

OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH I LASEROWYCH MONOKRYSTAŁÓW YAG DOMIESZKOWANYCH Er^{3+} I Yb^{3+}

Zygmunt Mierczyk¹⁾, Krzysztof Kopczyński¹⁾, Andrzej Gietka¹⁾,
Zygmunt Frukacz²⁾, Tadeusz Łukasiewicz²⁾, Jarosław Kisielewski²⁾

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie laserami generującymi impulsy promieniowania o wysokich mocach szczytowych o długości fali 1,55 μm . Lasery te znajdują praktyczne zastosowanie w układach dalmierzy oraz w telekomunikacji. Promieniowanie o długości fali 1,55 μm jest promieniowaniem *bezpiecznym dla oka*, gdyż nie wnika do wnętrza oka i nie powoduje uszkodzenia siatkówki.

W pracy przedstawiono wyniki badań warunków wzrostu oraz własności optycznych i spektroskopowych kryształów granatu itrowo-aluminiowego domieszkowanego jonami Er^{3+} i Yb^{3+} - potencjalnego ośrodka aktywnego laserów *bezpiecznych dla oka*. Monokrystały YAG: Er^{3+} i YAG: Er^{3+} , Yb^{3+} otrzymywane były metodą Czochralskiego. Badanie jakości optycznej otrzymanych kryształów przeprowadzono metodą elastoskopową i interferometryczną. Wyznaczono widma absorpcji w zakresie spektralnym od 190 do 5000 nm. Badano również widma luminescencji wzbudzonej promieniowaniem emitowanym przez diodę laserową 970 nm oraz wyznaczono czasy życia jonów Er^{3+} na górnym poziomie laserowym ($^4\text{I}_{13/2}$).

1. WSTĘP

Zakres spektralny *bezpiecznego dla oka* promieniowania laserowego wynika z charakterystyk optycznych oka [1]. Promieniowanie o długościach fal poniżej 400 nm i powyżej 1400 nm jest silnie absorbowane przez tkanki, dlatego nie wnika do wnętrza oka i nie powoduje uszkodzenia siatkówki. Długość fali 1,5 μm jest uważana za bezpieczną do 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) [2].

¹⁾ Instytut Optoelektroniki WAT, 00-908 Warszawa, ul. Kaliskiego 2

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

W pierwszych układach laserowych generujących promieniowanie *bezpieczne dla oka* stosowano przesuwnik ramanowski w postaci komórki metanowej, w której zachodziła konwersja promieniowania generowanego przez YAG:Nd³⁺ ($\lambda=1064$ nm) do długości fali 1,54 μm . Konkurencyjne w stosunku do wysokociśnieniowych gazowych komórek metanowych są kryształy molekularne (np. Ba(NO₃)₂, CaCO₃ lub CaSO₄), w których występuje efekt wymuszonego rozpraszania Ramana. Efektywność tego procesu nie jest jednak wysoka, dlatego układy te nie znalazły praktycznych zastosowań [3].

Zastosowanie kryształów nieliniowych do generacji parametrycznej w zakresie 1,5 μm również nie zostało praktycznie wykorzystane. Główną barierą w tym przypadku są trudności w uzyskaniu stabilnej pracy lasera w szerokim przedziale temperatur [4].

Na początku lat dziewięćdziesiątych po raz pierwszy zastosowano do generacji promieniowania laserowego o długości fali 1,5 μm szkło fosforanowe erbowo-iterbowe [5]. Układy laserowe z tym materiałem aktywnym znalazły szereg praktycznych zastosowań [6-7]. Wadą szkła fosforanowego jest niska odporność termiczna i mechaniczna, dlatego trwają poszukiwania nowych, bardziej odpornych matryc szklanych, a także ośrodków krystalicznych [8]. W przypadku kryształów stosowanych w układach generacji promieniowania *bezpiecznego dla oka*, najczęściej stosowanymi domieszkami aktywnymi są jony Er³⁺ oraz Cr⁴⁺ [9-11]. Jony Yb³⁺ stosowane są w ośrodkach krystalicznych domieszkowanych Er³⁺ w celu zwiększenia efektywności pobudzenia, szczególnie w układach pompowanych diodami półprzewodnikowymi.

