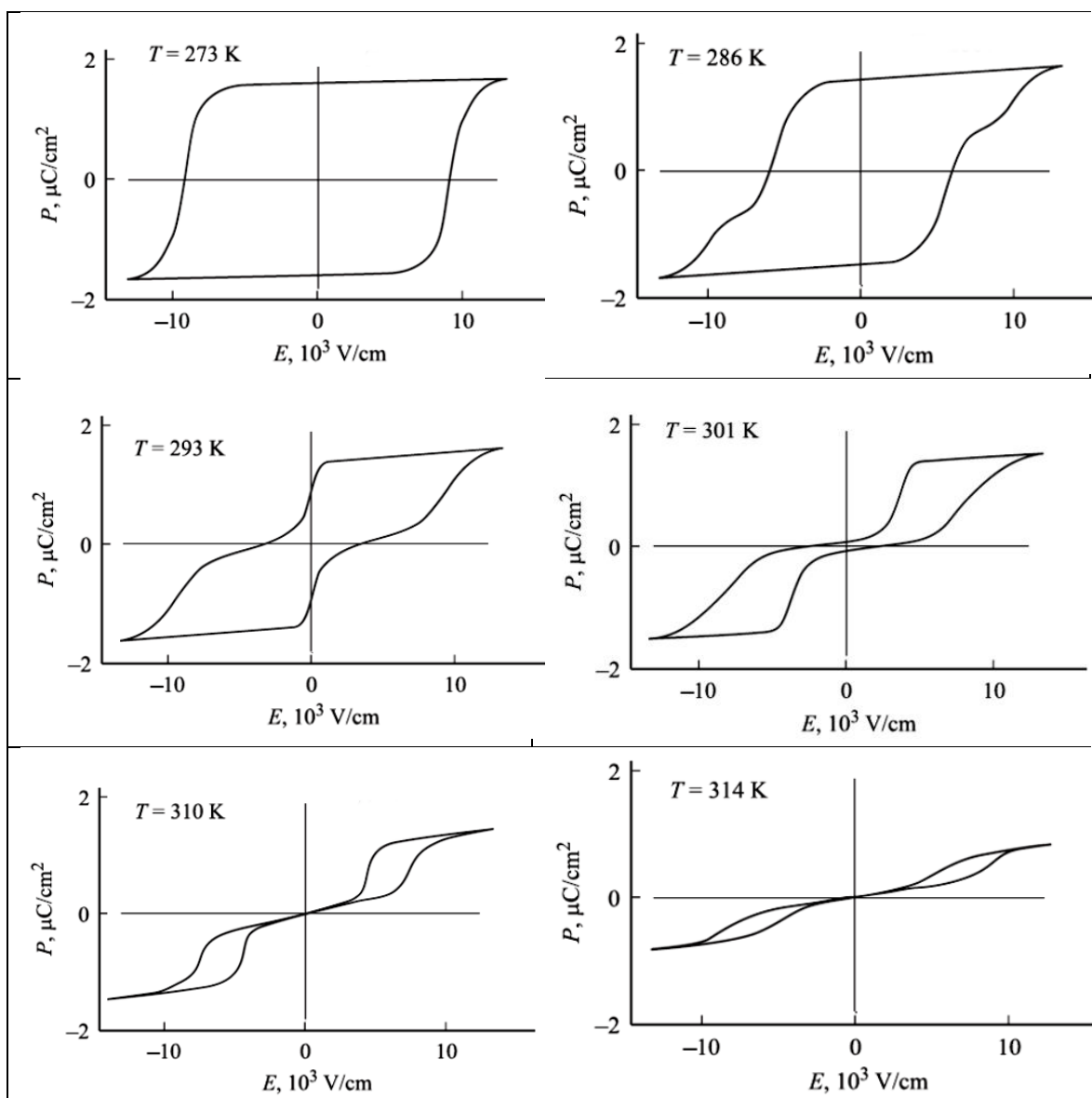
η – parametr uporządkowania, A, B (współczynnik nieliniowości), C – współczynniki Landaua. W przejściach fazowych drugiego rodzaju, B i C są dodatnie i stałe. Współczynnik A jest liniową funkcją temperatury.

W mojej pracy interesuje mnie zakres składu x : $0,2 < x < 0,3$, dla którego przejście fazowe wykazuje nieco inne cechy.

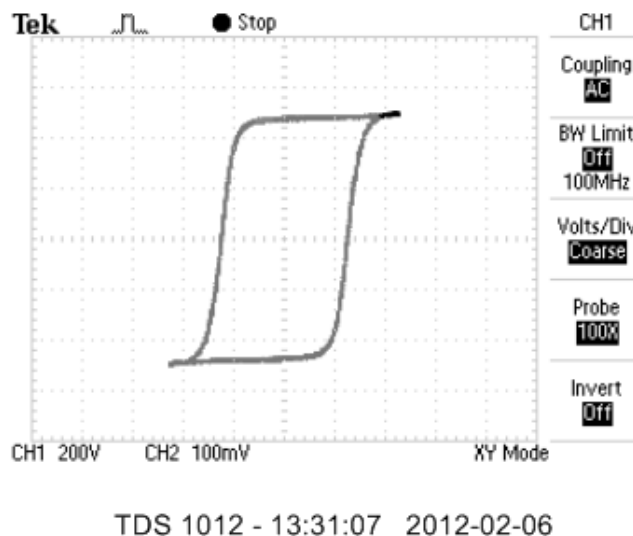
W pracach [45] stwierdzono, że w przedziale składu $1 \leq x \leq 0,3$ temperatura przejścia fazowego rośnie liniowo, z szybkością 2 K/% ($x=1$ oznacza 100%) ($\epsilon \sim 3000$) – ten przedział składu x definiuje kryształy typu A, zaś w przedziale $0,3 \leq x \leq 0,2$, 4,5 K/% ($\epsilon \sim 600$) – ten przedział składu definiuje kryształy typu B. W tym ostatnim przedziale T_c zmienia się w zakresie $300 \leq T_c \leq 335$ K.

W kryształach typu A, przechodząc od składu LNG1 do składu x , dla którego $T_c=293$ K, współczynnik A_0 maleje o rząd wielkości zaś B o więcej niż jeden rząd ($0,85 \cdot 10^{13} \text{ Vm}^5\text{C}^{-3}$), to znaczy kryształy stają się elektrycznie mniej sztywne. Zachowa-

nie kryształów typu A może być opisane w ramach teorii termodynamicznej Landaua (T_c rośnie z wartością pola elektrycznego, ϵ_{\max} maleje w tych samych warunkach). W kryształach typu B umieszczonych w zewnętrznym polu elektrycznym, wraz ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, T_c najpierw maleje, osiąga wartość minimalną, po czym zaczyna znowu rosnąć. Parametr ϵ_{\max} wykazuje zachowanie przeciwne. W pracach [45] przedstawiono pętle histerezy dielektrycznej dla obu typów kryształów. Dla kryształów typu A obserwuje się typowe symetryczne pętle histerezy - $P=f(E)$ - ($P_s=0,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, pole koercji $E_c=4 \text{ kV}/\text{cm}$ [39]). Dla kryształów typu B, w pewnym zakresie temperatur w pobliżu przejścia fazowego, obserwuje się podwójne pętle histerezy, których kształt silnie zależy od temperatury.



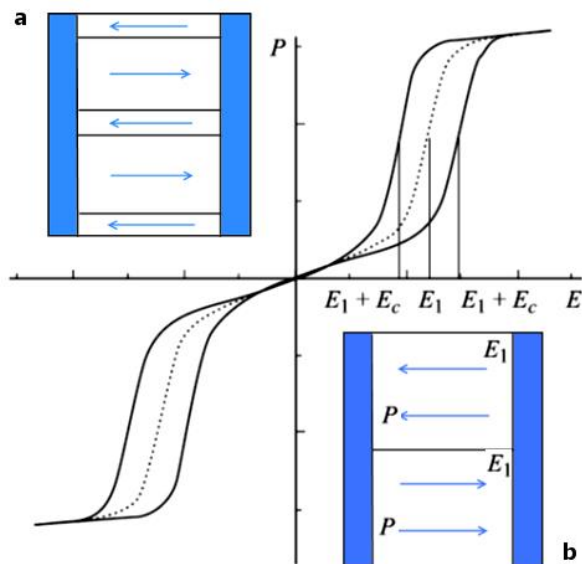
Rysunek 2.5. Zależność pętli histerezy od temperatury dla $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ mającego temperaturę przejścia fazowego 315 K (kryształ typu B) (za [24])



Rysunek 2.6. Typowa pętla histerezy dla kryształów typu A

Dla ferroelektrycznego przejścia fazowego pierwszego rodzaju ferroelektryk-paraelektryk podwójne pętle obserwuje się dla $T > T_c$. Związane to jest z przemieszczeniem T_c pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego. Podwójne pętłe w przypadku kryształów typu B można wytłumaczyć obecnością wewnętrznego pola orientującego. Pole to doprowadza do powstania periodycznej struktury domenowej [22].

Przy zmniejszeniu zawartości jonów Na w związku $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$, jony Li, nadmiarowe w porównaniu do składu $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$, mogą zajmować albo położenia własne w pozycjach 8(f), albo położenia 4(c), obsadzone przez jony Na. W pierwszym przypadku zostanie naruszona neutralność elektryczna sieci krystalicznej, ponieważ niezajęte pozycje 8(f) są neutralne elektrycznie i przy podstawieniu tej pozycji przez jon Li konieczna jest kompensacja ładunku. Dlatego bardziej prawdopodobne jest podstawienie jonów Li w położenie 4(c), nie zajęte przez jony Na. Neutralność elektryczna sieci nie zostanie naruszona, ale z uwagi na różnicę w promieniach jonowych: Na (95 pm) i Li (60 pm) proces uporządkowania Li i Na w podsieci Na doprowadzi do powstania wewnętrznych naprężeń mechanicznych i wzrostu energii sprężystej sieci (przy wzroście koncentracji jonów Li w położeniach Na). Powstające naprężenia będą anizotropowe ponieważ przy przejściu od związku $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ do $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ parametr sieci a maleje o 0,21%, b o 0,85%, a c o 0,75%. Takie wewnętrzne naprężenia mechaniczne mogą prowadzić do przemieszczenia T_c , co potwierdzone zostało eksperymentalnie [22].



Rysunek 2.7. Wyjaśnienie podwójnych pętli histerezy: a) pole zewnętrzne $E > E_1$; b) pole zewnętrzne $E = 0$ (za [24])

Dla pewnego stosunku metali alkalicznych może mieć miejsce sytuacja, gdy jonom Li energetycznie wygodniej będzie zająć neutralne elektrycznie położenia o pozycyjnej symetrii 8(f). Prowadzi to do powstania układu naładowanych defektów. Nastąpi również zmiana lokalnej symetrii sieci, ponieważ w niektórych obszarach sieci wszystkie istniejące położenia o symetrii 8(f) będą zajęte przez jony Li [22].

Analizując wyniki danych eksperymentalnych (przesunięcie T_c) można założyć, że dla koncentracji Na, odpowiadającej związkowi $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ o $T_c < 300$ K, nadmiarowe w porównaniu z LNG atomy Li zajmują położenia atomów Na. Przy dalszym zmniejszeniu koncentracji Na, w kryształach $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ z $T_c > 300$ K, nadmiarowe atomy Li zaczynają zajmować elektrycznie neutralne położenia w sieci w pozycji o symetrii 8(f), co prowadzi do bardziej radykalnej zmiany właściwości fizycznych. Oczywiście proces uporządkowania atomów Li w miejscach 8(f) i (c) nie zachodzi do pełnego zapełnienia wakansów. Proces uporządkowania atomów Li i Na na tyle silnie narusza krystalochemiczne aspekty związku $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$, że począwszy od pewnego stosunku Li/Na ($Li_{1,8}Na_{0,2}Ge_4O_9$) sieć krystaliczna staje się niestabilna i powstają dwie lub więcej faz (np. $Li_2Ge_7O_{15}$, $Li_2Ge_4O_9$) [24].

Własności elastyczne, termoelastyczne i piezoelastyczne rodziny roztworów stałych LNG badane były w pracy [46] i porównane do $Li_2Ge_7O_{15}$ oraz Li_2GeO_3 . W pobliżu temperatury przejścia fazowego rozszerzalność termiczna wykazuje anizotropię. O ile wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$ tylko małe zmiany rozszerzalności termicznej są

obserwowane, o tyle wzdłuż kierunku $\langle 001 \rangle$ zmiany znaku rozszerzalności termicznej są obserwowane z – na + kilka stopni poniżej i powyżej tej temperatury, odpowiednio.

2.3.2. Właściwości optyczne $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

Monokryształy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ są interesujące ze względu na różnorodne zastosowania, szczególnie jako detektory podczerwieni, pamięci optyczne i wzmacniacze fali świetlnej. Właściwości optyczne i dielektryczne $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ mogą być modyfikowane przy użyciu domieszek ziem rzadkich z powodu znacznego spadku temperatury Curie (T_c) [47, 48, 49, 50]. Niektóre domieszki ziem rzadkich (np. Ce [47], Tm [49], Co, Cr, Ni [51]) i jony alkaliczne uwrażliwiają kryształ SBN na efekt fotorefrakcji. Dlatego też poprzez zmianę rodzaju i koncentracji domieszki można kontrolować fotorefrakcyjne właściwości SBN na dwa sposoby: zmieniając system transportu ładunku a także z powodów czysto ferroelektrycznych, takich jak wzrost współczynników elektrooptycznych lub zmianę charakterystyki przełączania ferroelektrycznego. Tabela 2.2 i 2.3 prezentuje zestawienie właściwości monokryształu SBN domieszkowanego wybranymi pierwiastkami ziem rzadkich.

kryształ	stężenie domieszek w kryształach	T_c , °C	ΔT_c , °C	ϵ_{33} (25°C)	$U_{\lambda/2}$, [V] (630 nm)
SBN75		40-50		3500	80-100
SBN60 [49]	1,4	81		800	250
SBN60 (Tm ₂ O ₃)	0,02-2,1	54-56	18	2000	180
SBN60 (CeO ₂)[49]	0,22		25		
SBN60 (CeO ₂)	0,22	75		1000	240
SBN60 (La ₂ O ₃)	1,52	61	14		
SBN60 (Ce+La)	0,02+0,7	~40		6000	130
SBN60 (Ce+La)	0,22+0,9	~40		8000	60-70
SBN60 (Yb ₂ O ₃)	2,6	62	7	2500	130
SBN60 (Nd ₂ O ₃)	0,7-0,8	60	25-27	2600	180

Tabela 2.2. Wpływ domieszek ziem rzadkich na temperaturę przejścia fazowego T_c i właściwości monokryształu SBN60 (ΔT_c oznacza przesunięcie T_c na 1 at.% domieszki ziem rzadkich, ϵ_{33} – przenikalność dielektryczna, $U_{\lambda/2}$ – napięcie półfalowe) [46, 49, 56]

właściwości fizyczne	SBN60	SBN60: Ce
stała dielektryczna	$\epsilon_{11}=470^c$ $\epsilon_{33}=880^c$	$\epsilon_{11}=470^e$ $\epsilon_{33}=1100^d$
współczynnik elektrooptyczny $\times 10^{-12}$ m/V	$r_{13}=55^b$ $r_{33}=224^b$ $r_{42}=80^b$	$r_{13}=55^b$ $r_{33}=224^b$ $r_{42}=80^b$
współczynnik załamania światła (514,5 nm)	$n_o=2,367^c$ $n_e=2,337^c$	$n_o=2,346^e$ $n_e=2,310^e$
dwójłomność $\Delta n=n_e-n_o$	$\Delta n=-0,03^c$	$\Delta n=-0,036^e$
temperatura Curie T_c (°C)	75 ^c	72 ^c
czułość fotorefrakcyjna (Cm ² /J)	$3,2 \times 10^{-5}$ ^a	$6,5 \times 10^{-3}$ ^d
czas odpowiedzi (ms)	1000 ^d	80 ^c
temperatura wzrostu (°C)	1500 ^d	1485 ^d
kierunek wzrostu	(001) ^d	(001) ^d
kolor kryształu	kremowy ^d	różowy ^d

^a – [52]; ^b – [53]; ^c – [54]; ^d – [55]; ^e – [58]

Tabela 2.3. Porównanie właściwości monokryształu SBN60 czystego i domieszkowanego Ce [56], [58]

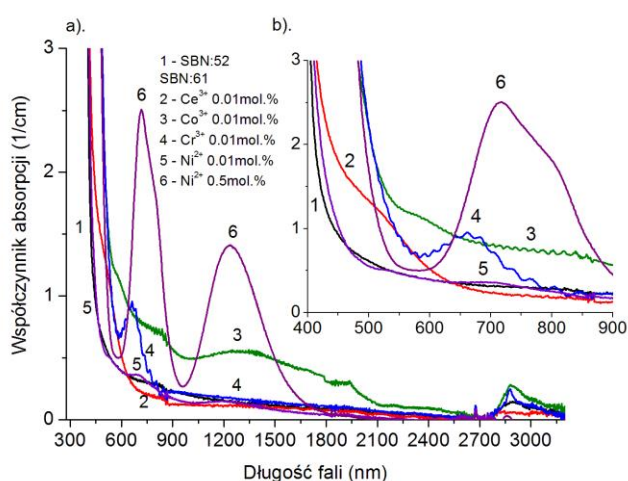
Domieszkowanie pierwiastkami ziem rzadkich jest skutecznym narzędziem do zwiększania przenikalności dielektrycznej i współczynnika elektrooptycznego kryształu SBN. Na przykład, w SBN60 domieszkowanym cerem (Ce) i lantanem (La) napięcie półfalowe jest niższe niż w kryształ SBN75. Dodatkowo, obniżenie T_c doprowadza do spadku pola koercji E_c . Ponadto przez wprowadzone zanieczyszczenia w postaci pierwiastków ziem rzadkich zwiększa się czułość fotorefrakcyjną materiału [56, 57]. W monokryształ SBN z domieszką Ce powstaje szerokopasmowa absorpcja w zakresie widzialnym, która znacznie zwiększa efekt fotorefrakcyjny w tym kryształ. Współczynnik absorpcji wynosi od 2 cm^{-1} przy krótszych długościach fal do zera przy falach dłuższych [58]. Współczynnik wzmocnienia sygnału nieliniowego mieszania dwufalowego wynosi $15,9 \text{ cm}^{-1}$ dla długości fali 633 nm [59]. Domieszka Ce zwiększa czułość fotorefrakcyjną o dwa rzędy wielkości w porównaniu z czystym kryształem SBN [60, 61].

Silny wpływ na temperaturę Curie (T_c) w monokryształ SBN stwierdzono poprzez wprowadzenie domieszek (Co, Cr, Ni) o stosunkowo wysokiej koncentracji. Spa-

dek temperatury przejścia fazowego powoduje znaczny wzrost przenikalności dielektrycznej i elektrooptycznych współczynników materiału. Dla monokryształu $\text{Sr}_{0,61}\text{Ba}_{0,39}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN61): Ni, napięcie półfalowe wynosi 130 V, współczynnik elektrooptyczny $r_{33} = 475 \text{ pm/V}$. W tym kryształach została zaobserwowana nietypowo wysoka wartość stałej dielektrycznej ($\epsilon = 15000$) w temperaturze pokojowej. Kryształy wykazują wysoki współczynnik wzmocnienia ($\bar{A}=33 \text{ cm}^{-1}$ dla monokryształu SBN61:Co i $\bar{A}=20 \text{ cm}^{-1}$ dla SBN61:Cr; Ni) i krótki czas odpowiedzi ($t = 175 \text{ ms}$; 70 ms ; 70 ms odpowiednio dla SBN61:Co; Cr; Ni, przy intensywności wiązki $I = 3 \text{ W/cm}^2$) [51]. *Ivleva* i in. [51] ustalili, że monokryształy SBN domieszkowane Co; Cr; Ni charakteryzuje dichroizm związany z foto-indukowaną absorpcją.

Domieszkowanie czystego kryształu SBN cerem przesunęło krawędź absorpcji podstawowej kryształu SBN tylko nieznacznie w stronę fal dłuższych, zaś domieszkowanie kobaltem zmienia ten parametr w sposób niezwykle istotny (0,5 eV) [62].

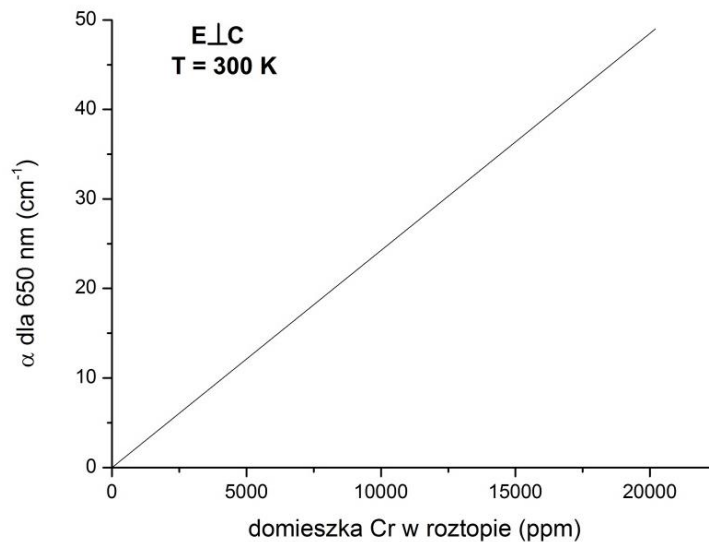
Kryształ SBN domieszkowany cerem wykazuje pasmo absorpcji w przedziale 2,2 – 2,6 eV spowodowane zjawiskiem fotojonizacji $\text{Ce}^{3+} + h\nu = \text{Ce}^{4+} + e$. Kryształ SBN domieszkowany kobaltem wykazuje w widmie absorpcji obecność kilku słabych pików absorpcji z maksimum dla 2,70; 2,25; 2,14 i 2,00 eV, które są prawdopodobnie spowodowane przejściami elektronowymi jonu Co^{3+} i mogą być nieaktywne fotorefrakcyjnie. Kodomieszkowanie Ce i Co odpowiada zwiększeniu wzmocnienia (większa absorpcja - domieszkowanie Ce) i zmniejszeniu czasu odpowiedzi (domieszkowanie Co) [63]. Rys. 2.8 pokazuje widma absorpcji różnie domieszkowanych kryształów SBN61 w porównaniu z widmem absorpcji czystego kryształu SBN52.



Rysunek 2.8. Widma absorpcji monokryształu SBN: SBN52 czysty (1) i SBN61 domieszkowany Ce (2), Co (3), Cr (4) oraz Ni (5,6) [64]

Krawędź absorpcji podstawowej (FAE) monokryształów SBN zmienia się od 374 nm dla kryształu czystego i domieszkowanego Ce, Co; poprzez 378 nm – domieszkowanego Cr, Ni (0,01 mol%), do 419 nm dla domieszki Ni (0,5 mol%). Dla monokryształów SBN52 i SBN33:Cr (0,02 mol%) wyciągniętych metodą Czochralskiego, FAE = 370 nm. Optyczna przerwa energetyczna, E_g , równa jest 3,24 eV dla czystego monokryształu SBN52 uzyskanego metodą Czochralskiego. Dla kryształu otrzymanego metodą Stiepanova, optyczna przerwa energetyczna zmienia się od 3,28 eV (czysty i domieszkowany Ce, Co kryształ SBN), 3,24 eV (domieszka Ni – 0,01 mol%), 3,17 eV (domieszka Cr) do 2,83 eV dla domieszki Ni (0,5 mol%) [51]. Kryształ SBN33:Cr i SBN58:Cr, Yb (0,02 mol%) wykazały typową, ale słabą fotoemisję chromu. Nieznaczną atmosferę redukcyjną podczas wzrostu tych kryształów mogła zmienić wartościowość części jonów chromu. Ponadto, niektóre z jonów chromu mogły wejść do kryształu w położenia międzywęzłowe [64].

Domieszka Cr w monokryształach SBN pozwala zwiększyć reakcję odpowiedzi fotorefrakcyjnej. Pasma absorpcji występujące w pobliżu 650 nm i poniżej 600 nm można przypisać jonom Cr. Według wyników eksperymentalnych XPS *Gao* i in. [74] kształt linii absorpcji R w niskich temperaturach potwierdza występowanie jonu Cr^{3+} w kryształach SBN. W pobliżu 765 nm zaobserwowano różne piki pasm luminescencji zarówno dla czystego monokryształu SBN jak i domieszkowanego Cr. Położenia maksimum w widmie wzbudzenia zarejestrowanym dla kryształu SBN33:Cr pokrywają się z pasmami absorpcji, co pokazuje, że to pasmo emisji pochodzi od jonów Cr^{3+} [65]. Monokryształ SBN domieszkowany Cr i Rh wykazuje zwiększoną czułość fotorefrakcyjną w zakresie widma czerwonego z powodu dodatkowych pasm absorpcji występujących w tym zakresie widmowym [66, 67, 68]. Kryształ SBN:Ce, wykazuje krótszy czas odpowiedzi, o jeden rząd wielkości, w stosunku do monokryształu SBN:Cr [66]. Domieszka Cr wydłuża reakcję fotorefrakcyjną kryształów SBN, szczególnie w czerwonym zakresie widma. Jest to interesujące zjawisko z punktu widzenia właściwości optycznych kryształu i roli chromu, jaką odgrywa ten jon w procesie transferu ładunku. Z Rys. 2.9 widać, że wzrost koncentracji chromu w roztopie nie daje liniowej zależności współczynnika absorpcji, α , w całym zakresie zmienności koncentracji. W przybliżeniu liniowa zależność pomiędzy α i koncentracją Cr w roztopie wykazuje, że efektywny współczynnik segregacji ($K_{eff} = C_{Cr2O3 \text{ w kryształach}} / C_{Cr2O3 \text{ w roztopie}}$) zmienia się bardzo niewiele, od 50 do 7500 ppm (1ppm - ułamek molowy 10^{-6}) poziomu domieszkowania Cr_2O_3 .

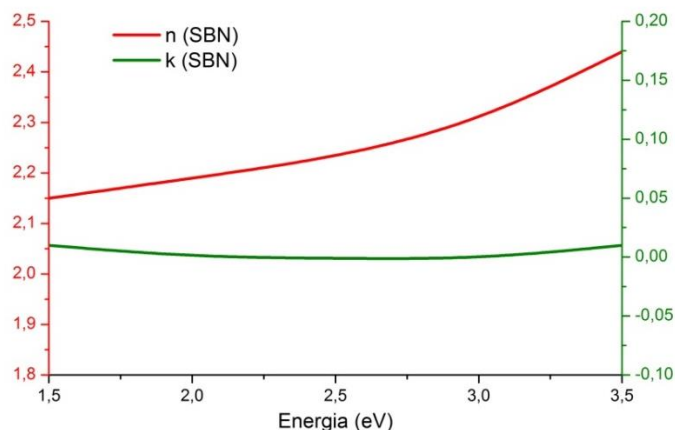


Rysunek 2.9. Współczynnik absorpcji α dla długości fali $\lambda=650$ nm w monokryształe SBN61:Cr w temperaturze pokojowej w funkcji koncentracji Cr w roztapie (za [65]).

Wyciągnięte monokryształy nie wykazują mierzalnego wpływu koncentracji na pomiary współczynnika absorpcji [65].

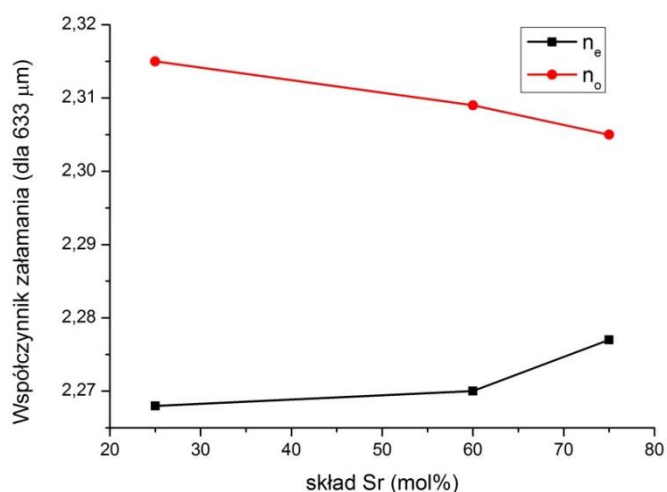
Monokryształy SBN można otrzymywać przy pomocy różnych metod. Jedną z nich jest wzrost monokrystalicznych warstw epitaksjalnych na podłożu krystalicznym.

Ze względu na właściwości anizotropowe SBN koniecznym jest, aby uzyskać odpowiednio zorientowane płytki SBN. Monokryształ $\text{Sr}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6$ domieszkowany potasem i wytworzony na podłożu Si metodą impulsowego osadzenia laserowego wykazuje doskonałe parametry optyczne dla długości fali 632 nm [69]. Dzięki temu można go zastosować jako zintegrowany falowód elektrooptyczny. Badania kryształu SBN60 wykazały, że jego współczynnik załamania światła w zakresie widzialnym wynosi około 2,15 przy bardzo małej wartości współczynnika absorpcji [70], co ilustruje Rys. 2.10.



Rysunek 2.10. Współczynnik załamania światła (n) i współczynnik absorpcji (k) warstwy monokryształu SBN60 (za [70])

Jak pokazano, anizotropia współczynnika załamania (n_o i n_e) zorientowanych cienkich warstw SBN na podłożu monokrystalicznym MgO (100) maleje wraz ze wzrostem zawartości Sr w składzie materiału. Stąd optyczne straty propagacji maleją również wraz ze wzrostem zawartości Sr. Chropowatość RMS (Root-mean Square Roughness - średnią kwadratową) jest stała niezależnie od składu materiału, ponieważ niski wskaźnik dwójłomności hamuje rozpraszanie w efekcie występowania anizotropii współczynnika załamania światła. Właściwości ferroelektryczne kryształu, zarówno polaryzacja spontaniczna jak i pole koercji monokryształu SBN oraz stałe dielektryczne wzrastają wraz ze wzrostem zawartości Sr [72].



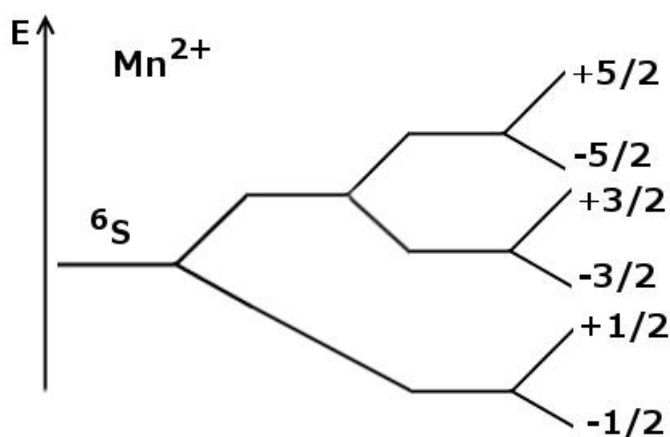
Rysunek 2.11. Współczynniki załamania promienia (n_o , n_e) warstwy monokryształu SBN (grubość - 600 nm) na podłożu MgO (100) w zależności od składu materiału (za [72])

Rysunek 2.11 prezentuje współczynniki załamania światła (n_o , n_e) monokrystalicznej warstwy SBN na podłożu MgO (100) o różnym składzie. Z rysunku wynika, że SBN jest ujemnym kryształem jednoosiowym ($n_o > n_e$). Współczynnik załamania promienia zwyczajnego, n_o , maleje, gdy spada zawartość Sr w materiale. Natomiast współczynnik załamania promienia nadzwyczajnego, n_e , wykazuje tendencję przeciwną. Współczynniki n_o oraz n_e zależą od zmiany parametrów struktury krystalicznej i od samej struktury. Natomiast na współczynniki n_o i n_e nie ma wpływu sama polaryzacja elektryczna [71]. Ponadto stwierdzono, że dwójłomność optyczna $\Delta n = (n_o - n_e)$, zmniejsza się wraz ze spadkiem zawartości Sr [72].

3. Elementy teorii EPR wybranych kompleksów paramagnetycznych

3.1. Własności EPR jonu manganu 2+

Wolny jon manganu z niesparowanym elektronem (Mn^{2+}) jest jonem Kramersowskim ze stanem podstawowym ${}^6S(3d^5)$. Własności magnetyczne tego jonu pochodzą od spinu elektronowego $S=5/2$ oraz nuklearnego $I=5/2$ (moment orbitalny $L=0$). Widmo EPR jonu Mn^{2+} jest obserwowane w całym zakresie temperatur, do temperatury pokojowej włącznie. Wartości czynnika spektroskopowego g są zazwyczaj izotropowe i bliskie $g\sim 2$ (jon Heisenbergowski), wartości rozszczepienia subtelnego (ZFS – zero-field splitting) D są rzędu 10^{-2} cm^{-1} [73]. Wartości ZFS mogą znacznie wzrosnąć, gdy występują silne oddziaływania dipolowe (dipol-dipol). Przy silnym polu krystalicznym może wystąpić anizotropia parametru g zależna od tego pola krystalicznego. W widmie EPR możliwe jest również występowanie 6 linii oddziaływania nadsubtelnego ($I=5/2$), jednakże są one tłumione przez oddziaływania dipolowe. Oddziaływania nadsubtelne Mn^{2+} są widoczne najczęściej dla izolowanych (nieoddziaływujących) jonów manganu, wartości rozszczepienia nadsubtelnego są z zakresu $A=68-99,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ [73, 74]. Rysunek 3.1. przedstawia schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego Mn^{2+} .



Rysunek 3.1 Schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego jonu Mn^{2+}

Analizę otoczenia jonu paramagnetycznego można ograniczyć do wyznaczenia parametrów ZFS czyli D i E . Jeżeli parametr D jest znacznie mniejszy od energii mikrofal dostarczanej przez spektrometr, to widmo EPR jest symetrycznie rozłożone wokół $g=2$ dla wszystkich płaszczyzn. Różnice (przesunięcie linii względem $g=2$) w położeniu

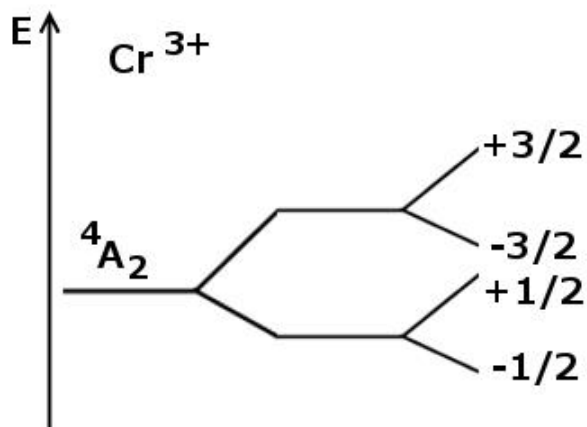
linii zależą liniowo od parametrów *ZFS*. Jeżeli stosunek parametrów $E/D=0$ to otoczenie jonu manganu jest charakteryzowane przez czystą symetrię osiową, zaś dla $E/D=1/3$ przez symetrię rombowa [75]. Parametry *ZFS* nazywamy odpowiednio osiowym parametrem deformacji *D* oraz rombowa parametrem deformacji *E*.

Widmo EPR pochodzące od jonu Mn^{2+} nie zawsze jest obserwowane w pomiarach, powodem może być obecność w materiale silniejszego paramagnetycznie jonu, np. jonu chromu.

Mangan dość często występuje na trzecim stopniu utlenienia Mn^{3+} ($S=2$), nie jest to jon Kramersowski i widmo EPR nie jest obserwowane w paśmie X. Mangan Mn^{4+} ($S=3/2$) jest obserwowany w widmie EPR, jednak sygnał od tego jonu jest słabo widoczny lub przykrywany przez magnetycznie silniejsze jony, np. Mn^{2+} lub Cr^{3+} .

3.2. Własności EPR jonu chromu 3+

Drugim paramagnetycznym jonem w badanych kryształach jest chrom – Cr^{3+} . Sygnał EPR pochodzi od stanu podstawowego 4A_2 , który charakteryzuje się spinem elektronowym $S=3/2$ oraz spinem orbitalnym $L=3$. W widmie EPR jonu Cr^{3+} można zaobserwować również rozszczepienie nadsubtelne, $I=3/2$, związane z izotopem ^{53}Cr (występowanie w przyrodzie 9,54%) [76]. Linie nadsubtelne są dość słabe i trudne do zaobserwowania, szczególnie wtedy gdy występują (nawet słabe) oddziaływania pomiędzy jonami. Stała oddziaływania nadsubtelnego (*A*) jest w granicach kilku, kilkunastu mT [77]. Wartości parametrów *ZFS* są dość małe, jednak zmienne w znacznym zakresie od 10^{-3} cm^{-1} do 1 cm^{-1} . Wartość stałej oddziaływania spin-orbita (λ_{so}) dla swobodnych jonów chromu jest równa $\sim 90 \text{ cm}^{-1}$, zredukowanie tej wartości wskazuje na oddziaływania wymienne metal-ligand. Wartości rozszczepienia Zeemanowskiego są przeważnie izotropowe, z zakresu $g \sim 1,95-2,05$ (dla monokryształów) [76, 77]. Jeżeli uwzględnić jeszcze parametry *ZFS*, to widmo EPR od jonów chromu rozciąga się na szerokość około 100 mT. Im widmo EPR jest bardziej rozszczepione tym oddziaływania pomiędzy jonami chromu są słabsze i odwrotnie [78, 79]. W literaturze naukowej widmo EPR jonów chromu jest dobrze znane i badania tego widma ograniczają się na ogół do zakresu pola 0-600 mT; w najnowszych publikacjach zakres ten przesunął się do 1200 mT, ze względu na występowanie dodatkowych (nieco słabszych ale szerokich) linii pochodzących prawdopodobnie od oddziaływań paramagnetycznego jonu chromu z jonami diamagnetycznymi. Tworzą one pary jonów niepodobnych (tzw. dissimilar ion pairs). Rysunek 3.2 przedstawia schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego jonu Cr^{3+} .



