

## 9. MATERIALE PENTRU OPTICĂ NELINIARĂ

### 9.1. Noțiuni introductive

Pentru început este necesar să urmărim să nu introducem confuzii în spiritul celui care studiază. În acest scop, este necesar să deosebim materialele laser (active) de cristalele neliniare (numite, în mod curent materiale laser pasive). Materialul laser este un material care, sub acțiunea unui pompaj optic, devine un amplificator pentru undele optice.<sup>(1)</sup>

Contrar acestora, cristalele neliniare nu conduc la efectul laser chiar sub acțiunea unui pompaj optic. Aceste cristale au nevoie – din contră – de un câmp electromagnetic foarte intens pentru a funcționa. Numai laserii răspund la această cerință. Aceste cristale pot fi plasate în cavități rezonante (oscilatori parametrici optici) și să devină o sursă acordabilă. Procesele neliniare cele mai aplicate sunt interacțiunile parametrică cu 3 și 4 fotoni. Pentru aceste aplicații, cristalele neliniare trebuie să fie cercetate și căutate cele care posedă următoarele proprietăți:

(1°) fără centru de simetrie ( $\chi^{(2)} \neq 0$ );

(2°) birefringentă mare;

(3°) susceptibilitate mică la deteriorările optice (neomogenități de indice datorită câmpurilor interne ale sarcinilor acumulate prin fotoconductivitate);

(4°) transmisie spectrală largă;

(5°) monocristale de mari dimensiuni.

### 9.2. Cristale organice<sup>(2)</sup>

Acestea sunt cel mai puțin răspândite pe piața cristalelor neliniare. Prin natura lor sunt fragile, însă oferă posibilități variate. Printre cele mai comercializate se află POM ( $C_6H_6O_3N_2$ ), care, în domeniul infraroșului apropiat ( $\lambda < 1,5 \mu m$ ), prezintă foarte bune proprietăți neliniare pătratice.

Pe piață se mai întâlnesc cristale ca DAN ( $C_{10}H_{13}N_3O_3$ ), NPP ( $C_{11}H_{14}N_2O_3$ ), ABP ( $C_{13}H_{11}NO$ ) sau  $m-NA$  ( $C_6H_6N_2O_2$ ). Toate aceste cristale au largi ferestre spectrale (480 – 2000 nm pentru DAN) și excelenți coeficienți efectivi (valoarea anunțată: 30 pm/V pentru  $m-NA$ ). Cu toate acestea, slabul lor prag de pierderi optice le face ca să nu rivalizeze încă cu cristalele neorganice pentru aplicațiile la puteri mari.

<sup>(1)</sup> Jean Jerphagnon, Daniel Chemia, *La Recherche*, 86, (1978)

<sup>(2)</sup> R.A. Hann, D. Bloor (eds), *Organic materials for nonlinear optics*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1989)

Stadiul cercetărilor asupra a noi cristale, cum ar fi DSS ( $C_7H_4O_6Na_2 - 3H_2O$ ), P-MHB ( $C_8H_8O_3$ ) sau încă CNU ( $C_4H_3N_3O_4$ ), însuflă un nou elan cristalelor organice.

### 9.3. Cristale anorganice<sup>(3)</sup>

Pionierul acestor cristale este KDP ( $KH_2PO_4$ ), care este – fără îndoială – cristalul care a făcut să progreseze cu pași mari interacțiile parametrice. Este folosit în mod curent în experiențele de dublare, de triplare și chiar de cvadruplare a frecvenței laserilor cu Nd:YAG (granat de yttriu-aluminiu dopat cu neodim) și Nd:YLF (yttriu-litiu-fluor dopat cu neodim). Fereastra sa de transparență este foarte largă (200 – 1500 nm) și are un coeficient efectiv ridicat (0,4 pm/V). Este produs în mari cantități cu o calitate controlată. Din nefericire, el este solubil în apă, ceea ce face ca utilizarea sa să fie adesea delicată. În anul 1995 a apărut un nou cristal pe piață, CLBO (borat de cesiu și litiu). Cu toate proprietățile sale foarte interesante (fereastră spectrală 180 – 2750 nm) și primele experiențe de creștere spectaculoase (bule de  $29 \times 20 \times 22 \text{ mm}^3$ ), acesta nu a avut succesul scontat datorită instabilității sale în timp și dificultății de a fi șlefuit corect.

