

Rezonáns optikai folyamatok szilárdtestekben
OTKA K 83390
Záróbeszámoló
2011-2015

A projekt elsődleges célja koherens optikai kontroll folyamatok megvalósítása volt ritkaföldfém ionokkal adalékolt egykristályokban. A megvalósítás előkészületeihez terveink szerint különböző niobát és borát kristályokat állítottunk elő, javítottuk növesztési technológiájukat, és vizsgáltuk spektroszkópiai tulajdonságaikat. Az első fejezet a kristályok növesztését és tulajdonságaik vizsgálatát, a második a rezonáns optikai folyamatok kísérleti megvalósítására létrehozott optikai mérőrendszert, és a mérésekből kapott eredményeket mutatja be.

1. Niobát és borát egykristályok előállítása és vizsgálata

1.1 Sztöchiometrikus és kongruens LiNbO_3

A $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ternér rendszer részletes vizsgálata során szerzett tapasztalatok alapján sztöchiometrikus lítium-niobát, LiNbO_3 (sLN) egykristályokat állítottunk elő maggal vezérelt magas hőmérsékletű oldat-olvadékos (HTTSSG) módszerrel K_2O tartalmú fluxból. Többéves munkánk eredményeit az sLN kristályok növesztéséről és tulajdonságairól az Applied Physics Reviews folyóirat speciális számában foglaltuk össze [17]. Az optikailag hibamentes sLN kristály előállítására kidolgoztuk a sík szilárd-folyadék határfelülettel való növesztés feltételeit számítógép irányítású, folyamatosan változó forgatási sebességet megvalósító HTTSSG módszerrel [4].

Spektroszkópiai és rezonáns optikai kísérletekhez adalékolt sLN és cLN (kongruens LiNbO_3) kristályokat is növesztettünk optikai sérülést gátló két-, három- és négyvegyértékű (Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Hf^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}), vagy ritkaföldfém (Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) adalékokkal. A küszöbkonzentráció feletti mennyiségű optikai sérülést gátló adalékok esetén a kristály infravörös spektrumában megjelenő új OH^- sávok frekvenciája az adalék vegyértékének növelésével csökkent. A polarizációfüggő mérések azt mutatták, hogy a vegyérték növelésével csökken az OH^- dipólok irányának eltérése a kristálytani c tengelyre merőleges oxigén síktól [6,11]. A mérések alapján felállított hibamodellt, melyet a ritkaföldfém adalékokra is érvényesnek találtunk [15], számítógépes szimulációval is igazoltuk [16].

A 2. fejezetben leírt szaturációs spektroszkópiai kísérletekhez optikai abszorpciós méréseket végeztünk a diódlézerünk közeli infravörös hangolási tartományában (920-990 nm), Yb-mal és Er-mal adalékolt cLN és sLN kristályokon. Az $\text{Yb } ^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, és az $\text{Er } ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ átmenetét vizsgálva, sLN-ben a kristálytér felhasadások elkeskenyedését és az inhomogén vonalkiszélesedés csökkenését figyeltük meg, amit az sLN rendezettebb szerkezetének tulajdonítottunk [10,22].

A LiNbO_3 -ba a növesztés során beépülő hidroxidionok rezgési tulajdonságainak kísérleti vizsgálatával és számítógépes modellezésével további ismereteket szereztünk a kristályok hibaszerkezetéről. Az sLN kristályok OH^- ionjai rezgési színképének hőmérsékletfüggésében megfigyelt anomális viselkedést a nyújtási rezgésekhez különböző előjelű csatolási állandókkal kapcsolódó fononok hatásával magyaráztuk [12]. A SIESTA szoftver segítségével modelleztük a cLN kristályba beépülő OH^- ionok lehetséges pozícióit. Egy $3 \times 3 \times 3$ hexagonális egységcellát tartalmazó supercellában, mely egy Li-helyet elfoglaló Nb ion, a közeli töltéskompenzáló Li vakanciákat, és egy OH^- iont is magába foglalt,

meghatároztuk az egyensúlyi atomi koordinátákat, majd kiszámítottuk a proton adiabatikus potenciális energia felületeit. A nyújtási és hajlítási rezgési módusok, valamint ezek kombinációinak frekvenciáit az effektív tömeget figyelembe vevő új kvantumkémiai módszerrel határoztuk meg, a kísérleti eredményekkel jó egyezésben [7].