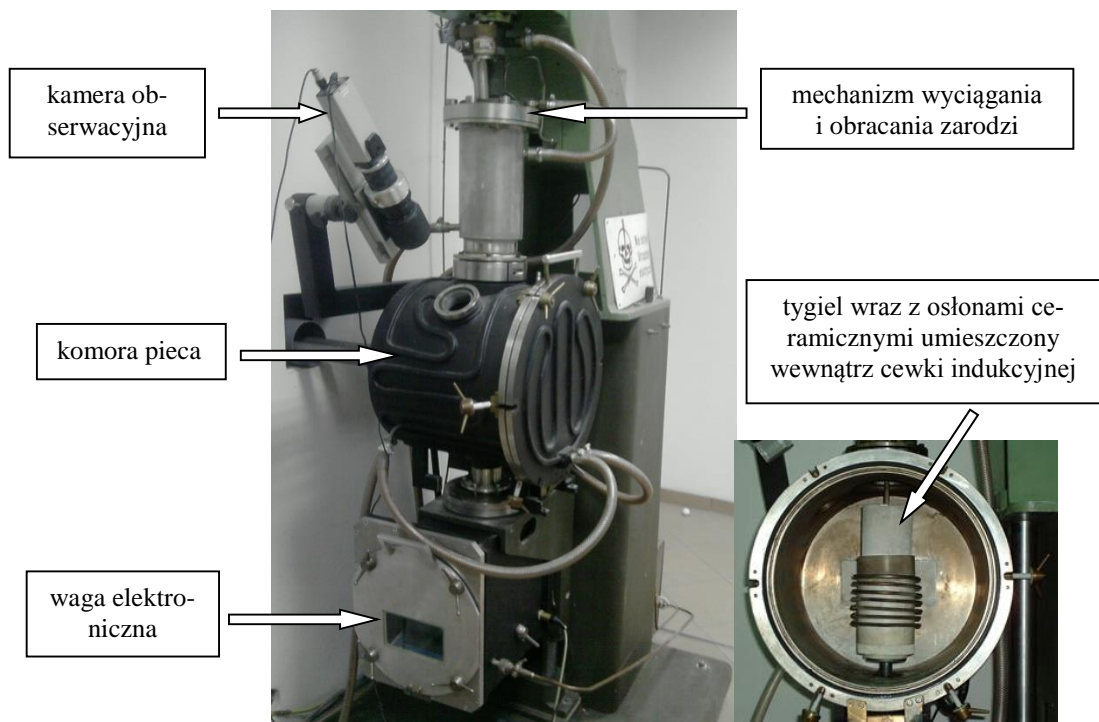
Rysunek 3.2 Schemat energetyczny rozszczepienia stanu podstawowego jonu Cr³⁺

Otrzymane przeze mnie widma EPR dla obu badanych kryształów, z uwagi na brak w obserwowanym widmie EPR linii struktury nadsubtelnej, pochodzą od izotopu ⁵²Cr (S=3/2, I=0, występowanie w przyrodzie 90,46%) [80]. Czterokrotna degeneracja stanu podstawowego jonu Cr³⁺ (3/2, ⁴F) zdejmowana jest zupełnie w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Na podstawie analizy literaturowej wiem, że jony chromu w różnych matrycach mogą dawać sygnały opisane parametrem rozszczepienia Zeemana, g, o wartościach: 5,37; 4,53; 3,82; 2,26 (izolowane) oraz 1,95-1,98 (pary, [81], [82]). Dla proszków obserwuje się również słabe linie EPR w wysokich polach (>600 mT) [83].

4. Metodyka doświadczalna

4.1. Stanowisko technologiczne do wzrostu monokryształów

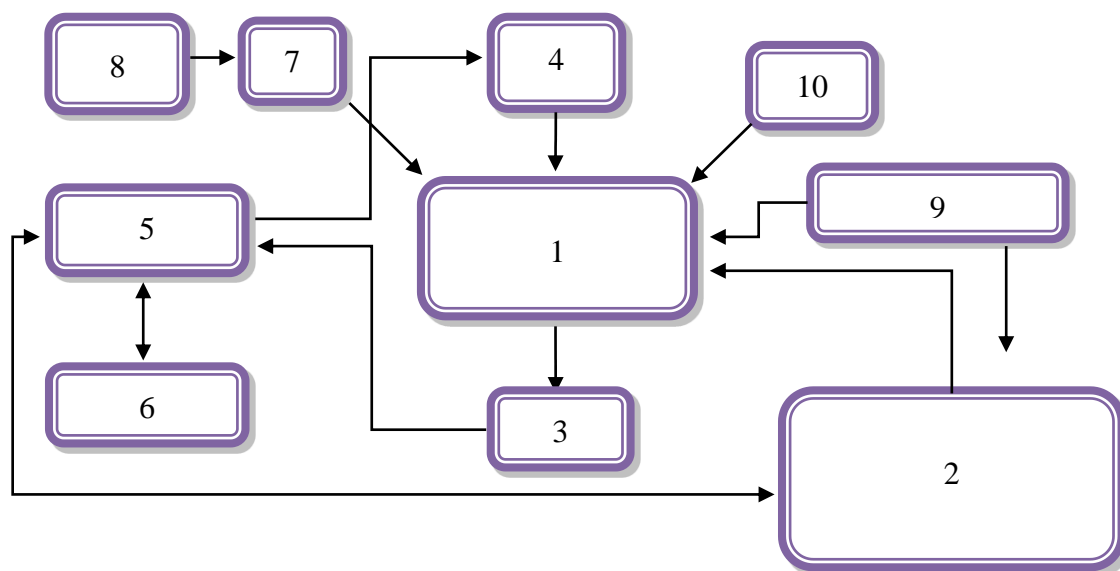
Aby móc hodować monokryształy charakteryzujące się wysoką jakością oraz czystością wymaganą na poziomie 99,9999% niezbędny jest odpowiednio dobrany sprzęt, m.in. układ grzewczy, tygiel, dogrzewacze, osłony termiczne i system kontroli, a dokładne poznanie oraz zrozumienie procesów zachodzących w tyglu w czasie wzrostu monokryształu jest niezbędne w celu określenia parametrów procesu krystalizacji. Rysunek 4.1. prezentuje krystalizator MSR4, wykorzystywany do wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego, będący w dyspozycji Instytutu Fizyki WIMiM ZUT.



Rysunek 4.1. Krystalizator wykorzystywany do wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego w Instytucie Fizyki WIMiM Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie

Schemat blokowy stanowiska do monokrysztalizacji metodą Czochralskiego, przedstawiony na rysunku 4.2, składa się z komory wzrostu, 1, wewnątrz której znajduje się układ cieplny, z generatora, 2, zasilającego układ grzewczy, z wagi elektronicznej,

3, rejestrującej ubytki wagi tygla, z mechanizmu obrotowego i wyciągania rosnącego kryształu, 4, z jednostki sterującej, 5, połączonej z komputerem, 6, z kamery, 7, podłączonej do monitora, 8, pozwalającej wzrokowo obserwować stadia wzrostu monokryształu, z układu chłodzącego komorę pieca i generator, 9, oraz z doprowadzenia gazów atmosfery ochronnej, 10.



Rysunek 4.2. Schemat blokowy stanowiska używanego do monokryształizacji krysztalu $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ oraz $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ metodą Czochralskiego

Do budowy układu grzewczego stosowanego w metodzie Czochralskiego można wykorzystywać grzanie oporowe lub grzanie indukcyjne. W przypadku grzania oporowego, inaczej zwanego grzaniem rezystancyjnym, tygiel ogrzewany jest za pomocą ciepła, powstającego podczas przepływu prądu elektrycznego przez elementy grzejne. Ten typ grzania stosuje się do otrzymywania kryształów o temperaturze topnienia poniżej 1600°C . Natomiast grzanie indukcyjne polega na nagrzewaniu tygla w skutek przepływu przez niego prądów wirowych. Tygiel umieszczony jest wewnątrz cewki zasilanej zmiennym prądem o wysokiej częstotliwości, dzięki czemu można osiągnąć wyższe temperatury od 1600°C , a ograniczeniem jest jedynie temperatura topnienia tygla [15].

Czynnikiem wpływającym na możliwość otrzymania monokryształu oraz jego jakość jest rodzaj stosowanego tygla (zimne, gorące, lewitacyjne), a także materiał z jakiego jest on wykonany oraz czy występuje reakcja z materiałem wsadowym. Surowiec z jakiego jest wykonany tygiel nie może reagować z roztopem ani z osłoną gazów, w której proces jest prowadzony. Dlatego też przy doborze tygla bierze się pod uwagę

temperaturę topnienia materiału wsadowego i materiału z jakiego tygiel jest wykonany. Temperatura topnienia materiału tygla musi być znacznie wyższa niż temperatura topnienia wsadu. Do krystalizacji materiałów tlenkowych najczęściej stosuje się tygle platynowe (temp. topnienia 1770°C) i irydowe (temp. topnienia 2446°C), natomiast do krystalizacji metali – tygle grafitowe (temp. topnienia 3652°C) [84, 85, 86]. Wiele trudności związanych z topieniem materiału udaje się również ominąć poprzez zastosowanie tygla lewitacyjnego.

W celu utrzymania stałego gradientu temperatury na granicy fazowej ciec-ciało stałe w tyglu, stosuje się ceramiczne osłony stanowiące barierę termiczną, których zadanie polega na zmniejszeniu ilości odprowadzanego ciepła na zewnątrz tygla. Stosowanie ich przyczynia się również do zmniejszenia tzw. resztkowych naprężeń termicznych w kryształach, w efekcie których, po oderwaniu kryształu, kryształ może pękać. W przeprowadzonych procesach wzrostu kryształu, jako osłony termiczne stosowane były tworzywa porcelano podobne, takie jak tlenek glinu (aluminium) Al_2O_3 (w formie walca) i tlenek cyrkonu ZrO_2 (w postaci zasyпки). Tlenek glinu charakteryzuje się dużą twardością i mechaniczną wytrzymałością, a także doskonałą stabilnością termiczną w wysokich temperaturach. Idealnie nadaje się do krystalizacji materiałów poniżej 1800°C (temperatura topnienia Al_2O_3 to 2046°C). Natomiast ZrO_2 charakteryzuje niską przewodność cieplną i wysoka wytrzymałość (temperatura topnienia to 2700°C). Przy doborze osłon (czy tygla) trzeba wziąć pod uwagę również fakt, że temperatury topnienia materiałów z jakich są one wykonane, muszą być o ok 300°C wyższe niż temperatura topnienia materiału wsadowego, gdyż temperatura ścianek tygla podczas procesu wzrostu może być od 250°C do 300°C wyższa [87].

Podczas procesu wzrostu kryształu, oprócz zniwelowania strat ciepła w roztopie poprzez zastosowanie osłon termicznych, należy mieć na uwadze również duże pionowe gradienty temperatury występujące nad powierzchnią roztopu. W celu zmniejszenia pionowych gradientów temperatury stosuje się dogrzewacze (aktywne, pasywne), które umieszcza się nad tygłem. W dogrzewaczu aktywnym (podobnie jak w tyglu), przy grzaniu indukcyjnym, wzbudzone są prądy wirowe, dzięki którym przestrzeń nad stopionym materiałem również podgrzewa się. Natomiast dogrzewacz pasywny (dzięki przecięciu wykonanemu wzdłuż dogrzewacza nie wzbudzają się w nim prądy wirowe), będąc dobrym przewodnikiem ciepła, równie skutecznie zmniejsza gradient temperatury nad roztopem [88].

Kolejnym ważnym elementem stanowiska do wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego jest zautomatyzowany system kontroli, który pozwala w sprawny spo-

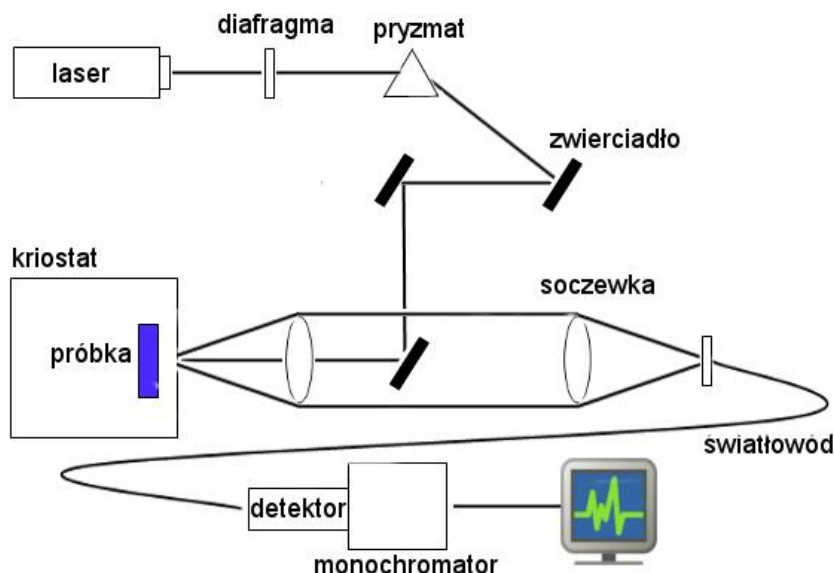
sób nadzorować przebieg procesu krystalizacji. Pomiarom wyjściowym wykonywanym podczas wzrostu monokryształu jest pomiar wagi wyciąganego kryształu lub materiału znajdującego się w tyglu. Na podstawie tych danych, które przekazywane są do komputera, system kontroli steruje mocą generatora, co pozwala utrzymać stałą średnicę wyciąganego kryształu. Parametry, które są regulowane podczas procesu monokryształizacji to prędkość obrotowa zarodki i prędkość wyciągania wrzeciona. Wszystkie te parametry razem ściśle decydują o jakości otrzymywanego monokryształu [89].

4.2. Badania strukturalne

Struktura kryształu zmienia się pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak: temperatura, ciśnienie oraz inne parametry termodynamiczne. Najczęściej prowadzone są badania zmiany struktury kryształów wywołane zmianami temperatury. Na podstawie pomiarów strukturalnych kryształów określa się strukturę fazy ferroelektrycznej (nazywanej niskotemperaturową) oraz fazy paraelektrycznej (wysokotemperaturowej). Analiza fazowa i udokładnienie struktury krystalicznej monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ oraz $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ otrzymanych metodą Czochralskiego zostały przeprowadzone metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej z wykorzystaniem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ filtrowanego przez Ni, przy pomocy dyfraktometru Siemens D5000 w Instytucie Polskiej Akademii Nauk w Warszawie. Obrazy dyfrakcji proszkowej analizowane były metodą udokładniania struktury Rietvelda z wykorzystaniem programu DBWS-9807.

4.3. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów optycznych

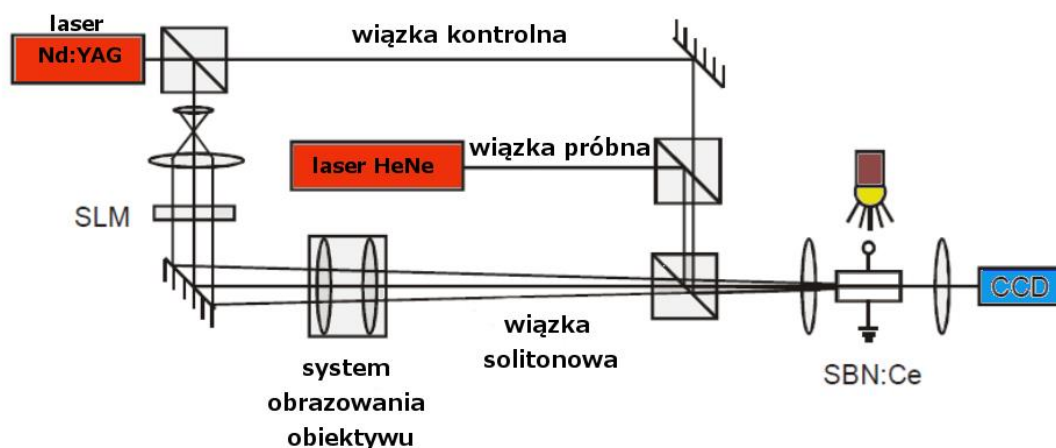
Zbadanie emisji promieniowania elektromagnetycznego przez atomy lub cząsteczki powracające do stanu podstawowego z elektronowego stanu wzbudzonego było możliwe dzięki zastosowaniu układu do pomiaru widm fotoluminescencji przedstawionego na rysunku 4.3. Układ składa się on z monochromatycznego źródła światła (laser), z układu optycznego (system zwierciadeł i soczewek), którego zadaniem jest dostarczenie i zebranie promieniowania wyemitowanego przez próbkę, spektrometru analizującego światło emitowane przez próbkę, detektora oraz układu rejestrującego (komputer).



Rysunek 4.3. Schemat układu stosowanego do pomiaru widm fotoluminescencji

W celu pomiaru czasu zaniku fotoluminescencji powyższy układ został zmodyfikowany. Bezpośrednio za pryzmatem umieszczono modulator akustooptyczny (chopper), a jako układ rejestrujący zastosowano analizator widma.

Rysunek 4.4 przedstawia zestaw pomiarowy do generacji i prowadzenia solitonów z wykorzystaniem monokryształu SBN domieszkowanego cerem (Ce).



Rysunek 4.4. Zestaw pomiarowy do generacji i prowadzenia solitonów przestrzennych

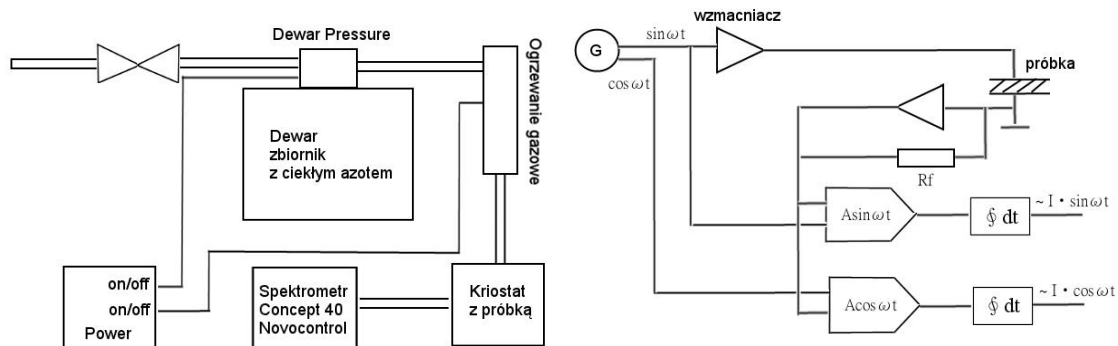
Do pomiarów optycznych kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ użyto wypolerowanych płytek kryształów o grubości $1050 \mu\text{m}$, które zostały pocięte w kierunku prostopadłym do kierunku wzrostu kryształów. Absorbencję kryształów zmierzono przy użyciu spektrometru Cary 5000 z rozdzielczością $0,25 \text{ nm}$ w zakresie fal o długości $\lambda=200\text{-}3200 \text{ nm}$. Do pomiaru fotoluminescencji użyto spektrometru Solar CM 2203 z rozdziel-

czością 1 nm w zakresie fal o długościach $\lambda=350-820$ nm, przy wzbudzeniu światłem o długości fali 230 nm, 280 nm i 415 nm. Pomiar widm wzbudzenia zostały przeprowadzone w zakresie widmowym 220-600 nm (przy długości fali 230, 280, 415 i 597 nm) dla emisji na długości fali $\lambda_{em} = 695$ nm. Wykonując pomiary fotoluminescencji przy użyciu lasera, wiązka promieniowania przechodziła przez pryzmat ustawiony bezpośrednio za lustrem (diafragma), przez co możliwe było wyselekcjonowanie odpowiedniej długości fali. Poprzez układ zwierciadeł wiązka światła kierowana była na próbkę i skupiana na niej za pomocą soczewki kwarcowej. Sygnał z próbki zbierany był przez układ soczewek i doprowadzony światłowodem do monochromatora. Jako detektor stosowana była kamera CCD. Próbki umieszczone były w kriostacie chłodzonym helem, co umożliwiło zmianę temperatury próbki w zakresie temperatur od 10 K do 300 K.

Z jednorodnych optycznie obszarów kryształów SBN52 i SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb wycięto próbki o wymiarach 6,6x7,5x1,75 i 10,5x5,3x1 mm, dla których wykonano pomiary optyczne. Wykorzystując spektrofotometr LAMBDA-9 firmy PERKIN-ELMER przeprowadzono badania transmisji próbek w zakresie widmowym 190-3200 nm, natomiast w zakresie 1,4 μm do 25 μm podobne badania przeprowadzono z wykorzystaniem fourierowskiego spektrofotometru FTIR 1725 firmy PERKIN-ELMER. Dla kryształów SBN33:Cr zmierzono również fotoluminescencję wykorzystując spektrofotometr SS-900 Edinburgh Inc.

4.4. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów dielektrycznych

Metoda stosowana w pomiarach właściwości dielektrycznych materiałów polega na skonstruowaniu kondensatora z badanego materiału i badaniu jego impedancji w funkcji częstotliwości, temperatury, ciśnienia czy też natężenia pola elektrycznego. Do wykonania pomiarów dielektrycznych użyto dwóch różnych urządzeń pomiarowych. Schemat układu wykorzystującego spektrometr Concept 40 prezentuje rysunek 4.5.



Rysunek 4.5. Schemat blokowy układu stosowanego do pomiaru właściwości dielektrycznych

Jednym z wykorzystanych spektrometrów dielektrycznych był spektrometr typu Concept 40 produkcji firmy Novocontrol. Spektrometr pozwala zautomatyzować pomiar właściwości dielektrycznych z rozdzielczością 0,1 K. Elektryczne napięcie pomiarowe jest regulowane w zakresie od 0,01 mV do 3 mV. Badania dielektryczne prowadzono na wyżej opisanym analizatorze w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz i w zakresie temperatur: -160°C do 160°C . Konstrukcja kriostatu wymusiła pomiary w atmosferze azotu, do którego przechowywania wykorzystany został zbiornik, Dewar. Pomiary prowadzono na płasko-równoległych próbkach o grubości 1 mm, napylnych obustronnie warstwą złota o grubości 100 Å. Orientacja badanych płytek: LNG028 i LNG028:Cr (0,03 mol%) - płaszczyzna (100); LNG028:Cr, Mn (0,1 mol% Cr, 0,1 mol% Mn) (100) (15x15 mm), (010) (25x15 i 10x10 mm) i (001) (12x16 mm).

Drugim z wykorzystanych urządzeń pomiarowych do wyznaczenia zależności przenikalności dielektrycznej od temperatury i częstotliwości był miernik HP 4284A LCR cechujący się dokładnością pomiaru temperatury 0,2 K. Zarejestrowane wartości: część rzeczywista przenikalności dielektrycznej (ϵ'), urojona część przenikalności dielektrycznej (ϵ'') oraz tangens kąta strat ($\text{tg}\delta$), mierzono w szerokim zakresie zmian temperatury (podczas ogrzewania i chłodzenia próbki). Pomiary dielektryczne przeprowadzono również na próbkach napylnych warstwami srebra po obu stronach, stanowiącymi elektrody. Pętle histerezy dielektrycznej (zależność D-E) rejestrowano przy użyciu zmodyfikowanego mostka Sawyer-Towera przykładając sinusoidalnie zmienne pole elektryczne o częstości 50 Hz. Do rejestracji prądów przepolaryzowania zastosowano metodę Merza [90]. Do kryształu przyłożono prostokątne impulsy napięcia (dwa dodatnie impulsy a następnie dwa ujemne), które zmieniają kierunek polaryzacji spontanicznej. Prąd przesunięcia w kryształach powoduje przepływ rzeczywistego prądu przez opór R, włączony szeregowo do obwodu próbki. Krzywe prądowe reje-

strowano w funkcji czasu na oscyloskopie cyfrowym. Aby określić zmiany polaryzacji w czasie $P(t)$, krzywe prądowe $i(t)$ zostały scałkowane. Pomiar dielektryczny mogą być postrzegane jako standardowe techniki pozwalające na szybką charakterystykę ferroelektrycznych właściwości krysztalów.

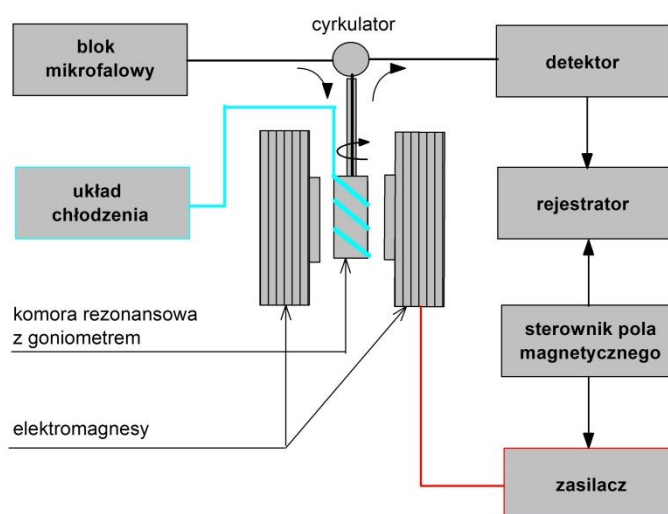
4.5. Układy pomiarowe i metody badawcze pomiarów magnetycznych (EPR)

Pomiary EPR wykonano w Instytucie Fizyki WIMiM ZUT przy pomocy spektrometru X-band Brüker ELEXSYS E500 CW, pracującego na częstotliwości 9,46 GHz z modulacją pola magnetycznego 100 kHz przy mocy mikrofal 0,63 mW.

Każdy z badanych monokrysztalów, o rozmiarach $a=b=c\sim 3\text{mm}$ (wielkość boku sześcienu nie przekraczała 3 mm) zamocowano na rurce kwarcowej o średnicy 4 mm. Rurkę z kryształem umieszczono w goniometrze. Rejestrowano pierwszą pochodną mocy pochłaniania w funkcji wartości indukcji magnetycznej, temperatury oraz kąta. Zależność temperaturową widm EPR badano przy pomocy kriostatu: Oxford Instruments ESP helium-flow cryostat, w zakresie temperatury 3–300 K. Zależności kątowe mierzone w niskich temperaturach ($T = 10\text{--}30\text{ K}$) w zakresie 0–180 stopni, z krokiem zależnym od wartości zmian anizotropii ($\theta = 2; 4; 5; 10^\circ$) dla trzech płaszczyzn (001) (oś c), (100) (oś a), (010) (oś b). Badania kątowe oraz temperaturowe zostały wykonane dla dwóch tych samych monokrysztalów wyciętych z innych fragmentów próbki.

Parametry Hamiltonianu symulowano za pomocą programów komputerowych EPR-NMR [91] oraz Origin [92,93].

Stanowisko pomiarowe przedstawiono na schemacie blokowym:



Rysunek 4.6. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego EPR w IF ZUT

W bloku mikrofalowym ustawia się częstotliwość, moc sygnału i generuje promieniowanie mikrofalowe. W bloku mikrofalowym znajduje się również układ odpowiadający za stabilizację częstotliwości. Generowane mikrofałe są kierowane poprzez cyrkulator do komory rezonansowej, gdzie znajduje się badana próbka. Sygnał odbity w rezonatorze trafia przez cyrkulator do detektora. Cyrkulator zapewnia izolację dwóch sygnałów – przychodzącego i wychodzącego z rezonatora. Rezonator znajduje się między nabiegunnikami elektromagnesu, zasilanego stabilizowanym zasilaczem. Do komory podłączony jest układ chłodzenia (helowy lub azotowy) umożliwiający badania sygnału EPR w funkcji temperatury. Próbka zamocowana jest w goniometrze i umożliwia zapis położenia linii rezonansowej w funkcji kąta $B_0(\varphi)$. Za detektorem znajduje się rejestrator, zapisujący zmiany wartości mocy mikrofałi jako funkcję indukcji magnetycznej, zmieniającej się w czasie, $B(t)$. W najnowszych spektrometrach EPR, wraz układem pomiarowym, dołączony jest komputer z odpowiednim oprogramowaniem sterującym pracą spektrometru, zapisującym wyniki w postaci plików, a także analizującym otrzymane widma.

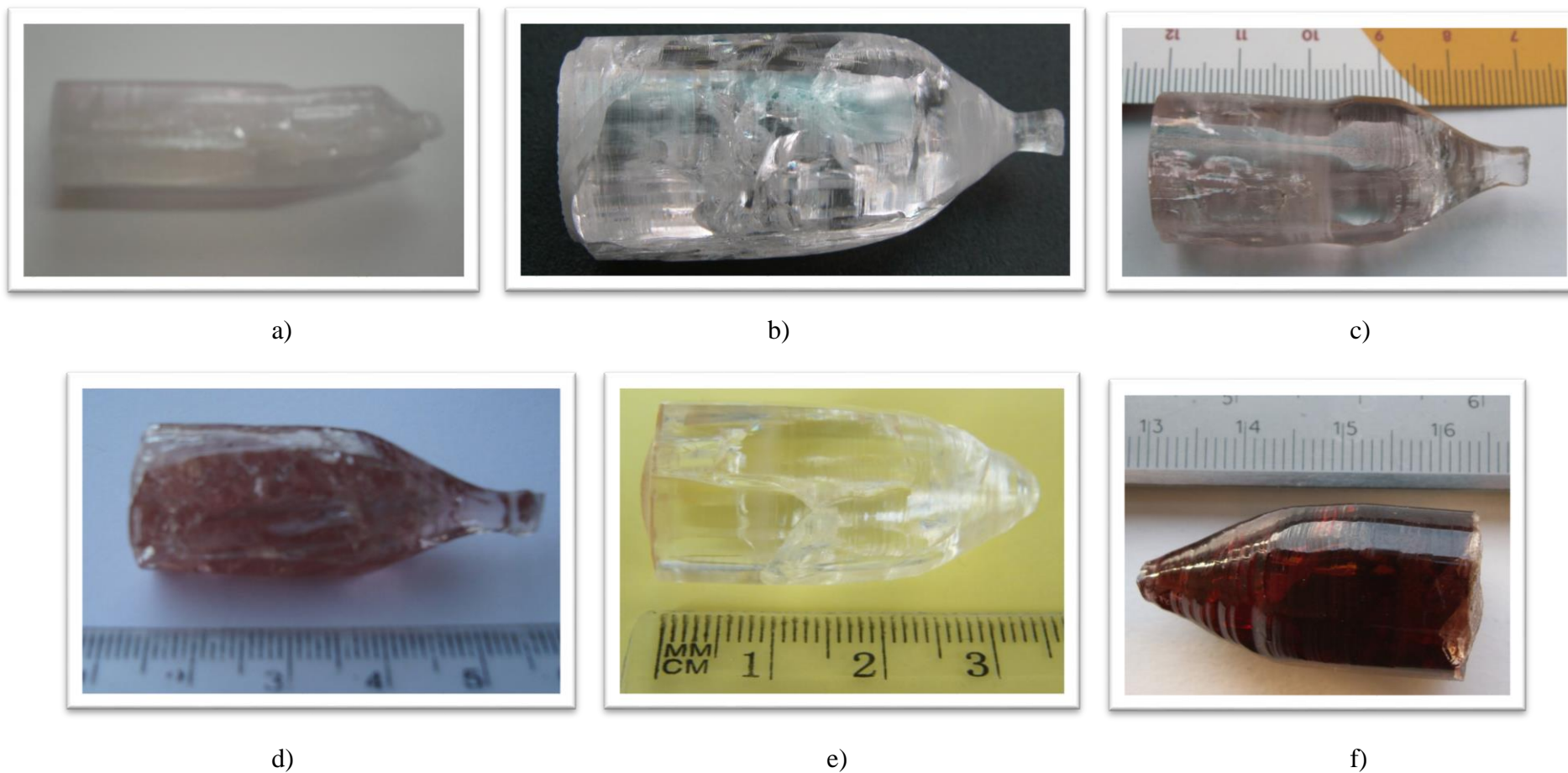
5. Otrzymywanie monokryształów

5.1. Wzrost kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Temperatura topienia kryształów LNG ($\sim 1180^\circ\text{C}$) jest dużo mniejsza od temperatury topnienia tygla platynowego, gęstość $3,88 \text{ g/cm}^3$. Tak więc kryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ o składach $x=0,25$ i $x=0,28$, czyste i domieszkowane Cr lub/i Mn były wyciągane metodą Czochralskiego w tyglu platynowym podgrzewanym indukcyjnie, w powietrzu. Jako materiały wyjściowe zastosowano mieszaninę proszków: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , GeO_2 i Cr_2O_3 lub MnO o czystości 99,99%. Przed ważeniem wygrzewano je w 300°C przez 4 godziny w celu wysuszenia. Następnie były formowane w pastylki i syntezowane w temperaturze 1600°C przez 8 godzin. Tak przygotowane materiały umieszczano w tyglu, a następnie natapiano. Dodatkowo doważano chrom i mangan, aby w kryształach uzyskać ich koncentrację 0,03 % i 0,1 %. Podane ilości domieszki wyrażone w % atomowych oznaczają procentową zawartość atomów domieszki w stosunku do ilości wszystkich atomów w kryształach. Chrom podstawiano w miejsce zajmowane w sieci kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ przez german. Pierwszy kryształ wyciągnięto stosując jako zarodek drut platynowy. Kolejne kryształy wyciągane były na zorientowanym zarodku. Zarodek orientowano w kierunku $\langle 010 \rangle$. Przeprowadzono kilka procesów wzrostu, dobierając w kolejnych procesach parametry wzrostu (gradient na granicy faz ciec-ciało stałe, kształt frontu krystalizacji, kąt stożka wzrostu, obroty tygla, prędkość wyciągania) pozwalające otrzymać kryształ lepszej jakości. W końcowym procesie wzrostu przyjęto szybkość wyciągania $0,75 \text{ mm/h}$, a obroty ok. 5 obr/min . Otrzymano kryształy o wymiarach: średnica do 20 mm , długość $\sim 50 \text{ mm}$. Kryształy były przezroczyste i prawie bezbarwne (tylko kryształy o koncentracji $0,1 \text{ mol\% Cr}$ miały jasnobrązowy kolor) ze skłonnością do pęknięcia równoległe do płaszczyzny łupliwości (010) . Materiały wyjściowe do wytworzenia monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ metodą Czochralskiego, same monokryształy, a także niektóre parametry procesu ich krystalizacji, zostały przedstawione w tabeli 5.1 i na rysunku 5.1.

