



DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service

Magyar-német (TKA-DAAD) kutatócsere projekt Záró beszámoló

A projekt adatai:

Nyilvántartási szám: 65056

Projektcím: Kispolaronok lumineszcens LiNbO₃-ban: tömbi egykristályoktól nanokristályokig

Magyar projektvezető neve: Kis Zsolt

Magyar intézmény neve: MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

Német projektvezető neve: Mirco Imlau

Német intézmény neve: Universität Osnabrück

Támogatási időszak: 2015-2016

A. A projektidőszakban elvégzett munka összefoglalása (max. 2 oldal)

Itterbiummal adalékolt nanométeres szemcseméretű LiNbO₃ előállítás:

Megvizsgáltuk és összehasonlítottuk a főbb nano szemcseméretű niobát előállítási módszereket. A sóolvadékkal segített szintézist tartottuk kivitelezhetőnek a laboratóriumunk körülményeit figyelembe véve, továbbá ez a módszer tűnt a legalkalmasabbnak az adalékolás, valamint a kongruens összetétel előállításának tekintetében. További előnye, hogy a sóolvadék lecsökkenti a reakció hőmérsékletét a szilárdfázisú reakcióhoz képest, valamint biztosítja a reaktánsok érintkezését megnövelve a reakció sebességét:

A következő sókeverék(ek)ben vizsgáltuk a reakciót: LiNO₃, Li₂SO₄-LiCl ill. KCl-LiCl eutektikus elegyek. Az első esetben elreagálatlan Nb₂O₅ maradt a reakciótermékekben a LiNbO₃ mellett és az Yb₂O₃ sem épült be. A második esetben (Li₂SO₄-LiCl eutektikus elegyben végrehajtott reakció) LiNbO₃ mellett LiNb₃O₈ és YbNbO₄ fázisokat azonosítottunk. A harmadik esetben (KCl-LiCl eutektikus elegyben végrehajtott reakció) a reakció monofázist eredményezett. A keletkező termék minősítése az alábbi analitikai berendezésekkel történt:

SEM (scanning elektronmikroszkóp) kristály szemcsék morfológiájának és szemcseméretének vizsgálata

XRD (röntgendiffrakció) fázisok azonosítása

IR (infravörös spektroszkópia) KBr-os pasztillákon fázisok azonosítása

DTA (differenciál termikus analízis) reakció hőmérsékletének megállapítása.

A reakciótermék szemcsemérete a 0,8-1,4 µm tartományba esett. A fent említett minták kontroll anyagaként 0,2 mol% itterbiummal adalékolt LiNbO₃ növesztésből megmaradt tégely maradékot először achát mozsárban porítottuk, majd az örleményt két részre osztottuk. Két örlési kísérletet végeztünk:

1) Az első kísérletben 2g cLN:Yb durva örleményt etil alkohollal elegyítettük, majd a szuszpenziót Fritsch Pulverisette 7 Planetary Mill készülékben 300 1/min fordulatszámon, 25 cm³ térfogatú achát mozsárban, 12 mm átmérőjű achát golyókkal 48 órán keresztül őröltettük. A kapott nanopor minta méreteloszlását Fritsch Analysette 22 készülékkel határoztattuk meg. A mérés alapján a mintát jellemző d_{50} méretre 390 nm adódott.

2) A második kísérletben 3g cLN:Yb durva örleményt vízzel elegyítettük, majd a szuszpenziót a nagy energiájú Fritsch Pulverisette 7 Planetary Micro Mill Premium Line készülékben 1100 1/min fordulatszámon, 45 cm³ térfogatú cirkónium oxid mozsárban, 0,5 mm átmérőjű cirkónium oxid golyókkal 1 órán keresztül őröltettük. A kapott nanopor minta méreteloszlását az 1) örleményhez használt eszközzel mérettük meg, a mintát jellemző d_{50} méretre 70 nm adódott.

A további munkánk során a fenti két módszerrel kapott mintákon végeztünk spektroszkópai (hagyományos abszorpciós - és szaturációs spektroszkópai) méréseket.