Studiat în ONL (optica neliniară) pentru prima dată în 1976, KTP (fosfat de potasiu și titanil,  $KTiOPO_4$ ) este precursorul unei noi generații de cristale neliniare încă mai performante. KTP reunește multe avantaje: o fereastră spectrală foarte largă (350 - 4500 nm), un coeficient efectiv favorabil ( $d_{eff}$  în jur de 3 pm/V pentru SHG de tip  $\Pi^1$ ) și o absorbție reziduală foarte slabă  $< 0,1\% \text{ cm}^{-1}$  la 1064nm și  $< 2\% \text{ cm}^{-1}$  la 532 nm. Acest cristal care suportă fluențe superioare la  $5 \text{ J/cm}^2$ , poate converti radiația infraroșie a unui laser care emite în infraroșu cu eficacități superioare la 50%. Cu el se realizează, de asemenea, cristale ca BBO ( $\beta\text{BaB}_2\text{O}_4 - \beta$  borat de barium) și LBO ( $\text{LiB}_3\text{O}_5 - \text{triborat de litiu}$ ). Proprietățile sunt excelente și la fel ca și KTP, ele găsesc multe aplicații.

În mod asemănător  $\text{LiNbO}_3$  (niobatul de litiu),  $\text{LiIO}_3$  (iodatul de litiu) sau  $\text{KNbO}_3$  (niobatul de potasiu) participă la dezvoltarea interacțiilor parametrice, mai ales  $\text{KNbO}_3$  pentru generarea armonicii a doua la 430 nm (albastru). Aceste trei cristale sunt, de asemenea, studiate pentru aplicații în electro-optică.

Industrializat puțin mai recent, KTA ( $\text{KTiOAsO}_4 - \text{arseniat de potasiu și titanil}$ ), izotipul KTP, prezintă – de asemenea – bune proprietăți optice neliniare pentru fereastra spectrală de la 2 la 5  $\mu\text{m}$ .

În ultimul timp, GdCOB ( $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ ) – oxoboratul de calciu și de

<sup>(3)</sup> C. Flytzanis, J.L. Oudar (eds.), *Nonlinear optics: materials and devices*, Springer-Verlag, Berlin, (1986)

gadoliniu) a reținut atenția unui oarecare număr de cercetători datorită plăjei sale de acordabilitate (de la 800 la 2700 nm) și posibilității de a fi obținut prin metoda Czochralski în cristale brute mari.

Datorită conversiei frecvenței, puterile laserilor cu  $\text{CO}_2$  disponibile pe piață pot livra o paletă de lungimi de undă în infraroșu mediu (tipic, în jur de  $5\ \mu\text{m}$ ). Materialele folosite în mod curent sunt ZGP (zinc–germaniu–fosfor) și  $\text{AgGaSe}_2$  (argint–galium–selenium). Primul pare a fi limitat de absorbția ridicată și de o oarecare dificultate de a găsi orientarea ideală, pe când cel de-al doilea suferă mai curând o slabă conductivitate termică. Alte cristale, cum ar fi TAS ( $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$  – thallium–arseniu–selenium), sunt în studiu.

Acest inventar al cristalelor rezervate interacției parametrice nu are pretenția de a fi exhaustiv, ci mai curând revelator pentru activitatea cercetărilor de a obține noi materiale. Cu toate acestea, dificultățile de a le produce în cantități suficiente și de calitate corespunzătoare conduc la puțini producători în lume. Țările cele mai active sunt U.S.A. și China. În Franța, singurele societăți care le produc industrial sunt Cristal Laser (KTP) și Crismatec (KDP,  $\text{LiNbO}_3$  și  $\text{GdCOB}$ ).<sup>(4)</sup>

## 9.4. Alte tipuri de materiale optoelectronice: materialele fotorefractive

### 9.4.1. Efectul fotorefractiv.

#### Formarea rețelelor de indice de refracție

Efectul fotorefractiv este fenomenul în care indicele de refracție se schimbă datorită variației spațiale a iluminării fasciculului incident. El poate fi explicat pe baza modelului de transport în benzi. În acest model mediile fotorefractive sunt presupuse a conține un anumit tip de impurități. Conform figurii 9.1, unde avem structura de nivele energetice pentru un material fotorefractiv, impuritățile sunt de două tipuri: donoare și acceptoare.

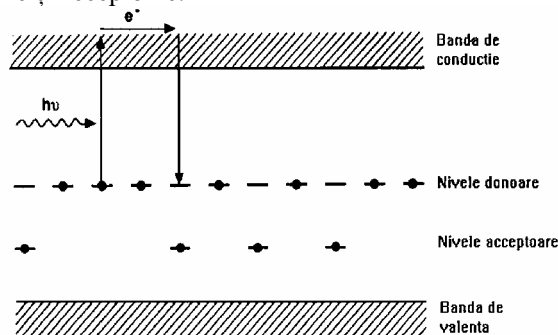


Fig. 9.1.