Wyciągnięte monokryształy	$\text{Li}_{1,75}\text{Na}_{0,25}\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$	$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr (0,03 mol%)	$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr (0,1 mol%)	$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Mn (0,1 mol%)	$\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Mn (0,1 mol%) Cr (0,1 mol%)
naważka	GeO ₂ : 279,9449 g Na ₂ O : 5,181722 g Li ₂ O : 17,48758 g	GeO ₂ : 39,90697 g Na ₂ O : 0,82779 g Li ₂ O : 2,45154 g	GeO ₂ : 39,90697 g Na ₂ O : 0,82779 g Li ₂ O : 2,45154 g Cr ₂ O ₃ : 0,00870 g	GeO ₂ : 40,62942 g Na ₂ O : 1,44221 g Li ₂ O : 6,17635 g Cr ₂ O ₃ : 0,02955 g	GeO ₂ : 18,29145 g Na ₂ O : 0,65824 g Li ₂ O : 2,81896 g MnO : 0,18366 g	GeO ₂ : 36,729108 g Na ₂ O : 0,768189 g Li ₂ O : 2,275042 g Cr ₂ O ₃ : 0,202541 g MnO : 0,025121 g
waga naważki	302,6142 g	43,1863 g	43,195 g	42,10118 g	21,95231 g	40 g
objętość [V]	V: 77,31538 cm ³	-	-	-	-	-
gęstość [d]	d: 3,914023 g/cm ³	-	-	-	-	-
szybkość wyciągania	0,85 mm/h	0,74 mm/h	0,7 mm/h	0,63 mm/h	0,52 mm/h	0,54 mm/h
obroty	10,1 l/min	6,3 l/min	6,0 l/min	6,0 l/min	6,1 l/min	6,2 l/min

Tabela 5.1. Zestawienie wyciągniętych monokryształów metodą Czochralskiego z rodziny roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

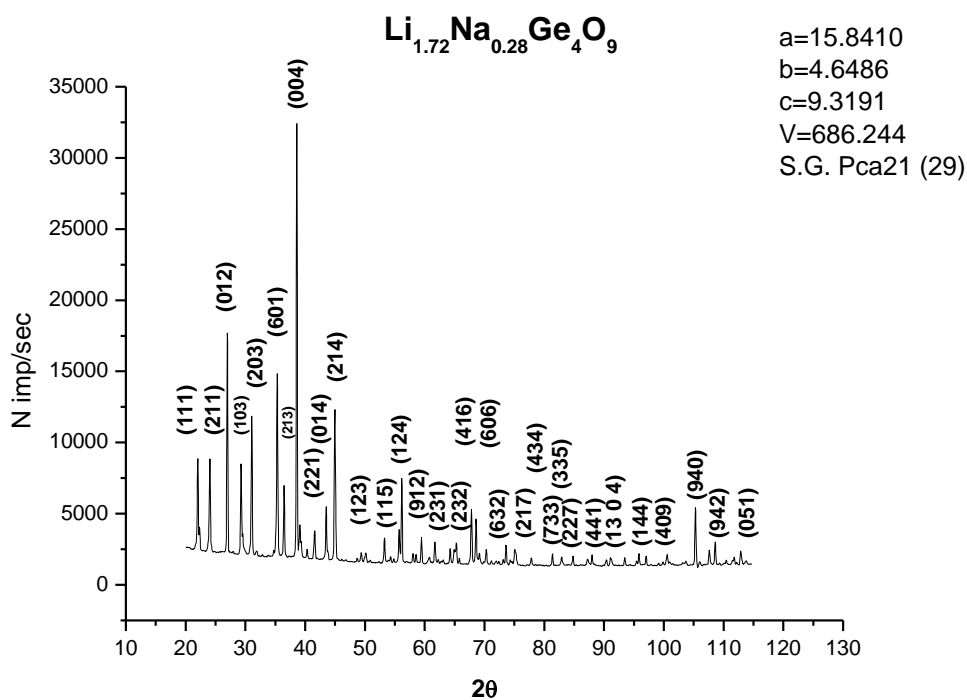


Rysunek 5.1. Kryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ wyciągnięte metodą Czochralskiego: a) $\text{Li}_{1,75}\text{Na}_{0,25}\text{Ge}_4\text{O}_9$, b) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$, c) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,03 mol%), d) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), e) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), f) $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) Cr (0,1 mol%)

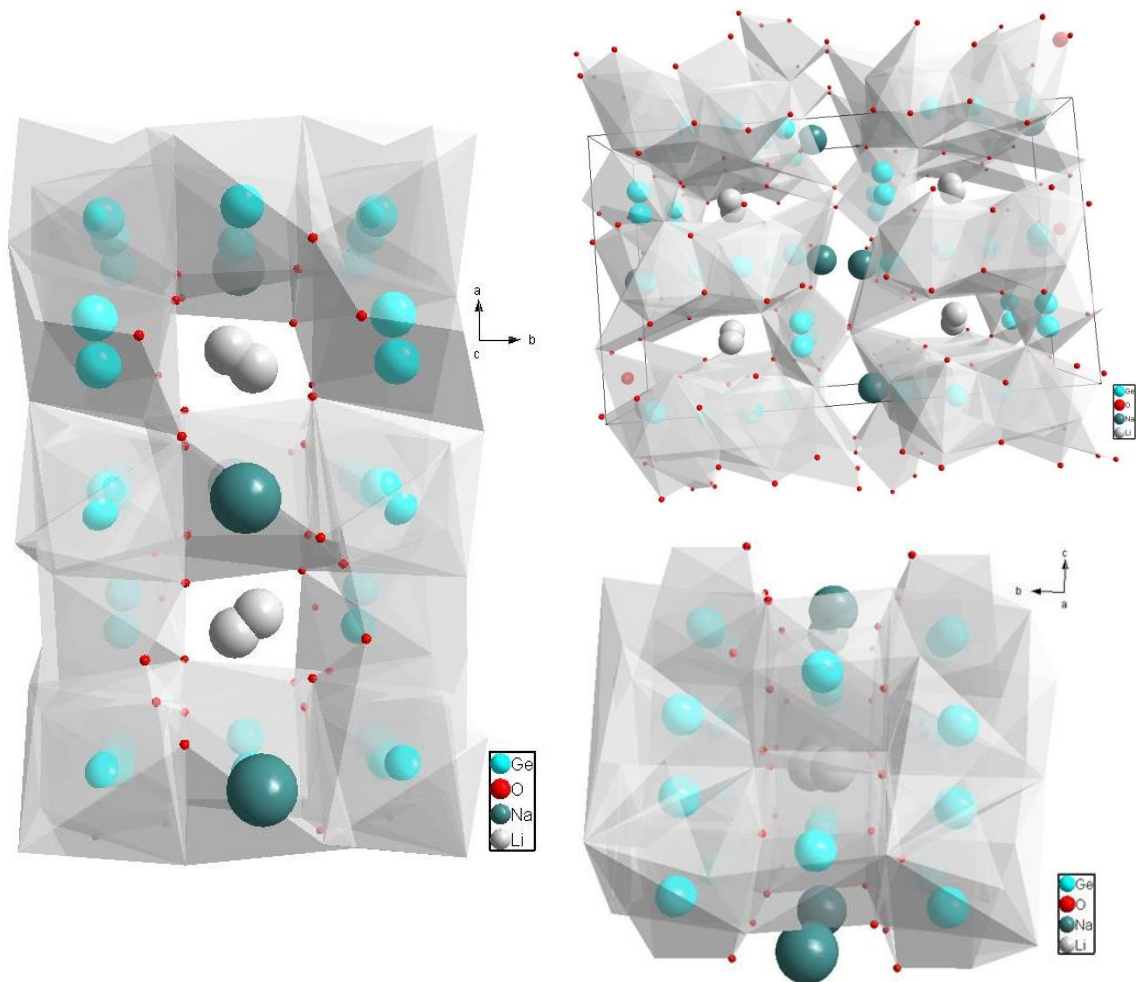
5.2. Badania strukturalne kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Dane do badań strukturalnych zostały zebrane w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ z krokiem $0,02^\circ$ i czasem uśredniania 10 s/krok. Z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej i danych literaturowych oszacowano, że wraz ze spadkiem wartości parametru składu, x , wielkość parametrów komórki elementarnej także maleje. Pomiarów stałych sieci przeprowadzono na próbkach wyciętych z góry (od strony zarodka) i ze spodu kryształu (przy granicy fazowej roztop-monokryształ). Świadczą one o spadku objętości komórki elementarnej kryształu wzdłuż kierunku wzrostu kryształu.

Z badań rentgenowskich czystego kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ przeprowadzonych w temperaturze pokojowej wynika, że kryształ posiada strukturę krystalograficzną rombową $D_{2h}^{8}-Pcca$ o parametrach sieci $a = 9,3191 \text{ \AA}$, $b = 4,6486 \text{ \AA}$ i $c = 15,8410 \text{ \AA}$, $V = 686,244 \text{ \AA}^3$, a komórka elementarna zawiera 4 atomy ($Z=4$). Widmo dyfrakcji rentgenowskiej i struktura kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ została zaprezentowana na rysunku 5.2 i 5.3. Domieszkowanie nie zmienia w sposób zauważalny stałych sieci kryształu.



Rysunek 5.2. Proszkowe widmo dyfrakcyjne monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$



Rysunek 5.3. Struktura krystaliczna kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ określona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, z wykorzystaniem programu Diamond 3

5.3. Wzrost kryształów $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ topi się kongruentnie w temperaturze około 1492°C , gęstość $4,40\text{ g/cm}^3$. Monokryształy o parametrze składu $x=0,52$; $0,33$ i $0,58$: SBN52, SBN33:Cr oraz SBN58:Cr:Yb otrzymane zostały w IF ZUT metodą Czochralskiego przy pomocy krystalizatora MSR4. Badałam również monokryształy SBN61 domieszkowane Cr, Ni oraz Ce otrzymane metodą Stiepanowa w Instytucie Fizyki im. A.M. Prokhorova w Moskwie. Do wzrostu kryształów wykorzystano tygiel irydowy o średnicy 40 mm. Jako materiały wyjściowe użyto tlenki SrCO_3 , BaCO_3 , Nb_2O_5 o czystości 4N i 5N. Czyste monokryształy SBN52 otrzymywane były z mieszaniny wyjściowej o wadze 178 g i gęstości $4,4\text{ g/cm}^3$: Nb_2O_5 – 120,0078 g, SrCO_3 – 33,32595 g, BaCO_3 – 44,54977 g. Domieszki dodawano do materiału w tyglu w postaci pierwiastkowej, w ilości 0,02 % ułamka molowego. Przed ważeniem tlenki te podgrzewano przez 4 godziny

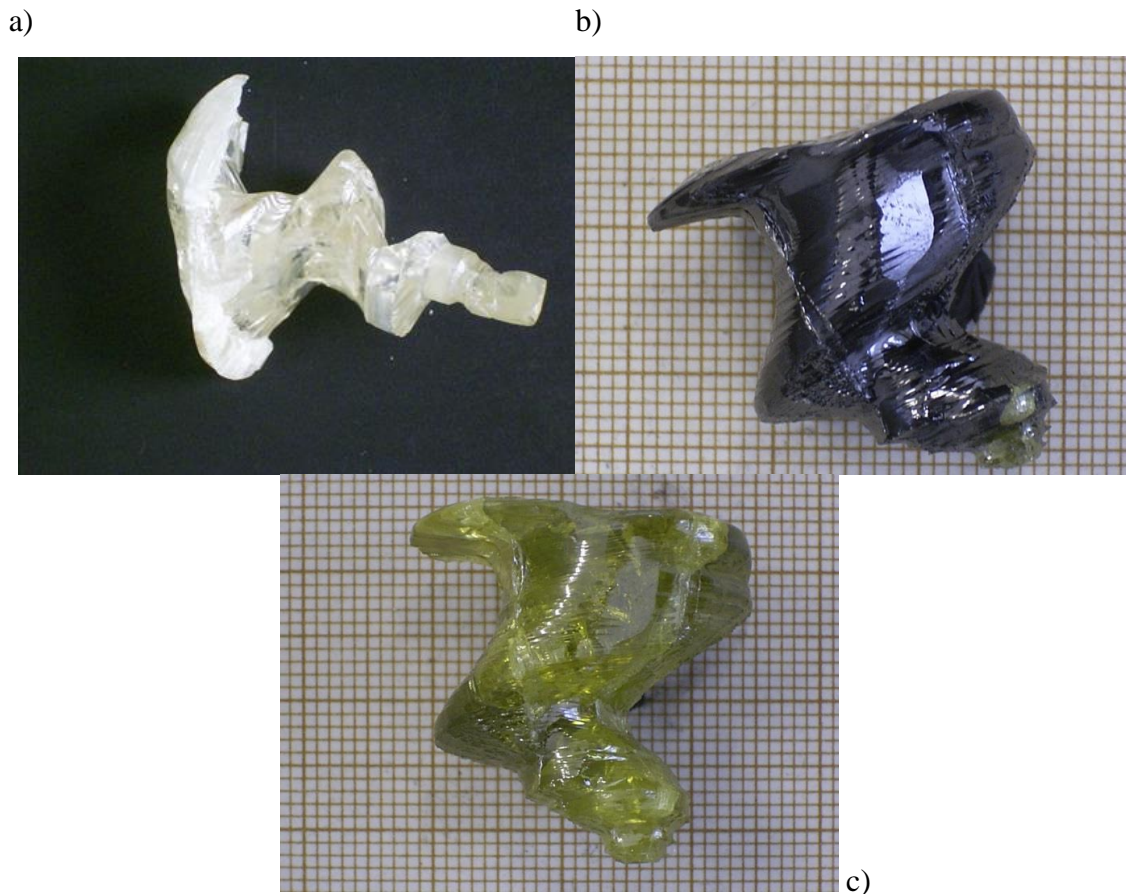
w temperaturze 1000°C. Jako skład wyjściowy zastosowano mieszaninę stechiometryczną tlenków, nie przeprowadzając wcześniej ich syntezy. Prędkość wzrostu ustalono jako 1,5 mm/h, zaś prędkość obrotową tygła 20 obr/min. Dla zapewnienia inercyjnej atmosfery w przestrzeni nad tygłem zastosowano czysty azot; ciśnienie parcjale tlenu mierzono w gazie opuszczającym komorę grzejącą utrzymując jego wartość poniżej 500 ppm.

Wyciągnięte monokryształy	$Sr_{0,52}Ba_{0,48}Nb_2O_6$ czysty SBN52	$Sr_{0,33}Ba_{0,67}Nb_2O_6$: Cr (0,02 mol%)	$Sr_{0,58}Ba_{0,42}Nb_2O_6$: Cr (0,02 mol%) Yb (0,5 mol%)
naważka	SrCO ₃ : 72,682768 g Nb ₂ O ₅ : 131,31641 g	doważka SrCO ₃ : 72,678688 g Nb ₂ O ₅ : 131,31641 g Cr ₂ O ₃ : 0,00408 g	doważka SrCO ₃ : 14,68912 g Nb ₂ O ₅ : 26,5809 g Yb ₂ O ₃ : 0,09852 g Cr ₂ O ₃
waga naważki	204 g	175 g	200 g
objętość [V]	-	-	-
gęstość [g/cm ³]	4,6	4,4	4,4
szybkość wyciągania	1,5 mm/h	2,46 mm/h	0,54 mm/h
obroty	20 l/min	10 l/min	6,2 l/min

Tabela 5.2. Zestawienie wyciągniętych monokryształów metodą Czochralskiego z rodziny roztworów stałych $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$: a) SBN52, b) SBN33:Cr, c) SBN58:Cr, Yb

Podczas wzrostu kryształu SBN obserwowano segregację zawartości Sr względem Ba. Z uwagi na redukcyjną atmosferę obecną w komorze krystalizacyjnej podczas wzrostu kryształów (ciemny kryształ), zastosowano ich wygrzewanie w piecu z dostępem tlenu. Temperatura wygrzewania wynosiła 1200°C, czas 3 godziny. Po tym procesie czyste monokryształy SBN były bezbarwne, zaś domieszkowane Cr oraz Cr, Yb - jasno zielone.

Materiały wyjściowe do wytworzenia monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ metodą Czochralskiego, same monokryształy, a także niektóre parametry procesu ich krystalizacji, zostały przedstawione w tabeli 5.2 i na rysunku 5.4.



Rysunek 5.4. Monokryształy SBN a) SBN52, b) SBN58:Cr, Yb tuż po procesie wzrostu, c) SBN58:Cr, Yb po wygrzaniu w temperaturze 1200°C przez 3 godziny

5.4. Badania strukturalne kryształów $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

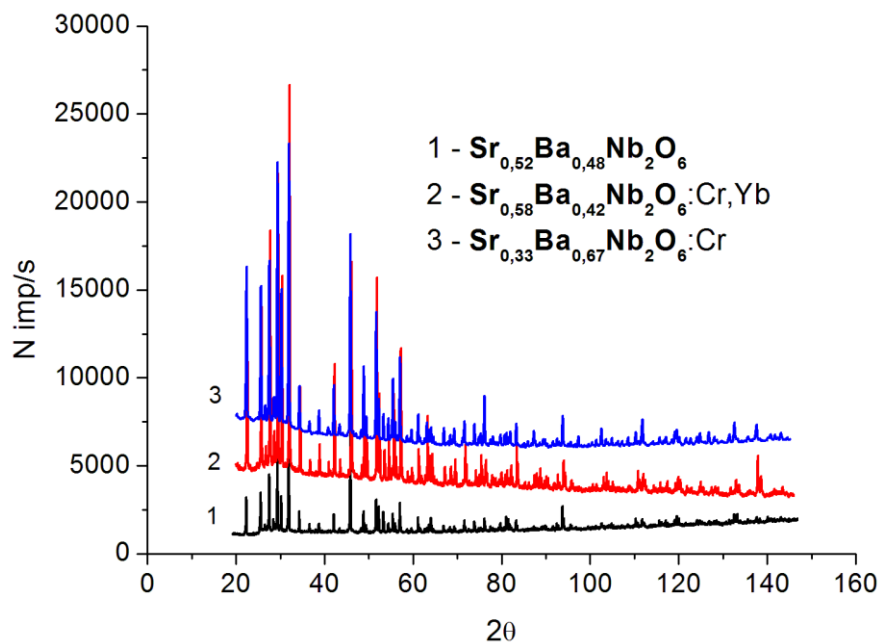
Dane do badań strukturalnych zostały zebrane w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 146^\circ$ z krokiem $0,02^\circ$ i czasem uśredniania 10 s/krok. Widmo dyfrakcji rentgenowskiej i struktura kryształu $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ została zaprezentowana na rysunku 5.5 i 5.6. Na podstawie metody Rietvelda określono stałe sieci i objętość komórki elementarnej dla poszczególnych kryształów. Stałe sieci i objętości komórek elementarnych wynosiły:

Dla kryształu SBN52: $a=12,462678$ (0,000465) Å, $c=3,935047$ (0,000187) Å, $V=611,18$ Å³, zgodnie z $a=12,4652$ Å, $c=3,9521$ Å, $V= 614,08$ Å³ [94].

Dla kryształu SBN33:Cr: $a=12,482641$ (0,000632) Å, $c=3,981882$ (0,000443) Å, $V=620,44$ Å³, $Z=5$, zgodnie z wcześniej publikowanymi: $a= 12,496(3)$ Å, $c=3,973(5)$ Å, $V= 620,38$ Å³ [95].

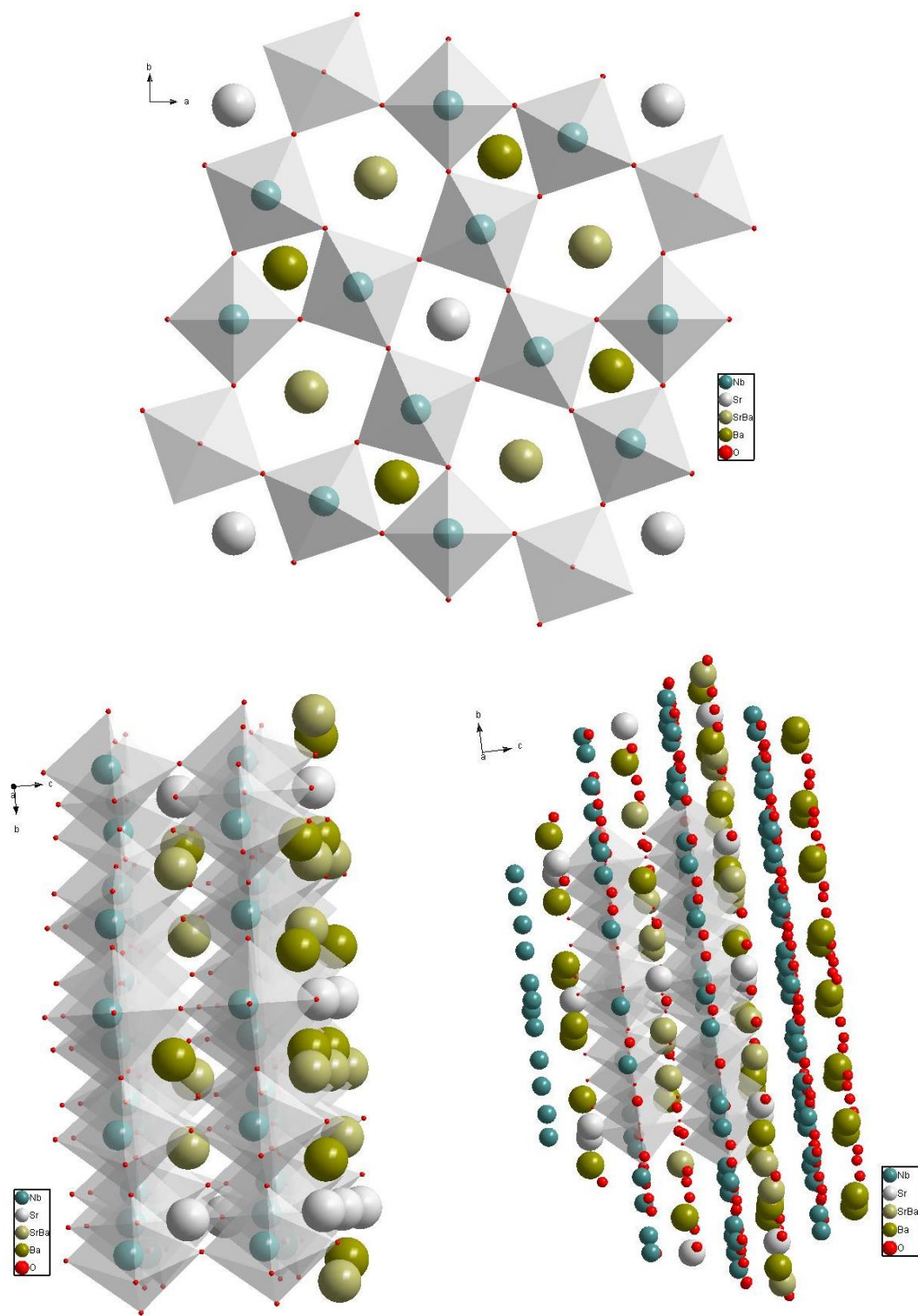
Dla kryształu SBN58:Cr, Yb: $a=12,462678$ (0,000465) Å, $c=3,935047$ (0,000187) Å, $V=611,18$ Å³ zgodnie z: $a=12,4603(3)$ Å, $c=3,9315(2)$ Å, $V= 610,4$ Å³ [96].

Stwierdzono, że wszystkie trzy kryształy miały strukturę tetragonalną P4bm [97].



Rysunek 5.5. Proszkowe widma dyfrakcyjne otrzymanych monokryształów SBN w zakresie kątowym $20^\circ < 2\theta < 146^\circ$

Na rysunkach 5.6 przedstawiono strukturę badanych kryształów SBN narysowaną na podstawie powyższych badań RTG.



Rysunek 5.6. Struktura krystaliczna kryształu SBN określona metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, z wykorzystaniem programu Diamond 3

6. Wyniki pomiarów optycznych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

W kryształach promienie światła rozchodzą się w różnych kierunkach na ogół z różną prędkością (anizotropia). Pod względem właściwości optycznych kryształy można podzielić na kilka grup. Do ośrodków izotropowych zaliczamy ośrodki amorficzne (szkła), kryształy i ośrodki ciekłe należące do układu regularnego. W takich ośrodkach brak jest różnic we właściwościach fizycznych tego materiału (rozszerzalność termiczna, przewodnictwo elektryczne, współczynnik załamania światła, szybkość wzrostu i rozpuszczania kryształu), niezależnie od tego w jakim kierunku są one mierzone. Natomiast w ośrodkach optycznie anizotropowych obserwujemy różne właściwości fizyczne (dla tego samego kryształu) w zależności od kierunku względem osi krystalograficznych. W celu świadomej zmiany własności optycznych monokryształu wprowadza się do czystego materiału domieszki lub defekty tworzące w obszarze przerwy energetycznej dyskretne stany elektronowe. Dzięki temu materiał nabywa pewnych, nowych, charakterystycznych dla danej domieszki bądź defektu cech. Zbadanie i zrozumienie wpływu domieszki na optyczne własności materiału jest niezwykle ważne z punktu widzenia potencjalnych zastosowań materiału w optoelektronice. Ze względu na szerokie zastosowanie kryształów tlenkowych w optoelektronice i elektronice kwantowej, szczególnie istotną charakterystyką jest ich jakość optyczna, charakteryzowana m. in. przez widma absorpcji kryształów.

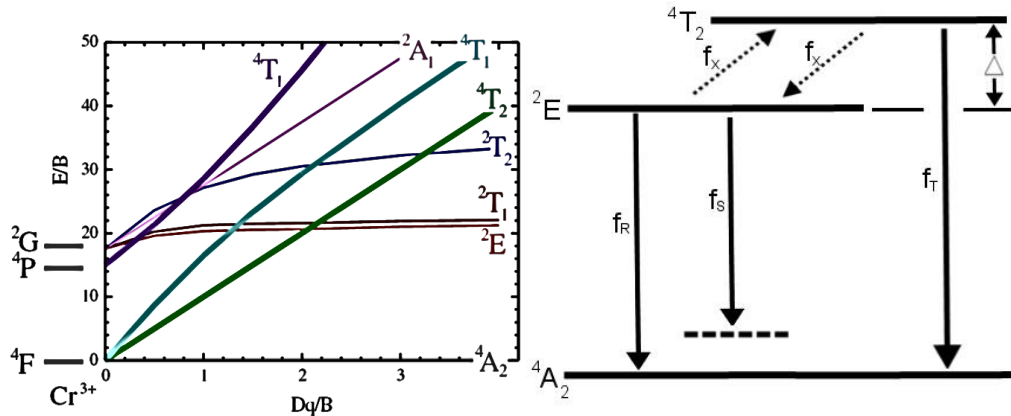
Aby zbadać właściwości optyczne monokryształów LNG i SBN wykonano pomiary absorpcji i fotoluminescencji.

6.1. Pomiary absorpcji monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Struktura kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ zawiera łańcuchy $[\text{GeO}_3]_n$ tetraedrycznie otoczonych jonów germanu, które połączone są poprzez oktaedry $[\text{GeO}_6]$ w sieć trójwymiarową. Jony Cr^{3+} ($r \sim 62$ pm) mogą podstawiać się w tej sieci głównie w oktaedryczne (53 pm) położenia germanu (Ge^{4+}). Dla tetraedrycznych położenia germanu, efektywny promień jonowy wynosi $r = 39$ pm. Z uwagi na rozbieżność promieni jonowych chromu i germanu, powinniśmy obserwować pewną dystorsję symetrii otoczenia jonu chromu.

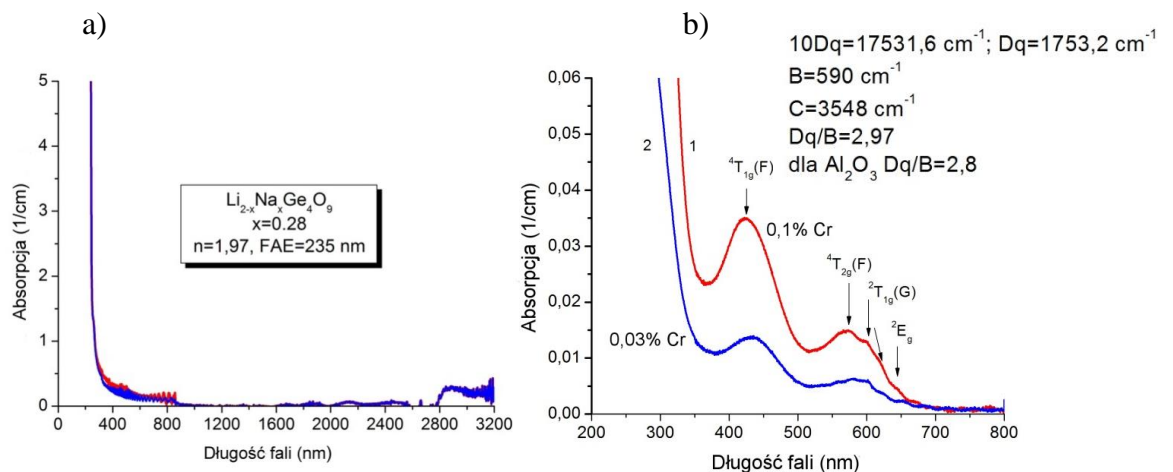
Konfiguracja elektronowa stanu podstawowego Cr^{3+} ($3d^3$) jonów swobodnych obejmuje multiplety ^4F , ^4P , ^2G , ^2F oraz szereg dodatkowych stanów dubletowych, spośród których stanem podstawowym jest ^4F . W otoczeniu oktaedrycznym i silnym polu krystalicznym (konfiguracja $(t_{2g})^3$) multiplety te ulegają rozszczepieniu na $^4\text{A}_{2g}$, $^2\text{E}_g$,

${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$, ${}^4T_{2g}$, ${}^4T_{1g}$ oraz ${}^2A_{1g}$ [98]. Stan ${}^4A_{2g}$ jest najniższy i stanowi stan podstawowy jonu Cr^{3+} . Pozostałe są stanami wzbudzonymi. Konfiguracja pierwszego stanu wzbudzonego ($(t_{2g})^2(e_g)^1$) obejmuje trzy stany ${}^4T_{1g}(F)$, ${}^4T_{2g}(F)$ oraz ${}^4T_{1g}(P)$ oraz wiele stanów dubletowych, a w słabym polu 4F rozszczepia się na ${}^4A_{2g}(F)$, ${}^4T_{2g}$ oraz ${}^4T_{1g}(F)$ zaś 4P daje dodatkowo ${}^4T_{1g}(P)$.



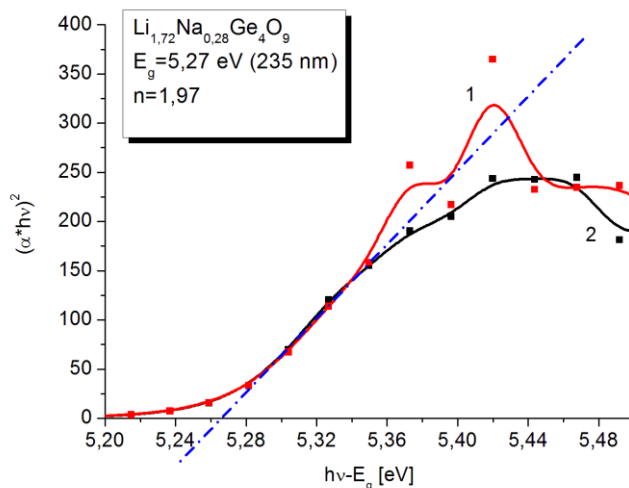
Rysunek 6.1. Diagram Tanabe-Sugano dla jonu Cr^{3+} oraz jego przykładowe poziomy energetyczne w szkle krzemowym, $\Delta=1481\text{ cm}^{-1}$ [99]

Spośród stanów dubletowych, 2G rozszczepia się na ${}^2A_{1g}(G)$, ${}^2E_g(G)$, ${}^2T_{1g}(G)$ oraz ${}^2T_{2g}(G)$ zaś 2H na ${}^2E_g(H)$, ${}^2T_{1g}(H)$ oraz ${}^2T_{2g}(H)$. Nisko polowe termy ${}^4A_{2g}(F)$, ${}^2E_g(G)$, ${}^2T_{1g}(G)$ oraz ${}^2T_{2g}(G)$ odpowiadają najniższej konfiguracji wysoko polowej t^3_{2g} . Stanem podstawowym jest ${}^4A_{2g}(F)$ dla dowolnej siły pola krystalicznego. Dlatego pojawiają się tylko dwa dozwolone spinowo przejścia ${}^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{2g}(F)$ oraz ${}^4A_{2g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(F)$ obok kilku spinowo zabronionych przejść. Gdy symetria obniża się, degeneracja ulega zniesieniu i pojawia się kilka dodatkowych stanów absorpcyjnych.



Rysunek 6.2. a) Widmo absorpcji monokryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$, b) widmo absorpcji kryształów $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr$ (0,03 mol%) oraz $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr$ (0,1 mol%) w temperaturze pokojowej

Z widma absorpcji (Rys. 6.2a) wynika ,że czyste kryształy $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ są bezbarwne i przezroczyste dla długości fal w zakresie UV-VIS i IR (do 3200 nm). Z analizy widma współczynnika absorpcji wyliczono, że kryształ ma współczynnik załamania, $n=1,97$, szerokość przerwy energetycznej $E_g=5,27$ eV i krawędź absorpcji podstawowej, $\text{FAE}=235$ nm (Rys. 6.2c).



Rysunek 6.2.c). Szerokość przerwy energetycznej kryształu LNG028 określona z pomiarów jego transmisji (dla dwóch różnych próbek)

Szerokość przerwy energetycznej kryształów LNG oszacowana została na podstawie pomiaru absorpcji (Rys. 6.2c) z równania [64]:

$$(K \cdot hv)^2 = hv - E_g \quad (6.1)$$

gdzie: K – współczynnik absorpcji, hv – energia padającego promieniowania, E_g – szerokość przerwy energetycznej. Zależność ta słuszna jest dla bezpośrednich przejść elektronowych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

Widma absorpcji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowanego chromem o koncentracjach 0,03% oraz 0,1% przedstawia rysunek 6.2b. Widać tu dwa intensywne pasma z maksimum dla 17532 oraz 23657 cm^{-1} oraz szereg słabszych 16051, 14858, 14245, 13495, 12893 cm^{-1} . Dwa intensywne pasma obserwowane w temperaturze pokojowej 17532 oraz 23657 cm^{-1} odpowiadają przejściom ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ oraz ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, odpowiednio. Pierwsze pasmo z pozostałych, 16051 cm^{-1} , odpowiada przejściu ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ zaś cztery pozostałe pasma odpowiadają przejściom zabronionym. Wartość parametru rozszczepienia pola krystalicznego, Dq , oraz parametru Racah, B , oszacowano na podstawie analizy widma absorpcji przedstawionego na rysunku 6.2b. Intensywne pasmo absorpcji z maksimum dla częstotliwości $\nu_1=17532$ cm^{-1}

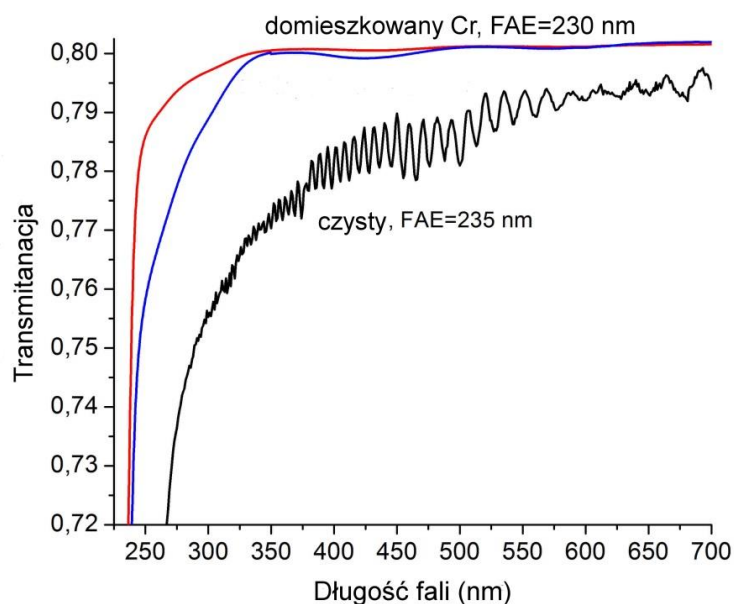
odpowiadające przejściu ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ daje wartość $10Dq$. Liczba falowa dla przejścia ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ jest $\nu_2=23657 \text{ cm}^{-1}$. Parametr Racah, B, obliczyć można z równania [100]:

$$B = (2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2)/(15\nu_2 - 27\nu_1) \quad (6.2)$$

Wartość B oszacowano jako $B=590 \text{ cm}^{-1}$, co stanowi znacznie niższą wartość aniżeli podawana w literaturze odpowiednia wartość dla swobodnego jonu Cr^{3+} , $B_{\text{free}}=918 \text{ cm}^{-1}$ [101]. Różnica ta może być spowodowana obecnością wiązań jonowych pomiędzy jodem centralnym a ligandami. Parametr Racah, C, może być obliczony z położenia piku absorpcji dla przejścia ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ (tutaj $E(^2E)=16051 \text{ cm}^{-1}$) z wykorzystaniem następującego równania [100]:

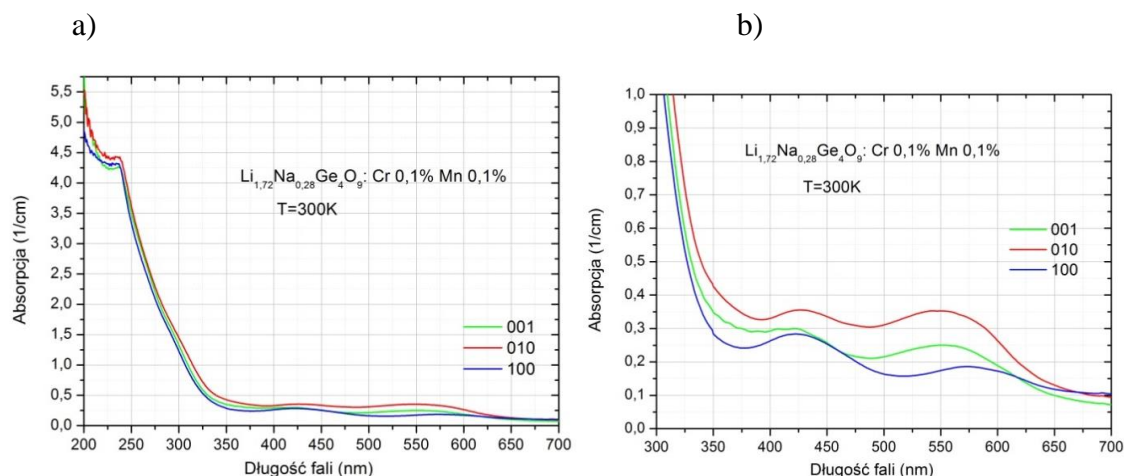
$$\frac{C}{B} = \frac{1}{3,05} \left[\left(\frac{E(^2E)}{B} \right) - 7,9 + 1,8 \left(\frac{B}{Dq} \right) \right] \quad (6.3)$$

Otrzymano $C=3548 \text{ cm}^{-1}$. Otrzymana wartość $Dq/B=2,97$ jest wyższa od odpowiedniej wartości dla $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (2,8 [102]) świadcząc o tym, że jony Cr^{3+} w kryształ $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ znajdują się w silnym polu krystalicznym. Dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$, Mn: $\nu_1=18181 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2=23529 \text{ cm}^{-1}$, $B=497 \text{ cm}^{-1}$, $E(^2E) = 16863 \text{ cm}^{-1}$, $C=4160 \text{ cm}^{-1}$, $Dq=1818$, $Dq/B=3,66$. W kryształ tym występuje silniejsze pole krystaliczne aniżeli w kryształ $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$.



Rysunek 6.3. Widmo transmisji monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ czystego i domieszkowanego chromem (0,03 mol% - kolor niebieski i 0,1 mol% - kolor czerwony)

Na rysunku 6.3 widać, że monokryształ $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowany chromem wykazuje wyższą jakość optyczną aniżeli czysty. Może to świadczyć o kompensowaniu wzrostowych defektów punktowych kryształu przez jony chromu. Krawędź podstawowej absorpcji dla czystego kryształu zaczyna się przy długości fali 235 nm (FAE), a dla kryształu domieszkowanego chromem jest przesunięta do 230 nm.



