

ВИРОЩУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЛЕГОВАНИХ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Yb} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Н. Мартинюк^{a, *}, К. Петерман^b, Е. Хойман^b, С. Убізький^a

^a Національний університет “Львівська політехніка”
вул. С.Бандери 12, 79013, Львів, Україна

^b Гамбургський університет, Інститут лазерної фізики
м. Гамбург, Німеччина

(Отримано 26 травня 2004 р.)

Методом Чохральського вирошено монокристали $\text{Yb} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ з концентрацією ітербію 20, 40, 60 та 80 ат.%. Досліджено спектри пропускання одержаних кристалів, виміряно часи життя на верхньому лазерному рівні, створено лазери на основі одержаних кристалів. Показано необхідність післяростового відпалу кристалів в окислювальній атмосфері для усунення дефектних центрів. Всі відпалені кристали мають час життя на верхньому лазерному рівні вище 1 мс, а в спектрах поглинання не виявлено смуг поглинання дефектними центрами. Проведено експерименти, в яких показано можливість одержання лазерної генерації на високолегованих монокристалах $\text{Yb} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в неперервному та імпульсному режимах.

Ключові слова: алюмо-ітрієвий гранат, ітербій, спектри поглинання, час життя, лазер.

PACS: 42.70. Hj, 81.40 Ef

УДК: 548.5; 535.34; 621.378.324

Вступ

Монокристали алюмо-ітрієвого гранату (АІГ), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, використовують як лазерні матриці з 1964 року, коли було створено лазер на основі $\text{Nd}:\text{АІГ}$. Цей матеріал задовольняє основні вимоги, які висувають до активного середовища лазера, завдяки своїм термомеханічним та оптичним властивостям, таким як висока механічна міцність і теплопровідність, малий коефіцієнт термічного розширення, високі хімічна, фото- та радіаційна стійкості. Кристал АІГ є оптично ізотропним і прозорим у широкому діапазоні довжин хвиль (240 – 6000 нм). Одними з найперспективніших матеріалів для лазерних застосувань є монокристали $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активовані іонами Yb^{3+} . Енергетична структура іона Yb^{3+} складається лише з двох рівнів $^2F_{5/2}$ і $^2F_{7/2}$, розташованих на відстані $\sim 10000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Лазерна генерація в таких кристалах одержується в області довжин хвиль 1030 – 1050 нм при накачці на 940 та 968 нм за допомогою лазерних діодів $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ або титан-сапфірового лазера ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$). Інтерес дослідників до цього матеріалу зумовлений властивостями іона ітербію в АІГ, які є передумовою для одержання ефективної лазерної генерації:

малий квантовий дефект між фотонами накачки та емісії ($(hv_p - v)/hv_p \cong 9\%$) [1], завдяки чому нагрівання активного середовища є незначним;

довгий час життя люмінесценції вищого лазерного рівня ($\sim 1 \text{ мс}$);

широкі смуги поглинання (близько 15 нм на довжині хвилі 940 нм і 3 нм на 968 нм);

можливість високого рівня легування без втрат енергії люмінесценції.

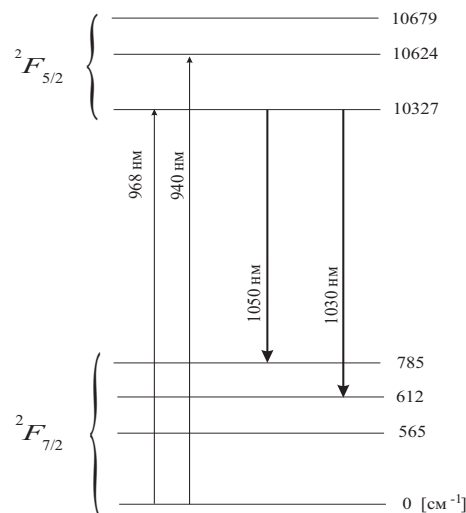


Рис. 1. Енергетична структура іона Yb^{3+} в кристалі $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Високий рівень легування є особливо бажаним для дискових лазерів, концепція яких сьогодні вважається дуже перспективною для створення ефективних, компактних і недорогих лазерних систем. Основна перевага кристалів $\text{Yb}:\text{АІГ}$, що робить їх

