

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2013 (24.01.2013)



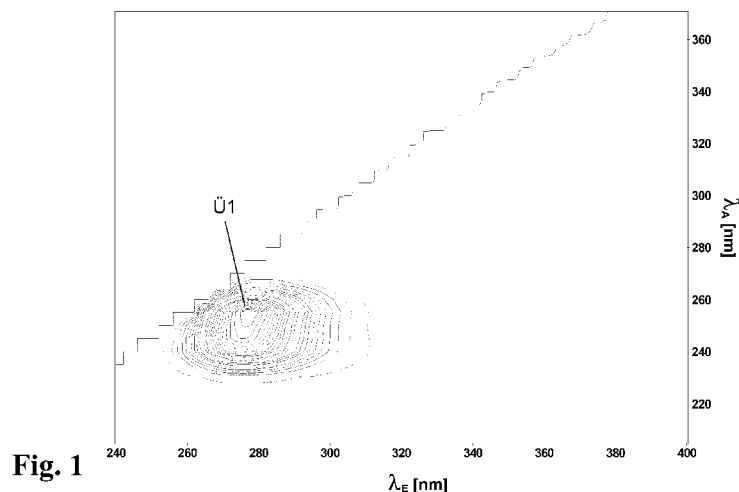
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/010896 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 4/00 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/063641
- (22) Internationales Anmeldedatum:
12. Juli 2012 (12.07.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 107 917.7 19. Juli 2011 (19.07.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).
- (71) Anmelder (nur für JP): **SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD.** [JP/JP]; 22-2, Nishi-Shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0023 (JP).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUMANN, Christian** [DE/DE]; Am Grenzwall 30, 35410 Hungen (DE). **STAMMINGER, Mark** [DE/DE]; Im Hoffeld 14, 63654 Büdingen (DE).
- (74) Anwalt: **STAUDT, Armin**; Sandeldamm 24a, 63450 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LASER SYSTEM, COMPRISING A LASER MEDIUM COMPRISING A HOST MATERIAL COMPOSED OF QUARTZ GLASS

(54) Bezeichnung : LASERSYSTEM, UMFASSEND EIN LASERMEDIUM MIT EINEM WIRTSMATERIAL AUS QUARZGLAS



(57) Abstract: The invention proceeds from a known laser system comprising a laser medium comprising a host material composed of quartz glass, a pump light source acting on the laser medium, and an optical resonator. In order to provide an inexpensive laser system comprising a laser material on the basis of quartz glass, said laser material being readily deformable and tunable in a wide wavelength range, which is suitable for emitting new laser frequencies right into the UV range and which additionally has potential for use in a short-pulse laser system, the invention proposes that the host material is synthetically produced quartz glass having a concentration of oxygen deficiency defects of at least one $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and a hydrogen concentration of less than 5×10^{16} molecules/cm³.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/010896 A2



TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Es wird ausgegangen von einem bekannten Lasersystem einem Lasermedium mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas, einer auf das Lasermedium einwirkenden Pumplichtquelle und einem optischen Resonator. Um ein preiswertes Lasersystem mit einem in einem breiten Wellenlängenbereich durchstimmbaren und leicht verformbaren Lasermaterial auf Basis von Quarzglas bereitzustellen, das zur Emission neuer Laserfrequenzen bis in den UV-Bereich geeignet ist und das außerdem Potenzial zur Anwendung in einem Kurzpulslasersystem hat, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass das Wirtsmaterial synthetisch erzeugtes Quarzglas ist, das eine Konzentration an Sauerstoffmangeldefekten von mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als $5 \times 10^{16} \text{ Molekülen/cm}^3$ aufweist.

Lasersystem, umfassend ein Lasermedium mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Lasersystem, umfassend ein Lasermedium mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas, eine auf das Lasermedium einwirkende Pumplichtquelle und einen optischen Resonator.

Weiterhin betrifft die Erfindung eine neue Verwendung von synthetisch erzeugtem Quarzglas, das Sauerstoffmangeldefekte aufweist.

Stand der Technik

Festkörperlaser liegen in der Regel als Stab, Faser oder Scheibe vor. Ist das aktive Lasermedium innerhalb eines optischen Resonators angeordnet, wird das erzeugte Laserlicht verstärkt und als Laserstrahl emittiert. Zum optischen Pumpen werden Bogenlampen, Blitzlichtlampen, Halbleiterlaser oder Excimerlaser verwendet.

Verbreitet werden Festkörperlaser mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas als Faserlaser oder Faserverstärker in der optischen Nachrichtentechnik, in der Medizintechnik und für die Materialbearbeitung eingesetzt. Das laseraktive Quarzglas enthält hierbei Dotierstoffe, die das eigentliche aktive Medium darstellen und bei denen es sich in der Regel um Seltenerd-Kationen (Lanthaniden, insbesondere um Neodym, Erbium, Holmium, Thulium und Ytterbium), aber auch um Kationen der sogenannten Übergangsmetalle handelt. Ein derartiger Faserlaser ist beispielsweise aus der DE 10 2005 042 073 A1 bekannt.

Für einige Anwendungen – wie bei der Frequenzmessung zur Bereitstellung von Zeit- oder Frequenznormalen oder zur Vermessung atomarer elektronischer Energieübergänge im Bereich der Spektroskopie - werden ultrakurze Laserpulse mit Pulsdauern im ein oder zweistelligen fs-Bereich benötigt. Die Erzeugung derartig kurzer Laserpulse basiert auf einer sogenannten Modensynchronisation im Re-

sonator. Bei genügend großer Bandbreite des Laserübergangs können sehr viele Eigenschwingungen mit verschiedenen Frequenzen im Lasermaterial angeregt werden. Wird zwischen den Eigenschwingungen durch Modensynchronisation eine feste Phasenbeziehung eingestellt, kommt es zur Abstrahlung kurzer Lichtpuls-
5 se mit einer Pulsdauer Δt , die in erster Näherung umgekehrt proportional zur Bandbreite Δf (Frequenzabstand [s^{-1}]) des Laserübergangs ist, also gilt:

$$\Delta t = 1 / \Delta f \quad (1).$$

Herkömmliche Festkörperlaser mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas zeigen jedoch eine relativ kurze Verstärkungsbandbreite, so dass mit diesen Lasersyste-
10 men Pulsdauern im niedrigen fs-Bereich kaum erreichbar sind. In der oben zitierten DE 10 2005 042 073 A1 wird durch externe Komprimierung eines Laserpulses eine Pulsdauer von 210 fs erzielt.

Neben Quarzglas als Wirtsmaterial sind aus der US 4,847,843 A auch Lasermaterialien aus Schwermetallfluoridgläsern bekannt geworden. Diese Gläser enthalten
15 Alkalifluoride, die als Ursache von Farbzentren betrachtet werden. Fluoridgläser sind Mehrkomponentengläser, die nicht über die Gasphase herstellbar sind. Sie neigen zu Kristallisation und sind daher nur mit hohem Aufwand in kleinen Volumina herstellbar.

