



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

260094

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 30 B 29/24

(22) Přihlášeno 27 05 87

(21) PV 3844-87.Y

(40) Zveřejněno 15 03 88

(45) Vydáno 15 05 89

(75)

Autor vynálezu

KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV,  
PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE

(54) Způsob dotace monokrystalů yttritohlinitého perovskitu ionty železa

Způsob dotace monokrystalů yttritohlinitého perovskitu ionty železa vyznačený tím, že monokrystal se pěstuje z taveniny skládající se z oxidu hlinitého, yttritového a případně neodymitého a obsahující dále  $2 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$  hmot. % iontů chromu a  $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-1}$  hmot. % iontů ceru, která je ve styku s molybdenem obsahujícím alespoň 0,2 mm silné vrstvě přiléhající k tavenině  $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$  hmot. % železa. Tím se monokrystal yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem pro laserové použití nadotují optimálním množstvím iontů železa, které ještě nezháší luminiscenci aktivátoru, ale projeví se příznivě omezením populace vysokoexcitovaných stavů.

Předmětem vynálezu je způsob homogenní dotace yttritohlinitého perovskitu ionty železa ve velmi malé koncentraci pomocí iontu ceru a chromu, což umožňuje zároveň dokonalou stabilizaci jeho spektrálních vlastností.

Na laserové aktivní materiály je v praxi kladena celá řada požadavků, týkajících se optické homogenity, luminiscenční resp. laserové účinnosti a stability laserového provozu. S výjimkou optické homogenity jsou uvedené vlastnosti bezprostředně ovlivněny příměsí, a to nejen vlastního aktivátoru, ale také dalšími, zejména paramagnetickými ionty, mezi kterými zaujímají význačné místo ionty železa. V oxidech kovů ionty železa v koncentraci vyšší než přibližně  $10^{-3}$  hmot. % pozorovatelně zhasíjí luminiscenci aktivátoru a za určitých podmínek vytvářejí barevná centra. Oba tyto jevy snižují účinnost laseru. Zcela malá množství této příměsí však mají příznivý vliv na vlastnosti laserových aktivních materiálů, protože přednostně omezují populaci vysoko excitovaných stavů, způsobující nízký práh porušení např. u rubínu nebo barevná centra.

Vznik barevných center s absorpcí v oblasti 250 až 650 nm v monokrystalech yttritohlinitého perovskitu aktivovaného současně ionty neodymu a chromu při ozáření světlem výbojek je v praxi nejzávažnějším omezením jejich jinak vynikající laserové účinnosti. Uvedená centra lze sice odstranit přidávkou iontů ceru, ale rychlost jejich rozpadu je relativně malá, což nedovoluje jejich potřebné potlačení při velkých průměrných čerpacích příkonech laseru. Rozpad ozáření vznikajících center v yttritohlinitém perovskitu obsahujícím vedle iontů neodymu ionty chromu za přítomnosti již stopového množství iontů železa je mimořádně rychlý. Dotace monokrystalů oxidů kovů je při pěstování v ochranné redukční atmosféře závažným problémem, který lze technologicky řešit jen obtížně např. přidávkou vodní páry nebo uhlovodíků do atmosféry. Za těchto podmínek však snadno dochází ke korozi kelímku a znečištění taveniny i monokrystalu rozptýlenými částicemi cizí fáze.

Monokrystaly yttritohlinitého perovskitu se vyznačují některými fyzikálně strukturními vlastnostmi, které umožňují jeho dotaci ionty železa způsobem podle předloženého vynálezu. Je to jednak relativně nízká teplota tání  $1\ 870\ ^\circ\text{C}$  v porovnání s teplotou tání obou složek (oxid yttrititý  $2\ 400\ ^\circ\text{C}$  a oxid hlinitý  $2\ 050\ ^\circ\text{C}$ ) omezující redukci a odpařování iontů železa a velký rozměr kyslíkového dodekaedru mřížky, dovolující homogenní zabudování i velkých, tj. nízkovalemtních iontů. Dotace se podle vynálezu provádí tak, že monokrystaly se pěstují z taveniny skládající se z oxidu hlinitého, yttrititého a případně neodymitého obsahující  $1.10^{-3}$  až  $5.10^{-1}$  hmot. % iontů chromu a  $5.10^{-4}$  až  $2.10^{-1}$  hmot. % iontů ceru, která je ve styku s molybdenem obsahujícím alespoň v 0,2 mm silné vrstvě přiléhající k tavenině  $1.10^{-3}$  až  $5.10^{-1}$  hmot. % železa.

V redukčních podmínkách, kdy je molybden zásadně použitelný jako kelímkový materiál, ovlivňuje současná přítomnost chromu a ceru rovnováhu elementárního železa v molybdenu a jeho iontů v tavenině takovým způsobem, že obsah iontů železa v krystalu činí, pokud není rosný bod ochranné atmosféry vyšší než přibližně  $-5$  až  $+5\ ^\circ\text{C}$  nebo pokud neobsahuje sloučeniny uhlíku,  $2.10^{-4}$  až  $8.10^{-4}$  hmot. %. Potřebnou koncentraci železa v molybdenovém kelímku, resp. v jeho vnitřní povrchové vrstvě lze docílit snadno již při jeho výrobě nebo tím, že se v něm 5 až 15 h taví pod ochrannou atmosférou obsahující 50 až 98 obj. % argonu a 2 až 50 obj. % vodíku směs oxidů yttria a hliníku, případně neodymu, do které bylo přidáno 0,001 až 1,5 hmot. % oxidu železitého, železnatého a nebo železnatoželezitého.

