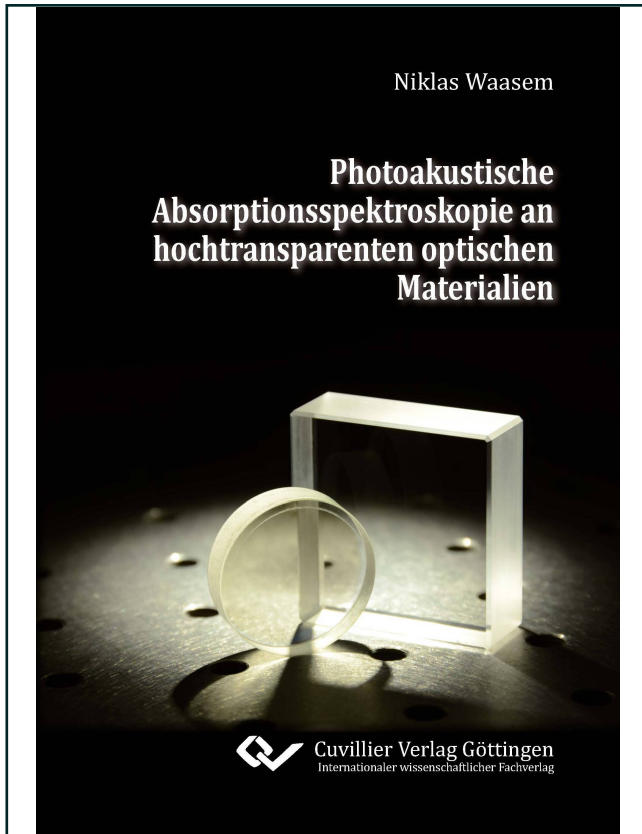




Niklas Waasem (Autor)

Photoakustische Absorptionsspektroskopie an hochtransparenten optischen Materialien



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6541>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Kapitel Einleitung

Technischer Fortschritt basiert oft auf der Entwicklung neuer oder verbesserter Werkstoffe, deren Eigenschaften die Einsatzmöglichkeiten bestimmen. Die Werkstoffe der Optik sind optische Materialien, wie beispielsweise Gläser, Kristalle, Polymere, oder Metamaterialien. Sie werden als Volumenmaterialien und auch als Schichten verwendet. Aus ihnen werden Komponenten gefertigt, die es ermöglichen, Licht zu erzeugen, zu formen, oder über optisch nichtlineare Prozesse in der Wellenlänge zu verändern [1–6]. Seit der Erfindung des Lasers lässt sich so – in Strahlprofil, Farbe und Intensität – beinahe beliebig maßgeschneidertes Licht erzeugen, das im Laufe der letzten Jahrzehnte die Realisierung tausender Anwendungen ermöglichte [7, 8]. In bestimmten Fällen wird Licht besonders hoher Intensität benötigt, beispielsweise beim Laserschweißen oder -Schneiden von Metallteilen [9] oder zum Pumpen optisch nichtlinearer Prozesse [2, 6, 10]. Letztere eröffnen ein weites und wachsendes Anwendungsfeld, beispielsweise werden Farbstoff- und Gaslaser, die sichtbares oder ultraviolettes Licht emittieren, vermehrt durch wirtschaftlichere Festkörper- oder Diodenlaser ersetzt, deren meist infrarote Strahlung über optisch nichtlineare Prozesse in Licht passender Wellenlänge konvertiert wird [11–15].

Der große Bedarf an intensiven Strahlquellen führte zur Entwicklung immer stärkerer Laser, bis an die Grenzen der Leistungsfähigkeit der verwendeten optischen Komponenten. Der limitierende Faktor ist meist die Qualität verfügbarer optischer Materialien. Für Hochleistungslaseranwendungen mit Lichtleistungen von mehreren Watt oder gar Kilowatt ist die Transmissivität bzw. der Absorptionskoeffizient der verwendeten optischen Materialien eine entscheidende Kenngröße. Sie bestimmt die Menge an Lichtleistung, die beim Durchleuchten in der optischen Komponente verbleibt. Absorption von Licht führt unter anderem zur Erwärmung und damit, über den thermooptischen Effekt, zu einer Veränderung der optischen Eigenschaften. Hierdurch kann es zur Fehlfunktion der optischen Komponente kommen, beispielsweise bei der Fokussierung des Laserschneidestrahls zu einer Verschiebung der Fokusposition [9] oder bei der Frequenzkonvertierung von Laserlicht mit optisch nichtlinearen Kristallen zur Phasenfehlانpassung. Lichtabsorption kann außerdem zu nachhaltigen Schäden im optischen Material führen, wie zur Farbzentrenbildung [16–18] oder im Extremfall zur Zerstörung der optischen Komponente [19–21].