Im Aufsatz „Titan-Saphir-Laser“ von Helmut Frowein, veröffentlicht in Optik & Photonik Nr. 1 (März 2007); S. 48-53 wird erläutert, dass Titan-Saphir-Laser als Kurz-
20 pulslaser besonders geeignet sind. Die optische Anregung des Ti^{3+} -Ions im Saphir-Kristallgitter zeigt eine breite Absorptionsbande im Bereich von 490 bis 600 nm und resultiert in einer breiten durchstimmbaren Verstärkungsbandbreite zwischen 670 bis 1070 nm. Aus der entsprechenden Differenz der Wellenlängen-
25 frequenzen von 200 THz ergibt sich anhand obiger Gleichung (1) beim Ti-Saphir-Laser eine Pulsdauer von etwa 5 fs.

Wegen der kristallinen Struktur des Saphir-Wirtsmaterials unterliegt der Titan-Saphir-Laser Beschränkungen hinsichtlich seiner geometrischen Formgestaltung. Er emittiert vom VIS- bis zum IR-Wellenlängenbereich und er ist vergleichsweise
30 teuer.

Nachteile bezüglich Formgestaltung und Verarbeitbarkeit haben auch andere kristalline laseraktive Materialien, wie etwa die aus der US 4,604,225 A und der US 4,963,755 A bekannten. Als laseraktives Wirtsmaterial wird hier kristallines Oxid in Form von MgO, CaO, Al₂O₃ und SrO vorgeschlagen. Die Laseraktivität beruht auf
5 Leerstellen im Kristallgitter, die durch Sauerstoffmangeldefekte erzeugt werden. Deren Konzentration liegt bei mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Das kristalline Material soll darüber hinaus möglichst wenig Wasserstoff ($< 10^{12} \text{ Protonen/cm}^3$) enthalten.

Technische Aufgabenstellung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein preiswertes Lasersystem mit einem
10 in einem breiten Wellenlängenbereich durchstimmbaren und leicht verformbaren Lasermaterial auf Basis von Quarzglas bereitzustellen, das zur Emission neuer Laserfrequenzen bis in den UV-Bereich geeignet ist und das außerdem Potenzial zur Anwendung in einem Kurzpulslasersystem hat.

Ferner soll mit der Erfindung eine neue Verwendung eines synthetischen Quarz-
15 glases mit Sauerstoffmangeldefekten angegeben werden.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

Hinsichtlich des Lasersystems wird diese Aufgabe ausgehend von einem Lasersystem der eingangs genannten Gattung erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Wirtsmaterial synthetisch erzeugtes Quarzglas ist, das eine Konzentration an
20 Sauerstoffmangeldefekten von mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als $5 \times 10^{16} \text{ Molekülen/cm}^3$ aufweist.

Die Netzwerkstruktur von Quarzglas kann eine Vielzahl von Defekten aufweisen. Eine Gruppe solcher Defekte sind Sauerstoffmangeldefekte, bei denen Sauerstoffstellen des Netzwerks unbesetzt oder von anderen Atomen besetzt sind und
25 die elektromagnetische Strahlung absorbieren können. Bekannte Beispiele sind:

- ein dreifach koordiniertes Siliciumatom mit einem paramagnetischem Elektron (E'-Zentrum) mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlängen von

210 nm, wobei an sich den nicht abgesättigten Bindungen der amorphen Struktur ein oder zwei Elektronen angebonden haben können, und

- direkte -Si-Si- Bindungen (ODC-Zentrum) mit Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 163 nm und 243 nm.

5 Das laseraktive Quarzglas des erfindungsgemäßen Lasersystems hat einen unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und zeigt infolgedessen die beiden oben spezifizierten Sauerstoffmangeldefekte in einer Konzentration von insgesamt mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, vorzugsweise insgesamt mindestens $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die Konzentration dieser Sauerstoffmangeldefekte in Quarzglas wird spektroskopisch an-
10 hand der Absorption des E'-Zentrums bei 210 nm beziehungsweise des ODC-Zentrums bei 245 nm ermittelt. Die Mindestkonzentration der beiden genannten Sauerstoffmangeldefekte dient als Maß für den Grad der Unterstöchiometrie des Quarzglases insgesamt. Es ist davon auszugehen, dass das weitab seiner stöchiometrischen Zusammensetzung vorliegende Quarzglas außer den beiden Spezifi-
15 zierten weitere Sauerstoffmangeldefekte aufweist, die anhand ihrer spezifischen Photolumineszenz feststellbar sind, ohne dass sie im Einzelnen einer bestimmten Defektart zuzuordnen sind.

Sauerstoffmangeldefekte in synthetischem Quarzglas werden üblicherweise als nachteilige und möglichst zu vermeidende strukturelle Fehlstellen angesehen, die
20 die optischen Eigenschaften beeinträchtigen können, insbesondere die Beständigkeit gegenüber energiereicher Excimerlaserstrahlung. Daher findet sich in der Fachliteratur eine Vielzahl von Untersuchungen zu Entstehung, Eigenschaften und Struktur dieser Fehlstellen. So wird die Lumineszenz mehrerer bekannter Sauerstoffmangeldefekte in Quarzglas beispielsweise im Paper von A.N. Trukhin, H.-J.
25 Fitting. "Investigation of optical and radiation properties of oxygen deficient silica glasses"; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 248, S. 49-64, 1999 sowie im Fachartikel von Linards Skuja; "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous Silicon dioxide"; Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 239, S. 16-48, 1998 untersucht. Es werden Modelle aufgestellt und Daten angegeben, wie
30 etwa die Lebensdauer der Anregungszustände. Außerdem wird die defektausheilende Wirkung von Wasserstoff beschrieben, wonach Behandlung in Wasserstoff

die Komplexität der sauerstoffmangelbasierten Defekte vergrößert und deren Fähigkeit zur Lumineszenz vermindert.

Bei der vorliegenden Erfindung werden derartige Sauerstoffmangeldefekte in synthetischem Quarzglas als „intrinsische Farbzentren“ gezielt in großer Menge erzeugt, um bei Anregung mit optischer Strahlung geeignete Energieübergänge zum Lasen bereitzustellen. Im Hinblick auf eine möglichst kurze Pulsdauer der Laserstrahlung ist dabei besonders wichtig, dass bei einigen Energieübergängen das zur Verstärkung geeignete Frequenzintervall nicht auf wenige Wellenlängen beschränkt ist, sondern einen großen Wellenlängenbereich umfasst. Einzelne geeignete Übergänge werden im Folgenden noch näher erläutert.