Modellt állítottunk fel a LiNbO_3 kristályok számos alkalmazásában alapvető szerepet játszó O^- lyukpolaronok alacsony hőmérsékletű ESR spektrumában megfigyelt részben feloldott hiperfinom szerkezet leírására. Feltételezve, hogy a hiperfinom szerkezet egy oxigénen lokalizált lyuk szomszédságában levő két ^{93}Nb és legfeljebb két ^7Li magtól származik, a szimulált spektrum kitűnően egyezik a kísérlettel [5].

Kitűnő nemlineáris optikai tulajdonságának köszönhetően a LiNbO_3 kristályokat újabban nagyenergiájú THz-es impulzusok előállítására, valamint nemlineáris THz spektroszkópiára és THz nemlineáris optikára is használják. Mg-mal adalékolt cLN és sLN kristályokon a 0.25-2.5 THz tartományban végzett törésmutató és abszorpció méréseink szerint az alkalmazások szempontjából az optikai sérülési küszöbhez közeli Mg:sLN kristályok a legígéretesebbek [17,20].

1.2 $\text{Li}_6\text{R}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Gd}$) és $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_3$

A borát kristályok kitűnő nemlineáris optikai tulajdonságaiknak és a közeli UV-ben mutatott átlátszóságuknak köszönhetően, valamint a ritkaföldfém ionok várhatóan könnyű beépíthetősége miatt kerültek az érdeklődés középpontjába.

Lítium-ittrium ortoborátot ($\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$, röviden LYB) polikristályos formában kétféleképpen, a kémiai együttes leválasztás módszerével vagy szilárd fázisú reakcióval állítottunk elő. A LYB tömb-kristály növesztések alapanyagát a szilárd fázisú reakcióval előállított polikristályos anyag szolgáltatta. Az ebből készített nagyszámú kerámia mintán, illetve a Bridgman módszerrel növesztett kristályoknak a növekedés különböző fázisaiban nyert darabjain tanulmányoztuk a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ rendszer fázisviszonyait. Az eredmények alapján nem csupán az előállítás paramétereit optimalizáltuk, hanem meghatároztuk a ternér rendszerben a $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ létezési tartományát is [3,9]. Az előállított polikristályos anyagból Bridgman módszerrel inert atmoszférában, grafit tégelyben, illetve Czochralski módszerrel levegőn, speciálisan kezelt platina tégelyből egykristályokat is növesztettünk. A Czochralski módszer sokkal jobb minőségű kristályt eredményezett. Spektroszkópiai vizsgálatokhoz Ce, Er, Yb és Dy ritkaföldfémekkel adalékolt $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ és $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGB) kristályokat növesztettünk.

A LYB egykristályokban a ritkaföldfém adalékok beépülését és 4f-típusú energiaszintjeik felhasadásait ESR-rel illetve nagyfelbontású abszorpciós és emissziós spektroszkópiával is jellemeztük. Er^{3+} esetében az ESR spektrumban egy egyértelműen Y rácshelyhez rendelhető Er^{3+} centrumot figyeltünk meg a ^{167}Er izotóp teljesen felbontott hiperfinom szerkezetével. Az optikai spektrumokban a $^4\text{I}_{15/2}$ alapállapottól a $^4\text{D}_{7/2}$ gerjesztett állapotig 20 multiplett 90 Stark komponensét azonosítottuk [8, 14]. Ytterbiummal adalékolt LYB kristályban alacsony hőmérsékletű abszorpciós és lumineszcencia mérésekkel meghatároztuk az Yb^{3+} ionok $^2\text{F}_{7/2}$ alapállapotának és $^2\text{F}_{5/2}$ gerjesztett állapotának kristálytérbeli felhasadásait. Az ESR spektrum ezúttal is egyetlen domináns Yb^{3+} centrum jelenlétét mutatja, melyet a ^{171}Yb and ^{173}Yb izotópok teljesen felhasadt hiperfinom szerkezete egyértelműen jellemez. A LYB:Dy kristályokon végzett abszorpciós és lumineszcencia mérésekkel a Dy^{3+} ion számos multiplettjének kristálytérbeli felhasadását azonosítottuk a látható és közeli IR tartományban [19]. Abszorpciós és lumineszcencia mérésekkel jellemeztük a Ce^{3+} ionok beépülését is LYB és LGB kristályokban egyaránt. Mindezekben a spektrumokban a megfigyelt átmenetek száma és jelalakja azt mutatja, hogy a ritkaföldfémek beépülése Y rácshelyre történik, melyhez nem szükséges töltéskompenzáció.