Rysunek 6.4. Widma absorpcji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), Cr (0,1 mol%) dla różnych kierunków krystalograficznych

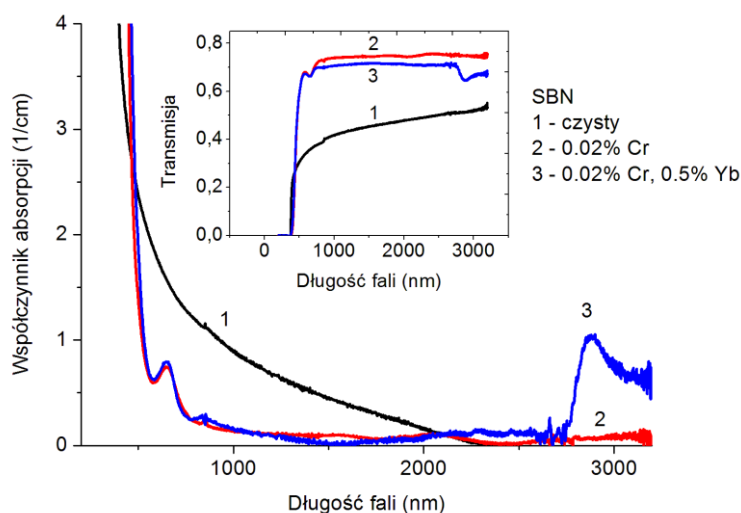
Kryształ $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$, Cr (0,1 mol%, 0,1 mol%) wykazuje widmo absorpcji (Rys. 6.4a, b) podobne do widma absorpcji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$, chociaż w obszarze przejścia ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})\text{-}{}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ widać dodatkowe pasmo absorpcji z maksimum dla 518 nm (19305 cm^{-1}), mogące pochodzić od absorpcji jonów Mn^{3+} (${}^5\text{E}\text{-}{}^5\text{T}_2$, 550 nm). Absorpcja tego kryształu wydaje się być silniejsza, aniżeli kryształu domieszkowanego tylko chromem.

W widmie absorpcji kryształów LNG028:Cr, Mn występują pasma z maksimum dla 436 oraz 580 nm oraz słaba linia z maksimum dla 691,5 nm. Z porównania z różnymi kryształami domieszkowanymi Cr, łącznie z LNG028:Cr, wynika, że pasma 436 i 580 nm można przyporządkować przejściom ${}^4\text{A}_{2g}\text{-}{}^4\text{T}_{1g}$ oraz ${}^4\text{T}_{2g}$ jonu Cr^{3+} , odpowiednio, podczas gdy linie 691,5 nm również przejściu jonu Cr^{3+} , ale ${}^4\text{A}_{2g}\text{-}{}^2\text{E}_g$. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że widma absorpcji zmierzone dla kryształów LNG028:Cr, Mn o różnych orientacjach: (100), (010) oraz (001) nieznacznie różnią się między sobą. Np. (1): położenia maksimum pasm ${}^4\text{A}_{2g}\text{-}{}^4\text{T}_{1g}$ and ${}^4\text{T}_{2g}$ nie są takie same dla wszystkich orientacji oraz (2): względna intensywność mierzona w maksimach tych pasm jest różna. Jednak słabo zaznaczone położenie pasma ${}^4\text{A}_{2g}\text{-}{}^2\text{E}_g$ jest takie same dla wszystkich trzech kryształów. Pasm absorpcyjnych przypisanych jonom Mn^{2+} nie

zaobserwowałam. Mogą one być bardzo słabe albo pokrywają się z pasmami absorpcji jonów Cr^{3+} .

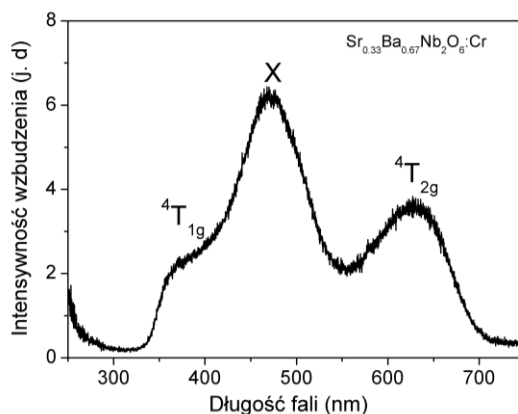
6.2. Pomiary absorpcji i fotoluminescencji monokryształów $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$

Czyste kryształy SBN52, niedomieszkowane, nie wykazują charakterystycznych dla jakichkolwiek domieszek pasm absorpcji, ale jak wynika z widm fotoluminescencji, obecne są w nich znikome ilości jonów chromu, dające widmo emisji charakterystyczne dla tego jonu. Kryształy SBN domieszkowane chromem: SBN33:Cr (0,02 mol%) oraz SBN58:Cr:Yb (0,02 mol%; 0,5 mol%) wykazują szerokie pasmo absorpcji z maksimum dla około 650 nm (1,9 eV) i silną absorpcję poniżej 600 nm, podobnie jak inne kryształy tlenkowe domieszkowane chromem [103]. Rys. 6.5 porównuje absorpcję kryształów SBN52, SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb w zakresie widmowym 190-2500 nm. Na rysunku tym widać nietypowy kształt widma absorpcji. Szerokie pasmo z maksimum dla $\lambda=650$ nm jest podobne do pasma odpowiadającego za przejście ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ obserwowanego w widmie absorpcji jonów Cr^{3+} w emeraldzie, $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ oraz $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}^{3+}$, kryształach tlenkowych [104, 105]. Dlatego przyjęto, że pochodzi ono od tego samego przejścia elektronowego w jonach Cr^{3+} otoczonych oktaedrycznie, domieszkowanych do kryształu SBN. Na rysunku tym jednak, nie widać drugiego z charakterystycznych dla jonów chromu pasma absorpcji odpowiedzialnego za przejście elektronowe ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$. Brak tego pasma wiąże się prawdopodobnie z faktem, że stan ${}^4\text{T}_{1g}$ leży wewnątrz pasma przewodnictwa kryształu SBN, i przejście ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ realizuje się jako przeniesienie ładunku poprzez przejście ${}^4\text{A}_{2g}(\text{Cr}^{3+}) \rightarrow 4d(\text{Nb}^{5+})$. Pasma absorpcji z maksimumami dla 1567 nm i 2060 nm w kryształach SBN domieszkowanych chromem pochodzą od nie zidentyfikowanych defektów sieciowych. Krawędź absorpcji podstawowej zaczyna się w 370 nm (wstawka do Rys. 6.5), absorpcja sieciowa (czego nie widać na rysunku) zaczyna się w około 5400 nm.



Rysunek 6.5. Współczynnik absorpcji monokryształów SBN52, SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb. We wstawce – transmisja tych monokryształów

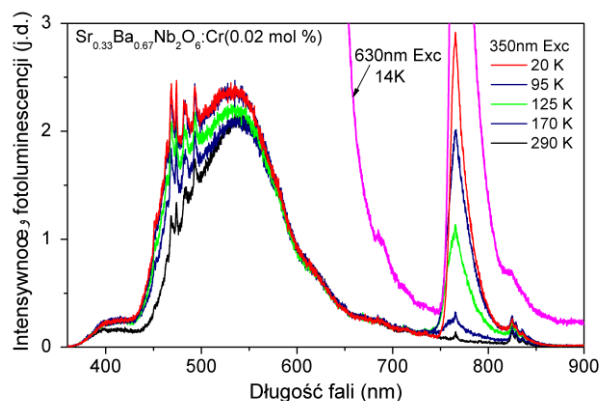
Szerokość przerwy energetycznej, E_g , kryształów SBN oszacowana została na podstawie pomiaru transmisji (Rys. 6.5) z równania (6.1). Dla czystego, niedomieszkowanego SBN, wartość E_g wyniosła 3,24 eV. W przypadku kryształu SBN58:Cr spodziewano się podstawienia jonu Yb^{3+} w położenia Sr^{2+} , jednak widmo absorpcji tego kryształu nie wykazało obecności iterbu w tym położeniu.



Rysunek 6.6. Widmo wzbudzenia monokryształu SBN33:Cr dla emisji na długości fali $\lambda=765$ nm w temperaturze 12 K. $^4T_{2g}$ and $^4T_{1g}$ oznaczają stany wzbudzone jonu Cr^{3+} , które odpowiadają za pasma absorpcji z maksimami dla $\lambda=630$ oraz 380 nm

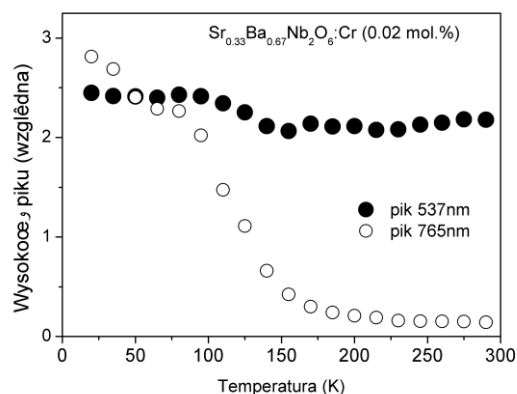
Widmo wzbudzenia kryształu SBN33:Cr dla emisji na długości fali 765 nm przedstawia Rys. 6.6. Widać wzbudzenia dla długości fali $\lambda=630$, 470, and 380 nm. Pasma wzbudzenia 630 nm w temperaturze 12 K zgodne jest z szerokim pasmem ab-

sorpcji obserwowanym w temperaturze pokojowej dla $\lambda=650$ nm [106]. Porównując w/w widma wzbudzenia z odpowiednimi dla różnych materiałów domieszkowanych chromem, można pasma 630 oraz 380 nm przypisać przejściom elektronowym ${}^4A_{2g} \rightarrow ({}^4T_{2g} \text{ and } {}^4T_{1g})$ w jonach Cr^{3+} , odpowiednio podczas gdy pochodzenie pasma 470 nm jest nieznane. Pasma wzbudzenia odpowiadającego pasmu 470 nm w SBN33:Cr, nie obserwuje się w innych kryształach. Jego obecność w widmie wzbudzenia może wynikać z defektów sieciowych obecnych w nieuporządkowanej strukturze kryształu SBN33:Cr.



Rysunek 6.7. Widmo fotoluminescencji kryształu SBN33: 0,02 mol% Cr w różnym zakresie temperatur

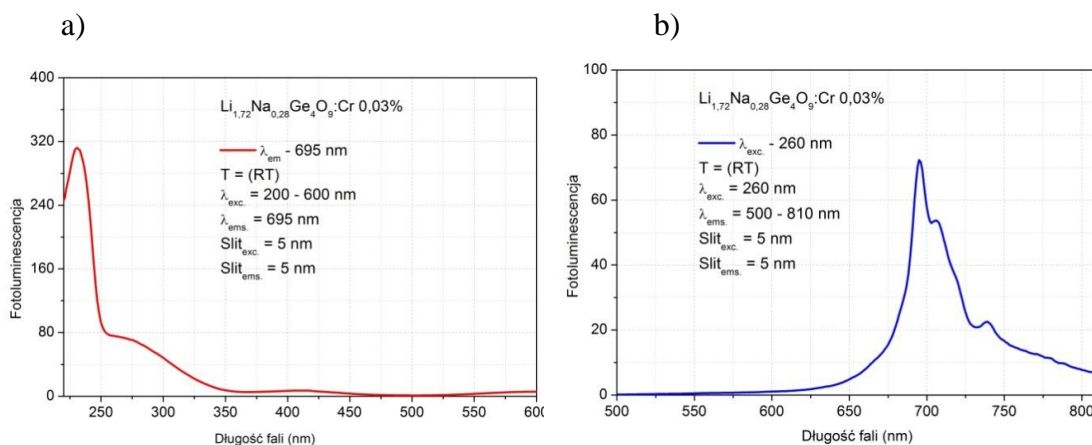
Widma fotoluminescencji monokryształu SBN33: 0,02 mol% Cr w funkcji temperatury zostały przedstawione na rysunku 6.7. Dla długości fali $\lambda=536$ nm (2,31 eV) widać szerokie i intensywne pasmo z kilkoma ostrymi pikami dla $\lambda=765$ nm (1,62 eV) i $\lambda=824$ nm (1,51 eV). Pasma $\lambda=824$ nm posiada strukturę wibronową po stronie niskich energii. Pasma $\lambda=765$ nm i $\lambda=824$ nm są bardzo słabe w temperaturze pokojowej. W przeciwieństwie do pasm $\lambda=536$ nm i 824 nm, pasmo $\lambda=765$ nm zwiększa znacznie swoją intensywność wraz ze spadkiem temperatury od 290 K. Pasma 765 oraz 824 nm opisane zostały w kryształach SBN domieszkowanych Nd [100, 101]. Różna zależność temperaturowa tych pasm oznacza, że ich pochodzenie jest różne (Rys. 6.8). Zależność temperaturowa intensywnego pasma emisji dla $\lambda=536$ nm jest podobna do zależności temperaturowej pasma emisji $\lambda=824$ nm. Tak więc ich pochodzenie musi być podobne. Stąd wnioskuję, że w kryształach SBN33:Cr występują dwa różne centra chromowe. Sugeruję, że jedno z tych centrów odpowiada jonowi Cr^{3+} w położeniu B1 jonu Nb^{5+} w SBN, drugie zaś w położeniu B2.



Rysunek 6.8. Zależność temperaturowa pików fotoluminescencji 537 oraz 765 nm obserwowanych w kryształach SBN33:Cr

6.3. Pomiary fotoluminescencji monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

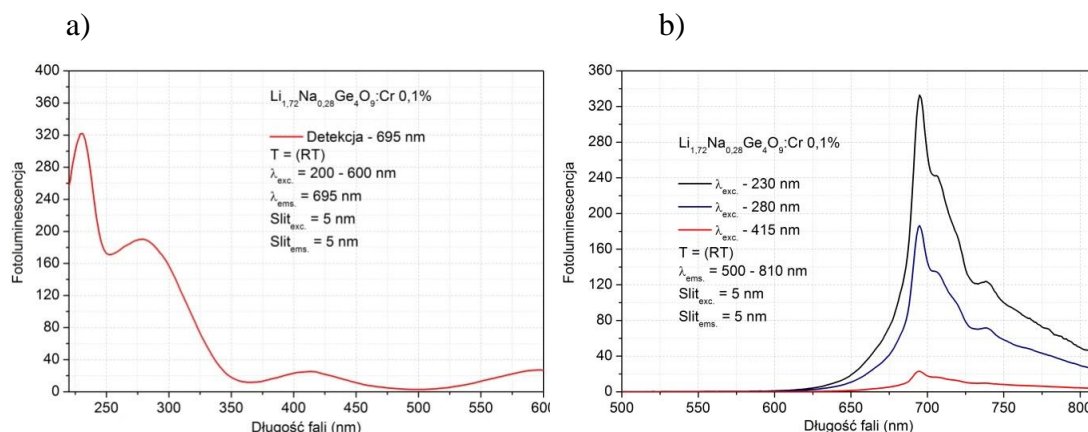
Typowe widma wzbudzenia i fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ (0,03 mol%) w temperaturze pokojowej przedstawiają rysunki 6.9 a,b. Widmo wzbudzenia zawiera trzy rozróżnialne pasma. Krawędź absorpcji występuje przy 235 nm. Pasma z maksimum dla 275 nm odpowiada poziomowi ${}^2\text{A}_{1g}(\text{G})$, pasmo 423 nm odpowiada ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, zaś 570 nm ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$. Dwa ostatnie pasma wiąże się z przejściami ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ oraz ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, odpowiednio. Rys. 2.10b pokazuje widmo emisji z dubлетem typu R dla 694 nm (14409 cm^{-1}) i 707 nm (14144 cm^{-1}). Taki dublet, intensywna linia R1 (707 nm) oraz R2 (694 nm) jest charakterystyczny dla jonów Cr^{3+} i spowodowany jest przez przejście zabronione ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$.



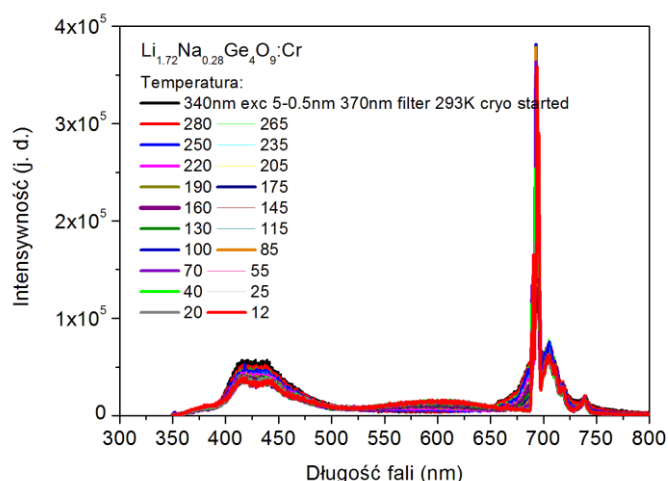
Rysunek 6.9. a) Widmo wzbudzenia, b) widmo fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}^{3+}$ (0,03 mol%) w temperaturze pokojowej

Słabsze, ale szersze pasma boczne, są oczywiście pasmami wibronowymi (drżania sieci). Oprócz tych pasm widoczne jest również szerokie pasmo luminescencji dla

przejścia ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$. Bezfononowe przejście (linie R) jest procesem magnetyczno-dipolowym, zaś pasmo boczne związane z tym przejściem jest procesem elektryczno-dipolowym. Obsadzenie stanu ${}^4T_{2g}(F)$ staje się istotne w wyższych temperaturach.



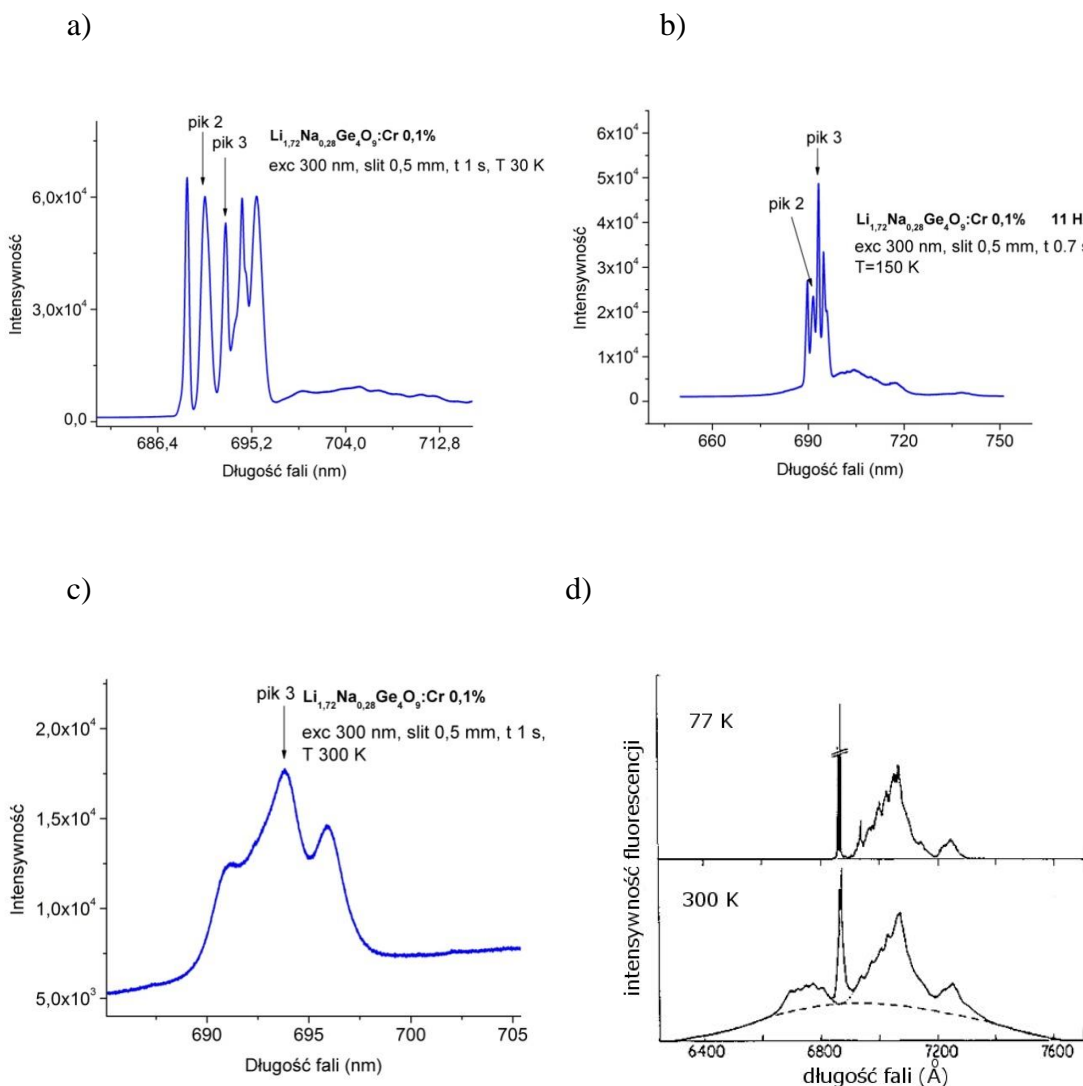
Rysunek 6.10. a) Widmo wzbudzenia ($\lambda_{em}=695$ nm), b) widmo fotoluminescencji kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr^{3+}$ (0,1 mol%) w temperaturze pokojowej



Rysunek 6.10. c). Temperaturowa zależność fotoluminescencji monokryształów $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr$

Rysunek 6.10a, b pokazuje widma wzbudzenia oraz fotoluminescencji dla kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr^{3+}$ 0,1 mol%. Jak widać pasma wzbudzenia są podobne do pasm wzbudzenia kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr^{3+}$ 0,03 mol%, ale ich relatywna intensywność jest nieco inna. Z rysunku 6.10b widać, że wszystkie trzy pasma wzbudzenia rozróżnialne w widmie wzbudzenia wnoszą wkład do emisji jonów chromu. Nieco inaczej wygląda widmo luminescencji tego kryształu w niskich temperaturach (Rys. 6.10 c, Rys. 6.11a-d). Z rysunku 6.10 c widać, że oprócz emisji w zakresie 550-800 nm

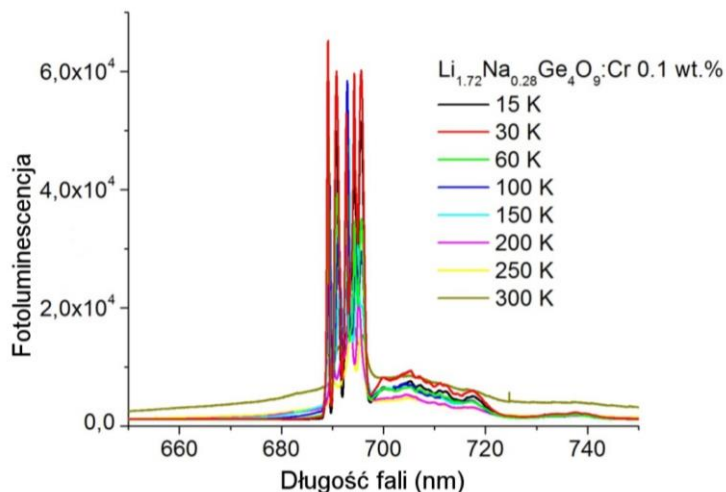
(Rys. 6.10 b), w obszarze 350 – 500 nm występuje inna, szerokopasmowa emisja, którą można przypisać tzw. emisji sieciowej. Ponadto, emisja w obszarze 686 -700 nm (linie R) zawiera co najmniej pięć linii, które wszystkie są liniami R (${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$).



Rysunek 6.11. a) widmo fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9: 0,1 \text{ mol}\% \text{Cr}^{3+}$ w temperaturze 30 K, b) T=150 K, c) T=300 K, d) zmiana kształtu widma fotoluminescencji kryształu YAG: Cr^{3+} z temperaturą (za [107])

Zmiana kształtu widma emisji w związku z pojawieniem się w wysokich temperaturach luminescencji zachodzącej w wyniku przejść radiacyjnych z poziomu ${}^4T_{2g}(F)$ na ${}^4A_{2g}(F)$ pokazana jest na rysunku 6.11d [107]. Ta szerokopasmowa luminescencja dominuje w widmie emisji jonów chromu w wysokich temperaturach, ponieważ przejście radiacyjne ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ jest zdecydowanie bardziej efektywne. Względna intensywność linii R (w stosunku do intensywności odpowiedniej linii widma zarejestrowanego w temperaturze np. 15 K) maleje. Pojawiają się również antystokesowskie

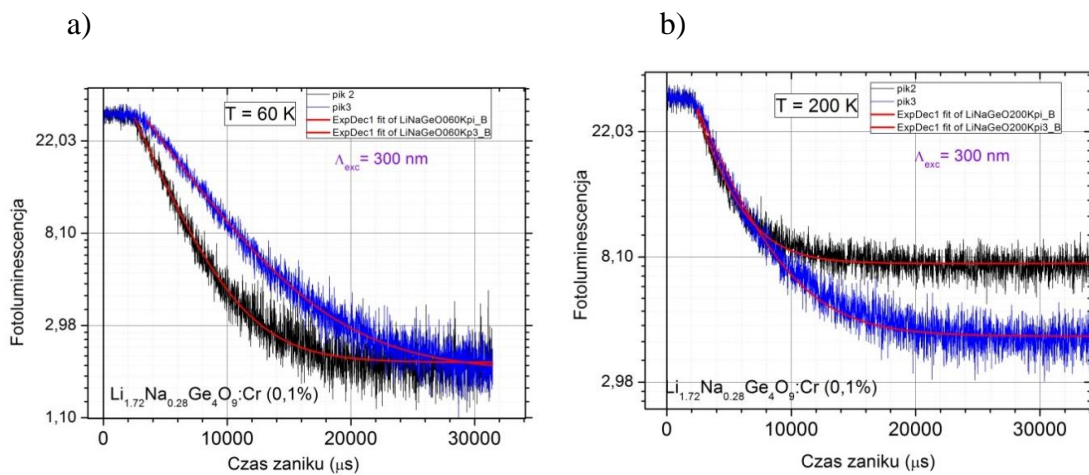
przejścia fononowe (wysokie częstotliwości). Na rysunku 6.11d linia przerywana od-
dziela czysto elektronowe przejścia, linie R, oraz szerokie przejścia radiacyjne.



Rysunek 6.11. e) Fotoluminescencja kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: 0,1 mol% Cr^{3+} w zakresie temperatur 15-300 K

W porównaniu do temperatur pokojowych (Rys. 6.11c) widmo emisji dla $T=30$ K pozwala rozróżnić 5 pików, liniom R dla różnych centrów chromowych (nie-równoważnych, o różnej symetrii). Ilość (pików) centrów dających widmo fotoluminescencji zmienia się zależnie od temperatury, co sugeruje występowanie ferroelektrycznego przejścia fazowego. Ma to miejsce w przedziale temperatur powyżej 150 K. Jak widać z rysunku 6.11e intensywność fotoemisji maleje ze wzrostem temperatury i przeważa zdecydowanie intensywność emisji linii R. W tych temperaturach w widmie emisji widać tylko niskoczęstotliwościowe pasmo przejść fononowych.

Na rysunku 6.12a, b pokazano wyniki pomiaru czasów zaniku luminescencji dokonane dla dwóch różnych centrów chromowych w dwóch wybranych temperaturach. Emisje dla tych centrów oznaczono na rysunku 6.11a jako pik2 i pik 3. Są to czasy mierzone dla przejść ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$, ponieważ czasy zaniku luminescencji dla przejścia ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ nie zależą od temperatury. Krzywe zaniku luminescencji dla obu centrów odzwierciedlają pojedynczy eksponentalny czas zaniku. Widać, że centra te mają różne czasy zaniku luminescencji, które wyraźnie zależą od temperatury. Dla pik 2 czas zaniku zmienia się od 3,1 ms (60 K) do 2,5 ms (200 K). Dla pik 3 czas zaniku zmienia się z temperaturą od 5,2 ms (60 K) do 3,5 ms dla 200 K. Czasy te są znacznie krótsze niż w kryształach $\text{YAG}:\text{Cr}^{3+}$, gdzie w tym samym zakresie temperatur obserwuje się zmianę wartości czasu zaniku luminescencji z 10 ms do 5 ms [107].



Rysunek 6.12. Zanik fotoluminescencji w kryształach $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9: 0,1 \text{ mol\% Cr}^{3+}$ dla dwóch wybranych centrów (pik 2, pik 3) w a) $T=60 \text{ K}$ i b) $T=200 \text{ K}$

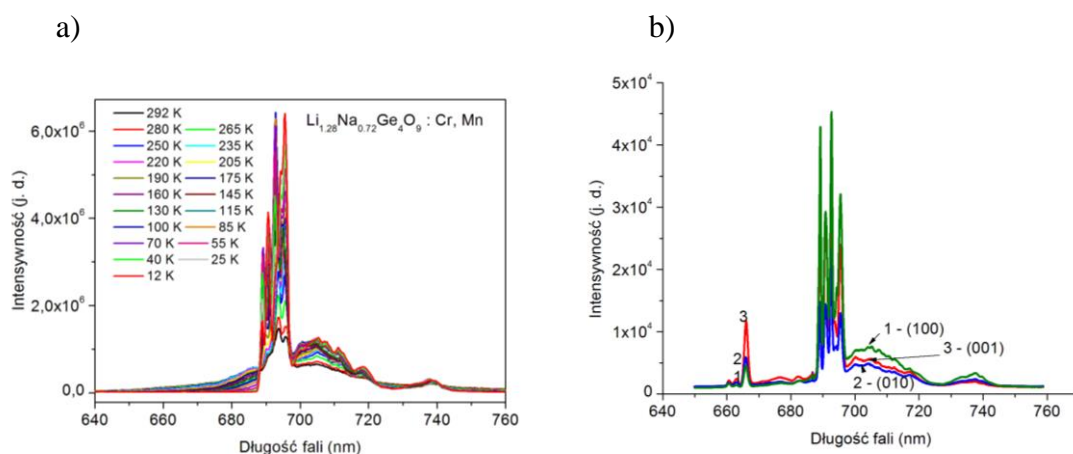
Kryształ $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9: 0,1\% \text{ Mn}$ wykazuje widmo fotoluminescencji podobne do widma fotoluminescencji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (Rys. 6.13). Wynika to z faktu, że wyciąganie kryształu domieszkowanego manganem przeprowadzono w tym samym tyglu (po oczyszczeniu) zaraz po procesie wyciągania kryształu LNG028 domieszkowanego chromem (w niedomieszkowanym kryształ SBN obserwowano podobne widmo).

W tyglu pozostały nie wytrawione resztki chromu. Widm pochodzących od manganu nie widać, chociaż z uwagi na relatywnie większą intensywność luminescencji w obszarze widmowym występowania stockesowskich przejść fononowych, można przypuszczać, że nakłada się na nie jakieś dodatkowe widmo luminescencji. W związku z tym obserwuje się zmianę stosunku intensywności przejść R do stockesowskich przejść fononowych, w porównaniu do kryształu domieszkowanego chromem. Widma te nie zanikają ze wzrostem temperatury.

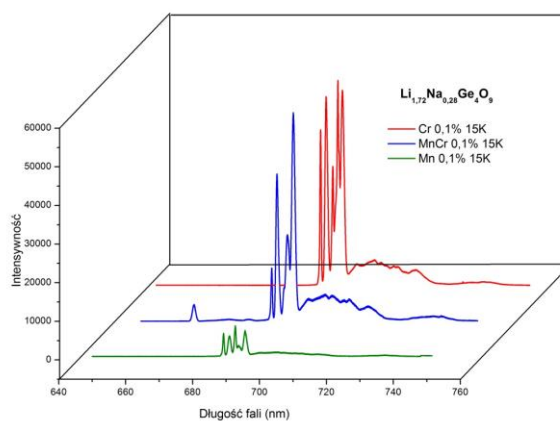
Widma fotoluminescencji monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}, \text{Cr} (0,1 \text{ mol\%}, 0,1 \text{ mol\%})$ pokazane na rysunku 6.13a, b, wykazują silny wpływ temperatury na intensywność luminescencji, a zwłaszcza na dodatkowe pasmo $\lambda \sim 700 \text{ nm}$, jak również, w przeciwieństwie do kryształów domieszkowanych tylko manganem lub tylko chromem, oprócz stockesowskich, anty-stockesowskie przejścia fononowe, których intensywność wzrasta ze spadkiem temperatury. Pomiarom własności optycznych kryształów LNG028:Mn, Cr (0,1 mol%, 0,1 mol%) poświęcono pracę, która została wysłana do *J. Cryst. Growth* i aktualnie znajduje się w recenzji [108].

Dodatkowe pasmo emisji nie jest związane z luminescencją jonów Mn^{2+} (${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1(\text{S}), \sim 620 \text{ nm}$ [109]). Możliwe jest tu przejście ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$, za które odpowiedzialne są

jony Mn^{3+} . Relacja intensywności linii R oraz przejść fononowych jest taka sama jak dla kryształu domieszkowanego tylko manganem. Widma fotoluminescencji dla kryształu LNG028:Cr, Mn pokazują ostre pasma emisji R1 i R2 w przedziale długości fal 688-697 za które odpowiedzialne jest przejście elektronowe $Cr^{3+} \ ^2E_g \rightarrow \ ^4A_{2g}$ a także słabe boczne widma wibronowe (640-688 nm: 687, 680, 673, oraz 660 nm, 700-800 nm). Każde z dwóch pasm emisji R1 i R2 zawiera trzy (695,5, 694,2, oraz 692,8 nm) i dwie składowe (690,6 and 688,8 nm), odpowiednio. Obecność struktury subtelnej dla obu widm emisji R1 i R2 oznacza, że w kryształach LNG028:Cr, Mn występują jony Cr^{3+} w położeniach o różnej symetrii otoczenia krystalicznego. Emisja jonów Mn^{2+} , jeżeli przyjąć, że jony te podstawili się w kryształach LNG028, jest niewidoczna z uwagi np. na transfer wzbudzenia elektronowego do stanu $\ ^2E_g$ jonu Cr^{3+} . Widać to w widmach emisji jonów Cr^{3+} , ale nie jest to znaczący efekt.



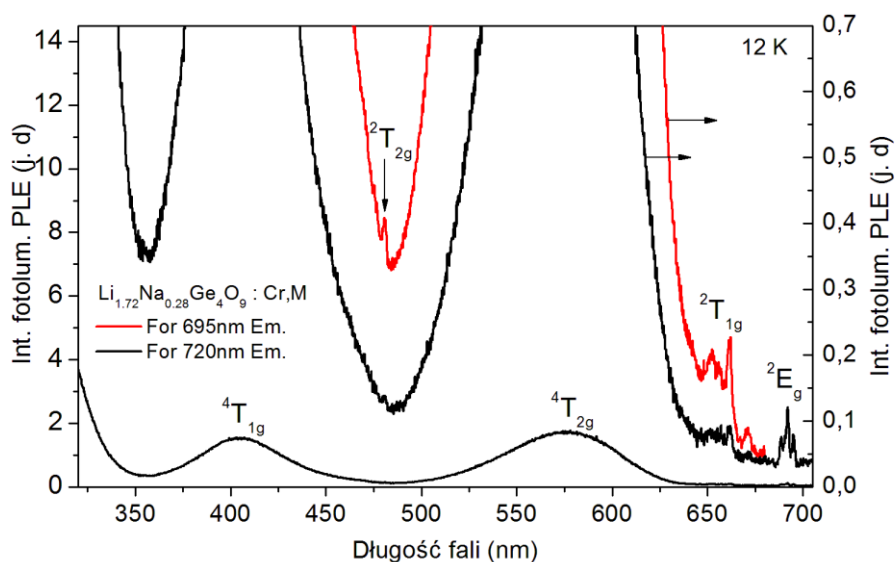
Rysunek 6.13. a) zależność fotoluminescencji od temperatury, b) zależność fotoluminescencji od orientacji, dla kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Mn, Cr$ (0,1 mol%, 0,1 mol%)



Rysunek 6.14. Porównanie intensywności widm fotoluminescencji monokryształów $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9$ domieszkowanych 0,1 mol% Mn; 0,1 mol% Mn i 0,1 mol% Cr; 0,1 mol% Cr w temperaturze 15 K

Na Rys. 6.14 przedstawiono porównanie widm fotoluminescencji zmierzonych w temperaturze 15 K dla trzech omawianych kryształów LNG028 domieszkowanych Cr, Mn oraz Cr+Mn. Widać podobieństwa (wszystkie kryształy zawierają chrom) oraz różnice (względna intensywność poszczególnych linii).

Widma wzbudzenia (PLE) monokryształu LNG028:Cr(0,1 mol%), Mn(0,1 mol%) zmierzone w temperaturze 12 K, przedstawione na rysunku 6.15, zgodne są z widmami absorpcji. Widoczne w nich dwa intensywne pasma z maksimami dla 404 i 576 nm związane są z dozwolonymi spinowo przejściami ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ jonu chromu, odpowiednio. Widoczne są również bardzo słabe i ostre linie z maksimami dla 480,8; 652,1; 661,5; 670,4; 688,9; 691,8 oraz 694,8 nm. Linia 480,8 odpowiada za spinowo-zabronione przejście ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$, podczas gdy linie 652,1, 661,5, oraz 670,4 nm odpowiadają za spinowo zabronione przejście ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, natomiast linie 688,9; 691,8 oraz 694,8 nm za spinowo-zabronione przejście ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$.