Die Sauerstoffmangeldefekte können in das synthetische Quarzglas durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung in reduzierend wirkender Atmosphäre eingebracht werden. Dabei kommt es jedoch zu einem Gradienten der Defektzentren-Verteilung über das Volumen des Quarzglases. Am einfachsten gelingt eine Defektzentren-Erzeugung in hoher Konzentration und gleichzeitig homogener Verteilung unmittelbar bei der Herstellung des synthetischen Quarzglases.

Zur Herstellung von synthetischem Quarzglas wird ein siliciumhaltiges Einsatzmaterial durch Hydrolyse oder Oxidation in einer Reaktionszone zu SiO_2 -Partikeln umgesetzt und diese auf einem Träger abgeschieden. Als Beispiele seien das sogenannte OVD-Verfahren (outside vapour phase deposition), das VAD-Verfahren (vapour phase axial deposition) oder das POD-Verfahren (plasma outside deposition) genannt.

Bei hinreichend hoher Temperatur im Bereich der Trägeroberfläche kommt es zu einem unmittelbaren Verglasen der SiO_2 -Partikel, was auch als „Direktverglasen“ bekannt ist. Im Unterschied dazu ist beim so genannten „Sootverfahren“ die Temperatur beim Abscheiden der SiO_2 -Partikel so niedrig, dass eine poröse SiO_2 -Sootschicht erhalten wird, die in einem separaten Verfahrensschritt zu transparentem Quarzglas gesintert wird. Sowohl das Direktverglasen als auch das Sootverfahren führen letztlich zu einem dichten, transparenten, hochreinen, synthetischen Quarzglas.

Beide Methoden sind für die Erzeugung von Sauerstoffmangeldefekten geeignet, indem während des Abscheideprozesses reduzierend wirkende Bedingungen eingestellt werden. Eine Bedingung „wirkt reduzierend“ in diesem Sinne, wenn bei der Bildung der SiO₂-Partikel in der Reaktionszone und ihrer Abscheidung,

- 5 (1) entweder ein unterstöchiometrischer Sauerstoff-Anteil bereitgestellt wird, so dass das vollständige Verbrennen der Siliciumverbindung in der Reaktionszone bereits aus stöchiometrischen Gründen ausgeschlossen ist,
- (2) oder die Verweildauer der Siliciumverbindung in der Reaktionszone kürzer
10 eingestellt wird als zum vollständigen Umsetzen des Einsatzmaterials erforderlich.

Ersteres geschieht durch Führung des Abscheideprozesses mit so geringer Sauerstoffzufuhr, dass bei den gegebenen Reaktionsbedingungen bereits aus stöchiometrischen Gründen das vollständige Verbrennen der Siliciumverbindung in der Reaktionszone ausgeschlossen ist.

- 15 Letzteres geschieht beispielsweise dadurch, dass das Einsatzmaterial in der Reaktionszone vor dem Sauerstoff abgeschirmt wird, wie etwa durch Vorsehen eines Trenngasstroms aus Inertgas zwischen dem Strom aus Einsatzmaterial und einem Sauerstoffstrom oder durch Einstellen einer zu kurzen Reaktionszone und/oder durch Erzeugen einer zu hohen Strömungsgeschwindigkeit des Einsatzmaterials
20 in der Reaktionszone.

In jedem Fall wird ein in Bezug auf den Sauerstoffgehalt unterstöchiometrisches, synthetisches Quarzglas erhalten. Maßnahmen zur Einstellung der gewünschten Sauerstoffmangeldefekte infolge reduzierender Bedingungen beim Abscheideprozess sind anhand weniger Versuche auf ihre Eignung hin überprüfbar.

- 25 Das Sootverfahren bietet zur Erzeugung homogen verteilter Sauerstoffmangeldefekte außerdem die Möglichkeit einer Nachbehandlung des Sootkörpers in reduzierend wirkender Atmosphäre. Eine Atmosphäre „wirkt reduzierend“ in diesem Sinne, wenn eine Substanz vorhanden ist, die gegenüber Silicium oder SiO₂ als Elektronendonator wirkt, wie beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe.

Außer einem hohen Anteil an Sauerstoffmangeldefekten zeichnet sich das laseraktive Quarzglas gemäß der Erfindung durch einen geringen Wasserstoffgehalt von weniger als 5×10^{16} Molekülen/cm³, bevorzugt von weniger als 5×10^{15} Molekülen/cm³ aus.

- 5 Wasserstoff ist geeignet, die vorhandenen Sauerstoffmangeldefekte abzusättigen. Er vermindert oder verhindert so deren Photolumineszenz und beeinträchtigt damit auch die Effektivität des mit dem Sauerstoffmangeldefekt verbundenen Energieübergangs.

10 Quarzglas als Wirtsmaterial des erfindungsgemäßen Lasersystems kann einfach verarbeitet werden. Es ist über Gasphasenabscheidung in hoher Reinheit herstellbar und es ist insbesondere leicht und ohne Gefahr eine Kristallisation verformbar, beispielsweise zu einer Faser zum Einsatz in einem Faserlaser.

15 Im Idealfall besteht das synthetische Quarzglas ausschließlich aus Silicium und aus Sauerstoff und enthält keinerlei Fremdsubstanzen. In der Praxis sind Fremdsubstanzen jedoch unvermeidlich. Fremdsubstanzen im synthetischen Quarzglas können die lasenden Energieübergänge beeinflussen oder die Pumpstrahlung oder die emittierte Strahlung absorbieren.

20 Kohlenstoff, der sich beispielsweise durch Einsatz von organischem siliciumhaltigen Einsatzmaterial infolge reduzierender Bedingungen beim Abscheideprozess oder bei einer reduzierenden Nachbehandlung eines SiO₂-Sootkörpers bilden kann, hat diese schädliche Wirkung nicht – ebensowenig wie Stickstoff, so dass diese Substanzen nicht unter „Fremdsubstanz“ im obigen Sinne subsumiert werden.

25 Im Hinblick hierauf hat es sich bewährt, wenn das Quarzglas Fremdsubstanzen – mit Ausnahme von Kohlenstoff und Stickstoff – in einer Konzentration von insgesamt weniger als 30 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-ppm enthält

In ähnlicher Weise wie Wasserstoff sind auch Hydroxylgruppen geeignet, Sauerstoffmangeldefekte abzusättigen. Sie können daher den lasenden Energieübergang verändern oder sogar verhindern. Daher weist das Quarzglas des

Wirtsmaterials vorzugsweise einen Hydroxylgruppengehalt von weniger als 30 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-ppm auf.

Da auch Halogene diese Wirkung haben, sollte auch deren Konzentration im Quarzglas des Wirtsmaterials so gering wie möglich sein. Im Hinblick hierauf ist
5 der Gehalt an Halogenen im Quarzglas vorzugsweise geringer als 30 Gew.-ppm, besonders bevorzugt geringer als 3 Gew.-ppm und im Idealfall gleich Null.

