

III Sympozjum Techniki Laserowej Szczecin — Świnoujście 24-27.09.1990 r.

Z. FRUKACZ, J. KISIELEWSKI, Z. MIERCZYK*, W. SZYRSKI

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

* INSTYTUT ELEKTRONIKI KWANTOWEJ WAT

ul. Kaliskiego , 00-908 Warszawa

OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI OPTYCZNE MONOKRYSTAŁU $Ti:Al_2O_3$

WSTĘP

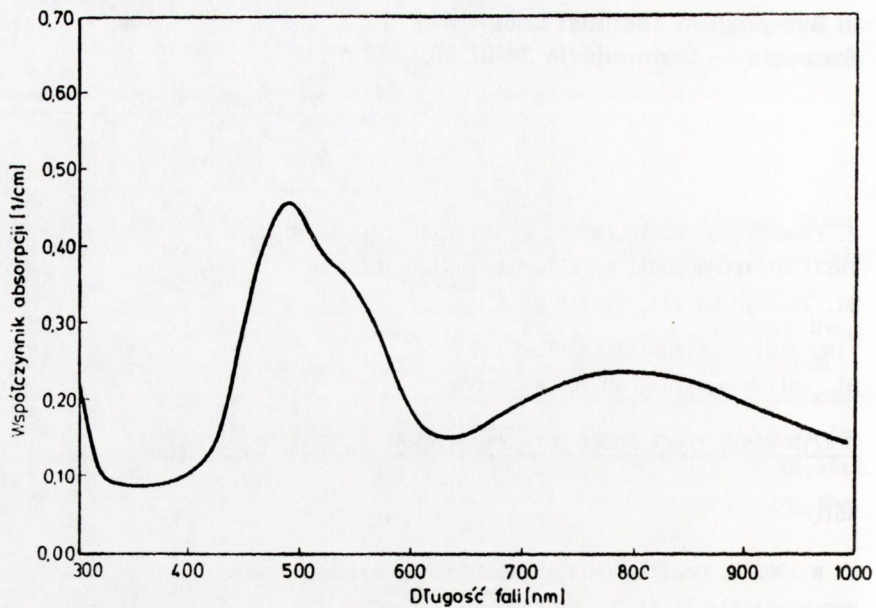
W 1982 r. Moulton (MIT, Lincoln Lab.) uzyskał po raz pierwszy akcję laserową na monokryształe $Ti:Al_2O_3$. Od tego czasu nastąpiło wielkie zainteresowanie tym kryształem ze względu na możliwość wykorzystania go do budowy laserów przestrajalnych w szerokim paśmie od ok. 660 nm do ponad 1000 nm.

Kryształ Al_2O_3 domieszkowany trójwartościowym tytanem ma ciemnoróżowe zabarwienie spowodowane szerokim pasmem absorpcji w widzialnym obszarze widma 400 ÷ 600 nm. Maksimum absorpcji występuje dla długości fali 490 nm. Wzbudzenie optyczne kryształu światłem zielono-żółtym wywołuje luminescencję w paśmie 600 ÷ 1050 nm z maksimum dla ok. 750 nm. W tym paśmie Moulton uzyskał akcję laserową o przestrajalnej długości fali emitowanej 660 ÷ 990 nm [1].

