

51

Int. Cl. 2:

H01 S 3/17

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Korrektorexemplar

Auslegeschrift 17 89 198

11

21

22

43

44

Aktenzeichen: P 17 89 198.4-33
 Anmeldetag: 21. 12. 65
 Offenlegungstag: —
 Bekanntmachungstag: 29. 3. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

22. 12. 64 V.St.v.Amerika 420270

54

Bezeichnung: Drei-Energieniveau-Glaslaser

62

Ausscheidung aus: P 14 89 673.2

71

Anmelder: American Optical Corp., Southbridge, Mass. (V.St.A.)

74

Vertreter: Hagen, G.B., Dr.phil.; ~~Koikoff, W., Dipl.-Phys., Pat.-Anwältin~~,
8000 München

72

Erfinder: Snitzer, Elias, Sturbridge, Mass. (V.St.A.)

A

55

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 11 34 761	Applied Physics Letters, Bd. 2, 1963, H. 8, S. 152-154
FR 13 44 970	Applied Physics Letters, Bd. 4, 1964, H. 2, S. 37-39
Journal of Applied Physics, Bd. 35, 1964, H. 7, S. 2263, 2264	Applied Physics Letters, Bd. 4, 1964, H. 12, S. 202-204
Proceedings of the IEEE, Bd. 52, 1964, H. 11, S. 1355	Physics Letters, Bd. 11, 1964, H. 3, S. 213
Semiconductor Products and Solid State Technology, Juni 1964, S. 31-34	Proceedings of the IRE, Bd. 50, 1962, H. 10, S. 2119 2113
Physical Review, Bd. 133, 1964, H. 2A, S. A494-A498	

DE 17 89 198 B1

E 17 89 198 B 1

COPY



Patentansprüche:

1. Drei-Energieniveau-Laser mit einem Festkörpermedium, dessen aus anorganischem oder organischem Glas bestehendes Wirtsmaterial mit dreiwertigen Ionen der Lanthanoide, Erbium und Ytterbium dotiert ist und bei dem Anregungsenergie von den Ionen der eine dieser Lanthanoide auf Ionen des anderen dieser Lanthanoide übertragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Übertragung der Anregungsenergie von den Ionen des Ytterbiums auf die Ionen des Erbiums als Aktivatorionen erfolgt, und daß das Wirtsmaterial 0,001 bis 20 Gew.-% Erbiumoxid und 0,1 bis 60 Gew.-% Ytterbiumoxid enthält (Fig. 3, 4).

2. Laser nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsmaterial 0,25 Gew.-% Erbiumoxid und 15 Gew.-% Ytterbiumoxid enthält.

3. Laser nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Anregungsenergie übertragendes dreiwertiges Ion zusätzlich Neodym vorgesehen ist (Fig. 5).

4. Laser nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsmaterial ein Silikatglas, ein Phosphatglas, ein Boratglas oder ein Fluoridglas ist.

5. Laser nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirtsmaterial organisch ist und ein Erbiumchelate gelöst enthält.

Die Erfindung bezieht sich auf einen Drei-Energieniveau-Laser mit einem Festkörpermedium, dessen aus anorganischem oder organischem Glas bestehendes Wirtsmaterial mit dreiwertigen Ionen der Lanthanoide Erbium und Ytterbium dotiert ist und bei dem Anregungsenergie von den Ionen der einen dieser Lanthanoide auf Ionen des anderen dieser Lanthanoide übertragen wird.

In durch Absorption optischer Strahlung angeregten Festkörper-Lasern werden derzeit als Aktivatorionen (Laserionen) solche mit drei oder vier Energieniveaus verwendet. Sowohl bei Drei- als auch bei Vier-Energieniveau-Systemen ist es erforderlich, eine Umkehr der Besetzungszahlen der Energieniveaus der Ionen (Inversion) erhalten, d. h. mehr Ionen in ein höheres Energieniveau zu bringen, als im Grundniveau vorliegen. Dies bildet bisher die Voraussetzung einer stimulierten Strahlungsmission. Bei einem Drei-Energieniveau-System wird die Inversion durch einen optischen Anregungsvorgang von dem Grundniveau in das dritte Niveau bewirkt. Es ergibt sich dann ein strahlungsloser, eine Anreicherung der Besetzung bewirkender Übergang auf das Zwischenenergieniveau. Bei einem Vier-Energieniveau-System ergibt sich die Inversion zwischen einem oberhalb des Grundniveaus liegenden Niveau, dem zweiten Niveau, und dem dritten Niveau als Zwischenniveau, wobei sich der optische Anregungsvorgang zwischen dem Grundniveau und einem vierten Niveau noch höherer Energie abspielt.