Zur Charakterisierung und Verbesserung optischer Materialien wurden hochempfindliche Messverfahren entwickelt, welche die physikalischen Eigenschaften der optischen Materialien genau vermessen [22]. Eine exakte Bestimmung der Absorptionskoeffizienten ist entscheidend bei der Materialauswahl für Hochleistungsanwendungen: So lassen sich auf der Anwenderseite die besten Zulieferer oder, für sehr kritische Anwendungen, sogar die besten Chargen ermitteln. Für die Hersteller



bieten empfindliche Absorptionsmessungen die Möglichkeit, den Herstellungsprozess für optische Materialien zu verbessern, oder die Einsatzmöglichkeiten neuer Materialien zu bewerten [23]. Die exakte Bestimmung der Absorptionskoeffizienten ist daher von entscheidender Bedeutung für die zukünftige Entwicklung verbesserter optischer Komponenten, die einen stetigen Fortschritt in der Hochleistungslasertechnik ermöglichen.

Standardmessverfahren zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten beruhen auf der Durchleuchtung optischer Komponenten und der Messung des Transmissionsgrades. Bei sehr transparenten antireflexbeschichteten Materialien liegt dieser bei knapp 100%. Wird weniger als 1% des eingestrahlt Lichts beim Durchleuchten der Probe absorbiert, so dominieren oft andere Lichtverlustmechanismen die Extinktion, wie beispielsweise die Fresnel-Reflexion an den Grenzschichten. In diesem Fall ist eine Trennung der Extinktionskanäle schwierig und folglich die Bestimmung absoluter Absorptionskoeffizienten nicht mehr mit der nötigen Präzision möglich. Um zuverlässig kleine Absorptionskoeffizienten zu messen, werden für diese Verfahren sehr große Proben benötigt, die eine lange Lichtwechselwirkungsstrecke im Material zulassen [23–25]. Dies stellt in vielen Fällen keine Lösung dar, weil einige optische Materialien nicht in hinreichender Größe hergestellt werden können, bzw. die Produktion nicht wirtschaftlich wäre. Zudem ist mit diesen Verfahren keine Trennung zwischen Absorption und Streuung möglich.

Bei sehr transparenten optischen Materialien werden Nachweisempfindlichkeiten zur Messung des Lambert-Beer-Absorptionskoeffizienten im Bereich 10^{-6} cm^{-1} benötigt [26, 27]. Aus diesem Grund wurden Spezialverfahren entwickelt, die empfindliche Absorptionsmessungen in Proben üblicher Geometrie erlauben. Diese Verfahren detektieren die Absorption indirekt, also über die Wirkung des absorbierten Lichts. Das ISO-zertifizierte Standardverfahren ist die Laserkalorimetrie [28, 29]. Bei dieser wird eine Temperaturänderung durch Lichtabsorption mit einem am Probenrand angebrachten Temperaturfühler gemessen. Andere Verfahren beruhen auf der optischen Detektion thermischer Linsen, die sich aufgrund des thermooptischen Effekts im erwärmten Bereich ausbilden [17, 26, 30, 31].

Die hier vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der mechanischen Detektion kleiner Absorptionskoeffizienten über den photoakustischen Effekt: Erwärmung durch Lichtabsorption führt aufgrund thermischer Ausdehnung zu einer Druckerhöhung am Rande des erwärmten Volumens. In Folge einer gepulsten Beleuchtung entstehen so Schallwellen, deren Amplitude proportional zur absorbierten Lichtenergie ist. Ein Körperschallmikrofon detektiert die photoakustischen Wellen [32–34].