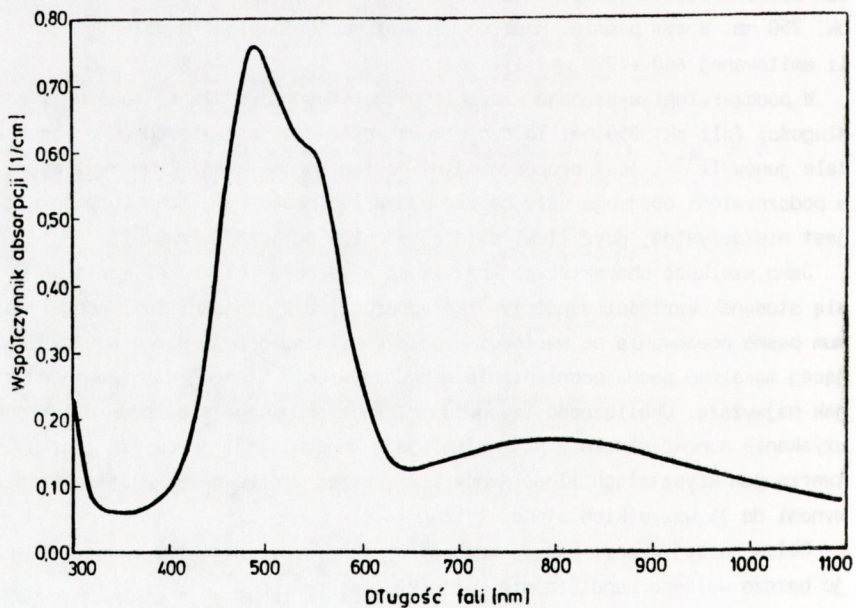
W podczerwieni występuje szerokie pasmo stosunkowo słabej absorpcji z maksimum dla długości fali ok. 850 nm. Ta szczątkowa absorpcja jest spowodowana obecnością w kryształu jonów Ti^{4+} i jest proporcjonalna do ich koncentracji. Ponieważ pasmo absorpcji w podczerwieni obejmuje cały obszar pasma luminescencji, to absorpcja w tym obszarze jest niekorzystna, gdyż tłumi emisję i obniża sprawność lasera.

Jako wielkość charakteryzującą jakość kryształu (Figure of Merit - FOM) przyjmuje się stosunek wartości współczynnika absorpcji dla długości fali odpowiadającej maksimum pasma pompowania do wartości współczynnika absorpcji dla długości fali odpowiadającej maksimum pasma pochłaniania w podczerwieni. Stosunek ten powinien mieć wartość jak najwyższą. Okoliczność ta powoduje, że zasadniczym problemem dla technologii jest uzyskanie monokryształu z jak najmniejszą koncentracją jonów Ti^{4+} . W najlepszych wytwarzanych kryształach ilość jonów Ti^{3+} , przed wygrzewaniem w atmosferze wodoru, wynosi do 3% wszystkich atomów tytanu [4].

Celem naszej pracy, której wstępne wyniki tu przedstawimy, jest wytwarzanie w kraju bardzo ważnego współcześnie materiału laserowego.



Rys. 1. Widmo absorpcji próbki nr 1 monokryształu $Ti:Al_2O_3$.
Wartość współczynnika FOM wynosi 2,0

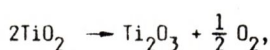


Rys. 2. Widmo absorpcji próbki nr 2 monokryształu $Ti:Al_2O_3$.
Wartość współczynnika FOM wynosi 4,7

Proces wzrostu monokryształu był prowadzony metodą Czochralskiego z użyciem tygla irydowego grzanego indukcyjnie. Zarodek był wykonany z monokryształu leukoszafiru (czystego Al_2O_3) i zorientowany tak, że krystalograficzna oś c była prostopadła do geometrycznej osi zarodka. Prędkość wzrostu monokryształu wynosiła ok. 0,8 mm/h.

Liczba jonów Ti^{4+} w monokryształe rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze krystalizacji. Na tym etapie pracy zrezygnowaliśmy z wprowadzenia do komory krystalizacyjnej wodoru oraz stosowania geterów tlenowych. Beztlonowa atmosfera była zapewniona przez następujące warunki:

- krystalizacja przebiegała w szczelnej komorze napełnionej azotem o wysokiej czystości (maks. 2 ppm O_2 , 2 ppm H_2O),
- do domieszkowania użyto Ti_2O_3 zamiast TiO_2 , który w temperaturze powyżej 1750°C przechodzi w Ti_2O_3 z wydzielaniem się wolnego tlenu wg reakcji:



- przed rozpoczęciem krystalizacji komora była starannie oczyszczona z tlenu przepływającym azotem.