Die einzigen bisher bekannten, unter normalen Arbeitsbedingungen mit drei Energieniveaus arbeitenden Festkörper-Laser sind kristalline Festkörper, z. B. Rubine. Die bisher bekannten aus dotiertem Glas

bestehenden stimulierbaren Festkörpermedien arbeiten als Vier-Energieniveau-Laser, z. B. die mit Neodym aktivierten Glaslaser.

Vier-Energieniveau-Laser haben gegenüber Drei-Energieniveau-Lasern den Nachteil, daß sie bei optischer Anregung zur Abgabe von stimulierter Strahlung mit unterschiedlichen Frequenzen neigen, was den Wirkungsgrad der Erzeugung der angestrebten stimulierten Strahlung beeinträchtigt.

Die FR-PS 13 44 970 gibt für ein aus Glas bestehendes Laser-Festkörpermedium die Lehre, ein Lanthanoid-Ion als Aktivatorion zu verwenden und zusätzlich, falls erwünscht, ein Lanthanoid-Ion als Sensibilisatorion zur Erzielung einer nichtstrahlenden Energieübertragung auf das Aktivatorion vorzusehen.

Der Lasereffekt beruht auf der Erregung eines metastabilen Zustands im Aktivatorion, bei der sich in Anbetracht der langen Lebensdauer von Elektronen im metastabilen Zustand eine hohe Besetzung des metastabilen Energieniveaus im Material ergibt und bei stimulierter Anregung diese hohe Besetzung des metastabilen Zustands in Form einer kohärenten Strahlung aufgelöst wird.

Es ist offensichtlich, daß die Lebensdauer von metastabilen Zuständen in verschiedenen Elementen der Lanthanoidengruppe verschieden ist und auch von der Temperatur abhängt. Man kann grundsätzlich sagen, daß eine lange Lebensdauer eines metastabilen Zustands leichter bei einer niedrigen Temperatur erreichbar ist.

Tatsächlich konnten bis heute von den fünfzehn Lanthanoiden, die in der FR-PS als Aktivatorionen vorgeschlagen werden, nur fünf bei normalen Temperaturen zu einem Lasereffekt angeregt werden.

Bettet man nun zusätzlich zu dem ausgewählten, für einen Lasereffekt geeigneten Lanthanoid-Ion ein zweites Lanthanoid-Ion ein, um Anregungslicht zu absorbieren und solche Energie auf das für den Lasereffekt geeignete Ion zwecks Erzielung einer Überbesetzung des metastabilen Zustands zu übertragen, so ergeben sich zwei Möglichkeiten:

- die Möglichkeit der strahlenden Übertragung von solcher Energie auf das Aktivatorion (vgl. Veröffentlich. Cabezas und DeShazer in »Applied Physics Letters«, Jan. 1964, in bezug auf die Energieübertragung von Neodym auf Europium u. a. m.);
- die Möglichkeit der nichtstrahlenden Energieübertragung auf das Aktivatorion (vgl. Veröffentlich. Pearson-Porto in »Applied Physics Letters«, Juni 1964, in bezug auf die Energieübertragung von Neodym auf Ytterbium).

Der Unterschied zwischen einer mit Strahlung verbundenen Übertragung optischer Anregungsenergie und der nicht mit Strahlung verbundenen Energieübertragung liegt in folgendem:

Im Fall der mit Strahlung verbundenen Energieübertragung treten die Laserfrequenzen beider Lanthanoid-Ionen auf. Es ist ein Vorgang gekoppelter Schwingungen, wobei die Komponente mit niedrigerer Strahlungsenergie (längere Laserwellenlänge) vorherrscht. Die stimulierte Strahlung ist somit nicht monochromatisch.