* Автор-респондент

фактично ідеальним активним середовищем для дискових лазерів, полягає в тому, що завдяки простій енергетичній структурі іона Yb^{3+} , в таких сильнолегованих кристалах $\text{Yb}:\text{AlG}$ виключаються паразитні процеси концентраційного гасіння люмінесценції за рахунок іон-іонної взаємодії, які спостерігаються, наприклад, в кристалах $\text{Nd}:\text{AlG}$ і перешкоджають ефективному застосуванню кристалів з рівнем легування неодимом вище 3 ат.%. Крім того, іони Yb^{3+} ізвалентно заміщують іони Y^{3+} в структурі $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, їхні іонні радіуси є близькі за значенням і становлять, відповідно, 0,985 Å та 1,019 Å [3], що забезпечує коефіцієнт входження ітербію в AlG близько 1 і можливість одержання кристалів $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ у повному концентраційному діапазоні ($0 \leq x \leq 3$).

Отже, лазери на основі $\text{Yb}:\text{AlG}$ можуть скласти гідну конкуренцію лазерам на $\text{Nd}:\text{AlG}$ і, завдяки близькості довжин хвиль випромінювання (1,064 мкм та 1,03 – 1,05 мкм), замінити їх у таких галузях застосування, як обробка матеріалів та медицина [1]. Тому на сучасному етапі розвитку лазерної техніки значна увага науковців зосереджена на вивченні фізичних та генераційних властивостей кристалів $\text{Yb}:\text{AlG}$.

У роботі показано можливість вирощування за методом Чохральського високоякісних кристалів $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ з високим рівнем легування ітербієм та одержання лазерної генерації на цих кристалах з метою подальшого їх використання активними середовищами дискових лазерів.

I. Вирощування монокристалів $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Зразки для досліджень – монокристали $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($x = 0,6; 1,2; 1,8; 2,4; 3$, що відповідає концентрації ітербію 20; 40; 60; 80; 100 ат. % відносно додекаедричних іонів) – були вирощені за методом Чохральського, який добре описано в роботах [4,5]. Метод Чохральського належить до тигельних методів вирощування з розплаву, основна відмінність його полягає у поступовому витяганні монокристала із розплаву при неперервному обертанні кристала, а іноді і тигля в протилежному

напрямку. Основна перевага методу Чохральського полягає в тому, що під час зростання немає безпосереднього контакту між кристалом та стінками тигля, що дозволяє одержувати кристали з малими механічними напруженнями.

Вирощування проводилось на ростовій установці фірми Leybold-Heгаeus в лабораторії Інституту лазерної фізики Гамбурзького університету, м. Гамбург, Німеччина. Як вихідні матеріали використовували порошки оксидів Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Al_2O_3 високої чистоти (99,999 %), змішані у стехіометричних пропорціях. Одержану суміш засипали в тигель з ренію (температура плавлення 3180°C), який містився у кварцовій трубці і був оточений гранулятом Y_2O_3 та прокладкою з ZrO_2 для забезпечення термічної ізоляції. Розплав суміші проводився за допомогою високочастотного індукційного нагрівання. У цій установці індукційна котушка нагрівання охолоджується водою і має діаметр 45 мм, що дозволяє використовувати тиглі діаметром 18 та 21 мм і одержувати кристали діаметром до 12 мм. Металевий шток опускають до поверхні розплаву, де в місці дотику виникає переохолодження розплаву і починається кристалізація. На штоці звичайно починає рости полікристалічна структура, тому на початку важливо рости кристал малого діаметра, утворюючи т. з. “шийку”, щоб забезпечити подальше зростання лише одного з утворених кристалів. Кристал повільно витягають за допомогою штока, який додатково обертається. Коли кристал досягає бажаної довжини, швидкість витягання збільшують, повністю витягають кристал з розплаву і залишають його охолоджуватись, поступово знижуючи температуру.

Всі кристали були вирощені при температурі близько 2050°C в атмосфері суміші газів $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 10 : 0,5$. Швидкість обертання штока була 20 об./хв., швидкість витягання кристала – 3 мм/год.