Tranziens szaturációs spektroszkópai mérések erbiummal adalékolt lítium niobát egykristályon:

A korábban kidolgozott szaturációs spektroszkópai módszerünkkel megmértük a cLN:Er és sLN:Er kristályban az Er³⁺ ionok $^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}$ átmenetének populáció- és dipol relaxációs idejét, ezen mennyiségek hőmérsékletfüggését, és a



spektrális diffúziót. Az eredményeket az Applied Physics B folyóiratban publikáltuk [1]. A mérésekben részt vett Andreas Krampf MSc hallgató a német kutatócsoportból.

Tranziens szaturációs spektroszkópiai mérések itterbiummal adalékolt lítium niobát nanokristályon:

A nanoporokból kétféle eljárással készítettünk spektroszkópiai mérésre alkalmas mintát: *a)* a szuszpenzióban előállított mintából üveglapra cseppentettünk majd megszáritottuk. Ezt helyeztük be a kriosztátba, majd 9K hőmérsékletre hűtöttük. Tapasztalatunk szerint jelentősen lepergett a nanopor a száritott cseppről, így az ezzel a módszerrel kapott minta csak néhány alkalommal használható. *b)* a kiszáritott nanokristály szuszpenziót kálium bromid sóval összekevertük, majd présrel pasztillát nyomtunk belőle. A pasztilla fehéres színű lett a nagy belső felület és eltérő törésmutatójú közegek miatt (LN nanokristály, KBr só, levegő) de a 980nm körüli hullámhossz tartományon elegendő fényt engedett át ahhoz, hogy kiértékelhető spektroszkópiai méréseket végezzünk. Jelenleg ez a legjobb módszerünk nanokristályos minta spektroszkópiai vizsgálatára.

A fenti két módszeren kívül megkíséreltük két komponensű műgyantába, valamint feloldott polikarbonátba ágyazni a nanoport de egyik módszer sem eredményezett jól átlátszó, használható mintát.

Az első mérésorozatban összehasonlítottuk a nagyméretű egykristály és nanopor minták hagyományos spektrométerrel felvett abszorpciós spektrumát:

A 390 nm méretű nanokristályos mintában az Yb^{3+} ionok abszorpciós spektruma igen hasonlít a tömbi egykristályon mért spektrumra. A 70 nm-es nanokristály mintán azonban a keskeny vonal mellett megfigyelhető egy széles elnyelési sáv. Ezt az örülés következtében fellépő szerkezeti változás hatásának tulajdonítjuk, melyet további kísérletekkel fogunk tisztázni. Ha például amorf fázis jelenik meg a nanokristályok felületén, az maratással eltávolítható. Másik lehetőség a nanopor hevítése 800-900 Celsius fokra, ahol más csoportok megfigyelték az örölt minta újra-kristályosodását.

Ezt követően a nanopor mintákon szaturációs spektroszkópiai mérésorozatot hajtottunk végre. A kapott eredményeket a tömbi kristályokon mért jellemzőkkel hasonlítottuk össze. A spektrális lyukak félérték szélességét a korábban kidolgozott ún. *z-scan* módszerrel határoztuk meg.

Megállapítottuk, hogy a 390 nm-es nanokristály mintán az Yb^{3+} ionok ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ átmenetére kapott (Kristálytérben az alapállapot ${}^2F_{7/2}$ nivå 4 szintre hasad, míg a gerjesztett ${}^2F_{5/2}$ nivå 3 szintre hasad, a két alsó kristálytér állapot közötti átmenet vizsgáljuk.) spektrális lyuk félérték szélessége nagyobb, mint a tömbi kristályban mért lyuk félérték szélessége. Ez rövidebb dipól relaxációs időre utal. Meghatároztuk a spektrális lyuk félérték szélességének hőmérsékletfüggését is, melyből a kristályrács fononjaihoz való csatolás paramétereire kapunk becslést. A mérési pontokra jól illeszkedik egy exponenciális görbe, mely az ún. egy-fononos csatolási modellt támasztja alá.

