

KRYSZTAŁY $\text{Yb}:\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ DO BUDOWY POMPOWANYCH DIODOWO LASERÓW FEMTOSEKUNDOWYCH

Włodzimierz Szyrski¹, Michał Malinowski², Jarosław Kisielewski¹, Marek Świrkowicz¹, Dorota Pawlak¹, Andrzej Kłos¹, Ryszard Diduszko¹

Monokryształy $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ (BOYS) domieszkowane iterbem mogą być stosowane jako materiał aktywny w laserach femtosekundowych. Szerokie pasmo absorpcji tego kryształu pozwala na pompowanie diodowe. Opracowano technologię przygotowania materiałów wyjściowych, zaprojektowano optymalny układ cieplny oraz przeprowadzono procesy krystalizacji metodą Czochralskiego. Określono optymalne warunki wzrostu i otrzymano czyste oraz domieszkowane iterbem monokryształy $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$. Jakość kryształów została sprawdzona za pomocą dyfrakcji proszkowej oraz poprzez analizę chemiczną za pomocą metod ICP-AES. Kryształ domieszkowany iterbem został zbadany za pomocą następujących metod spektroskopowych: absorpcji, emisji oraz dynamiką fluorescencji dla różnych długości fal w pokojowej oraz niskiej temperaturze. W pracy porównano charakterystyki emisyjne, absorpcyjne oraz układy poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} w kryształach BOYS i YAG.

1. WSTĘP

1.1. Ośrodki laserowe domieszkowane jonami iterbu Yb^{3+}

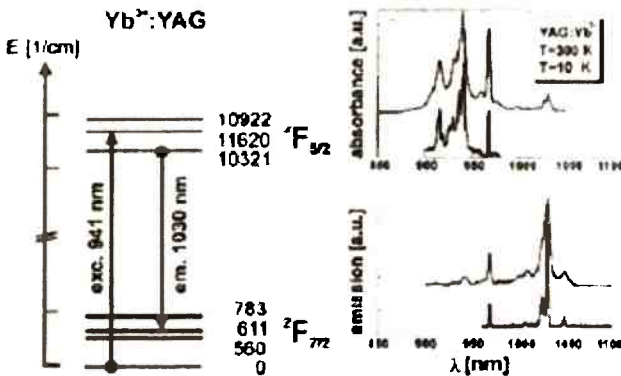
W ciągu ostatnich kilku lat jon iterbu okazał się jedną z najbardziej interesujących domieszek w materiałach stosowanych do wytwarzania laserów ciała stałego, szczególnie laserów generujących ultraszybkie impulsy światła [1-2]. Zalety laserów iterbowych wynikają z posiadania przez jon Yb^{3+} silnych i szerokich, o szerokości połówkowej rzędu 20 nm, pasm absorpcyjnych leżących w zakresie 920-980 nm, odpowiadających dobrze zakresowi pracy pompujących diod laserowych z InGaAs. Ponadto jon Yb^{3+} posiada prostą strukturę poziomów elektronowych, na którą składają się dwa multiplety $^4\text{F}_{7/2}$ i $^4\text{F}_{3/2}$ oddzielone przerwą energetyczną rzędu 10000 cm^{-1} [3]. Układ energetyczny Yb^{3+} uniemożliwia więc występowanie takich szkodliwych proce-

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133, e-mail: szyrski@itme.edu.pl

² Politechnika Warszawska

sów jak absorpcja ze stanu wzbudzonego, konwersja wzbudzenia oraz, w znacznym stopniu, ogranicza zjawisko koncentracyjnego wygaszania fluorescencji. Usytuowanie poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} pozwala natomiast obserwować zjawisko emisji kooperatywnej i wykorzystywać je jako miarę oddziaływań międzyjonowych w danej matrycy. Jony Yb^{3+} charakteryzuje ponadto długi czas życia stanu wzbudzonego $^4\text{F}_{7/2}$ wynoszący ~ 1 ms, będący \sim pięciokrotnie dłuższy niż czas życia poziomu $^4\text{F}_{3/2}$ jonu Nd^{3+} w kryształach YAG [4].

Schemat poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} oraz charakterystyki absorpcji i emisji kryształu YAG domieszkowanego iterbem pokazano na Rys.1.



Rys.1. Schemat poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} w YAG oraz charakterystyki absorpcji i emisji kryształu YAG:Yb.

Fig.1. Energy level diagrams of Yb^{3+} ion in YAG. Absorption and emission spectra of YAG:Yb.

