

SZALLER ZSUZSANNA – TICHY-RÁCS ÉVA

Ultraibolya tartományban működő nemlineáris optikai egykristályok



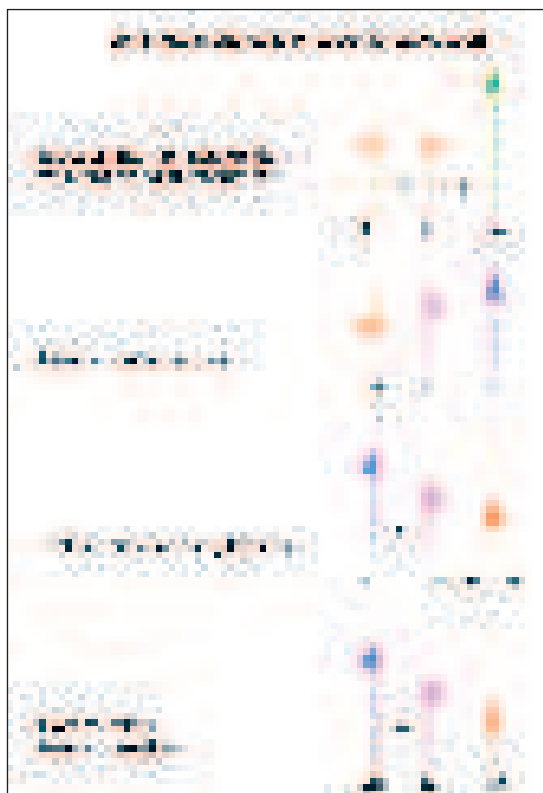
Az ENSZ a 2014-es évet a Krisztallográfia Nemzetközi Évének nyilvánította. Nagyszerű alkalom volt ez a krisztallográfia kutatói, ipari szakemberek, egyetemi hallgatók, diákok, műszaki-természettudományos témák iránt érdeklődő nagyközönség közötti kapcsolat megteremtésére. Kiállítások, intézetlátogatások, kihelyezett fizikaórák, tudományos ismeretterjesztő művek hívták fel a figyelmet arra, milyen változatos és gazdag a környezetünkben lévő természetes és mesterséges kristályok világa. Írásunkban a lézertechnika speciális területének anyagait, az ultraibolya tartományban működő nemlineáris optikai (NLO) egykristályokat mutatjuk be. Az utóbbi három évtizedben megtervezett szerkezetű NLO-kristályokat tartalmazó hangolható lézerekkel érték el az igények szerinti hullámhosszakat. Az Európai Fizikai Társulat kezdeményezésére az ENSZ és az UNESCO a 2015-ös évet a Fény Évének választotta. Cikkünkkel kapcsolódni szeretnénk ezen év népszerűsítéséhez is.

A szilárd anyagokat a szerkezetükben levő rendezettség mértéke alapján amorf, illetve kristályos kategóriába sorolhatjuk aszerint, hogy a rendezettség csak 1–2, vagy több atom-, illetve molekulatávolságra terjed ki. Egykristály esetében hosszú távú rendezettség áll fenn a kristály teljes geometriájában, szemcsehatároktól mentesen. Mechanikai, elektromos és optikai tulajdonságai jelentősen el térnek a polikristályos anyagokétól.

A fizikusok a múlt század közepéig úgy gondolták, hogy a közeg, amelyben a fény halad, lineáris tulajdonságú, vagyis az anyag optikai tulajdonságai, pl. törésmutató, abszorpciós együttható, függetlenek a fény intenzitásától, érvényesül benne a szuperpozíció elve, a fény frekvenciája nem változik az anyagon való áthaladása során, valamint két fénysugár ugyanabban a közegben nem hat kölcsön egymással. 1960-ban a lézer megjelenésével először tudták nagy intenzitású fény viselkedését vizsgálni az anyagban. 1961-ben a rubinlézer fénysugarának kvarckristályon való áthaladásakor második felharmonikus, vagyis kétszeres frekvenciájú sugárnyaláb megjelenését detektálták. A kísérletek során bebizonyosodott, hogy az optikai közegnek lehet nemlineáris tulajdonsága, nevezetesen ebben a közegben a törésmutató, következésképp a fény sebessége függ a fény intenzitásától, a szuperpozíció elve sérül, a fény frekvenciája megváltozik az anyagon való áthaladásakor, a fotonok kölcsönhatnak, így a fényt befolyásolni lehet egy másik fényvel. A kristályokban zajló nemlineáris optikai jelenségek egyik legismertebb fajtája a második