<sup>(4)</sup> P. Thomas, *Nonlinear optical materials*, Physics World, 3 (3), 34 - 38, (1990)

Pentru simplitate se presupune că: toate impuritățile donoare sunt identice, la fel și cele acceptoare; în banda de conducție nu există electroni, iar în cea de valență goluri. În acest caz concentrațiile de impurități donoare și acceptoare sunt egale. În acest model numai impuritățile donoare participă la apariția efectului fotorefractiv, cele acceptoare fiind introduse numai pentru menținerea neutralității materialului.

În urma absorbției de fotoni, impuritățile donoare se ionizează determinând apariția electronilor în banda de conducție și a ionilor pozitivi pe nivele donoare. Fie  $N_D$  densitatea impurităților donoare din material, iar  $N_D^i$  densitatea celor ionizate. Rata de generare a electronilor este  $(\sigma I + \beta)(N_D - N_D^i)$  în timp ce cea de recombinare este  $\gamma_R N N_D^i$  unde  $N$  este densitatea totală de electroni,  $\sigma$  este secțiunea de fotoexcitare,  $I$  intensitatea luminii incidente,  $\beta$  constanta de generare termică a electronilor, iar  $\gamma_R$  constanta de recombinare electron – ion.

Neglijând generarea termică de electroni,  $\sigma I \gg \beta$ , ecuația ratei pentru  $N_D^i$  se scrie:

$$\frac{\partial N_D^i}{\partial t} = \sigma I (N_D - N_D^i) - \gamma_R N N_D^i. \quad (9.1)$$

Deoarece fiecărei impurități ionizate îi corespunde un electron generat, rata de generare a electronilor este aceeași cu cea a impurităților ionizate. Efectul fotorefractiv se datorează faptului că, în timp ce electronii sunt mobili, impuritățile sunt staționare. Ecuația ratei pentru densitatea de electroni se scrie:

$$\frac{\partial N}{\partial t} - \frac{\partial N_D^i}{\partial t} = \frac{I}{e} \cdot \bar{J} \quad (9.2)$$

unde  $\bar{J}$  este densitatea de curent, iar  $e$  sarcina electronului.

Prezența purtătorilor de sarcină (electronii) determină apariția unui câmp de sarcină ce va afecta transportul de purtători. La densitatea de curent contribuie doi termeni: unul datorat mobilității purtătorilor de sarcină în câmp electric, iar celălalt, de difuzie, datorat gradientului purtătorilor de sarcină astfel:

$$\bar{J} = qN \bar{\mu} \bar{E} + k_B T \bar{\mu} \nabla N \quad (9.3)$$

unde  $\bar{\mu}$  este tensorul mobilitate,  $\bar{E}$  intensitatea câmpului electric,  $k_B$  constanta Boltzmann, iar  $T$  temperatura mediului.

Câmpul electric va satisface o ecuație de tip Poisson:

$$\nabla(\bar{\epsilon} \cdot \bar{E}) = -q(N + N_A - N_D^i), \quad (9.4)$$

unde  $\bar{\epsilon}$  este tensorul dielectric, iar  $N_A$  densitatea impurităților acceptoare. În absența iluminării, neutralitatea de sarcină a materialului se păstrează și putem scrie:

$$N + N_A - N_D^i = 0. \quad (9.5)$$

Fie două fascicule laser incidente pe un mediu fotorefractiv. Presupunând că cele două fascicule au aceeași frecvență, câmpul total se scrie:

$$\bar{E} = \bar{E}_a \exp[i\omega t - ik_a \bar{r}] + \bar{E}_b \exp[i\omega t - ik_b \bar{r}], \quad (9.6)$$

în care  $\bar{E}_a$  și  $\bar{E}_b$  sunt amplitudinile undelor incidente, iar  $\bar{k}_a$  și  $\bar{k}_b$  vectorii de undă corespunzători. Structura de interferență a celor două fascicule este caracterizată de

intensitatea:

$$I(\vec{r}) = I_0 + \text{Re} \{ I_1 \exp[-i\vec{K} \cdot \vec{r}] \} \quad (9.7)$$

unde  $I_0 = |\vec{E}_a|^2 + |\vec{E}_b|^2$ ,  $I_1 = 2\vec{E}_a^* \vec{E}_b$ , iar  $\vec{K} = \vec{k}_b - \vec{k}_a$  este vectorul de undă al

rețele rezultate și este legat de perioada  $\Lambda$  a rețelei prin relația  $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\Lambda}$ .