Im Fall der nichtstrahlenden Übertragung von Anregungsenergie, d. h. der direkten Übertragung von den Zuständen des Absorptionsbands des zur Übertragung von Anregungsenergie vorgesehenen Ions auf das Aktivatorion, kann die Energie der Laserwellenlänge

des Aktivatorions stark vergrößert werden, wobei eine Laserfrequenz des Energieübertragungsions im Spektrum nicht auftritt und daher der monochromatische Charakter der Laserstrahlung nicht beeinträchtigt wird.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht in der Erzielung von möglichst monochromatischer stimulierter Strahlung durch ein glasförmiges dotiertes Festkörpermedium der im Oberbegriff des Hauptanspruchs angegebenen Art.

Die nach der Erfindung zur Lösung dieser Aufgabe vorzusehenden Mittel sind im kennzeichnenden Teil des Hauptanspruchs angegeben.

Die Unteransprüche haben besonders zweckmäßige Ausgestaltungen der Erfindung zum Gegenstand.

Der durch die Erfindung erzielte Fortschritt ist darin begründet, daß durch die Anwendung eines bzw. mehrerer spezieller Lanthanoide zur Übertragung optischer Anregungsenergie auf ein speziell ausgewähltes, als Quelle stimulierter kohärenter Strahlung wirkendes Lanthanoid letzteres strahlungsfrei als Drei-Energieniveau-Aktivatorion angeregt und dadurch eine erhöhte Monochromasie der stimulierten Strahlung sichergestellt wird.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachstehend anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 das Energieniveauschema eines typischen Drei-Energieniveau-Lasers;

Fig. 2 das Energieniveauschema eines typischen Vier-Energieniveau-Lasers;

Fig. 3 schematische Darstellung der Erfindung, wobei ein Drei-Energieniveau-Diagramm für Erbium gezeigt ist und eine Energieübertragung von dreiwertigem Ytterbium stattfindet;

Fig. 4 eine schematische Darstellung eines solchen Systems mit dreiwertigem Erbium als Aktivatorion und Ytterbium zur Energieübertragung auf Erbium, wobei aufeinanderfolgende Querübergänge zwischen den Ytterbiumionen stattfinden; und

Fig. 5 eine Darstellung eines solchen Systems, bei dem dreiwertiges Erbium mit drei wirksamen Energieniveaus als Aktivatorion und dreiwertiges Neodym als Energie aufnehmendes Ion vorgesehen sind und Energieübergänge über dazwischen angeordnete Ytterbiumionen stattfinden.

Fig. 1 zeigt das Energieniveauschema eines typischen Drei-Energieniveau-Lasers. Rubin ist der Prototyp eines solchen Systems mit drei Energieniveaus. Die Inversion erfolgt zwischen dem erregten metastabilen Energieniveau 2 und dem Grundniveau 1, wobei der optische Anregungsvorgang das Aktivatorion aus dem Zustand 1 in den Zustand 3 bringt, was durch den Pfeil 12 bezeichnet ist, oder von dem Zustand 1 in den Zustand 4 bringt, was durch den Pfeil 14 bezeichnet ist, worauf spontan ein Übergang ohne Strahlung von dem Niveau 4 oder dem Niveau 3 auf das Niveau 2 stattfindet, wie durch die Pfeile 16 und 18 bezeichnet ist, und das Niveau 2 ein metastabiles Zwischenniveau bildet. Fluoreszenz und Bildung eines Laserausgangssignals erfolgen dann durch einen Übergang vom Niveau 2 auf das Grundniveau 1 gemäß dem Pfeil 20. In Fig. 1 sind strahlungslose Übergänge durch wellenförmige Pfeile dargestellt.

Fig. 2 zeigt das Energieniveauschema eines typischen Vier-Energieniveau-Lasers, bei dem der optische Anregungsvorgang zwischen den Niveaus 1 und 4 stattfindet, was durch den Pfeil 22 bezeichnet ist; strahlungsfreie Übergänge erfolgen zwischen den Niveaus 4 und 3 und sind durch Pfeile 24 bezeichnet. Das

Laserausgangssignal ist durch den Pfeil 26 bezeichnet und tritt zwischen den Niveaus 3 und 2 auf. Der Pfeil 28 ist ein spontaner strahlungsfreier Übergang, der nach einem Laserausgangssignal erfolgt und zwischen dem Niveau 2 und dem Grundniveau stattfindet. Häufig ist eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff zweckmäßig, z. B. wenn der Energieabstand zwischen den Niveaus 1 und 2 so gering ist, daß bei Raumtemperatur sich eine zu hohe thermische Besetzung im Niveau 2 ergibt, die die Inversion des normalen Anregungsvorgangs verhindern würde.