Jak widać, jony Yb^{3+} tworzą dwupoziomowy układ generacyjny. Można jednak otrzymać quasi- czteropoziomowy układ pracy, wykorzystując przejścia promieniste do wyżej leżących podpoziomów Starkowskich stanu podstawowego $^4\text{F}_{7/2}$. Są to przejścia o stosunkowo wysokim wzmocnieniu, zachodzące na większych długościach fal niż przejścia rezonansowe i wymagające do uzyskania generacji mniejszej liczby jonów wzbudzonych. Tak więc istnieje konkurencja pomiędzy generacją na fali o długości ~ 980 nm i na falach dłuższych. O tym, które przejścia będą miały charakter dominujący decydują straty rezonansowe związane bezpośrednio np. z długością ośrodka aktywnego.

Ośrodki iterbowe znajdują zastosowanie w pompowanych diodowo laserach przestrajalnych, pracujących w zakresie 1000-1100 nm oraz w laserach femtosekundowych. Jest to możliwe dzięki posiadaniu przez ten jon w niektórych matrycach, wyjątkowo szerokich linii emisyjnych. Istnieje kilka powodów takich właściwości. Przede wszyst-

kim Yb^{3+} charakteryzuje duże rozszczepienie stanu podstawowego $^2F_{7/2}$ i stanu wzbudzonego $^2F_{5/2}$ oraz silne sprzężenie elektron-fonon pomiędzy stanami elektronowymi domieszki, a drganiami sieci krystalicznej. Oddziaływania te są znacznie silniejsze dla jonu Yb^{3+} niż dla Nd^{3+} w tej samej matrycy. Ponadto, takie efekty jak możliwość lokowania się domieszki w odmiennych pozycjach sieciowych występująca np. w ośrodkach szklistych i niektórych kryształach zwiększa niejednorodne poszerzenie linii widmowych.

W wielu zastosowaniach, takich jak na przykład dalmierze laserowe, telekomunikacja i układy optycznego przetwarzania informacji, istnieje konieczność stosowania impulsów świetlnych o czasie trwania krótszym niż otrzymywany za pomocą konwencjonalnego przełączania dobroci rezonatora. Do uzyskania tych ultrakrótkich impulsów wykorzystywana jest technika synchronizacji modów (*mode locking*). Synchronizacja modów wzdluznych lasera pozwala uzyskać ciąg bardzo krótkich impulsów światła o dużej intensywności w odstępach równych czasowi pełnego obiegu światła w rezonatorze. Proces ten polega na samorzutnym, bądź wymuszonym, ustaleniu związków fazowych pomiędzy poszczególnymi modami poosiowymi w taki sposób, aby pola elektryczne tych modów sumowały się koherentnie.

W generacji krótkich impulsów podstawową rolę odgrywa związek między czasem trwania impulsu, a jego widmem spektralnym, który można zapisać następująco:

$$\Delta\nu\Delta\tau \geq K \quad (1)$$

gdzie $\Delta\nu$ i $\Delta\tau$ opisują szerokości połowkowe odpowiednio widma i czasu trwania impulsu, zaś K jest stałą zbliżoną do jedności. Tak więc najkrótszy czas trwania impulsu może wynosić

$$\tau_p > K/\Delta\nu \quad (2)$$

Stosowane ośrodki laserowe to między innymi: szkła na bazie SiO_2 , kryształy tlenkowe np. YAG, borany $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)$, $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ i wolframiany $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ oraz $\text{KGd}(\text{WO}_4)$.

Materiały domieszkowane iterbem umożliwiły opracowanie bardzo wydajnych, prostych i zwartych laserów pompowanych diodowo. Z tego punktu widzenia istotnym kierunkiem badań jest poszukiwanie matryc domieszkowanych jonem iterbu, charakteryzujących się możliwie szerokim widmem emisji. Na przykład szkła iterbowe wykazują bardzo dużą szerokość pasma emisji umożliwiając uzyskanie impulsów o czasie trwania rzędu 50 fs, jednak stosunkowo słabe właściwości termiczne i niska wartość przekroju czynnego na emisję (Tab.1) [5] stanowią poważne ograniczenie ich stosowalności.

Wskazane jest zatem poszukiwanie ośrodków krystalicznych domieszkowanych iterbem, które charakteryzują się wyższymi przekrojami czynnymi na emisję oraz lepszymi właściwościami termicznymi od szkieł. Problem polega na tym, że typowe kryształy laserowe posiadają stosunkowo wąskie pasma emisji i absorpcji, np. dla YAG:Yb połowkowa szerokość pasma emisji wynosi tylko 10 nm (Tab.1).

1.2 Kryształ $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$

Nowym materiałem, który może spełniać wymienione wyżej wymagania jest boran o składzie $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ domieszkowany jonami iterbu ($\text{Yb}:\text{BOYS}$). Materiał ten jest niedawnym odkryciem i literatura dotycząca jego otrzymywania jest stosunkowo uboga. Różnicowanie literaturowe mówi o otrzymanych kryształach zarodkowych na drucie i wstępnych, bardzo obiecujących badaniach spektralnych i laserowych [6-7]. Dopiero w 2001 r. doniesiono po raz pierwszy o otrzymaniu kryształu BOYS metodą Czochralskiego [7].

