



(51) МПК
С30В 29/12 (2006.01)
С30В 11/02 (2006.01)
H01S 3/16 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008107383/15, 26.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.02.2008

(45) Опубликовано: 10.05.2009 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RADEMAKER, Katja et al. Laser activity at 1, 18, 1, 07, and 0,97 urn in the low-phonon-energy hosts KPb_2Br_5 and $RbPb_2Br_5$ doped with Nd^{3+} . "Optics Letters", 30 (7), 2005, 729-731, STN БД СА, AN 143:355812, abstract. ISAENKO, Ludmila I. et al. New low-phonon frequency crystal based on (см. прод.)

Адрес для переписки:
 630090, г.Новосибирск, пр-кт Академика
 Коптюга, 3, Институт геологии и
 минералогии СО РАН

(72) Автор(ы):

Исаенко Людмила Ивановна (RU),
 Мельникова Светлана Владимировна (RU),
 Меркулов Александр Анатольевич (RU),
 Пашков Виктор Михайлович (RU),
 Тарасова Александра Юрьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт геологии и минералогии
 Сибирского отделения Российской академии
 наук (ИГМ СО РАН) (RU)

(54) ИНФРАКРАСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ КАЛИЯ И РУБИДИЯ ПЕНТОБРОМПЛЮМБИТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению и использованию новой инфракрасной лазерной матрицы для инфракрасной оптики. Предлагается инфракрасная лазерная матрица на основе кристаллов калия и рубидия пентобромплюмбита, которые описываются формулой $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$, где x изменяется в

диапазоне $0,2 \leq x \leq 0,5$. Полученные кристаллы характеризуются высокой прозрачностью, не рассеивают лазерное излучение, обладают низкими энергиями колебания кристаллической решетки и имеют высокий коэффициент внедрения РЗЭ в матрицу, что обеспечивает возможность реализации лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне вплоть до 10 мкм. 5 ил.

(56) (продолжение):

rare-earth-doped double halogenides for multiwavelength diode-pumped solid state lasers. "Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering", 4900 (Pt.2), 2002, 962-972, STN БД СА, AN 138:277997, abstract. НОЕММЕЫСН, U. et al. Crystal growth, upconversion and infrared emission properties of Er^{3+} -doped KPb_2Br_5 . "Journal of Luminescence", 113 (1-2), 2005, 100-108, STN БД СА, AN 144:77287, abstract.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C30B 29/12 (2006.01)*C30B 11/02* (2006.01)*H01S 3/16* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008107383/15, 26.02.2008**(24) Effective date for property rights:
26.02.2008(45) Date of publication: **10.05.2009 Bull. 13**

Mail address:

**630090, g.Novosibirsk, pr-kt Akademika Koptjuga,
3, Institut geologii i mineralogii SO RAN**

(72) Inventor(s):

**Isaenko Ljudmila Ivanovna (RU),
Mel'nikova Svetlana Vladimirovna (RU),
Merkulov Aleksandr Anatol'evich (RU),
Pashkov Viktor Mikhajlovich (RU),
Tarasova Aleksandra Jur'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut geologii i mineralogii Sibirskogo
otdelenija Rossijskoj akademii nauk (IGM SO
RAN) (RU)****(54) INFRARED POTASSIUM AND RUBIDIUM PENTOBROMPLUMBITE CRYSTAL LASER ARRAY**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: there is disclosed infrared potassium and rubidium pentobromplumbite crystal laser array as described by formula $K_x Rb_{1-x} Pb_2 Br_5$ where x changes within $0.2 \leq x \leq 0.5$.

EFFECT: crystals are characterised by high transparency, do not scatter laser radiation, and possess low crystal lattice vibrational energies and high coefficient of "P3Э" introduction in a matrix.

5 dwg

Изобретение относится к получению и использованию новой инфракрасной лазерной матрицы для среднего ИК-диапазона на основе кристаллов тройного пентобромида калия, рубидия и свинца. Данные кристаллы при легировании редкоземельными элементами (РЗЭ) могут обеспечивать лазерное излучение в ИК-диапазоне вплоть до 10 мкм.