Celem pracy było opracowanie warunków wzrostu kryształów granatu itrowo-glinowego domieszkowanych jonami Er³⁺ i Yb³⁺ (YAG:Er³⁺, YAG:Er³⁺,Yb³⁺). Badania tych kryształów o różnej koncentracji domieszki przeprowadzono w aspekcie wykorzystania ich jako ośrodki czynne laserów generujących promieniowanie *bezpieczne dla oka*.

2. MONOKRYSTALIZACJA

Kryształy otrzymywano metodą Czochralskiego przy użyciu tygla irydowego o wymiarach zewnętrznych ϕ 50x50x1,5 mm. Obudowa izolacyjna tygla była wykonana z ceramiki alundowej oraz granulowanej ceramiki cyrkonowej stabilizowanej hafnem (ZrO₂:HfO₂), która wypełniała przestrzeń pomiędzy tygłem a rurą i podstawką alundową.

Procesy krystalizacji prowadzono w atmosferze azotu z niewielką (ułamek procentu) ilością tlenu. Jako materiały wyjściowe użyte zostały tlenki wysokiej czystości: Y₂O₃ (5N) i Al₂O₃ (5N) J.M. α PROD., Er₂O₃ i Yb₂O₃ (5N) ALDRICH.

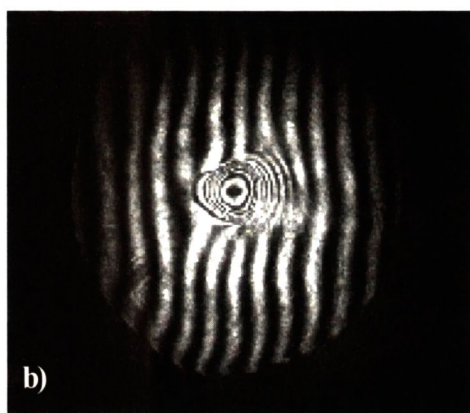
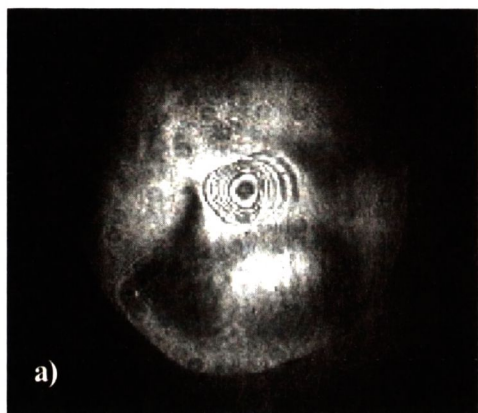
Uzyskano kryształy o średnicy \sim 25 mm i długości 60 mm o następujących składach: YAG:Er³⁺ (1,5% Er³⁺)

YAG:Er³⁺,Yb³⁺ (0,9% Er³⁺, 9% Yb³⁺),

YAG:Er³⁺,Yb³⁺ (0,5% Er³⁺, 5% Yb³⁺).

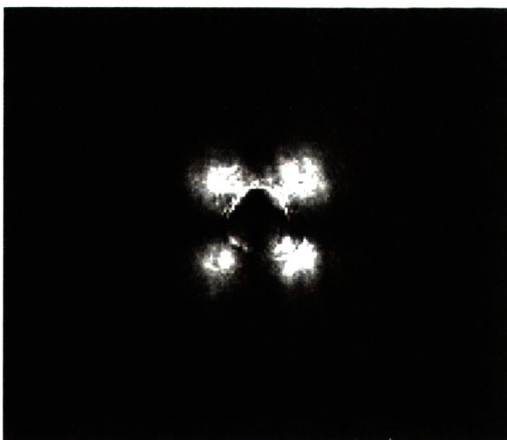
We wszystkich otrzymanych kryształach stwierdzono występowanie obszaru rdzenia fasetowego o charakterystycznej trzykrotnej symetrii. Rdzeń ma wyraźne ostre granice i obejmuje obszar o średnicy ~ 2 mm. Na podstawie przeprowadzonych badań w układzie interferometru Macha-Zehndera stwierdzono, że w obszarze rdzenia kryształy wykazują niejednorodność współczynnika załamania, co świadczy o zdeformowaniu tego obszaru i występujących w nim naprężeniach. Poza obszarem rdzenia wszystkie kryształy były jednorodne optycznie. Charakterystyczne interferogramy uzyskane dla kryształu YAG:Er³⁺ pokazano na Rys.1.