Kryształ BOYS jest jednoosiowy optycznie, zaś jego oś optyczna jest zgodna z osią krystaliczną „c”. Jony Yb^{3+} podstawiają się w miejsce jonów itru, gdyż posiadają zbliżony promień jonowy.

Tabela 1. Parametry materiałów domieszkowanych iterbem używanych w laserach femtosekundowych [5].

Table 1. Numerical data on typical Yb-doped materials used in femtosecond lasers [5].

Parametry	YAG	KYW	KGW	Szkoło	GdCOB	BOYS
Szerokość pasma emisji (nm)	10	24	25	35	44	60
Czas trwania impulsu (teoret.) (fs)	118	50	47	33	27	19
Przekrój czynny emisji (10^{-20} cm^2)	2,2	3	2,8	0,05	0,35	0,2
Szerokość pasma absorpcji (nm)	3	3,5	3,5	7	3	6
Czas życia fluorescencji (ms)	0,95	0,7	0,75	1,3	2,6	1,1
Przewodnictwo cieplne (W/m/k)	11	3,3	3,3	0,8	2,1	1,8
Czas trwania (doświadczalnie) (fs)	340	71	112	58	89	69

W Tab. 1 porównane zostały parametry spektralne różnych materiałów domieszkowanych iterbem, które mogą być używane w laserach femtosekundowych. Widmo

przekroju czynnego na emisję kryształu BOYS jest szerokie i ma kształt zbliżony do widma szkieł. Ponadto, szerokość pasma emisji jest jedną z największych dla kryształów domieszkowanych iterbem, a nawet większą niż dla niektórych szkieł. Monokryształ posiada stosunkowo wysoki przekrój czynny na emisję, oraz większe przewodnictwo cieplne w porównaniu z innymi boranami (np. Yb:GdCOB). Inną jego cechą jest duża szerokość linii absorpcyjnej (6 nm), co jest bardzo ważne w przypadku pompowania diodowego.

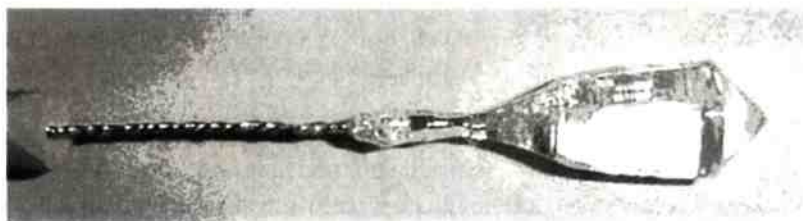
2. WZROST KRYSZTAŁÓW $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3 : \text{Yb}$

Materiałami wyjściowymi do krystalizacji BOYS:Yb były następujące związki: Y_2O_3 , B_2O_3 , Yb_2O_3 oraz SrCO_3 . Przygotowany zestaw polikrystaliczny BOYS poddano syntezie przez wygrzewanie w temperaturze 1150°C w czasie ~ 48 godzin, a następnie poddano go prasowaniu.

Wzrost monokryształów przeprowadzono metodą Czochralskiego stosując urządzenie MSR-2 firmy Metals Research, we wcześniej zaprojektowanym i zbudowanym układzie cieplnym, składającym się z tygla irydowego o średnicy i wysokości 50 mm, biernego dogrzewacza irydowego oraz ceramiki alundowej wykonanej w naszym laboratorium.

Stosowane parametry wzrostu to: szybkość wyciągania 0,9 mm/h oraz 10 obrotów/min. Czas studzenia kryształów ~ 30 godzin.

Otrzymano kryształy BOYS niedomieszkowane oraz z dodatkiem iterbu. Stosowano głównie zarodkowanie spontaniczne na drucie platynowym oraz wykonano próbę wzrostu na zarodku. Wykorzystywano automatyczną regulację średnicy kryształu metodą ważenia tygla. Otrzymane kryształy posiadały średnicę ~ 15 mm i długość 35-50 mm (Rys.2).



Rys. 2. Kryształ BOYS:Yb zarodkowany na drucie Pt.