Was sind Vorteile der photoakustischen Methode? Alle beschriebenen Spezialverfahren benötigen intensive Anregungsstrahlung, da die Nachweisempfindlichkeit reziprok mit der Anregungsleistung skaliert [26, 29–31, 34]. Die hierfür benötigten Anregungslaser sind teuer und, wenn zusätzlich Dauerstrichlicht benötigt wird, nur für wenige Laserwellenlängen verfügbar. Eine hervorragende Eigenschaft photoakustischer Verfahren ist, dass Nanosekundenpulslaser als Anregungsquelle verwendet werden können. Diese bieten zwei entscheidende Vorteile: Sie sind einerseits sehr



wirtschaftlich – die Anschaffungskosten sind im Vergleich zu denen anderer Hochleistungslaser gering – andererseits begünstigen die hohen Intensitäten der Nanosekundenlichtpulse optisch nichtlineare Prozesse. So lässt sich die Emissionswellenlänge verhältnismäßig einfach mit Hilfe optisch parametrischer Oszillatoren über einen weiten Spektralbereich durchstimmen [12]. Solche Systeme sind seit einigen Jahren für Nanosekundenpulslaser schlüsselfertig erhältlich.

In dieser Arbeit wird ein photoakustisches Spektrometer vorgestellt, das die empfindliche photoakustische Detektion kleiner Absorptionskoeffizienten in Festkörpern mit der weiten Durchstimbarkeit eines optisch parametrischen Oszillators als Anregungsstrahlquelle kombiniert. So können Absorptionskoeffizienten nicht nur bei wenigen Laserwellenlängen gemessen werden, sondern kontinuierlich vom ultravioletten bis in den mittleren infraroten Spektralbereich [27]. Im Vergleich zu Messungen bei wenigen Laserwellenlängen ermöglicht dies, die Ursachen verschiedener Absorptionsbanden zu identifizieren, beispielsweise Verunreinigungen oder Kristalldefekte. Hieraus können wichtige Hinweise für eine Optimierung des Herstellungsprozesses gezogen werden. Zugleich erlaubt das Messverfahren die Bestimmung und das bessere Verständnis fundamentaler Absorptionsgrenzen verschiedener optischer Materialien.

Bei den Untersuchungen mit dem photoakustischen Spektrometer werden zwei Aspekte getrennt betrachtet: Zum einen wird das neu entwickelte Spektrometer – das auf der Zusammenführung des bekannten photoakustischen Messprinzips mit verbesserten Filteralgorithmen und einem modernen durchstimmbaren Nanosekundenlasersystems beruht – beschrieben, getestet und charakterisiert. Zum anderen werden gewonnene Untersuchungsergebnisse an einigen wichtigen optischen Materialien vorgestellt und diskutiert. Hierzu zählen Lithiumtriboratkristalle, die unter anderem als optisch nichtlineares Medium zur Erzeugung der zweiten Harmonischen von infrarotem Laserlicht eingesetzt werden [11, 35]. Lithiumtriboratkristalle vier verschiedener Zulieferer werden untersucht und verglichen. Ein weiteres wichtiges nichtlineares optisches Material für die Frequenzkonversion von Laserlicht, das im Rahmen dieser Arbeit analysiert wird, ist kristallines Lithiumniobat [2, 4, 5, 10, 13]. Zudem werden die Kristalle Alpha-Bariumborat, das wegen seiner großen Doppelbrechung und gleichzeitig hohen Transparenz ideal zur Herstellung von Polarisatoren geeignet ist, und Kalziumfluorid, das neben Quarz eines der wichtigsten hochtransparenten optischen Materialien ist, untersucht.

Neben den linearen Absorptionseigenschaften behandelt diese Arbeit auch die Beobachtung nichtlinearer Absorption, sowie transientser und dauerhafter Absorptionsänderungen. Dabei werden optisch aktive Verunreinigungen und Defekte identifiziert, die zu erhöhter Absorption führen und folglich die Leistungsfähigkeit der optischen Materialien einschränken. Darüber hinaus werden die Koeffizienten fundamentaler Transparenzgrenzen, wie der Mehrphononenabsorptionskante [36], von Lithiumtriborat und Alpha-Bariumborat bestimmt.