Свіжовирощені кристали мали блакитний колір через наявність іонів Yb^{2+} , небажаних центрів забарвлення, які є ефективними центрами гасіння люмінесценції [6]. Тому був проведений відпал усіх кристалів на повітрі при температурі 1050°C протягом 7 діб, доки вони не стали безбарвними.

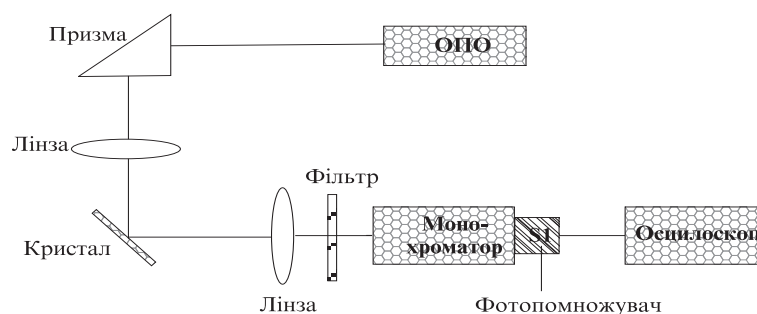


Рис. 2. Експериментальна установка для вимірювання часу життя люмінесценції

II. Експериментальні дослідження отриманих кристалів

Спектри пропускання відпалених кристалів досліджували при кімнатній температурі в діапазоні від 200 до 1200 нм на спектрофотометрах CARY 2400 та Perkin-Elmer Lambda 900.

Для визначення часу життя на верхньому лазерному рівні іона Yb^{3+} у вирощених кристалах реєстрували криві загасання люмінесценції на довжині хвилі 1030 нм при збудженні на 968 нм. Схему вимірювальної установки показано на рис. 2. Джерелом збуджувального випромінювання слугував оптичний парамагнітний осцилятор (ОПО). Тривалість імпульсу ОПО – 6 нс [7]. Збуджувальний промінь фокусувався на зразку за допомогою лінзи.

Іншою лінзою люмінесцентне випромінювання фокусувалось на вхідній щілині монохроматора, сигнал від якого підсилювався фотопомножувачем та реєструвався на осцилографі.

Враховуючи статистичний характер загасання люмінесценції, усереднювались 600 – 700 сигналів, внаслідок чого одержувалась часова залежність загасання люмінесценції (рис. 3). Склоаний фільтр на вході монохроматора забезпечував пропускання до щілини лише сигналу люмінесценції.

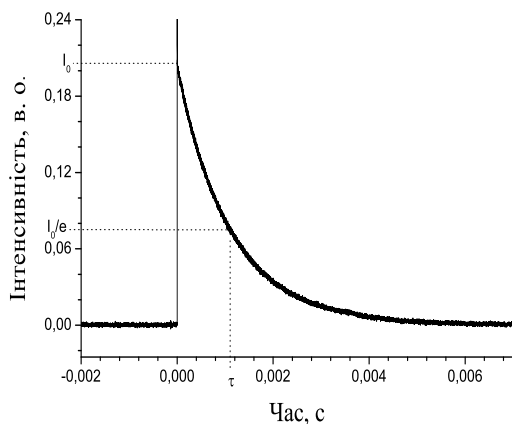


Рис. 3. Кінетика загасання люмінесценції відпаленого кристала $Yb(40\%):AIG$

При вимірюваннях часу життя люмінесценції на кристалах, активованих іонами Yb^{3+} , особливо високолегованих, значний вплив на результати вимірювань має т. з. ефект “захоплення випромінювання”. Він полягає у тому, що фотон, що випромінюється іоном Yb^{3+} після імпульсу збудження, може бути поглинутий сусіднім іоном Yb^{3+} в основному стані і таким чином може мандрувати по всьому об’єму зразка до тих пір, поки не вийде за його межі та лише тоді може бути зареєстрований. У результаті час життя люмінесценції, поміраний на об’ємному зразку, буде значно перевищувати час життя люмінесценції

ізолюваного іона (власний час життя люмінесценції) [2]. У роботі [8] повідомляється про завищення під час вимірювання власного часу життя люмінесценції Yb^{3+} до 30% через вплив “захоплення випромінювання”.