harmonikus keltés, amikor a lézer frekvenciája nemlineáris optikai kristályon való áthaladásakor megkétszereződik (1. ábra). Így például egy nem látható, infravörös hullámhosszú lézersugár az NLO-kristályon való áthaladás után látható lesz. A nemlineáris optikai tulajdonságú anyagok segítségével lehetővé válik 150–2400 nm tartományban folytonosan hangolható koherens fény (lézer) előállítás. Cikkünkben – különlegesen kiemelt szerepe miatt – csak a hullámhossztartomány alsó határára koncentrálnak, nevezetesen az ultraibolya (400–200 nm) és a vákuum ultraibolya (200 nm alatti) tartományú lézert fényt előállítani képes UV–NLO-egyikristályokra.

A hatékony, nagy teljesítményű lézerek fejlesztése és alkalmazása alapvető hatással van a tudományos kutatásoktól kezdve az orvosi diagnosztikán és terápián át az ipar számos területére. Sok terület igényel olyan különleges, egyedi frekvenciájú lézereket, amelyek nem állnak rendelkezésünkre könnyen elérhető lézerforrásokból. Míg az infravörös és a látható fény felső hullámhossz-tartományában főleg



1. ábra. Második harmonikus keltés vagy frekvenciakétszerezés esetén, valamint frekvenciaösszegzés és frekvenciakülönbségképzéskor a két pumpáló hullám egy harmadikat kelt az NLO-kristályban, amelynek frekvenciája a pumpáló hullámok frekvenciájának kétszerese, összege vagy különbsége. Optikai parametrikus erősítőben a keltett hullámok frekvenciájának összege megegyezik a pumpáló fény frekvenciájával

szilárdtestlézerek léteznek, addig az UV- és a látható fény alsó hullámhossz-tartományában szinte csak gázlézerek. Az excimer lézerek UV- és VUV-fénytartományban



2. ábra. Nemlineáris optikai hatású borát-anionsoportok szerkezete

emittáló nagy teljesítményű gázlézerek, de hátrányuk a korrozív gáz (XeCl, KrF, ArF), a nagy méret, és a bonyolult működési feltételek. Ezért a frekvenciakonverzió elvén működő, NLO-kristályokat is alkalmazó szilárdtestlézereknek fontos helyük van az UV-lézerek között, annál is inkább, mivel kis méretekkel, szűk sáv szélességgel, kiváló minőségű sugárnyalábal, hangolhatósággal, és hosszabb élettartammal rendelkeznek, viszonylag könnyű kezelhetőség és alacsony fenntartási költségek mellett.

Az ultrabolya hullámhossz-tartományú lézer alkalmazása ipari, orvosi és tudományos szempontból is jelentős. Optikai eszközökben látható fény helyett ultrabolya fényt használva a képfelbontás 2–3-szorosára javulhat. UV-fotolitográfiát használ a félvezetőipar a mikrocsipek előállításakor, ahol mikrontartomány alatti áramköröket másolnak egyik közegről a másikra, ill. a mikro-elektromechanikai rendszerek (MEMS) előállításánál is ezt a technológiát alkalmazzák, ami lehetővé teszi, hogy egyidejűleg akár millió kis szerkezetet, érzékelőket, tükröket, szelepeket, fogaskerekeket tudjanak ráépíteni szilíciumhordozóra. Az így előállított mikro-elektromechanikai rendszerek helyettesíteni tudják a kevésbé megbízható, drágább alkatrészeket, növelik az energiahatékonyságot, és környezetbarátá teszik az eszközöket. A nagy precizitású anyagmegmunkálásra (fűrés, vágás) szintén nagy teljesítményű UV-impulzus lézereket használ az ipar azoknál az anyagoknál, amelyek átlátszóak az UV-fény számára. Használatuk nem termikus, tiszta vágási felületet biztosít, és 1 mikronos megmunkálási pontosságot tesz lehetővé. Az orvosi gyakorlatban a

lézeres mikrosebészetben is használnak UV-lézert, mert a látható fénytartományban működő lézerekhez képest pontosabb a vágás és a környező szövetekben nincs termikus sérülés. Az UV-foton energiája már számos anyagban elegendő a kémiai kötések felszakítására. Szerves kémiai szintézisekben a fotokémiai aktiválás megrövidíti a reakcióidőt, csökkenti a mellékreakciók számát, sztereoselektivitást elérve.