Rysunek 6.15. Widma wzbudzenia fotoluminescencji monokryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr(0,1 \text{ mol } \%), Mn(0,1 \text{ mol } \%)$ dla emisji 695 nm i 720 nm w temperaturze 12 K. W górnej części rysunku pokazano powiększone widma

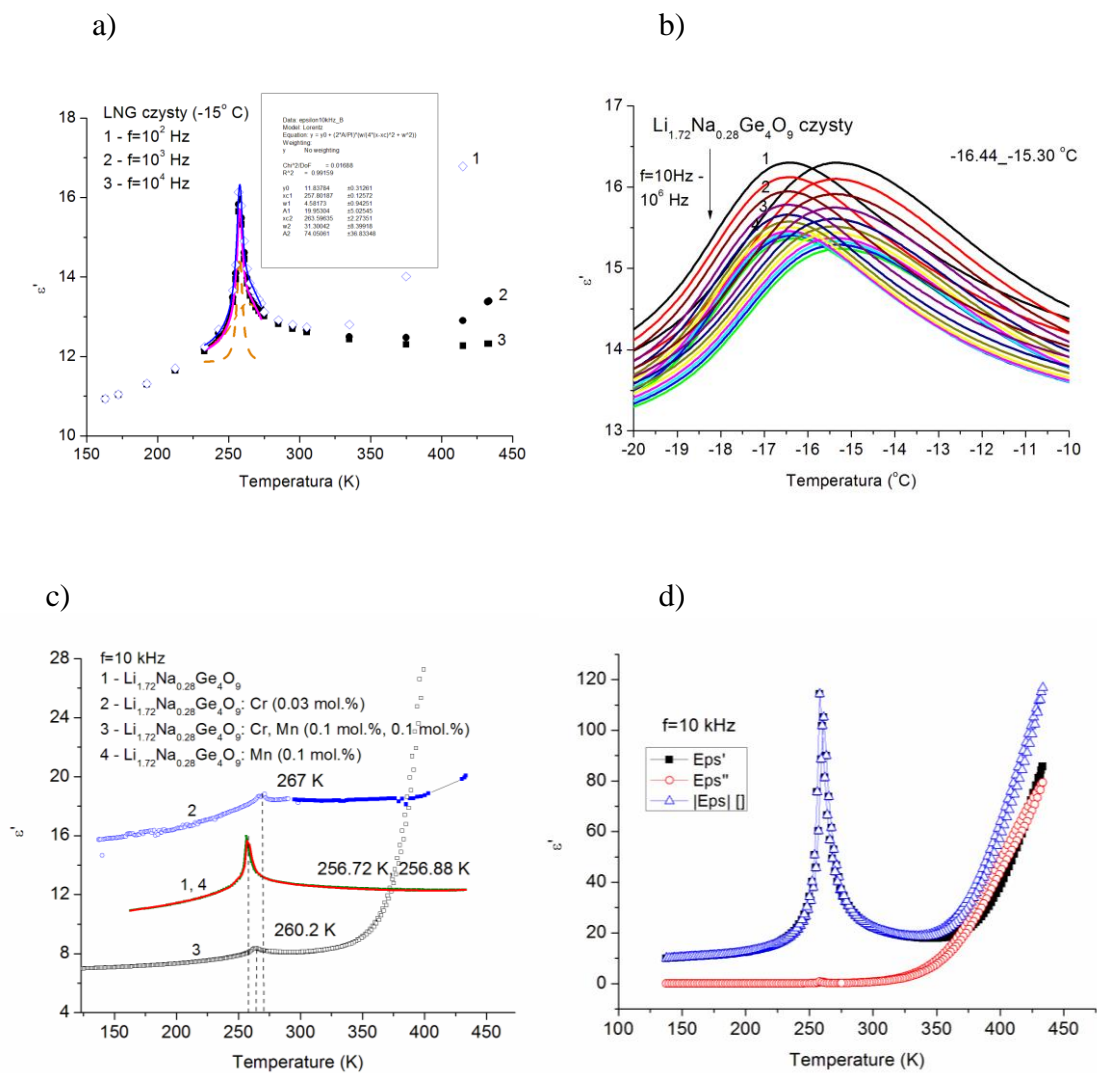
7. Wyniki pomiarów dielektrycznych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Spektroskopia dielektryczna jest jedną z najczęściej używanych metod badawczych fizyki ferroelektryków. Umożliwia bezpośrednio odtworzenie parametru porządku (uwzględniając pewne modyfikacje), a także pozwala uzyskać informacje o energiach aktywacji procesów relaksacji oraz ich czasach charakterystycznych. Jedną z ciekawych właściwości dielektrycznych jest możliwość występowania efektów nieliniowych, które mogą mieć zastosowanie w spektroskopii laserowej, na przykład do uzyskania promieniowania o innych długościach fali czy też poszerzenia widma. Natomiast możliwość zachowania polaryzacji pozwala materiałowi na zatrzymanie informacji, dzięki czemu staje się on użyteczny w pamięciach masowych. Własności dielektryczne mogą być zmieniane przez obecność w materiale domieszek wytwarzających poziomy akceptorowe lub donorowe ułatwiający wzbudzenie elektronów do pasm przewodnictwa lub przez wady powierzchniowe. Wprowadzenie domieszki do monokryształu w kontrolowany sposób, na odpowiednim poziomie, pozwala kształtować właściwości elektryczne materiału.

7.1. Właściwości dielektryczne monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowane chromem i/lub manganem

Badania dielektryczne kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($1 \leq x \leq 0,2$) były wykonane przez wielu naukowców dla kryształów niedomieszkowanych w zależności od stechiometrii kryształu (zmienna wartość x) [9, 22, 23, 24, 44]. Nasze badania rozszerzone zostały o kryształy domieszkowane chromem i manganem.

Badaniom właściwości dielektrycznych poddano otrzymane w IF WIMiM ZUT monokryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ czyste i domieszkowane Cr (0,03 mol%) oraz Mn (0,1 mol%) a także monokryształy z podwójną domieszką Cr (0,1 mol%) i Mn (0,1 mol%). Celem badań była analiza wpływu domieszek na ich właściwości dielektryczne. Biorąc pod uwagę ograniczenie spowodowane tym, że monokryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ w przedziale składu $0 \leq x \leq 0,2$ są dwufazowe i niemożliwe do uzyskania, wyodrębniono monokryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ o stechiometrii $x=0,28$ [22]. Według Volnyanskii i in. [110] kryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ z przedziału $0,2 \leq x \leq 0,3$ wykazują niezwykle, nieliniowe właściwości dielektryczne.



Rysunek 7.1. a) Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla czystego LNG028 dla trzech wartości częstotliwości: 100, 1000, 10000 Hz, orientacja (100) (Pca₂₁), b). Ta sama zależność w wąskim obszarze przejścia fazowego dla obu kierunków zmiany temperatury (wzrost, spadek), w przedziale częstości 10 Hz – 1 MHz, c). Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury dla monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ czystych i domieszkowanych Cr i Mn dla częstotliwości 10 kHz, dla próbek zorientowanych wzdłuż kierunku (100) (Pca₂₁) [(001) – Pcca], d). rzeczywista przenikalność dielektryczna (ϵ'), urojona część przenikalności dielektrycznej (ϵ'') i moduł przenikalności dielektrycznej dla kryształu $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn zmierzona w płaszczyźnie (010) (Pca₂₁) [(100) – Pcca]

Pierwsze badania przenikalności dielektrycznej wykonano dla próbki zorientowanej w krystalograficznym kierunku $\langle 100 \rangle$ kierując się wynikami uzyskanymi przez Wada i in. [111, 112]. Z rysunku 7.1 widać, że punkt charakterystyczny dla przejścia fazowego drugiego rodzaju (przejście z ferroelektryka do paraelektryka) leży bardzo nisko. Jak widać dla częstotliwości aż do 10 kHz, wartość rzeczywistej przenikalności dielektrycznej ϵ' jest bardzo mała, mniejsza niż 20. Temperatura Curie T_c czystego kryształu LNG028 znajduje się w pobliżu $T_c = 256,72$ K, podczas gdy dla LNG028:Cr, Mn w $T_c = 260$ K. Domieszka przesunęła wartość temperatury przejścia fazowego w kierunku wyższych temperatur, od 256,72 K dla czystego kryształu do 267 K z domieszką chromu (0,03 mol%). Domieszka manganu nieznacznie zmienia pozycję T_c .

Na Rys. 7.1 a pokazałam zależność przenikalności dielektrycznej niedomieszkowanego kryształu LNG028 od temperatury dla trzech wartości częstotliwości, od 100 Hz do 10 kHz i orientacji (100) ($Pca2_1$). W okolicy temperatury przejścia fazowego przeprowadziłam dopasowanie tej zależności przy pomocy superpozycji krzywych Lorenza, uzyskując dwie wartości temperatury: ~ 257 K i ~ 263 K. Ten drugi pik jest bardziej rozmyty. Może to być spowodowane przez udział w przejściu fazowym dwóch składowych, jedna wynikająca z uporządkowania atomów litu, a druga atomów sodu lub niezamierzonych defektów punktowych.

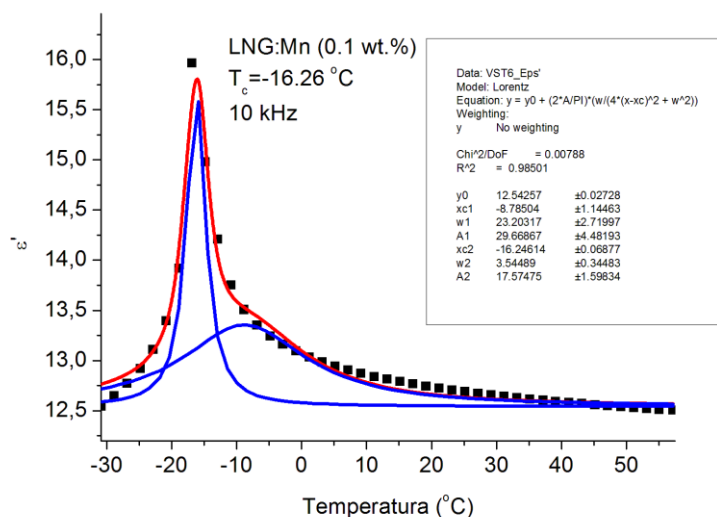
Na rysunku 7.1 b pokazałam tę samą zależność w funkcji temperatury w stopniach Celsjusza dla obu przypadków: wzrostu i spadku temperatury, w dużym powiększeniu. Widać różnicę w określeniu wartości temperatury przejścia fazowego mieszczącej się w przedziale $\sim 2^\circ\text{C}$.

Na rysunku 7.1 c przedstawiłam porównanie wartości przenikalności dielektrycznej wszystkich badanych kryształów dla orientacji (001)- $Pcca$.

Przenikalność dielektryczną dla trzech prostopadłych kierunków krystalograficznych zmierzyłam tylko dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr, Mn}$ (Rys. 7.1d). Jak widać z rysunku 7.1d wartość ϵ' w kierunku $\langle 010 \rangle$ ($Pca2_1$) jest co najmniej sześć razy większa niż zarejestrowana w kierunku $\langle 001 \rangle$ ($Pca2_1$). Temperatura Curie-Weissa zależy ponadto od kierunku zmian temperatury. Różnica pomiędzy wartością mierzoną w rosnącym i malejącym zakresie temperatur wynosi 4 K. Porównując wyniki badań Wada i in. [111, 112] z pracą [109] należy nadmienić, że kierunki krystalograficzne $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ i $\langle 001 \rangle$ opisane w tym artykule (grupa przestrzenna - $Pca2_1$) powinny odpowiadać kierunkom $\langle 001 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ i $\langle 010 \rangle$ (grupa przestrzenna - $Pcca$) z pracy Wada i in.

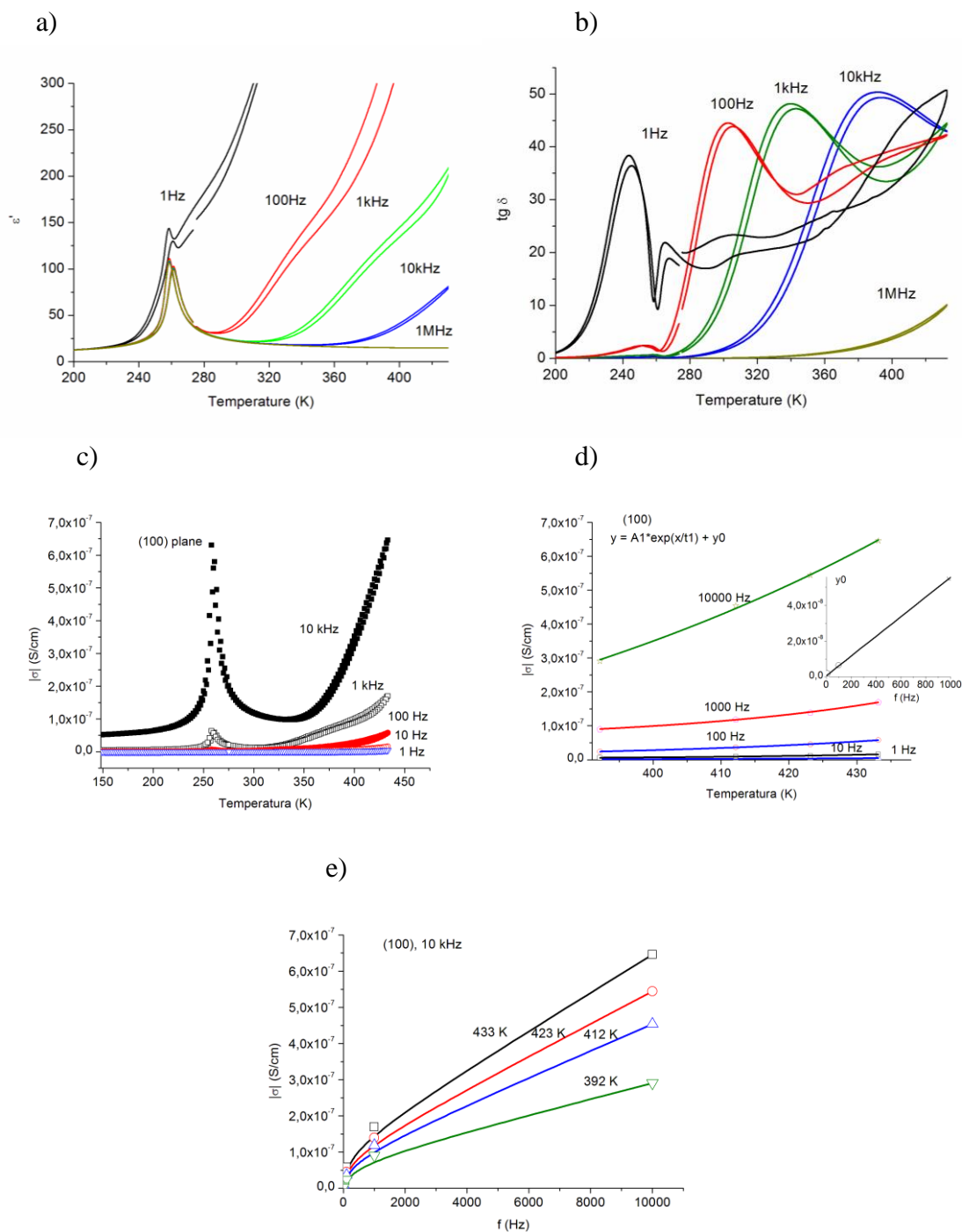
Pierwsze kryształy zostały zorientowane zgodnie z grupą przestrzenną $Pca2_1$ i stąd różnica między oznaczeniami prac [110, 111] i [112]. Z tego też powodu trudno było mi przez pewien czas określić temperaturę przejścia fazowego.

Na rysunku 7.1 e pokazano temperaturową zależność przenikalności dielektrycznej zmierzoną dla monokryształu LNG028:Mn (0,1 mol%), który, jak widać to z rysunku 7.1 c zachowuje się z punktu widzenia przejścia fazowego podobnie do nie-domieszkowanego kryształu LNG028.



Rysunek 7.1. e) Temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej monokryształu LNG028:Mn (0,1 mol%) zmierzona w płaszczyźnie (100) ($Pca2_1$). Linie niebieskie odzwierciedlają dopasowanie punktów eksperymentalnych przy pomocy krzywych Lorentza

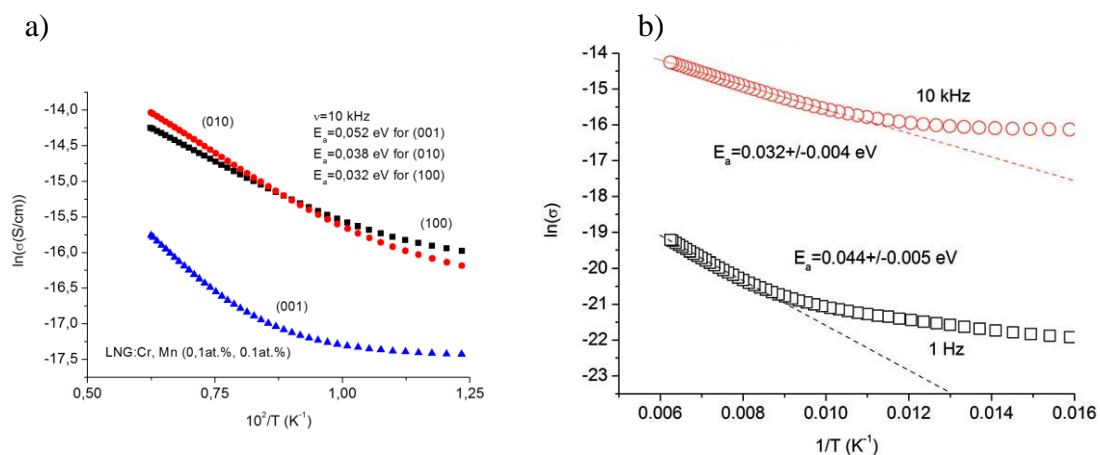
Jak widać, w pobliżu T_c krzywa ϵ' wykazuje obecność dwóch maksimów przesuniętych o około 8 K. W dalszej części pracy wykorzystuję opis orientacji kryształów w grupie przestrzennej $Pcca$.



Rysunek 7.2. a) Przenikalność dielektryczna w funkcji częstotliwości, b) zależność tangensa kąta strat w funkcji częstotliwości, dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$ o orientacji (100) (Pcca), c) Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w przedziale 150-445 K dla częstotliwości z przedziału 1 Hz – 10 kHz, d). Zależność przewodnictwa elektrycznego od temperatury w przedziale 390-440 K (punkty eksperymentalne i linie ciągłe - dopasowania przy pomocy równania: $y=y_0+A_1\exp(x/t_1)$; wstawka ilustruje zmianę parametru y_0 z częstotliwością), e). Zależność przewodnictwa elektrycznego od częstotliwości dla kilku różnych temperatur

Zmiany przenikalności dielektrycznej i tangensa kąta strat dla różnych częstotliwości w orientacji $\langle 010 \rangle$ kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$ są typowe, jak widać to na rysunku 7.2a,b. Na rysunku 7.2 c-e przedstawiono zależność przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury – od 150 K do 445 K (c. i d.) i częstotliwości – od 1 Hz do 1 MHz (d.) zmierzoną dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$ o orientacji (100). Zależności te są również typowe. Bardziej istotnym, z punktu widzenia własności elektrycznych tego kryształu jest wartość energii aktywacji przewodnictwa, określana z nachylenia krzywej wykreślonej we współrzędnych $\ln(\sigma)$, $1/T$.

Na rysunku 7.3 przedstawiono zależność logarytmu naturalnego przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury dla różnie zorientowanych płytek monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$. Uzyskane wartości energii aktywacji przewodnictwa są bardzo małe i zmieniają się od 0,052 eV w kierunku $\langle 001 \rangle$ do 0,032 eV w $\langle 100 \rangle$.

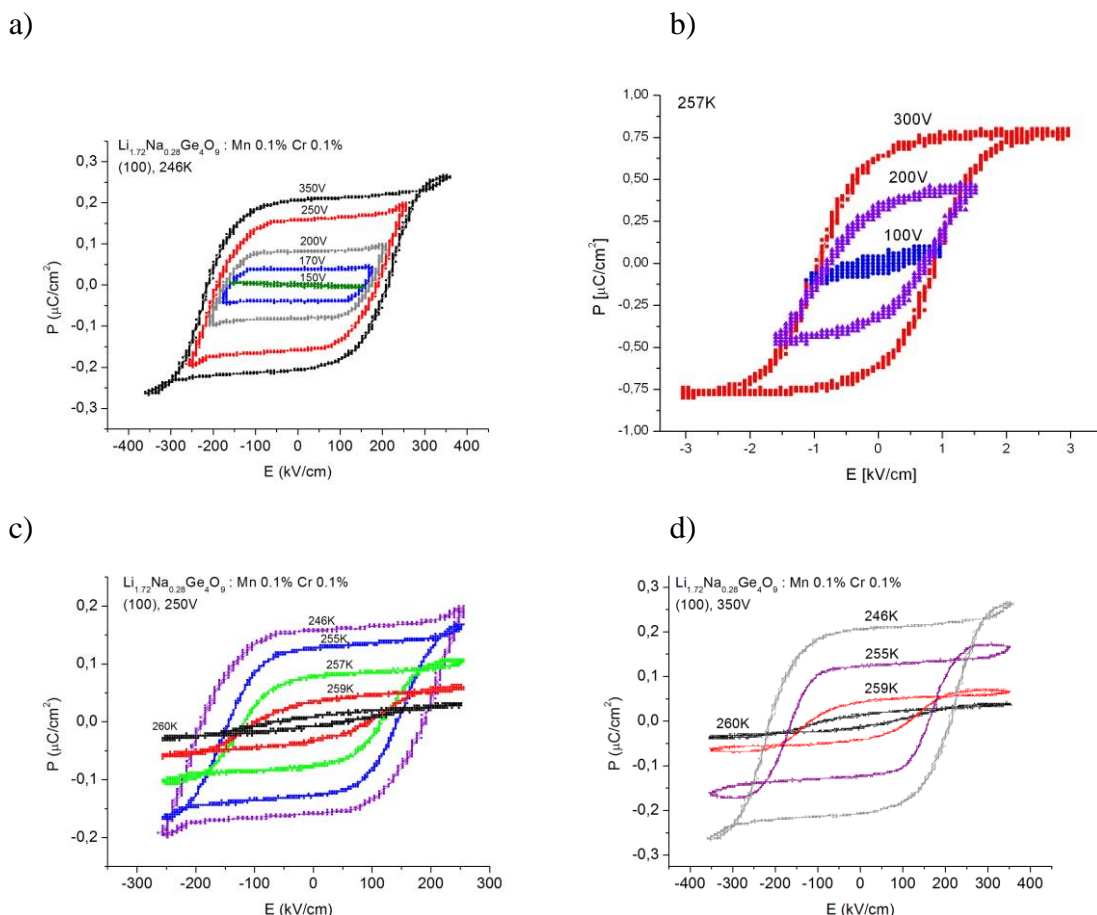


Rysunek 7.3. Wykres przewodnictwa elektrycznego monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$ w funkcji odwrotności temperatury a) różnych orientacji kryystalograficznych i b) dla orientacji $\langle 100 \rangle$ i dwóch różnych wartości częstotliwości: 1 Hz oraz 10 kHz

Obliczyłam również energię aktywacji dla kryształów o kierunku orientacji (100) i różnych częstotliwości (Rys. 7.3b). W przedziale częstotliwości 1 Hz – 10 kHz, wartość energii aktywacji przewodnictwa zmieniała się w zakresie od $0,044 \pm 0,004$ do $0,032 \pm 0,005$ eV.

7.2. Pomiary pętli histerezy dielektrycznych monokryształów $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Właściwości dielektryczne dowolnego materiału najlepiej opisują pętle histerezy dielektrycznej, czyli zależność polaryzacji od natężenia pola elektrycznego. Pętlę taką charakteryzuje szereg parametrów, takich jak polaryzacja spontaniczna, pole koercji itp., wynikających z jej kształtu. Rysunek 7.4a przedstawia kształt pętli histerezy dielektrycznych (H-L) uzyskanych dla temperatury 246 K i różnych wartości napięcia (~pola elektrycznego) mierzącego *ac* dla częstotliwości 50 Hz.

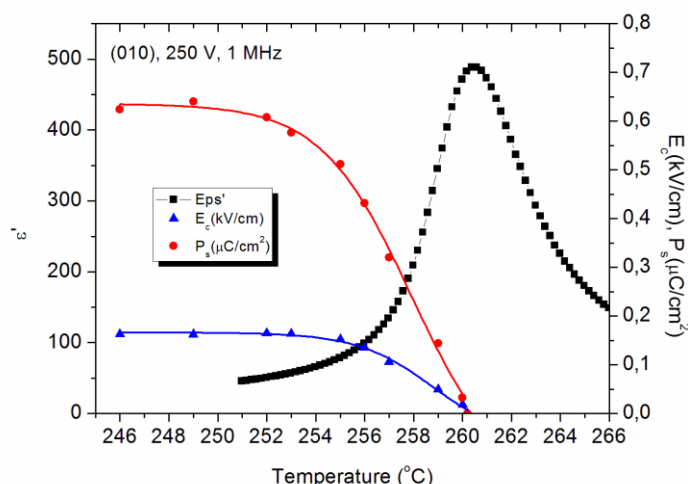


Rysunek 7.4. a) Pętle histerezy dla $T=246$ K oraz różnych wartości napięć elektrycznych i b) dla temperatury 257 K i różnych wartości napięć; dla orientacji (100) monokryształu $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn, c) Pętle histerezy dla napięcia 250 V i różnych wartości temperatur w pobliżu temperatury przejścia fazowego i d) Pętle histerezy dla napięcia 350 V i różnych wartości temperatur w pobliżu temperatury przejścia fazowego; dla orientacji (100) monokryształu $\text{Li}_{1.72}\text{Na}_{0.28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn

Przy niskim polu elektrycznym (E) pętla histerezy H-L ma prawie płaski kształt względem osi P-E. Przy wyższym polu elektrycznym pętla histerezy (H-L) staje się bardziej pochylona. Rysunek 7.4b przedstawia pętle histerezy H-L dla temperatury

257 K i trzech różnych wartości napięcia. Wpływ temperatury na pętle histerezy wskazuje na typowe zachowanie się kryształów z przejściami fazowymi drugiego rodzaju. Tylko kryształy LNG023 o $T_c > 300$ K charakteryzują się podwójnymi pętlami histerezy [113]. Typowe ferroelektryczne pętle histerezy H-L można obserwować w temperaturze do 259 K, przy stosowanym polu elektrycznym do 3 kVcm^{-1} (Rys. 7.4c, d). W temperaturze powyżej $T > 260$ K można zauważyć typowe, liniowe zachowanie dielektryczne.

Na rysunku 7.5 przedstawiono polaryzację spontaniczną i pole koercji w funkcji temperatury obliczoną na podstawie wyników przedstawionych na rysunku 7.4. Jak widać pole koercji E_c maleje z temperaturą bardzo podobnie jak polaryzacja spontaniczna. Obydwa parametry znikają, gdy temperatura osiąga wartość $T_c = 260,2$ K. Na tym samym rysunku (7.5) została przedstawiona zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury. Jej maksymalna wartość jest co najmniej cztery razy niższa niż zarejestrowana dla czystych kryształów LNG028. Przyczyną może być obecność domieszek występujących w kryształach LNG028.

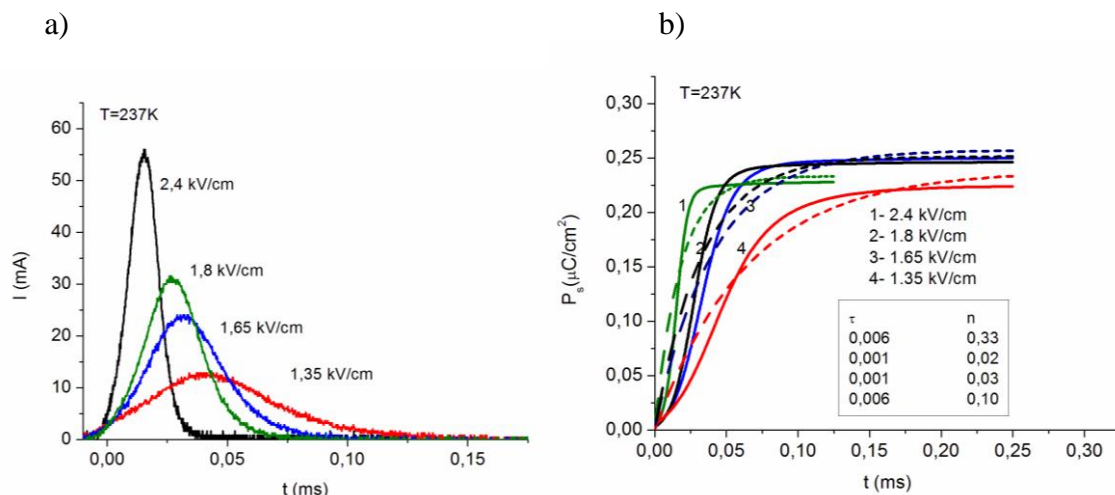


Rysunek 7.5. Zależność polaryzacji spontanicznej i pola koercji od temperatury oraz przenikalności dielektrycznej $\epsilon'(T)$ dla orientacji (010) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$

7.3. Pomiary krzywych prądowych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Prąd przepolaryzowania jest wynikiem jednoczesnego ruchu wielu ścian domonowych. Metoda pomiaru procesu przepolaryzowania polega na przykładaniu prostokątnych impulsów pola elektrycznego o czasie narastania krótszym od czasu przepolaryzowania kryształu. Rysunek 7.6a przedstawia impulsy prądu przepolaryzowania dla kilku wartości natężenia pola elektrycznego. Natomiast rysunek 7.6b prezentuje zależ-

ność czasową polaryzacji otrzymanej po scałkowaniu krzywych prądowych, dla kilku amplitud zewnętrznych pól elektrycznych, dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$.



Rysunek 7.6. a) Krzywe prądowe i b) polaryzacja w funkcji czasu dla orientacji (010) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr, Mn}$

Kinetykę procesu przepolaryzowania w jednorodnych kryształach, opisuje model zaproponowany przez Kolmogorova-Avrami-Ishibashi (KAI), który jest oparty na klasycznej teorii nukleacji [114]. Model KAI został sformułowany dla nieskończonych układów, których wymiary liniowe są dużo większe od odległości pomiędzy zarodkami enukleacji nowej fazy. W modelu KAI zależność czasowa polaryzacji wyraża się wzorem, nazwanym funkcją Avrami $P(t) = P_0[1 - \exp(-(t/\tau)^n)]$, gdzie P_0 to polaryzacja, τ to charakterystyczny czas przepolaryzowania, a parametr n jest wymiarowością wzrostu domen. Parametr n zależy od szybkości zarodkowania oraz kształtu domen ferroelektrycznych i mieści się w zakresie 1 - 3. Wyniki doświadczalne $P(t)$ są dobrze dopasowane (linie przerywane) przez funkcje Avrami. Jednakże parametr $n < 1$ (Rys. 7.6), a więc różni się od przewidywanej teoretycznie wartości. [115].

8. Wyniki pomiarów magnetycznych monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

8.1. Pomiary EPR $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Dla dowolnie wybranej orientacji kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) (Rys. 8.1), w widmie EPR tego kryształu obserwuje się zarówno ostre i intensywne linie EPR (w niskim polu) oraz rozmyte, słabsze (w wysokim). Te pierwsze odpowiadają różnie zorientowanym pozycjom izolowanych jonów Cr^{3+} lub par $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$. Pozycje te można prześledzić w trzech ortogonalnych płaszczyznach (001), (100) oraz (010) wyznaczając odpowiednie zależności kątowe intensywności linii rezonansowych. Z kształtu widma EPR wynika, że w kryształach LNG028:Cr są co najmniej dwie nierównoważne pozycje krystalograficzne jonów chromu. Ponadto, w obszarze niskich pól obserwujemy również linie od par jonów chromu. Wysokopolowe linie mogą pochodzić od jonów chromu sparowanych z jonami litu/sodu (zanik przy 14 K). Promień jonowy chromu Cr^{3+} (~62 pm) umożliwia podstawienie go w pozycji Li (~76 pm), Na (~102 pm) oraz Ge_{VI} (~53 pm). Efektywny ujemny ładunek centrum Cr^{3+} w oktaedrycznym położeniu germanu kompensowany jest prawdopodobnie przez nadmiarowy, międzywęzłowy jon Li^+ oraz/lub Na^+ . Wczesniejsze badania pokazały, że jon ten może zajmować pozycję w kierunku osi $\langle 100 \rangle$ względem pozycji jonu chromu [116].

Obserwowane widmo EPR może być opisane Hamiltonianem spinowym składającego się z Hamiltonianu spinowego izolowanych jonów chromu oraz Hamiltonianu par jonów:

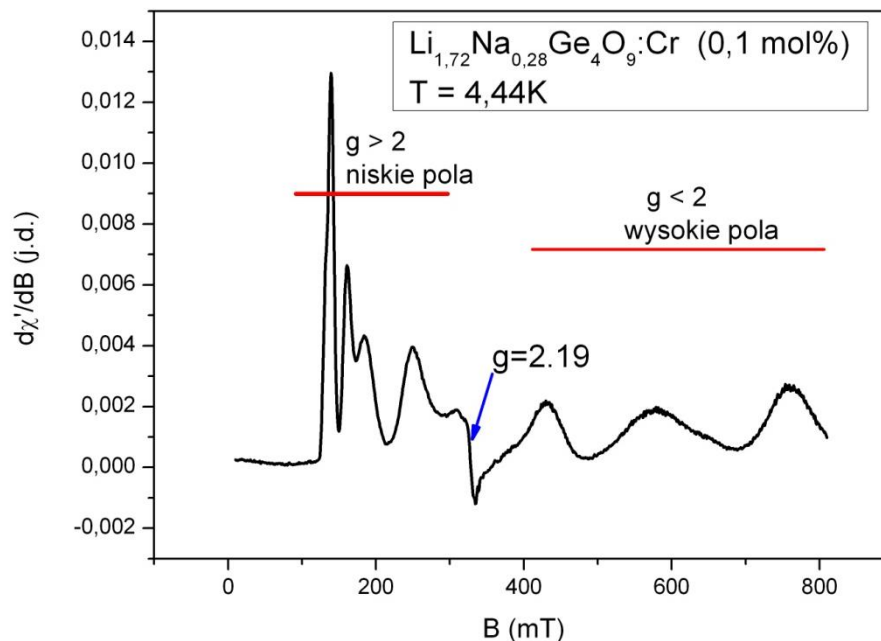
$$H = H_{izo} + H_{pair} \quad (8.1)$$

$$H_{izo} = \mu_B B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (8.2)$$

gdzie μ_B jest magnetonem Bohra, B zewnętrznym polem magnetycznym, g – macierzą rozszczepienia spektralnego, S – spinem elektronowym, D – współczynnikiem deformacji osiowej, E – współczynnikiem deformacji rombowej.

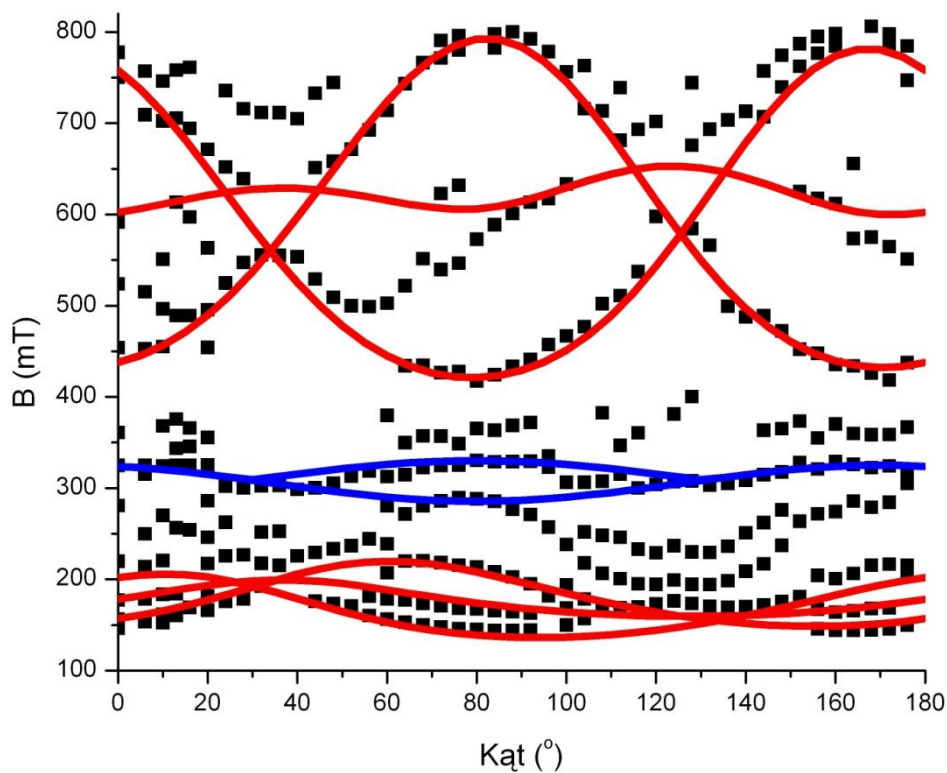
$$H_{pair} = \mu_B B \cdot g^A \cdot S^A + \mu_B B \cdot g^B \cdot S^B - 2JS^A \cdot S^B + S^A \cdot D_{dd}^{AB} \cdot S^B \quad (8.3)$$

gdzie dwa pierwsze człony są członami Zeemana, trzeci jest izotropową częścią oddziaływań wymiennych, a czwarty jest oddziaływaniem magnetycznym dipol-dipol. S^A i S^B są spinami sprzężonych jonów chromowych (Cr^{3+}) w położeniach A i B, J – stałą oddziaływania wymiennego, D_{dd}^{AB} – macierzą oddziaływań dipolowych.