Для уникнення цього ефекту під час вимірювань часу життя ми використовували зразки товщиною ~ 100 мкм, які наклеювались на алюмінієву пластинку товщиною 50 мкм з отвором діаметром 1 мм.

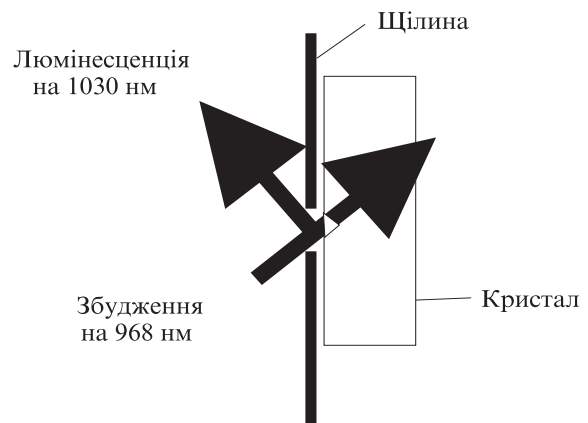


Рис. 4. Розташування зразка під час вимірювання часу життя люмінесценції

На рис. 4 показано схему розташування зразка та хід променів збудження та люмінесценції. Як видно з рис., сигнал люмінесценції реєструється лише від малого збудженого об’єму, отже, така конструкція дозволяє зменшити активний об’єм зразка і звести до мінімуму ефект “захоплення випромінювання” [9].

Для створення лазерів використовували зразки з товщиною, яка відповідала оптичній довжині зразка на довжині хвилі 940 нм. Для збудження на 940 та 968 нм використовувався тікоровий лазер, потужність випромінювання якого регулювалася за допомогою поляризаційного фільтра. Схему установки для одержання лазерної генерації (лазерних експериментів) показано на рис. 5. При імпульсному режимі генерації використовувався механічний переривач із співвідношенням часу пропускання сигналу до часу затемнення 1:1 та 1:10.

Кристал розташовувався на металевому тримачі, що охолоджувався водою, в центрі сферичного резонатора. Значення коефіцієнта пропускання вхідного (Д1) та вихідного (Д2 і Д3) дзеркал на довжинах хвиль накачки та генерації наведено в табл. 1.

Дзеркало	940 нм	968 нм	1030 нм	1048 нм
Д1	62.8	95.2	4.1	HR
Д2	1.1	HR	HR	0.2
Д3	HR	0.2	0.8	4.23

Табл. 1. Пропускання дзеркал, (%)

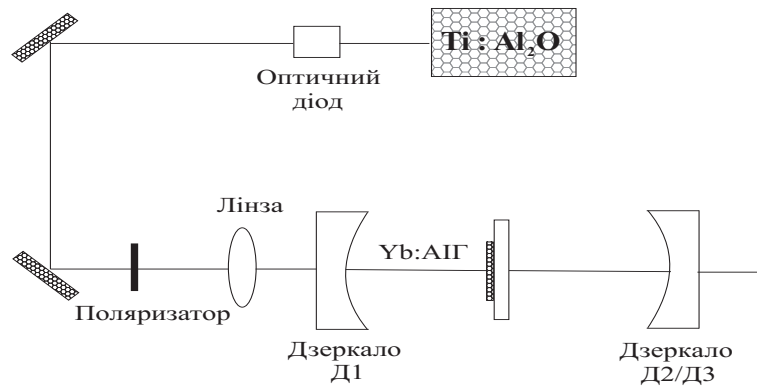


Рис. 5. Схема установки для лазерних експериментів

III. Результати та обговорення

Спектри поглинання.

Спектр поглинання відпаленого кристала Yb(40%):AlG показано на рис. 6. Як видно з рисунка, крім поглинання іона Yb³⁺ в області 850 –

1150 нм, ніякого паразитного поглинання дефектними центрами не спостерігається. Найінтенсивніші лінії поглинання на 968, 940 та 936 нм можуть використовуватися як канали накачки. Подібні спектри поглинання було одержано для всіх відпалених зразків.

