

KRYSTAŁY V^{3+} :YAG DO PASYWNEJ MODULACJI DOBROCI REZONATORÓW LASERÓW GENERUJĄCYCH W OBSZARZE BLISKIEJ PODCZERWIENI

Zygmunt Mierczyk¹⁾, Zygmunt Frukacz²⁾

W pracy przedstawiono wstępne wyniki badań warunków wzrostu kryształów granatu itrowo-glinowego domieszkowanych trójwartościowymi jonami wanadu V^{3+} :YAG oraz wyniki badań tych kryształów w aspekcie przydatności do wytwarzania pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów laserowych (*Q-switch, mode locking*) generujących w obszarze bliskiej podczerwieni. Zbadano widma absorpcji otrzymanych kryształów i stwierdzono, że w obszarze spektralnym od 720 nm do 1500 nm występują trzy pasma absorpcji z maksimum dla długości fal 822 nm, 1098 nm i 1282 nm, w których kryształ ten wykazuje nieliniową zależność absorpcji od intensywności padającego promieniowania, czyli jest absorberem nasycalnym. Metodą wygrzewania kryształów przeprowadzono proces redukcji jonów V^{5+} i V^{4+} do V^{3+} , co znakomicie zwiększa koncentrację jonów V^{3+} odpowiedzialnych za nieliniową absorpcję. Wyznaczono charakterystyki nasycalności oraz zbadano własności modulacyjne w układzie lasera Nd:YAG, generującego monoimpulsy o długości fali 1064 nm i 1318 nm. Dokonano także szczegółowego przeglądu literatury i wyników dotychczasowych badań.

1. WSTĘP

W układach nadawczych pierwszych dalmierzy laserowych stosowano głowice rubinowe ($\lambda_{gen} = 694$ nm), zastąpione pod koniec lat sześćdziesiątych przez lasery na szkłe neodymowym ($\lambda_{gen} = 1,06$ μ m). Na początku lat 70-tych wprowadzono kolejną generację laserów do układów nadawczych dalmierzy, były nimi lasery na granacie itrowo-aluminiowym - YAG domieszkowane neodymem ($\lambda_{gen} = 1,064$ μ m). Próby zastąpienia tych laserów laserami gazowymi na dwutlenku węgla CO_2 ($\lambda_{gen} = 10,6$ μ m), mimo szeregu zalet tych ostatnich, w praktyce nie znalazły szerokiego zastosowania.

¹⁾ Instytut Optoelektroniki WAT, ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

²⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Na początku lat 90-tych zaczęto stosować w torach nadawczych dalmierzy lasery typu *eye-safe* - "bezpieczne dla wzroku" [1]. Zakres spektralny promieniowania laserowego „bezpiecznego dla wzroku” wynika z charakterystyk optycznych oka [2-3]. Główne zagrożenia wzroku powodowane promieniowaniem laserowym dotyczą uszkodzenia siatkówki, ponieważ rogówka, soczewka, ciecz wodnista i ciało szkliste przepuszczają promieniowanie w zakresie od 400 do 1400 nm [4]. Wiązka laserowa jest skupiana przez soczewkę oka na siatkówce, gdzie osiąga znaczne gęstości mocy lub energii. Absorbowana energia powoduje lokalne nagrzewanie i oparzenie zarówno nabłonka barwnikowego siatkówki, jak i sąsiadujących z nim światłoczułych czopków i pręcików.

To oparzenie lub uszkodzenie może spowodować utratę widzenia trwałą lub nie-trwałą, w zależności od czasu ekspozycji. Promieniowanie z zakresu długości fal poniżej 400 nm i powyżej 1400 nm jest silnie absorbowane przez tkanki, dlatego nie wnika do wnętrza oka i nie powoduje uszkodzenia rogówki i soczewki ocznej.

Według normy amerykańskiej ANSI Z 136.1 i europejskiej EN 60 825 długość fali 1,5 μm jest uważana za bezpieczną dla bezpośredniego patrzenia w wiązkę przy gęstościach energii 100 razy większych niż dla 10,6 μm (laser CO_2) oraz 2×10^5 razy większych niż dla długości fali 1,06 μm (laser Nd:YAG). Z oszacowań opartych na powyższych normach wynika, że maksymalna energia monoimpulsu promieniowania dla 1,5 μm nie powinna być większa niż 7,9 mJ [5-6].

W konstrukcjach dalmierzy laserowych pracujących w zakresie „bezpiecznym dla wzroku”, praktycznie stosowane są dwa typy laserów [7-8]:

a) laser monoimpulsowy Nd:YAG z pasywną modulacją dobroci rezonatora ($\lambda_{\text{gen}} = 1,064 \mu\text{m}$) i metanową komórką Ramana, w której następuje przesunięcie generowanej długości fali do 1,54 μm ,

b) laser monoimpulsowy na szkle erbowym z mechanicznym modulatorem dobroci rezonatora (wirujący pryzmat lub zwierciadło).

Prace naukowo-badawcze związane z opracowaniem laserów z "bezpieczną długością fali" prowadzone są w następujących kierunkach:

a) lasery z ramanowskim przesunięciem częstotliwości w nowych ośrodkach, tzw. przesuwnikach ramanowskich [9],

b) zastosowanie nowych ośrodków aktywnych w laserach na ciele stałym pompowanych diodami laserowymi lub lampami wyładowczymi ($\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Er}^{3+}:\text{YAP}$, $\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$, $\text{Cr}^{4+}:\text{YAG}$, szkło Er^{3+}) [10],

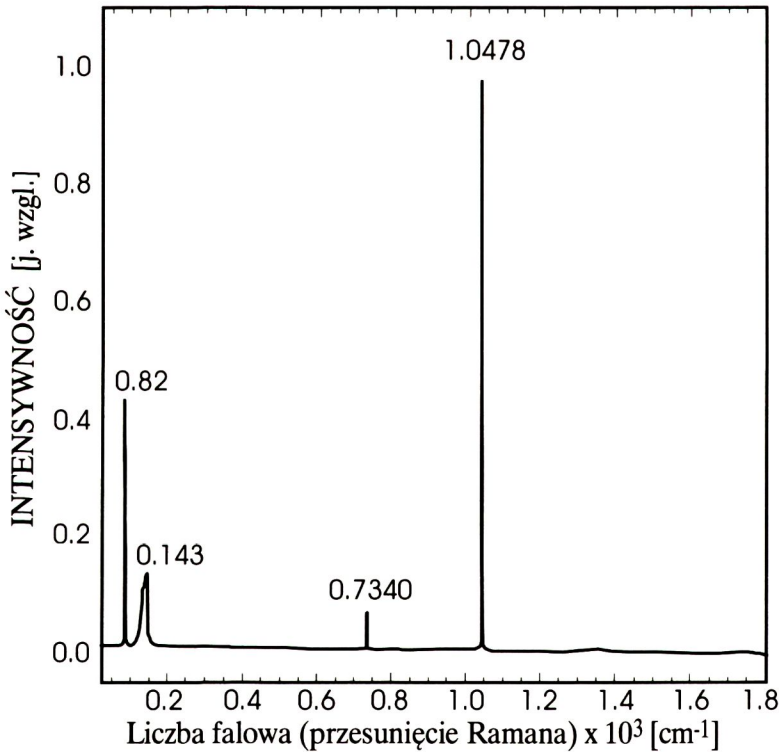
c) zastosowanie nowych ośrodków z nieliniową absorpcją do pasywnej modulacji laserów generujących promieniowanie o długości fali 1,5 μm , (m.in. $\text{Nd}^{2+}:\text{SrF}_2$, $\text{U}^{4+}:\text{SrF}_2$, $\text{U}^{4+}:\text{CaF}_2$, $\text{Er}^{3+}:\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$, granaty domieszkowane Co^{3+} , dwulfuorki metali ziem alkalicznych i szkła domieszkowane U^{2+}) [11-13].

