



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 111

(21) PV 1511-88.U  
(22) Přihlášeno 09 03 88

(40) Zveřejněno 12 07 89  
(45) Vydáno 31 07 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 30 B 29/20

(75)  
Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE,  
KVAPIL JOSEF ing. CSc.,  
KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., TURNOV,  
BOUČEK IVAN ing., MALÁ SKÁLA,  
ZIKMUND JAN ing., TURNOV

(54)

Způsob přípravy laserových monokrystalů  
yttrito hlinitého perovskitu dotovaných  
ionty ceru, neodymu a nebo erbia

(57) Způsob přípravy laserových monokrystalů yttrito hlinitého perovskitu  $YAlO_3$  dotovaných buď ionty neodymu, ceru nebo ionty erbia tažením na zárodku z taveniny, obsažené v molybdenovém nebo wolframovém kelímku se sníženým obsahem samaria, yterbia a europia, vyznačený tím, že surovina, obsahující chrom, molybden nebo wolfram v množství  $10^{-4}$  až  $10^{-1}$  hmot.% se taví ve vakuu 200 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. Tímto způsobem připravený materiál vykazuje výrazně potlačenou absorpci v oblasti 1.080 nm v případě krystalů dotovaných neodymem a v oblasti 1660 nm u krystalů dotovaných erbiem. To má za následek zvýšení účinnosti laserů o 20 až 40 %. Způsob lze modifikovat a zintenzivnit tak, že během tavení a nebo při pěstování alespoň prvních 80 mm délky krystalu v ochranné atmosféře se nad hladinou taveniny vytvoří mezi vloženou elektrodou se záporným po-

tenciálem 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 yttrito-hlinitého provskitu (YAP) aktivovaného buď ionty ceru neodymu a nebo ionty erbia. Krystaly aktivované neodymem emitují laserové záření vlnové délky 1079 nm, krystaly aktivované erbiem emitují záření v oblasti 1660 nm.

Monokrystaly YAP aktivované neodymem v porovnání s monokrystaly yttrito-hlinitého granátu (YAG) se stejným aktivátorem se vyznačují nižšími a do jisté míry volitelným průřezem laserového přechodu, což usnadňuje provoz klíčovaných laserů, vyšším absorpčním průřezem, kladně ovlivňujícím koeficient účinnosti laseru a zejména polarizaci emitovaného světla, což usnadňuje konstrukci klíčovaných laserů a funkci následných zařízení, např. generátorů vyšších harmonických frekvencí.

YAP dotovaný ionty erbia v koncentraci cca 1% se vyznačuje emisí laserového záření v oblasti 1.660 nm (přechod  $4S_{3/2} \rightarrow 4J_{9/2}$ ), což je výhodné pro některé nové aplikace např. v lékařství (chirurgie).

Příprava krystalů YAP je obtížnější ve srovnání s YAG, protože je termodynamicky nestálý, těsně pod bodem tuhnutí. Překonání tohoto jevu vyžaduje zvlášť citlivé seřízení teplotních gradientů při růstu krystalu. Další překážkou většího rozšíření YAP, jako laserového krystalu je jeho tendence ke tvorbě barevných center, která mohou např. omezovat excitaci iontů neodymu. YAP:Nd lze dále kodotovat ionty  $Cr^{3+}$ , které jsou na rozdíl od YAG schopny přenášet energii na ionty neodymu a tak zvyšovat čepací účinnost výbojky.

Energetická účinnost laserů YAP je výrazně ovlivňována koeficientem zesílení a ztrát v aktivním materiálu. Koeficient zisku je snižován každým mechanismem, který zhasí luminiscenci aktivátoru a zvyšuje absorpci na jeho emisní vlnové délce. Intenzitu luminiscence neodymu silně snižuje příměs ytterbia a absorpci na jeho nejdůležitějším laserovém přechodu  $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$  zvyšuje příměs samaria. U YAP aktivovaného erbiem jsou ztráty na jeho emisní linii (1.663 nm) zvyšovány absorpcí europia, které leží ve stejné oblasti.

Protože znečišťující elementy, patřící do skupiny vzácných zemin jsou chemicky velmi příbuzné s yttriem, neodymem a erbiem, jejichž oxidy se používají jako výchozí suroviny pro růst krystalů YAP, jsou v nich téměř vždy obsaženy, zejména pokud použijeme k růstu suroviny o čistotě 4 N.

