



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz  
anerkannt nach dem Abkommen über die  
gegenseitige Anerkennung von Urheber-  
scheinen und anderen Schutzdokumenten  
für Erfindungen vom 18.12.1976

(19) **DD** (11) **242 540 A3**

4(51) H 01 S 3/16

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP H 01 S / 252 100 0	(22)	20.06.83	(45)	04.02.87
(31)	3546958/1825	(32)	02.02.83	(33)	SU

(71)	Fiziceskij inst. im. P. N. Lebedeva AN SSSR, 117924 Moskau, Leninskij pr., d. 53, SU
(72)	Zarikov, Evgenij V., SU; Laptev, Vladimir V., SU; Strube, Bert, DE; Chuber, Günter, DE; Scerbakov, Ivan A., SU

(89)	1099802, SU
------	-------------

(54)	Aktives Material für durchstimmbare Festkörperlaser
------	-----------------------------------------------------

(57) Aktives Material für durchstimmbare Festkörperlaser, das eine kristalline Matrix mit einem  $Cr^{3+}$ -aktiven Ion enthält und in dem die kristalline Matrix mit einer Granatstruktur ausgewählt wurde und die Formel  $A_3B_2C_3O_{12}$  besitzt, A – mindestens eines der Elemente, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus: Y, La, Ce, Gd, Lu und Sc, B – mindestens eines der Elemente, ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus Sc, Ga, In, Lu, Al, Gd und Y, C – Element Ga oder ein Gemisch der Elemente Ga und Al, sowie  $Cr^{3+}$  in einer Menge von 0,001 bis 4,5 at.% enthält.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

Заявлено: 02.02.83

Заявка № 3546958/18-25

МКИ<sup>3</sup> H 01 S 3/16

Авторы: Е.В.Жариков, В.В.Лаптев, Струве Берт (ФРГ),

Хубер Гюнтер (ФРГ) и И.А.Щербаков

Заявитель: Физический институт имени П.Н.Лебедева

Название изобретения: АКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ

Изобретение относится к материалам для лазерной техники, а более конкретно, к лазерным кристаллам граната, активированного ионами хрома, и предназначено для получения активных элементов твердотельных лазеров с перестраиваемой длиной волны генерации в ближней ИК области (0,65 - 1 мкм) при комнатной температуре.

Существуют твердотельные лазеры, перестраиваемые в области длин волн 1-2,1 мкм, активным материалом для которых служат кристаллы  $Mg F_2$ , активированные ионами  $V^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  [1].

Недостатком этих материалов является невозможность получения генерации при комнатной температуре.

Наиболее близким к предложенному техническому решению является активный материал для твердотельных перестраиваемых лазеров, содержащий кристаллическую матрицу с  $Cr^{3+}$  активным ионом [2]. В александрите ионы  $Cr^{3+}$  занимают места ионов  $Al^{3+}$ , которые для хрома являются слишком "тесными", так как ионный радиус  $Al^{3+}$  значительно меньше ионного радиуса  $Cr^{3+}$  ( $r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$ ;  $r_{Cr^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$ ). Поэтому кристаллы александрита хорошего оптического качества получены при очень малых концентрациях  $Cr^{3+}$  (не более 0,4% ат.), при этом из-за наличия в структуре александрита двух неэквивалентных положений ионов  $Al^{3+}$  только часть из вошед-

ших в решетку ионов  $\text{Cr}^{3+}$  принимает участие в генерации. В связи с этим требуются достаточно крупные активные элементы для получения необходимого коэффициента усиления.

Кроме того, в александрите параметр кристаллического поля  $Dg/B$  так велик, что разность энергий между уровнями  ${}^2E$  и  ${}^4T_2$  составляет  $800 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому уровень  ${}^4T_2$  (с которого осуществляется генерация с перестройкой длины волн) при комнатной температуре термически слабо заселен, и спектр люминесценции показывает наряду с широкополосным излучением на переходе  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  двойную линию (R - линии) с гораздо большей интенсивностью, которая соответствует переходу  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ . Так как значительная часть энергии накачки расходуется на излучение R - линий, то пороговая накачка лазера на александрите настолько велика, что возможен только импульсный режим работы лазера.

Цель изобретения - повышение КПД, понижение порога генерации и расширение области перестройки лазера.