Maximul de vizibilitate al franjelor se obține pentru două unde cu aceeași stare de polarizare și amplitudini egale  $\vec{E}_a = \vec{E}_b$ , iar intensitatea în acest caz se scrie:

$$I = I_0 [1 + \cos(\vec{K} \cdot \vec{r})]. \quad (9.8)$$

Sub influența acestei intensități luminoase în zonele de material puternic iluminate (pentru care  $\cos(\vec{k} \cdot \vec{r}) = 1$  și  $I = 2I_0$ ) se generează purtători de sarcină prin absorbție de fotoni. Acești purtători vor difuza în afara acestor regiuni puternic iluminate și vor lăsa în urma lor ioni pozitivi ai impurităților donoare. Captarea electronilor în zonele întunecoase va avea ca rezultat separarea sarcinilor în mediu așa cum se prezintă în figura 9.2 (în care se reprezintă rețeaua indicelui de refracție produsă prin interferența a două fascicule luminoase incidente pe un material fotorefractiv).

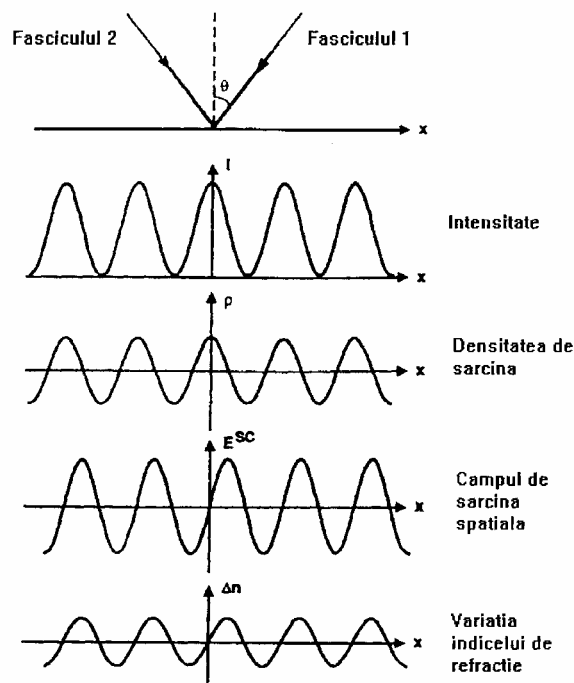


Fig. 9.2.

Separarea sarcinilor în mediu va continua până când curentul de difuzie va fi egalat de cel de drift. În acest caz componenta fundamentală a densității de sarcină spațială va fi descrisă de relația:

$$\rho = \rho_0 \cos(\bar{K} \cdot \bar{r}), \quad (9.9)$$

unde  $\rho_0$  este o constantă. O integrare a ecuației Poisson (9.4) în condițiile (9.9) conduce la<sup>(5)</sup> expresia:

$$\bar{E} = \rho_0 \frac{\bar{K}}{\bar{K}(\bar{\epsilon} \bar{K})} \sin(\bar{K} \bar{r}).$$

Comparând (9.8) cu (9.10) constatăm că “franțele” câmpului de sarcină spațială sunt deplasate cu  $\frac{\pi}{2}$  față de structura de franje a intensității luminoase incidente. Acest câmp de sarcină spațială va determina o schimbare în indicele de refracție al mediului prin intermediul unui efect de tip Pockels. În figura 9.2 sunt prezentate variațiile spațiale ale intensității luminoase, densității de sarcină spațială a câmpului de sarcină spațială și respectiv a modificărilor induse în indicele de refracție al mediului fotorefractiv.

În concluzie, descriem efectul fotorefractiv ca o succesiune de cinci procese fundamentale ce au loc în cristale electrooptice astfel:

- 1) fotoionizarea impurităților și generarea purtătorilor de sarcină;
- 2) transportul purtătorilor rezultați în urma fotoionizării;
- 3) legarea purtătorilor de sarcină și formarea unei distribuții de sarcină spațială;
- 4) formarea câmpului electric fotoindus de sarcină spațială;
- 5) formarea rețelei indicelui de refracție prin intermediul unui efect de tip Pockels.

Remarcăm, de asemenea, că efectul fotorefractiv este un fenomen macroscopic ce necesită generarea și transportul unui număr mare de purtători de sarcină ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ).

#### 9.4.2. Caracteristici ale materialelor fotorefractive

Efectul fotorefractiv este în esență un fenomen macroscopic generat de excitarea și transportul unui număr mare de purtători de sarcină. Crearea de purtători de sarcină, bazându-se pe absorbția de fotoni, în timpul de răspuns al materialului, va fi puternic limitat de rata de absorbție a fotonilor incidenti. Astfel, timpul minim necesar formării rețelei indicelui de refracție în cristalele fotorefractive va reprezenta limitarea fundamentală a vitezei de răspuns a materialului.