Badano również stan naprężeń w kryształach metodą elastoskopową, rejestrując obraz uzyskany dla badanego kryształu umieszczonego między skrzyżowanymi polaryzatorami. Na Rys.2 przedstawiono wyniki tych badań dla YAG:Er³⁺.



Rys. 1. Interferogramy uzyskane dla kryształu YAG:Er³⁺ nr 1 o długości 60 mm; (a - zerowe tło interferometru, b - tło prążkowe).

Fig. 1. Interferograms obtained for YAG:Er³⁺ crystal No.1 of a length of 60 mm; (a) zero-fringer order, (b) multi-fringers field.



Rys. 2. Obraz elastoskopowy uzyskany dla kryształu YAG:Er³⁺ nr 1 o długości 60mm.

Fig. 2. Elastoscopic picture obtained for YAG:Er³⁺ crystal No.1 of a length of 60mm.

Na podstawie przeprowadzonych badań interferometrycznych i elastoskopowych wyznaczono obszary cięcia kryształów w celu wykonania elementów optycznych do badań charakterystyk spektroskopowych.

3. BADANIA SPEKTROSKOPOWE

Z otrzymanych kryształów wycinano, szlifowano i polerowano płasko-równoległe płytki o grubości ~ 1 mm do pomiarów charakterystyk spektralnych. W celu wyznaczenia zależności współczynnika absorpcji od długości fali $k(\lambda)$ dla badanych próbek, przeprowadzono pomiary transmisji w funkcji długości fali.

W zakresie widmowym od 200 do 1100 nm ($\Delta\lambda=1$ nm) pomiary wykonano za pomocą spektrofotometru LAMBDA2 firmy PERKIN ELMER, w zakresie od 1100 do 1500 nm ($\Delta\lambda=1$ nm) za pomocą spektrofotometru ACTA MVII firmy BECKMAN, natomiast w zakresie od 1500 do 25000 nm ($\Delta 1/\lambda=1$ cm⁻¹) za pomocą fourierowskiego spektrofotometru 1725-X FTIR firmy PERKIN ELMER.

Na podstawie pomiarów transmisji próbek $T(\lambda)$ obliczano współczynnik absorpcji, uwzględniając wielokrotne odbicia promieniowania wewnątrz próbki:

$$k(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T_r(\lambda)} \quad (1)$$

gdzie:

$$T_r(\lambda) = \frac{\sqrt{(1-r_f)^4 + 4 \cdot r_f^2 \cdot T(\lambda)^2} - (1-r_f)^2}{2 \cdot T(\lambda) \cdot r_f^2} \quad (2)$$