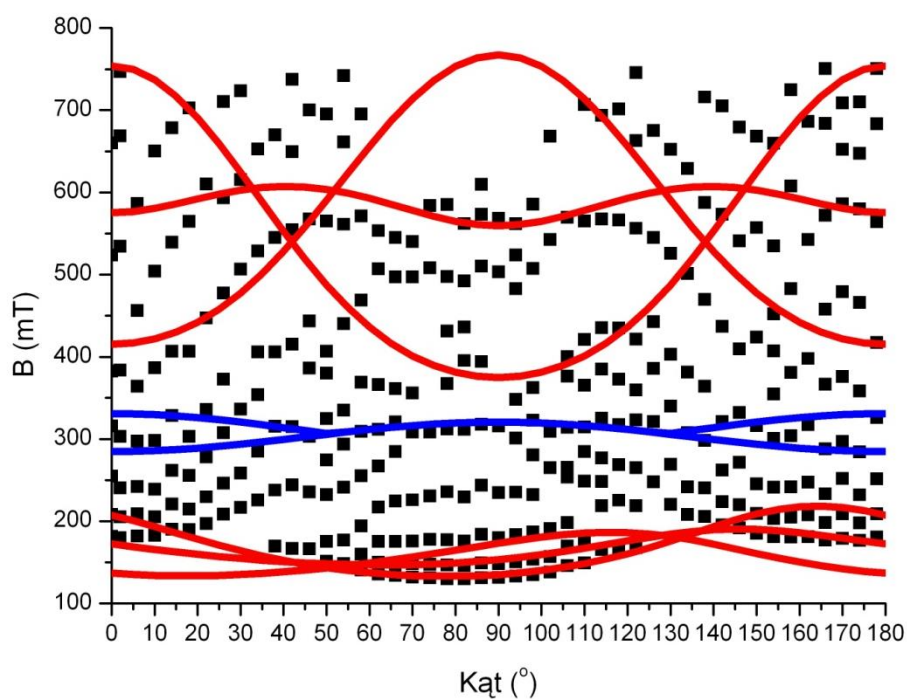


Rysunek 8.1. Widmo EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) w temperaturze 4,44 K

O tym, z jakimi rodzajami centrów paramagnetycznych mamy do czynienia, najlepiej wnioskować z kształtu oraz ilości linii na wykresie zależności kątowych położenia rezonansowej linii. Rys. 8.2a przedstawia taki wykres dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) w płaszczyźnie (100), w temperaturze 4,5 K. Na rysunku przedstawiono położenia rezonansowe linii EPR wchodzących na zasadzie superpozycji w skład widma EPR kryształu oraz linie ciągłe, będące dopasowaniami uzyskanymi z programu EPR-NMR. Jak widać dopasowania pozwoliły rozpoznać trzy rodzaje centrów paramagnetycznych: 2 centra parowe mieszane (Cr-Li, Cr-Na) oraz centrum parowe Cr-Cr. Podobne wnioski można wyciągnąć z wykresu zależności kątowych położenia rezonansowych linii EPR w drugiej z płaszczyzn, (001) (Rys. 8.2b). Podobne zależności w ostatniej z ortogonalnych płaszczyzn, (010), wyznaczono dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,03 mol%), w temperaturze 8,8 K.



Rysunek 8.2. a) Zależności kątowe położenia rezonansowych linii EPR dla kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr$ (0,1 mol%) w płaszczyźnie (100), w temperaturze 4,5 K



Rysunek 8.2. b) Zależności kątowe położenia rezonansowych linii EPR dla kryształu $Li_{1,72}Na_{0,28}Ge_4O_9:Cr$ (0,1 mol%) w płaszczyźnie (001), w temperaturze 4,5 K

Linie EPR w wysokich polach zanikają ze wzrostem temperaturą (14 K), ale i z koncentracją (poniżej 0,03 mol%).

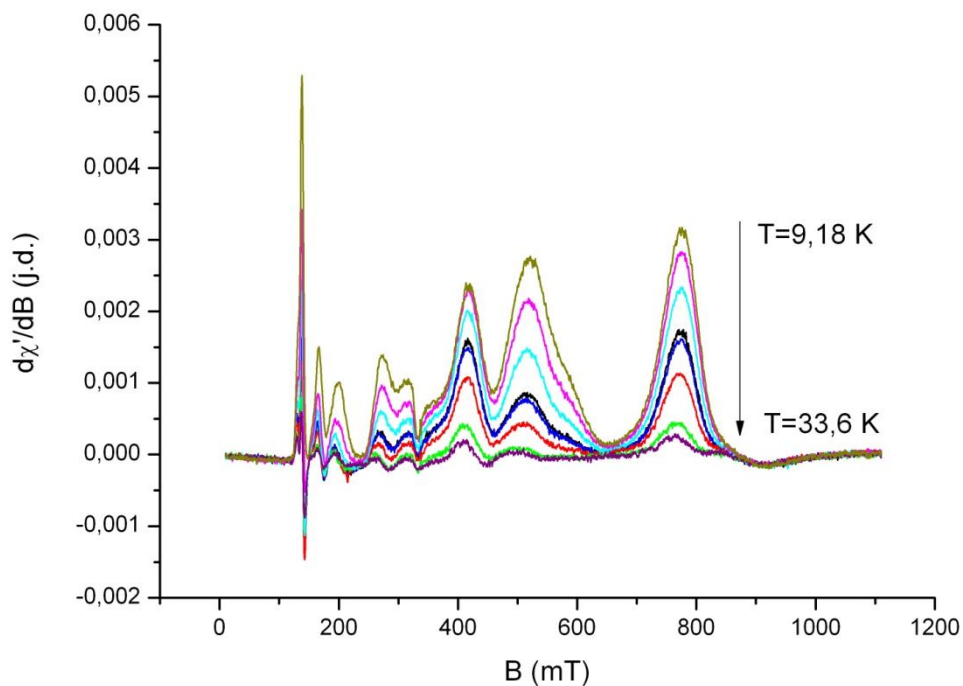
Pary Cr ³⁺ -Cr ³⁺			
Macierz <i>g</i>	2,19	0,0	0,0
		2,18	0,0
			2,17
Macierz <i>D</i>	17,37 mT	0,0	0,0
		-10,59 mT	0,0
			-5,41 mT
Macierz <i>J</i>	0,007987 mT	0,0	0,0
		0,001341 mT	0,0
			0,003853 mT
Pary Cr ³⁺ -Li ⁺ /Na ⁺ : <i>D</i> =-0,008114cm ⁻¹ , <i>E</i> =0,01898 cm ⁻¹			
Macierz <i>g</i>	3,9	0,47	0,06
		3,88	0,18
			3,67
Macierz <i>D</i>	27,38 mT	0,004	0,006
		-10,6 mT	0,01
			-5,409 mT
Pary Cr ³⁺ -Li ⁺ /Na ⁺ : <i>D</i> =0,012614 cm ⁻¹ , <i>E</i> =0,03443 cm ⁻¹			
Macierz <i>g</i>	1,11	0,0	0,0
		1,11	0,1
			1,17
Macierz <i>D</i>	47,68 mT	0,0	0,0
		-21,19 mT	0,0
			8,409 mT

Tabela 8.1. Parametry Hamiltonianu spinowego dla parowych centrów chromowych dla kryształu Li_{1,72}Na_{0,28}Ge₄O₉:Cr (0,1 mol%) (Cr³⁺-Li⁺, Cr³⁺-Na⁺, Cr³⁺-Cr³⁺)

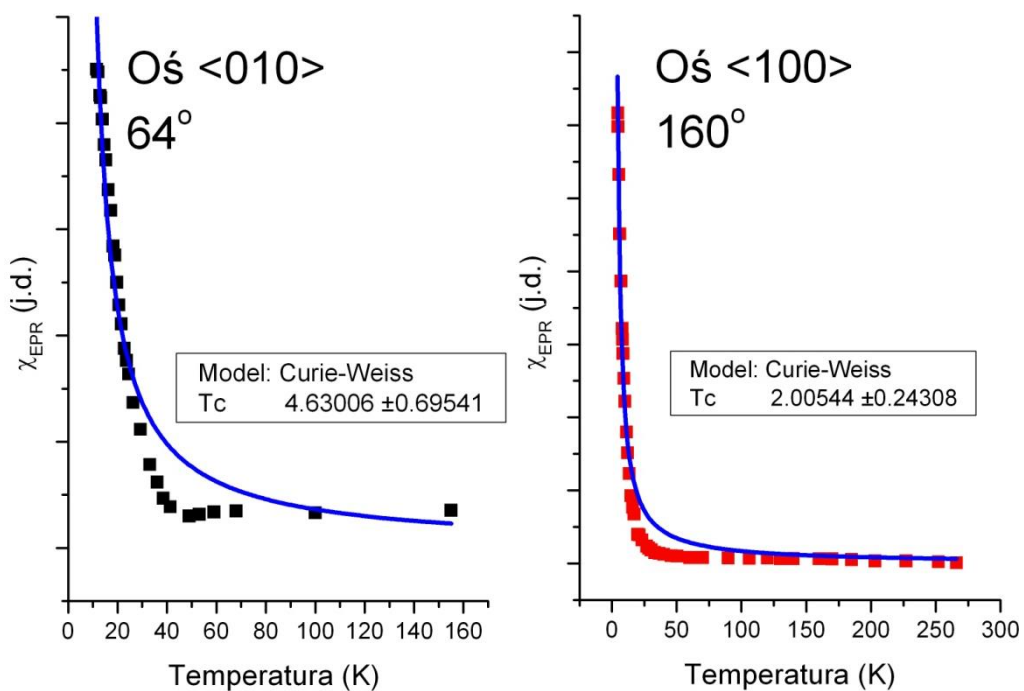
Z uwagi na różną od zera wartość parametru *E*, lokalna symetria izolowanych centrów jest co najmniej rombowa. Dla chromowych centrów parowych stałe oddziaływań wymiennych, *J*, są bardzo małe, a więc i te oddziaływania są bardzo słabe. Tak więc jony chromu Cr³⁺ podstawiają się w położeniach oktaedrycznych Ge⁴⁺ o lokalnej

symetrii monoklinicznej C_2 . Przejście do symetrii trójklinicznej następuje w rezultacie lokalnej kompensacji ładunku z udziałem jonu domieszki (kationu jednowartościowego) [114], [116], [117]

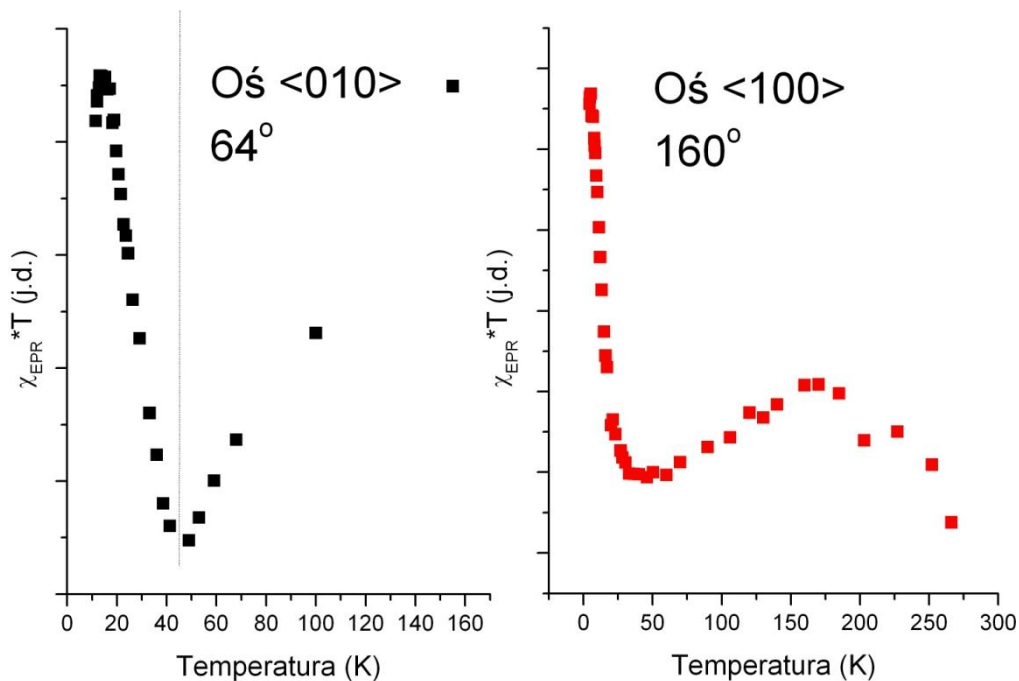
Na rysunku nr 8.3 przedstawiono sygnał EPR monokryształu LNG028: Cr (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzony w kierunku osi $\langle 100 \rangle$ dla wybranych temperatur z zakresu ~ 9 do 34 K. Linie charakterystyczne dla chromu Cr^{3+} w stanie podstawowym $^4A_{2g}$ ze spinem $S=3/2$ są obserwowane w zakresie niskich indukcji magnetycznych ($B < 320$ mT). Na podstawie pracy Trubitsyn i in. [114] dodatkowe linie EPR występujące w wyższych polach magnetycznych przypisałam parom $Cr^{3+}-Li^+$. Linie EPR pochodzące od paramagnetycznego chromu Cr^{3+} widoczne są w całym zakresie temperaturowym (do temperatury pokojowej). Linie pochodzące od paramagnetycznego manganu nie są widoczne w widmie EPR. Linie EPR pochodzące od jonu manganu przykrywane są przez silniejsze linie rezonansowe pochodzące od chromu Cr^{3+} . Na rysunkach 8.4 i 8.5 przedstawiono EPR-owską podatność magnetyczną χ_{EPR} oraz uzyskaną z widma EPR charakterystykę temperaturową momentu magnetycznego ($\chi_{EPR} \cdot T \sim \sqrt{\mu}$) w dwóch kierunkach: wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$ oraz wzdłuż osi $\langle 010 \rangle$, odpowiednio. Podatność magnetyczną EPR wyliczyłam jako pole powierzchni pod krzywą pochłaniania sygnału mikrofalowego. Na rysunku 8.5 linia ciągła reprezentuje najlepsze dopasowanie C-W do danych eksperymentalnych. Pomiarowe dane EPR nie spełniają równania C-W w całym zakresie temperatury ($T = 2,5-300$ K), tylko w obszarze niskich temperatur $T < 5$ K oraz w temperaturach $T > 40$. Odstępstwo od zależności C-W może być spowodowane występowaniem centrów parowych $Cr^{3+}-Li^+$. Z dopasowania podatności EPR do prawa C-W wynika, że oddziaływania pomiędzy jonami chromu są słabe i mają charakter ferromagnetyczny ($T_b \sim 4$ K, $T_a \sim 2$ K). Założenie to również potwierdza charakterystyka temperaturowa momentu magnetycznego ($\chi_{EPR} \cdot T \sim \sqrt{\mu}$). W temperaturze $T < 40$ K moment magnetyczny rośnie wraz ze spadkiem temperatury, co wskazuje na obecność w kryształach LNG028 oddziaływań ferromagnetycznych pomiędzy jonami chromu Cr^{3+} . Z charakterystyki temperaturowej momentu magnetycznego wynika również, że w zakresie temperatur $T = 40-175$ K w kryształach LNG028 dominują oddziaływania antyferromagnetyczne.



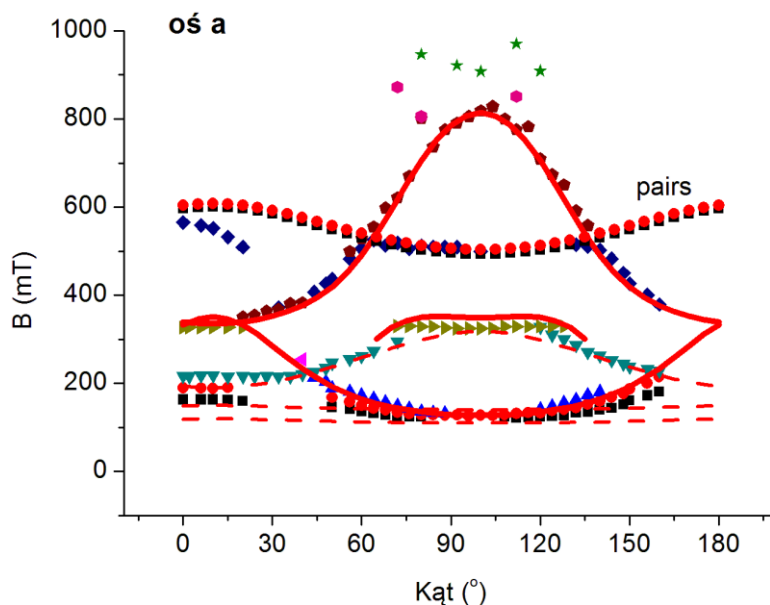
Rysunek 8.3. Sygnał EPR monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) dla wybranych temperatur zmierzony w płaszczyźnie prostopadłej do osi krystalograficznej $\langle 100 \rangle$



Rysunek 8.4. Podatność magnetyczna (χ_{EPR}) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzona w płaszczyznach prostopadłych do osi $\langle 100 \rangle$ oraz $\langle 010 \rangle$. Linie ciągłe są dopasowaniami prawa Curie-Weissa do wyników eksperymentalnych



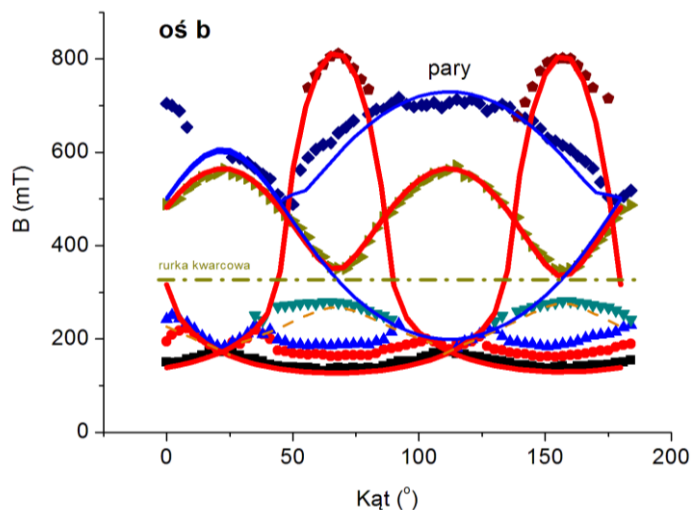
Rysunek 8.5. Charakterystyka momentu magnetycznego EPR ($\chi_{\text{EPR}} \cdot T$) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) policzona w płaszczyznach prostopadłych do dwóch osi krystalograficznych $\langle 010 \rangle$ i $\langle 100 \rangle$



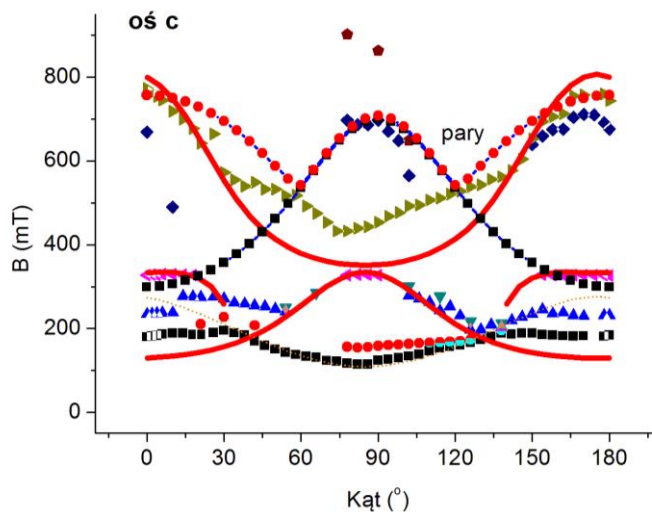
Rysunek 8.6. a) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 100 \rangle$, w temperaturze $T = 8,5$ K

Na rysunku 8.6a-c przedstawiono zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu LNG028:Cr, Mn (roadmap) w trzech płaszczyznach (001), (100),

(010). Obserwowane w niskich polach magnetycznych linie EPR przyporządkowałam przejściom zabronionym w jonach chromu, zaś w wyższych polach przejściom dozwolonym jonu paramagnetycznego chromu Cr^{3+} ze stanem podstawowym $^4\text{A}_{2g}$. Linie EPR charakterystyczne dla par $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+/\text{Na}^+$ obserwowane są w wyższych polach magnetycznych.



Rysunek 8.6. b) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 010 \rangle$, w temperaturze $T = 8,7$ K



Rysunek 8.6. c) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%) zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 001 \rangle$, w temperaturze $T = 9,5$ K

Parametry Hamiltonianu spinowego dla tego przypadku uzyskałam wykorzystując wspomniane wyżej zależności kątowe rezonansowych linii EPR w trzech płaszczyznach, program EPR-NMR oraz następującą postać tego Hamiltonianu:

$$H = H_{iso} + H_{pair}, \quad H_{iso} = \mu_B B g S + SDS \quad (8.4)$$

$$H_{pair} = \mu_B B g S^A + S^A D S^A + S^A D_{dd}^{AB} S^B \quad (8.5)$$

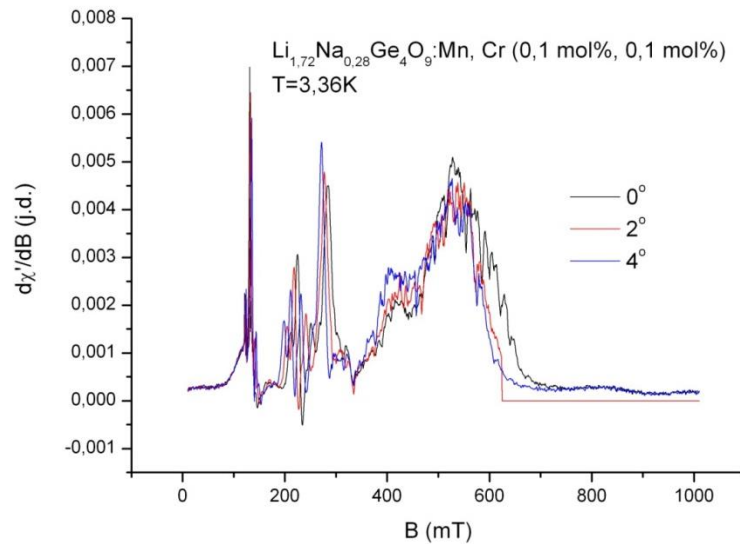
gdzie: $SDS = D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$, oznaczenia mają standardowe

znaczenie. S^A reprezentuje spin jonu chromu ($S^A=3/2$), zaś S^B spin jonu litu ($S^B=1$). Hamiltonian spinowy składa się z dwóch członów: członu pochodzącego od izolowanych jonów chromu oraz członu pochodzącego od oddziaływujących par jonów niepodobnych (dissimilar ions). Oddziaływania nadsubtelne jonów chromu pochodzących od izotopu ^{53}Cr ($I=3/2$; 9,5%) nie zaobserwowano w widmie EPR i nie uwzględniono w postaci Hamiltonianu spinowego.

Wartości parametrów Hamiltonianu spinowego przedstawiłam w tabeli 8.2, zaś dopasowania przedstawiłam na rysunkach 8.6a-c; kolor czerwony reprezentuje dopasowanie dla izolowanych jonów, kolor niebieski dopasowanie dla par o różnym spinie ($S_A \neq S_B$).

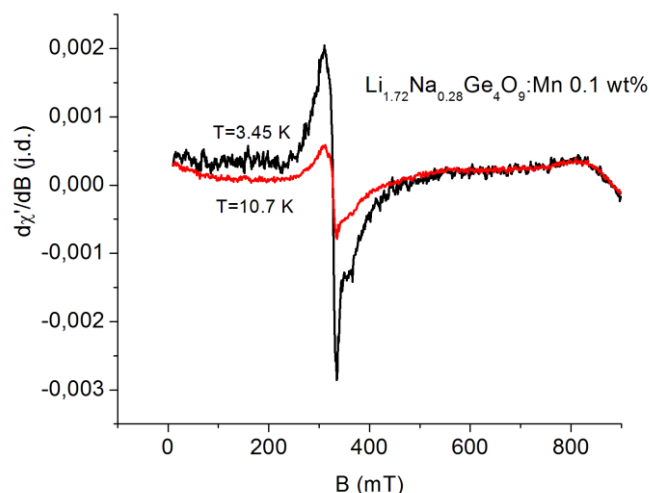
Izolowane jony Cr^{3+} : $D=0,27 \text{ cm}^{-1}$, $E=0,08 \text{ cm}^{-1}$, $g_{eff}=1,967$			
Macierz g	1,970	0,0	0,0
		1,970	0,0
			1,700
Pary $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+$: $D=0,10 \text{ cm}^{-1}$, $E=0,038 \text{ cm}^{-1}$, $g_{eff}=1,590$			
Macierz g	1,695	0,000	0,000
		1,390	0,000
			1,700
Macierz D	194,1 mT	0 mT	0 mT
		-10,6 mT	0 mT
			-25,4 mT
Macierz D_{dd}^{AB}	0,21 mT	0 mT	0 mT
		5,00 mT	0 mT
			9,00 mT

Tabela 8.2. Parametry Hamiltonianu spinowego dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9\text{:Cr}$ (0,1 mol%), Mn (0,1 mol%)



Rysunek 8.7. Widma EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn, Cr}$ (0,1 mol%, 0,1 mol%) dla trzech różnych kątów obrotu wokół dowolnej orientacji badanego kryształu, w temperaturze 3,36 K

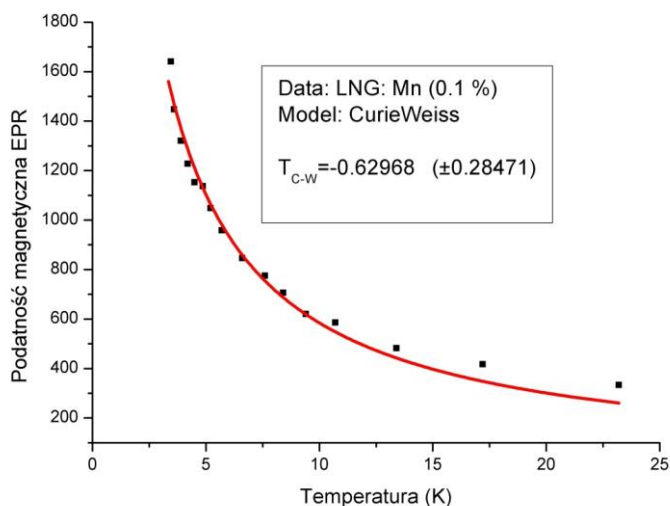
Rys. 8.7 przedstawia widma EPR dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn, Cr}$ (0,1 mol%, 0,1 mol%) w temperaturze 3,36 K, w położeniu o dowolnej orientacji, dla trzech kątów obrotu: 0, 2, 4 stopnie. Widać te same linie, które wcześniej wystąpiły w widmie EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}$ (0,1 mol%) (Rys. 8.1), tyle że wysokopolo-
 lowe linie porównywalne są co do wartości intensywności z najsilniejszą linią pochodzącą od izolowanego centrum chromu. Widmo to dowodzi, że wysokopolo-
 lowe linie EPR muszą być związane z centrami chromowymi.



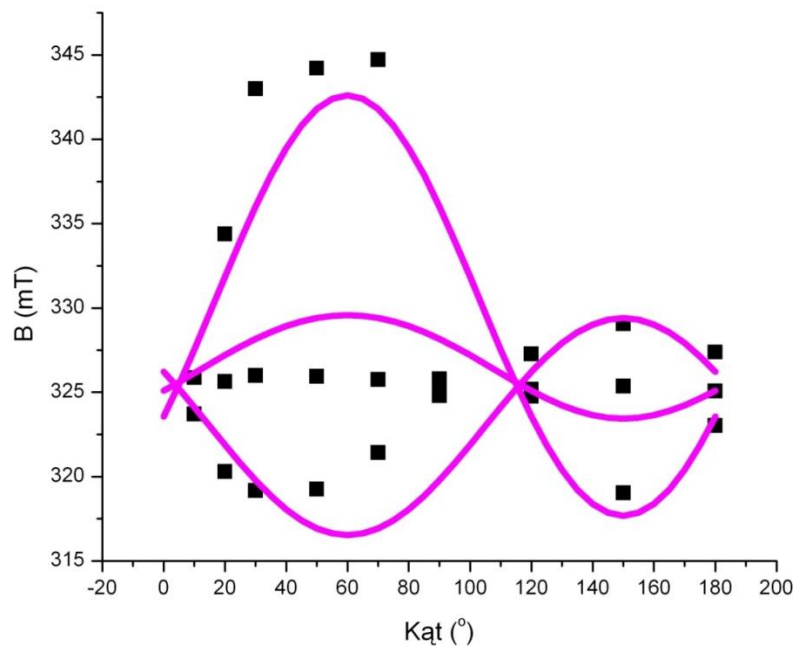
Rysunek 8.8. Widma EPR kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) dla jego dowolnej orientacji i dwóch różnych temperatur

Widmo EPR niezorientowanego kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) dla dwóch różnych temperatur przedstawiono na Rys. 8.8. W widmie tym, poza sygnałem od izolowanego centrum manganu (IV) o parametrach jak w tabeli 8.3, nie widać żadnych innych linii. Mangan nie został więc wprowadzony do tego kryształu jako Mn^{2+} . Z analizy widm optycznych wynika, że mógł wejść jako Mn^{4+} . Ponieważ jego promień jonowy wynosi ~ 62 pm, mógł podstawić się w położenia oktaedryczne zajmowane przez german (53 pm) (ale i w położenia Li oraz Na).

Na rysunku 8.9 przedstawiono zależności podatności magnetycznej EPR (χ_{EPR}) od temperatury. Do wyliczenia pola powierzchni pod krzywą pochłaniania mikrofalowego użyłam superpozycji trzech linii Lorentza. Z dopasowania równania Curie-Weissa wynika, że oddziaływania pomiędzy jonami manganu są bardzo słabe i mają charakter antyferromagnetyczny (inny niż w przypadku domieszkowania chromem). Przy tak słabych oddziaływaniach Mn^{2+} powinny pojawić się linie nadsubtelne, jednak takich linii w widmie EPR nie zaobserwowano, co potwierdza występowanie Mn^{4+} w kryształach LNG028:Cr, Mn.



Rysunek 8.9. Podatność magnetyczna EPR wraz z dopasowaniem prawa Curie-Weissa dla monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%)



Rysunek 8.10. Zależności kątowe rezonansowych położenia linii EPR dla nieorientowanego kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%), w temperaturze 4,5 K

Linie obserwowane na Rys. 8.10 pochodzą od przejść pomiędzy poziomami:

$$M=3/2 \rightarrow 1/2; M=1/2 \rightarrow -1/2, M=-1/2 \rightarrow -3/2 \quad (8.6)$$

Korzystając z programu EPR-NMR przeprowadzono odpowiednie dopasowania parametrów Hamiltonianu spinowego, których wyniki dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%) (mangan(IV)) zamieściłam w tabeli 8.3. Do symulacji użyto następującej postaci Hamiltonianu spinowego:

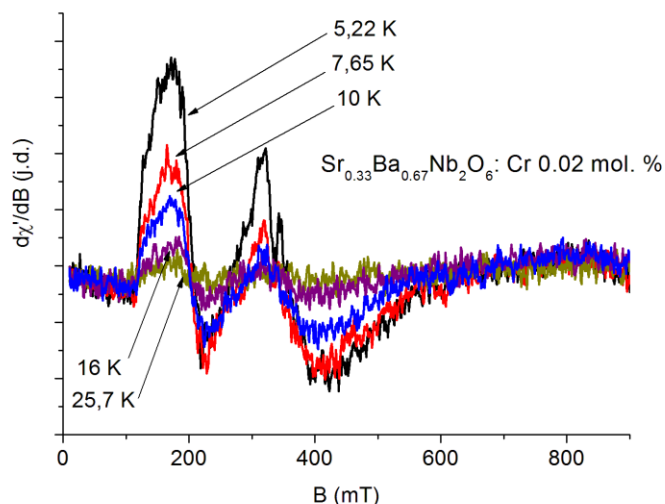
$$H_s = \mu_B B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (8.7)$$

gdzie oznaczenia mają standardowe znaczenia. Wyniki dopasowania przedstawiono graficznie na rysunku 8.10.

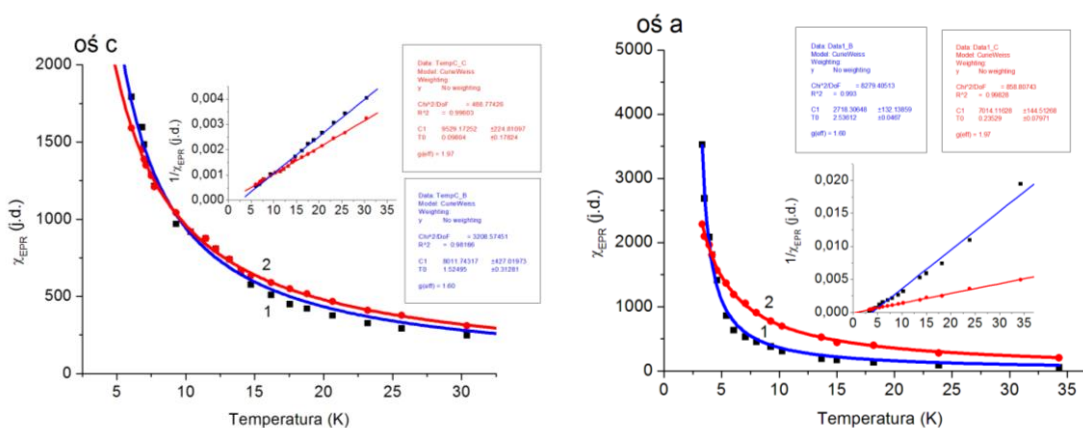
Izolowane jony Mn^{4+} : $D=32,45 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E=8,94 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{eff}}=1,967$			
Macierz g	2,088	0,0	0,0
		2,05	0,0
			2,058

Tabela 8.3. Parametry Hamiltonianu spinowego dla izolowanego centrum manganu dla kryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Mn}$ (0,1 mol%)

8.2. Pomiary EPR $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$



Rysunek 8.11. Temperaturowa zależność widm EPR kryształu $\text{Sr}_{0,33}\text{Ba}_{0,67}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cr}$ (0,02 mol%) zmierzonych w płaszczyźnie (001)



Rysunek 8.12. Zależność podatności (χ_{EPR}) EPR od temperatury, zmierzona w płaszczyźnie (a) (001) oraz w płaszczyźnie (b) (100)

Na rysunku nr 8.11 przedstawiono temperaturowe zależności widma EPR. Sugerują one występowanie dwóch różnych centrów chromowych Cr^{3+} o spinie $S=3/2$. Aby potwierdzić tą tezę obliczono zależności podatności magnetycznej od temperatury dla dwóch różnych orientacji próbki: względem (Rys. 8.12a) osi $\langle 001 \rangle$ oraz (Rys. 8.12b) osi $\langle 100 \rangle$ prostopadłej do kierunku mikrofali.

Linie ciągłe na rysunku 8.12 przedstawiają dopasowanie prawa Curie-Weissa (C-W) do danych eksperymentalnych. Tymi samymi kolorami oznaczono dwa różne centra chromowe w dwóch różnych płaszczyznach. Z dopasowania C-W uzyskano dwie różne temperatury C-W charakteryzujące dwa różne centra chromowe. Pierwsze centrum (ko-

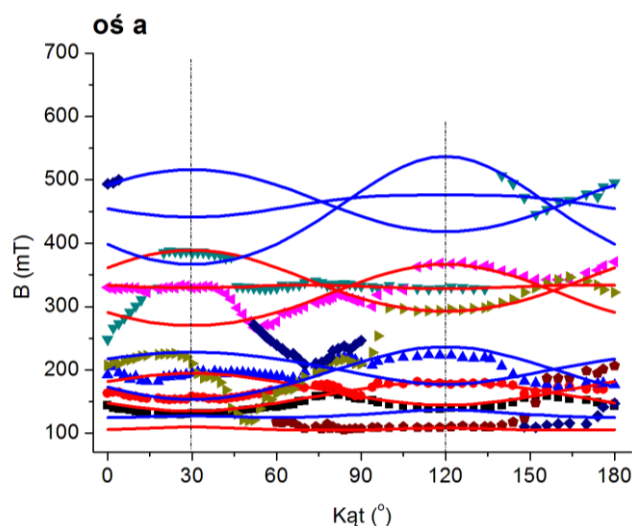
lor niebieski) z temperaturą Curie-Weissa $T_{cw} = 2,53$ K dla płaszczyzny (100) i $T_{cw}=1,52$ K dla płaszczyzny (001), drugie centrum (kolor czerwony) z temperaturą $T_{cw}\sim 0$ K niezależną od orientacji. Wynika z tego, że pierwsze centrum chromowe charakteryzują słabe oddziaływania ferromagnetyczne, zaś drugie centrum chromowe cechuje brak oddziaływań magnetycznych. Centrum nieoddziaływujące ma efektywny współczynnik rozszczepienia spektralnego $g_{eff}=1,97$, zaś oddziaływujące nieco mniejszy współczynnik, $g_{eff}=1,6$.

Zależności kątowe położenia pola rezonansowego linii EPR (roadmap) dla 3 płaszczyzn (001), (100), (010) przedstawiono na rysunkach 8.13a, 8.13b, 8.13c. W zależnościach tych można wyróżnić punkty należące do dwóch różnych centrów chromowych o symetrii oktaedrycznej [118], linie ciągłe przedstawiają przejścia dozwolone oraz przejścia zabronione dla jonu chromu Cr^{3+} .