2 Kapitel Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und einige theoretische Überlegungen dargestellt, auf denen diese Arbeit aufbaut. Es gliedert sich in drei Unterkapitel: Das Erste erläutert einige physikalische Effekte, die auf der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie beruhen. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die Lichtabsorption in Festkörpern gerichtet. Das zweite Unterkapitel behandelt den photoakustischen Effekt, der die Grundlage der verwendeten Absorptionsmessmethode ist. Eine Zusammenstellung und Beschreibung anderer Absorptionsmessverfahren schließt dieses Kapitel ab.

2.1 Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie wird allgemein durch die Maxwell-Gleichung [8]

$$\vec{D} = \epsilon_r \epsilon_0 \vec{E}_{el} \quad (2.1)$$

beschrieben, mit der dielektrischen Verschiebung \vec{D} , dem elektrischen Feld \vec{E}_{el} und der Vakuumimpedanz ϵ_0 . Die Wechselwirkung mit Materie ist durch die relative Permittivität ϵ_r gegeben. Diese ist im Allgemeinen ein komplexwertiger Tensor zweiter Stufe, der für den Fall optisch isotroper Medien durch einen Skalar ersetzt werden kann.

Die Tensoreigenschaft von ϵ_r ist bedeutsam für die betrachteten Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie. Folglich wird in dieser Arbeit zwischen verschiedenen Lichtpolarisationen, bezogen auf das untersuchte optische Material, unterschieden. In uniaxialen Kristallen sind diese ordentlich polarisiertes Licht (o-pol) und außerordentlich polarisiertes Licht (a-pol), siehe [8]. Bei biaxialen Kristallen wird die Polarisation des Lichtfeldes entlang der drei kristallographischen Achsen unterschieden. Die Polarisation wird jeweils durch die Kristallachse beschrieben, entlang derer die elektrische Komponente des Lichtfeldes schwingt.

2.1.1 Reflexion, Streuung und Absorption

Aufgrund der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie geht ein Teil des Lichts beim Durchgang durch ein optisches Medium verloren. Die Verlustmechanismen, die zur Lichtextinktion führen, sind Reflexion, Streuung und Absorption, sie sind in Abb. 2.1 schematisch dargestellt. Die Fresnel-Reflexion erfolgt beim Ein- und Austritt

des Lichts an den Grenzflächen zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n . Der Reflexionsgrad ergibt sich bei senkrechtem Lichteinfall zu [8]

$$R_{\text{re}} = \left(\frac{n_1 - n}{n_1 + n} \right)^2, \quad (2.2)$$

mit dem Brechungsindex n . Unter der Annahme, dass eines der Medien Luft mit $n_1 \approx 1$ sei, ergibt sich die maximale Transmission durch die Grenzfläche zu

$$T_{\text{max}} = \frac{4n}{(n + 1)^2}. \quad (2.3)$$

Neben der Fresnel-Reflexion ist Streuung ein weiterer Verlustmechanismus, der sowohl an den Oberflächen als auch beim Durchgang des Lichts durch das Medium zur Extinktion beiträgt. Lichtstreuung lässt sich in elastische und inelastische Streuung unterteilen. Bei der elastischen Streuung bleibt die Energie des gestreuten Photons erhalten; sie lässt sich anhand der Größe der Streuzentren charakterisieren: Ist diese kleiner als die Wellenlänge λ , so tritt Rayleigh-Streuung auf. Diese nimmt mit kürzerer Wellenlänge stark zu, die Streuungsintensität ist proportional zu λ^{-4} . Ist die Größe der Streuzentren im Bereich der Wellenlänge, so dominiert die Mie-Streuung [8, 37, 38].

Für die verwendeten Proben und Wellenlängen ist Rayleigh-Streuung der dominierende elastische Streuprozess. Rayleigh-Streuung führt zwar zu Lichtverlust beim Durchgang, sie trägt also zur Extinktion bei, jedoch führt sie zu keinem Energieeintrag im Medium. Inelastische Streuprozesse sind Raman-, Brillouin- und Compton-Streuung, diese führen zum Eintrag eines Teils der gestreuten Lichtenergie, sie tragen folglich zum Teil zur Lichtabsorption und damit zur Bildung einer photoakustischen Welle bei, siehe Kap. 2.2.1. Die genannten inelastischen Streuprozesse besitzen jedoch nur einen geringen Einfluss auf die in dieser Arbeit vorgestellten photoakustischen Messungen: Die Streuungsintensität der spontanen