Megfigyeltük a spektrális lyukak eltűnésének időfüggését. Ezt a mérést úgy végeztük, hogy a hosszú idejű (nagyságrendileg 10 msec) beírás után a kiolvasást egyre növekvő késleltetéssel hajtottuk végre, melyből meg lehet kapni a spektrális lyuk mélységének időfüggését, azaz a lyuk eltűnésének időbeli lefutását. Egy igen érdekes jelenséget tapasztaltunk a tömbi egykristályban elvégzett hasonló kísérlethez képest: a görbe két exponenciális lecsengésből rakható össze. Az első, gyors lefutású szakasz időállandója hibahatáron belül megegyezik a tömbi egykristályban mért spektrális lyuk eltűnésének időállandójával. Azonban megjelenik egy második, sokkal lassabban eltűnő komponens is. Az ehhez tartozó időállandóra 50 msec a becslésünk. Erre a jelenségre egyelőre nincs megalapozott magyarázatunk. (Megj: a hosszú idejű lecsengés a "shelving" jelenségre emlékeztet, mely során egy atomban az elektron egy metastabil nivóra kerül, mely alatt nincs olyan energianívó, amelyhez dipól csatolással csatolódná. Az Yb^{3+} egy ún. Kramers ion, kristálytérben a ${}^2F_{7/2}$ és ${}^2F_{5/2}$ energiaszintek 4 illetve 3 nivóra hasadnak, és nem alakul ki az atomokban megfigyelhető "shelving" jelenség, legalább is tömbi egykristályokban nem.)

A 390 nm-es nanopor mintán mágneses térben is elvégeztük a spektrális lyukégetés méréseket. A spektrális lyuk a tömbi kristályban megfigyelthez hasonlóan hasadt három lyukra, már néhány mT nagyságú mágneses térben is.

A 70 nm-es LN:Yb nanokristály mintán is végeztünk spektrális lyukégetési méréseket (üveglapra cseppentett, majd beszáritott szuszpenzió). Ez lényegesen jobban szórja a fényt, mint a 390 nm-es minta, ezért a lyuk félérték szélességére vonatkozó méréseink egyelőre túl nagy bizonytalanságúak. Viszont jól reprodukálható eredményt kaptunk a spektrális lyuk eltűnésére. Ez alapján ugyancsak két időállandót lehet megkülönböztetni, egy rövidebbet, mely 40 perces (!), és egy igen hosszút, mely egy nap körüli. A mintát mágneses térbe helyezve hasonló felhasadást tapasztaltunk, mint a 390 nm-es minta esetében, azonban a felhasadás mértéke körülbelül 50%-al nagyobb.

Az alábbi táblázatban összefoglaljuk a mért értékeket:

	T_1	T_2 (ns) / γ (MHz)
cLN:Yb (keskeny)	$386 \pm 34 \mu\text{s}$	$240 \pm 20 / 1,3$
cLN:Yb (széles)	$420 \pm 20 \mu\text{s}$	$16 \pm 1 / 19,3$
LN:Yb @ 390 nm	$450 \pm 30 \mu\text{s}$ (gyors)	6 / 52
	50 ms (lassú)	
LN:Yb @ 70 nm	$0,7 \pm 0,3$ óra (gyors)	
	30 ± 20 óra (lassú)	

1. táblázat: Tömbi cLN:Yb egykristályon és nanoporokon végzett szaturációs spektroszkópai mérésorozat eredménye: T_1 spektrális lyuk élettartama (populáció relaxációs idő), T_2 dipól relaxációs idő (koherencia idő), $\gamma = 1/(\pi T_2)$ a spektrális lyuk szélessége.

A fenti mérési eredményeket még ki kell egészíteni a 70 nm-es LN:Yb nanokristály mintán végzett dipól relaxációs mérésekkel. Így egy komplett mérési sorozatunk lesz a litium niobát kristályba ágyazott itterbium ionok ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ átmenetét jellemző relaxációs idők változásáról a tömbi egykristálytól a 70 nm-es nanokristályig. Az eredményeket rangos nemzetközi folyóiratban tervezzük publikálni.