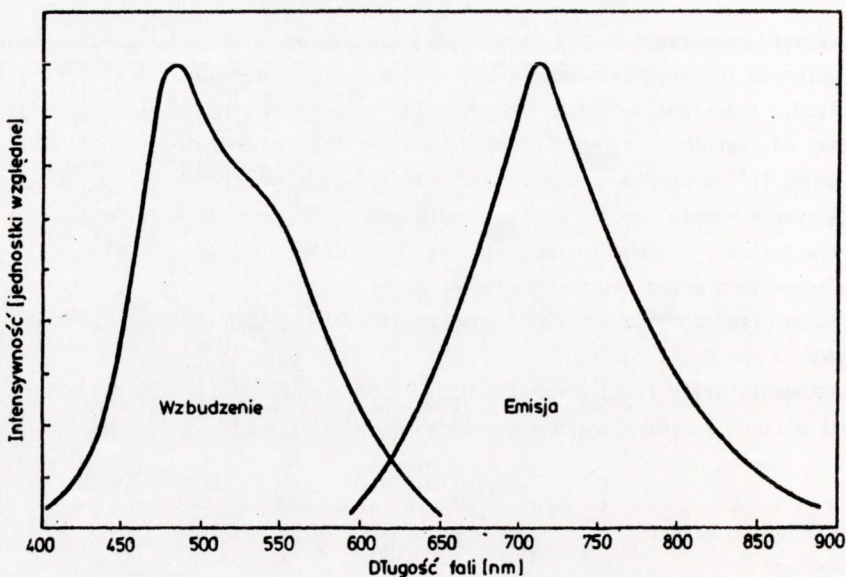
Do napełniania tygla użyte zostały: trójtlenek tytanu Ti_2O_3 (firmy Merck o czystości 3N) oraz złom krystaliczny Al_2O_3 (powstały przy produkcji kryształów leukoszafiru metodą Verneuil'a, o czystości ok. 5N).

Rozpuszczalność tlenu tytanu w roztopionym Al_2O_3 jest mała i nie przekracza 1% wagowego [3]. Przygotowane zostały dwa wsady o zbliżonym stężeniu: 0,92% i 0,98% wag. Ti_2O_3 . Na skutek znacznej różnicy promieni jonowych atomów glinu i tytanu, które dla Al^{3+} , Ti^{3+} i Ti^{4+} wynoszą odpowiednio 0,51; 0,76 i 0,68 Å, wbudowywanie się jonów tytanu do sieci korundu jest utrudnione i w efekcie w rosnącym kryształ będzie mniej tytanu niż w roztopie w tyglu. Ilościowo różnicę tę określa współczynnik segregacji $K = C_S/C_E = 0,11$ [2].

Na podstawie tego współczynnika segregacji możemy określić koncentrację Ti_2O_3 w otrzymywanych przez nas kryształach na 0,1% wag., co odpowiada koncentracji $[\text{Ti}] = 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Przeprowadzono pięć procesów krystalizacji, uzyskano cztery kryształy o wymiarach: średnica 15±24 mm, długość 25±55 mm. Wszystkie kryształy były obustronnie symetrycznie spłaszczone, co świadczy o dobrej ich orientacji (oś c prostopadła do osi kryształu). Intensywne różowe zabarwienie, równomierne w całej objętości kryształów, świadczy o dużej zawartości jonów Ti^{3+} i równomiernym ich rozmieszczeniu. Występowanie pęcherzy, charakterystyczne dla krystalizacji Al_2O_3 , jest skutkiem powstawania przechłodzenia na froncie krystalizacji. Mała liczba przeprowadzonych prób uniemożliwiła dobranie optymalnych warunków monokryształizacji (gradient temperatury na froncie krystalizacji, prędkość wyciągania i inne) zapewniających otrzymanie kryształów wolnych od pęcherzy.

Z obszarów pozbawionych pęcherzy wycięto kilka próbek, dla których wyznaczono widmo absorpcji (rys. 1, 2) oraz widmo luminescencji (rys. 3).



Rys. 3. Widmo emisji i wzbudzenia próbki nr 2 monokryształu $Ti:Al_2O_3$

WYNIKI BADAŃ SPEKTROSKOPOWYCH

W celu wyznaczenia współczynnika absorpcji $Ti:Al_2O_3$ w funkcji długości fali, przeprowadzono badania transmisji próbek w zakresie widmowym 200 + 1100 nm na spektrofotometrze LAMBDA-2 firmy PERKIN - ELMER.

Zależność $\alpha(\lambda)$ wyznaczono na podstawie pomiaru transmisji $T(\lambda)$, uwzględniając wielokrotne odbicia promieniowania od powierzchni próbek $Ti:Al_2O_3$.