Metallische Fremdsubstanzen sind insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie die inneren Übergangsmetalle des Periodensystems und die Lanthanoiden. Dazu gehören auch die oben genannten laseraktiven Dotierstoffe in Quarzglas für
10 herkömmliche Faserlaser und Faserverstärker. In Quarzglas liegen diese Substanzen typischerweise in ionischer Form vor. Insbesondere bei unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt kann es aber auch zu reduzierten, metallischen Verunreinigungen kommen. Unabhängig davon können metallische Fremdsubstanzen ausgeprägte Absorptionen erzeugen, welche die Pump- oder Emissionsstrahlung
15 vermindern oder die Energieübergänge der Eigendefekte beeinträchtigen. Der Gehalt metallischer Fremdsubstanzen im Quarzglas des Wirtsmaterials liegt beträgt daher vorzugsweise insgesamt weniger als 1 Gew.-ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 Gew.-ppb.

Es hat sich bewährt, wenn die Pumplichtquelle Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 nm bis 320 nm emittiert.
20

Geeignete Pumplichtquellen sind beispielsweise Excimerstrahler wie ArF- (193 nm); KrCl- (222 nm) und KrF-Excimerstrahler (248 nm), wobei in Klammern die Haupt-Emissionswellenlänge genannt ist.

Geordnet nach Wellenlänge der Laserstrahlung werden im Folgenden attraktive
25 laseraktive Übergänge im sauerstoffdefektbehafteten Quarzglas anhand des Wellenlängenbereichs ihrer Anregungsstrahlung und der Bandbreite der dabei erzielbaren Strahlungsemission charakterisiert:

1. Die Pumplichtquelle emittiert Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 bis 230 nm, wobei der Resonator auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 310 bis 400 nm abgestimmt ist.
30

2. Die Pumplichtquelle emittiert Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 bis 230 nm, wobei der Resonator auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 400 bis 600nm abgestimmt ist.
 3. Die Pumplichtquelle emittiert Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 230 bis 260 nm, wobei der Resonator auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 420 bis 520 nm abgestimmt ist.
 4. Die Pumplichtquelle emittiert Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 290 bis 310 nm, wobei der Resonator auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 480 bis 520 nm abgestimmt ist.
- 10 Hinsichtlich der Verwendung des mit Sauerstoffmangeldefekten behafteten Quarzglas wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dieses als aktives Lasermedium einzusetzen, mit der Maßgabe, dass das Quarzglas eine Konzentration an Sauerstoffmangeldefekten von mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als $5 \times 10^{16} \text{ Molekülen/cm}^3$ aufweist.
- 15 Bekannte Sauerstoffmangeldefekte in Quarzglas sind das E'-Zentrum mit einem nur dreifach koordinierten Siliciumatom und einem paramagnetischen Elektron mit einem Absorptionsmaximum bei einer Wellenlängen von 210 nm, und das ODC-Zentrum mit einer direkten -Si-Si- Bindung mit Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von 163 nm und 243 nm. Die Konzentration dieser beiden Sauerstoffmangeldefekte in dem Quarzglas beträgt insgesamt mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, vorzugsweise mindestens $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Davon unabhängig können weitere Sauerstoffdefektzentren vorhanden sein, bei denen Sauerstoffstellen des Netzwerks unbesetzt oder von anderen Atomen besetzt sind und die elektromagnetische Strahlung absorbieren können.
- 25 Derartige Sauerstoffmangeldefekte in synthetischem Quarzglas bilden „intrinsische Farbzentren“, die bei Anregung mit optischer Strahlung Energieübergänge zum Lasen bereitstellen. Um diese Wirkung nicht durch Absättigung mit Wasserstoff zu beeinträchtigt werden, weist das Quarzglas eine Wasserstoffkonzentration von weniger als $5 \times 10^{16} \text{ Molekülen/cm}^3$, vorzugsweise von weniger als 5×10^{15}
- 30 Molekülen/cm³, auf.

Möglichkeiten zur Herstellung des defektbehafteten Quarzglas, bevorzugte Ausführungsformen in Bezug auf Fremdstoffen und geeignete Energieübergänge sind weiter oben anhand des erfindungsgemäßen Lasersystem bereits erläutert und gelten gleichermaßen für die erfindungsgemäße Verwendung.

- 5 Bei einer besonders bevorzugten Art der Verwendung ist das aktive Lasermedium in Form einer Laserfaser ausgebildet.

Die Laserfaser hat einen Kern aus dem laseraktiven Quarzglas, der in der Regel von einem oder mehreren Mantelglasschichten aus undotiertem oder aus dotiertem Quarzglas umhüllt ist.

- 10 Abgesehen von den bereits erwähnten einfachen Herstellbarkeit und der Flexibilität der Laserfaser liegt ein besonderer Vorteil auch darin, dass das laseraktive Quarzglas in der Faser lang gestreckt mit großer Oberfläche vorliegt und daher leicht zu kühlen ist. Die Kühlbarkeit des lasenden Quarzglas ist insbesondere auch wegen dessen geringer Wärmeleitfähigkeit notwendig.

15 Ausführungsbeispiel

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Patentzeichnung näher erläutert. Es zeigt im Einzelnen:

- 20 **Figur 1** ein zweidimensionales Emissions-Anregungsspektrum von Quarzglas mit Sauerstoffmangeldefekten bei Anregungswellenlängen im Bereich von 220 bis 360 nm und Emissionswellenlängen im Bereich von 240 bis 400 nm,

- 25 **Figur 2** ein zweidimensionales Emissions-Anregungsspektrum von Quarzglas mit Sauerstoffmangeldefekten bei Anregungswellenlängen im Bereich von 200 bis 380 nm und Emissionswellenlängen im Bereich von 310 bis 400 nm,

- Figur 3** ein zweidimensionales Emissions-Anregungsspektrum von Quarzglas mit Sauerstoffmangeldefekten bei Anregungswellenlängen im

Bereich von 200 bis 500 nm und Emissionswellenlängen im Bereich von 400 bis 600 nm, und

Figur 4 in schematischer Darstellung eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lasersystems unter Einsatz eines Faserlasers mit einem Faserkern aus Quarzglas, das intrinsische Farbzentren enthält.

Quarzglas-Herstellung

Die Herstellung des mit Sauerstoffmangeldefekten behafteten Quarzglases erfolgt nach der in der EP 1 580 170 A1 beschriebenen Methode. Dabei wird zunächst durch Flammenhydrolyse von SiCl_4 in üblicher Weise ein poröser SiO_2 -Sootkörper mit einem Außendurchmesser von 100 mm und einem Gewicht von 1 kg hergestellt. Dieser wird in einen Behandlungs-ofen eingebracht, der Ofenraum evakuiert und auf eine Temperatur von 500 °C aufgeheizt. Nach einer Haltedauer von 60 min wird Hexamethyldisilazan mit Stickstoff als Trägergas mit einer Rate von 1 mol/h in den Ofenraum eingeleitet und der Sootkörper 3 Stunden lang in dieser Atmosphäre behandelt.