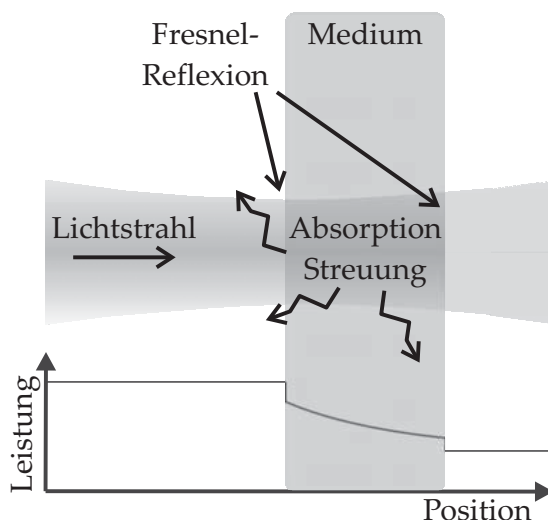


Abbildung 2.1: Lichtverlustmechanismen: Beim Eintritt von Licht in ein Medium findet sowohl Fresnel-Reflexion als auch Oberflächenstreuung und -Absorption statt. Beim Durchgang durch das Medium wird Licht im Volumen absorbiert und gestreut. Beim Austritt erfolgen die gleichen Verlustmechanismen wie beim Eintritt.



Raman-Streuung besitzt die gleiche Wellenlängenabhängigkeit wie die Rayleigh-Streuung, sie ist proportional zu λ^{-4} [39]. Der Extinktionskoeffizient κ aufgrund der Ramanstreuung ist dabei beispielsweise für Lithiumniobatkristalle etwa eine Größenordnung kleiner ($\kappa_{\text{Raman}} \approx 5 \times 10^7 \text{ nm}^4/\text{cm} / \lambda^4$) [39] als für die Rayleigh-Streuung ($\kappa_{\text{Rayleigh}} \approx 10^9 \text{ nm}^4/\text{cm} / \lambda^4$) [40, 41]. Weiterhin ist zu beachten, dass bei der Raman-Streuung von Licht im sichtbaren Spektralbereich nur etwa ein Zehntel der gestreuten Lichtenergie als Wärme in der Probe deponiert wird; nur dieser Anteil ist relevant für die Erzeugung photoakustischer Wellen, siehe Kap. 2.2.1. Bei der Brillouin-Streuung ist dieser Anteil noch geringer als bei der Raman-Streuung; für Lithiumniobatkristalle ist der Energieeintrag durch Brillouin-Streuung etwa drei Größenordnungen kleiner als bei der Raman-Streuung [42, 43]. Compton-Streuung ist nur für Wellenlängen im Röntgen-Bereich zu berücksichtigen [38], dieser liegt außerhalb des mit dem photoakustischen Spektrometer zugänglichen Spektralbereichs.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Absorption von Licht. Ähnlich wie die Streuung tritt sie sowohl an den Grenzflächen auf – Oberflächenabsorption – als auch im durchleuchteten Medium. Die Menge des im Volumen absorbierten Lichts hängt von der Weglänge im Medium l ab, sie wird – bei Vernachlässigung der Lichtstreuung – durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben [8]

$$P_{\text{trans}} = P_{\text{ein}} e^{-\alpha l} \quad \text{und} \quad P_{\text{abs}} = P_{\text{ein}} (1 - e^{-\alpha l}), \quad (2.4)$$

wobei P_{ein} die eingestrahlte, P_{trans} die transmittierte und P_{abs} die im Medium absorbierte Lichtleistung bezeichnet. Das Lambert-Beersche-Gesetz ist die Definitionsgleichung des Absorptionskoeffizienten α . Der Verlauf ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt. In den folgenden Kapiteln werden die Prozesse genauer beschrieben, die zur Lichtabsorption führen. So werden die fundamentalen Transparenzgrenzen optischer Materialien beschrieben und verschiedene Effekte dargestellt, die zu einer Erhöhung des Absorptionskoeffizienten α führen können.

