



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 114

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 30 B 29/20

(21) PV 1547 - 88.P

(22) Přihlášeno 10 03 88

(40) Zveřejněno 12 07 89

(45) Vydáno 02 07 90

(75)

Autor vynálezu

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

(54)

Způsob přípravy laserových monokrystalů
yttrito hlinitého granátu dotovaných
ionty neodymu, případně také ceru nebo
chromu

(57) Způsob přípravy laserových monokrystalů yttritohlinitého granátu $Y_3Al_5O_{12}$, dotovaných ionty neodymu, případně také ceru nebo chromu nebo oběma těmito ionty současně na zárodku z taveniny, obsažené v molybdenovém nebo wolframovém kelímku se sníženým obsahem doprovodných iontů yterbia a samaria na koncentraci nižší než $4 \cdot 10^{-4}$ hmot.% každého iontu, vyznačený tím, že surovina, obsahující alespoň jeden z iontů VI.b skupiny v množství 10^{-4} až 10^{-2} hmot.% se podrobí tavení ve vakuu 500 až 10^{-4} Pa a nebo v ochranné atmosféře 1 až 50 % objem vodíku a 99 až 50 % objem argonu po dobu alespoň 2 až 20 hodin a z ní se potom pěstuje krystal v ochranné atmosféře uvedeného složení. Tímto způsobem připravený materiál vykazuje nižší ztráty na laserovém přechodu Nd^{3+} a výrazně nižší absorpci v oblasti 1060 nm, kde je emitováno laserové záření. To ve svém důsledku vede k dosažení vyšší energetické účinnosti laseru o 30 až 50 %. Způsob lze modifikovat zejména pro materiály, které z důvodů svého složení nelze podrobit vakuovému tavení tak, že během tavení a nebo při pěstování alespoň prvních 50 mm délky krystalu v ochranné atmosféře se nad taveninou vytvoří mezi vloženou elektrodou se záporným potenciálem oproti kelímku a hladinou taveniny elektrické pole, jehož průměrná vertikální složka má gradient 1 až 5 V/mm.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy laserových monokrystalů yttrio-hlinitého granátu /YAG/ aktivovaného ionty neodymu, případně ceru nebo oběma těmito ionty, u nichž se sníží absorpce záření v oblasti emisní linie Nd^{3+} iontu, tj. okolo 1 060 nm na 1/4 až 1/6 původní hodnoty.

Krystal YAG představuje v současné době nejdůležitější materiál pro pevnolátkové lasery.

Energetickou účinnost laserů ovlivňuje řada faktorů, z nichž na prvním místě lze uvést koeficient zesílení a ztrát v aktivním materiálu. Koeficient zisku je snižován každým mechanismem, který zhasí luminescenci neodymu a zvyšuje absorpci na jeho emisní vlnové délce. Intenzitu, respektive dobu života luminescence neodymu podstatně snižuje příměs iontů yterbia a absorpci na jeho nejdůležitějším laserovém přechodu ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ v oblasti 1050 až 1100 nm zvyšuje příměs iontů samaria.

S ohledem na chemickou příbuznost prvků vzácných zemin a yttria je čištění oxidů neodmytého a yttritého od uvedených nežádoucích příměsí velmi obtížné a v praxi je třeba počítat s tím, že výchozí suroviny pro pěstování obsahují vždy ionty Sm a Yb v takové koncentraci, která negativně ovlivní funkci laserového monokrystalu, zejména pak v kontinuálním provozu, kdy reflektivita výstupního zrcadla je vysoká a čerpací příkon relativně nízký. Koncentrace uvedených škodlivých příměsí v krystalu se dá z části omezit použitím vysoce čistých surovin Nd_2O_3 a Y_2O_3 /6N/. Tím se však silně zvyšují materiálové náklady, protože cena těchto surovin je 10 až 40x vyšší než cena surovin o čistotě 4 N. Obsah nežádoucích příměsí Sm, Yb v krystalech lze výrazně omezit až pod hranici $4 \cdot 10^{-4}$ hmot.% přípravou monokrystalů i ze surovin o nižší čistotě /4 N až 5 N/, postupem podle tohoto vynálezu tak, že uvedené monokrystalové taveniny se pěstují tažením na zárodku z taveniny, obsažené v molybdenovém nebo wolframovém kelímku, obsahující alespoň jeden z iontů VI b skupiny v množství 10^{-4} až 10^{-1} hmot.%. Tyto ionty katalyzují redukci Sm^{3+} a Yb^{3+} do dvouvalentní formy. Tavenina se před pěstováním udržuje 2-20 hod. ve vakuu 500 až 10^{-4} Pa nebo v ochranné atmosféře 1 až 50 objemových % vodíku a 49 až 50 obj.% argonu a z ní se potom pěstuje krystal v uvedené ochranné atmosféře. Tímto způsobem se vytvoří dostatečně redukční podmínky a dojde k vyčištění taveniny vytěkáním zmíněných škodlivých iontů z taveniny v jejich dvouvalentní formě. Účinnost čištění lze dále prohloubit tak, že během tavení a nebo při pěstování alespoň prvních 50 mm délky krystalu v ochranné atmosféře se nad taveninou vytvoří mezi vloženou elektrodou se záporným potenciálem oproti kelímku a hladinou taveniny elektrické pole, jehož průměrná vertikální složka má gradient 1 až 5 V/mm. Tímto způsobem se dosáhne v atmosféře u hladiny taveniny silnější redukční podmínky, což je dáno tím, že se zamezí přirozenému úniku elektronů z prostoru nad hladinou taveniny. Elektrony se tam vytvářejí ionizací atomů argonu, která při teplotách tání těchto tavenin /1900 až 2000 °C/ již ve znatelné míře nastává.