Поставленная цель достигается тем, что в активном материале для твердотельных перестраиваемых лазеров, содержащем кристаллическую матрицу с  $\text{Cr}^{3+}$  активным ионом, кристаллическая матрица выбрана со структурой граната и имеет формулу  $A_3B_2C_3O_{12}$ , где А - по крайней мере один из элементов, выбранных из группы Y, La,

Ce, Gd, Lu, Sc;

В - по крайней мере один из элементов, выбранных из группы Sc, Ga, In, Lu, Al, Gd, Y;

С - элемент Ga или смесь элементов Ga и Al и содержит  $\text{Cr}^{3+}$  в количестве 0,001-4,5 ат. %.

На фиг. 1 изображена кристаллическая решетка граната.

На фиг. 2 приведены спектры люминесценции при комнатной температуре для пяти приведенных ниже примеров.

На фиг.3 приведен спектр пропускания для четвертого примера.

На фиг.4 приведен спектр лазерного излучения для четвертого примера.

На фиг.5 приведена зависимость выходной мощности генерации от поглощенной мощности накачки для четвертого примера.

Сущность изобретения заключается в том, что энергетический зазор между уровнями  $^4T_2$  и  $^2E$  ионов  $Cr^{3+}$  в галлиевых гранатах существенно меньше, чем для alexandrita ( $800\text{ см}^{-1}$ ) и, в зависимости от состава, он изменяется от  $600\text{ см}^{-1}$  до 0. В соответствии с этим интенсивность излучения паразитных R - линий уменьшается до 0 (фиг.2), что позволяет получить генерацию при более низких по сравнению с alexandритом накачках. Кроме того, при вариации состава кристаллов достигается непрерывный сдвиг  $^4T_2$  - полосы, так что максимум излучения может варьироваться от 700 до 850 нм (фиг.2). Это значительно расширяет область излучения  $Cr^{3+}$ -лазеров на галлиевых гранатах по сравнению с alexandритом, который не допускает никаких изменений области перестройки излучения вследствие строго определенного состава кристалла.

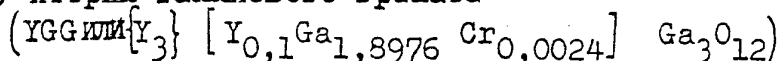
В галлиевых гранатах ионы  $Cr^{3+}$  замещают ионы  $Ga^{3+}$ , и вследствие того, что ионные радиусы  $Cr^{3+}$  и  $Ga^{3+}$  практически одинаковы ( $r_{Cr^{3+}} = 0,615\text{ \AA}$ ;  $r_{Ga^{3+}} = 0,62\text{ \AA}$ ), коэффициент распределения  $Cr^{3+}$  в галлиевых гранатах близок или больше единицы, в отличие от alexandrita ( $r_{Al^{3+}} = 0,53\text{ \AA}$ ), что позволяет вводить  $Cr^{3+}$  в галлиевые гранаты в больших количествах без ухудшения оптического качества кристаллов, тогда как замещение  $Al^{3+}$  на  $Cr^{3+}$  в alexandrite ( $BeAlO_4$ ) очень ограничено.

Для того, чтобы изменить спектроскопические свойства кристаллов, особенно область длин волн излучения

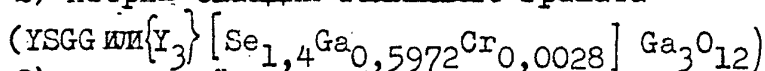
лазеров, применяют бинарные и тройные смеси элементов согласно формуле изобретения. Если необходимо сдвинуть люминесцентную кривую в область более коротких длин волн, то в положения В и С кристаллической решетки граната можно вводить ионы  $Al^{3+}$ . При этом не следует вводить свыше 40% Al, поскольку излучение R-линий становится сравнимым с александритом и утрачиваются специфические преимущества галлиевых гранатов.

Спектры люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  для пяти примеров активного материала с общей формулой  $A_3B_{2-x}Cr_xC_3O_{12}$ , где X - 0,0002-0,9, что в пересчете на атомные проценты лежит в диапазоне 0,01-4,5% ат, а именно:

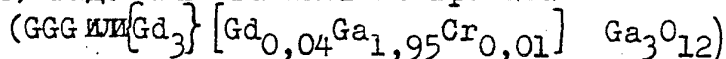
1) иттрий-галлиевого граната



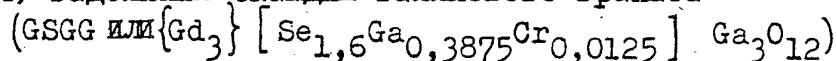
2) иттрий-скандий-галлиевого граната



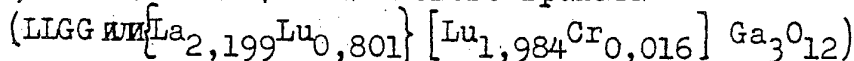
3) гадолиний-галлиевого граната



4) гадолиний-скандий-галлиевого граната



5) лантан-лютеций-галлиевого граната



(в пересчете на атомные проценты концентрация  $Cr^{3+}$  равна 0,012; 0,014; 0,05; 0,0625 и 0,08 ат. % соответственно) - представлены на фиг. 2. По абсциссе отложена длина волны в нм, по ординате - интенсивность люминесценции в произвольных единицах. Излучение R-линий проявляется только для первого примера, но значительно слабее, чем в александрите. Приведенные спектры люминесценции показывают, что область перестройки лазера для приведенных примеров составляет от 660 нм до по меньшей мере 950 нм.

На фиг. 3 приведен спектр пропускания для четвертого примера (GSGG). Отчетливо видны обе полосы поглощения уровня  $^4T_2$  (640 нм) и  $^4T_1$  (460 нм).

На фиг.5 приведена зависимость выходной мощности  $E_r$  в мВт от поглощенной мощности накачки  $E_H$  при возбуждении генерации криптоновым лазером на длине волны  $\lambda_p$  647 нм и аргоновым лазером на длине волны 488 нм (соответственно в полосы поглощения уровней  $^4T_2$  и  $^4T_1$  ионов  $Cr^{3+}$ ).

При пропускании зеркала  $T = 1,1\%$  (использовался концентрический резонатор с расстояниями между зеркалами 20 см) получен дифференциальный КПД ( $\eta$ ) - 11% при накачке криптоновым лазером и 6,5% при накачке аргоновым лазером.

На кристалле александрита согласно прототипу в условиях, аналогичных условиям для галлиевых гранатов, генерацию получить не удалось, так как порог возбуждения генерации для него не был достигнут.

На фиг.4 приведен спектр лазерного излучения ионов  $Cr^{3+}$  с максимумом при 777 нм. Отдельные пики вызваны различными резонаторными модами.

Вследствие широких полос поглощения ионов  $Cr^{3+}$  (фиг.3) возбуждение генерации кристаллов можно осуществлять с помощью широкополосной ламповой накачки, как импульсной, так и непрерывной.

Выращивание кристаллов, описанных в пяти приведенных примерах, осуществлялось посредством вытягивания из расплава (метод Чохральского). Использовался, например, следующий способ получения монокристаллов. Исходные материалы (например для GSGG -граната)  $Gd_2O_3, Sc_2O_3, Ga_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  тщательно перемешивают, прессуют в таблетки и синтезируют в платиновом тигле в течение 8 часов при  $1200^\circ C$ . Затем таблетки расплавляют в иридиевом тигле в закрытой камере (атмосфера: 98% об.  $N_2$  + 2% об.  $O_2$ ). Кристаллы вытягивали из расплава (объем  $\sim 100 cm^3$ ) со скоростью 7 мм/ч, скорость вращения 85 об/мин. После отрыва от расплава кристалл линейно охлаждали до комнатной температуры в течение 14 ч.

В качестве конкретного примера получены кристаллы состава  $Gd_3 Se_{1,78} Cr_{0,025} Ga_{3,195}^{12}$  со следующими физическими свойствами:

симметрия-кубическая;  
постоянная решетки -  $12,56 \text{ \AA}$ ;  
показатель преломления -  $1,95$ ;  
типичные размеры - длина  $10 \text{ см}$ , диаметр  $2,5 \text{ см}$ ;  
температура плавления -  $1860^\circ \text{C}$ .

Применение кристаллов по изобретению не ограничивается использованием их в качестве перестраиваемых лазеров. Данные кристаллы можно использовать так же как бесконтактные датчики температуры. Время жизни возбужденного состояния ионов  $Cr^{3+}$  зависит от температуры. Для приведенных примеров время жизни при  $4 \text{ К}$  составляет несколько мсек, а при  $300 \text{ К}$  - несколько сотен мсек. Кристаллы возбуждают короткими световыми импульсами и измеряют падение во времени интенсивности люминесценции (время жизни возбужденного состояния  $^4T_2$  ионов  $Cr^{3+}$ ) или соотношение интенсивности излучения широкой полосы и  $R$  - линии.

Технико-экономическая эффективность по изобретению видна при сравнении его с базовым объектом, в качестве которого выбран кристалл александрита.

1. Кристаллы по изобретению имеют значительно более широкую область перестройки частоты генерации вследствие возможности изменения химического состава матрицы (фиг.2).