Obsah škodlivých příměsí, tj.  $Sm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  a  $Eu^{3+}$  postupem přípravy monokrystalů dle tohoto vynálezu se snižuje tak, že se monokrystaly pěstují tažením na zárodku z taveniny o složení daného v případě dotace neodymem vzorcem:  $Y_aNd_bCe_cAlO_3$ , kde platí

$$a = 1 - (b + c), \quad b = 0,0067 \text{ až } 0,015$$

$$c = 0,0 \text{ až } 0,0015$$

a v případě dotace erbiem vzorcem:

$$Y_aEr_bAlO_3, \text{ kde platí:}$$

$$a = 1 - b, \quad b = 0,003 \text{ až } 0,03,$$

obsažené v kelímku z molybdenu, wolframu nebo z jiných slitin, obsahující alespoň jeden z iontů molybden, wolfram, chrom v množství  $10^{-4}$  až  $10^{-1}$  váh %. Ve většině případů jsou přítomny ionty molybdenu nebo wolframu v koncentracích řádově  $10^{-6}$  až  $5 \cdot 10^{-4}$  hmot.%, které se dostávají do taveniny rozpouštěním z kelímku úměrně obsahu vodních par a uhlovodíků v ochranné atmosféře, případně mohou být dotovány do výchozí suroviny, stejně jako ionty chromu ve formě jejich oxidů.

Obsah molybdenu nebo wolframu v tavenině, jehož zdrojem je reakce s kelímek je komplexní funkcí řady faktorů, daných aparaturou, vstupními plyny a surovinou. Prakticky se obsah vodních par v pěstovací ochranné atmosféře pohybuje obvykle v rozmezí rosného bodu -  $10^\circ C$  až  $35^\circ C$ . Tomu odpovídá obsah  $5 \cdot 10^{-4}$  až  $10^{-5}$  hmot.% Mo nebo W v tavenině.

V případech, kdy rosný bod ochranné atmosféry je nižší než  $-35^{\circ}\text{C}$  a zároveň nejsou přítomny žádné uhlovodíky a obsah Mo nebo W v tavenině, daný reakcí s kelímkem by byl příliš nízký, je nezbytné do taveniny některý z iontů Mo, W, Cr přidat, aby jeho koncentrace dosáhla minimálně  $10^{-4}$  hmot. %.

Funkce molybdenu, wolframu a chrómu v tavenině spočívá v tom, že v důsledku své tendence vytvářet kationty o valenci vyšší, než kladně trojvalentní zároveň podporují vznik kladně dvojvalentních iontů škodlivých příměsí ( $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$  a  $\text{Eu}^{2+}$ ), které v této formě z taveniny vytékají.

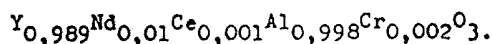
Čištění od Sm, Eu a Yb je účinné, ale relativně pomalé, proto se u materiálů silně znečištěných těmito ionty nemůže uplatnit a navíc nezabraňuje pěstování YAP úmyslně dopovaných těmito ionty ve větších koncentracích. Jestliže koncentrace  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$  v surovině je nižší než  $5 \cdot 10^{-3}$  hmot.%, pro jednotlivé ionty, lze již po 2 hod pěstování nebo tavení, zaznamenat snížení obsahu těchto příměsí pod  $10^{-3}$  hmot.%. Doba tavení suroviny před pěstováním se tedy řídí stupněm výchozího znečištění ionty samaria, yterbia a europia v intervalu 2 až 20 hod.

Snížení obsahu příměsí lze urychlit při tavení a pěstování v ochranné atmosféře tím, že se nad taveninou vytvoří elektrické stejnosměrné pole s vertikální složkou gradientu 1 až 5 V/mm, přičemž záporný náboj je přiveden na elektrodu, umístěnou nad taveninou a kladný náboj na kelímk. Jako elektroda nad taveninou může být použit držák zárodka.

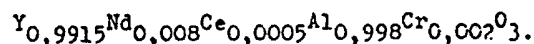
Způsobem dle tohoto vynálezu lze vypěstovat vysoce jakostní krystaly YAP:Nd,Ce, YAP:Ce a YAP:Er i při použití výchozích surovin  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  a  $\text{Er}_2\text{O}_3$  čistoty 4N.