Alacsony hőmérsékleten polarizációfüggő mérésekkel hidroxidionok jelenlétére utaló abszorpciós sávokat találtunk LYB kristályokban a $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban. Kimutattuk, hogy az OH^- ionok nyújtási rezgéséhez rendelhető keskeny sávok száma függ az előállítás módjától. A Bridgman módszerrel növesztett LYB kristály spektrumában 6 sávot, a Czochralski módszerrel növesztett kristályokéban csupán 3 sávot találtunk [13]. Az OH rezgések vizsgálatához hasonlóan, a különböző módon növesztett LYB kristályok UV tartománybeli spektrumának alakjában is lényeges eltérést tapasztaltunk. Az inert atmoszférában Bridgman módszerrel növesztett kristály az áteresztési tartományban az UV abszorpciós élig ($\sim 185\text{ nm}$) nem mutat abszorpciós sávokat. Ezzel szemben a Czochralski módszerrel, levegőn növesztett kristály spektrumában az él környezetében, 220 és 240 nm hullámhosszknál két intenzív abszorpciós sávot figyeltünk meg. 3 órás, 500°C -os redukzív hőkezelést követően azt tapasztaltuk, hogy a 240 nm -es sáv intenzitása csökkent, miközben a 220 nm -esé nőtt. Oxidációs hőkezeléssel a változás visszafordítható. További vizsgálatok szükségesek annak eldöntésére, hogy intrinszik hibák vagy az esetlegesen beépült szennyező ionok (pl. $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$) felelősek a jelenség kialakulásáért [13].

A borátok családjának egy új perspektívikus tagja a gadolínium alumínium borát ($\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_3$, GAB) kristály, melyet sikeresen állítottunk elő magas hőmérsékletű oldat-olvadákos módszerrel. Kettősen adalékolt GAB kristályokban különböző politípusos fázisok megjelenését mutattuk ki: monoklin (C2/c) és trigonális (R32) szerkezetű fázisok alakultak ki az $\text{Eu}_{0.02}\text{Tb}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ és $\text{Eu}_{0.18}\text{Tb}_{0.19}\text{Gd}_{0.63}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ összetételekben a kezdeti kristályosodási hőmérséklet függvényében [1]. Jelentős eltéréseket találtunk a Tb^{3+} és az Eu^{3+} ionok különböző elektronátmeneteinek abszorpciós spektrumában a monoklin-trigonális szimmetriaváltás miatt. Adalékolt GAB kristályainkban szobahőmérsékleten végzett polarizációfüggő abszorpciós mérésekkel sikeresen azonosítottuk az Eu^{3+} ionok $^7\text{F}_{0,1,2}$ és $^5\text{D}_{0,1,2}$ energiaszintjeit és az R32 és C2/c szimmetriák által okozott felhasadásokat [21]. Eredményeink a politípus jelenléte miatt értékes információt nyújtanak a kristálytér-felhasadások kvantitatív összehasonlításához. A következtetések felhasználhatók a borát kristályokba beépült ritkaföldfém ionokon végzett lézerspektroszkópiai kísérleteink értelmezésében is.

2. Lézerspektroszkópia és koherens optikai kontroll

2.1 Laborfejlesztések

Optikai asztalon szaturációs spektroszkópiai kísérletek végzésére alkalmas mérési elrendezést állítottunk össze, a részletes leírás a [10] publikációban található. Főbb komponensek:

1. Keskeny vonalszélességű, hangolható hullámhosszú ($920\text{--}990\text{ nm}$) diódlézer. Ezzel az eszközzel már rendelkezünk a projekt kezdete előtt, de a projekt során a korábbi lézerfej beszámítása mellett újabb, jobb minőségű lézerfejet vásároltunk, mely jóval stabilabban működik az előzőnél. A vonalszélessége 100 kHz körüli, több órán keresztül üzemel módus-ugrás nélkül. A lézer aktuális hullámhosszát egy 600 MHz pontosságú hullámhosszmérővel mérjük, melyet más forrásból vásároltunk.
2. Akusztóoptikai modulátorok (AOM) a hullámhossz szkennelésére szűk tartományban.
3. Saját fejlesztésű Fabry-Pérot interferométer a lézerhullámhossz kismértékű megváltozásának pontos, valós idejű mérésére [18]. Ennek az eszköznek a kifejlesztésére azért volt szükség, mert széles, több száz MHz frekvenciatartományú szkennelést az akusztóoptikai modulátorainkkal nem lehet végezni, így a lézerfejbe

épített piezo-elveű szkennelést kellett alkalmazni, azonban a szkennер gyors vezérlőjelre adott válasza nem volt ismert, mivel ez függ a vezérlőjel alakjától és amplitúdójától.