Szczególnie perspektywiczne wydają się konstrukcje laserowe ze szkłem fosforanowym domieszkowanym erbem i z pasywną modulacją dobroci rezonatora oraz układy z przetwarzaniem częstotliwości generacji. Powyższe rozwiązania, zdecydowanie

przewyższające jakościowo lasery z gazową, wysokociśnieniową komórką Ramana i lasery na szkłe erbowym z mechanicznymi modulatorami dobroci rezonatora, spowodują, że lasery generujące promieniowanie "bezpieczne dla wzroku", zostaną szerzej wprowadzane do systemów techniki laserowej.

Na Rys. 1 pokazano widmo wymuszonego rozpraszania Ramana kryształu molekularnego $Ba(NO_3)_2$ [14]. Dominującą linią jest $1047,8 \text{ cm}^{-1}$, co w przypadku lasera Nd:YAG generującego promieniowanie o długości fali 1064 nm oddziałującego z tym ośrodkiem daje długości fal 1197 nm (I Stokes), 1369 nm (II Stokes) i 1598 nm (III Stokes). Dla promieniowania o długości fali $1,32 \text{ }\mu\text{m}$ generowanego m.in. przez Nd $^{3+}$:YAG i Nd $^{3+}$:GGG w wyniku przesunięcia Ramana uzyskuje się długość fali $1,54 \text{ }\mu\text{m}$.

Układy laserowe z przetwarzaniem częstotliwości wykorzystujące kryształy $Ba(NO_3)_2$, wymagają zastosowania sprawnego źródła monoimpulsów promieniowania $1,32 \text{ }\mu\text{m}$, ponieważ tylko impulsy gigantyczne mogą wywołać efekt Ramana w kryształach $Ba(NO_3)_2$ i konwersję promieniowania $1,32 \text{ }\mu\text{m}$ na $1,54 \text{ }\mu\text{m}$ z wymaganą efektywnością [15].



Rys. 1. Widmo wymuszonego rozpraszania Ramana kryształu molekularnego $Ba(NO_3)_2$ [16].
Fig. 1. Stimulated Raman scattering spectrum of $Ba(NO_3)_2$ molecular crystal [16].

Źródłem takich monoimpulsów promieniowania może być laser Nd:YAG (1,318 μm) z modulatorem V^{3+} :YAG. Stąd też wynika duże znaczenie aplikacyjne kryształu V^{3+} :YAG.

Podjęcie prac badawczych związanych z otrzymywaniem monokryształów granatu itrowo-glinowego domieszkowanego trójwartościowymi jonami wanadu V^{3+} oraz nad wykorzystaniem tego kryształu do wytwarzania pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów laserowych generujących w obszarze bliskiej podczerwieni ma duże znaczenie dla rozwoju bazy materiałowej i podzespołowej optoelektroniki.

Opracowanie nowych, pasywnych modulatorów dobroci rezonatorów wysokosprawnych laserów, niezbędnych do konstrukcji systemów generujących w obszarze spektralnym „bezpiecznym dla wzroku”, wynika z potrzeb aparaturowego rozwoju techniki laserowej i jej aplikacji w zastosowaniach militarnych, metrologii i automatyce. Opracowanie technologii wykonania modulatorów stanowi ważną część prac badawczych i wdrożeniowych nad nową generacją dalmierzy laserowych.

2. WŁAŚCIWOŚCI KRYSZTAŁÓW V^{3+} :YAG

Sieć krystalograficzna granatu posiada symetrię kubiczną, grupę przestrzenną O_h^{10} - Ia3d. W skład komórki elementarnej wchodzi osiem cząsteczek $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. W podsieci tlenowej tworzą się następujące luki (węzły sieciowe): 24 dodekaedry o symetrii punktowej D_2 i koordynacji 8 obsadzone przez Y^{3+} , 16 oktaedrów o symetrii C_3 i koordynacji 6 obsadzone przez Al^{3+} i 24 tetraedry o symetrii S_4 i koordynacji 4 obsadzone również przez Al^{3+} . Domieszkowanie granatu polega na podstawieniu atomów domieszki w jedno lub więcej centrów kationowych. Stwierdzono, że atomy wanadu podstawiają tylko Al^{3+} w centrach oktaedrycznych i tetraedrycznych [17-18]. Matryca, czyli sieć czystego granatu YAG jest optycznie obojętna od nadfioletu do dalekiej podczerwieni, wszystkie więc efekty optyczne domieszkowanego granatu uwarunkowane są własnościami domieszek i symetrią pola ligandów.

Własności optyczne - widmo absorpcji kryształów YAG domieszkowanych jonami wanadu badali po raz pierwszy w 1971 r. - Weber i Riseberg [19]. Stwierdzili, że w widmie absorpcji w przedziale od 300 nm do 1400 nm występują cztery pasma o znacznie zróżnicowanej intensywności, które sklasyfikowano według walencyjności emitującego jonu oraz jego położenia w sieci. Wyniki tych badań zestawiono w Tab.1.

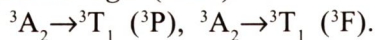
W sieci kryształu granatu, wanad może występować we wszystkich jego walencyjnościach: V^{5+} , V^{4+} , V^{3+} i V^{2+} . Jak wynika z Tab. 1 w zarejestrowanych widmach znaleziono tylko pasma pochodzące od jonów V^{3+} i V^{4+} . Jon V^{5+} jest jonom izoelektronowym z atomem argonu (V^{5+} : $1s^22s^2p^63s^2p^6$) i nie wykazuje aktywności optycznej. Natomiast jony V^{2+} , które ze względu na duże rozmiary zajmują głównie węzły dodekaedryczne, wykazują niewielkie zdolności absorpcyjne i emisyjne. Widma ich ulegają gaszeniu (*quenching*) lub są maskowane przez intensywne, szerokie pasma jonów V^{3+} i V^{4+} .

Tabela 1. Podstawowe własności spektroskopowe kryształu YAG: V³⁺.**Table 1.** Basic spectroscopic properties of YAG: V³⁺ crystals.

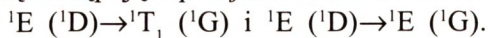
Lp.	Walencyjność wanadu	Wielościán koordynacyjny	Maximum pasma [nm]	Szerokość pasma [nm]	Intensywność pasma [jedn.wzgl.]
1.	3 ⁺	oktaedr	425	350÷480	1
2.	3 ⁺	oktaedr	615	550÷700	0,5
3.	3 ⁺	oktaedr	975	-	niewidoczne
4.	4 ⁺	tetraedr	~800	650÷900	0,07
5.	4 ⁺ (V) 2 ⁺ (Ca)	tetraedr dodekaedr	700 800	600÷900	2,6
6.	3 ⁺	tetraedr	1250	1050÷1450	0,02

W wyniku badań V³⁺:YAG podjętych przez zespół badawczy rosyjsko-białoruski, [17-18, 20,22] stwierdzono, że kryształ ten jest absorberem nasycalnym, i że własność tę posiadają jony V³⁺ w węzłach tetraedrycznych, czyli według Webera i Riseberga [19] w pasmie 1250 nm. Oznacza to, że kryształ może być stosowany jako modulator pasywny (*Q-switch, mode locking*) do laserów emitujących w tym pasmie. Stwierdzono eksperymentalnie występowanie modulacji dla długości fali 1340 nm (laser Nd:YAP) i 1064 nm (laser Nd:YAG), 780 nm (laser Ti:Al₂O₃) oraz 747 nm (laser Pr:YAP). Występowanie absorpcji nasycalnej także w pasmie 800 nm [18] sugeruje, że pasmo to jest superpozycją pasm wytworzonych przez V⁴⁺ oraz V³⁺ znajdujących się w węzłach tetraedrycznych.