A szilárdtestlézerek teljesítményét az UV-, különösen a VUV-tartományban nagymértékben meghatározzák az NLO-kristályok optikai tulajdonságai. Ahhoz, hogy egy kristály nemlineáris optikai tulajdonsággal rendelkezzen, a szilárd anyagnak szimmetriacentrum (inverziós szimmetria) nélküli kristályszerkezettel kell rendelkeznie. Ez például több atomból álló, összetett anionokat tartalmazó kristályokban fordulhat elő. A különféle vegyülettípusok közül a borátok a leginkább figyelmet érdemlőek. A borát anionsoportok típusa és rácsbeli elhelyezkedése meghatározza a kristály NLO-tulajdonságait. A kristály NLO együttműködése az anionsoport lokalizált molekulapályáiból kvantumkémiai módszerekkel számolható, következésképp a kémiai szerkezetből számításokkal megjósolhatók az anyagok NLO-tulajdonságai.

A borát kristályok jó NLO-tulajdonságai három különféle szerkezetű anionsoportra vezethetők vissza, nevezetesen a $(B_3O_6)^{3-}$, $(B_3O_7)^{5-}$ és $(BO_3)^{3-}$ oxoanionokra (2. ábra). Az NLO-tulajdonság kialakulásához leginkább a planáris (egy síkban elhelyezkedő) $(B_3O_6)^{3-}$ hattagú gyűrűket és trigonális (háromszög alakú) $(BO_3)^{3-}$ anionsoportokat tartalmazó szerkezet a kedvező, amelyekben konjugált π pályák vannak. A 4-es koordinációjú bórt tartalmazó nem-planáris elrendeződésű $(BO_4)^{5-}$, $(B_3O_7)^{5-}$ és a $(B_5O_{10})^{5-}$ anionsoportoknál nem találunk π konjugációt. Ez utóbbi csoportok 160 nm felé tolják el az átlátszósági tartomány határát, szemben a planáris anion-szerkezetű borátokkal, ahol ez 190–200 nm.

A béta-bárium-metaborát β -BaB₂O₄ 1984-ben a kínai Chen és munkatársai fedezték fel. Trigonális rendszerben kristályosodik, szerkezetében a $(BO_3)^{3-}$ csoportok kondenzációval ciklikus $(B_3O_6)^{3-}$ metaborát gyűrűket alkotnak. Az anyag kedvező tulajdonsága, hogy 190 nm-től 3300 nm-ig átlátszó és magas a lézeres roncsolási küszöbe (az a maximális lézerteljesítmény, amelynél a kristály még éppen nem sérül), ami lehetővé teszi nagy lézerteljesítmények előállítását az UV-tartományban. A Nd:YAG és Nd:YLF lézer ötödik felharmonikus frekvenciája is gerjeszthető vele. A kristály kiválóan alkalmas ultrarövid impulzusú lézerek második és harmadik harmonikus frekvenciájának keltésére. Kémiailag stabil, könnyen polírozható, antireflexiós réteg könnyen felvihető rá.

A lítium-triborát LiB₃O₅, cézium-triborát CsB₃O₅ és a cézium-lítium-borát CsLiB₆O₁₀ kristályszerkezete a béta-bárium-metaborátból származtatható. Nevezetesen, amennyiben ez utóbbi vegyületnek három $(BO_3)^{3-}$ csoportja közül az egyiket $(BO_4)^{5-}$ csoporttal helyettesítjük, nem-planáris hattagú $(B_3O_7)^{5-}$ csoportok jönnek létre (2. ábra), lerontva ezzel a gyűrű π konjugációját, ezáltal eltelve az abszorpciós élet 160 nm-ig. Ebben a szerkezetben a $(B_3O_7)^{5-}$ csoportok oxigéneként át kapcsolódva $(B_5O_{10})^{5-}$ spirális hélix alakzatba rendeződnek. A lítium-triborát széles áteresztési tartománnyal és extrém nagy lézeres roncsolási küszöbvel, jó mechanikai és kémi-