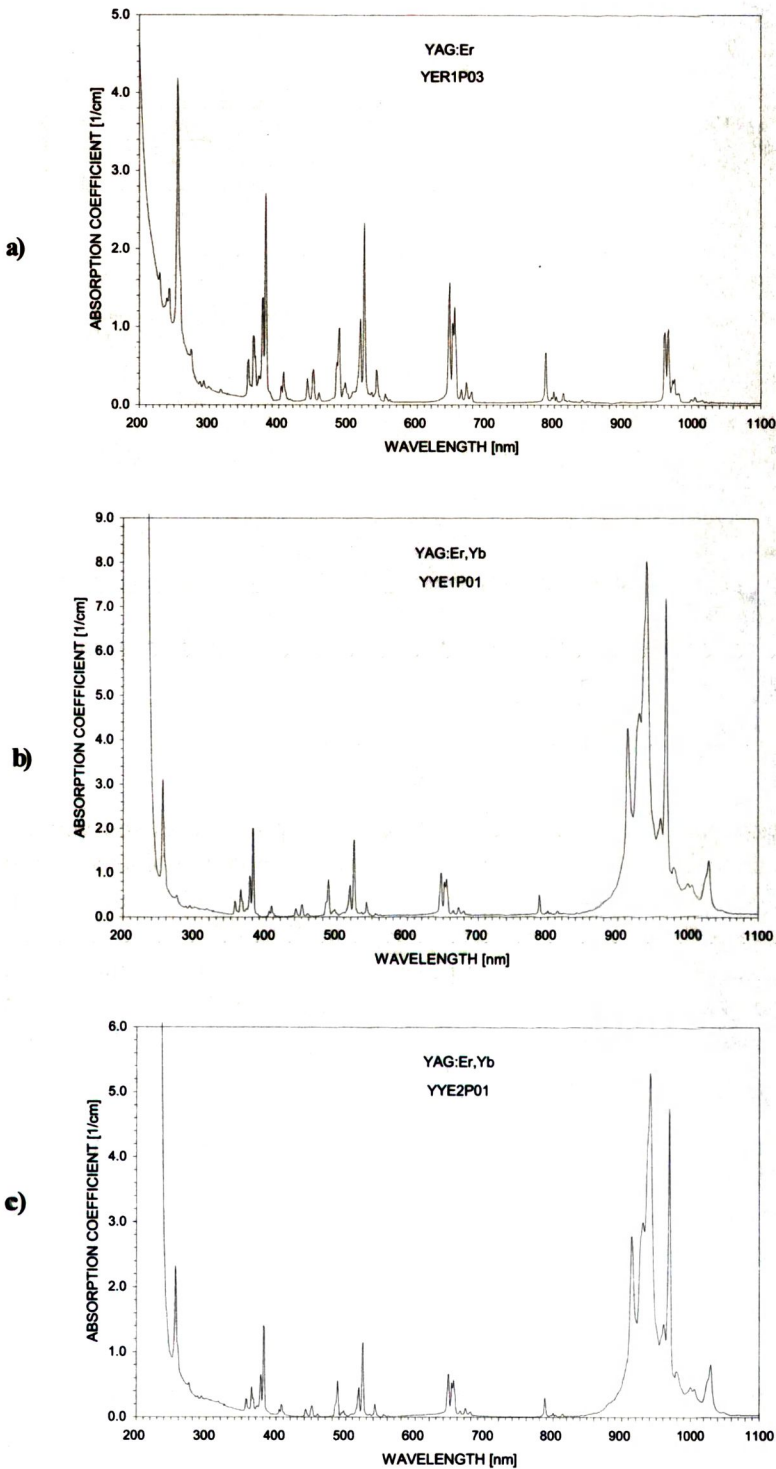
$T(\lambda)$ - zmierzona wartość transmisji próbki,

r_f - fresnelowski współczynnik odbicia,

d - grubość próbki.

Na Rys.3 pokazano krzywe spektralne współczynnika absorpcji uzyskane dla badanych kryształów YAG domieszkowanych Er³⁺ i Yb³⁺.

Pomiary widma luminescencji przeprowadzono w układzie przedstawionym na Rys.4. W torze wzbudzenia zastosowano laser półprzewodnikowy 970 nm.



Rys. 3. Widma absorpcji kryształów YAG domieszkowanych Er^{3+} i Yb^{3+} :

a) YAG: Er^{3+} (1.5 at.% Er^{3+}),

b) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.9 at.% Er^{3+} , 9 at.% Yb^{3+}),