Bei den Systemen nach den Fig. 1 und 2 kann eine ausreichende Besetzung der Niveaus, von denen eine Laseremission stattfindet, durch einen Energieübertragungsvorgang von einem Anregungsion bewirkt werden. Es wird dann durch das Anregungsion Anregungsenergie von einer Blitzlampe absorbiert. Statt daß dann ein Übergang in dem Anregungsion nach unten erfolgt, wird die Energie auf das Aktivatorion übertragen, weil der Fluoreszenz-Energiezustand des Anregungsions und der obere Energiezustand des Aktivatorions sich überlappen. Auf diese Weise kann das Aktivatorion einfacher die erforderliche Energieinversion erhalten, die für die Erzeugung eines Laserausgangssignals erforderlich ist.

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung, bei der dreiwertiges Erbium als Aktivatorion und dreiwertiges Ytterbium zur Übertragung von Anregungsenergie vorgesehen sind. Der Laser arbeitet bei Raumtemperatur mit einem System von drei Energieniveaus, und die stimulierte Emission erfolgt bei $1,543 \mu$. Es werden Konzentrationen von 15 Gew.-% Yb_2O_3 und 0,25 Gew.-% Er_2O_3 empfohlen. Wirtsmaterial besteht zweckmäßig aus 70,64 Gew.-% SiO_2 , 7,58 Gew.-% Na_2O , 11,47 Gew.-% K_2O , 5,05 Gew.-% BaO , 1,05 Gew.-% Sb_2O_3 , 1,58 Gew.-% Al_2O_3 , 1,58 Gew.-% ZnO und 1,05 Gew.-% Li_2O . Die Lebensdauer für die metastabile Energiestufe der Erbiumfluoreszenz in einem solchen Material beträgt ca. 14 ms.

Bei der genannten Glaszusammensetzung und einer Ionenkonzentration zwischen 0,1 und 60 Gew.-% Yb_2O_3 und einer Laserionenkonzentration von ca. 0,001 Gew.-% bis 20 Gew.-% Er_2O_3 arbeitet das Lasersystem in der Weise, daß dreiwertiges Ytterbium durch die Blitzlampe von dem ursprünglichen Grundniveau auf ein höheres Niveau gemäß dem Pfeil 30 angeregt wird, wobei in der Ausdrucksweise der Spektroskopie das Grundniveau mit $^2F_{7/2}$ und das obere Niveau mit $^2F_{5/2}$ bezeichnet sind. Eine Energieübertragung erfolgt dann von dem oberen Niveau des dreiwertigen Ytterbiums zu dem oberen Niveau $^4I_{11/2}$ des dreiwertigen Erbiums. Dort erfolgt dann ein strahlungsfreier Übergang vom $^4I_{11/2}$ -Niveau auf das $^4I_{13/2}$ -Niveau des dreiwertigen Erbiums entsprechend dem Pfeil 34. Die anschließenden Übergänge finden zwischen den Energieniveaus $^4I_{13/2}$ und $^4I_{15/2}$ entsprechend den Pfeilen 36 statt und erzeugen das Laserausgangssignal.

Nach der Erfindung soll eine hohe Konzentration des zur Übertragung der Anregungsenergie vorgesehenen Ytterbiums gewährleistet sein; andererseits soll das Aktivatorion mit ziemlich niedriger Konzentration vorhanden sein, da mindestens die Hälfte der Ionen angeregt werden muß, damit eine Laseremission stattfindet. So liegen beträchtliche Schwierigkeiten vor, eine große Anzahl Ionen einer Inversion zu unterwerfen. Die oben genannten Konzentrationsbereiche für dreiwertiges Ytterbium als die Anregungsenergie übertragendes Ion und dreiwertiges Erbium als