Elektrodu pro vložení záporného potenciálu lze buď umístit samostatně nad hladinu taveniny, nebo lze k tomuto účelu použít kovový držák zárodku, který v počátečním stádiu je 30 až 50 mm nad hladinou taveniny.

Aplikací uvedených postupů se docílí velmi výrazné snížení obsahu nežádoucích příměsí, což se projeví snížením absorpce záření v oblasti 1050 až 1100 nm na 1/4 až 1/6 původní hodnoty a zvýšením energetické účinnosti laseru o 30 až 50 %.

Příklad 1

V elektrické odporové peci pro pěstování vysokotajících kyslíčnickových monokrystalů, vybavené wolframovým topným systémem, stíněným soustavou molybdenových válců byla v molybdenovém kelímku roztavena surovina určená pro pěstování monokrystalu yttri-

tohlinitého granátu o složení odpovídajícím vzorci: $Y_{2,8}Nd_{0,15}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$. Po 2 hodinách tavení v ochranné atmosféře 10 obj.% H_2 90 obj.% Ar byl z taveniny tažen srovnávací monokrystal, z něhož byl zhotoven laserový výbrus $\varnothing$ 6x100 mm. Měření absorpce vykazovalo na vlnové délce 1.060 nm pik o hodnotě 3 %.

Tavenina stejného složení s dotací $5 \cdot 10^{-4}$ hmot.% molybdenu byla podrobena tavení 15 hod. ve vakuu $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Pak byla do pece napuštěna ochranná atmosféra o složení 10 obj.% H_2 90 obj.% Ar a vypěstován druhý monokrystal, z něhož byl zhotoven laserový výbrus $\varnothing$ 6x100 mm. Měření optické absorpce vykazovalo na vlnové délce 1060 nm pik o hodnotě 0,7 %, což je 23 % původní hodnoty - naměřené u srovnávacího monokrystalu. Pokles absorpce odpovídá poklesu obsahu Sm a Yb v krystalu na hodnotu cca $3 \cdot 10^{-4}$ hmot.% každého iontu. Důsledkem byl vzrůst energetické účinnosti v kontinuálně čerpaném standardním laserovém zařízení o 33 % oproti srovnávacímu krystalu.

Příklad 2

Srovnávací krystal připravený za podmínek popsaných v příkladu 1 byl využit pro srovnání s krystalem vypěstovaným za těchto podmínek:

Tavenina měla stejné složení jako u druhého krystalu v příkladě 1. Navíc byla přidána dotace $5 \cdot 10^{-3}$ hmot.% Cr_2O_3 . Tavenina byla protavována 3 hod. v ochranné atmosféře o složení 25 obj.% H_2 + 75 obj.% Ar. Molybdenový držák zárodku izolovaný od ostatních částí pece byl použit jako pomocná elektroda. Byl na něj vložen záporný potenciál 50 V oproti kladnému potenciálu vloženému na kelímek. Při nasazení byla vzdálenost držáku od taveniny 50 mm, takže vertikální elektrický gradient činil 1 V/mm. Soustavou protéká proud 30 mA. Při tažení prvních 80 mm krystalu byl automaticky zvyšován potenciální rozdíl až na 130 V, aby byl zachován vertikální elektrický gradient na původní hodnotě. Při dalším tažení byl elektrický potenciál vypnut.

Z takto vypěstovaného krystalu byl zhotoven laserový výbrus $\varnothing$ 6x100 mm. Měření optické absorpce vykazovalo na vlnové délce 1060 nm pik o hodnotě 0,5 %, což je cca 17 % hodnoty u srovnávacího krystalu a odpovídá to poklesu obsahu Sm a Yb na hodnoty $1,2 \cdot 10^{-4}$ hmot.% každého iontu.

Důsledkem byl růst energetické účinnosti laseru o 44 % oproti srovnávacímu krystalu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy laserových monokrystalů yttritohlinitého granátu $Y_3Al_5O_{12}$, dotovaných ionty neodymu, případně také ceru nebo chromu nebo oběma těmito ionty současně tažením na zárodku z taveniny, obsažené v molybdenovém nebo wolframovém kelímku se sníženým obsahem doprovodných iontů yterbia a samaria na koncentraci nižší než $4 \cdot 10^{-4}$ hmot.% každého iontu, vyznačený tím, že surovina, obsahující alespoň jeden z iontů VI.b skupiny v množství 10^{-4} až 10^{-1} hmot.% se podrobí tavení ve vakuu 500 až 10^{-4} Pa a nebo ochranné atmosféře 1 až 50 % objem. vodíku a 99 až 50 objem.% argonu po dobu alespoň 2 až 20 hodin a z ní se potom pěstuje krystal v ochranné atmosféře uvedeného složení, případně se během tavení a nebo při pěstování alespoň prvních 50 mm délky krystalu v ochranné atmosféře nad taveninou vytvoří mezi vloženou elektrodou se záporným potenciálem oproti kelímku a hladinou taveniny elektrické pole, jehož průměrná vertikální složka má gradient 1 až 5 V/mm.