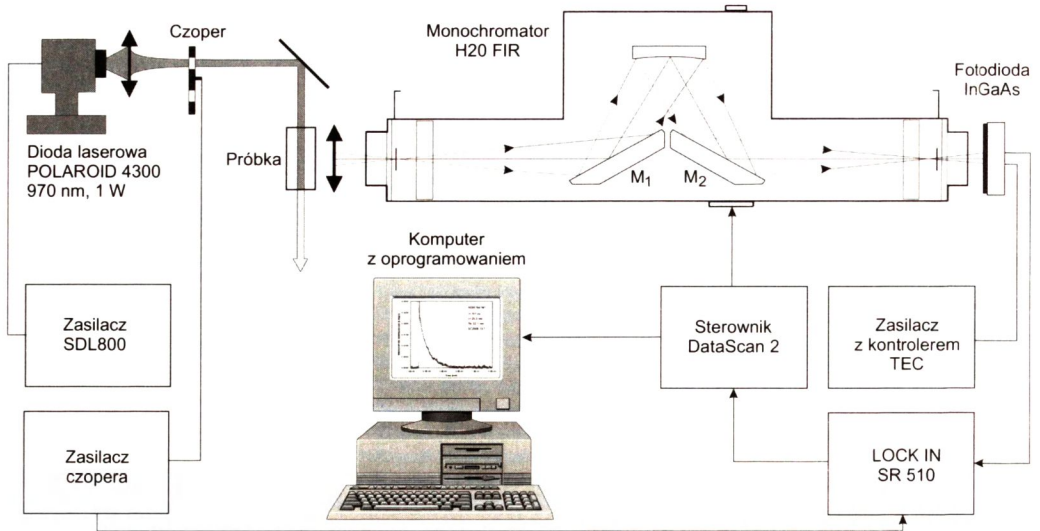
c) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.5 at.% Er^{3+} , 5 at.% Yb^{3+}).

Fig. 3. Absorption spectra of erbium and ytterbium doped YAG crystals:

a) YAG: Er^{3+} (1.5 at.% Er^{3+}),

b) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.9 at.% Er^{3+} , 9 at.% Yb^{3+}),

c) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.5 at.% Er^{3+} , 5 at.% Yb^{3+}).



Rys. 4. Schemat układu pomiarowego z monochromatorem H2O FIR do wyznaczania widm luminescencji badanych kryształów.

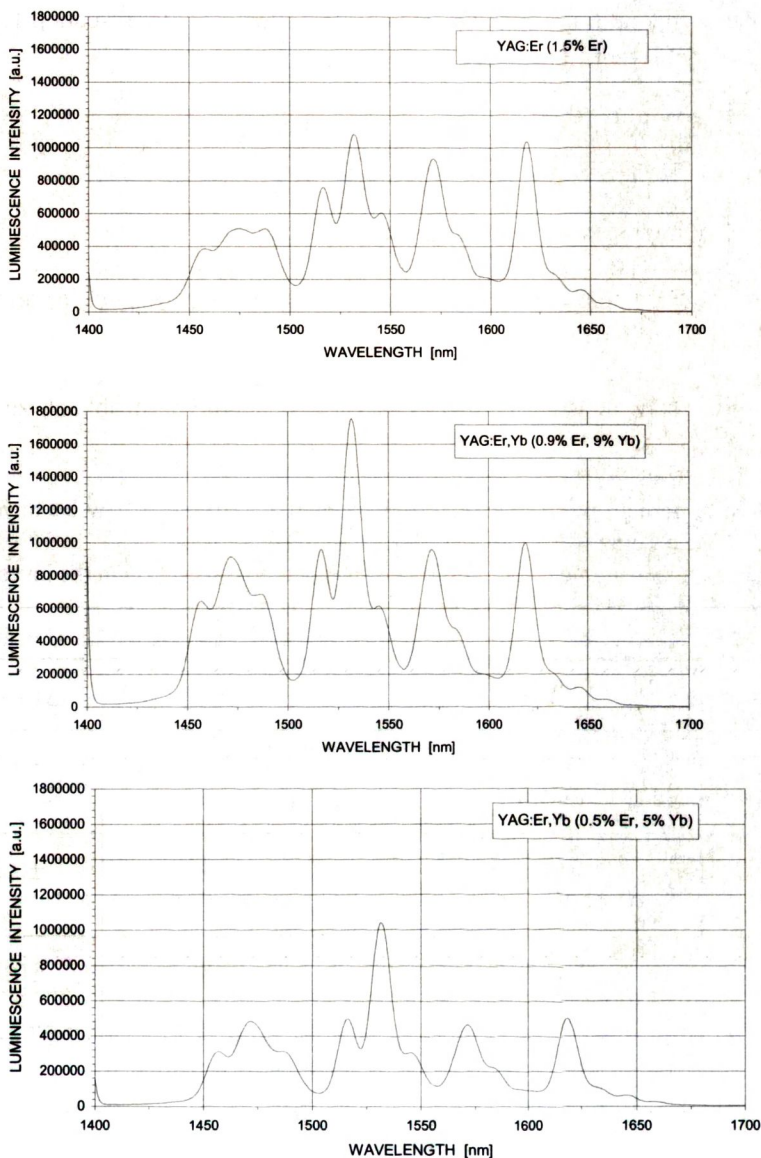
Fig. 4. Scheme of measuring system with H2O FIR monochromator used for determination of luminescence spectra of the examined crystals.