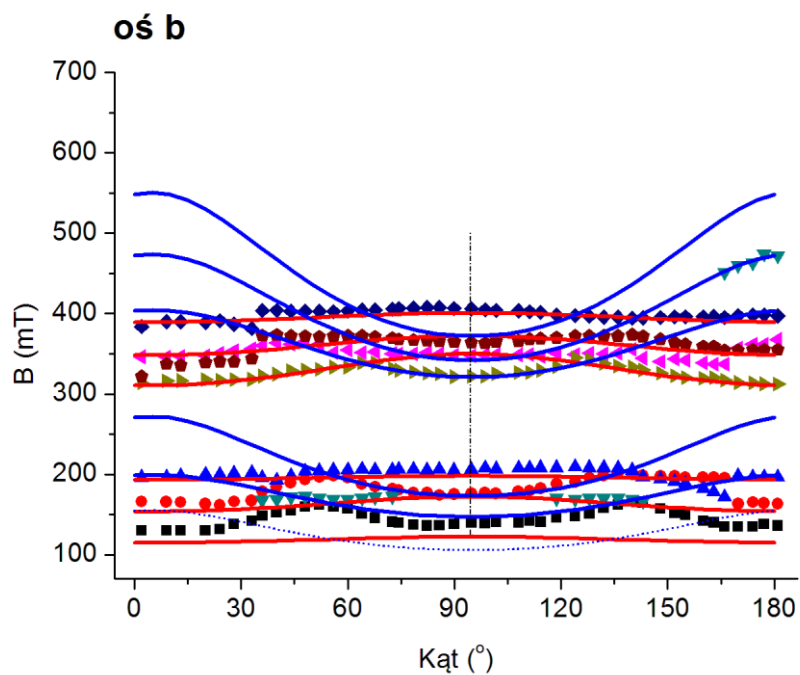
Parametry Hamiltonianu spinowego dla dwóch centrów chromowych Cr^{3+} wyznaczono za pomocą dopasowania punktów eksperymentalnych (fitting) w programie EPR-NMR. Do dopasowania użyto następującej postaci Hamiltonianu spinowego:

$$H_s = \mu_B B g S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (8.8)$$

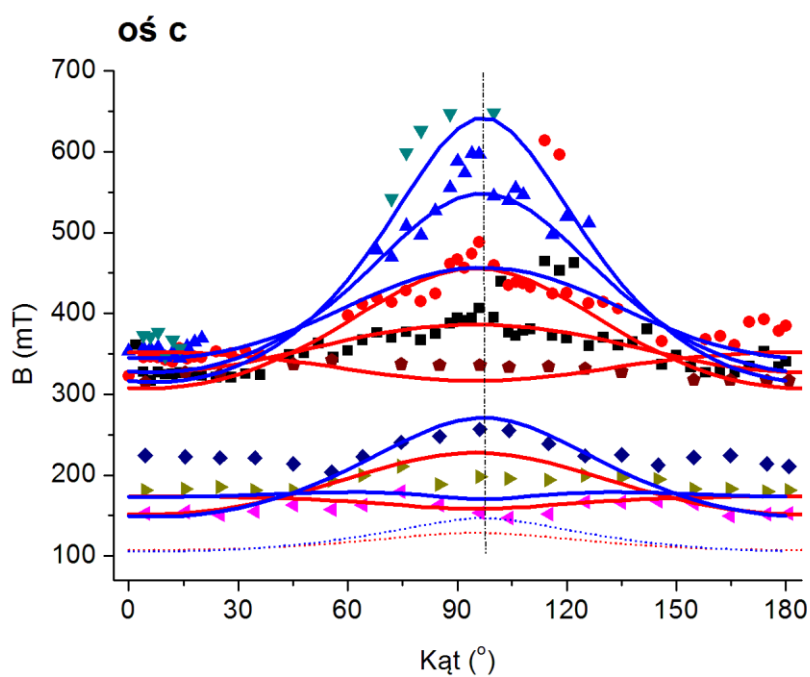
gdzie pierwszy człon pochodzi od oddziaływań Zeemanowskich, drugi od rozszczepienia ZFS. Linii nadsubtelnych pochodzących od izotopu chromu ^{53}Cr ($I=3/2$; 9,5 %) nie zauważono w widmie EPR i nie uwzględniono w Hamiltonianie (równanie 8.8). Parametry Hamiltonianu wynikające z dopasowania zestawiono w tabeli 8.4.



Rysunek 8.13. a) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu SBN33:Cr zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 100 \rangle$, w temperaturze $T=6,5$ K



Rysunek 8.13. b) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu SBN33:Cr zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 010 \rangle$, w temperaturze $T = 6,7$ K



Rysunek 8.13. c) Zależności kątowe położenia linii rezonansowej dla kryształu SBN33:Cr zmierzone w płaszczyźnie prostopadłej do osi $\langle 001 \rangle$, w temperaturze $T = 5,5$ K

Centrum nr 1, $D=390 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E=90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{eff}}=1,6$			
macierz g	1,415	0,000	0,000
		1,330	0,000
			2,050
Centrum nr 2, $D=315 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $E=70 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\text{eff}}=1,97$			
macierz g	1,970	0,000	0,000
		1,930	0,000
			2,010

Tabela 8.4. Parametry macierzy g oraz wartości parametrów Hamiltonianu (D , E) dla dwóch różnych centrów chromowych w kryształach SBN33:Cr

9. Dyskusja wyników

9.1. Wzrost monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ metodą Czochralskiego

Przedmiotem i jednym z celów rozprawy doktorskiej było opracowanie technologii wzrostu monokryształów roztworów stałych $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ metodą Czochralskiego. Roztwory stałe są materiałami niezwykle trudnymi w procesie krystalizacji z uwagi na konieczność zachowania dokładnej proporcji materiałów wyjściowych, aby stechiometria otrzymanego kryształu została zachowana. A i tak, np. w przypadku kryształów LNG_x , jaki skład kryształu udało się uzyskać w procesie krystalizacji, dowiadujemy się określając np. temperaturę przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk, ponieważ pełna kontrola parametrów procesu wzrostu nie jest możliwa. Biorąc pod uwagę temperatury topnienia LNG oraz SBN zdecydowałam się przeprowadzić procesy krystalizacji LNG w tyglu platynowym o średnicy 50 mm, zaś SBN w tyglu irydowym o średnicy 40 mm. Grzanie indukcyjne, gradient temperatury na granicy faz ok. 30 K/cm. Ponieważ pomiędzy składnikami wyjściowymi do procesów krystalizacji obu kryształów nie występowała różnica prężności par, narzucająca przeprowadzenie procesu w wysokich ciśnieniach (takie stanowisko do wzrostu metodą Czochralskiego jest dostępne w ZO IF ZUT), zdecydowałam się na zwykłą metodę Czochralskiego. Procesy wzrostu kryształów LNG prowadzone były w atmosferze powietrza, zaś SBN w atmosferze redukcyjnej N_2 .

W przypadku kryształu LNG, posługując się zależnością temperatury przejścia fazowego od składu x [44], uzyskałam potwierdzenie, że otrzymany skład jest tym oczekiwanym, z $x=0,28$. W efekcie kilku próbnych procesów krystalizacji opracowałam technologię otrzymywania monokryształów LNG_x o składzie $x=0,25$ i $x=0,28$ czystych i domieszkowanych Cr (0,03 mol%), Mn (0,1 mol%) oraz Cr(0,1 mol%)+Mn(0,1 mol%). Szybkość wyciągania ustaliłam na ok. 0,75 mm/h, a obroty ok. 5 obr/min. Otrzymałam kryształy o wymiarach: średnica do 20 mm, długość ~50 mm. Kryształy były przezroczyste i prawie bezbarwne (tylko kryształy o koncentracji 0,1 mol% Cr miały jasnobrązowy kolor) ze skłonnością do pękania równoległe do płaszczyzny łupliwości (010).

Z pomiarów rentgenowskich wyhodowanych w Zakładzie Optoelektroniki IF ZUT monokryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ okazało się, że wraz ze zmniejszeniem parametru x , definiującego stosunek ilości atomów litu do ilości atomów sodu w roztworze stałym LNG, maleje również objętość komórki elementarnej monokryształu LNG. Ten

wniosek potwierdzają wcześniejsze badania oraz prawo Vegarda. Tendencja zmniejszenia objętości komórki elementarnej uwidacznia się również przy analizie geometrii rosnącego kryształu. Dwie różne próbki kryształu wycięte z niego od strony zarodka i od strony roztopu, poddane badaniom rentgenowskim, wykazują spadek objętości komórki elementarnej wzdłuż kierunku wzrostu kryształu. Pomiar rentgenowski wykazuje również, że struktura monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$ w temperaturze pokojowej nosi cechy struktury rombowej $D_{2h}^{8}-Pcca$ ze stałymi sieci: $c=9,3191 \text{ \AA}$, $b=4,6486 \text{ \AA}$ oraz $a=15,8410 \text{ \AA}$, $V=686,244 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, określonymi na podstawie jej udokładnienia metodą Rietvelda. Stałe sieci i objętość komórki elementarnej takiego kryształu LNG nie zależą od koncentracji domieszek Cr^{3+} oraz Mn^{2+} , chociaż – jak wynika z badań właściwości optycznych domieszkowanych kryształów LNG028 – pole krystaliczne oddziałujące na poszczególne domieszki jest wrażliwe na rodzaj i koncentrację wprowadzonych domieszek. Wniosek ten jest słuszny przy założeniu, że koncentracja tych domieszek nie przekracza 0,2% molowo. Domieszka Cr^{3+} podstawia się w kryształ LNG028 w położenia oktaedryczne jonów germanu, zgodnie z przyjętym w procesie krystalizacji założeniem. Natomiast mangan nie wchodzi do sieci kryształu LNG028 w stanie walencyjnym $2+$. Wykazują to badania optyczne i EPR. Z badań EPR wynika, że mangan może wchodzić do tego kryształu w stanie walencyjnym $4+$. Jony chromu $3+$ ($r=62 \text{ pm}$) mogą być podstawiane do sieci kryształu LNG028 w oktaedryczne położenia germanu $4+$ ($r=54 \text{ pm}$) lub tetraedryczne położenia germanu $4+$ ($r=40 \text{ pm}$). Druga z wymienionych pozycji jest fizycznie niekorzystna, z uwagi na dużą różnicę promieni jonowych chromu $3+$ i germanu $4+$ w położeniu tetraedrycznym. Z badań EPR wynika, że w kryształ LNG028 domieszkowanym chromem $3+$ ta pierwsza pozycja germanu $4+$ (oktaedryczna) jest preferowanym miejscem, gdzie podstawia się w tym kryształ chrom $3+$. Wprowadzony w to położenie jon chromu, mający większy promień jonowy, będzie rozpychał sieć krystaliczną, prowadząc do jej deformacji. Potwierdzają to pomiary EPR, z których określone parametry ZFS potwierdzają deformację lokalnego otoczenia jonów chromu. Ponadto, podstawienie trójwartościowego jonu chromu w położenie zajmowane przez czterowartościowy jon germanu prowadzi do powstania ujemnie naładowanego defektu, który (zasada zachowania obojętności elektrycznej) wymaga kompensacji, co w najprostszy sposób może być zrealizowane poprzez umieszczenie w pobliżu tego defektu, w położeniu międzywęzłowym, dodatniego jonu Li^+ lub Na^+ . W ten sposób zmienia się rodzaj defektu wprowadzonego do sieci LNG028 w efekcie domieszkowania chromem (para $\text{Cr}^{3+}-\text{Li}^+/\text{Na}^+$), ale zachowana zostaje obojętność ładunkowa gwarantująca stabilność sieci krystalicznej. Oczywiście nie każdy jon chromu $3+$ tworzy taki

defekt, stąd koncentracja tych defektów nie musi być równa koncentracji wprowadzonych do sieci jonów chromu 3+. Para chrom-lit (sód) jest parą jonów różniących się własnościami magnetycznymi. Chrom jest jonem paramagnetycznym, a lit i sód to jony diamagnetyczne. Obecność takich defektów potwierdziły pomiary EPR. W widmie EPR obecność takich jonów widać w postaci linii przesuniętych w stronę wysokich indukcji magnetycznych, aż do $B=1200$ mT i bardziej rozmytych (szerokość linii) od linii charakterystycznych dla jonów chromu 3+ (występujących dla $B<600$ mT). Ponadto, wprowadzenie jonów chromu w położenie germanu i konieczność kompensacji ładunku oraz deformacja lokalnego otoczenia jonu chromu w efekcie różnicy promieni jonowych germanu i chromu, sprzyjają obniżeniu symetrii otoczenia tego jonu z oktaedrycznej do niskiej symetrii C_2 lub C_1 . Takie obniżenie symetrii zostało stwierdzone doświadczalnie w badaniach EPR. Obecność par $Cr^{3+}-Li^+/Na^+$ w kryształach LNG028 została potwierdzona w moich badaniach po raz pierwszy. Wcześniej podobne pary obserwował Trubicyn i in. [114] w kryształach $Li_2Ge_7O_{15}$. Ich wpływ na właściwości przejścia fazowego drugiego rodzaju ferroelektryk-paraelektryk jest istotny, gdyż ich obecność widać najbardziej w płaszczyźnie bc (kierunek $\langle 100 \rangle$), w której to przejście jest najbardziej zaznaczone (największa wartość przenikalności dielektrycznej w punkcie T_c).

Roztwory stałe $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ spełniają prawo Vegarda, tzn. objętość komórki elementarnej jest liniową funkcją składu x , podobnie jak w przypadku kryształów LNG028. Przeprowadzono kilka procesów otrzymywania monokryształów $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ metodą Czochralskiego, o parametrze składu $x=0,52$; $0,33$ i $0,58$, otrzymując monokryształy: $Sr_{0,52}Ba_{0,48}Nb_2O_6$, $Sr_{0,33}Ba_{0,67}Nb_2O_6:Cr$ oraz $Sr_{0,58}Ba_{0,42}Nb_2O_6:Cr, Yb$. Prędkość wzrostu ustalono jako $1,5$ mm/h, zaś prędkość obrotową tygla 20 obr/min. Dla zapewnienia inercyjnej atmosfery w przestrzeni nad tygłem zastosowano czysty azot. Monokryształy tuż po procesie wzrostu były ciemne z uwagi na obecność w przestrzeni nad roztopem atmosfery redukcyjnej. Poddane zostały więc wygrzewaniu w tlenie, w temperaturze $1200^\circ C$ przez 3 h. Kryształy niedomieszkowane stały się wtedy przezroczyste, a kryształy domieszkowane chromem oraz chromem i iterbem - jasnozielone. Otrzymane kryształy miały kształt spiralny. Badania rentgenowskie pozwoliły na ustalenie struktury tych kryształów poprzez jej udokładnienie metodą Rietvelda. Stałe sieci otrzymanych kryształów przedstawiają się następująco: kryształ SBN52: $a=12,462678$ (0,000465), $c=3,935047$ (0,000187), $V=611,18$, $Z=5$; kryształ SBN33:Cr: $a=12,482641$ (0,000632) Å, $c=3,981882$ (0,000443) Å, $V=620,44$ Å³, $Z=5$; kryształ SBN58:Cr, Yb: $a=12,462678$ (0,000465) Å, $c=3,935047$ (0,000187) Å, $V=611,18$ Å³, $Z=5$. Stwierdzo-

no, że wszystkie trzy kryształy miały strukturę tetragonalną P4bm. Moje zainteresowanie tym kryształem wynikało głównie z chęci analizy wpływu jonów chromu jako domieszki wprowadzanej do tego kryształu na jego właściwości optyczne i magnetyczne (EPR). Właściwości dielektryczne również badałam [10], ale ponieważ w literaturze właściwości te są dobrze opisane, skupiłam się na spektroskopii optycznej i EPR kryształów SBN33:Cr. Zresztą, ponieważ właściwości ferroelektryczne kryształu SBN wynikają stąd, że atomy metali w położeniach 2a, 2b i 4c przesuwają się w temperaturze Curie w stronę warstw tlenowych, więc analizując w swoich badaniach otoczenie jonów chromu podstawiających się w położenia 2b (również 8d) o symetrii oktaedrycznej, mogę określić wpływ jonów chromu również na własności dielektryczne kryształu SBN. Pomiar optyczny i EPR potwierdziły podstawienie się jonów chromu 3+ w sieci SBN33 jak i SBN58 w położenia niobu (2b i 8d).

9.2. Właściwości optyczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

Właściwości optyczne kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ zdeterminowane są przez cechy rozpoznawalne w ich widmach absorpcyjnych i emisyjnych.

Dla kryształu LNG028 niedomieszkowanego krawędź absorpcji podstawowej (FAE) wynosi około 235 nm, dla kryształu domieszkowanego chromem 230 nm, krawędź absorpcji sieciowej >5400 nm. Współczynnik załamania 1,97, szerokość przerwy energetycznej $E_g=5,27$ eV.

Dla kryształu SBN domieszkowanego chromem krawędź absorpcji wynosi 370 nm, krawędź absorpcji sieciowej >5400 nm. Współczynnik załamania 2,18, szerokość przerwy energetycznej 3,24 eV.

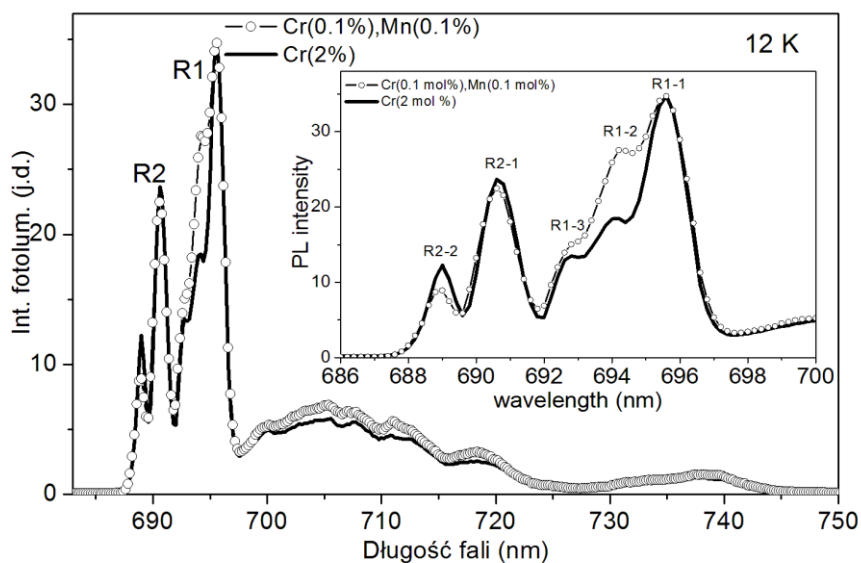
Monokryształy LNG028

W widmach absorpcji kryształów $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ domieszkowanych chromem oraz chromem i manganem wyraźnie zaznaczone są pasma absorpcyjne pochodzące od przejść elektronowych jonu chromu 3+ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ oraz ${}^4\text{T}_{2g}$ z maksimami dla długości fal 423 i 570 nm dla LNG028:Cr oraz 436 i 580 nm dla LNG028:Cr, Mn. Świadczy to o tym, że jony chromu 3+ podstawiały się w sieci LNG028 w położenia oktaedryczne germanu. Orientacja próbek badanych metodami optycznymi jest istotna, gdyż kryształy te wykazują anizotropię własności optycznych przejawiającą się w przesunięciu położenia widm absorpcji jonów chromu oraz zmiennej relacji wzajemnej intensywności widm. Analiza widm absorpcji pozwoliła na określenie parametrów pola krystalicznego w obu kryształach. Dla kryształu LNG028:Cr parametry Racah: $B=590$ cm^{-1} , $C=3548$ cm^{-1} , $10Dq=17532$ cm^{-1} , $Dq/B=2,97$; dla kryształu LNG028:Cr, Mn parametry Racah:

$B=497\text{ cm}^{-1}$, $C=4160\text{ cm}^{-1}$, $10Dq=18181\text{ cm}^{-1}$, $Dq/B=3,66$. Jak widać w obu kryształach pole krystaliczne wokół jonu chromu $3+$ jest silne ($Dq/B>2,88$ - dla jonu chromu $3+$ w Al_2O_3). Z silniejszym polem krystalicznym mamy do czynienia w przypadku kryształu kodomieszkowanego. Mała, w porównaniu do odpowiedniej wartości dla jonu swobodnego Cr^{3+} ($B_{\text{free}}=918\text{ cm}^{-1}$), wartość parametru B , może świadczyć o udziale wiązań jonowych pomiędzy jonem centralnym a ligandami.

Dla obu kryształów (pojedynczo domieszkowanego chromem oraz kodomieszkowanego chromem i manganem) położenie linii emisji typu R, charakterystycznych dla przejścia elektronowego ${}^4A_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ jest w przybliżeniu takie same i odpowiada długości fali ok. 694 nm. (694 i 707 nm dla LNG028:Cr oraz 691 i 695 dla LNG028:Cr, Mn). W obu też przypadkach struktura linii R jest subtelna i składa się z pięciu linii, spośród których trzy odpowiadają linii R1 (dla LNG028:Cr, Mn: R1-1:695,5; R1-2:694,2, oraz R1-3:692,8 nm), a kolejne dwie linii R2 (dla LNG028:Cr, Mn: R21:690,6 oraz R2-2:688,8 nm), które przypisywane są przejściom elektronowym ${}^2E_g\rightarrow{}^4A_{2g}$. Obecność struktury subtelnej linii R1 i R2 świadczy o tym, że w kryształach LNG028:Cr oraz LNG028:Cr, Mn jony chromu lokują się w położeniach sieciowych o różnej symetrii. Położenia germanu $4+$, w które podstawiają się jony chromu $3+$ wykazują w niedomieszkowanym kryształ LNG028 symetrię oktaedryczną, ale konieczność kompensacji ładunku oraz różnica promieni jonowych obu jonów wymusza obniżenie symetrii otoczenia jonów chromu z C_3 do C_2 lub nawet C_1 . Linie R1 i R2 mają boczne pasma pochodzenia fononowego po stronie wyższych (640-688 nm) i niższych energii (700-800 nm). Intensywność pasma po stronie niższych energii rośnie ze spadkiem temperatury z 292 K do 12 K, ponadto zawiera ono kilka składowych, co jest charakterystyczne dla pasm fononowych. Intensywność pasma po stronie wyższych energii maleje ze spadkiem temperatury od 292 K do 12 K i zanika w temperaturze 12 K. To pasmo obejmuje cztery składowe (687, 680, 673, oraz 660 nm). Widma wzbudzenia obu monokryształów zgadzają się z widmami absorpcji i zawierają dwa intensywne pasma z maksimumami dla 412 i 590 nm (LNG028:Cr) oraz 404 i 576 nm (LNG028:Cr, Mn), które należy przypisać przejściom ${}^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}$ and ${}^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$. Oba też wykazują obecność dodatkowego pasma wzbudzenia z maksimum dla długości fali około 280 nm, którego pochodzenie nie jest jasne. Może ono być związane z parami jonów chromu $3+$ lub z defektami sieci kryształu LNG028 powstającymi w efekcie kompensacji ładunku chromu $3+$ w położeniu $4+$. Powstałe pary $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+/\text{Na}^+$ mogą być przyczyną przesunięć w widmie absorpcji.

W kryształach LNG028:Cr, Mn nie obserwowano emisji jonów Mn^{2+} (spodziewano się go w zakresie widmowym 580-600 nm w efekcie przejścia elektronowego ze stanu wzbudzonego ${}^4T_{1g}$ na stan podstawowy ${}^6A_{1g}$) nawet w temperaturze 12 K. Najprawdopodobniej poziom wzbudzony ${}^4T_{1g}$ jonu Mn^{2+} jest położony wyżej na skali energii niż najniższy stan wzbudzony jonu Cr^{3+} , 2E_g , który odpowiada za emisję w zakresie widmowym 688-697 nm. Dlatego mamy tu do czynienia z transferem energii z Mn^{2+} do Cr^{3+} , co prowadzi do wygaszenia luminescencji jonu Mn^{2+} . W celu sprawdzenia czy luminescencja jonów Mn^{2+} występuje w kryształach kodomieszkowanym porównano widmo fotoluminescencji w temperaturze 12 K kryształów: LNG028:Cr, Mn oraz LNG028:Cr. W tym celu określono składowe widma emisji R1 i R2 aby wykazać różnicę charakterystyk obu kryształów. W Tabeli 1 pokazano długości fali emisji linii R i stosunek intensywności dla obu kryształów zmierzone w temperaturze 12 K. Jak widać z Rys. 9.1 i Tab. 9.1 różnice między obu kryształami nie są duże. Np. stosunek intensywności emisji R2-1 kryształu kodomieszkowanego do domieszkowanego tylko chromem jest 0,95, co otrzymano po tym, gdy intensywności linii R1-1 zostały znormalizowane do 1,0. Struktura wibronowa pasma bocznego w zakresie widmowym 700-800 nm jest podobna dla obu kryształów, ale jego intensywność względem emisji R1-1 jest nieco większa dla kryształu kodomieszkowanego. Ponadto, stosunek intensywności emisji linii R1-1 i R2-1 równy jest 1,54 w kryształach kodomieszkowanych, czyli wyższy od wartości 1,46 policzonej dla kryształu domieszkowanego tylko chromem. Struktura subtelna widma emisji R jest wrażliwa na lokalną symetrię jonów Cr^{3+} . Obserwując zmianę tej struktury z temperaturą, można określić wartość temperatury, dla której w kryształach LNG028 występuje przejście fazowe. Jak wynika z analizy widm emisji dla kryształu LNG028:Cr, przejście fazowe ferroelektryk-paraelektryk występuje w tym kryształach powyżej temperatury 150 K. Stwierdzona w powyższych rozważaniach niewielka różnica pomiędzy obu kryształami oznacza, że wpływ domieszkowania manganem nie jest zauważalny, wprowadzając małe zaburzenie do struktury stanów elektronowych Cr^{3+} poprzez sąsiedztwo jonów Mn^{2+} . Możliwe jest więc, że jony Mn^{2+} podstawiły się w kryształach LNG028:Cr, Mn w położeniach międzywęzłowe, kompensując ładunek chromu 3+.



Rysunek 9.1. Widma fotoluminescencji kryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}(0,1 \text{ mol}\%), \text{Mn}(0,1 \text{ mol}\%)$ oraz $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}(0,1 \text{ mol}\%)$ wzbudzonych falą o długości 320 nm w temperaturze 12 K. Wewnątrz pokazano powiększone widma w zakresie widmowym 686-700 nm

	R1-1	R1-2	R1-3	R2-1	R2-2
λ (LNG028:Cr, Mn)	695,5 nm	694,2 nm	692,8 nm	690,6 nm	688,8 nm
λ ((LNG028:Cr)	695,6	694,4	692,6	690,6	689,0
ratio Q	normalized	1,48	1,10	0,95	0,73

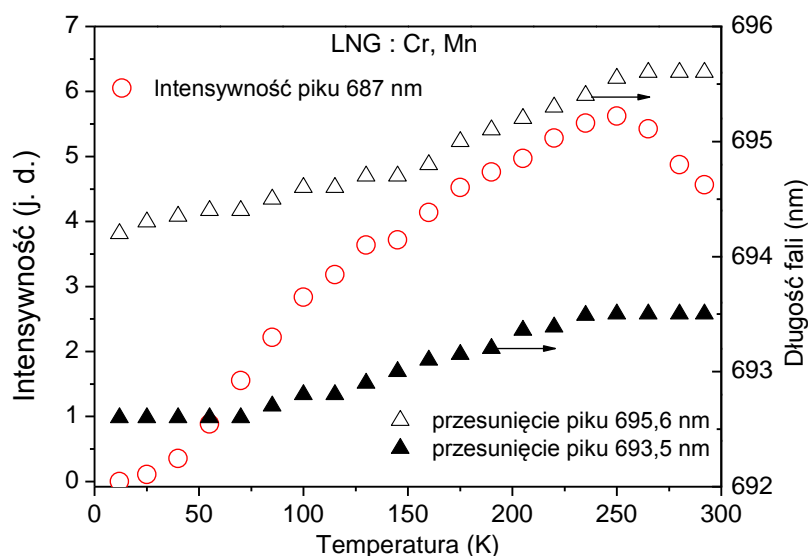
Tabela 9.1. Długość fali emisji linii R oraz stosunek intensywności tych linii dla kryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}(0,1 \text{ mol}\%), \text{Mn}(0,1 \text{ mol}\%)$ oraz $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}(0,1 \text{ mol}\%)$ w temperaturze 12 K

λ (LNG028:Cr, Mn) oznacza długość fali w maksimum emisji linii-R.

Q oznacza stosunek emisji linii-R kryształu LNG028:Cr, Mn do emisji linii-R kryształu LNG028:Cr, który został otrzymany gdy intensywności linii R1-1 obu kryształów zostały znormalizowane do 1,0.

Kryształ LNG028 charakteryzuje się przejściem fazowym ferroelektryk-paraelektryk w temperaturze około 260 K. Próbowałam znaleźć temperaturę przejścia fazowego analizując widma fotoluminescencji. Zauważyłam pewną zmianę w obszarze temperatur 250-260 K w zależności temperaturowej intensywności oraz przesunięcia

pików fotoluminescencji w kilku widmach. Przykładowe zmiany pokazane są na rys. 9.2, gdzie pasmo emisji 687 nm wykazuje maksimum intensywności dla temperatury 250 K, zaś linie emisji R1 695,6 oraz 693,5 nm wykazują nieregularną zmianę poniżej i powyżej temperatury 250 K, gdy chodzi o przesunięcie pików. W ten sposób potwierdzone zostało przejście fazowe w kryształach LNG028:Cr, Mn na podstawie obserwacji zmian w widmach emisji jonów Cr.



Rysunek 9.2. Intensywność pasma emisji 687,0 nm (lewa skala) monokryształu $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9:\text{Cr}(0,1 \text{ mol}\%), \text{Mn}(0,1 \text{ mol}\%)$ w funkcji temperatury oraz temperaturowa zależność położenia pików pasm emisji 695,6 oraz 693,5 nm (prawa skala)

Monokryształy SBN

Oba kryształy SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb wykazują obecność szerokiego pasma absorpcji z maksimum dla 650 nm (1,9 eV) oraz silnej absorpcji poniżej 600 nm, podobnie jak to ma miejsce dla innych kryształów tlenkowych domieszkowanych chromem 3+. Jednak brak wyraźnie wykształconego drugiego pasma, które można przypisać jonom chromu, poniżej 600 nm, wprowadza w porównaniu kryształu SBN33:Cr z innymi kryształami tlenkowymi wyraźną różnicę (np. LNG). W kryształach tych w widmie absorpcji obserwuje się dwa pasma odpowiadające przejściom jonu chromu $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{1g}$ oraz $^4\text{T}_{2g}$. W kryształach SBN33:Cr widać tylko jedno pasmo, które można przypisać przejściom $^4\text{A}_{2g} \rightarrow ^4\text{T}_{2g}$. Drugie z tych pasm prawdopodobnie znajduje się w paśmie przewodnictwa i dlatego nie jest widoczne w widmie absorpcji.

W widmie fotoluminescencji kryształu SBN zmierzonym w temperaturze pokojowej, obserwuje się pasmo emisji z maksimum dla 760 nm. Pasma to jest obserwowane również w kryształach SBN niedomieszkowanych. Jego intensywność rośnie jednak z koncentracją jonów chromu. Dwie przyczyny zasugerowano w znanej literaturze odnośnie pochodzenia widma emisji z maksimum dla 760 nm. Zeinally i in. przypisali to pasmo deekscytacji z orbitalu 4d jonu Nb do orbitalu 2p jonu O w NbO₆ [119], zaś Gilles i in. przypisali je emisji nieintencjonalnej domieszki chromu 3+ w kryształach SBN [120].

W widmie fotoemisji kryształu SBN zmierzonym w niskich temperaturach (<20 K) obserwuje się trzy pasma emisji. Szerokie i intensywne pasmo z maksimum dla 536 nm (2,31 eV) z kilkoma ostrymi liniami oraz pasma 765 nm (1,62 eV) i 824 nm (1,51 eV). Pasma 765 nm różni się od dwóch pozostałych np. wrażliwością na zmiany temperatury. Widmo wzbudzenia dla emisji 765 nm wykazuje obecność pasm z maksimumami dla 630, 470 oraz 380 nm. Pierwsze i ostatnie pasmo odpowiada przejściom jonu chromu 3+ ${}^4A_{2g} \rightarrow ({}^4T_{2g} \text{ i } {}^4T_{1g})$, pasmo 470 nm trudno przypisać konkretnym domieszkom, a ponieważ nie obserwuje się go w innych kryształach tlenkowych domieszkowanych chromem 3+, naturalnym wydaje się przypisanie go defektom punktowym obecnym w sieci kryształu SBN. Mogą to być defekty wynikające z konieczności kompensacji ładunku elektrycznego w efekcie podstawienia się jonu chromu 3+ w położenia Nb⁵⁺. Pasma emisji 824 nm, a także wykazujące się podobnymi cechami pasmo 536 nm pochodzą również od jonów chromu, umiejscowionych w położeniach o nieco innej geometrii. Tak więc pomiary widm emisji dowiodły, że chrom 3+ zajmuje w sieci SBN dwa różne położenia. Są to najprawdopodobniej położenia oznaczone jako B1 i B2 we wzorze strukturalnym kryształu SBN, odpowiadające jonom Nb. Obecność dwóch różnych centrów chromowych w kryształach SBN domieszkowanych chromem 3+ potwierdzają również pomiary właściwości EPR tego kryształu.

Wiele materiałów domieszkowanych chromem wykazuje obecność linii R (LNG) pochodzącej od przejścia elektronowego ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$. Takiej emisji nie obserwuje się jednak w kryształach SBN33:Cr. Próbowałam znaleźć tę emisję schodząc z temperaturą pomiarów do 14 K i stosując wysoką rozdzielczość spektralną mierzonego widma (0,5 nm). Znalazłam bardzo słabe linie emisji z maksimumami dla 685 nm i 690 nm, które przypisałam liniom emisji R1 i R2. Tak słaba emisja linii-R oznacza, że wzbudzany optycznie kryształ SBN33:Cr nie może wygenerować silnej emisji linii-R z najniższego energetycznie stanu 2E_g jonu Cr³⁺. Kryształ ten ma dwa chromowe centra defektowe, których stany energetyczne leżą poniżej stanu 2E_g . Dlatego łatwiej następuje bezpromieni-

sty transfer energii ze stanu 2E_g do dwóch chromowych centrów defektowych, widoczny w widmie emisji jako pasma 765 nm i 824 nm. W przeciwieństwie do kryształu SBN, większość kryształów domieszkowanych chromem 3+, takich jak Al_2O_3 czy $LiNa-Ge_4O_9$, nie ma takich defektów, co ułatwia silną emisję linii-R.

9.3. Właściwości dielektryczne $Li_{2-x}Na_xGe_4O_9$ oraz $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

Przenikalność dielektryczna monokryształów LNG028 zarówno domieszkowanych (Cr, Mn) jak i niedomieszkowanych, wykazuje – poza anomalią - silną anizotropię. Wartość przenikalności dielektrycznej, rzędu 120 dla orientacji (100) kryształu LNG028, jest mała w porównaniu ze znanymi ferroelektrykami. Wartość ta w obszarze przejścia fazowego jest kilka do kilkudziesięciu razy większa w kierunku krystalograficznym a aniżeli w każdym z pozostałych. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury charakteryzuje się typową dla przejść fazowych drugiego rodzaju anomalią w temperaturze Curie. Anomalia ta w pobliżu temperatury Curie ma złożony charakter. Daje się aproksymować przy pomocy dwóch krzywych Lorentza z maksimumi przesuniętymi o około 6 K. Drugie maksimum jest słabsze i bardziej rozmyte. Obecność tych dwóch maksimumów oraz rozmycie drugiego z nich może być związane z obecnością w płaszczyźnie, gdzie przejście fazowe jest najbardziej zauważalne, defektów związanych np. z parami jonów niepodobnych, z których jeden (Li^+/Na^+) znajduje się w położeniu międzywęzłowym. Defekty takie prowadzą do osłabienia przestrzennych korelacji w kryształach LNG028, a także do powstania lokalnych fluktuacji w pobliżu przejścia fazowego [114]. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są wyniki badań EPR, w których w płaszczyźnie (100) stwierdzono istotnie różny (od pozostałych płaszczyzn) kształt widm EPR. Wniosek ten potwierdza jedną z tez rozprawy, w której przewidywałam, że $Li_xNa_{2-x}Ge_4O_9$, charakteryzuje się nietypowymi właściwościami ferroelektrycznymi (pseudoproper) silnie zależnymi od składu, x , ale i od rodzaju wprowadzonych domieszek. Wartość przenikalności dielektrycznej monokryształu LNG028:Mn, Cr jest około cztery razy mniejsza, aniżeli wartość przenikalności dielektrycznej kryształów LNG028 niedomieszkowanych. Domieszkowanie zatem obniża wartość przenikalności dielektrycznej. Domieszkowanie kryształu LNG028 zwiększa również wartość temperatury Curie, T_c , od 256,6 K dla kryształu niedomieszkowanego, do 267 K dla kryształu domieszkowanego chromem. Domieszkowanie manganem ma niewielki wpływ na T_c (256,88 K), zaś ko-domieszkowanie manganem „łagodzi zmiany” wartości T_c (260,2 K). Jak wiadomo, mangan podstawia się w kryształach LNG028 w miejsce litu,

nadając przejściu fazowemu w LNG028 charakter porządek-nieporządek. Obserwowane zmiany T_c świadczą o tym, że kodomieszkowanie manganem w obecności chromu nie wpływa w istotny sposób na własności kryształu LNG028 w pobliżu przejścia fazowego. Inaczej jest z chromem, którego niewielka koncentracja (0,03 mol%) istotnie zmienia wartość T_c . Jak wiadomo domieszkowanie chromem prowadzi do pewnych translacji jonów w sieci LNG028, wpływając na wzmocnienie drugiego z możliwych mechanizmów przejścia fazowego – translacyjnego. Tak więc dobierając odpowiednie koncentracje domieszek chromu i manganu można dowolnie sterować rodzajem mechanizmu prowadzącego do przejścia fazowego. Domieszkowanie staje się więc narzędziem pozwalającym kształtować właściwości materiałów ferroelektrycznych takich jak LNGx. Różnica wartości T_c mierzonej przy wzroście temperatury i jej spadku jest rzędu 4 K.