Presupunând că separarea unei perechi de sarcini necesită absorbția a cel puțin un foton, putem calcula energia necesară pentru a forma o rețea volumică de indice de refracție. Să considerăm modelul simplu în care densitatea de sarcină este o funcție sinusoidală de forma:

$$\rho = \rho_0 \cos(Kx) \quad (9.11)$$

unde  $\rho_0$  este o constantă, iar  $K$  este numărul de undă al rețelei  $\left( K = \frac{2\pi}{\Lambda}, \Lambda \text{ fiind perioada rețelei} \right)$  legat de vectorii de undă  $k_a$  și  $k_b$  ai fasciculelor prin relația:

<sup>(5)</sup> Pochi Yeh, *Introduction to photorefractive nonlinear optics*, John Wiley&Sons, New York, (1993)

$$|k_a - k_b| = K = 2k \sin \theta \quad (9.12)$$

în care  $2\theta$  este unghiul dintre cele două fascicule și  $k$  numărul de undă al radiației incidente  $\left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right)$ .

Numărul de perechi de sarcini pe unitatea de volum este dat de relația:

$$N = \frac{\rho_0}{\pi e}, \quad (9.13)$$

unde  $e$  este sarcina electronului.

Presupunem că eficiența cuantică de fotoexcitare  $\eta$  (numărul de fotoexcitări pe unitatea de volum) este

$$\eta = \frac{N}{N_p}, \quad (9.14)$$

unde  $N_p$  este numărul de fotoni incidenti.

Câmpul electric generat de această distribuție de sarcină este conform ecuației (9.10) de forma:

$$E = \frac{\rho_0}{\varepsilon K} \sin Kx,$$

unde  $\varepsilon$  reprezintă constanta dielectrică. În cristale anizotrope aceasta depinde de direcția câmpului electric generat față de orientarea cristalului. Acest câmp induce o rețea de indice de refracție descrisă de relația:

$$\Delta n = n_1 \sin(Kx) \quad (9.15)$$

unde  $n_1$  este adâncimea de modulare și este descrisă de relația<sup>(5)</sup>:

$$n_1 = \frac{1}{2} n^3 r \frac{\rho_0}{\varepsilon K}, \quad (9.16)$$

$n$  fiind indicele de refracție al materialului în absența câmpului, iar  $r$  este coeficientul electrooptic. Definim constanta de cuplaj în intensitate

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 = \frac{\Lambda}{2\lambda} n^3 r \frac{\rho_0}{\varepsilon} \quad (9.17)$$

care reprezintă o măsură a efectului fotorefractiv și este determinată în procesul de mixare a două unde.

Definim intensitatea radiației prin  $I = \mathcal{P} / A$  unde  $\mathcal{P}$  este puterea totală de iluminare, iar  $A$  aria iluminată, timpul necesar absorbției de energie este:

$$t = \frac{h\nu}{I\alpha_p} N_p, \quad (9.18)$$

unde  $h\nu$  este energia unui foton, iar  $\alpha_p$  coeficientul de absorbție al radiației în material.

Utilizând ecuațiile (9.13), (9.14) și (9.17) timpul minim necesar formării rețelei de indice de refracție se scrie sub forma:

$$t = \left(\frac{h\nu}{e}\right) \left(\frac{\lambda}{\Lambda}\right) \left(\frac{\gamma}{\alpha_p}\right) \frac{2}{\pi\eta} \frac{\varepsilon}{In^3 r}. \quad (9.19)$$

Pentru a compara cantitativ efectele neliniare observate în diferite materiale se definește cifra de merit (sau factorul de calitate) prin relația:

$$Q = \frac{\Delta n K / \alpha_p}{N_p} \quad (9.20 \text{ a})$$

sau

$$Q = \frac{n^3 r}{\varepsilon} \quad (9.20 \text{ b})$$

Pentru o neliniaritate dată, această cifră trebuie să fie cât mai mică posibil.

Utilizând ecuația (9.20b) timpul minim de răspuns al rețelei se scrie:

$$t = \left( \frac{h\nu}{e} \right) \left( \frac{\lambda}{\Lambda} \right) \left( \frac{\gamma}{\alpha_p} \right) \frac{2}{\pi \eta I Q} \quad (9.21)$$

și observăm că el este proporțional cu constanta de cuplaj și invers proporțional cu cifra de merit. În tabelul 9.1 prezentăm pentru comparare câțiva parametri pentru câteva materiale fotorefractive (cifra de merit pentru câteva materiale fotorefractive).

Tabelul 9.1.