2. Кристаллы по изобретению являются более предпочтительными с точки зрения технологии получения вследствие:

- а) кубической структуры (александрит имеет орторомбическую структуру);
- б) облегченности введения ионов;
- в) отсутствия токсичных компонентов (александрит содержит оксид бериллия, который является сильным

ядом).

3. Кристаллы имеют более высокие генерационные характеристики вследствие:

а) значительно более слабой интенсивности паразитной R - линии или ее полного отсутствия (фиг.2);

б) возможности введения более высоких рабочих концентраций ионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Перечисленные преимущества кристаллов по изобретению позволили впервые создать твердотельный перестраиваемый лазер на ионах переходных металлов, работающий в непрерывном режиме при комнатной температуре.

- 8 -

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Активный материал для твердотельных перестраиваемых лазеров, содержащий кристаллическую матрицу с  $\text{Cr}^{3+}$  активным ионом, отличающийся тем, что, с целью повышения КПД, понижения порога генерации и расширения области перестройки лазера, кристаллическая матрица выбрана со структурой граната и имеет формулу  $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ , где А - по крайней мере один из элементов, выбранных из группы Y, La, Ce, Gd, Lu, Sc.

В - по крайней мере один из элементов, выбранных из группы Sc, Ga, In, Lu, Al, Gd, Y,

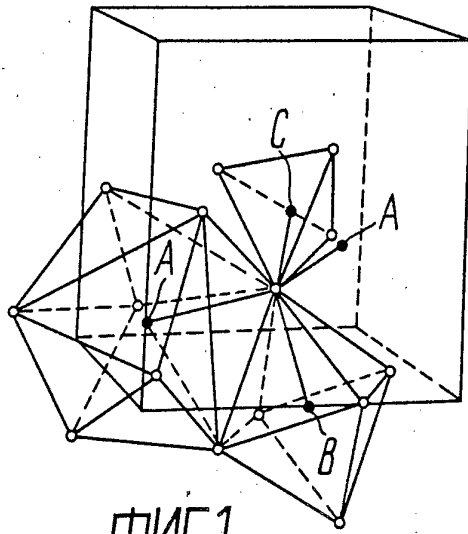
С - элемент Ga или смесь элементов Ga и Al, и содержит  $\text{Cr}^{3+}$  в количестве 0,001-4,5 ат. %.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

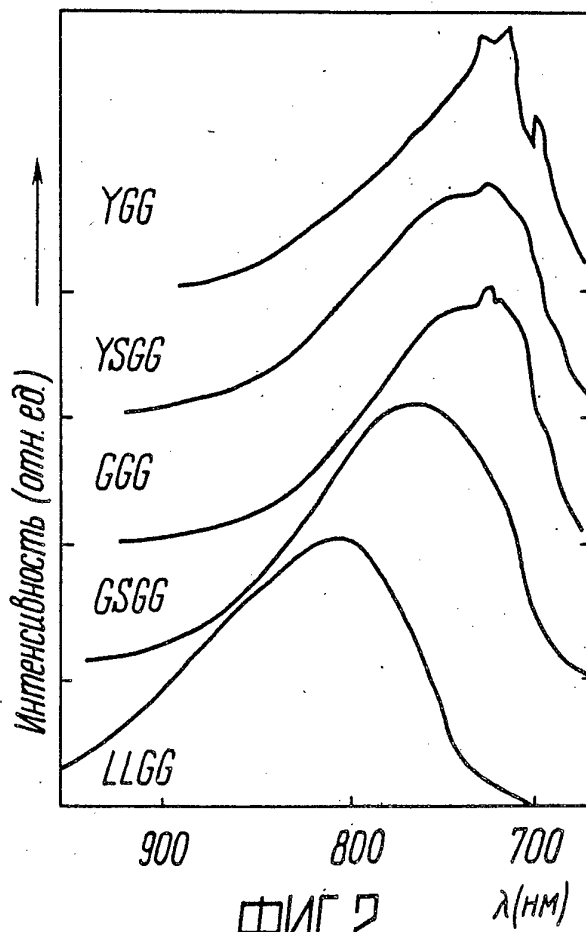
1. Guenther B.D. Buser R.G. "Tunable Lasers - An Overview", IEEE. J. Quant-Electron, QE-18, 1980, p.p. II79-II84.

2. Walling I.C. et al "Tunable Alexandrite Lasers" IEEE, J. Quant. Electron. QE -16, 1980, I302-I315-прототип.

Hierzu 3 Seiten Zeichnungen



Фиг. 1



Фиг. 2