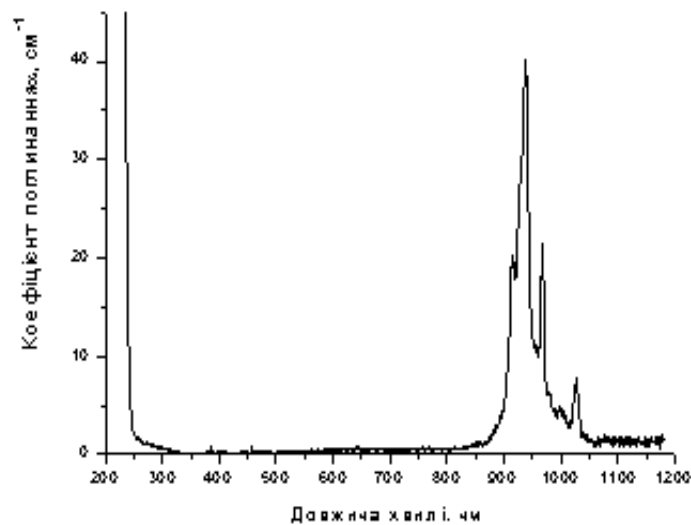


Рис. 6. Спектр поглинання відпаленого кристала Yb40%:AlG

Час життя на верхньому лазерному рівні.

Власний час життя верхнього лазерного рівня є важливою характеристикою будь-якого лазерного матеріалу. Тривалий час життя забезпечує досягнення ефективної лазерної генерації. Крім того, його значення є характеристикою якості матеріалу, оскільки до зменшення часу життя верхнього лазерного рівня призводять процеси передачі енергії до неконтрольованих домішок та інших точкових дефектів [6].

Різні літературні джерела дають значення власного часу життя верхнього лазерного рівня іона Yb³⁺ від 0,951 мс до 1,4 мс [8,10,11,12,13].

Ми виміряли часи життя на всіх зразках до і після відпалу. Як видно з табл. 2, свіжовирощені кристали мали часи життя, значно менші 1 мс. Згідно з [6], це спричинено наявністю в кристалах іонів Yb²⁺, які є ефективними центрами гасіння люмінесценції іонів Yb³⁺ і спричиняють блакитне забарвлення кри-

сталів Yb:AlG. Причому ймовірність передачі енергії збудження від Yb³⁺ до Yb²⁺ зростає із збільшенням концентрації цих іонів в кристалі, що пояснює скорочення часу життя із збільшенням вмісту ітербію (табл. 2).

Кристал	τ , мкс	
	свіжовирощений	після відпалу
20% Yb: AlG	918	1072
40% Yb: AlG	241	1142
60% Yb: AlG	43.7	1108
80% Yb: AlG	11.5	1021

Табл. 2. Час життя на верхньому лазерному рівні іона Yb³⁺ в кристалах Yb:AlG з різним рівнем легування

Під час відпалу в окислювальній атмосфері відбувається процес перезарядки Yb²⁺ → Yb³⁺, тобто у відпалених кристалах відсутні центри Yb²⁺, про що свідчить також відсутність забарвлення. Відповідно часи життя відпалених кристалів навіть перевищували 1 мс, що свідчить про високу якість кристалів і можливість їх використання в лазерних експериментах. Перевищення значення помірних часів життя над власним часом життя до 14 % ми приписуємо ефекту захоплення світла, який все ще може бути наявним у кристалах, завдяки великій концентрації іонів ітербію.

Лазерні експерименти.

У лазерних експериментах з вихідним дзеркалом

ДЗ лише зразок Yb20%:AlG генерував як на 1030 нм, так і на 1048 нм. Інші кристали генерували в області 1047 – 1057 нм з максимумом на 1048 нм, оскільки ймовірність реабсорбційних втрат на 1030 нм у високолегованих кристалах зростає. Тому в подальших експериментах використовувалось вихідне дзеркало Д2.