Pętle histerezy dielektrycznej pozwalają określić wartości polaryzacji spontanicznej i pola koercji. Pierwsza z nich osiąga dla kryształu LNG028:Cr, Mn wartości maksymalne około $P_s=0,65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ w odległości 15 K od temperatury przejścia fazowego (260,2 K), spadając w temperaturze T_c do zera. Druga zachowuje się podobnie spadając od $E_c=0,15 \text{ kV}/\text{cm}$ w tej samej odległości od temperatury T_c do zera w T_c . Pole koercji z kolei silnie zależy od pola elektrycznego i temperatury. Gdy temperatura wzrasta, pętla histerezy H-L staje się bardziej nasycona, ze względu na znaczny spadek wartości pola koercji. Przy wyższym polu elektrycznym pętla histerezy dielektrycznej staje się bardziej pochylona. To oznacza, że istnieją obszary, w których polaryzacja jest początkowo zamrożona i może być odwracana w silnych polach elektrycznych. W T_c zależność polaryzacji od pola elektrycznego przyjmuje zależność liniową, podobnie przy wartości pola $E=1 \text{ kV}/\text{cm}$. Sugeruje to, że badane kryształy LNG028: Cr, Mn stają się paraelektrykami w skali makroskopowej. Poniżej T_c (246 K) pętle histerezy nie przecinają się przy wzroście napięcia od 150 V do 350 V. W pobliżu T_c (257 K) pętle zaczynają się przecinać, a powyżej 300 K oraz dla napięć powyżej 250 V obserwuje się pętle podwójne.

W typowych ferroelektrykach, ze wzrostem natężenia pola elektrycznego, krzywe prądowe przesuwają się w stronę krótszych czasów. Czas przepolaryzowania domen ferroelektrycznych jest rzędu kilku mikrosekund, dla pól elektrycznych osiągających wartości zbliżone do wartości pola koercji E_c . Dla monokryształów $\text{Li}_{1,72}\text{Na}_{0,28}\text{Ge}_4\text{O}_9$: Cr, Mn obserwujemy podobne zachowanie się krzywych prądowych, jednakże czasy przepolaryzowania są o rząd wielkości większe. Dane eksperymentalne przepolaryzowania nieźle dopasowują się przy pomocy funkcji Avrami, jednakże para-

metr, $n < 1$, nie jest zgodny z przewidywaniami teorii KAI. Jest to prawdopodobnie spowodowane przez przestrzennie niejednorodny rozkład nukleowanych domen i różną szybkość wzrostu poszczególnych domen ferroelektrycznych w badanym monokryształe. Model KAI jest sformułowany dla idealnego nieskończonego ośrodka, przy założeniu, że duża liczba zarodków jest losowo rozłożona w objętości kryształu. W przypadku niejednorodnych kryształów, procesu przepolaryzowania nie można opisać za pomocą modelu KAI z pojedynczym czasem relaksacji (charakterystycznym czasem wzrostu domen), lecz stosuje się uśrednienie za pomocą funkcji rozkładu czasów relaksacji [115].

Monokryształy $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

Monokryształy SBN badane były przeze mnie w pracy [10]. Stwierdzono, że kryształ SBN jest relaksorem, charakteryzującym się rozmytym obszarem przejścia fazowego, opisywanym przez temperaturę maksymalną, T_m , a nie T_c . Dla normalnego ferroelektryka, jego zachowanie powyżej temperatury przejścia fazowego, T_c opisuje prawo Curie-Weissa w postaci: $1/\varepsilon = (T - T_0)/C$, gdzie T_0 – temperatura Curie-Weissa, C – stała Curie-Weissa. Do opisu anomalnego rozmycia przejścia fazowego, charakterystycznego dla relaksorów, wykorzystuje się zmodyfikowane prawo Curie-Weissa w postaci zaproponowanej przez Uchino i Nomura [121]: $1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m' = (T - T_m)\gamma/C_1$, gdzie ε_m' i T_m – maksymalna przenikalność dielektryczna i odpowiadająca jej temperatura maksymalna, γ i C_1 – stałe. Parametr γ dostarcza informacji odnośnie natury anomalii dielektrycznej. Dla $\gamma = 1$ spełnione jest zwykłe prawo Curie-Weissa (zwykły ferroelektryk), dla $\gamma = 2$ przejście fazowe ma charakter dyfuzyjny. Wartość tego parametru dla konkretnych kryształów można wyliczyć z zależności: $\ln(1/\varepsilon' - 1/\varepsilon_m')$ od $\ln(T - T_m)$. Dla kryształów SBN61 parametry γ wynosiły odpowiednio: SBN61 – 1,89 oraz 1,40; SBN61:Ni – 1,73 oraz 1,98; SBN61:Ce – 1,25 oraz 1,27 oraz SBN61:Cr – 1,88. Dwie wartości oznaczają wartości parametru γ w reżimie grzania i chłodzenia, odpowiednio. Dla kryształów SBN33:Cr oraz SBN58:Cr, Yb parametr ten wynosi 1,68 i 1,98 oraz 1,53 i 1,67, odpowiednio. Dla czystego kryształu SBN52 parametr ten wynosi 1,34. Największą wartość tego parametru stwierdzono w kryształach SBN domieszkowanych Cr oraz Ni.

Temperatura przejścia fazowego, T_m , zależy od stechiometrii kryształu, będąc równa: $T_m = 382$ K, $T_m = 372$ K, $T_m = 340$ K, dla niedomieszkowanego SBN52, SBN33:Cr oraz SBN58:Cr:Yb, odpowiednio. Zwiększenie koncentracji domieszek obniża wartość T_c .

Polaryzacja spontaniczna $P_s = 2,44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (SBN33:Cr), oraz $P_s = 1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (SBN58:Cr:Yb). Dla porównania, polaryzacja spontaniczna rzędu $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ jest charakterystyczna dla kryształu BaTiO₃ oraz $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dla kryształu TGS (Trójglicynian sodowy). Pole koercji: $E_c=48 \text{ kV}/\text{m}$ oraz $E_c=50 \text{ kV}/\text{m}$ i nie zmienia się z wartością amplitudy AC pola. Tak więc domieszkowanie kryształu SBN jonami metali przejściowych i ziem rzadkich jest dobrą metodą, pozwalającą otrzymać relaksor o zadanych właściwościach ferroelektrycznych.

9.4. Właściwości magnetyczne $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ i $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$

Monokryształy $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$

Jon chromu 3+ wchodzi do kryształu LNG028 w położenia Ge⁴⁺ o symetrii oktaedrycznej. Jednak lokalne otoczenie jonów chromu zmienia się w efekcie konieczności kompensacji ładunku. Prowadzi to do obniżenia lokalnej symetrii centrum domieszkowego. Dla jonu d³ jakim jest jon Cr³⁺, człon ZFS pochodzi od oddziaływań systemu spinów $S = 3/2$ z niekubicznymi składowymi pola ligandów (poprzez sprzężenie spin-orbita). W kryształach LNG028:Cr czy LNG028:Cr, Mn, z uwagi na podstawianie się jonów chromu w położenie germanu, otoczenie jonu Cr³⁺ to w przybliżeniu oktaedr złożony z jonów tlenu. Wielkość stałej D , mówi o tym na ile położenie jonu Cr³⁺ odchyła się od idealnej geometrii oktaedrycznej. Wydaje się, że w przypadku kryształu LNG028:Cr otoczenie tego jonu nie jest dokładnie oktaedryczne z uwagi na wartość parametru D (Tabela 8.1). Różna od zera wartość parametru E zaś, sugeruje symetrię rombowa izolowanego centrum chromowego. Jak widać z tabeli 8.1, parametry parowych centrów chromowych otrzymano z dopasowań przy założeniu niskiej symetrii centrów chromowych, C_2 lub C_1 . Przejście do symetrii trójklinicznej możliwe jest w rezultacie lokalnej kompensacji ładunku z udziałem jonu domieszki (kationu jednowartościowego, Li, Na). Podobnie w kryształach Li₂Ge₇O₁₅ domieszkowanych chromem, jony Cr³⁺ podstawiają się w miejsca Ge⁴⁺. Wymaga to kompensacji ładunku, w wyniku czego mogą tworzyć się pary Cr³⁺-Li⁺ z dipolowym momentem elektrycznym w kierunku osi $\langle 100 \rangle$. Formowanie się tych par (Cr³⁺-Li⁺) powoduje silne zmiany pola krystalicznego wokół jonu paramagnetycznego. Zależności kątowe zmierzone dla płaszczyzny (100) kryształu LNG028:Cr potwierdzają obecność par Cr-Li/Na w tym kryształach i ich możliwy wpływ na właściwości przejścia fazowego.

Pomiary widm EPR monokryształów LNG028:Cr, Mn potwierdzają obecność złożonych centrów paramagnetycznych w tych kryształach. Podatność magnetyczna

w funkcji temperatury nie spełnia w całym zakresie prawa Curie –Weissa, zaś z charakterystyk temperaturowych momentu magnetycznego wynika, że charakter oddziaływań magnetycznych w tych kryształach jest mieszany. Poniżej $T=40$ K występują oddziaływania ferromagnetyczne, powyżej antyferromagnetyczne. Z zależności kątowych położenia rezonansowych linii EPR wynika, że w kryształach tym występują centra parowe, w tym pary jonów niepodobnych. W widmach EPR kryształów LNG028:Cr, Mn nie występują linie charakterystyczne dla jonów Mn^{2+} , lecz obecności manganu nie można wykluczyć. Linie od tej domieszki mogą być ukryte w silnych liniach EPR pochodzących od chromu $3+$. Kryształy LNG028:Mn wykazują w widmie EPR obecność linii, które można przypisać jonom Mn^{4+} lub niekontrolowanej domieszce (chrom).

Monokryształy $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$

Pomiary EPR monokryształów SBN33:Cr wykazały obecność w tym kryształach dwóch centrów chromowych o symetrii oktaedrycznej i spinie $3/2$. Efektywny parametr spektroskopowy g_{eff} pierwszego z nich wyniósł 1,6 drugiego zaś 1,97. Pierwsze z nich wykazuje niewielkie wartości temperatury Curie-Weissa, T_{cw} , różne, ale dodatnie w dwóch płaszczyznach, drugie wykazuje $T_{cw}=0$. Pierwsze z nich jest więc odpowiedzialne za słabe oddziaływania ferromagnetyczne w kryształach SBN, drugie nie wykazuje żadnych prawie oddziaływań magnetycznych. Wnioski wynikające z pomiarów EPR potwierdzone zostały przez wyniki badań optycznych.

10. Wnioski

Przy pomocy metody Czochralskiego otrzymano dostatecznie wysokiej czystości i jakości monokryształy SBN52, SBN33, SBN58 oraz LNG028, charakteryzujące się nietypowymi własnościami ferroelektrycznymi. Przeprowadzono domieszkowanie tych kryształów przy pomocy jonów metali przejściowych (Cr, Mn) oraz metali ziem rzadkich (Yb) (kryształy SBN33:Cr, SBN58:Cr, Yb). Badaniom poddano również kryształy SBN61 domieszkowane Ce, Ni, Cr, otrzymane metodą Stiepanova w Instytucie Fizyki im. A.M. Prokhorova w Moskwie. Celem pracy doktorskiej było opracowanie technologii wzrostu kryształów SBN i LNG czystych i domieszkowanych jonami metali przejściowych. Cel ten został zrealizowany.

Pierwszą z postawionych tez mojej rozprawy była teza: Badane monokryształy, $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ oraz $Li_xNa_{2-x}Ge_4O_9$, charakteryzują się nietypowymi właściwościami ferroelektrycznymi (relaksor, pseudoproper) silnie zależnymi od składu, x , ale i od rodzaju wprowadzonych domieszek.

Pierwszy z otrzymanych kryształów okazał się być relaksorem o rozmytej, dyfuzyjnej postaci przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk, drugi słabym ferroelektrykiem (mała wartość przenikalności dielektrycznej). Ich właściwości silnie zależały od składu i rodzaju wprowadzonych domieszek. Spośród dwóch wprowadzanych do kryształu LNG jako domieszki jonów, największy wpływ na wartość temperatury przejścia fazowego okazał się mieć chrom, a nie mangan, czego można by spodziewać się biorąc pod uwagę fakt, że przejście fazowe w kryształach LNG uważane jest za przejście typu porządek-nieporządek.

Drugą z postawionych tez była teza: Zakres i szybkości zmiany temperatury przejścia fazowego ze składem mogą w tych kryształach zależeć od składu x , ale i od rodzaju i koncentracji wprowadzonych domieszek.

W trakcie prowadzonych badań stwierdzono silną zależność właściwości ferroelektrycznych tych kryształów od składu x . W przypadku kryształów SBN, o tym jaki kryształ (o jakim składzie) został uzyskany w procesie technologicznym, decydują pomiary końcowe jego własności, np. temperatury przejścia fazowego, gdyż trudno jest kontrolować wszystkie istotne parametry procesu krystalizacji w stopniu zapewniającym utrzymanie założonego na początku procesu składu. Literatura rozróżnia przedziały składu kryształu LNG_x , gdzie T_c zmienia się szybciej i przedziały, gdzie zmienia się ona wolniej ze składem. Podczas badań własności dielektrycznych tych kryształów, stwierdzono zmiany wartości temperatury przejścia fazowego, T_c , wraz ze zmianą rodzaju domieszki i jej koncentracji. Tak więc teza ta została w pełni potwierdzona.

Trzecią z postawionych tez była teza: Kompensacja ładunku wprowadzanych domieszek do tych kryształów może prowadzić do dodatkowej modulacji tych zmian, a także do pojawienia się nowych, nietypowych centrów paramagnetycznych.

Stwierdzono, że chrom podstawia się w kryształach SBN w oktaedryczne położenia niobu (dwa różne), wprowadzając do sieci SBN słabe oddziaływania ferromagnetyczne za sprawą pierwszego z nich, co wynika z analizy badań EPR kryształu SBN33Cr. Obecność tych dwóch defektów chromowych w kryształach SBN potwierdziły badania widm absorpcji i emisji. Konieczność kompensacji ładunku obniża nieco lokalną symetrię jonów chromu, ale tylko w niewielkim stopniu. Stopień dyfuzyjności przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk w kryształach SBN (własności relaksorowe), definiowany przez parametr γ , okazał się być zależnym zarówno od jego składu jak i rodzaju wprowadzonej domieszki. Chrom w kryształach LNG028 podstawia się w położenia germanu wpływając na translacyjne zmiany wzajemnych położenia jonów w sieci LNG028, zaś mangan w położenia litu, wpływając na wartość parametru porządkowania nieporządek. Oba te mechanizmy modyfikują własności przejścia fazowego ferroelektryk-paraelektryk w tym kryształach. Podstawienie chromu ponadto, prowadzi do konieczności kompensacji ładunku, skutkującej pojawieniem się nowych, nietypowych defektów, par jonów niepodobnych $\text{Cr}^{3+}\text{-Li}^+/\text{Na}^+$ z jonem jednowartościowym w położeniu międzywęzłowym. Defekty te modyfikują w istotny sposób własności przejścia fazowego (fluktuacje anomalii), co najwyraźniej widać w wynikach badań EPR. Ich obecność w kryształach LNG028:Cr potwierdzają również badania optyczne.

Czwartą z postawionych tez była teza: Ich nieliniowe właściwości optyczne i dielektryczne mogą być przydatne do konstrukcji nowoczesnych rozwiązań stosowanych w telekomunikacji, umożliwiających np. generację solitonów. Przeprowadzone badania optyczne i dielektryczne kryształów SBN potwierdzają możliwość, która dzisiaj jest w zasadzie praktyką, wykorzystania tych kryształów, domieszkowanych Cr, Ce, dla celów konstrukcji układów generujących impulsy solitonowe, wykorzystywane do nisko-stratnej transmisji sygnałów w telekomunikacji. Monokryształy LNG028 domieszkowane chromem lub kodomieszkowane chromem i manganem, z uwagi na dobre własności emisyjne, mogą znaleźć zastosowanie jako materiały laserowe.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Kaminski A. A.: Laser crystals, their physics and properties”, Springer-Verlag Berlin, 1990
- 2 - Kuźminov Ju.S: Elektroptičeskij i neunejno-optičeskij kristall niobata litija, „Nauka” Moskwa, 1987
- 3 - Dmitrev V.G., Gurradyan G.G., Nigogosyan D.N.: Handbook of nonlinear optical crystals, Springer-Verlag Berlin, 1991
- 4 - Globus M. E., Grinev B.V.: „Neorganičeskie scintiljatory: novye i tradicionnye materialy, «Akta» Charków, 2000
- 5 - Kaminski A. A.: Crystalline lasers - physical processes and operating schemes, „CRC Press, Boca Raton” New York, London, Tokyo, 1996
- 6 - D. M. Volnyanski, A. Yu. Kudzin, M. D. Volnyanski, “Phase Transition and Dielectric Properties of $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ crystals ($0.2 \leq x \leq 0.3$)”, *Magnetism and Ferroelectricity, Physics of the Solid State*, 48 (4) (2006) 736–740
- 7 - T. Łukasiewicz, M.A. Świrkowicz, J. Dec, W. Hofman, W. Szyrski, “Strontium–barium niobate single crystals, growth and ferroelectric properties” *Journal of Crystal Growth*, Volume 310, Issues 7–9, April 2008, Pages 1464–1469
- 8 - M. P. Trubitsyn, M. D. Volnyanski , A. Yu. Kudzin, and T. L. Kuz’menko, *Phys. Solid State* 40 (1) (1998) 98-100
- 9 - M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, Y. Ishibashi, „Dielectric Dispersion in Ferroelectric $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ($x \approx 1$)”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993) pp. 4503-4510
- 10 - S.M. Kaczmarek, M. Orłowski, T. Skibiński, A. Jasik, L.I. Ivleva, *Rev. Adv. Mat. Sci.*, 23(2010) 80-87
- 11 - A. Sieradzki, A. Ciüman, J. Komar, *Phase Transitions*, 81 (2008) 999
- 12 - M.P. Trubitsyn, Volnyanskii, Kudzin, *Cristallography* 36 (6) (1991) 1472, in Russian
- 13 - M. P. Trubitsyn, M. D. Volnyanski , and I. A. Busoul, *PHYSICS OF THE SOLID STATE VOLUME* 40(6) (1998)1006-1008
- 14 - Yutaka Iwata, Nobumitsu Koyano, Mitsuo Machida, Mitsuo Wada, Akikatsu Sawada, *Journal of the Korean Physical Society*, 32 (1998) 195-198
- 15 - J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.*, 92, (1918), 219
- 16 - G. Miller, *Crystal Growth, Properties and applications* 12 (Springer, Berlin 1988)

-
- 17 - D. T. J. Hurle, *Crystal Growth*, Ed. H. S. Peiser (Pergamon, Oxford, 1967) 659
- 18 - W.G. Pfann, "Techniques of Zone Melting and Crystal Growing", in: *Solid State Physics*, ed. D. Turnbull, F. Seitz, vol. 4(1957) 423
- 19 - D. Turnbull, "Phase changes" in: *Solid State Physics*, ed. D. Turnbull, F. Seitz, vol. 3 (1956) 225
- 20 - J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, *Chemia ciała stałego*, PWN, Warszawa, 1977 - rozdział 13.4, 13.5
- 21 - E. Fraś, *Krystalizacja metali i stopów*, PWN, Warszawa, 1992
- 22 - M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, Y. Ishibashi, „Ferroelectricity and dielectric critical slowing-down in $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ single crystal”, *J. Phys. Soc. Japan*, 52 (9) (1983) 2981-2982
- 23 - R. Cach, I. Cebula, M.D. Volnyanskii, “Specific heat anomalies in ferroelectrics $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ and $\text{Li}_{1.1}\text{Na}_{0.9}\text{Ge}_4\text{O}_9$ ”, *Phys. Stat. Sol. B* 241 (2004) 998-1004
- 24 - K. Morikawa, T. Atake, M. Wada, T. Yamagushi, “Phase Transitions and the Heat Capacity Anomalies in Ferroelectric $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ and $\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$ ”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 67 (1998) pp. 1994-1998
- 25 - R. G. Matveeva, V. V. Ilyukhin, and N. V. Belov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 213, 584 (1973) [*Sov. Phys. Dokl.* 18, 686 (1973)]
- 26 - H. Völlenkle, A. Wittmann and H. Nowotny: *Monatsh. f. Chemie* 100 (1969) 79
- 27 - Y. Iwata, N. Koyano, M. Machida, M. Wada, and A. Swada, *J. Korean Phys. Soc.* 32, S195 (1998)
- 28 - P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968)
- 29 - J. Thaxter, M. Kestigian, *Appl. Opt.* 13 (1974) 913; S. Redfield, L. Hesselink, *Opt. Lett.* 13 (1988) 880
- 30 - G. Salamo, M. Miller, W. Clark III, G. Wood, E. Sharp, *Opt. Commun.* 59 (1986) 417
- 31 - P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968)
- 32 - Lehnen P and Kleemann W 2001 *Phys. Rev. B.* 64 224109
- 33 - Fischer R, Neshev N D, Saltiel M S, Sukhorukov A A, Krolkowski W, Kivshar S Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* 91 031104
- 34 - Pablo M, Maria O R and Luisa E B 2008 *Adv. Funct. Mater.* 18 709-715

-
- 35 - Trull J., Cojocaru C., Fischer R., Saltiel M.S., Staliunas K., Herrero R., Vilaseca R., Neshev N.D., Krolikowski W., and Kivshar S.Y. 2007 *Optics Express* 15 15868-77
- 36 - Horowitz M, Bekker A, and Fischer B 1993 *Appl. Phys. Lett.* 62 2619-2621
- 37 - Fischer R, Saltiel M S, Neshev N D, Krolikowski W, and Kivshar S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* 89 191105
- 38 - Tunyagi R A, Ulex M, and Betzler K 2003 *Phys. Rev. Lett.* 90 243901
- 39 - Vidal X and Martorell J 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 013902
- 40 - M. Wesner, C. Herden, D. Kip, E. Kratzig, P. Moretti, "Photorefractive steady state solitons up to telecommunication wavelengths in planar SBN waveguides", *Optics Communications* 188 (2001) 69-76
- 41 - S. Lan, E. DelRe, Z. Chen, M. Shih, M. Segev, *Opt. Lett.* 24 (1999) 475
- 42 - Cornelia Denz, Anton Desyatnikov, Philip Jander, Jochen Schröder, Denis Träger, Milivoj Belic, Milan Petrovic, Aleksandra Strinic, Jürgen Petter "Photonic applications of spatial photorefractive solitons - soliton lattices, bidirectional waveguides and waveguide couplers"
- 43 - S.T. Liu, R.B. Maciolek, *J. Electron. Mat.*, 4(1) (1975) 91-100
- 44 - I. Cebula, R. Cach, "Dielectric and calorimetric studies of ferroelectric phase transitions in $\text{Li}_{(2-x)}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ crystals", *Phys. Stat. Sol. B* 242 (15) (2005) 3216-3226
- 45 - D. M. Volnyanski, A. Yu. Kudzin, M. D. Volnyanski, "Phase Transition and Dielectric Properties of $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ crystals ($0.2 \leq x \leq 0.3$)", *Magnetism and Ferroelectricity, Physics of the Solid State*, 48 (4) (2006) 736-740;
- 46 - S. Haussuhl, E. Haussuhl, M.D. Volnyanskii, "Elastic properties of para- and ferroelectric phases in the system $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ", *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 135-141
- 47 - G.L. Wood, W. W. Clark, M.J. Miller, E.J. Sharp, G.J. Salamo, R.R. Neurgaonkar, *IEEE J. Quantum Electron.* 23 (1987) 2126; P. L. Zhang, W. L. Zhong, Y. Y. Song, H. C. Chen, *Ferroelectrics* 142 (1993) 115
- 48 - R. R. Neurgaonkar, J. R. Oliver, W. K. Cory, L.E. Cross, D. Viehland, *Ferroelectrics* 160 (1994) 265
- 49 - T. Volk, V. Salobutin, L. Ivleva, N. Polozkov, R. Pankrath, M. Wöhlecke, *Sov. Phys. Solid State* 42 (2000) 2066
- 50 - T. Volk, Th. Woike, U. Doerfler, R. Pankrath, L. Ivlevla, M. Wöhlecke, *Ferroelectrics* 203 (1997) 457

-
- 51 - L. Ivleva, N. Poiozkov, P. Lykov, V. Osiko, Growth and physical properties of photorefractive SBN single crystals, doped with Co, Cr, Ni, *IEEE Transactions* (2003) 291
- 52 - I. Cebula, "Badanie właściwości kryształów ferroelektrycznych z rodziny $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ ", Rozprawa doktorska, Uniwersytet Wrocławski, 2004
- 53 - S. Ducharme, J. Feinberg, and R. R. Neurgaonkar, *J. Opt. Soc. Amer. A*, vol. 3, p. 25, 1986
- 54 - E. L. Venturini, E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Ballman, *J. Appl. Phys.*, vol. 39, pp. 343-344, 1968
- 55 - E. J. Sharp, M. J. Miller, G. L. Wood, W. W. Clark III, G.J. Salamo, R. R. Neurgaonkar, in *Proc. 6th IEEE Int. Symp Appl. Ferroelec.* (ISAF'86), 1986, p. 51
- 56 - T. R. Volk, V. Yu. Salobutin, L. I. Ivleva, N. M. Polozkov, R. Pankrath, M. Woehlecke, "Ferroelectric Properties of Strontium Barium Niobate Crystals Doped with Rare-Earth Metals", *Physics of the Solid State*, 42 (11) (2000) 2129–2136
- 57 - T. Volk, L. Ivleva, P. Lykov, N. Polozkov, V. Salobutin, R. Pankrath, M. Wöhlecke, *Optical Materials* 18 (2001) 179-182
- 58 - Gary L. Wood, William W. Clark III, Mary J. Miller, Edward J. Sharp, Gregory J. Salamo, Ratnakar R. Neurgaonkar, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. Qe-23, no. 12, december 1987
- 59 - Yang Zhao, Member, IEEE, Cunkai Wu, and Qingfeng Tang, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. 30, no. 7, july 199
- 60 - R. Neurgaonkar, W. Cory, *J. Opt. Soc. Am. B* 3 (1986) 274-282
- 61 - K. Megumi, H. Kozuka, M. Kobayashi, Y. Furahata, *Appl. Phys. Lett.* 30 (1977) 631
- 62 - Minghua Li, Xuewu Xu, Dongxiao Qiu, Towchong Chong, Hirohiko Kumagai, Masahiro Hirano, *Journal of Crystal Growth* 211 (2000) 225-229
- 63 - N V Bogodaev, L I Ivleva, P A Lykov, N M Polozkov, V V Osiko, *Quantum Electronics* 29(5) (1999) 449 – 453
- 64 - S.M. Kaczmarek, D. Piwowarska, K. Matyjasek, M. Orłowski, L.I. Ivleva, *Optical Materials* 31 (2009) 1794–1797
- 65 - M. Gao, S. Kapphan, R. Pankrath, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1959-1971
- 66 - K. Sayano, A. Yariv, R.R. Neurgaonkar, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 328
- 67 - R. Vazquez, M. Ewbank, R. Neurgaonkar, *Opt. Commun.* 80 (1991) 253
- 68 - R. Vazquez, R. Neurgaonkar, M. Ewbank, *J. Opt. Soc. Am. B* 9 (1992) 1416

-
- 69 - Z. R. Shen, H. Ye, C. L. Mak, T. Y. Yum, K. H. Wong, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3475–3479
- 70 - Tsun-Yu Yum, Chee-Leung Mak, Kin-Hung Wong, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4829–4833
- 71 - L. Venturini, E.G. Spencer, P.V. Lenzo, and A.A. Ballman, *J. Appl. Phys.* 39, 343 (1968)
- 72 - Junmo Koo, Jae Hyeok Jang And Byeong-Soo Bae, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 19, 611–614, 2000
- 73 - Pal, D.; Shripal, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Volume: 18, Issue: 4, April 2007, pp. 401 - 404
- 74 - Duboc, Carole; Collomb, Marie-Noëlle; Neese, Frank, *Applied Magnetic Resonance* Volume: 37, Issue: 1-4, January 2010, pp. 229 - 245
- 75 - *Magnetic properties of transition metal compounds*, Richard Lewis Carlin, A. J. van Duyneveldt, Springer-Verlag, 1977
- 76 - Myers, Charles R; Antholine, William E; Myers, Judith M; *Free Radical Biology and Medicine* Volume: 49, Supplement, 2010, pp. S99
- 77 - Badalyan, A. G.; Azamat, D.; Babunts, R. A.; Neverova, E. V.; Dejneka, A.; Trepakov, V. A.; Jastrabik, L.; *Physics of the Solid State* Volume: 55, Issue: 7, July 2013, pp. 1454 - 1458
- 78 - Richard Lewis Carlin, A. J. van Duyneveldt, Springer-Verlag, *Magnetic properties of transition metal compounds*, 1977
- 79 - Mikailov, F.A.; Rameev, B.Z.; Kulibekov, A.M.; Sentürk, E.; Aktas, B.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* Volume: 258-259, Complete, March, 2003, pp. 419-422
- 80 - S. Dhanuskodi, A. Pricilla Jeyakumari, *Mater. Chem. Phys.* 87 (2004) 292
- 81 - Vijay Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, Jun-Jie Zhu, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 143–148
- 82 - B.V. Padlyak, M. Grinberg, T. Łukasiewicz, J. Kisielewski, M. Świrkowicz, *Journal of Alloys and Compounds* 361 (2003) 6–12
- 83 - Thomas Weyhermuller, Tapan K. Paine, Eberhard Bothe, Eckhard Bill, Phalguni Chaudhuri, *Inorganica Chimica Acta* 337 (2002) 344-356
- 84 - B. Cockayne, *J. Cryst. Growth* 3-4 (1968) 60
- 85 - B. Perner, J. Kvapil, Jos. Kvapil, *Czech. J. Phys. B* 24 (1974) 1091

-
- 86 - E. Diéguez, J. L. Plaza, M. D. Aggarwal, A. K. Batra, Handbook of Crystal Growth p.245-280, Springer 2009
- 87 - Berkowski M., Nowe monokryształy tlenkowe wytwarzane metodą Czochralskiego, Warszawa 2004, WAT
- 88 - Crystal Growth - a Tutorial Approach, Proc. III Int. Summer School on Crystal Growth (1977), ed. W. Bardsley
- 89 – Tadeusz Łukasiewicz, Zygmunt Łuczyński, Jarosław Kisielewski, “Techniczne problemy krystalizacji metodą Czochralskiego” *Materiały Elektroniczne*, 1994 nr 3, p. 10-20
- 90 - Merz W. J., *Phys. Rev.* **95**, 690 (1954)
- 91 - M.J. Mombourquette, J.A. Weil and D.G. McGavin, “EPR-NMR User’s Manual Department of Chemistry, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada
- 92 - Origin 7.5 for Windows, OriginLab Corporation, Massachusetts, USA, (www.originlab.com), 2006
- 93 - Gambit COiS, „Origin – Podręcznik użytkownika”, Gambit Centrum Oprogramowania i Szkoleń Sp. z o.o., Kraków, 1994, ISBN: 83-901423-9-2
- 94 - GRNT 1988 Ref. Scheetz, B., Nelson, Zellmer, Smith, Penn State University, University Park, PA, USA
- 95 - ICSD #20964 : Andreichuk, A.E.; Dorozhkin, L.M.; Kuzminov, Yu.S.; Maslyanitsin, I.A.; Molchanov, V.N.; Rusakov, A.A.; Simonov, V.I.; Shigorin, V.D.; Shipulo, G.P., *Kristallografiya* (1984), 29, 1084-1101 (rus)
- 96 - ICSD #96013 Rec. Date 2004/04/01, Coll Code 96013, “Structure refinement of (Sr, Ba)Nb₂O₆ ceramic powder from neutron and X-rays diffraction data”, Carrio, J.G.; Mascarenhas, Y.P.; Yelon, W.; Santos, J.A.; Garcia, D.; Eiras, J.A. Reference: *Materials Research*, (2002), 5(1), 57-62
- 97 - P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, and J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **48**, 5048 (1968)
- 98 - F. Rashed, K.P. O’Donnel, B.McCollum, B. Henderson, D.B. Hollis, “Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: I. Silicate glasses”, *J. Phys. Cond. Matter* 3 (1991) 1915
- 99 - <http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TanSugd3.html>
- 100 – C.E. Moore, Atomic Energy Levels, (Chromium through Niobium), National Bureau of Standard Circular No. 467, vol. 2, US Government Printing Office, Washington, DC, 1948, 1952
- 101 – W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, W.A. Pisarski, D. Podsiadła, Z. Czapla, *Chem. Phys. Lett.* 264 (1997) 323

-
- 102 – W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, A. Gloubokov, A. Pajączkowska, “Spectroscopic properties of chromium-doped SrLaAlO₄ single crystals”, *Opt. Mat.* 4(4) (1995) 515-519
- 103 - F. Jaque, J. García-Solé, E. Camarillo, F. J. López, H. Murrieta S. J. Hernández A., „Detection of Cr³⁺ sites in LiNbO₃:MgO,Cr³⁺ and LiNbO₃:Cr³⁺”, *Phys. Rev. B* 47, 5432–5434 (1993)
- 104 - I. Sokólska, S. Kuck, “Optical characterization of Cr³⁺ doped LiTaO₃ crystals relevant for laser application”, *Spectr. Acta A* 54 (1998) 1695–1700
- 105 - S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, Y. Nakai, A. Leniec, G. Leniec, M. Berkowski, W. Huang, “Temperature dependence of PL and EPR spectra of Sr_{0.33}Ba_{0.67}Nb₂O₆:Cr (0.02mol.%) single crystals”, *J. Cryst. Growth*, under review
- 106 - J.P. Hehir, M.O. Henry, J.P. Larkin, G.F. Imbusch, *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, 7 (1974) 2241-2248
- 107 - A. Jasik, M. Berkowski, S. M. Kaczmarek, A. Suchocki, A. Kaminska, G. Leniec, P. Nowakowski, V. Domukhovski, „Growth, optical and EPR properties of Li_{1.72}Na_{0.28}Ge₄O₉ single crystals pure and slightly doped with Cr”, *Cent. Eur. J. Phys.* 10(2) (2012), pp. 506-513
- 108 - S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, Y. Nakai, A. Leniec, G. Leniec, M. Berkowski, W. Huang, „Magnetic and optical properties of Cr/Mn-co-doped Li_{1.72}Na_{0.28}Ge₄O₉ single crystals”
- 109 - D. M. Volnyanski, A. Yu. Kudzin, M. D. Volnyanski “Polarizacionne svoistva kristallov Li_{2-x}Na_xGe₄O₉ (0,2<x<0,3) v segnetofaze”, *FTT*, 49(2) (2007) 320-326
- 110 - M. Wada, M. Shibata, A. Sawada, and Y. Ishibashi, “*Ferroelectricity and Dielectric Critical Slowing-Down in LiNaGe₄O₉ Single Crystal*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52, (1983), pp. 2981-2982
- 111 - M. Wada, Y. Yamashita, A. Sawada, and Y. Ishibashi, “*Ferroelectric Phase Transition in Li_{2-x}Na_xGe₄O₉ (x=0.5)*”, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62 (1993), pp. 4503-4506
- 112 - D. M. Volnyanski, A. Yu. Kudzin, M. D. Volnyanski, “Polarization Properties of Li_{2-x}Na_xGe₄O₉ (0.2≤x≤0.3) Crystals”, *Phys. Sol State*, 2007, Vol. 49, No. 2, pp. 331–338
- 113 - Y. Ishibashi and Y. Takagi, “*Note on Ferroelectric Domain Switching*”, *J. Phys. Soc. Japan* 31 (1971), pp. 506-510
- 114 - M. P. Trubitsyn, M. D. Volnyanski, A. Yu. Kudzin, *Phys. Solid State*, 46 (2004) 1730
- 115 - Rafał Zamczyk-Rogowski „Dynamika struktury domenowej w niejednorodnych kryształach ferroelektrycznych”, rozprawa doktorska, 2009
- 116 - B. Henderson, T.P.P. Hall, *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 511

117 - A. Jasik , S.M. Kaczmarek , K. Matyjasek , J. Barczynski, M. Berkowski, Phase Transitions 86 (2013) 230

118 - R. Kripal, I. Mishra, Materials Chemistry and Physics 119 (2010) 230

119 - A. Zeinally, N. Lebedeva, A. Mordukhajev, M. Osman, Ferroelectrics 45 (1982) 83

120 - N. Giles, J. Wolford, G. Edwards, R. Uhrin, J. Appl. Phys., 77 (1995) 976

121 - K. Uchino, S. Nomura, Ferroelectr. Lett. Sec. 44 (1982) 55