4. Fotodiódák: a publikált eredményeinket lineáris tartományban üzemelő fotodiódák alkalmazásával érték el, a projekt keretében beszerzett fotonszámláló üzemmódú fotodiódákkal jelenleg egy foton-visszhang kísérlet összeállítása folyik.
5. A már meglévő, zárt körű, 9K hőmérséklet elérésére alkalmas He kriosztát mellé beszereztünk egy átfolyó üzemű He kriosztátot. Az így elérhető 4.2K hőmérsékleten mérve számos esetben többlet információhoz jutottunk.

A mérést számítógéppel nagymértékben automatizáltuk saját fejlesztésű Visual Basic programmal. A program a nyers adatok elsődleges kiértékelését is elvégzi.

2.2 Tudományos eredmények 1: szaturációs spektroszkópai mérések

Az adalékolt egykristályokban a ritkaföldfém ionok néhány tized, vagy akár 1 cm^{-1} inhomogén kiszélesedésű abszorpciós/emissziós spektrumvonalakat mutatnak. Az ilyen mértékű vonalkiszélesedést a beépült ionok környezetében található kristályhibák okozzák. A szaturációs spektroszkópai mérési összeállításunk célja, hogy az inhomogén vonalon belül megmérjük az egyes ionok (pontosabban közel azonos átmeneti frekvenciájú ioncsoportok) járulékát, annak különböző paramétereiktől (hőmérséklet, mágneses tér, mintakezelés stb.) való függését és időbeli változását, mely utóbbiból a gerjesztett állapot élettartamára kapható információ. Az egyes ionokra jellemző spektrumvonal szélességét nevezzük homogén vonalszélességnek. A kristálykörnyezet erre is hatással van, de ez nem olyan lokális hatás, mint amely az inhomogén vonalkiszélesedést kiváltja.

Kísérleteinkben páratlan számú f -elektront tartalmazó ritkaföldfém ionok optikai átmeneteit jellemeztük, figyelembe véve, hogy az energianívók kellően alacsony szimmetriájú környezetben Kramers párokra hasadnak. A kristályban található ionok magspinjei fluktuáló mágneses teret keltenek, mely jelentősen lecsökkenti az adalékionok nívói között kialakuló kvantumkoherenciát. A kristály fononjai ugyancsak csökkentik az adalékionok nívói között kialakuló kvantumkoherenciát (ez a jelenség a hőmérséklet emelésével figyelhető meg), másrészt sokfononos sugárzásmentes bomlási folyamatok révén csökkentik a gerjesztett energianívók élettartamát. Az előbb felsorolt jelenségek hatását figyeltük meg az adalékionokon végzett spektrális lyukégetési (szaturációs) kísérleteinkben.

Szaturációs spektroszkópai módszerrel megmértük az Yb^{3+} adalékionok $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ átmenetének homogén vonalszélességét cLN és sLN kristályokban [10]. A mérést pumpapróba impulzusszekvenciával végeztük: a beíró pumpáló impulzus állandó frekvenciájú, hossza több milliszekundum. A beírás során a lézerfrekvencia közelébe eső átmeneti frekvenciával rendelkező ionok részben telítődnek, tehát egy keskeny frekvenciatartományban a kristályminta szuszceptibilitása megváltozik, egy ún. spektrális lyuk keletkezik. A beírás után AOM szkennelés esetén néhány mikroszekundum, piezo-szkennelés esetén néhányszor 10 mikroszekundum szünetet alkalmaztunk, mely során a megvilágító lézert kikapcsoltuk. Ezt követően a lézerrel átszkenneltünk a beírt spektrális lyuk környezetén, ezáltal kiolvastuk a spektrális lyuk alakját. A spektrális lyuk szélessége nemcsak az ionoktól függ, hanem a beíró/kiolvasó lézerfény intenzitásától is. Ezért z-szken eljárással állapítottuk meg, hogy nagyon gyenge gerjesztő tér esetén milyen lenne a mért vonalprofil. Azt az érdekes jelenséget figyeltük meg, hogy kettős spektrális lyuk alakul ki cLN és sLN kristályokban egyaránt. A jelenség magyarázatára több hipotézist is felállítottunk. A későbbiekben visszatértünk még a spektrális lyukak mágneses térben történő viselkedésére – ezt a munkát még nem zártuk le (lásd alább). A [10] közleményben a 9 K hőmérsékleten mért homogén vonalszélességen kívül közöltük a vonalszélesség hőmérsékletfüggését 20 K-ig, valamint megmértük a

gerjesztett energianívó élettartamát is. A mért érték jól egyezik a tranziens fluoreszcencia spektroszkópiai méréssel kapható élettartammal.