У табл. 3 наведено обчислені значення диференційної ефективності відносно поглинутої енергії збудження для імпульсного та неперервного режимів генерації. У табл. 4 наведено екстрапольовані значення порогової енергії збудження, одержані з вихідних лазерних характеристик. У таблицях та на рисунках для імпульсних режимів подано значення пікових потужностей.

Неперервний режим генерації було одержано на всіх кристалах. На рис. 7 показано вихідні лазерні характеристики неперервного режиму генерації при збудженні на 940 та 968 нм для кристалів Yb20%:AlG, Yb40%:AlG, Yb60%:AlG. У випадку Yb80%:AlG вихідна потужність лазера була занадто малою для реєстрації. Ефективну лазерну генерацію на цьому кристалі було одержано лише в імпульсному режимі при збудженні на 983,5 нм. Вихідна лазерна характеристика цього кристала (рис. 8) дає значення диференційної ефективності 31,5 та порогової потужності збудження 108,5 мВт.

Для всіх кристалів генерація при збудженні на 968 нм була ефективнішою, ніж при збудженні на 940 нм, що пояснюється меншим квантовим дефектом.

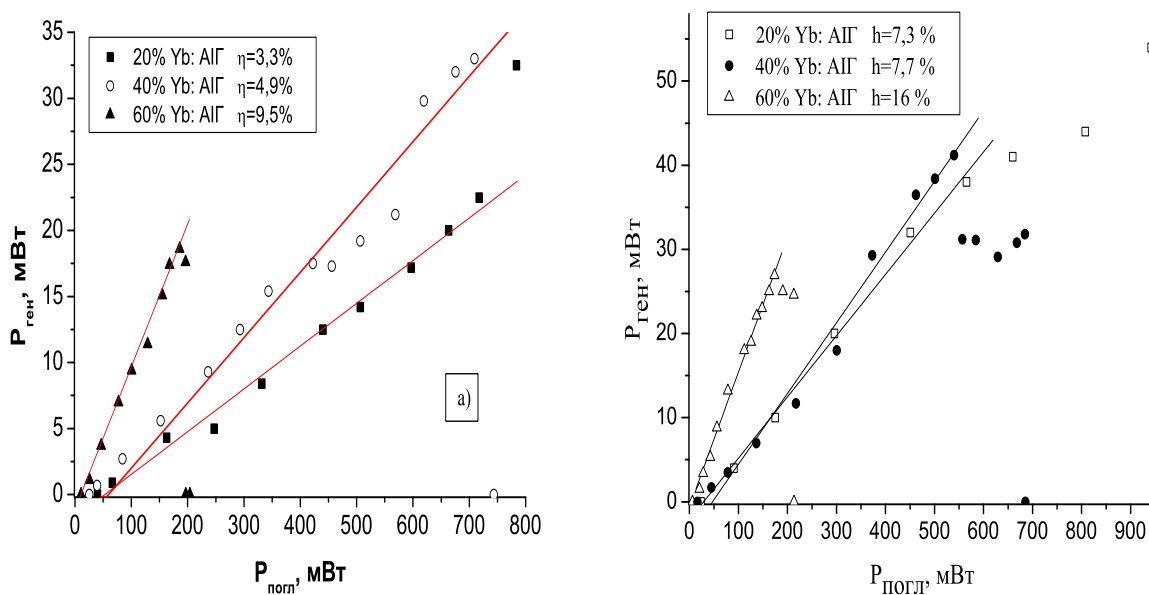


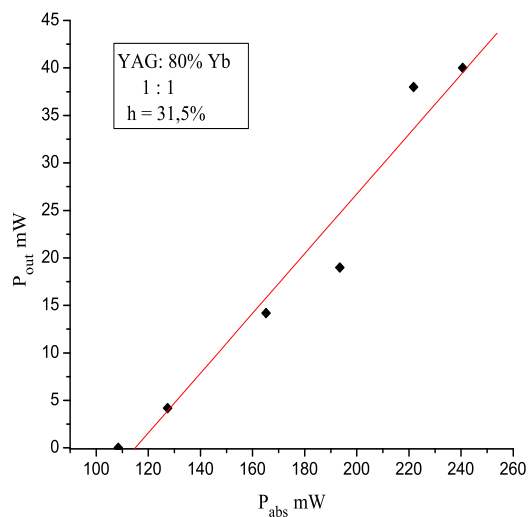
Рис. 7. Залежність вихідної потужності збудження лазерів на основі кристалів Yb:AlG (20%, 40% and 60%) у неперервному режимі генерації на $\lambda_{\text{ген}} = 1048$ нм; а) $\lambda_{\text{зб}} = 940$ нм; б) $\lambda_{\text{зб}} = 968$ нм