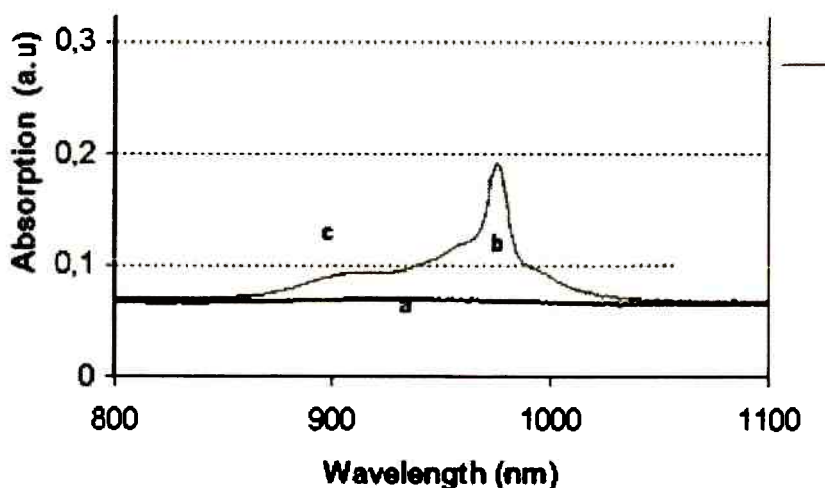
Fig. 2. BOYS:Yb crystal initiated on platinum wire.

Przeprowadzone procesy potwierdziły, że otrzymanie monokryształów BOYS jest dość trudne. Wynika to z dużej anizotropii własności cieplnych tego materiału, czego konsekwencją jest silna tendencja kryształów do pęknięcia. Proces monokryształizacji

musi więc być prowadzony bardzo stabilnie, bez gwałtownych wahań parametrów wzrostu. Konieczne jest również długie studzenie kryształu (30-40 godzin).

2.1. Wyrzewanie kryształów BOYS

Płytkę z kryształu $\text{BOYS}:\text{Yb}(10\% \text{ at})$ poddano wygrzewaniu w atmosferze utleniającej w temperaturze 950°C w czasie 6 godzin. Na Rys. 3 zaprezentowane zostały widma absorpcji płytek z następujących kryształów: czystego BOYS, domieszkowanego iterbem oraz BOYS domieszkowanego iterbem i wygrzanego w atmosferze utleniającej.



Rys.3. Widma absorpcji płytek z kryształów: a) czysty BOYS, b) BOYS domieszkowany iterbem, c) BOYS domieszkowany iterbem wygrzany w atmosferze utleniającej.

Fig. 3. Absorption spectra of crystals: a) pure BOYS, b) BOYS doped with ytterbium, c) BOYS doped with ytterbium annealed in oxidizing atmosphere.

Wyraźne widoczne jest pasmo absorpcji pochodzące od jonu Yb^{3+} . Płytkę $\text{BOYS}:\text{Yb}$ wygrzano w atmosferze utleniającej w celu uzyskania wszystkich jonów iterbu w stopniu utlenienia 3+. Jak widać, maksimum pasma absorpcji nieznacznie wzrasta, natomiast całe widmo jest przesunięte.

3. BADANIA STRUKTURALNE

3.1. Badania rentgenowskie

Przeprowadzono rentgenowską analizę dyfrakcyjną na sproszkowanej próbce monokryształu BOYS. Analiza wykazała jednofazowość materiału oraz stwierdzono zgodność pików dyfrakcyjnych ze wzorcem.

Symulacja na podstawie Inorganic Crystal Structure Database pozwoliła na określenie struktury otrzymanego kryształu.

Związek $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}_{0.1}$ krystalizuje w grupie przestrzennej R-3H z parametrami sieci: $a, b = 12,4943 \text{ \AA}$, $c = 9,2656 \text{ \AA}$, $a, b = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

Atomy iterbu i itru okupują statystycznie jedną pozycję. Pozycje atomów podane zostały w Tab. 2.

Tabela 2. Pozycje atomowe w strukturze kryształu $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}_{0.1}$ na podstawie symulacji z bazy ICSD.

Table 2. Atom positions in $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}_{0.1}$ crystal structure.

	x	y	z	SOF
Sr1	0,03750	0,45256	0,30998	1,00
Y1(Yb1)	0,00000	0,00000	0,00000	0,85(0,15)
Y2(Yb2)	0,00000	0,00000	0,50000	0,85(0,15)
B1	-0,09551	0,54068	0,08363	1,00
O1	0,04167	0,17923	0,36822	1,00
O2	0,85685	0,38609	0,17062	1,00
O3	-0,03902	0,23035	0,24402	1,00

3.2 Chemiczna analiza składu

Za pomocą metody Induced Couple Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) oznaczono skład kryształu BOYS oraz domieszki - jonów iterbu. Jako wzorce zostały użyte wzorce syntetyczne, tzw. „house reference materials”. Bor został oznaczony również metodą miareczkowania potencjometrycznego.

Tabela 3. Statystyczna ocena wyników oznaczenia zawartości Y,Sr,B w kryształ BOYS (n= 6, P = 0,95) metodą ICP-OES.

Table 3. Average results of chemical analysis of BOYS crystal by ICP-OES method.