Anschließend wird der so behandelte Sootkörper in einen Vakuumofen eingebracht und darin unter Vakuum (0,001 mmHg) zunächst auf 800 °C und nach einer Stunde auf eine Temperatur von 1600 °C aufgeheizt und zu Quarzglas gesintert. Im Verlauf der Temperaturbehandlung entweicht ein großer Teil des vorher herstellungsbedingt in den SiO_2 -Sootkörper eingebrachten Wasserstoffs.

Es wird ein transparentes, synthetisches Quarzglas hoher Reinheit erhalten, das einen Hydroxylgruppengehalt unterhalb von 1 Gew.-ppm, einen Chlorgehalt von weniger als 30 Gew.-ppm, einen Kohlenstoffgehalt von 100 Gew.-ppm, einen Stickstoffgehalt von 80 Gew.-ppm und einen Wasserstoffgehalt von weniger als 5×10^{16} Molekülen/cm³ aufweist. Die Konzentration an Li beträgt weniger als 2 Gew.-ppb und die kontinuierliche folgender metallischer Verunreinigungen beträgt jeweils weniger als 5 Gew.-ppb: Na, K, Mg, Al, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, W, V, Zn. Die Gesamtkonzentration metallischer Verunreinigungen liegt bei weniger als 100 Gew.-ppb.

Die EP 1 580 170 A1 zielt auf die Einstellung einer möglichst hohen Viskosität des Quarzglas ab. Der geringe Hydroxylgruppengehalt des resultierenden Quarzglas trägt zu diesem Ziel bei.

Die darin vorgeschlagene Nachbehandlung des porösen SiO₂-Sootkörpers in reduzierend wirkender Atmosphäre – infolge der Einwirkung der organischen, siliziumhaltigen Verbindung Hexamethyldisilazan – führt jedoch auch zu einer großen Anzahl unterschiedlicher Sauerstoffmangeldefekte im synthetischen Quarzglas. Dies zeigt sich auch darin, dass das so behandelte Quarzglas bei einer Wellenlänge von etwa 245 nm eine hohe Absorption aufweist.

Die Konzentration der bei dieser Wellenlänge absorbierenden ODC-Zentren wird spektroskopisch ermittelt und beträgt mehr als $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Ermittlung lumineszierender Energieübergänge

Eine Probe des synthetischen, Sauerstoffmangeldefekte enthaltenden Quarzglas wird in einem Kryostaten temperiert. Die Probe wird mittels Deuteriumlampe mit kontinuierlichem Emissionsspektrum optisch angeregt. Die Anregungswellenlänge wird mittels Monochromator in 5nm-Schritten verändert und der anregende Lichtstrahl wird auf die Probe fokussiert. Die Lumineszenz der Probe wird in einem Monochromator spektral zerlegt und die Bestandteile von zwei Detektoren gemessen und die Messwerte über einen Verstärker einem Rechner zur Auswertung zugeführt.

Die Figuren 1 bis 3 zeigen die so erhaltenen Photolumineszenzspektren in Form zweidimensionaler PL/PLE-Diagramme. Hierbei ist die Anregungswellenlänge λ_A (in nm) gegen die Emissionswellenlänge λ_E (in nm) der gemessenen Photolumineszenz aufgetragen. Punkte gleicher Emissions-Intensitäten sind dabei durch Iso-Linien miteinander verbunden.

Figur 1 zeigt eine ausgeprägte Photolumineszenz im Anregungsfeld zwischen 230 nm und etwa 270 nm. Die dabei emittierte Strahlung erstreckt sich über den Wellenlängenbereich von etwa 260 nm bis über 300 nm. Dies entspricht einer Bandbreite der Photonenenergie von mehr als 0,64 eV, was die Eignung dieses Übergangs Ü1 für einen Kurzpuls laser nahelegt. Für die Lebensdauer der betref-

fenden Photolumineszenz wurden 5×10^{-9} s ermittelt. Die Dichte der Iso-Linien zeigt die hohe Intensität der Photolumineszenz beim Übergang Ü1, der einem ODC-Zentrum zugeordnet werden kann, wobei aber auch eine Überlagerung mehrerer Übergänge in Betracht kommt. Die kurze Lebensdauer der Photolumineszenz erschwert jedoch das Erreichen einer Besetzungsinversion, so dass der Übergang Ü1 für eine Laseremission eher nicht geeignet ist.

Die hohe Intensität des Übergangs Ü1 beziehungsweise der Übergänge innerhalb dieses Messfeldes ist so dominant, dass eine weitere Photolumineszenz im selben Messfenster untergeht und in Fig. 1 daher nicht auftaucht. Der betreffende Übergang Ü2 ist in **Figur 2** dargestellt und zeigt sich als besonders breitbandige Emission im Wellenlängenbereich von 310 bis 400 nm bei einer Anregungsstrahlung im Wellenlängenbereich von 190 bis 230 nm. Dies entspricht einer Bandbreite der Photonenenergie von mehr als 0,65 eV, was den Übergang Ü2 in Verbindung mit der Lebensdauer von 10 μ s der Photolumineszenz als für einen Kurzpulslaser geeignet erscheinen lässt.

Figur 3 zeigt mehrere Photolumineszenzbereiche bei Anregungswellenlängen zwischen 200 und 300 nm. Besonders interessant ist dabei ein Übergang Ü3 beziehungsweise eine Überlagerung mehrerer Übergänge bei einer Emissionswellenlänge im Bereich von 400 bis 600 nm, der sich bei Anregungswellenlängen im Bereich von 190 bis 230 nm ergibt. Auch hier deutet die hohe Dichte der Iso-Linien auf die hohe Intensität der Lumineszenz, die hier auf ein E'-Zentrum des Quarzglases zurückgeführt wird.

Das Messfeld von Figur 3 zeigt einen weiteren ausgeprägten Übergang Ü4 bei einer Anregungsstrahlung im Bereich von 230 bis 260 nm und einer Emissionswellenlänge im Bereich von 420 bis 520 nm. Diese Lumineszenz kann ebenfalls einem Sauerstoffmangeldefekt in Form eines ODC-Zentrums zugeordnet werden. Sie klingt mit einer Dauer von etwa 10^{-3} s ab; die Bandbreite der Photonenenergie (von 430 nm bis 500 nm) erstreckt sich über etwa 0,4 eV.

Bei einem weiteren, jedoch relativ schwachen Übergang Ü5 im Messfeld von Figur 3, emittiert die Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 290 bis

310 nm, wobei sich eine Photolumineszenz im Wellenlängenbereich von 480 bis 520 nm ergibt. Als dessen mittlere Lebensdauer wurden etwa 1,5s ermittelt.