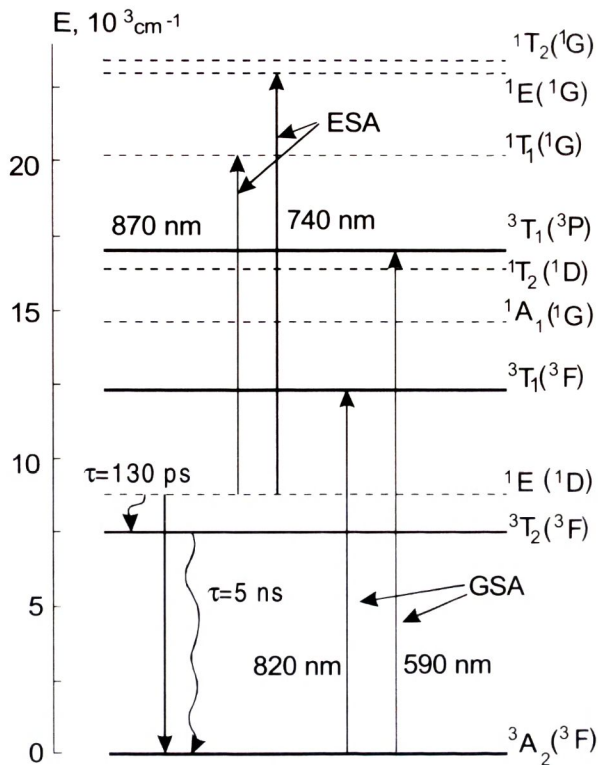
Na Rys. 2 przedstawiono diagram poziomów energetycznych jonu V³⁺ w położeniach tetraedrycznych [23]. Z diagramu wynika, że możliwe są następujące przejścia kwantowe ze stanu podstawowego (GSA):



Ponadto możliwe są następujące przejścia ze stanu wzbudzonego (ESA):



Przejścia te mogą mieć wpływ na właściwości modulacyjne kryształu V³⁺:YAG.



Rys.2. Struktura poziomów energetycznych jonów V^{3+} w położeniu tetraedrycznym w sieci krystalicznej YAG [23]. Zaznaczono przejścia kwantowe ze stanu podstawowego (GSA) oraz przejścia ze stanów wzbudzonych (ESA).

Fig. 2. The energy level scheme for the tetrahedral V^{3+} in YAG [23].

Autorzy ww. artykułów nic nie piszą o jakości kryształów w aspekcie ich przydatności w technice laserowej. Odnośnie koncentracji jonów wanadu podawana jest liczba $n=2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, raz jako koncentracja wanadu we wsadzie do monokrystalizacji, drugi raz jako koncentracja wanadu w kryształach [19-20]. Informacje na temat koncentracji jonów V^{3+} w położeniach tetraedrycznych podane są pośrednio w postaci absorpcyjnego przekroju czynnego dla długości fali $1,08 \mu\text{m}$ $\sigma = (8,2 \pm 2,5) \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ i dla długości fali $1,33 \mu\text{m}$ $\sigma = (1,7 \pm 0,5) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Kryształy otrzymywane były metodą (GFM) *gradient freeze method*.

3. MONOKRYSTALIZACJA

Kryształy otrzymywano metodą Czochralskiego przy użyciu tygla irydowego o wymiarach zewnętrznych $\phi 50 \times 50 \times 1,5 \text{ mm}$. Jako materiały wyjściowe użyte zostały tlenki wysokiej czystości: Y_2O_3 (5N) i Al_2O_3 (5N) J.M. α PROD., V_2O_3 (3N) ALDRICH.

Przygotowano dwa wsady do tygla: pierwszy z pięciotlenkiem wanadu V_2O_5 , drugi z V_2O_3 . W obu wsadach ilość tlenu wanadu była dobrana tak, aby koncentracja atomów wanadu wynosiła 0,7 %. Procent atomów wanadu liczony był w stosunku do ilości węzłów sieci obsadzanych przez atomy glinu, czyli na łączną ilość węzłów oktaedrycznych i tetraedrycznych. Zakładano przy tym, że rozkład atomów wanadu pomiędzy obu rodzajami węzłów będzie statystyczny, ale niekoniecznie proporcjonalny do ich ilości; wśród wszystkich węzłów obsadzanych przez glin 3/5 to oktaedry a 2/5 to tetraedry.

Ze względu na fakt, że temperatura topnienia V_2O_5 wynosi 690°C , przy syntezie wsadu (temperatura topnienia 1970°C) należało przedsięwziąć środki zapobiegające odparowaniu V_2O_5 . Procesy krystalizacji prowadzono w atmosferze azotu z niewielką (ułamek procentu) ilością tlenu.

Założono następujące przebiegi procesów uzyskania kryształów z możliwie dużą koncentracją jonu V^{3+} . W pierwszym przypadku do kryształu wprowadzono dużą ilość „złego” jonu V^{5+} . Jednakże jon ten o mniejszym promieniu jonowym ($0,56 \text{ \AA}$) porównywalnym z promieniem jonowym Al^{3+} ma większe szanse zająć mniejszy węzeł tetraedryczny. Redukcja V^{5+} do V^{3+} nastąpi w fazie stałej, podczas wygrzewania bez potrzeby zmiany położenia w sieci kryształu. W drugim przypadku „dobry”, lecz duży jon V^{3+} ($0,96 \text{ \AA}$), będzie zajmował raczej węzły oktaedryczne, a wobec tego węzły tetraedryczne będą zajmowane przez Al^{3+} . W tej sytuacji wygrzewanie miałoby raczej spowodować dyfuzyjną zamianę węzłów jonów V^{3+} i Al^{3+} , co jest niewątpliwie procesem znacznie mniej wydajnym i uzyskanie dobrego kryształu o oczekiwanym rozlokowaniu jonów będzie trudniejsze.

Przeprowadzono cztery procesy, po dwa z każdego wsadu i uzyskano cztery kryształy jasnozielonej barwy o średnicy od 16 do 18 mm, bez rdzenia. Każdy kolejny drugi kryształ był wyciągany z materiału pozostałego w tyglu po pierwszym kryształcie, uzupełnionego wsadem pierwotnym w ilości masy wyciągniętego kryształu, bez uwzględnienia poprawek na segregację domieszki. Wyciąganie większej ilości kryształów metodą uzupełniania wsadu było ryzykowne, gdyż występowało niewielkie, ale wyraźne, parowanie tlenu wanadu (V_2O_5) z tygla, co się objawiało w postaci osadu na elementach komory krystalizacji. Ponadto, każdy pierwszy kryształ rósł w postaci walca w kierunku [111], natomiast każdy następny wykazywał tendencję do wzrostu śrubowego. Następowало odchylenie od kierunku [111] i znikaly boczne płaszczyzny wzrostu. Nie przeszkadzało to jednak, gdyż kryształy te miały dobre własności optyczne, zgodne z oczekiwaniami.

W procesie krystalizacji $Y_3Al_5O_{12}$, jony V^{3+} podstawiają Al^{3+} w węzłach oktaedrycznych lub tetraedrycznych. Podczas wzrostu kryształu tylko niewielka część atomów wanadu wchodzi do struktury kryształu jako jony V^{3+} w położeniach tetra-

edrycznych, reszta pozostaje w innych położeniach lub w wyższym stanie ładunkowym V^{4+} i V^{5+} [19].

Uzyskanie jonów wanadu o wartościowości V^{3+} i w pożądanych węzłach struktury YAG może być osiągnięte w wyniku złożonych reakcji w fazie stałej, które zachodzą w procesie wielostopniowego wygrzewania kryształu w atmosferze redukującej i w próżni.

Celem pracy było otrzymanie kryształów V^{3+} :YAG o znacznej, wyraźnie wyższej niż *as grown* koncentracji jonów V^{3+} w położeniach tetraedrycznych. Do tego celu zastosowano obróbkę cieplną kryształu w atmosferze redukującej, zwaną wygrzewaniem kryształu.