Obliczenia przeprowadzono dla transmisji rzeczywistej $T_r(\lambda)$ związanej z transmisją zmierzoną $T(\lambda)$ zależnością:

$$T(\lambda) = \frac{(1 - r_f)^2 T_r}{1 - T_r^2 r_f^2}$$

gdzie: r_f - fresnelowski współczynnik odbicia $Al_2O_3:Ti$

$$r_f = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

n - współczynnik załamania światła $Al_2O_3:Ti$.

Wykorzystano następującą formułę dyspersyjną [5]:

$$n^2 - 1 = \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}$$

gdzie:

$$\begin{array}{ll} \lambda_1 = 0,06144821 & A_1 = 1,023798 \\ \lambda_2 = 0,1106997 & A_2 = 1,058264 \\ \lambda_3 = 17,92656 & A_3 = 5,280792 \end{array}$$

Rzeczywista transmisja badanej próbki wynosi:

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

Współczynnik absorpcji obliczono wg zależności:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{l} \ln \frac{1}{T_r(\lambda)}$$

gdzie: l - długość próbki.

Przykładowe wyniki obliczeń zależności $\alpha(\lambda)$ dla dwóch próbek $Ti:Al_2O_3$ przedstawiono na rysunkach 1 i 2.

Obliczony stosunek współczynników absorpcji dla długości fal 490 nm i 850 nm [3], charakteryzujący jakość monokryształu $Ti:Al_2O_3$, wynosi dla próbki 1 (rys. 1):

$$\frac{\alpha(490 \text{ nm})}{\alpha(850 \text{ nm})} = 2,0,$$

dla próbki 2 (rys. 2):

$$\frac{\alpha(490 \text{ nm})}{\alpha(850 \text{ nm})} = 4,7.$$

Na rys. 3 przedstawiono widma emisji i wzbudzenia próbki $Ti:Al_2O_3$. Badania przeprowadzono na spektrofluorymetrze PERKIN-ELMER LS-5B. Analizowany kryształ charakteryzuje szerokie pasmo wzbudzenia (400 ÷ 650 nm) z maksimum 485 nm oraz pasmo emisji 650 ÷ ok. 900 nm z maksimum 713 nm.

WNIOSKI KOŃCOWE

1. Opracowana technologia monokrysztalizacji umożliwia uzyskanie kryształów $Ti:Al_2O_3$ o własnościach spektralnych zapewniających generację promieniowania w szerokim zakresie widmowym od 650 nm do ok. 900 nm.
2. Mała wartość współczynnika absorpcji w obszarze pompowania wynika z niskiej zawartości jonów Ti^{3+} w sieci krystalicznej Al_2O_3 , co jest rezultatem niestosowania atmosfery redukującej w komorze monokrysztalizacyjnej.
3. Absorpcja w podczerwieni wynika z występowania w strukturze uzyskanych kryształów mikropełcherzy charakterystycznych dla krystalizacji Al_2O_3 . Efekt ten jest skutkiem powstawania przechłodzenia na froncie krystalizacji. Mała liczba przeprowadzonych prób uniemożliwiła dobranie optymalnych warunków monokrysztalizacji (gradient temperatury na froncie krystalizacji, prędkość wyciągania i inne) zapewniających otrzymanie kryształów wolnych od mikropełcherzy.

LITERATURA

1. Moulton P.F.: Spectroscopic and laser characteristics of $Ti:Al_2O_3$, J. Opt. Soc. Amer. B, vol 3, pp. 125-133, 1986
2. Kokta M.: Growth of Titanium Doped Sapphire, Topical Meeting on Tunable Solid-State Lasers, May 16-17, 1985, Arlington, Virginia
3. Lacovera P., Esterowitz L., Kokta M.: Growth, Spectroscopy and Lasing of Titanium-doped Sapphire, IEEE J. Quantum Electron., vol. QE-21, pp. 1614-1618, 1985
4. Sanchez A., Strauss A.J., Aggarwal R.L., Fahey R.E.: Crystal Growth, Spectroscopy and Laser Characteristic of $Ti:Al_2O_3$, IEEE J. Quantum Electron., vol QE-24, pp. 995-1002, 1988
5. Katalog Harshaw optical crystals, The Harshaw Chemical Company, Cleveland, 1967