3. ábra. A kálium-fluoro-berillo-borát $KBe_2BO_3F_2$ (KBBF) molekulászerkezete (IOP Publishing Ltd és Zheshuai Lin szíves engedélyével)

ai tulajdonságokkal rendelkezik, vagyis könnyű vágni, polírozni. Kismértékben higroszkópos. Kicsi a kettőtörése, ami korlátozza a magasabb felharmonikusok képzését. Nd:YAG lézert használva „csak” a harmadik harmonikus frekvenciáig lehet eljutni. A cézium-lítium-borát jó optikai tulajdonságokkal rendelkezik, azonban ezt beárnyékolja erős higroszkóposága.

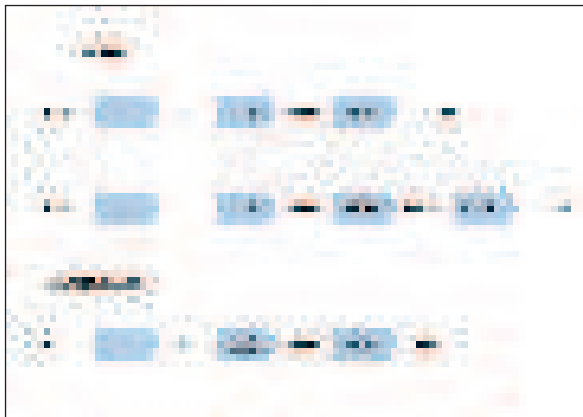
Az UV-átlátszóság további növelése érdekében végzett kutatások eredményeképpen 1992-ben fedezték fel a berill-átok leghíresebb képviselőit, a kálium-fluoro-berillo-borátot $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ és a stroncium-berillo-borátot $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$. A $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ esetében a $(\text{BO}_4)^{5-}$ egységeket $(\text{BeO}_3\text{F})^{4-}$ -csoport, míg $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ esetében $(\text{BeO}_4)^{5-}$ helyettesíti, így biztosítva kiváló NLO-tulajdonságokat a VUV-tartományban. A kálium-fluoro-berillo-borát-kristály trigonális rendszerben kristályosodik. Szerkezetére jellemző a planáris hattagú Be_2BO_3 gyűrű, ahol a két berilliumatom a síkon kívül elhelyezkedő fluoridatomokkal kapcsolódik (3. ábra). Ezek a gyűrűk megközelítőleg egy síkban fekvő, kétdimenziós hálózattá alakulnak, ami azonban a kristálynövesztés során komoly nehézségekhez vezet.

Titán-zafir-lézer negyedik, míg a Nd-alapú lézerek hatodik harmonikus frekvenciája kelthető vele. A kálium-fluoro-berillo-borátra jellemző kedvezőtlen, erősen réteges szerkezetet kiküszöbölendő a stroncium-berillo-borát-kristály felé fordult a figyelem. A $(\text{BO}_3)^{3-}$ -csoportok rácshelyi elhelyezkedését tekintve hasonló a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -hoz, de itt a rétegek között már nem fluoratomok, hanem erősebb kapcsolatot adó oxigénhidak találhatók. További előny, hogy az $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -ban kétszer annyi $(\text{BO}_3)^{3-}$ -csoport van az elemi cellában, mint a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -ban, ami a nemlineáris optikai együtthatóját megnöveli.

Ha a stroncium-berillo-borátban meglévő $(\text{BeO}_4)^{5-}$ -csoportot $(\text{AlO}_4)^{5-}$ -gyel helyettesítjük, a stronciumot pedig káliummal, akkor egy újabb NLO-kristályt, a kálium-alumínium-borátot $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ kapjuk, amit 1998-ban fedeztek fel. Előnye, hogy nem tartalmaz mérgező berilliumot. Szerkezeti alapegységei a trigonális $(\text{BO}_3)^{3-}$ -csoport és a tetraédres elrendezésű $(\text{AlO}_4)^{5-}$ -csoport, melyek közeli síkbeli hálózatot alkotnak. Szintén réteges a szerkezete, a rétegeket itt is oxigének kapcsolják össze a kristályban, de korábban említett társaianál ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ és $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$) is erősebb szerkezetet adva. Kémiaiilag stabil, nem higroszkópos, jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik. Nd:YAG-lézer negyedik és ötödik harmonikus frekvenciája kelthető vele. Frekvenciaösszegzéssel vagy negyedik harmonikus keltéssel