Pierw.	w (%wag)	s (%wag)	w ± Δw (%wag)	RSD (%)
Y	16,21	0,13	16,21 ± 0,26	0,79
Sr	49,82	0,42	49,82 ± 0,84	0,85
B	6,00	0,08	6,00 ± 0,16	1,34

w - średnia z n oznaczeń $w = \Sigma w_i / n$

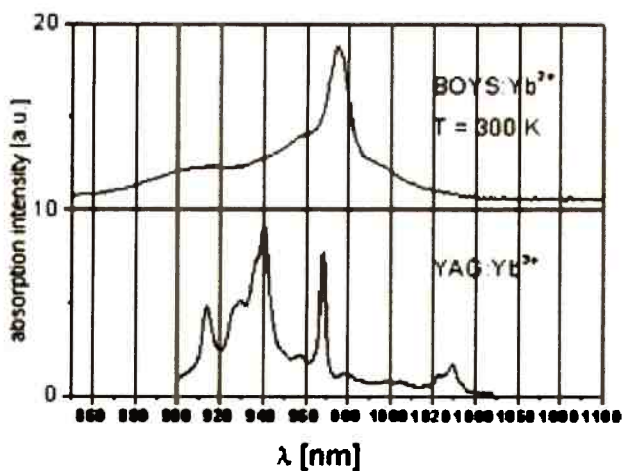
s - odchylenie standardowe $s = \sqrt{\Sigma(w_i - w)^2 / n - 1}$

Δw- przedział ufności przyjęty jako dwukrotne odchylenie standardowe - 2s (dla n-1 stopni swobody i poziomu prawdopodobieństwa 95%)

RSD - względne odchylenie standardowe w % $RSD = s \cdot 100 / w$

4. BADANIA SPEKTROSKOPOWE

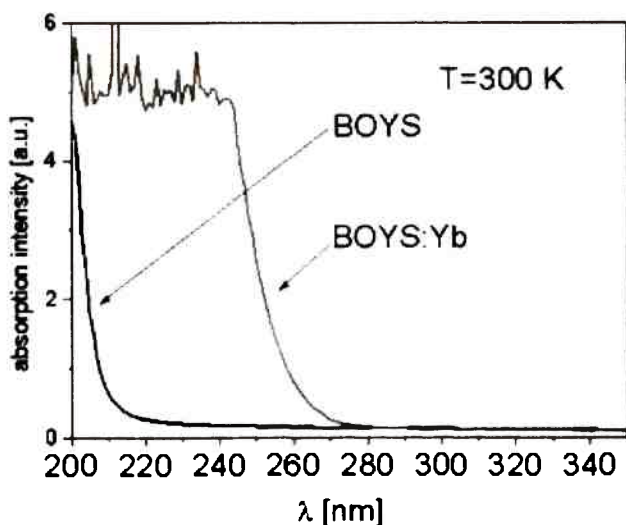
Na Rys. 4 przedstawiono charakterystyki spektroskopowe kryształu BOYS:10 %at. Yb³⁺ i porównano je z charakterystykami kryształu YAG:Yb³⁺.



Rys. 4. Charakterystyki absorpcji kryształów BOYS i YAG domieszkowanych Yb³⁺ zmierzone w temperaturze pokojowej.

Fig.4. Absorption spectra of BOYS and YAG crystals doped with Yb³⁺ (room temperature).

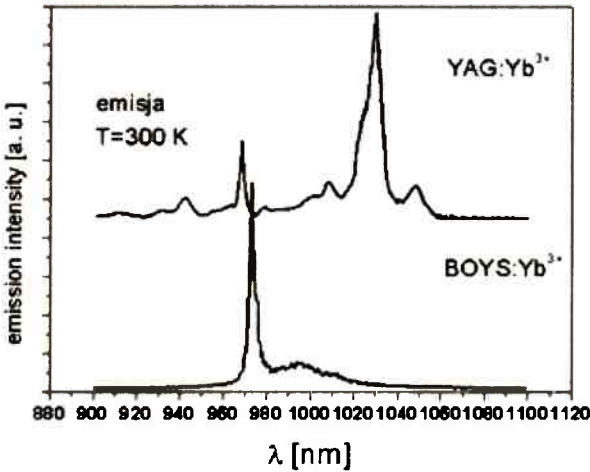
Jak widać z Rys.4, kryształ BOYS posiada jedno pasmo absorpcji, którego maksimum występuje dla fali o długości 975,5 nm. Szerokość widmowa tego pasma wynosi ~ 10 nm i jest znacznie większa od połówkowej szerokości linii obserwowanej w kryształach YAG. Nadaje się więc bardzo dobrze do pobudzania półprzewodnikowymi diodami laserowymi. Rys.5 przedstawia charakterystyki absorpcji w zakresie krótkofalowym czystego BOYS oraz BOYS aktywowanego jonami Yb^{3+} . Krawędź absorpcji materiałowej znajduje się w zakresie ~ 205 nm, co jest charakterystyczne dla większości matryc tlenkowych i boranowych, natomiast przesunięcie absorpcji w stronę długofalową do ~ 250 nm jest związane z przejściami typu 4f-5d jonu Yb^{3+} .