A [10] publikációban közöltekhez hasonló méréseket végeztünk az sLN:Er és cLN:Er kristályokban az Er^{3+} ionok $^4\text{I}_{15/2}$ alap és $^4\text{I}_{11/2}$ gerjesztett állapotai között [22]. Ennek az átmenetnek a frekvenciája igen közel esik az Yb^{3+} ionok vizsgált átmenetének frekvenciájához. Szemben az Yb^{3+} ionokkal, az Er^{3+} ionok esetében nem sikerült kimutatni kettős spektrális lyukat. Ugyanakkor az Er^{3+} ionok energianívói az sLN kristályban, a nem-ekvivalens beépülési helyek következtében, jól elkülönülő felhasadást mutatnak: az abszorpciós spektrumban 10200 cm^{-1} ($\sim 980\text{ nm}$) körül egy 6 cm^{-1} széles tartományban négy spektrumvonal is található. Ezekre külön-külön elvégeztük a homogén vonalszélességgel kapcsolatos mérésorozatunkat a lokális maximumok közelében. Ezen belül meghatároztuk a homogén vonalszélességeket 9 K hőmérsékleten, a vonalszélességek hőmérsékletfüggését 20 K-ig, valamint a gerjesztett $^4\text{I}_{11/2}$ nívó élettartamát. A homogén vonalszélességek kis szórást mutatnak, míg az élettartamok nagyobbak. Az élettartam mérés során nem csak a $^4\text{I}_{11/2}$ nívó élettartamát sikerült megbecsülni, hanem a $^4\text{I}_{11/2}$ és $^4\text{I}_{15/2}$ nívók között elhelyezkedő $^4\text{I}_{13/2}$ állapot élettartamát is, sőt, ez utóbbit lényegesen pontosabban. Ez annak köszönhető, hogy a gerjesztett $^4\text{I}_{11/2}$ nívóról két bomlási úton tud eljutni az atom az alapállapotba, s az egyiknek része a $^4\text{I}_{13/2}$ állapot. A [22] cikkben részletesen elemeztük a folyamatot.

Hasonló mérésorozatot végeztünk az itterbiummal adalékolt LYB kristályon, a kéziratban jelenleg dolgozunk [23].

Az sLN:Yb, cLN:Yb, valamint LYB:Yb kristályokban tapasztalt kettős spektrális lyuk értelmezése során felmerült, hogy a természetes Yb stabil izotópjai közül a nem nulla magspinűek hiperfinom nívókkal rendelkeznek, és ez okozza a széles/keskeny spektrális lyuk kettőst. Ekkor azonban a hiperfinom nívók mágneses térbe helyezve tovább hasadnak, s ezt látnunk kell a spektrális lyuk struktúráján is. Ezért neodimium alapú (NdFeB), erős mágnesgyűrűt helyeztünk a kristályminták közelébe és megmértük a mágneses tér erősségének függvényében a spektrális lyukak felhasadását. A mágneses teres mérést elvégeztük sLN:Er és cLN:Er kristálymintákon is, ahol ugyancsak megfigyeltük a spektrális lyuk felhasadását. A kapott struktúra értelmezésén jelenleg dolgozunk. Az is felmerült, hogy nem Zeeman-felhasadást látunk, mivel az alkalmazott mágneses tér ehhez túl gyenge (mindössze néhány millitesla), hanem Yb^{3+} illetve Er^{3+} ion párok között fellépő dipól kölcsönhatás eredményezi a spektrális lyukak felhasadását mágneses térben. Ennek modellezésén jelenleg dolgozunk.

2.3 Tudományos eredmények 2: hullámterjedés modellezése adalékolt egykristályokban

Az egykristályokban az adalékionok csapdázott szórócentrumnak tekinthetők, melyek lokális rezgéseket végeznek. Kis amplitúdójú gerjesztés esetén a potenciális energia minimuma környékén harmonikus potenciállal közelíthető. Kidolgoztuk egy olyan rezonáns nemlineáris optikai folyamat elméletét, mely során a besugárzó, bikromatikus tér módusai az ionok lokális rezgési energianívóin keresztül csatolódnak. Ennek eredményeképpen új felharmonikusok keletkeznek. Megmutattuk, hogy a felharmonikusok megjelenését kontrollálni lehet a betáplált tér két impulzusának időzítésével [2].