a $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ -ban 200 mW teljesítményű, 193 nm-es UV-impulzus hozható létre. Habár a kristálynak kiváló NLO-tulajdonsága van, a viszonylag magas UV-abszorpciója nagymértékben csökkenti a Nd:YAG-lézer negyedik harmonikus frekvenciaátalakítási hatásfokát. A legújabb vizsgálatok szerint azonban, oxigénmentes környezetben való növesztéskor a kristály optikai homogenitása növelhető, ami által csökkenthető az UV-abszorpció és így a konverziós hatásfok 40%-os javulása érhető el. A táblázatban az UV-NLO-kristályok optikai tulajdonságainak összefoglalása látható.

Borátok lézer-gazdarácsként is alkalmazhatók, amikor a vegyületben lévő három vegyértékű kationok egy részét lézeraktív elemmel, pl. neodímiummal, vagy krómmal helyettesítjük. Az



4. ábra. Frekvenciakonverzió révén különböző UV-NLO-kristályokkal elérhető legalacsonyabb hullámhosszak (LBO= lítium-triborát, BBO= béta-bárium-metaborát, KBBF=kálium-fluoro-berillo-borát)

egy kapott lézeranyagok egyúttal NLO-tulajdonságokkal is rendelkeznek, vagyis a kristály lézerfényt emittál, és egyidejűleg megkétszerezi frekvenciáját. Ez nagyon kedvező, mert így egyszerű felépítésű, a látható tartományban működő szilárdtestlézert kapunk. Lézerkristályoknál nagyon fontos szempont, hogy a lézerteljesítmény fokozása céljából a lézeraktív elemet minél nagyobb mennyiségben lehessen a gazdarácsba beépíteni. Ennek megfelelően kell megválasztani, ill. módosítani a kristályösszetételt és így a szerkezetet is. Minden atomszázalék-növelésért nagy küzdelem folyik, amíg elérjük azt a koncentrációt, ahol maximális a lézerteljesítmény. A legígéretesebb anyagok a huntit szerkezetű neodímium-ittrium-alumínium-borát $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, a krómmal adalékolt ittrium-alumínium-borát $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$:Cr és a krómmal adalékolt gadolínium-alumínium-borát $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$:Cr, valamint az oxoborát család tagjai, mint pl.

a neodímiummal adalékolt gadolínium-kalcium-oxoborát $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$:Nd, és a neodímiummal adalékolt ittrium-kalcium-oxoborát $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$:Nd.

A NLO-kristályok modellezéssel történő felfedezése után következett a kristálynövesztés technológiájának kifejlesztése. Az említett anyagok és társaik 3–8 komponensből állnak. A többkomponensű vegyületek előállítására, valamint kristálynövesztésük kidolgozása komoly próbák elé állítják a kristálytechnológusokat. A borátok üvegeképző anyagok, rendkívül viszkózus az olvadékok, erősen túlhűlnek, nehezen kristályosíthatók. Az említett kristályoknak csak kis százaléka növeszthető saját olvadékból. Ezek azok az anyagok, amelyek kongruensen, összetételváltozás nélkül olvadnak, ill. kristályosodnak. A $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ és $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ -kristály 1500 °C körüli, a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ 848 °C-os olvadékból könnyen, jó minőségben növesztendő.

A borát-egy-kristályok nagyobbik részét azonban nagyon nehéz optikai minőségben növesztetni, azaz megfelelő méretben és megfelelő homogenitással. Egy részük az olvadás hőmérsékletén vagy bomlik, vagy nem kongruensen olvad, vagy kedvezőtlen módosulatban van, emiatt ezeket a kristályokat magas hőmérsékletű oldatos módszerrel növesztik. Ez a technológia szigorú hőmérséklet-szabályozást igényel. A rendkívül lassú, 0,1–3 °C/nap hűtési sebesség miatt pár mm-es kristály esetén is hetekig tartó kristálynövesztési idővel kell számolni. Ennek a módszernek egyik kulcspontja megtalálni a megfelelő oldószert, mely nem épül be a kristályrácsba, jól oldja a kristályosítandó anyagot, alacsony olvadáspontú, nem párolog a kristálynövesztés során, kis viszkozitású és nem korrozív. Olyan oldószert nem lehet találni, mely mindezen szempontoknak megfelel, így sokszor súlyos kompromisszumokat kell kötni a kristálynövesztés során.

