



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

259649
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 30 B 29/24

(22) Přihlášeno 27 04 87
(21) (PV 2983-87.H)

(40) Zveřejněno 15 02 88

(45) Vydáno 15 03 89

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem se stálými spektrálními vlastnostmi

1

2

Způsob přípravy monokrystalu yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem se stálými spektrálními vlastnostmi, pěstování z taveniny metodou Czochralského pod ochrannou atmosférou obsahují 60 až 98 obj. % Ar a 2 až 40 obj. % H₂. Tavenina oxidů obsahuje ionty yttria, neodymu, hliníku, ceru a chromu a/nebo molybdenu v atomárním poměru 1 : 0,006 až 0,015 : 0,95 až 1,05 : 0,000 04 až 0,002 0 : 0,000 05 až 0,002. Přítomným cerem se potlačí vznik barevných center vyvolaných ionty molybdenu a chromu, takže se kladně projeví zvýšení luminescence iontu neodymu v důsledku přenosu energie z iontu chromu, molybdenu a částečně i ceru. Laserové tyče z takto připravovaných monokrystalů využívají v laserovém reflektoru při čerpání běžnými výbojkami široké pásy jejich spektra včetně jinak nežádoucího krátkovlnného podílu. Celková účinnost laseru je obdobná jako při použití velmi nákladného a obtížně dostupného gadolinitogalitoskanditého granátu dotovaného ionty Nd a Cr.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem, vhodného pro využití v laserech jako aktivní materiál odolný proti účinkům krátkovlnného podílu světla výbojek.

Monokrystaly yttritohlinitého perovskitu (YAlO_3 , resp. YAP) aktivované ionty neodymu se v porovnání s monokrystaly yttritohlinitého granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, resp. YAG) s příměsí téhož aktivátoru vyznačují nižším a do určité míry volitelným průřezem laserového přechodu, což usnadňuje provoz klíčových laserů, vyšším absorpčním průřezem, příznivě ovlivňujícím účinnost laseru a v neposlední řadě polarizací emitovaného světla, což usnadňuje konstrukci klíčových laserů i funkci následných zařízení, například generátorů vyšších harmonických frekvencí. Na druhé straně je yttritohlinitý perovskit až do vysokých teplot blízkých teplotě tání termodynamicky nestálý, což ztěžuje přípravu opticky homogenních krystalů. Navíc trpí tento materiál tvorbou celé řady barevných center. Pro monokrystaly aktivované ionty neodymu jsou typická barevná centra vytvářející přídavnou absorpci v oblasti 300 až 650 nm, která vznikají zčásti již po oxidační temperaci, ve větší míře pak účinkem krátkovlnného podílu (400 až 550 nm) čerpacího světla výbojek. Uvečená centra sice při svém rozkladu excitují ionty neodymu, ale pokud jsou stálá, potlačují excitaci těchto iontů.

Mimořádně silná tvorba barevných center nastává v monokrystalech koaktivovaných (sensibilizovaných) ionty chromu anebo molybdenu. V praxi je zvýšení luminescence iontů neodymu vlivem energie přenesené z iontů chromu anebo molybdenu převyšeno ztrátami vyplývajícími z přítomnosti barevných center, případně, při použití filtru čerpacího světla s absorpční hranou v oblasti 450 až 550 nm, se barevná centra sice již při využití materiálu v laseru nevytvářejí, ale také ionty chromu anebo molybdenu se již prakticky nečerpají.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem se stálými spektrálními vlastnostmi, vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují tažením z taveniny obsahující ionty yttria, neodymu, hliníku, ceru a chromu a/nebo molybdenu v atomárním poměru 1 : 0,006 až 0,015 : 0,95 až 1,05 : 0,000 04 až 0,002 : 0,000 05 až 0,002 pod ochrannou atmosférou obsahující 60 až 98 obj. % argonu a 2 až 40 obj. % vodíku. Při růstu pod uvedenou ochrannou atmosférou se kladně ionizovaný argon rozpouští v tavenině a při její krystalizaci doprovázené ochlazením ztrácí částečně kladný náboj, což umožňuje udržet ionty Cr a/nebo Mo v dostatečně vysokém průměrném mocenství, důležitém pro zabudování těchto koaktivátorů neodymu do oktaedrických poloh mřížky YAlO_3 i v redukčních podmínkách vhod-

ných pro zamezení rozpadu YAlO_3 fáze. Na druhé straně se však část ionizovaného argonu zabudovává i do mřížky monokrystalu, kde po temperaci potřebné k odstranění nadbytku kovových iontů, resp. elektronových center s několika nežádoucími absorpčními pásy, je zdrojem děrovaných poruch lokalizovaných nejprve na iontech chromu a molybdenu. Odtud, během ozáření světlem výbojky, by v nepřítomnosti iontů ceru mohly přecházet na kyslíkový dodekaedr neodymu, což se projeví popisovanou nežádoucí intenzivní absorpcí v oblasti 300 až 650 nm. Tento jev je zcela vyloučen příměsí iontů ceru, které fungují jako účinný akceptor děr, a to dokonce i po temperaci monokrystalů v oxidační atmosféře. Ionty ceru zároveň mírně příznivě ovlivní i vlastnosti monokrystalů bez iontů chromu anebo molybdenu. Je vhodné, aby atomární poměr iontů ceru a chromu a/nebo molybdenu činil 0,8 až 2,3. Dále je vhodné aby monokrystaly, pěstované z taveniny obsahující navíc sloučeniny železa, byly temperovány v atmosféře obsahující 5 až 100 obj. % vodního vodíku při teplotě 1 200 až 1 750 °C po dobu 1 až 5 hodin, protože se tím zamezí vznik Fe^{3+} , jehož nežádoucí vliv je třeba vyrovnávat mimořádně vysokým přídavkem iontů ceru. To platí zejména v přítomnosti iontů molybdenu, které oproti iontům Cr^{3+} snadno přecházejí do vyššího mocenství, a potom tvorbu anomálních absorpcí vznikajících za současné přítomnosti Fe^{2+} a Fe^{3+} podporují.