Material	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$r$ (=1640pm/V)	$n$	$\varepsilon / \varepsilon_0$	$Q^*$ (pm/V $\varepsilon_0$ )	$Q$
BaTiO <sub>3</sub>	0,5	$r_{42}=1640$	$n_e=2,4$	$\varepsilon_1=3600$	6,3	0,71
BSO	0,6	$r_{41}=5$	$n_e=2,54$	$\varepsilon=56$	1,5	0,17
LiNbO <sub>3</sub>	0,6	$r_{33}=31$	$n_e=2,2$	$\varepsilon_3=32$	10,3	1,16
LiTaO <sub>3</sub>	0,6	$r_{33}=31$	$n_e=2,2$	$\varepsilon_3=45$	7,3	0,83
SBN	0,5	$r_{33}=1340$	$n_e=2,3$	$\varepsilon_3=3400$	4,8	0,54
GaAs	1,1	$r_{12}=1,43$	$n_e=3,4$	$\varepsilon_3=12,3$	4,7	0,53
GaP	0,56	$r_{41}=1,07$	$n_e=3,45$	$\varepsilon=12$	3,7	0,41

Observație:  $Q^*$  = cifra de merit  $Q$  ce depinde de configurație

Se observă că pentru materialele prezentate, cifra de merit este de ordinul unității.

Tabelul 9.2 prezintă o evaluare a timpului minim necesar formării rețelei de indici de refracție cu ecuația (9.21) în cazul în care intensitatea incidentă a fost de 1W/cm<sup>2</sup>, iar eficiența cuantică 1. Se observă că, în general, timpul de răspuns al materialului este mare fiind puternic influențat de intensitatea luminoasă incidentă. În cazul utilizării, pentru pompajul materialului, a unui laser YAG pulsant, timpul de răspuns poate fi mult redus, ajungându-se până la picosecunde în cazul GaAs.

Tabelul 9.2.

Material	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\Lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha_p$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$t$ (s)
BaTiO <sub>3</sub>	0,515	1,3	1,0	20,0	$2 \cdot 10^{-3}$
BSO	0,568	23	0,13	10,0	$2 \cdot 10^{-3}$
SBN	0,5145	2,0	0,1	7,0	$5 \cdot 10^{-3}$
GaAs	1,06	1,0	1,2	0,4	$45 \cdot 10^{-6}$
GaP	0,633	1,0	2,0	0,3	$3 \cdot 10^{-5}$



Rezultate deosebite s-au obținut la studiul conjugării în fază pe monocristale de titanat de bismut<sup>(6, 7)</sup>.

### 9.4.3. Creșterea din flux a monocristalelor de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO)

În laboratorul de laseri al Departamentului de Fizică al Universității Politehnica din București s-au realizat anumite cristale de BTO. Pornind de la diagrama de fază a sistemului  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  prezentată în figura 9.3 s-a trecut la calculul compozițiilor molare și la sinteza compușilor BTO. În figura 9.3. se dă diagrama de fază a sistemului  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .

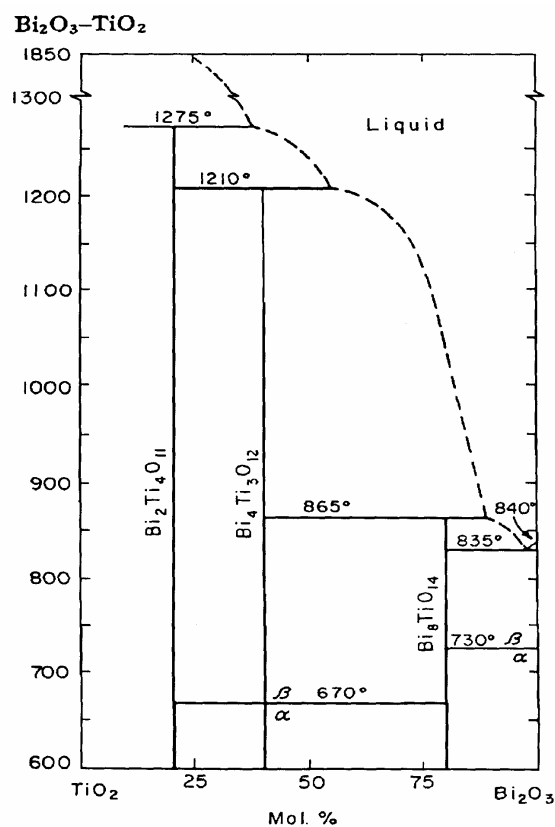


Fig. 9.3.