V praxi to znamená, že jednorázovým přidávkou iontů železa k tavenině se docílí dotace několika monokrystalů optimálním množstvím této příměsí. Po vyčerpání iontů železa v povrchové vrstvě lze ji tímto způsobem regenerovat.

Způsobem podle vynálezu tak lze jednoduše připravovat monokrystaly yttritohlinitého perovskitu aktivované ionty neodymu a chromu pro lasery, ve kterých je vlivem nepatrné koncentrace iontů železa zcela odstraněn vznik barevných center při jakémkoliv typu laserového provozu, přičemž příměs iontů ceru potřebná k dosažení dotace ionty železa, zásadně přispívá ke zlepšení parametrů laserové emise.

## P ř í k l a d 1

Monokrystaly yttritohlinitého perovskitu pro lasery byly pěstovány z taveniny složené z 67,75 hmot. %  $Y_2O_3$ , 1,55 hmot. %  $Nd_2O_3$  a 30,70 hmot. %  $Al_2O_3$ . Tavení a pěstování probíhalo v molybdenovém kelímku pod ochrannou atmosférou složenou z 92 obj. % argonu a 8 obj. % vodíku. Vypěstované monokrystaly byly zpracovány na laserové tyče o průměru 5 mm a délce 100 mm. V impulsním laserovém provozu činila výstupní energie laserů vybavených těmito tyčemi 1,3 J při čerpání 100 J, a to při opakovací frekvenci až 80 Hz. Pro zvýšení účinnosti byla další část monokrystalů pěstována z téže taveniny, do které bylo navíc přidáno 0,008 hmot. %  $Cr_2O_3$ .

Tyče zhotovené z těchto monokrystalů vykazovaly ve stejném zařízení a při stejné čerpací energii výstupu energii v prvním pulsu až 1,8 J, která však v dalších pulsech klesala, až se po 82 pulsech ustálila na 0,6 J. Při dalším pěstování proto bylo do taveniny přidáno 0,03 hmot. %  $CeO_2$ . S příslušnými laserovými tyčemi byla docílena za stejných podmínek trvale výstupní energie 1,8 J, pokud opakovací frekvence nepřestoupila 12 Hz. Při vyšší opakovací frekvenci výstupní energie klesala a při 80 Hz činila 1,2 J.

Teprve po přidavku 0,04 hmot. %  $Fe_3O_4$  do taveniny a jejím desetihodinovém protavení byly vypěstovány monokrystaly, které poskytly laserové tyče, jejichž výstupní energie za uvedených podmínek činila 1,8 až 1,85 J v celém uvedeném rozsahu opakovacích frekvencí. Dodatečnou analýzou obrusu 0,3 mm silné vrstvy z vnitřní stěny částečně vyprázdněného kelímku po pěstování prvního monokrystalu bylo zjištěno, že obsahuje 0,14 hmot. % železa.

## P ř í k l a d 2

Monokrystaly yttritohlinitého perovskitu byly pěstovány tažením z taveniny obsažené v kelímku zhotoveném ze slinutého molybdenu s 0,003 hmot. % železa. K přípravě taveniny byly použity odřezky monokrystalů yttritohlinitého perovskitu s obsahem 0,5 hmog. % Nd, 0,03 hmot. % Cr a 0,007 hmot. % Ce. Tyto monokrystaly, ve kterých neutronovou aktivační analýzou (mez citlivosti  $1,5 \cdot 10^{-4}$  hmot. %) nebylo zjištěno železo, resp. jejich opticky homogenní části byly zpracovány na laserové tyče o průměru 6 mm a délce 100 mm a byly zkoušeny ve spojitým (kontinuálním) laserovém provozu, kde při čerpání výkonem 4 kW poskytly průměrný výkon 25 W, zatímco podobné laserové tyče obsahující pouze neodým poskytly výkon 35 W.

Laserové tyče o stejném průměru a délce, zhotovené z nově pěstovaných monokrystalů však poskytly při uvedeném čerpání 45 až 50 W, protože se od výchozích krystalů odlišovaly obsahem železa, který činil 5 až  $8 \cdot 10^{-4}$  hmot. %. Z pátého a šestého monokrystalu vypěstovaného z uvedeného kelímku však byly zhotoveny laserové tyče s podstatně nižší účinností a výkon tyčí se sedmého až devátého monokrystalu činil jen 25 až 27 W, protože již neobsahovaly měřitelnou koncentraci iontů železa.

Také povrch vnitřní stěny kelímku po 10 pěstovacích cyklech neobsahoval železo ve stanovitelném množství. Teprve 0,6 mm pod tímto povrchem bylo možno zjistit obsah železa odpovídající 5 až  $10 \cdot 10^4$  hmot. %.

## P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob dotace monokrystalů yttritohlinitého perovskitu ionty železa vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují z taveniny skládající se z oxidu hlinitého, yttrititého a případně neodymitého a obsahující dále  $2 \cdot 10^{-3}$  až  $3 \cdot 10^{-1}$  hmot. % iontů chromu a  $5 \cdot 10^{-4}$  až  $2 \cdot 10^{-1}$  hmot. % iontů ceru, která je ve styku s molybdenem obsahujícím v alespoň 0,2 mm silné vrstvě přiléhající k tavenině  $1 \cdot 10^{-3}$  až  $5 \cdot 10^{-1}$  hmot. % železa.