4. ABSORPCJA NIELINIOWA

Absorpcja promieniowania przy przejściu przez ośrodek jest charakteryzowana przez współczynnik absorpcji, opisujący osłabienie natężenia promieniowania. Jeśli natężenie fali płaskiej jest równe $I(z)$, to jego osłabienie po przejściu przez warstwę ośrodka o grubości dz jest równe:

$$dI = -k \times I \times dz \quad (1)$$

Liniowy współczynnik absorpcji k jest liczbowo równy ułomkowi natężenia dI/I , absorbowanemu w warstwie o jednakowej grubości $dz = 1$ cm.

Wartość współczynnika absorpcji zależy od struktury elektronowej i symetrii stanu początkowego E_i i końcowego E_k przejścia cząsteczkowego, które scharakteryzowane są przez obsadzenia N_i , N_k oraz wagi statystyczne g_i i g_k . Prawdopodobieństwo absorpcji jest często wygodnie wyrazić przez przekrój czynny na absorpcję σ_{ik} , który wyznacza absorpcję promieniowania przez jedną cząsteczkę. Jest on związany ze współczynnikiem absorpcji zależnością:

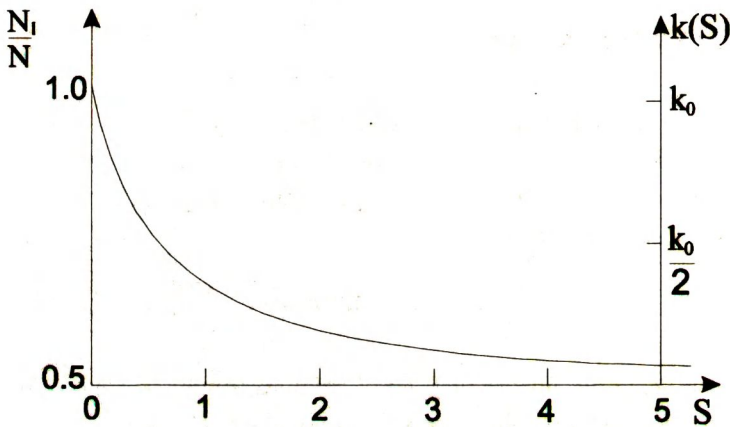
$$k_{ik} = \sigma_{ik} \left(N_i - N_k \frac{g_i}{g_k} \right) \quad (2)$$

Dopóki obsadzenia N_i i N_k poziomów E_i i E_k nie są zauważalnie modyfikowane w wyniku oddziaływania z polem promieniowania, dopóty można je uważać za stałe. Natężenie światła pochłoniętego jest wówczas proporcjonalne do natężenia światła padającego (absorpcja liniowa).

Dla większych natężeń I obsadzenie N_i stanu dolnego E_i może istotnie zmaleć, a obsadzenie stanu górnego N_k - wzrosnąć. Wielkości $N_i(I)$ i $N_k(I)$ są teraz funkcjami I i w konsekwencji dI nie jest już proporcjonalne do I (absorpcja nieliniowa). Przy wzroście natężenia wiązki padającej I współczynnik absorpcji dla układu dwupoziomowego

$$k = \frac{k_0}{1+S} = \frac{k_0}{1+I/I_s} \quad (3)$$

dążą do zera dla $I \rightarrow \infty$. Sytuację wyjaśnia rysunek 3.



Rys.3. Stosunek $\frac{N_1}{N}$ ($N = N_1 + N_2$) i współczynnik absorpcji k dla układu dwupoziomowego jako funkcje parametru nasycenia S [24].

Fig. 3. Ratio and absorption coefficient k for two-level quantum system as a function of saturation parameter S [24].

Zjawisko nieliniowej absorpcji (prześwietlania absorbera) jest wykorzystywane w technice laserowej do kształtowania charakterystyk czasowych generowanego przez laser promieniowania, głównie w celu generacji tzw. impulsów gigantycznych metodą pasywnej modulacji dobroci rezonatora.

W układzie laserowym z nieliniowym absorberem (przełącznikiem dobroci), wyjściowy współczynnik absorpcji (dla małych intensywności) powinien być tak dobrany, aby pompowany impulsowo laser nie był w stanie generować podczas wzrostu inwersji obsadzeń ośrodka wzmacniającego. Po uruchomieniu pompy w początkowym okresie laser nie generuje. W tym czasie wzrastająca emisja spontaniczna jest absorbowana przez absorber zmniejszając jego absorpcję, powoduje to wzrost strumienia fotonów biegnących wzdłuż osi, co z kolei przyspiesza zmniejszenie absorpcji itd. Liczba foto-

nów rośnie i coraz więcej atomów absorbera zostaje doprowadzonych do stanu wzbudzonego, tak że całkowita absorpcja maleje, a natężenie dalej rośnie, aż w końcu zostaje osiągnięte nasycenie. Absorber wykazuje wtedy optymalną transmisję prawie równą 1, a rezonator minimalne straty - przełącznik dobroci jest otwarty.

Zjawisko to nie powtarzałoby się, gdyby czas relaksacji absorbera był dużo dłuższy niż czas trwania impulsu pompującego. W rzeczywistości czasy relaksacji stosowanych absorberów wynoszą $\tau = 10^{-6} \div 10^{-12}$ s, tak że po czasie τ atomy absorbera powracają do stanu podstawowego i tym samym mogą znowu absorbować promieniowanie.

Proces zaczyna się od początku, tak że przy wystarczającej energii może się wytworzyć drugi impuls lub ewentualnie dalsze. Aby wytworzyć tylko jeden impuls gigantyczny, należy wybrać absorpcję początkową tak dużą, aby energia nie wystarczała do drugiego otwarcia przełącznika. Ponieważ otwarcie przełącznika zależy od przebiegu czasowego absorpcji, a on z kolei jest zdeterminowany natężeniem istniejącego pola promieniowania, czas otwarcia jest porównywalny (ten sam rząd wielkości) z czasem wzbudzania lasera. Oprócz tego, przy czasach relaksacji, które są tego samego rzędu, co czas przebiegu impulsu przez rezonator lub jeszcze krótsze, impuls może przebiec przez przełącznik wielokrotnie.

Pierwszymi ośrodkami wykazującymi nieliniową absorpcję zastosowanymi w technice laserowej były barwniki, które charakteryzują się szerokimi liniami absorpcyjnymi. Dokładny rezonans przejścia w absorberze z linią laserową nie jest przy tym tak bardzo istotny. Ważne jest żeby barwnik wykazywał w ogóle absorpcję z efektem nasycenia dla linii laserowej.

Struktura poziomów energetycznych centrów pochłaniających w realnych układach nieliniowych absorberów, którymi mogą być szkła, kryształy, materiały ceramiczne lub półprzewodniki, jest złożona i wynika z procesów kwantowych zachodzących w absorberze. Zwykle modelowana jest za pomocą dwu-, trój- lub czteropozomowych układów kwantowych, przy czym każdy z rozpatrywanych poziomów elektronowych może mieć strukturę oscylacyjną [25-26].

5. BADANIA SPEKTROSKOPOWE - WYNIKI I Dyskusja

Z otrzymanych kryształów wycinano, szlifowano i polerowano płasko-równoległe płytki o grubości ~ 1 mm. Badania przygotowanych w ten sposób próbek wykonano w zakresie widmowym 200÷1100 nm za pomocą spektrofotometru LAMBDA-2 firmy PERKIN ELMER, w zakresie 1100÷1500 nm za pomocą spektrofotometru BECKMAN ACTA MVII, natomiast w zakresie 1,5 ÷ 25 μm za pomocą fourierowskiego spektrofotometru FTIR 1725 firmy PERKIN ELMER. Na podstawie pomiarów transmisji próbek $T(\lambda)$ obliczano współczynnik absorpcji, uwzględniając wielokrotne odbicia promieniowania wewnątrz próbki.