Printr-o ardere la 750°C cu palier 2h, în urma unei reacții în fază solidă, s-a obținut compusul  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  sub formă de pulbere. Compusul a fost identificat în urma unei analize de raze X. Condițiile de sinteză și rezultatele obținute sunt

<sup>(6)</sup> A.A. Kamshilin, H. Tuovinen, V.V. Prokofiev, T. Jaaskelainen, V.V. Prokofiev, *Opt. Commun*, 103, 321, (1993)

<sup>(7)</sup> A.A. Kamshilin, R. Ravattinen, H. Tuovinen, T. Jaaskelainen, V.V. Prokofiev, *Opt. Commun*, 103, 221, (1993)

prezentate în <sup>(8)</sup>.

În a doua fază s-a trecut la creșterea propriu-zisă a monocristalelor respective utilizând o metodă de creștere din soluție topită (flux). Metoda se caracterizează prin faptul că creșterea cristalelor are loc la temperaturi mult inferioare temperaturii de topire a fazei solide<sup>(9)</sup>. Ea presupune existența unui solvent, numit flux, în care substanța din care vrem să creștem cristalul, numit solut, se dizolvă. Un flux corespunzător ales trebuie să satisfacă următoarele proprietăți:

- 1) să fie un bun solvent pentru solutul respectiv;
- 2) să nu formeze un compus sau o soluție solidă cu solutul;
- 3) să fie compatibil cu creuzetul timp îndelungat;
- 4) să se prepare ușor și să fie solubil în apă sau soluții acide pentru a putea fi ușor separat de cristalul crescut;
- 5) să aibă vâscozitatea, suprasaturația și panta curbei de solubilitate corespunzătoare astfel încât să permită rata de suprasaturație necesară pentru nucleația spontană, încât să dea naștere numai la câteva nuclee.

Ținând cont de aceste condiții impuse fluxului, pentru titanatul de bismut, am ales ca solvent un amestec eutectic de NaCl – KCl într-un raport de 1:1 procente molare.

Principiul metodei este următorul: amestecul de BTO și flux se introduce într-un creuzet de platina și se încălzește până la temperatura de topire a soluției ( $710 \pm 3^\circ \text{C}$ ) unde sistemul se menține până la dizolvarea integrală a BTO în sare (~2 h) după care sistemul se răcește programat până sub temperatura de topire a soluției ( $645^\circ \text{C}$ ).

În urma experimentelor efectuate s-a constatat că viteza optimă de creștere a cristalului se găsește în jurul valorii de  $2,5^\circ \text{C/h}$  la un raport de sare – substanță de



**Fig. 9.4.**

10:1. Creșterea în continuare a concentrației de substanță în flux va determina o nucleație puternică ce are ca rezultat conglomerate de cristale în general de dimensiuni mici (până la 0,5 mm).

În figura 9.4 prezentăm imaginea fotografică a unuia dintre cele mai mari cristale obținute ( $\cong 0,7 \text{ mm}$  lungime cu  $0,15 \text{ mm}$  lățime).

În figura 9.5 se prezintă un conglomerat de cristale mici obținut la o concentrație mai mare de substanță utilă în flux,

în timp ce în figura 9.6 este prezentată creșterea unui cristal în două plane paralele.

<sup>(8)</sup> Liliana Preda, I.M. Popescu, A VII-a Conferință de Știința și Ingineria Materialelor, CONSILOX VI, Constanța, 11–13 Septembrie (1996)

<sup>(9)</sup> O. Birău, A. Ciuhandru, D.A. Vangheli, *Safirul și rubinul*, vol. 1, 95, Editura Facla, (1986)

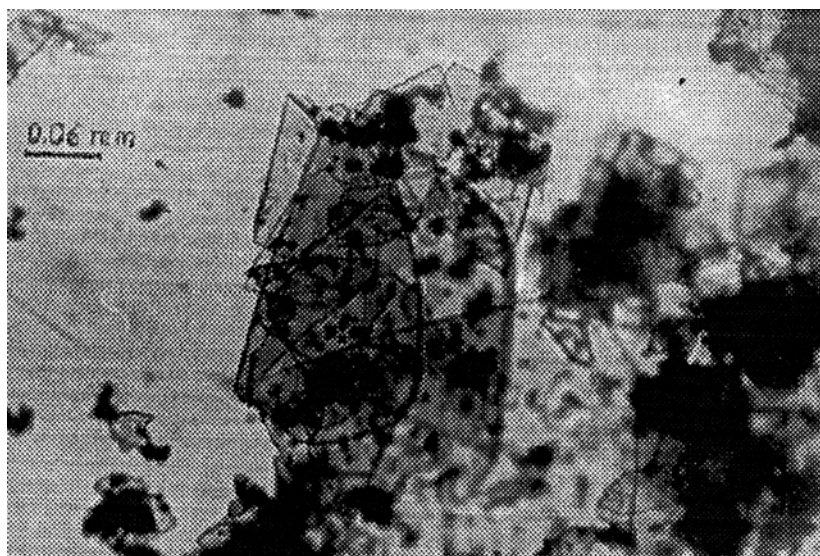


Fig. 9.5.