Aktivatorion erfüllen diese Bedingungen. Bei diesem Laservorgang findet ein Energieübertragungsvorgang zwischen dem dreiwertigen Ytterbium und dem dreiwertigen Erbium statt, der dadurch erleichtert ist, daß sich der $^2F_{5/2}$ -Fluoreszenzzustand von Ytterbium und der $^4I_{11/2}$ -Zustand des dreiwertigen Erbiums ungefähr überlappen. Dadurch, daß eine hohe Konzentration von dreiwertigem Ytterbium verwendet wird, ergibt sich auch zwischen den verschiedenen Ytterbiumionen ein wechselseitiger spontaner Übergang (vgl. Fig. 4). Dies hat zur Folge, daß ein Ytterbiumion, das an einer Stelle weit von dem Erbiumion entfernt angeregt wird, seine Energie auf das nächste Ytterbiumion überträgt, bis die Energie bis in die Nähe des Erbiumions gelangt, auf das dann die Energieübertragung stattfindet. Messungen des Verhältnisses der Fluoreszenz des dreiwertigen Ytterbiums und des dreiwertigen Erbiums zeigen, daß bei 15:1-Konzentrationsverhältnissen mehr als 90% der Energie auf das dreiwertige Ytterbium entsprechend dem Schema der Fig. 4 übertragen wird. Der Schwellenwert, der für eine Laserwirkung erforderlich ist, kann dadurch beträchtlich verringert werden, daß flüssiger Stickstoff verwendet wird, um eine Besetzungsverringerung des Endniveaus, das etwas oberhalb des aufgespaltenen Grundniveaus liegen kann, zu erzielen, wobei die Aufspaltung des Grundniveaus sich aus dem Ligand-Feld des Glases ergibt. Kühlen mit flüssigem Stickstoff od. dgl. verringert den Schwellenwert der Inversion, weil eine Verengung der Linien spontaner Emission bei Erniedrigung der Temperatur stattfindet.

Fig. 5 zeigt eine weitere Ausführungsform der Erfindung. Das System arbeitet in der Weise, daß Neodymionen von dem Grundzustand $^4I_{9/2}$ auf den

$^4F_{3/2}$ -Zustand gemäß dem Pfeil 40 angeregt werden. Es ergibt sich dann ein Energietransport von dem $^4F_{3/2}$ -Niveau des Neodyms auf das $^2F_{5/2}$ -Niveau des Ytterbiums, wie durch den gewellten Pfeil 42 angezeigt ist. Es finden dann Querübergänge zu dem nächsten Ytterbiumion gemäß dem Pfeil 44 statt, und die Energie wird gemäß dem Pfeil 46 auf das $^4I_{11/2}$ -Niveau des Erbiums übertragen, von dem aus ein nichtstrahlender Übergang auf das $^4I_{13/2}$ -Niveau des Erbiums stattfindet. In diesem Fall würde, wenn sich das angeregte und Anregungsenergie übertragende Neodymion nicht an einer Stelle befinden würde, die von dem Erbiumion um ein oder zwei nichterregte Ytterbiumionen getrennt ist, der Laservorgang entsprechend der punktierten Linie 50 ersticken. Da jedoch vorherrschend Ytterbiumionen gegenüber Neodym- und Erbiumionen vorhanden sind, sind die Ionen der beiden letztgenannten Elemente durch die Ytterbiumionen getrennt, und der Übergang entsprechend dem Pfeil 52 ist wahrscheinlicher und erzeugt das gewünschte Laserausgangssignal.

Ytterbium- und Erbiumionen können auch in anderen Gläsern als Wirtsmaterial ohne Schwierigkeiten Anwendung finden, vorausgesetzt, daß das Glas für die Anregungs- und der Laserwellenlänge durchlässig ist. Derartige anorganische Gläser sind Silikate, Phosphate, Borate, Borosilikate, Arsentrisulfide, Selenide, Telluride und andere Chalkogene, Fluoride, Oxifluoride, Alumosilikate, Germanate und inerte Gläser. Anwendbare organische Gläser bestehen aus verschiedenen Zusammensetzungen von Äthern und Alkoholen, Feststoffen wie Methylmethacrylat, die bei Raumtemperatur fest sind, und anderen Kunststoffen. Erbium kann in einer geeigneten Verbindung (Chelat, Scherenbindung), die in organischem Glas lösbar ist, verwendet werden.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