#### Příklad 1

V elektrické odporové peci pro pěstování vysokotajících oxidových monokrystalů, vybavené wolframovým topným systémem, obklopeným stíněním z molybdenového plechu byla v molybdenovém kelímku roztavena surovina pro pěstování monokrystalu yttriohlinitého perovskitu, o složení, odpovídajícímu vzorci:



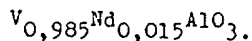
Jako výchozí suroviny byly použity:  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (4N),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5N),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (4N)  $\text{CeO}_2$  (5N) a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (4N). Tavenina byla udržována 15 hodin na teplotě o  $20^{\circ}\text{C}$  vyšší, než teplota tání, měřeno optickým radiačním pyrometrem na hladině taveniny v ochranné atmosféře o složení 80 obj.% Ar + 20 obj.%  $\text{H}_2$ , jejíž obsah  $\text{H}_2\text{O}$  odpovídal rosnému bodu  $-28^{\circ}\text{C}$ . V této atmosféře byl vypěstován monokrystal  $\text{YAlO}_3$ :Nd,Ce,Cr, orientace b, přičemž na izolovaný molybdenový držák zárodka byl připojen záporný elektrický potenciál 80 V oproti kelímku, což odpovídalo vertikálnímu potenciálnímu spádu 2 V/mm. Tento potenciální spád byl udržován automaticky na stejné hodnotě prvních 50 mm tažení krystalu. Potom až do konce tažení plynule klesal na hodnotu 0,8 V/mm. Průměrné složení stanovené na vzorku krystalu RTG spektrometrickou metodou odpovídalo vzorci:



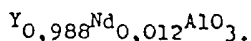
Z monokrystalu byly zhotoveny laserové tyče  $\phi$  6x100 mm, které byly tepelně zpracovány žháním 12 hod. při  $1.750^{\circ}\text{C}$  ve vodíku. Takto připravené výbrusy byly použity v laserovém zařízení pro kontinuální provoz. Energetická účinnost byla ve srovnání s krystaly pěstovanými obdobně, ale bez předtavení a aplikace elektrického pole o 22 % vyšší a dosáhla v daném zařízení 1,45 %. Měření optické absorpce laserové tyče v oblasti emisní linie 1.079 nm bylo zjištěno, že tato dosahuje 30 % oproti srovnávacímu krystalu, což odpovídá obsahu  $\text{Sm}^{3+}$  a  $\text{Yb}^{3+}$   $2 \cdot 10^{-4}$  hmot.% každého iontu.

## Příklad 2

Na zařízení popsaném v příkladu 1, byla ve wolframovém kelítku vytvořena snížená příslušných oxidů čistoty 4,5 N tavenina složení:



Tavenina byla udržována 15 hodin 25 °C nad bodem tání ve vakuu o tlaku zbytkových plynů  $5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Ve vzorku taveniny byl dodatečně laserovou spektrální analýzou stanoven obsah wolframu, který činil  $5 \cdot 10^{-4}$  hmot.%. Z taveniny byl vypěstován monokrystal ve stejném vakuu, jako při předcházejícím tavení. Monokrystal měl RTG spektrální analýzou zjištěné složení:

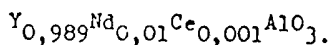


Z monokrystalu byly zhotoveny laserové tyče  $\phi$  8x120 mm, které byly před konečným opracováním tepelně zpracovány žháním 10 h v atmosféře kyslíku při 1.500 °C.

Takto upravené tyče byly spektrálně proměřeny v jejich emisní oblasti, tj. 1.079 nm a bylo zjištěno, že absorpce je nižší oproti srovnávacím tyčím připraveným standardním způsobem v ochranné atmosféře o 90 % a odpovídala obsahu  $Sm^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  nižší než  $1 \cdot 10^{-4}$  hmot.% každého iontu. Tomu odpovídala také zvýšená účinnost v kontinuálně běžícím laseru, která odpovídala 2 %.

## Příklad 3

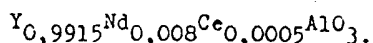
Na zařízení popsaném v příkladu 1 byla v molybdenovém kelítku připravena tavenina o složení



Tavenina byla udržována ve vakuu  $10^{-2}$  Pa a po dobu 12 hodin o 30 °C nad bodem tání, měřeno radiačním pyrometrem na hladině. Potom byla do vakuové komory napuštěna ochranná atmosféra o složení 25 obj.%  $H_2$  a 75 obj.% Ar.