Az 1095 °C-os olvadáspontú bárium-metaborát két módosulata van, melyek a 925 °C-os fázisátalakulási hőmérsékleten egymásba tudnak átalakulni. A magas hőmérsékleten stabil alfa fázis középpontosan szimmetrikus szerkezetű, nem NLO-aktív, míg a 925 °C alatt stabil béta fázis nem középpontosan szimmetrikus és NLO-tulajdonsággal rendelkezik. Ez a fázis közvetlenül bárium-borát olvadékból nem növesztendő, mivel először az alfa fázis kristályosodik, ami a fázisátalakulási hőmérséklet alatt metastabil fázisként szobahőmérsékletig hűthető. A trigonális szerkezetű béta fázist 925 °C alatt nátriumborát-oldatból növesztjük. Kedvezőtlen tulajdonsága, hogy enyhén higroszkópos, levegőn matt lesz a felülete. Erősen higroszkópos kristályok, mint a cézium-lítium-



5. ábra. MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontban növesztett béta-bárium-metaborát $\beta\text{-BaB}_2\text{B}_2\text{O}_4$ egykristály

borát, körütekintést igényelnek a növesztés utáni kristálymegmunkálásnál és tárolásnál, mivel a levegő nedvessége szétrepeszti a kristályt.

Az ittrium-alumínium-borát az olvadási hőmérsékleten bomlik, ezért olvadáspontjánál alacsonyabb hőmérsékletű oldatból növesztik. A kristálytechnoló-

heto, azonban ez egy másik módosulat, frekvenciakonverziós hatásfoka lényegesen rosszabb, nemlineáris optikai célokra alkalmatlan. A másik berilliumtartalmú vegyület a stroncium-berillio-borát kevésbé réteges szerkezete megkönnyíti a kristálynövesztést társához képest, bár ez idáig zárványmentes kristályt sem sikerült növesztetni. Szintén

hidrotermális módszert. Az első módszer jó kristályminőséget eredményez. 4 komponensű saját iont tartalmazó oldószerből növeszhető, azonban erősen réteges szerkezete miatt az egyik krisztallográfiai irányban ez idáig nem tudtak 3,8 mm-nél nagyobb kristályt növesztetni. Ez a méret számos felhasználáshoz kevés. Habár a második, hidrotermális módszerrel (400 °C-on 1200 atm nyomáson) maximálisan 9 mm-es kristályt növeszt-

(szinkrotron sugárzás, gázkisüléses lámpák) összehasonlítva energiafelbontásban, fotonfluxusban és detektálási mélységben, valamint árban egyaránt jobb paraméterekkel rendelkeznek. Nátrium, rubídium, cézium atomok hűtésében és csapódásában, valamint új attoszekundumos μW teljesítményű lézertechnikák kidolgozásában szintén jelentős szerepük lehet a VUV-szilárdtestlézereknek. 10 mW-os, 205 nm-es folytonos lézersugárral gerjeszthető a hidrogénatom $1s \rightarrow 3s$ átmenete. Ezen alapult a Rydberg-állandó eddiginél pontosabb meghatározása a garchingi Max Planck Kvantumoptikai Intézetben. Ezt követően a 194,5 nm-es lézersugárral gerjeszthető hidrogénatom $1s \rightarrow 4s$ átmenetét is tanulmányozni fogják.

Az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont Alkalmazott és Nemlineáris Optikai Osztályán, ill. jogelődjénél, az MTA Kristályfizikai Kutatólaboratóriumában 1989-óta foglalkoznak borátkristályok növesztési technológiájának kidolgozásával. Elsőként a béta-bárium-metaborát (5. ábra) egykristályt állították elő maggal vezérelt magas hőmérsékletű oldatos módszerrel. 1990-re az ezzel a módszerrel megnövesztett egykristály mérete már 1,3 cm vastag és 6 cm átmérőjű volt, ami akkor laboratóriumi körülmények közt világszínvonalú volt. Jelenleg a béta-bárium-metaboraton kívül a cézium-lítium-borát $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, a huntit szerkezetű ritkaföldfém-ittrium-alumínium-borát $\text{RE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, ritkaföldfém-gadólínium-