Die ungefähren Lagen der Intensitätsmaxima der oben anhand der Figuren 1 bis 3 erläuterten Übergänge Ü1 bis Ü5 sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

5

Tabelle 1

Übergang	λ_A [nm]	λ_E [nm]
Ü1	260	275
Ü2	210	365
Ü3	210	480
Ü4	260	450
Ü5	290	500

Herstellung eines Faserlasers

Ein Stab des mit Sauerstoffmangeldefekten behafteten Quarzglas wird in einem POD-Prozess (Plasma Outside Deposition) mit einem Mantelglas aus fluordotiertem Quarzglas beschichtet. Die so erhaltene Vorform wird zu einer optischen Multimodefaser mit einem Kern aus dem mit Sauerstoffmangeldefekten behafteten Quarzglas und einem Mantel aus fluordotiertem Quarzglas gezogen. Die Faser wird zur Herstellung eines Faserlasers verwendet, wie er im Folgenden anhand Figur 4 beschrieben wird.

Figur 4 zeigt schematisch den Aufbau des Faserlasers 1. Dieser umfasst die aktive Faser 2, einen Excimerlaser 3 der als Pumplichtquelle 2 dient und dessen Strahlung über eine Optik 4 als Pumplicht stirnseitig in den Kern der aktiven Faser 2 eingekoppelt wird. Das Pumplicht wird durch einen ersten Resonatorspiegel 5, der auf der Einkopplfläche der Faser 2 angeordnet ist, eingekoppelt. Die verstärkte Strahlung 7 tritt aus dem Auskoppelende der aktiven Faser 2 aus und wird mittels einer Linse 8 auf einen zweiten Resonatorspiegel 9 fokussiert. Je nach Position der Linse 8 oder des zweiten Resonatorspiegels 9 ergibt sich der Fokus nur für eine bestimmte Wellenlänge auf dem Resonatorspiegel 9. Dadurch, dass der Resonatorraum nur für diejenige Strahlung stabil ist, deren Wellenlänge einen

Fokus exakt auf dem Resonatorspiegel 9 abbildet, ergibt sich eine Wellenlängenselektion. Nur die fokussierte Wellenlänge wird verstärkt und als Laserstrahlung 10 durch den zweiten Resonatorspiegel 9 ausgekoppelt.

Zur Abstimmung der Laserwellenlänge werden die Linse 8, das Auskoppelende 5 der aktiven Faser 2 und/oder der zweite Resonatorspiegel 9 axial zueinander entlang der optischen Achse 11 verschoben. Unter Einsatz verschiedener Excimerstrahler (3) als Pumplichtquelle mit zur jeweiligen Anregungswellenlänge passenden Emissionswellenlänge werden in der aktiven Faser 2 die oben erläuterten Photolumineszenz-Übergänge Ü2 bis Ü5 angeregt. Bei ausreichend hoher Energiezufuhr wird eine Besetzungsinversion erzeugt und der betreffende Übergang 10 (Ü2 bis Ü5) auf diese Weise zum Lasen gebracht.

Patentansprüche

1. Lasersystem, umfassend ein Lasermedium mit einem Wirtsmaterial aus Quarzglas (2), eine auf das Lasermedium (2) einwirkende Pumplichtquelle (3) und einen optischen Resonator (5, 9), dadurch gekennzeichnet, dass
5 das Wirtsmaterial synthetisch erzeugtes Quarzglas ist, das eine Konzentration an Sauerstoffmangeldefekten von mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als 5×10^{16} Molekülen/ cm^3 aufweist.
2. Lasersystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas (2) eine Konzentration an Sauerstoffmangeldefekten von mindestens
10 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als 5×10^{15} Molekülen/ cm^3 aufweist.
3. Lasersystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas (2) Fremdsubstanzen – mit Ausnahme von Kohlenstoff und Stickstoff – in einer Konzentration von insgesamt weniger als 30 Gew.-ppm,
15 vorzugsweise weniger als 3 Gew.-ppm enthält.
4. Lasersystem nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas (2) einen Hydroxylgruppengehalt von weniger als 30 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-ppm aufweist.
5. Lasersystem nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das
20 Quarzglas (2) einen Halogengehalt von weniger als 30 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 3 Gew.-ppm aufweist.
6. Lasersystem nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Quarzglas (2) einen Gehalt an metallischen Fremdsubstanzen von insgesamt weniger als 1 Gew.-ppm, vorzugsweise weniger als 100
25 Gew.-ppb enthält.
7. Lasersystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle (3) Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 nm bis 320 nm emittiert.

8. Lasersystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle (3) Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 230 bis 270 nm emittiert und dass der Resonator (5, 9) auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 260 bis 310 nm abgestimmt ist.
- 5
9. Lasersystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle (3) Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 bis 230 nm emittiert und dass der Resonator (5, 9) auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 310 bis 400 nm abgestimmt ist.
- 10
10. Lasersystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 190 bis 230 nm emittiert und dass der Resonator (5, 9) auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 400 bis 600nm abgestimmt ist.
- 15
11. Lasersystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle (3) Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 230 bis 260 nm emittiert und dass der Resonator (5, 9) auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 420 bis 520 nm abgestimmt ist.
- 20
12. Lasersystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle (3) Anregungsstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 290 bis 310 nm emittiert und dass der Resonator (5, 9) auf eine Emissionswellenlänge des Lasermediums im Bereich von 480 bis 520 nm abgestimmt ist.
- 25
13. Verwendung von synthetisch erzeugtem Quarzglas, das eine Konzentration an Sauerstoffmangeldefekten von mindestens $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Wasserstoffkonzentration von weniger als $5 \times 10^{16} \text{ Molekülen/cm}^3$ aufweist als aktives Lasermedium.
- 30
14. Verwendung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das aktive Lasermedium in Form einer Laserfaser ausgebildet ist.