Luminescencja wzbudzona promieniowaniem laserowym po rozdzieleniu widmowym w monochromatorze L20 (JOBIN YVON), rejestrowana była za pomocą układu LOCK-IN (STANFORD RESEARCH SR510) z detektorem InGaAs chłodzonym termoelektrycznie. Krzywe luminescencji przedstawiono na Rys.5.

Pomiary czasu życia jonów Er^{3+} na górnym poziomie laserowym (${}^4\text{I}_{13/2}$) dla próbek kryształów YAG domieszkowanych Er^{3+} i Yb^{3+} przeprowadzono metodą bezpośrednią z wykorzystaniem wzbudzenia impulsowego. W metodzie tej badany ośrodek wzbudzany jest impulsem promieniowania o czasie opadania znacznie krótszym od czasu τ życia na poziomie wzbudzonym. Następujący po wzbudzeniu zanik obsadzenia, którego przejawem jest zanik natężenia fluorescencji, można oglądać bezpośrednio na oscyloskopie.

Źródłem impulsów diagnostycznych o długości fali 970 nm (wzbudzenie jonów Er^{3+}) był laser półprzewodnikowy POLAROID 4300. Lasery zasilane były z zasilacza SDL800 sterowanego generatorem impulsów i generowały impulsy o czasie trwania $\sim 8 \mu\text{s}$ i częstotliwości $\sim 0,66 \text{ kHz}$.

W torze detekcji, prostopadłym do toru wzbudzenia, zastosowano fotodiode germanową, natomiast charakterystyki czasowe zaniku fluorescencji rejestrowano z wykorzystaniem oscyloskopu cyfrowego LeCROY 9350AM (500 MHz).



Rys. 5. Widma luminescencji kryształów YAG domieszkowanych Er^{3+} i Yb^{3+} wzbudzonej diodą laserową CW POLAROID 4300 (970 nm, 1 W):

- a) YAG: Er^{3+} (1.5% Er^{3+})
- b) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.9% Er^{3+} , 9% Yb^{3+})
- c) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.5% Er^{3+} , 5% Yb^{3+}).

Fig. 5. Luminescence spectra of erbium and ytterbium doped YAG crystals:

- a) YAG: Er^{3+} (1.5% Er^{3+})
- b) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.9% Er^{3+} , 9% Yb^{3+})
- c) YAG: $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ (0.5% Er^{3+} , 5% Yb^{3+}).

Uzyskane wyniki pomiarowe zależności intensywności fluorescencji (I) w funkcji czasu (t) aproksymowano numerycznie funkcją:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3)$$

gdzie: I_0 - intensywność początkowa,
 τ - stała czasowa.

Stała czasowa τ (czas zaniku fluorescencji) odpowiada czasowi, po którym intensywność fluorescencji I osiągnie wartość I_0/e .

Wyniki pomiarów czasu zaniku fluorescencji w badanych próbkach zestawiono w Tab.1.

Tabela 1. Wyniki pomiarów czasu zaniku fluorescencji z poziomu ${}^4I_{13/2}$ w badanych próbkach kryształów YAG:Er³⁺ oraz YAG:Er³⁺,Yb³⁺.

Table 1. Results of measurements of fluorescence decay time (level ${}^4I_{13/2}$) in the investigated samples of YAG:Er³⁺ and YAG:Er³⁺, Yb³⁺ crystals.