2.1.2 Fundamentale Grenzen minimaler Absorption

Dielektrische Materialien besitzen in der Regel einen Wellenlängenbereich, in dem sie nahezu keine Lichtabsorption zeigen. Dieser Bereich wird „Transparenzfenster“ bezeichnet. In Abbildung 2.2 ist ein typisches Transparenzfenster eines 1-mm-dicken Yttrium-Aluminium-Granat-Kristalls (YAG) dargestellt, gemessen mit einem Gitterspektrometer im Wellenlängenbereich 200 – 2500 nm und einem FTIR-Spektrometer im Bereich 2500 – 7000 nm. Im Transparenzfenster kommt es zu Absorptionsbanden bei einzelnen Wellenlängen durch eine Dotierung mit 15% Ytterbium (Yb). Die Extinktion von ca. 15% im Transparenzfenster wird durch die Fresnel-Reflexion an den unbeschichteten Oberflächen verursacht, Kap. 2.1.1. Das Rauschen im Wellenlängenbereich oberhalb 2500 nm ist ist technischer Natur.

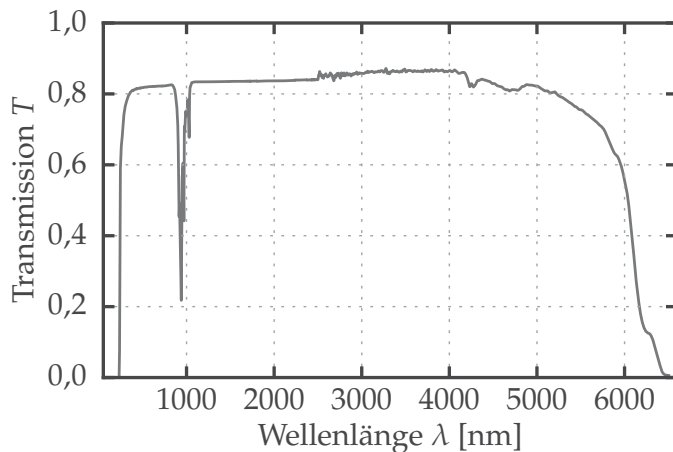


Abbildung 2.2: Transmissionsspektrum eines 1-mm-dicken YAG-Kristalls gemessen mit einem Gitterspektrometer im Wellenlängenbereich 200 – 2500 nm und einem FTIR-Spektrometer im Bereich oberhalb 2500 nm. Der Kristall ist zwischen 200 – 6000 nm lichtdurchlässig. Zwischen 800 und 1050 nm gibt es Absorptionsbanden, die durch eine Dotierung mit 15% Ytterbium verursacht werden.

Bandanregungen

Das Transparenzfenster ist zu kurzen Wellenlängen hin durch die Bandkante beschränkt. Diese entsteht durch die Absorption von kurzwelligem Licht, bei dem die Energie der Photonen ausreicht, um ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuregen, siehe Abb. 2.3. Die Lage der Bandkante wird durch die Größe der Bandlücke bestimmt, ihr Verlauf ist jedoch nicht scharf: Mit steigender Photonenergie vergrößert sich einerseits die Menge der Valenzbandelektronen, die durch Absorption des Photons das verbotene Energieband überwinden können, andererseits vergrößert sich die Anzahl der erreichbaren erlaubten Energiezustände im Leitungsband („Zustandsdichte“) und damit der Phasenraum für die Anregung der Valenzbandelektronen. Dies führt dazu, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für eine Bandanregung exponentiell mit der Photonenergie steigt. Der Verlauf wird durch

$$\alpha(\lambda) = \alpha_{UV} \times 10^{\lambda_{UV}/\lambda} \quad (2.5)$$

beschrieben, wobei λ_{UV} und α_{UV} materialabhängige Koeffizienten sind (siehe „Urbach tail“ in [44–47]). Dies hat zur Folge, dass Bandanregungen auch für längere Wellenlängen jenseits der Bandkante eine nicht verschwindende Absorptionswahrscheinlichkeit besitzen. Hieraus ergibt sich ein Absorptionsuntergrund, der die fundamentale Transparenzgrenze für Wellenlängen nahe der Bandkante bestimmt. Es ist zu beachten, dass die Extinktion für Wellenlängen λ deutlich oberhalb der Bandkante durch die Rayleigh-Streuung dominiert wird, da deren Streuintensität nur mit λ^{-4} abnimmt.