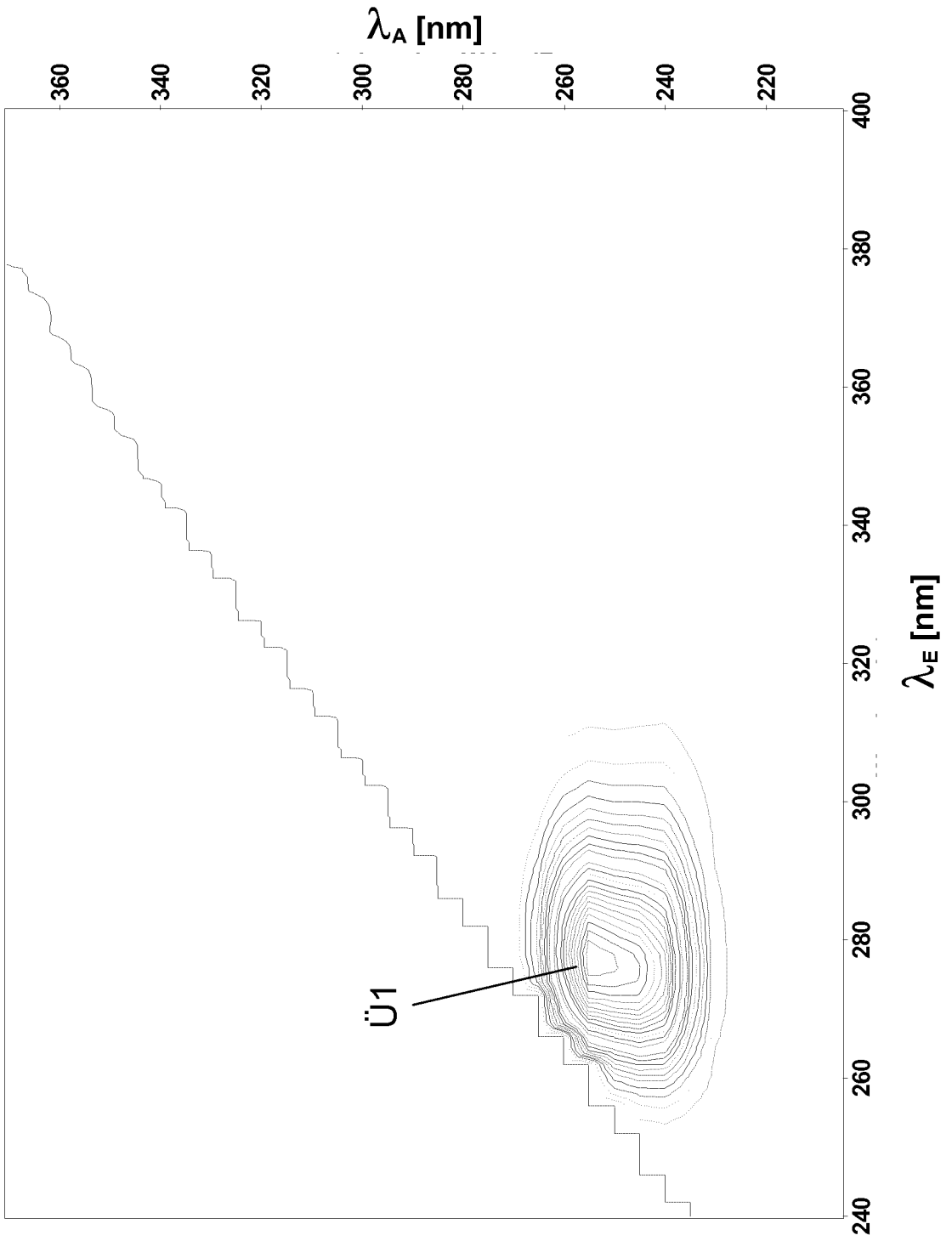


Fig. 1

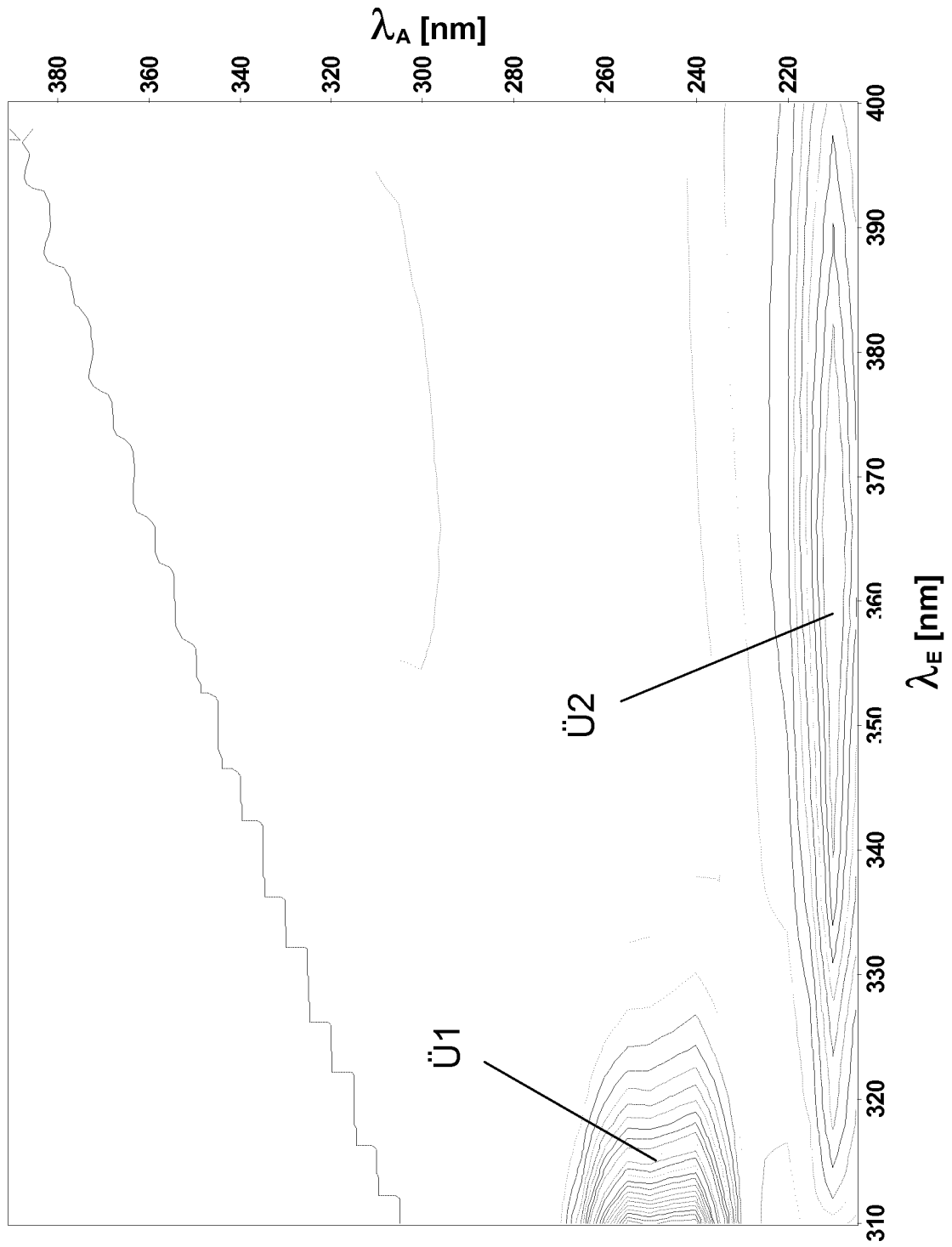


Fig. 2