Na Rys. 4 pokazano widmo absorpcji badanych kryształów *as grown* w zakresie od 200 do 5800 nm (a) i od 300 do 1500 nm (b).

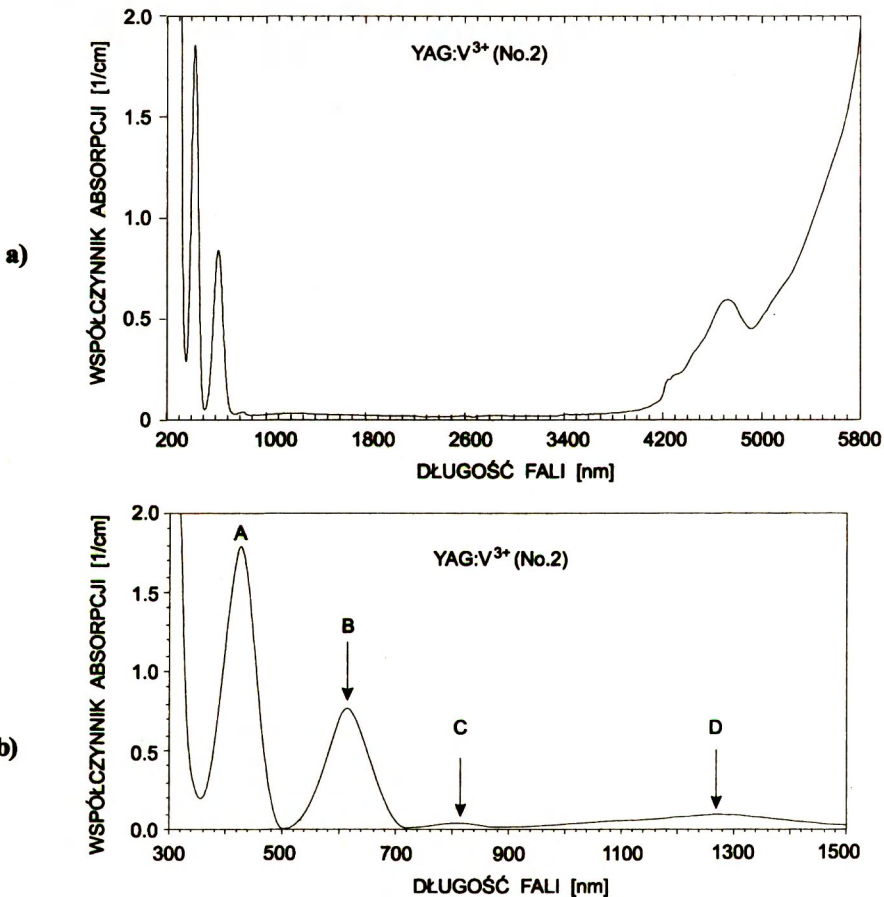
W widmach tych można wyróżnić następujące pasma:

A - w obszarze 350÷500 nm (maksimum dla 426 nm), pochodzące od jonów V^{3+} w położeniu oktaedrycznym (koordynacja 6),

B - w obszarze 500÷720 nm (maksimum dla 625 nm), pochodzące od jonów V^{3+} w położeniu oktaedrycznym,

C - w obszarze 720÷900 nm (maksimum 822 nm) pochodzące od jonów V^{3+} w położeniu tetraedrycznym (koordynacja 4),

D - w obszarze 900÷1500 nm pochodzące od jonów V^{3+} w położeniu tetraedrycznym z dwoma maksimumi: 1098 nm i 1282 nm.



Rys.4. Widmo absorpcji kryształów YAG: V^{3+} *as grown* w zakresie spektralnym 200÷5800 nm (a) i 300÷1500 nm (b).

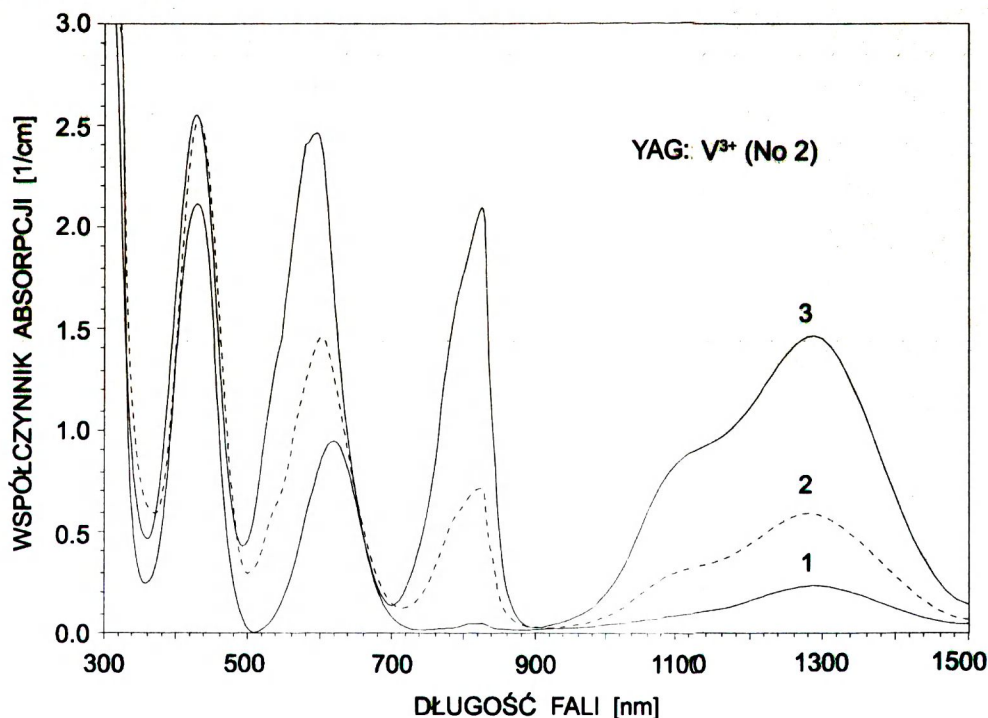
Fig. 4. Absorption spectrum of YAG: V^{3+} *as grown* crystals in the spectral region 200+5800 nm (a) and 300+1500 nm (b).

Pasma C i D są charakterystyczne dla YAG:V³⁺. W tym obszarze spektralnym kryształ posiada właściwości fototropowe.

Wszystkie badane próbki wykazywały podobny charakter widma; wystąpiły tylko nieznaczne różnice w intensywności pasm. Poza przedstawionym obszarem widma nie stwierdzono żadnych śladów absorpcji, oprócz naturalnej absorpcji matrycy (czysty YAG - patrz Rys. 4a). W widmie występują wszystkie pasma, których występowanie stwierdzono już w innych pracach [17, 23]. W celu ułatwienia opisu widma oznaczono pasma literami lub długościami fali dla ich maksimum: A - 426 nm, B - 625 nm, C - 822 nm, D - 1098/1282 nm.

Interesujące nas pasma C i D w bliskiej podczerwieni mają dla kryształów *as grown* małą intensywność, co jest spowodowane małą ilością jonów V³⁺ w węzłach tetraedrycznych. Kryształy te nie są przydatne do praktycznych zastosowań. Poddano je następnie obróbce termicznej w atmosferze redukującej.

Na Rys.5 przedstawiono typowe zmiany widma absorpcji kryształu po kolejnych etapach procesu wygrzewania. Z uzyskanych rezultatów wynika, że pod wpływem tego procesu w badanych próbkach wzrasta koncentracja jonów V³⁺ w położeniach tetraedrycznych.



Rys. 5. Zmiany w widmach absorpcji kryształów YAG:V³⁺ *as grown* (1) poddanych obróbce termicznej w atmosferze redukującej (2) i w próżni (3).

Fig. 5. Changes of absorption spectrum of V³⁺:YAG *as grown* crystals (1), subjected to thermal treatment in reducing atmosphere (2) and vacuum (3).