L.p.	Kryształ	τ [ms]	$\Delta\tau$ [ms]
1.	YAG:Er ³⁺ (1.5% Er ³⁺)	5.6	± 0.1
2.	YAG:Er ³⁺ , Yb ³⁺ (0.9% Er ³⁺ , 9% Yb ³⁺)	4.3	± 0.1
3.	YAG:Er ³⁺ , Yb ³⁺ (0.5% Er ³⁺ , 5% Yb ³⁺)	3.5	± 0.1

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W widmach absorpcji badanych kryształów (Rys. 3) można wyróżnić charakterystyczne dla jonów Er³⁺ i Yb³⁺ grupy pasm, przy czym widmo absorpcji jonów Er³⁺ jest znacznie bogatsze, gdyż występują w nim pasma absorpcji zarówno w obszarze widzialnym (360 nm, 380 nm, 405 nm, 450 nm, 485 nm, 520 nm, 650 nm i 790 nm), jak i w podczerwieni (965 nm i 1530 nm). W widmie absorpcji jonów Yb³⁺ występuje tylko jedna grupa pasm w obszarze podczerwieni (maksima 914 nm, 941 nm i 968 nm). Zarejestrowanym pasmom absorpcji można przyporządkować następujące przejścia

kwantowe jonu Er^{3+} z poziomu podstawowego $^4\text{I}_{15/2}$ do poziomów wzbudzonych: $^4\text{G}_{11/2}$ i $^2\text{G}_{9/2}$ (360 nm), $^2\text{H}_{9/2}$ (380 nm), $^4\text{F}_{5/2}$ i $^4\text{F}_{3/2}$ (405 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (450 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ (485 nm), $^4\text{S}_{3/2}$ (520 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (650 nm), $^4\text{I}_{9/2}$ (790 nm), $^4\text{I}_{11/2}$ (965 nm), $^4\text{I}_{13/2}$ (1530 nm) oraz przejścia kwantowe jonu Yb^{3+} z poziomu podstawowego $^2\text{F}_{7/2}$ do poziomu wzbudzonego $^2\text{F}_{5/2}$. Stosunki intensywności poszczególnych pasm absorpcji jonów Er^{3+} i Yb^{3+} w badanych kryształach są stałe, natomiast bezwzględne wartości zależą od koncentracji wprowadzonych domieszek.

Pasma absorpcji jonów Er^{3+} w obszarze widzialnym umożliwiają wzbudzanie YAG:Er³⁺ lampą wyładowczą, natomiast pasma absorpcji jonów Yb^{3+} w obszarze od 940 do 970 nm zapewniają wzrost efektywności pompowania YAG:Er³⁺,Yb³⁺ diodą laserową.

Interesujące z punktu widzenia generacji promieniowania laserowego *bezpiecznego dla oka* pasma w widmie luminescencji jonów Er^{3+} w zakresie od 1450 do 1650 nm (Rys. 5) są związane z przejściami kwantowymi $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (maksimum 1530 nm) i $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (maksimum 1620 nm). Wprowadzenie jonów Yb^{3+} powoduje wzrost intensywności luminescencji YAG:Er³⁺,Yb³⁺ w pasmie 1530 nm (Rys. 5b).

Pomiary czasu zaniku fluorescencji jonów Er^{3+} na górnym poziomie laserowym ($^4\text{I}_{13/2}$) przeprowadzone dla próbek kryształów YAG domieszkowanych Er^{3+} i Yb^{3+} wykazały, że ze wzrostem koncentracji jonów Er^{3+} od 0.5% at. do 1.5% at. wzrasta czas życia jonów Er^{3+} od 3.5 ms do 5.6 ms. Wyniki te potwierdzają wcześniej zaobserwowaną prawidłowość dla innych kryształów domieszkowanych Er^{3+} [12-14].

5. PODSUMOWANIE

Opracowano warunki wzrostu monokryształów YAG:Er³⁺ i YAG:Er³⁺,Yb³⁺ o różnych koncentracjach domieszek. Przeprowadzone badania własności optycznych i spektroskopowych uzyskanych kryształów, wykazały dobrą ich jakość optyczną umożliwiającą zastosowanie w układach laserowych.