B. A közös projekt eredményei (max. 2 oldal)

Előállítottunk $d_{50} = 390$ nm és 70 nm méretű itterbiummal adalékolt LN nanokristályokat. A nanokristály mintákból KBr só hozzáadásával pasztillákat préseltünk, melyek alkalmasak voltak transzmissziós spektroszkópai mérésre. Az itterbium ionok ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ elektronátmenetét vizsgáltuk hagyományos és lézerspektroszkópai eljárásokkal. A hagyományos, abszorpciós spektroszkópai módszerrel meghatároztuk az itterbium adalékionok elnyelési spektrumát, melyben az elnyelési sávok valamivel szélesebbek, mint a tömbi egykristályban mértek. A 70 nm-es nanopor esetén pedig a keskeny elnyelési sávon kívül megjelent egy sokkal szélesebb és laposabb elnyelési sáv is. Szaturációs spektroszkópai módszerrel megmértük az itterbium ionok ${}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$ elektronátmenetét jellemző relaxációs időket. Megfigyeltük a spektrális lyuk felhasadását néhány mT erősségű mágneses mezőben. A legérdekesebb eredményünk, hogy a nanokristály méretének csökkenésével a spektrális lyukak élettartama rendkívüli mértékben megnövekszik: tömbi egykristályban az itterbium ionok elnyelési sávjában keltett spektrális lyuk eltűnését egyetlen exponenciális függvénnyel le lehet írni, míg a 390 nm-es és 70 nm-es nanokristályok esetén több, igen nagy időállandójú lecsengés összegeként kaphatjuk meg a mért időfüggést.

A német kutatócsoport femtoszekundumos pumpa lézerimpulzust használva másod – és harmad rendű nemlineáris frekvenciakonverziós kísérletet végzett (felharmonikus keltés) a nanokristályokból préselt pasztillákon. A mérésük célja a másod – és harmadik harmonikus keltés hatásfokának összehasonlítása volt. Korábban ezeket a méréseket ún. hiper Rayleigh-szórás módszerrel végezték, mely több, nehezen teljesíthető követelményt támaszt a pomintával szemben. E helyett egy új eljárást dolgoztak ki, a 390 nm-es LN:Yb nanokristály mintából pasztillát préseltek és reflexiós konfigurációban mérték meg a felharmonikus keltés hatékonyságát. A pumpa tér < 40 fs hosszúságú, 800 – 2000 nm közepes hullámhosszú lézerimpulzus volt. A nemlineáris frekvenciakonverzió kísérletet jó néhány hullámhosszon elvégezték. A magyar kutatócsoporttal diszkutálva egy új mérőszámot vezettek be, mely azt jellemzi, hogy a nanokristály inkább poláros vagy nem-poláros jellegű. A mérésorozat egyik fontos eredménye, hogy nem poláros kristály (referencia anyag a TiO_2 nanokristály, melynek kristályrácsa tömbi egykristályos állapotban nem rendelkezik inverzió szimmetriával) nanométeres mérettartományú kristályain ugyancsak lehet másodharmonikust kelteni igaz, hogy sokkal kisebb hatékonysággal, mint poláros nanokristályban. A kidolgozott eljárással lehetővé vált a poláros – nem poláros fázis arányának meghatározása egy adott nanokristály mintában, referencia mintához hasonlítva. A munka eredményeit több közös publikációban mutattuk be [2,6,7,8].

C. Az együttműködés további szempontjai: (max. 3 oldal)

1. Mennyiben alapulnak a projekt elért eredményei a német-magyar együttműködésen?

A német kutatócsoport nem rendelkezett LN nanokristályok előállítására szolgáló eszközökkel és tapasztalatokkal. A magyar kutatócsoport szintetizálta az LN:Yb nanokristályokat. A német kutatócsoport ugyanakkor nagy tapasztalattal



DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service

bír a femtoszekundumos lézerek alkalmazása terén és több femtoszekundumos lézerforrása is van. A nanokristályon végzett femtoszekundumos impulzusokkal kiváltott nemlineáris felharmonikus keltési kísérleteket ezért ők tudták elvégezni. A csoportok kölcsönösen profitáltak a kísérleteik fizikai és technikai részleteinek megvitatásából, valamint a kapott eredmények diszkutációjából. A két csoport tapasztalatai és munkája igen eredményesen kiegészítette egymást.