Kristály	Áteresztési tartomány nm	SHG*, nm	Kettőtörés 1064 nm-en	Lézeres roncsolási küszöb GW/cm^2 1064 nm-en (1 ns)	Nemlineáris optikai együttható 1064nm-en/pm/V	Szerkezeti alapegység
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	190-3300	205	0,115	10	2,2	B_3O_6
LiB_3O_5	160-2600	277	0,04	45	1,2	B_3O_7
CsB_3O_5	167-3400	273	0,059	26	1,08	B_3O_7
$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$	155-3660	185	0,072	60 (390 nm, 200fs)	0,49	BO_3
$\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_7\text{O}_{17}$	155-3780	200	0,062	-	1,6	BO_3
$\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$	180-2750	237	0,052	26	0,74	B_3O_7
$\text{K}_2\text{Al}_3\text{B}_2\text{O}_7$	180-3600	225	0,074	3 (532 nm 20ps)	0,49	BO_3

Az UV–NLO-kristályok optikai tulajdonságai

*Frekvenciakétszerezéssel (SHG) előállítható eddig elért legalacsonyabb hullámhossz

gusok számos különböző összetételű oldószerrel próbáltak ki, azonban az eddig ismerteknek számos hátrányos tulajdonsága van. A kálium-alumínium-borát-kristály NaF-tartalmú magas hőmérsékletű oldatból növeszhető. Az 0,1 °C/órás hűtési sebesség miatt a növesztés időtartama több mint egy hónap.

A berilliumot tartalmazó borátvegyületek erősen mérgezőek, rákkeltőek. A por belégzése kémiai (toxikus) tüdőgyulladást okozhat, ill. halálhoz is vezethet, ezért ezen anyagok előkészítése, valamint a kristály növesztése rendkívüli körütekintést, a gőzök, porok elszívását, ill. zárt rendszert igényel. A kálium-fluoro-berillio-borát az eddig ismert legkülönlegesebb VUV–NLO-anyag, de a kristály növesztésével komoly gondok vannak, már 200 °C-kal az olvadása alatt, 825 °C-on bomlik. Két kristálynövesztési eljárást dolgoztak ki növesztésére, a magas hőmérsékletű oldatos és a

két módosulata ismert, ami a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ -hoz hasonló módon állítható elő.

Egyelőre sok kellemetlen tulajdonsága ellenére, az eddig ismert legjobb UV–NLO-anyag a $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$. Lézeres roncsolási küszöbe kiemelkedően magas a borátok közt, ami azért fontos, mert ezeket az anyagokat a küszöb környékén használják, hogy minél nagyobb legyen a frekvenciaátalakítási hatásfok. Lítiumtriborát és kálium-fluoro-berillio-borát-kristállyal lehet elérni a legalacsonyabb hullámhosszt 153 nm-t frekvenciakonverzióval (4. ábra). A 0,5 mW teljesítményű lézer 33 MHz-es impulzus üzemmódban üzemel, de cél a folytonos sugárzás előállítása.

Az VUV-szilárdtestlézerek felhasználásának új megcélzott területei: VUV-lézerforrás a fotolitográfiai technológiák, valamint a fotoemissziós spektroszkópia számára, ahol más VUV-fényforrásokkal

alumínium-borát $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ egykristályok növesztése zajlik. A kristályokból orientált, megmunkált minták készülnek kutatási célokra.

Számítási modellek alapján az 1980-as évektől kezdődően számos borátvegyület kiváló NLO-tulajdonságát jósolták meg. A jelen és a közeljövő tudományos programjainak fókuszpontjában az új, egyre alacsonyabb hullámhosszon működő UV–NLO-anyagok keresése, ennek érdekében kvantumkémiai modellek továbbfejlesztése, valamint jobb egykristály minőséget eredményező növesztési technológiák kifejlesztése állnak.

Irodalom

- T. Sasaki, Y. Mori, M. Yoshimura, Y. Yap, T. Kamimura: Mat. Sci. Eng. R. 30, 1-54 (2000)
C. Chen, Z. Lin, Z. Wang: Appl. Phys. B. 80, 1-25 (2005)