Korzystne parametry spektroskopowe kryształów YAG:Er³⁺ i YAG:Er³⁺,Yb³⁺ oraz charakterystyczna dla granatów wysoka odporność termiczna i mechaniczna powoduje, że kryształy te mogą znaleźć szerokie zastosowanie w technice laserowej jako materiał aktywny laserów generujących promieniowanie *bezpieczne dla oka*.

Badania zostały wykonane dzięki częściowemu dofinansowaniu przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu Nr 160/T00/97/13.

BIBLIOGRAFIA

1. 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
2. ANSI Z-136.1-1993, American National Standard for the Safe Use of Lasers 1993
3. Zverev P.G. , Basiev T.T. , Murray J.T. : 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
4. Mierczyk Z.: New materials for coherent pumped laser systems. Active mediums, frequency conversion systems and non-linear elements. *Proc. SPIE* 3186, 1997, 22-31
5. Jiang S., Myers J., Rhonehouse D.: Laser and thermal performance of a new erbium doped phosphate glass. Ed. Kigre, Inc. Hilton Head Island, 1990
6. Laser Rangefinders, JANE's Armour and artillery upgrades. 11 Edition 1998-99, Jane's Information Group Ltd., Couldson, Surrey UK, 1998
7. Mierczyk Z.: Investigations of saturable absorbers for "eye safe" giant-pulse laser systems. Optics and opto-electronics, theory, devices and applications. Narosa Publishing House, New Delhi, 2, 1998, 1033-1036
8. Camargo M.B. , Stultz R.D., Birnbaum M.: Passive Q-switching of the $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ laser at 1.64 μm . *Appl. Phys. Lett.* 66, 1995, 2940-2942
9. Pelletier-Allard N., Pelletier R.: High-resolution spectroscopic study of $\text{Er}:\text{YAlO}_3$. *J. Alloys and Compounds* 275-277, 1998, 374-378
10. Peale R.E.: Spectroscopy of Er^{3+} in K_2YF_5 . *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* 10, 1997, 462-466
11. Moncorge R., Capobianco J.A. , Bettinelli M.: $\text{Cr}:\text{MgSiO}_3$, a Cr doped crystal with long fluorescence lifetime and broad-band emission around 1.52 μm . *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* 19, 1998, 484-488
12. Simondi-Teisseire B., Viana B. , Vivien D.: Near infrared Er^{3+} laser properties in melilite type crystals. *OSA TOPS Vol. 10 Advanced Solid-State Lasers* 1997, 467-472
13. Camargo M.B., Gomes L., Morato S.P.: Quantitative analysis of erbium luminescence in LiYF_4 doped with low (1.41%) and high (38.5%) Er^{3+} concentrations. *Optical Materials* 4, 1995, 597-607
14. Kuleshov N.V., Lagatsky A.A., Podlipensky A.V.: Excited state absorption and 1.5 μm laser oscillation of Er^{3+} in $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$. *OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers* 19, 1998, 472-477

CRYSTAL GROWTH AND INVESTIGATIONS OF OPTICAL AND LASING PROPERTIES OF Er³⁺ AND Yb³⁺ DOPED YAG CRYSTALS

Summary

Considerable interest in compact pulsed high-peak power laser sources emitting at wavelengths near 1.55 μm is observed. Rangefinders and other applications with free space propagation could be strong benefit of such devices. The wavelength of $\sim 1.55 \mu\text{m}$ is in the eyesafe regime where significantly higher pulse energies can be used without damage of human eyes.

Erbium and ytterbium doped YAG single crystals were obtained by the Czochralski method. Fundamental conditions of growth of the obtained crystals and the results of optical homogeneity measurements are presented. Absorption spectra of Er³⁺ and Yb³⁺ - doped YAG crystals were measured in a spectral range of 190÷5000 nm at room temperature. Excitation and luminescence spectra were also recorded at room temperature with a JOBIN-YVON spectrofluorometer using a diode laser 970 nm as an excitation source. Measurements of lifetime of Er³⁺ ions in the upper laser level (⁴I_{13/2}) of the samples were made by a direct method with pulse excitation.