	Yb 20%		Yb40%		Yb60%		Yb80%
	940 нм	968 нм	940 нм	968 нм	940 нм	968 нм	983,5 нм
cw	3.3	7.3	4.9	7.7	10.8	16	-
1 : 1	6.3	11.5	6.7	11.1	9.5	10.8	31.5
1 : 10	7.8	68	4.2	5.3	10.3	10.5	-

Табл. 3. Диференційна ефективність для неперервного та імпульсного режимів (%)

	Yb 20%		Yb40%		Yb60%		Yb80%
	940 нм	968 нм	940 нм	968 нм	940 нм	968 нм	983,5 нм
cw	38	29	41	20.5	8.9	3.4	-
1 : 1	65	59	44.7	43	25	23.3	108.5
1 : 10	110	122	81.6	84.8	55	< 1	-

Табл. 4. Порогова потужність накачки для неперервного режиму та порогова пікова потужність накачки для імпульсного режиму (мВт)

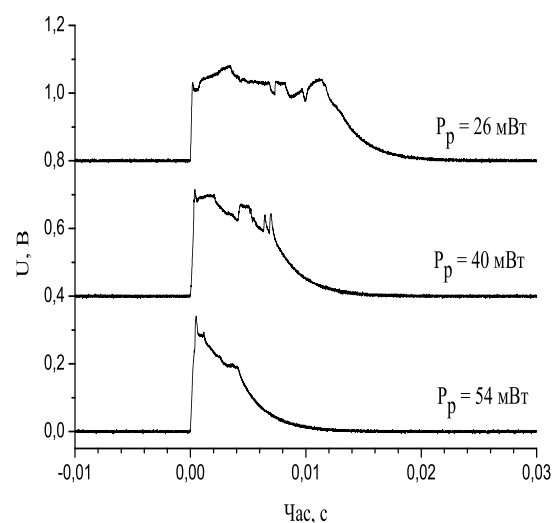
Рис. 8. Залежність пікової вихідної потужності від поглинутої потужності на основі кристала Yb(80%):AlG в імпульсному режимі генерації на $\lambda_{\text{ген}} = 1048$ нм; $\lambda_{\text{зб}} = 983,5$ нм

Кристали Yb40%:AlG, Yb60%:AlG, Yb80%:AlG демонстрували зрив лазерної генерації при вищих потужностях збудження (рис. 7, 8). Поясненням цього ефекту може бути значне нагрівання зразків під час генерації, що викликає утворення термічної лінзи та збільшення заселеності нижнього лазерного рівня. Збільшення заселеності нижнього лазерного рівня своєю чергою зумовлює підвищення порогової потужності збудження та реабсорбційних втрат на довжині хвилі генерації [2]. Цей ефект не дозволяє одержувати високі значення потужності генерації без охолодження зразків. Охолодження водою до 15 °С в наших експериментах виявилось недостатнім.

Ефект зриву генерації ми дослідили на кристалі Yb80%:AlG. На рис. 9 можна прослідкувати дегра-

дацію форми імпульсу генерації із зростанням потужності накачки. Тривалість імпульсу генерації не є меншою за тривалість імпульсу накачки, що є передумовою одержання генерації в неперервному режимі, лише при середніх потужностях накачки до 30 мВт. При вищих потужностях накачки тривалість імпульсу генерації зменшується, що в результаті приводить до зриву генерації.

На кристалі Yb20%:AlG було одержано найвищу потужність генерації: 54 мВт в неперервному режимі і найвищу пікову потужність 74 мВт і 374 мВт в імпульсному із співвідношенням 1:1 та 1:10 відповідно.