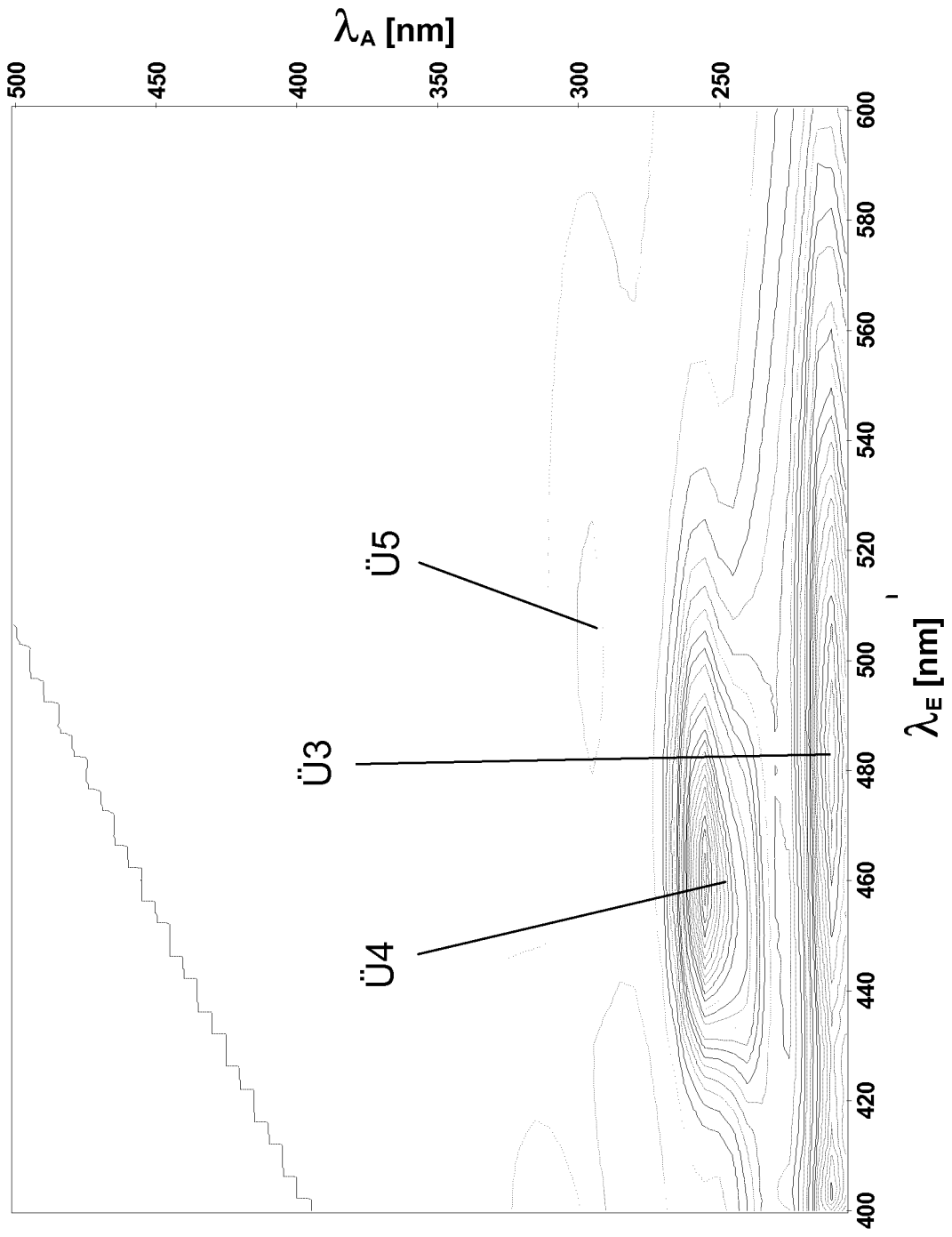


Fig. 3

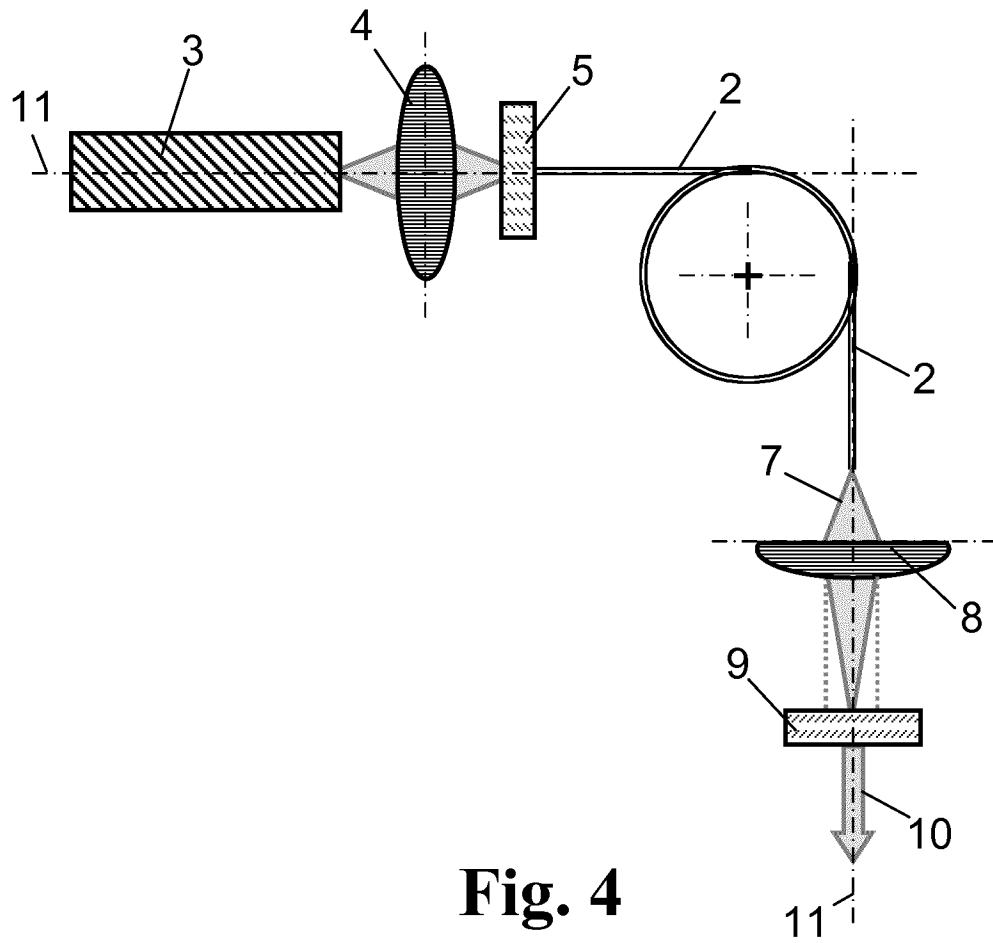


Fig. 4