Rys.5. Charakterystyki absorpcji w zakresie krótkofalowym kryształów BOYS „czystych” i domieszkowanych Yb^{3+} zmierzone w temperaturze pokojowej.

Fig.5. Absorption spectra in the short wavelength region of BOYS crystals with out doping and doped with Yb^{3+} (room temperature).

Również charakterystyka emisji BOYS, w porównaniu z YAG, ma bardziej regularny przebieg. W temperaturze pokojowej składa się z intensywnej linii widocznej dla długości fali 973 nm oraz szerokiego, gładkiego pasma o maksimum w okolicy 990 nm (Rys.6). Połówkowa szerokość widmowa emisji Yb^{3+} w BOYS wynosi ~ 50 nm. Wartość przekroju czynnego na emisję, określona poprzez porównanie intensywności przejścia absorpcyjnego i emisyjnego, wynosi $\sim 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ dla długości fali 973 nm i polaryzacji E II z.



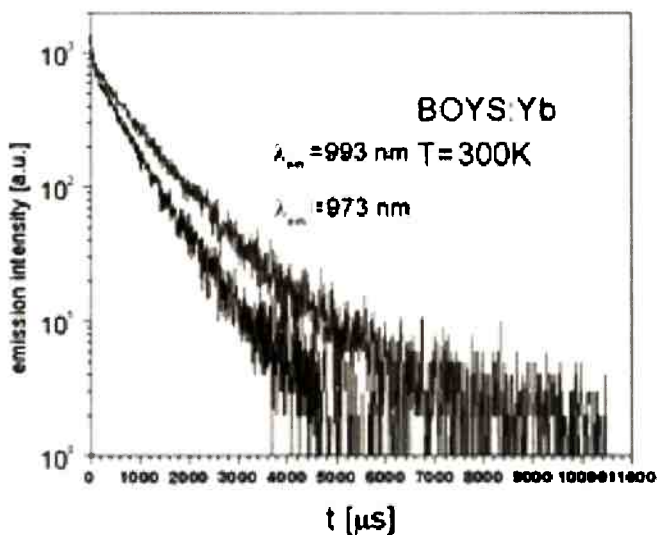
Rys. 6. Charakterystyki emisyjne kryształów BOYS i YAG domieszkowanych Yb^{3+} zmierzone w temperaturze pokojowej.

Fig.6. Emission spectra of BOYS and YAG crystals doped with Yb^{3+} (room temperature).

Wyniki pomiarów dynamiki fluorescencji pokazano na Rys.7, z którego analizy wynikają dwa ważne wnioski: po pierwsze, charakterystyki posiadają wyraźnie nie eksponencjalny charakter, po drugie, zanik jest uzależniony od długości fali detekcji. Nie eksponencjalny charakter zaniku może być odzwierciedleniem procesów relaksacji skróśnej związanej z transferem energii w obrębie pary jonów Yb^{3+} , chociaż jest ograniczony z racji na strukturę poziomów energetycznych tego jonu.

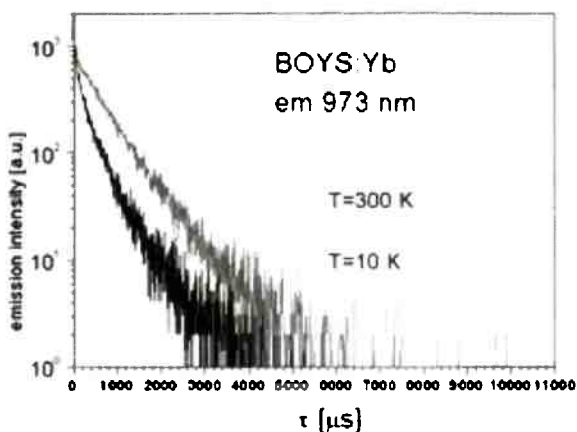
Wydaje się więc bardziej prawdopodobne, że dwie wymienione powyżej cechy wynikają ze zjawiska silnej reabsorpcji, promienistej dyfuzji wzbudzenia w objętości kryształu.

Określony na podstawie końcowego fragmentu charakterystyki zaniku, czyli dla tzw. długich czasów, czas życia fluorescencji wynosił 1350 ms, podczas gdy początkowy przebieg charakterystyki wskazywał czas zaniku równy 650 ms. Ta, prawie dwukrotna różnica w obserwowanych czasach zaniku fluorescencji może sugerować na występowanie, obok zjawisk dyfuzji - efektów kooperatywnych.