Způsobem podle vynálezu lze připravit monokrystaly yttritohlinitého perovskitu aktivované ionty neodymu a koaktivované ionty chromu a/nebo molybdenu, které v laserovém reflektoru při čerpání obvyklými výbojkami mohou využít široké pásy jejich spektra včetně jinak nežádoucího krátkovlnného podílu, což umožňuje dosáhnout stejnou účinnost jako při použití velmi nákladného gadolinitogalitoskanditého granátu s obsahem neodymu a chromu.

Příklad 1

Monokrystaly yttritohlinitého perovskitu o hmotnosti 500 g byly pěstovány za použití molybdenových kelímků a ochranné atmosféry složené z 90 obj. % argonu a 10 obj. procent vodíku nepřetržitě sušené během pěstování z taveniny oxidů obsahující ionty Y, Nd, Al a Ce v atomárním poměru 1 : 0,001 : 1,008 : 0,000 3. Vypěstované monokrystaly měly přibližně totéž složení a po temperaci ve vodíkové atmosféře při 1 600 °C po dobu 2 hodin vykazovaly jako laserové tyče o průměru 6 a délce 100 mm 95- až 105% účinnosti laserových tyčí z téhož základního materiálu se stejným obsahem neodymu, ale neobsahujících cer. Měření bylo prováděno v reflektoru s Xe výbojkou bez filtru mezi ní a tyčí v pulsním režimu. Při druhém pěstování nebyla atmosféra sušena, ale na-

opak byl přidavkem vody upraven její rosný bod na $+3^{\circ}\text{C}$. Vodní pára v ochranné atmosféře způsobila rozpouštění molybdenu do taveniny, kde potom atomární poměr yttria a molybdenu činil $1:0,000\,2$ při zachování poměru obsahu ostatních iontů k iontům yttria. Po temperaci stejné jako u monokrystalů bez obsahu molybdenu byly monokrystaly zpracovány na laserové tyče stejných rozměrů. Jejich účinnost činila 125 procent účinnosti laserových tyčí zhotovených z yttritohlinitého perovskitu obsahujícího pouze stejnou příměs iontů neodymu. V případě, že při pěstování pod atmosférou stejnou jako v druhém pěstování byla použita tavenina bez příměsí iontů ceru, činila dlouhodobá účinnost laserových tyčí zhotovených z příslušných monokrystalů pouze 60 %, vztaženo na monokrystaly rovněž bez příměsí ceru, ale pěstované pod sušenou atmosférou a tudíž bez příměsí molybdenu, protože se v nich světlem výbojky tvořila barevná centra.

Příklad 2

Tavenina oxidů Y, Nd, Al Cr obsahující uvedené kovové ionty v atomárním poměru $1:0,000\,9:1,002:0,000\,5$ byla použita jako surovina pro tažení monokrystalů yttritohlinitého perovskitu z molybdenových kelímků

pod sušenou ochrannou atmosférou obsahující 77 obj. % argonu a 23 obj. % vodíku. Vypěstované monokrystaly přibližně o stejném složení jako měla tavenina a o hmotnosti 750 g byly po rozřezání na hranolky o průřezu 8×8 mm temperovány ve vakuu (1 Pa) při teplotě $1\,620^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 hodin pro odstranění anomálního růstového zbarvení. Z těchto hranolků, stejně jako z dalších monokrystalů yttritohlinitého perovskitu obsahujícího pouze příměs Nd v atomárním poměru k Y $1:100$, byly zhotoveny laserové tyče o průměru 6 a délce 100 mm, které byly zkoušeny v pulsním laseru a Xe výbojkou o příkonu 110 J bez jakékoli filtrace jejího světla. Laserové tyče obsahující pouze příměs Nd vykazovaly laserovou účinnost 1,3 %, která po 1 000 pulsech klesla na 1,08 %, která se již dále neměnila. Laserové tyče, které obsahovaly navíc příměs chromu, měly při prvním pulsu účinnost 2 procenta, která však po 10 pulsech klesla na 0,75 %. Proto byl k tavenině oxidů Y, Nd, Al a Cr přidán CeO_2 v takovém množství, aby atomární poměr Y : Ce činil $1:0,001$ a z této taveniny byly vypěstovány monokrystaly, ze kterých byly dále po stejné temperaci jako v prvním případě zhotoveny laserové tyče stejných rozměrů. Jejich účinnost činila 2,05 % a pozorovatelně neklesala ani po provedených 10 000 pulsech.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy monokrystalů yttritohlinitého perovskitu aktivovaného neodymem se stálými spektrálními vlastnostmi vyznačený tím, že monokrystaly se pěstují tažením z taveniny obsahující ionty yttria, neodymu, hliníku, ceru a chromu a/nebo mo-

lybdenu v atomárním poměru $1:0,006$ až $0,015:0,95$ až $1,05:0,000\,04$ až $0,002:0,000\,05$ až $0,002$ pod ochrannou atmosférou obsahující 60 až 98 obj. % argonu a 2 až 40 obj. % vodíku.