2. Hogyan befolyásolta a támogatás a projekt előmenetelét?

A támogatás lehetővé tette a kutatócserét, ez által a fiatalok megismerkedhettek a partner csoportban folyó munkával, ott új technikákat, módszereket tanultak. Az idősebb kollégák pedig diszkutálni tudták a folyó kísérletek részleteit, mely jelentősen hozzájárult a közös publikációk megszületéséhez [1,2,6,7,8].

3. Hogyan csatlakozott a második évi munka az első év eredményeihez?

A magyar kutatócsoport az első évben a LN:Yb nanokristályos minták előállítására és minősítésére, valamint tömbi egykristályokon szaturációs spektroszkópiai mérésekre koncentrált. A második évben az elkészült nanokristály mintákon alkalmazta a korábban kifejlesztett tranziens szaturációs spektroszkópiai módszerét. Számos mérést sikerült elvégezni, ráadásul kétféle méretű LN:Yb nanokristályon, ennél fogva megfigyelhettük, hogy a tömbi egykristályon mért relaxációs tulajdonságok hogyan változnak a kristály méretének csökkenésével.

4. Milyen szempontból volt jelentős a projekt a fiatal kutatók tapasztalatszerzése, szakmai fejlődése szempontjából?

Az első évben négy fiatal MSc hallgató kapcsolódott be a projektbe, Anke Düttmann, Christian Kijatkin, Andreas Krampf és Simon Messerschmidt. A projektben való munka hozzájárult Anke Düttmann és Christian Kijatkin MSc diplomamunkái megírásához és sikeres diplomavédésükhöz. A fiatalok részt vettek németországi (German Physical Society, spring meeting 2015 & General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry), és nemzetközi (Photorefractives'15, Villars) konferenciákon. A Wigner kutatóintézetben tett látogatásuk során pedig megismerkedtek a nagy felbontású lézerspektroszkópiai módszerekkel és a tömbi egykristályok növesztésének különböző technológiáival. Ezen túlmenően jó alkalom nyílt az angol nyelv gyakorlására is. Andreas Krampf három és fél hónapot töltött a Wigner Fizikai Kutatóközpontban. Ez idő alatt elméleti oktatásban részesítettük a kvantumoptika azon területeiből, melyek szorosan kapcsolódnak a tervezett munkájához, másrészt részt vett a szaturációs spektroszkópiai mérésekben. Ennek eredményeképpen társszerzője lett egy időközben elfogadott cikknek [1].

A második évben Tobias Nörenberg, Sven Hochheim, Björn Bourdon, és Christian Kijatkin MSc és PhD hallgatók látogattak meg minket. Egy-egy előadás keretében bemutatták a német kutatócsoportban végzett munkájukat, megismerkedtek a kristálynövesztő laboratóriummal valamint a hagyományos és szaturációs spektroszkópiai mérési eljárásokkal. Christian Kijatkinnal megvitattuk a nanopor mintákon végzett nemlineáris optikai felharmonikus keltés eredményeit. E munkából hamarosan benyújtunk egy közös cikket. Magyar részről Oláh Laura diplomás vegyész (hamarosan PhD hallgató) utazott a német kutatócsoporthoz, megismerkedett az ott alkalmazott nanokristály növesztési eljárásokkal. A szerzett tapasztalatait alkalmazni fogja a nanokristály növesztési munkájában.

5. Sorolja fel azokat a hazai vagy külföldi tudományos közleményt és publikációkat, amelyek az együttműködés eredményeként jelentek meg!