Mehrphononenanregungen

Das Transparenzfenster aller Materialien wird für längere Wellenlängen durch die Mehrphononenabsorptionskante begrenzt. Bei der Mehrphononenabsorption wird ein Photon absorbiert, indem es seine Energie zur Erzeugung mehrerer Phononen ab-

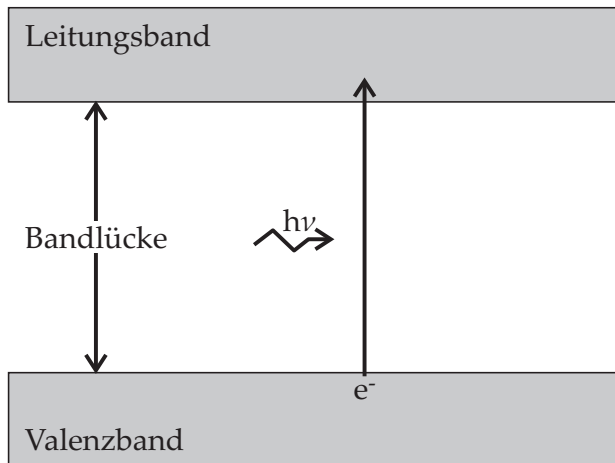


Abbildung 2.3: Bei einer Bandanregung wird ein Elektron aus dem Valenzband durch Absorption eines Photons ins Leitungsband angeregt. Die Größe der Bandlücke bestimmt somit die Lage der Bandkante und damit die Grenze des Transparenzfensters hin zu kurzen Wellenlängen.

gibt. Die Gesamtenergie der erzeugten Phononen muss der Photonenergie entsprechen. Die Wahrscheinlichkeit des Prozesses sinkt mit der Anzahl der involvierten Phononen, die nötig sind, um die gesamte Energie des Photons aufzunehmen. Die Übergangswahrscheinlichkeit – und damit der Absorptionskoeffizient α – sinkt aus diesem Grund mit der Photonenergie, das generelle Absorptionsverhalten lässt sich durch einen exponentiellen Verlauf nähern

$$\alpha = \alpha_{\text{IR}} \exp(-\lambda_{\text{IR}}/\lambda), \quad (2.6)$$

wobei α_{IR} und λ_{IR} materialabhängige Koeffizienten sind [36, 46]. Die Mehrphononenabsorptionskante von Yttrium-Aluminium-Granat ist in Abb. 2.2 im Wellenlängenbereich ab 5000 nm zu sehen. Aufgrund ihres exponentiellen Verhaltens reicht die Mehrphononenabsorptionskante ins Transparenzfenster hinein und bestimmt für längere Wellenlängen die Grenze minimaler Absorption. Ein schematischer Verlauf der fundamentalen Transparenzgrenze – gegeben durch Bandabsorption, Mehrphononenabsorption und Rayleigh-Streuung – ist in Abb. 2.4 dargestellt.

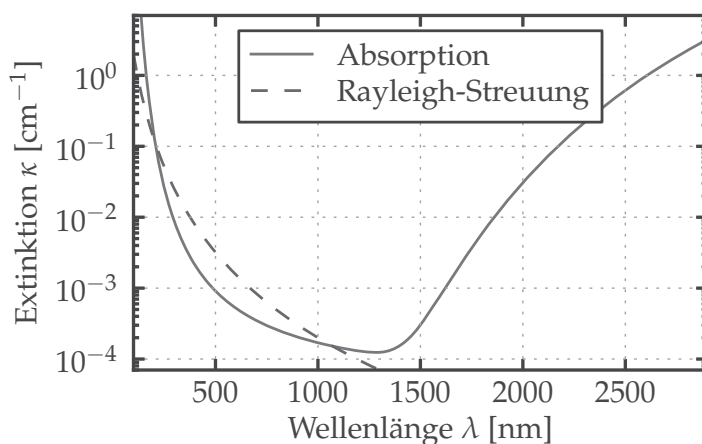


Abbildung 2.4: Fundamentale Transparenzgrenze: Schematischer Verlauf der Bandkante und der Mehrphononenabsorption, hier mit $\lambda_{\text{UV}} = 730 \text{ nm}$ und $\alpha_{\text{UV}} = 10^{-4,5} \text{ cm}^{-1}$ (Werte für Saphir aus [44]), $\lambda_{\text{IR}} = 30000 \text{ nm}$ und $\alpha_{\text{IR}} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Die minimale Extinktion im Transparenzfenster ist häufig durch Rayleigh-Streuung begrenzt, hier ebenfalls schematisch eingezeichnet.