Рис. 9. Імпульс генерації кристала Yb(80%):AlG при різних потужностях збудження $t_{\text{зб}} = 13,1$ мс

Висновки

Монокристали Yb:Y₃Al₅O₁₂ з концентрацією ітербію 20, 40, 60 та 80 ат.% було вирощено методом Чохральського. Одержані кристали мали блакитне забарвлення і знижений час життя на верхньому лазерному рівні іона Yb³⁺, через наявність іонів Yb²⁺, які є ефективними центрами гасіння люмінесценції. Ці центри забарвлення усуваються під час відпалу свіжовирощених кристалів на повітрі при температурі

1050 °С. Відпалені кристали є безбарвними, мають час життя вище 1 мс і жодних смуг поглинання дефектними центрами, що свідчить про високу якість одержаних кристалів.

На відпалених кристалах проведено лазерні експерименти. Показано можливість одержання лазерної генерації на високолегованих монокристалах Yb:Y₃Al₅O₁₂ на довжині хвилі 1030 нм при накачці на 940 та 968 нм в неперервному та імпульсному режимах.

Література

- [1] Svelto O. Principles of Lasers. Fourth Edition. - New York: Plenum Press, 1998. - 604 p.
- [2] Patel F. D., Honea E.C., Speth J., Payne S.A., Hutcheson R., Equall R. // IEEE J. of Quant. Electron. - 2001. - **37** (1). - P. 135-144.
- [3] Shannon R.D. and Prewitt C.T. // Acta Cryst. - 1969. - **B 25**. - P. 925-946.
- [4] Wilke K.T., Bohm J. Kristallzüchtung. Verlag Harry Deutsch, Thun, Frankfurt a. M., 1988.
- [5] Winkler G. Magnetic Garnets. F. Vieweg & Sohn, Braunschweig/Wiesbaden, 1981.
- [6] De Sousa D., Martynyuk N., Peters V., Lunstedt K., Rademaker K., Petermann K. Quenching behavior of highly doped Yb:YAG and YbAG. // Conference Digest of the CLEO'2003.
- [7] Henke M. Dissertation. - Universität Hamburg, 2001. - 103 S.
- [8] Sumida D.S., Fan T.Y. // Opt. Lett. - 1994. - **19** - P.1343.
- [9] Bolz A. Diplomarbeit. - Universität Hamburg, 2001.
- [10] Wang P., Dawes J.M. et al. // Optics Comm. - 2000. - **174** - P.467-470.
- [11] Muller V. Diplomarbeit, - Universität Hamburg, 2001.
- [12] DeLoach L.D. et al. // IEEE J. of Quant. Electron. - 1993. - **29** (4). - P. 1179.
- [13] Dong J., Deng P., Xu J. // Opt. Materials - 2000. - **14** - P.109.

GROWTH AND PROPERTIES OF HIGHLY DOPED Yb : Y₃Al₅O₁₂ SINGLE CRYSTALS

N. Martynyuk^{a,*}, K. Petermann^b, E. Heumann^b, S. Ubizskii^a

^aLviv Polytechnic National University
12, S. Bandery Str., Lviv, 79013, Ukraine

^bInstitut für Laser-Physik, Universität Hamburg,
qLuruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany

Single crystals of Yb:Y₃Al₅O₁₂ with ytterbium concentration of 20, 40, 60 and 80 at.% have been grown by Czochralski-method. We have investigated the absorption spectra of the obtained crystals, measured fluorescence lifetimes of Yb³⁺-ion and performed the laser experiments. In order to remove defect centers, the as-grown crystals have been annealed in oxidizing atmosphere. All annealed crystals had fluorescence lifetime of Yb³⁺-ion about 1 ms and showed no absorption bands of defect centers on the absorption spectra. The laser experiments showed the possibility to obtain the laser action on highly doped Yb:Y₃Al₅O₁₂ single crystals in continuous-wave (CW) and pulsed operation.

Keywords: yttrium-aluminum garnet, ytterbium, absorption spectra, lifetime, laser.

PACS: 42.70. Hj, 81.40 Ef

UDK: 548.5; 535.34; 621.378.324

*Corresponding author