Publikációk referált folyóiratban:

[1] Gábor Mandula, Zsolt Kis, László Kovács, Zsuzsanna Szaller, and Andreas Krampf: *Site selective measurement of relaxation properties at 980nm in Er³⁺ doped congruent and stoichiometric lithium niobate crystals*: **Applied Physics B – Lasers and Optics** 122, 72 (2016).

[2] Christian Kijatkin, Juliane Eggert, Sergej Bock, Dirk Berben, Laura Oláh, Zsuzsanna Szaller, Zsolt Kis, and Mirco Imlau: *Nonlinear Diffuse fs-Pulse Reflectometry of Harmonic Upconversion Nanoparticles*; **Photonics** (<http://www.mdpi.com/journal/photonics>), benyújtva

MSc diplomamunkák:

[3] Anke Düttmann: *Entwicklung einer Prozedur zur Charakterisierung harmonischer Nanopartikel am Beispiel von Kaliumniobat-Nanopartikeln*; Universität Osnabrück (2015).

[4] Christian Kijatkin: *Nonlinear Optical Spectroscopy of Sodium Niobate Nanopowders*, Universität Osnabrück (2015).



DAAD

Deutscher Akademischer Austausch Dienst
German Academic Exchange Service

[5] Simon Messerschmidt: *Zeitaufgelöste Lumineszenzspektroskopie und lichtinduzierte Absorption kleiner Polaronen*; Universität Osnabrück (2015).

Konferencia előadások és poszterek:

[6] Christian Kijatkin, Anke Düttman, Karsten Kömpe, Laura Oláh, Eva Tichy-Rács, Zsuzsanna Szaller, and Mirco Imlau: *Nonlinear Optical Spectroscopy of Niobate Nanopowder*; **DPG Regensburg 2016**, konferencia előadás

[7] Gábor Mandula, Laura Oláh, Éva Tichy-Rács, Zsuzsanna Szaller, Krisztián Lengyel, László Kovács, Christian Kijatkin, Andreas Krampf, Mirco Imlau, and Zsolt Kis: *Saturation Spectroscopic Measurements in Ytterbium Doped Lithium Niobate Nanocrystals*; **Nice Optics 2016**, konferencia poszter

[8] Christian Kijatkin, Mirco Imlau, Anke Duettmann, Karsten Kömpe, Laura Oláh, Éva Tichy-Rács, Zsuzsanna Szaller, Zsolt Kis: *Nonlinear Diffuse Reflectance Spectroscopy of Nanopowders*; **Nice Optics 2016**, konferencia előadás

[9] Christian Kijatkin, Mirco Imlau: *Structural Clarification of Polar Nanocrystals by Nonlinear Diffuse fs-Pulse-Reflectometry*; **5th French-German Workshop on Oxide, Dielectric, and Laser Crystals 2016**, konferencia előadás

6. Milyen akadályokat vagy problémákat érzékelt a projekt végrehajtása során?

A nanokristályok előállításához nagy teljesítményű golyós malomra van szükség. Ez mind a szolvadékkal segített szintézis, mind a megnövesztett kristály örlésével nyert módszer esetén így van. Ilyen malommal nem rendelkezünk, így csak néhány örlési kísérletet tudtunk egy németországi gyártó (Fritsch) laborjában elvégeztetni. A munka hatékony folytatásához forrást keresünk saját golyósmalom beszerzésére. További nehézség a nanopor összetapadása: ez ellen nehéz védekezni, más kutatócsoportok is dolgoznak ezen probléma megoldásán.

7. Mi a legjelentősebb szakmai eredmény, amit kiemelne a projektegyüttműködés kapcsán?

A nemlineáris frekvenciakonverziós kísérletsorozat a LN:Yb nanokristályon: hatékony eljárást sikerült kidolgozni a nanokristályos mintákon másod- és harmadik harmonikus keltés hatékonyságának kvantitatív összehasonlítására, a kristályok poláros – nem poláros tulajdonságának jellemzésére.

8. Van-e olyan javaslat, amivel módosítaná a pályázati felhívás és végrehajtás szempontjait a jövőre nézve?

Kelt:

Aláírás