Měřením byl stanoven její rosný bod na -25 °C. V této atmosféře byl tažen monokrystal. Dodatečnou spektrální analýzou taveniny byl stanoven obsah  $2 \cdot 10^{-4}$  hmot.% Mo.

Monokrystal byl analyzován RTG spektrální analýzou a bylo nalezeno složení:

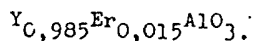


Z monokrystalu byly zhotoveny laserové výbrusy předem tepelně zpracované při 1750 °C, 8 hodin v atmosféře  $H_2$ .

Při spektrálním proměření bylo zjištěno snížení absorpce o 65 % na emisní linii 1.079 nm oproti standardnímu výbrusu. Celková absorpce odpovídala obsahu  $3 \cdot 10^{-4}$  hmot.%  $Sm^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  každého iontu. Tomu odpovídala zvýšená účinnost laseru, která činila 1,7 %.

## Příklad 4

Na zařízení a způsobem popsaným v příkladu 1 byla připravena tavenina o složení:



Výchozí  $Er_2O_3$  a  $Y_2O_3$  byla čistoty 4N,  $Al_2O_3$  - 5N. Na izolovaný molybdenový držák zárodku byl připojen záporný elektrický potenciál 60 V oproti kelítku. Při vzdálenosti 40 mm konce držáku od hladiny, to odpovídá vertikálnímu potenciálnímu spádu 1,5 V/mm. Tento potenciální spád byl udržován automatickým zvyšováním napětí v závislosti na délce tažení po délce prvních 90 mm tažení.

Pro pěstování byla použita ochranná atmosféra 65 obj.% Ar + 35 obj.% H<sub>2</sub> s obsahem vlhkostí odpovídajícím rosnému bodu - 20 °C. Laserovou spektrální analýzou byla v odebraném vzorku taveniny prokázána přítomnost 3.10<sup>-4</sup> hmot.% molybdenu.

Z vypěstovaného krystalu byly zhotoveny laserové výbrusy o 5x75 mm, které byly před konečným opracováním žháný při 1.730 °C v H<sub>2</sub> 8 hod.

Při měření energetické účinnosti ve standardním zařízení s kontinuálním provozem bylo zjištěno, že tato vyrostla o 36 % v důsledku poklesu absorpce v oblasti 1.660 nm na 25 % oproti srovnávacímu krystalu, vypěstovanému bez působení elektrického pole. Absorpce odpovídala obsahu Er<sup>3+</sup> 2-3.10<sup>-4</sup> hmot.%.

#### P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy laserových monokrystalů yttritohlinitého perovskitu dotovaných ionty ceru, neodymu a nebo erbia se sníženým obsahem iontů samaria, yterbia a europia, tažením na zárodku z taveniny o složení daného v případě dotace neodymem vzorcem:

$Y_a Nd_b Ce_c AlO_3$ , kde platí:

$$\begin{aligned} a) &= 1-(b+c), & b) &= 0,0062-0,015 \\ & & c) &= 0,0-0,0015 \end{aligned}$$

a v případě dotace erbiem vzorcem:

$Y_a Er_b AlO_3$ , kde platí:

$$\begin{aligned} a) &= 1-b, & b) &= 0,003-0,03 \end{aligned}$$

obsažené v kelímku z molybdenu, wolframu nebo jejich slitin vyznačený tím, že tavenina obsahuje chrom, molybden nebo wolfram v koncentraci 10<sup>-4</sup> až 10<sup>-1</sup> hmotnostních %, přičemž pěstování a předtavení trávající 2 až 20 hodin se provádí ve vakuu o tlaku zbytkových plynů 10<sup>-4</sup> až 200 Pa a nebo v ochranné atmosféře, obsahující 1 až 50 objem. % vodíku a 99 až 50 obj.% argonu z celkového tlaku 100 až 150 kPa, případně se kombinuje předtavení ve vakuu s pěstováním v ochranné atmosféře, případně se během tavení a nebo při pěstování alespoň prvních 80 mm délky krystalu 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.