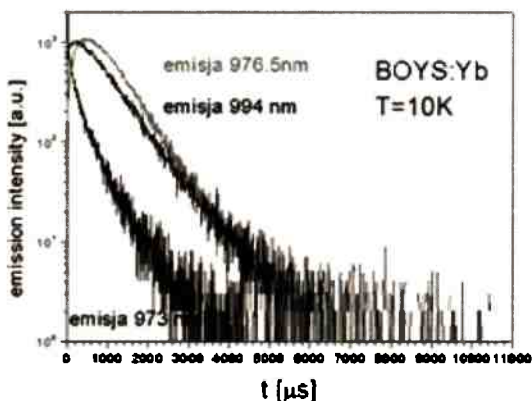
Rys. 7. Wyniki pomiarów dynamiki fluorescencji w kryształach BOYS:10% Yb³⁺.
Fig.7. Fluorescence dynamics in BOYS:10 % Yb³⁺ crystals.

Zmierzono również charakterystyki zaniku fluorescencji w niskiej temperaturze wynoszącej 10 K. Wyniki tych badań w porównaniu z wynikami otrzymanymi w temperaturze pokojowej ilustruje Rys.8. Jak widać zanik fluorescencji jest wolniejszy w temperaturze pokojowej niż w niskiej temperaturze, co potwierdza rolę reabsorpcji w modyfikowaniu obserwowanej dynamiki fluorescencji.



Rys. 8. Wyniki pomiarów dynamiki fluorescencji w kryształach BOYS:10% Yb³⁺ w temperaturze pokojowej i kriogenicznej.
Fig.8. Fluorescence dynamics in BOYS:10 % Yb³⁺ (room and low temperature).

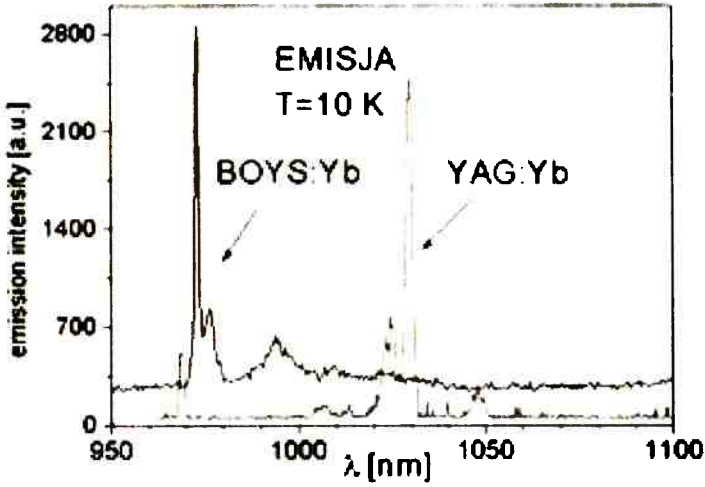
Pewną zagadkę, oraz trudność w interpretacji, stanowią wyniki pomiarów dynamiki fluorescencji w kryształach BOYS:10 % Yb^{3+} w temperaturze kriogenicznej dla kilku długości fal (Rys.9). Wyraźnie widoczne narastanie fluorescencji obecne dla długości fali 976,5 nm oraz 994 nm można wytłumaczyć procesem przekazywania energii, natomiast istota tego procesu nie jest znana. Można przypuszczać, że zjawisko to związane jest z występowaniem jonów w nierównoważnych pozycjach sieciowych.



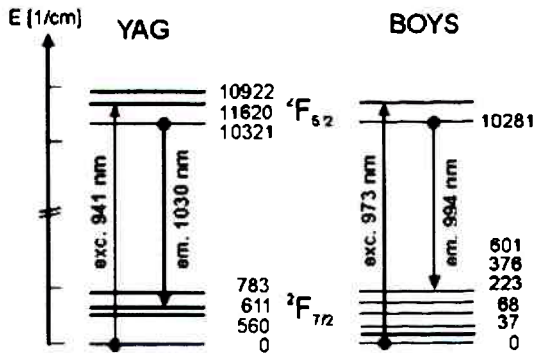
Rys. 9. Wyniki pomiarów dynamiki fluorescencji w kryształach BOYS:10% Yb^{3+} w temperaturze kriogenicznej na kilku długościach fal.

Fig.9. Fluorescence dynamic in BOYS:10 % Yb^{3+} for several wavelengths (low temperature).

Na Rys.10 pokazano widma emisji kryształów YAG i BOYS aktywowanych Yb^{3+} zmierzone w niskiej temperaturze. Pozwalają one na próbę określenia rozszczepienia Starkowskiego stanu podstawowego jonu iterbu w obu materiałach (Rys.11).



Rys. 10. Porównanie charakterystyk emisyjnych kryształów YAG i BOYS zmierzonych w niskiej temperaturze.
Fig.10. Comparison of emission spectra of YAG and BOYS crystals measured in low temperature.