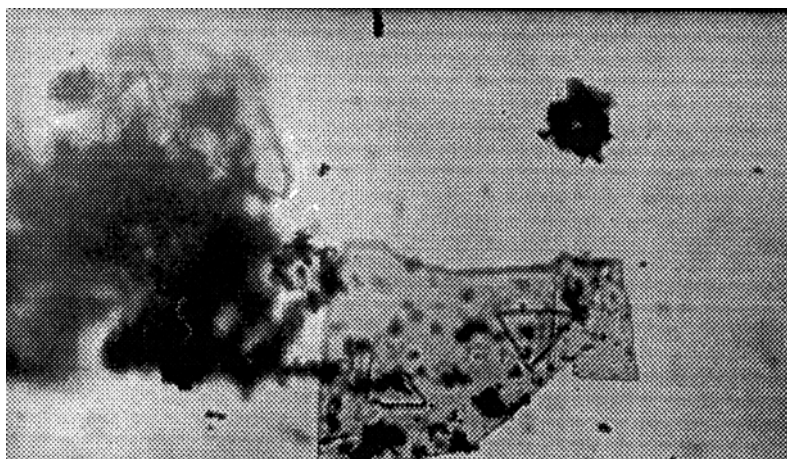


Fig. 9.6.

Metoda prezentată are ca principal dezavantaj dimensiunile mici ale cristalelor obținute datorate în primul rând diferenței mici de temperatură dintre punctul de topire al fluxului și cel al solutului. Totuși ea prezintă avantajul creșterii de cristale fără germene inițial, numai datorită nucleației spontane. Analiza din punct de vedere al proprietăților optice a acestor monocristale este prezentată în diferite lucrări recente.

## 9.5. Alte dezvoltări

În ultimul timp se fac cercetări asupra materialelor nanostructurate<sup>(10)</sup> care conțin rețele de goluri, acestea putând conduce la o revoluție în optoelectronică, îndeplinind pentru lumină ceea ce siliciul a îndeplinit pentru electroni.

Se știe că revoluția microelectronicii și informației se bazează pe elaborarea controlului curenților electrici obținut în semiconductori cum este siliciul, acest control depinzând de existența benzii de energie interzisă. Această bandă de energie poate bloca electronii pentru a se deplasa în semiconductori.

Oamenii de știință<sup>(10) - (17)</sup> au produs materiale cu o bandă interzisă fonică (în cristale fononice: semiconductori pentru lumină). Prin structura materialelor în forme proiectate cu grijă la scara dimensiunilor nanoscopice, este posibil ca o gamă a lungimilor de undă ale luminii în propagare să fie blocată de material. Astfel de cristale fononice funcționează ca *semiconductori pentru lumină* și permit aplicații tehnologice nenumărabile.

În prezent, cristalele fononice au aplicații în înalta capacitate a fibrelor optice, circuite integrate fononice care controlează lumina în completare la curenții electrici etc.

Astfel, propunerile teoreticienilor de a se crea o structură *cristal artificială* care să poată manipula fasciculul de lumină în același mod după cum siliciul și alți semiconductori controlează curentul electric, au fost posibile.

Cercetările privind cristalele fononice pentru a se obține o bandă *gap* fonică au fost propuse independent în anul 1987 de către Eli Yablonovitch la Bell Communications Research (Consortiul de cercetare asupra telefoniei din New Jersey) și de Sajeev John de la Princeton University.

---

<sup>(10)</sup> Eli Yablonovitch, Scientific American, **47**, 46, (2001)

<sup>(11)</sup> John D. Joannopoulos, Robert D. Meade and Joshua N. Winn, *Photonic Crystals. Modeling the flow of light*, Princeton University Press, (1995)

<sup>(12)</sup> Kazuaki Sakoda, *Optical properties of photonic crystals*, Springer Series in Optical Science, Vol. 80, Springer – Verlag, (2001)

<sup>(13)</sup> E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett., **58**, 2059, (1987)

<sup>(14)</sup> E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, Phys. Rev. Lett., **63**, 1950, (1989)

<sup>(15)</sup> J.D. Joanno et al., *Photonic Crystals*, Princeton University Press, Princeton, (1995)

<sup>(16)</sup> E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, K.M. Leung, Phys. Rev. Lett., **67**, 2295, (1991)

<sup>(17)</sup> C.M. Soukoulis (ed), *Photonic Crystals and Light Localization in the 21<sup>st</sup> Century*, Kluwer, Dordrecht (2001)