W widmach absorpcji kryształów po wygrzewaniu obserwuje się znaczny wzrost współczynnika absorpcji we wszystkich pasmach (Rys.5). Widoczne jest także przesunięcie maksimum pasm B i C w stosunku do widma kryształów *as grown*.

Wzrost koncentracji jonów n(V³⁺) w kryształach powoduje wzrost współczynnika absorpcji k. Zależność ta opisywana jest równaniem: $k_\lambda = n(V^{3+}) \times \sigma_\lambda$, w którym σ_λ - jest przekrojem czynnym jonu na absorpcję dla długości fali λ . Przyjmując dla maksimum pasma D wartość $\sigma \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$ [9] otrzymamy koncentracje jonów V³⁺ w kryształach scharakteryzowanych odpowiednio krzywymi 1, 2, 3:

$$\begin{aligned} n_1(V^{3+}) &\approx 2,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \\ n_2(V^{3+}) &\approx 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}, \\ n_3(V^{3+}) &\approx 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}. \end{aligned}$$

Jak wynika z Rys. 5, w procesach obróbki termochemicznej znacznie zwiększa się ilość jonów V³⁺ oraz występuje korzystna ich redystrybucja w kryształach. Trzy krzywe absorpcji przedstawiają trzy etapy „ulepszania” kryształu: 1 - *as grown*, 2 i 3 - dwa procesy termoredukcji w fazie stałej.

W procesach tych zwiększa się nie tylko ilość jonów V³⁺, lecz także, kosztem nieaktywnych optycznie jonów V⁵⁺ zwiększa się ilość jonów V⁴⁺. Potwierdzeniem tego zjawiska jest przeprowadzona w dalszej części analiza krzywych absorpcji, z której wynika, że jony V⁵⁺ w kryształach występują w dużej ilości, niezależnie od tego, czy stosujemy V₂O₅ czy V₂O₃ jako materiał wsadowy.

Kształt wykresów pasm B, C i D sugeruje, że każde z tych pasm jest superpozycją przynajmniej dwóch krzywych gaussowskich. Do krzywej 3 z Rys. 4 zastosowano metodę rozkładu gaussowskiego. Krzywą eksperymentalną k(λ) aproksymowano sumą krzywych Gaussa:

$$k(\lambda) = \sum_i k_i^{\max} \times \exp\left(-\frac{4 \ln 2 \times (\lambda - \lambda_i^{\max})^2}{(\Delta\lambda_i)^2}\right)$$

gdzie: i - ilość pasm absorpcji,

k_i^{\max} - wartość maksymalna i-tego pasma,

λ_i^{\max} - położenie maksimum i-tego pasma,

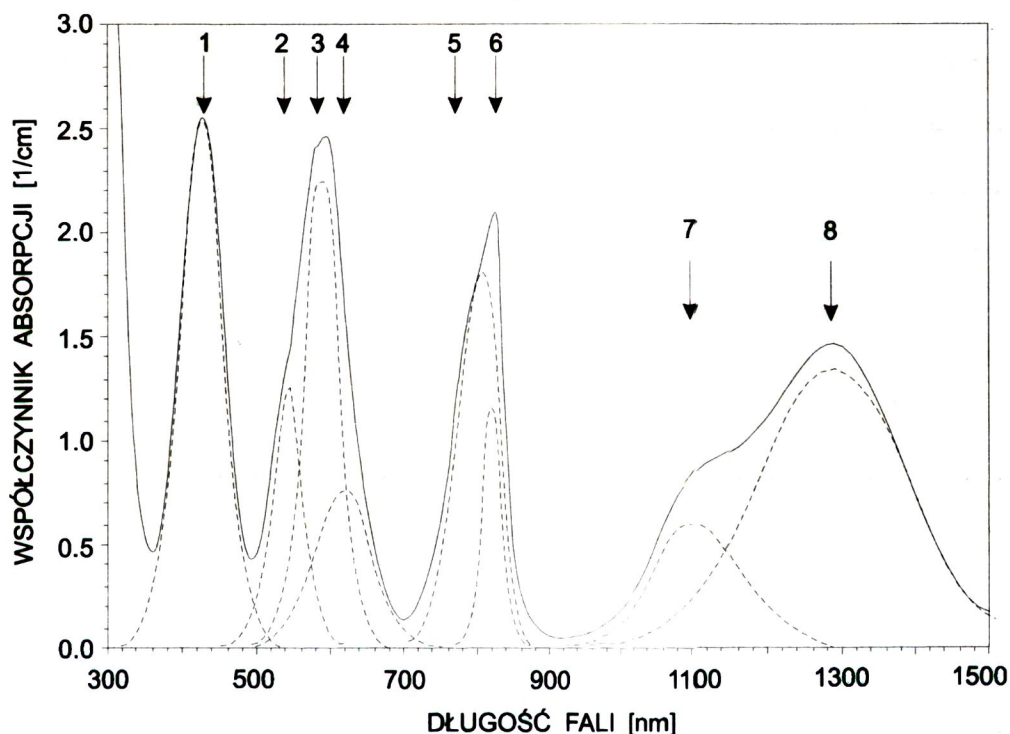
$\Delta\lambda_i$ - szerokość połowkowa i-tego pasma,

przy czym współczynniki rozkładów (k_i^{\max} , λ_i^{\max} , $\Delta\lambda_i$) wyznaczone numerycznie metodą optymalizacji nieliniowej, minimalizując sumę kwadratów odchyleń krzywej aproksymującej od krzywej eksperymentalnej.

Efekt rozkładu przedstawia Rys. 6, na którym ujawniony został złożony charakter widm absorpcyjnych. Pasma A (426 nm) ma kształt gaussowski i jest pasmem prostym (nie złożonym) generowanym przez oktaedryczne jony V³⁺ [18]. Pasma B jest superpozycją

trzech pasm B₁, B₂ i B₃. Pasmo B₁ (535 nm) B₁ (590 nm) generowane przez jon V³⁺ w położeniu tetraedrycznym i odpowiada przejściu ³A₂ → ³T₁(³P), pasmo B₂ (625 nm) generowane jest przez jon V³⁺ oktaedryczny. Pasmo C jest superpozycją pasm C₁ (780 nm) i C₂ (822 nm), które są generowane przez jon V³⁺ tetraedryczny i odpowiadają przejściu ³A₂ → ³T₁(³F). Pasmo D składa się z pasm D₁ (1098 nm) i D₂ (1282 nm). Pasma te są generowane przez jon V³⁺ tetraedryczny i odpowiadają przejściom odpowiednio ³A₂ → ¹E(¹D) i ³A₂ → ³T₂(³F).

Złożony charakter widm i obecność w pasmach B, C i D pasm pochodzących od jonów V³⁺ mógł być zauważony dopiero, gdy koncentracja tych jonów w kryształach jest znaczna. Weber i Riseberg [19] nie dysponowali takimi kryształami, nawet przy zastosowaniu kompensatora (jony Ca²⁺) pasma pochodzące od jonów V³⁺, w położeniach tetraedrycznych w obszarze 625 nm i 800 nm na tle silnych pasm V³⁺ oktaedrycznych i V⁴⁺ tetraedrycznych nie mogły się ujawnić.



Rys. 6. Aproksymacja krzywej absorpcji kryształu YAG:V³⁺ sumą krzywych Gaussa;

1 - 426 nm, 2 - 535 nm, 3 - 590 nm, 4 - 625 nm,
5 - 780 nm, 6 - 822 nm, 7 - 1098 nm, 8 - 1282 nm.