Rys. 11. Układ poziomów energetycznych jonu Yb^{3+} w YAG i BOYS oraz najsilniejsze przejścia emisyjne i absorpcyjne.
Fig.11. Energy level diagrams of Yb^{3+} ion in YAG and BOYS crystals. The strongest emission and absorption transfers are indicated.

Jednak dla uzyskania pełnego obrazu poziomów energetycznych niezbędne jest przeprowadzenie analizy niskotemperaturowych widm absorpcyjnych. Dostępne dane wskazują, że w przypadku BOYS obserwujemy więcej podpoziomów Starkowskich niż by to wynikało z maksymalnego, wynoszącego 4, rozszczepienia stanu $^2F_{7/2}$ jonu Yb³⁺. Sytuacja taka, podobnie jak wyniki badań dynamiki fluorescencji, świadczy o występowaniu jonów w odmiennych pozycjach sieciowych. Zagadnienie to również może stanowić temat dalszych interesujących badań.

5. PODSUMOWANIE

- Uzyskano dobrej jakości monokryształy BOYS, niedomieszkowane oraz aktywowane iterbem (10% at), zarodkowane na drucie.
- Otrzymane kryształy stanowiły wyłącznie fazę Sr₃Y(BO₃)₃.
- Kryształ BOYS:Yb nadaje się bardzo dobrze do pobudzania półprzewodnikowymi diodami laserowymi, gdyż posiada szerokie (~10 nm) pasmo absorpcyjne z maksimum przy 975,5 nm.
- Na skutek przejść typu 4f-5d jonu Yb³⁺ krawędź absorpcji kryształu BOYS po domieszkowaniu przesuwa się z ~ 205 do 250 nm.
- Widmo emisyjne składa się z intensywnej linii z maksimum dla 973 nm oraz szerokiego pasma z maksimum ~ 990 nm.
- Wartość przekroju czynnego na emisję fotonów wynosi $1 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.
- Zaobserwowano silne zjawisko reabsorpcji w kryształach
- Obserwuje się więcej podpoziomów Starkowskich niż by to wynikało z rozszczepienia stanu $^2F_{7/2}$ jonu Yb³⁺, co sugeruje występowanie jonów Yb³⁺ w odmiennych pozycjach sieciowych.

LITERATURA

- [1] Honninger C., Morier-Genoud F., Moser M., Keller U., Brovelli L.R., Hardner C.: Efficient and tunable diode-pumped femtosecond Yb:glass lasers, *Optics Lett.* 23, (1998) 123-125
- [2] Galvanauskas A., Ferman M.E.: High-power scaling of femtosecond fiber lasers using large-core Yb fibers, *LEOS Newsletter* 14 (2000) 1-6
- [3] Haumesser P.H., Gaume R., Antic-Fidancev B.E., Vivien D.: Spectroscopic and crystal field analysis of ne Yb-doped laser materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 5427-5447
- [4] Auzel F., Meichenin D., Pelle F., Goldner P.: Cooperative luminescence as a defining process for RE-ions clustering in glasses and crystals, *Opt.Mat.* 4 (1994) 35-41

- [5] Druon F. et al. Diode-pumped Yb: Sr₃Y(BO₃)₃ femtosecond laser, *Optics Letters* 27 (2002) 197-199
- [6] Gaume R. et al.: Crystal field calculations of Yb³⁺- doped double borate crystals for laser applications, *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 160-164
- [7] Haumesser P.H.et al.: Czochralski growth of six Yb - doped double borate and silicate laser materials, *Journal of Crystal Growth* 233 (2001) 233-242
- [8] Chenais S.et al.: Spectroscopy and efficient laser action from diode pumping of a new broadly tunable crystal Yb: Sr₃Y(BO₃)₃, *Journal Opt.Soc.* 19 (2002) 1083-1091

SUMMARY

Yb:Sr₃Y(BO₃)₃ SINGLE CRYSTALS FOR DIODE PUMPED FEMTOSECOND LASERS

Sr₃Y(BO₃)₃ single crystals (BOYS) doped with ytterbium can be used as an active material for femtosecond lasers. The broad absorption bands give the possibility of pumping with semiconductor laser diodes.

In this work the technology of BOYS crystals is presented. The proper thermal system was designed and prepared and the crystallization processes were carried out. Optimal growth conditions were found and the single crystals of pure Sr₃Y(BO₃)₃, as well as the crystals doped with ytterbium ions were obtained by the Czochralski method. The quality of the crystals was checked by X-ray diffraction techniques and the chemical composition was checked by the ICP-AES. The crystal doped with ytterbium was characterised by the spectroscopic methods (absorption, emission, dynamics of fluorescence for different wavelengths at room and low temperatures).