2.1.3 Defekte und Verunreinigungen

Sowohl Verunreinigungen durch Fremdatome als auch Kristalldefekte können zu einer Erhöhung des Absorptionskoeffizienten führen. Dies geschieht durch zusätzliche erlaubte elektronische Energieniveaus, die diese innerhalb der Bandlücke für Elektronen bilden, Abb. 2.5. Elektronen können durch Absorption eines Photons mit passender Energie zu höheren Energieniveaus angeregt werden. Hierdurch entstehen Absorptionsbanden, die anhand ihres spektralen Fingerabdrucks einer gewissen Sorte von Defekten oder Verunreinigungen zugeordnet werden können. Im Transmissionsspektrum des YAG-Kristalls in Abb. 2.2 sind beispielsweise starke Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich 800 – 1050 nm zu sehen, die durch die Anregung interner Übergänge der Ytterbium-Dotierung zu Stande kommen. Defekte und Verunreinigungen können zudem eine Verschiebung der Bandkante hervorrufen [48, 49].

Elektronen können außerdem thermisch in höherliegende Energieniveaus angeregt werden. Hier ist das Franck-Condon-Prinzip zu beachten, welches besagt, dass die zur Anregung benötigte Photonenergie in der Regel größer ist als die thermische Aktivierungsenergie [38, 50]. Aus der spektralen Position einer Absorptionsbande lässt sich daher die thermische Aktivierungsenergie nicht direkt bestimmen.

Die angeregten Elektronen können die gewonnene Energie entweder über die Erzeugung von Phononen abgeben, dies führt zu einem Wärmeeintrag, oder bei der Rekombination in einen energetisch günstigeren Zustand ein Photon emittieren, dieser Effekt wird Lumineszenz genannt. Die mittlere Lebenszeit der Elektronen in den angeregten Zuständen variiert zwischen wenigen Femtosekunden [51] und mehreren Minuten [52].

Typische Verunreinigungen

Übergangsmetalle sind typische Verunreinigungen vieler optischer Materialien, beispielsweise von Lithiumniobat [53, 54]. Sie führen in der Regel zu breiten Absorptionsbanden vom ultravioletten (UV) über den sichtbaren (VIS) bis hin zum infraro-

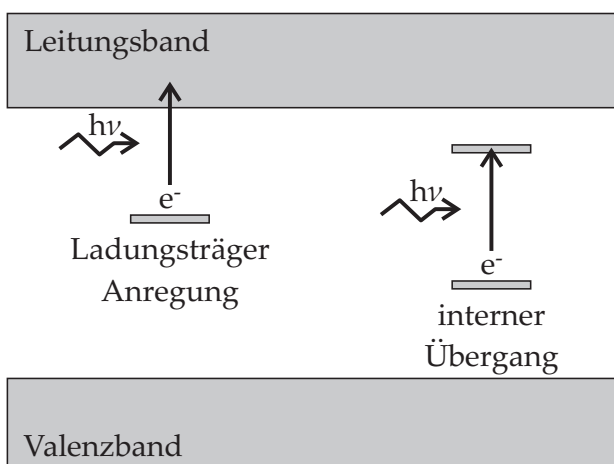


Abbildung 2.5: Defekte oder Verunreinigungen können zu Energieniveaus innerhalb der Bandlücke führen. Besitzen die Defekte oder Verunreinigungen mehrere mögliche Valenzzustände, so können Elektronen aus diesen in höherenergetische Niveaus oder ins Leitungsband angeregt werden (links). Defekte und Verunreinigungen können zudem mehrere Energieniveaus besitzen, zwischen denen Elektronen an- und abgeregt werden können (rechts).