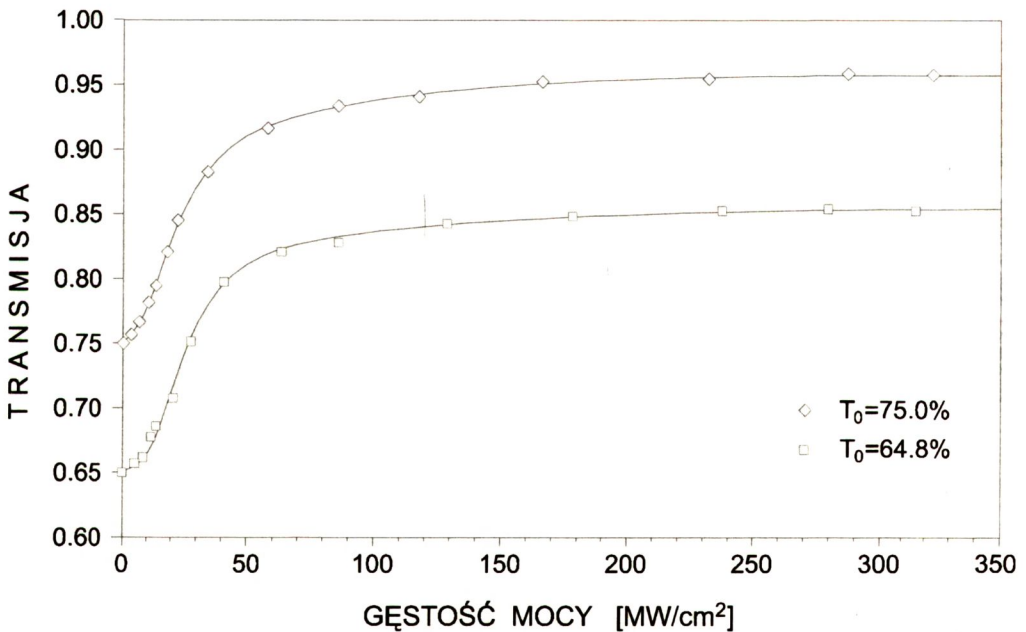
Fig. 6. Approximation of absorption curve of V³⁺:YAG crystals by a sum of the Gaussian curves;

1 - 426 nm, 2 - 535 nm, 3 - 590 nm, 4 - 625 nm,
5 - 780 nm, 6 - 822 nm, 7 - 1098 nm, 8 - 1282 nm.

6. BADANIA LASEROWE - WYNIKI I Dyskusja

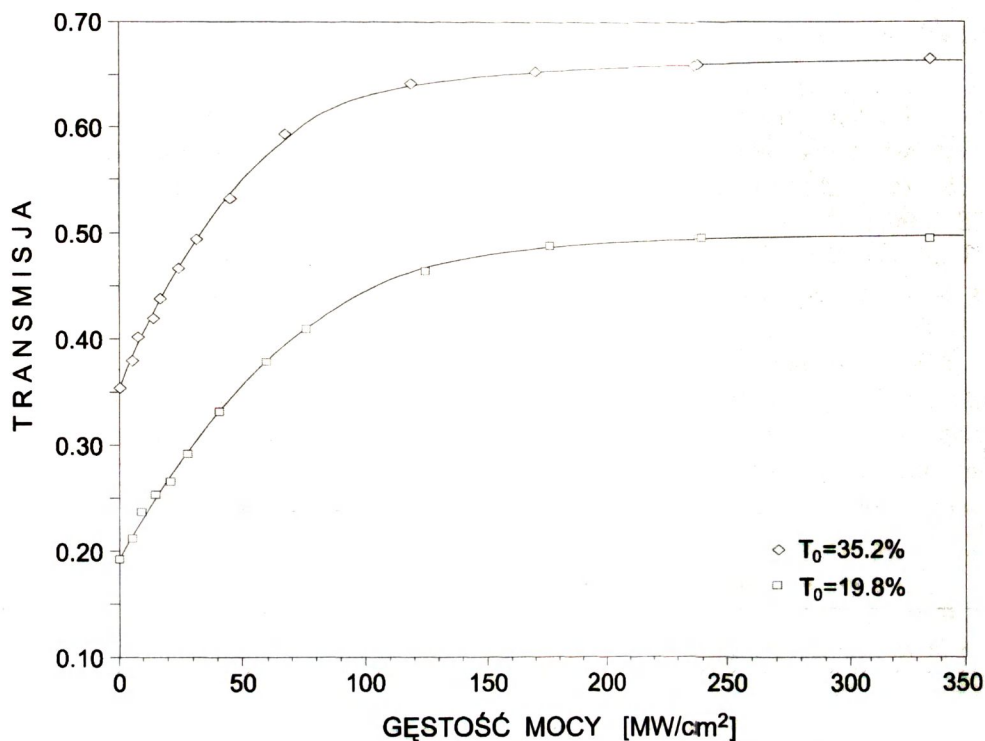
Badania własności spektroskopowych absorberów V³⁺:YAG o różnej koncentracji jonów V³⁺ przeprowadzono na podstawie analizy dynamiki prześwietlania. Wyznaczono zmiany transmisji badanych próbek w funkcji gęstości mocy przechodzącego promieniowania, emitowanego przez monoimpulsowy laser Nd:YAG (30 mJ, 6 ns) i laser przestrajalny Ti:Al₂O₃, pompowany II harmoniczną Nd:YAG. Zastosowany w pomiarach przestrajalny laser Ti:Al₂O₃ umożliwiał wybór linii generacji 822 nm z dokładnością ±0,3 nm. Laser ten na linii 822 nm generował monoimpulsy promieniowania o energii 8 mJ i czasie trwania 10 ns. Gęstość mocy impulsu diagnostycznego zmieniano w zakresie od 5 do 800 MW/cm².

Na Rys. 7 przedstawiono wyniki pomiaru zmian transmisji dwóch próbek V³⁺:YAG o transmisji początkowej 64,8% i 75,0% w funkcji gęstości mocy promieniowania laserowego o długości fali 1064 nm (Nd:YAG). Natomiast na Rys. 8 przedstawiono wyniki pomiaru zmian transmisji dwóch próbek V³⁺:YAG o transmisji początkowej 19,8% i 35,2% w funkcji gęstości mocy promieniowania laserowego o długości fali 822 nm (Ti:Al₂O₃).



Rys. 7. Zmiany transmisji badanych próbek YAG:V³⁺ o różnej koncentracji jonów V³⁺ pod wpływem monoimpulsów promieniowania laserowego 1064 nm.

Fig.7. Transmission changes of examined V³⁺:YAG samples with various V³⁺ ions concentration under influence of giant-pulse laser radiation of 1064 nm.



Rys. 8. Zmiany transmisji badanych próbek YAG:V³⁺ o różnej koncentracji jonów V³⁺ pod wpływem monoimpulsów promieniowania laserowego 822 nm.

Fig. 8. Transmission changes of examined V³⁺:YAG samples with various V³⁺ ions concentration under influence of giant-pulse laser radiation of 822 nm.

Na podstawie dwupoziomowego modelu kwantowego absorbera oszacowano straty nieaktywne, absorpcyjny przekrój czynny, koncentrację centrów aktywnych, czas relaksacji i straty energii na prześwietlenie absorbera - parametry niezbędne do analizy i optymalizacji lasera monoimpulsowego z pasywną modulacją dobroci rezonatora [27- 28].

W układzie laserowym Nd:YAG (1064 nm) z modulatorem V³⁺:YAG o transmisji początkowej $T_0(1064 \text{ nm}) = 55\%$ uzyskano generacją impulsów gigantycznych o czasie trwania 20 ns i energii wyjściowej 5 mJ, natomiast w układzie laserowym Nd:YAG (1318 nm) z modulatorem V³⁺:YAG o transmisji początkowej $T_0(1318 \text{ nm}) = 58\%$ uzyskano generacją impulsów gigantycznych o czasie trwania 30 ns i energii wyjściowej 4 mJ.

7. PODSUMOWANIE

Uzyskano kryształy V³⁺:YAG o koncentracji jonów V³⁺ $\sim 1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Kryształy te wykazują nieliniową absorpcję w trzech pasmach z maksimumami dla 822 nm, 1098 nm i 1282 nm. Efekt prześwietlania zbadano dla długości fali emisji lasera 822 nm (Ti:Al₂O₃) i 1064 nm (Nd:YAG). Wykonane z kryształów V³⁺:YAG pasywne modulatory dobroci zastosowano w dwóch układach rezonatora lasera Nd:YAG i uzyskano generację monoimpulsów promieniowania o długości fali 1064 nm i 1318 nm.

Korzystne parametry spektroskopowe kryształów V³⁺:YAG oraz charakterystyczna dla granatów wysoka odporność termiczna i mechaniczna powoduje, że kryształ ten może znaleźć szerokie zastosowanie w technice laserowej jako materiał na pasywne modulatory dobroci rezonatorów laserów generujących w bliskiej podczerwieni.

Badania zostały wykonane w ramach projektów badawczych Nr 0 T00A 004 13 i Nr 7 T08A 020 13 finansowanych przez Komitet Badań Naukowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Pengelley R.: OEC's eye-safe laser option. International Defense Review, 2, 1990
- [2] Matthews L.K., Garcia G.V.: Laser and eye safety in the laboratory. SPIE Press Vol. PM19, 1994
- [3] Geeraets W.J., Berry E.R.: Ocular spectral characteristics as related to hazards from lasers and other light sources. American Journal of Ophthalmology, 61, 1, 1968, 15-20
- [4] Sliney D.H.: Selected papers on laser safety. SPIE Milestone Series, vol. MS-117, 1995
- [5] Polska Norma EN 60825. Bezpieczeństwo urządzeń laserowych. Klasyfikacja sprzętu, wymagania i przewodnik użytkownika, 1996
- [6] ANSI Z-136.1-1993, American National Standard for the Safe Use of Lasers, 1993
- [7] JANE's, Battlefield Surveillance Systems, Sixth Edition 1994-95, Survey, UK, 1994
- [8] Gregor E., Nieuwsma D.E., Stultz R.D.: 20 Hz eyesafe laser rangefinder for air defense, Proc. SPIE, 1207, 1990, 124-134
- [9] Mierczyk Z.: New materials for coherent pumped laser systems. Active mediums, frequency conversion systems and non-linear elements. Proc. SPIE, 3186, 1997, 22-23

- [10] Jiang S., Myers J., Rhonehouse D., Myers M., Belford R., Hamlin S.: Laser and thermal performance of a new erbium doped phosphate glass. Ed. Kigre, Inc. Hilton Head Island, 1990
- [11] Stultz R.D., Camargo M.B., Birnbaum M.: Divalent uranium and cobalt saturable absorber Q-Switches at 1,5 mm. OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, 24, 1995, 460-464,
- [12] Jiang Y., Wu R., Rhonehouse D.L., Myers M.J., Myers J.D., Hamlin S.J.: Bleaching and Q-switching of $U^{2+}:\text{CaF}_2$ at 1535 nm, Proc. SPIE, 2379, 1995, 1-6
- [13] Peale R.E., Weidner H., McClintic W.A.: $\text{Er}^{3+}:\text{Sr}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$: A potential passive Q-switch for Er-glass lasers. OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, 24, 1995, 519-522
- [14] Murray J.T., Powell R.C., Peyghambarian N., Smith D., Austin W., Stolzenberg R.A.: Generation of 1,5 mm radiation through intracavity solid state Raman shifting in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ nonlinear crystals, Optics Lett. 20, 1995, 1017-1019
- [15] Sigachev V.B., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Papashvili A.G.: 1,3 mm Neodymium lasers passively Q-switched with $\text{Nd}^{2+}:\text{SrF}_2$ and $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ crystals and raman shifting to eye-safe region, OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, 24, 1995, 454-459
- [16] Zverev P.G., Basiev T.T., Murray J.T., Powell R.C., Reeves R.J.: Stimulated Raman scattering of picosecond pulses in $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ crystals. OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, 15, 1993, 156-160
- [17] Mikhailov V.P., Zhavoronkov N.I., Kuleshov N.V., Sandulenko V.A., Yumashev K.V., Prokoshin P.V.: Mode-locking of near infrared lasers with $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$: Crystal as a saturable absorber, OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers, 15, 1993, 354-358
- [18] Mikhailov V.P., Kuleshov N.V., Zhavoronkov N.I., Prokoshin P.V., Yumashev K.V., Sandulenko V.A.: Optical absorption and nonlinear transmission of tetrahedral V^{3+} (d_1) in yttrium aluminum garnet. Optical Materials, 2, 1993, 267-272
- [19] Weber M.J., Riseberg L.A.: Optical spectra in yttrium aluminium garnet. J. of Chemical Physics, vol. 55, No.5, 1971, 2032-2038
- [20] Krutova L.J., Kulagin N.A., Sandulenko V.A.: Absorption and luminescence spectra of octahedral and tetrahedral V^{3+} ions in garnets. Proc. of the IX Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with R-E and TM, Leningrad, 1990, 81
- [21] Grenishin A.S., Kisieler W.M., Krutova L.J., et. al., in Proc. of Intern. Conf. Laser Optics - 93". St.Petersburg, 1993, 248
- Mikhailov V.P., Zhavoronkov N.J. et. al. Ibid. P. 247
- [22] Shcherbitsky V.G., Prosnov N.N., Mikhailov V.P., and Sandulenko V.A.: Ultrafast dynamics of excited - state absorption in $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$ crystal. J.Appl.Phys. 1996, 80(8), 4782
- [23] Mikhailov V.P., Yumashev K.V., Kuleshov N.V., Malyarevich A.M., Shcherbitsy V.G., Prokoshin P.V., Posnov N.N.: Ultrafast dynamics of excited-state absorption in $\text{V}^{3+}:\text{YAG}$. OSA TOPS on Advanced Solid-State Lasers, 1, 1996, 591-594
- [24] Demtröder W.: Spektroskopie laserowa. Warszawa: PWN, 1993
- [25] Gan F.: Laser materials. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1995

- [26] Rudolph W., Weber H.: Analysis of saturable absorbers. Interacting with gaussian pulses. Optics Commun., 34, 3, 1980, 491-496
- [27] Hercher M.: An analysis of saturable absorbers. Appl. Optics, 6, 5, 1980, 947-954
- [28] Degnan J.J.: Optimization of passively Q-switched lasers. IEEE J. Quantum Electronics, 31, 11, 1995, 1890-1901

YAG:V³⁺ CRYSTALS USED FOR PASSIVE Q-SWITCHING OF LASER RESONATORS GENERATING IN NEAR INFRARED REGION

SUMMARY

In this work we present results on YAG:V³⁺ single crystal growth and examination for the purposes of Q-switching of laser resonator in the near IR band. A numbers of YAG single crystals doped with different concentrations of V³⁺ ions were obtained by the Czochralski method. The absorption and emission spectra measurements on those crystals are presented. After crystal growth only a small part of vanadium atoms is introduced into a crystal structure as V³⁺ ions in tetrahedral positions, the other ones are at different positions or at higher charge states V⁴⁺ and V⁵⁺. Receiving of vanadium ions of V³⁺ valency in the desired points of YAG structure can be possible as a result of complex reactions in solid-state phase. Such reactions proceed during the process of a multi-stage crystal annealing in reducing atmosphere and in vacuum.

The as grown crystals have not non-linear absorption bands of V³⁺ ions in tetrahedral positions (822 nm, 1098 nm and 1282 nm). After annealing of the crystals in reducing atmosphere the absorption bands, described above, arise. The investigations of changes in transmission properties of YAG crystals with different concentrations of V³⁺ ions have been carried out as a function of power density of transmitted radiation at 822 nm (Ti:Sapphire laser) and 1064 nm (YAG:Nd laser).