В настоящее время в качестве лазерных матриц для среднего ИК-диапазона используются следующие кристаллы: оксиды, фториды и сульфиды, например (YAlO₃:Tm), (Dy:LaF₃), (Dy:CaGa₂S₄). Перечисленные кристаллы характеризуются довольно высокоэнергетичным фононным спектром, что ведет к большой вероятности безизлучательной релаксации на переходах РЗЭ, обеспечивающих излучение в ИК-диапазоне. Максимальная энергия фононов составляет для оксидов, фторидов и сульфидов примерно 800-900, 600 и 400-500 см⁻¹ соответственно. Это накладывает ограничение на вероятность излучательных процессов в ИК-диапазоне. В результате генерация в кристаллах, легированных РЗЭ, ограничена до 3 мкм в оксидных соединениях, до 4,5 мкм во фторидных и до 6 мкм в сульфидных [Nostrand M.C., Page R.H., Payne S.A., Krupke W.F., Schunemann P.G. and Isaenko L.I., Spectroscopic data for infrared transitions in CaGa₂S₄:Dy³⁺ and KPb₂Cl₅:Dy³⁺ // Advanced Solid State Lasers, Bosenberg W.R. and Fejer M.M., ed., OSA TOPS. 19, 1998, P.524-528]. Продвижение в область более длинных волн требует новых лазерных матриц с низкой энергией фононов.

В работе [Isaenko L., Yelisseyev A., Tkachuk A., Ivanova S. New monocrystals with low phonon energy for mid-IR laser // Mid-Infrared Coherent Sources and Applications. - Dordrecht: Springer, 2008, P. 3-65] продемонстрирована перспективность кристаллов KPb₂Br₅ и RbPb₂Br₅, легированных РЗЭ, для реализации стимулированного излучения в среднем ИК-диапазоне с высоким квантовым выходом. Кристаллы характеризуются узким фононным спектром (<150 см⁻¹), благодаря чему переходы, характерные для редкоземельных ионов, являются излучательными и генерация лазерного излучения может продвигаться в средний ИК-диапазон, что составляет значительное преимущество по сравнению с перечисленными выше лазерными матрицами. Кристаллы негигроскопичны и характеризуются высокой химической стойкостью. Тот факт, что лазерная матрица на основе кристаллов бромидных соединений имеет преимущественно излучательный механизм релаксации в широком спектральном диапазоне приводит к эффективной излучательной диссипации энергии возбуждения и компенсирует достаточно низкую теплопроводность (4 W/m*K) этих кристаллов, значительно ослабляет термические эффекты при накачке активированных кристаллов. В кристалле KPb₂Br₅:Tb получены спектры стимулированного излучения до 9 мкм. Наряду с достоинствами эти кристаллы имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение.

Кристалл RbPb₂Br₅ относится к тетрагональной модификации I4/mcm и не испытывает фазовых превращений вплоть до температуры плавления и кристаллизуется без дефектов (фиг. 1а). [Mel'nikova S.V., Isaenko L.I., Pashkov V.M. and Pevnev I.V. Search for and Study of Phase Transitions in Some Representatives of the APb₂X₅ Family // Physics of the Solid State, 2006, Vol.48, No. 11, P.2152-2156]. Однако его недостатком является малый коэффициент внедрения РЗЭ в кристаллическую матрицу RbPb₂Br₅ (для Er порядка 0,04). Это на порядок ниже, чем в KPb₂Br₅, что затрудняет возможность получения эффективного инфракрасного лазерного

материала (фиг.3). Кристалл $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ вырастает в другой структурной модификации и в процессе охлаждения испытывает сегнетоэластический фазовый переход первого рода при температуре $T_{0\uparrow}=519.5\text{K}$, $T_{0\downarrow}=518.5\text{K}$ (температура кристаллизации 649K), сопровождающийся изменением симметрии $\text{mmm} \leftrightarrow \text{P}2_1/\text{c}$. В результате появляются оптические неоднородности в виде систематической полосчатой двойниковой структуры (фиг.1г). Такой материал не может быть использован в качестве эффективной лазерной среды, поскольку такого рода дефекты сильно рассеивают лазерный пучок и уменьшают выходные параметры.

Задачей изобретения является создание лазерной матрицы на основе кристаллов калия и рубидия пентобромплумбита для инфракрасной оптики.

Технический результат заключается в обеспечении возможности реализации лазерного излучения вплоть до $10\ \mu\text{m}$ при достижении оптического качества и высокой концентрации РЗЭ в кристаллах калия и рубидия пентобромплумбита.

Ожидаемый эффект увеличения КПД преобразования лазерного излучения при использовании данной лазерной среды составит $10\text{-}30\%$ по сравнению с известным кристаллом $\text{Rb}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ оптического качества.

Технический результат достигается тем, что кристаллы калия и рубидия пентобромплумбита характеризуются составом $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, где $0,2 \leq x \leq 0,5$.

На фиг.1 представлены реальные структуры кристаллов:

а) $\text{Rb}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, б) $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, в) $\text{K}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, г) $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$.

На фиг.2 - зависимость объемов кристаллографической ячейки (V) кристаллов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ при изменении x от 0 до 1: ● - моноклинной структуры; ■ - тетрагональной структуры.

На фиг.3 - зависимость коэффициента вхождения атомов РЗЭ (k_{Er}) в кристаллы $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ при изменении x .

На фиг.4 - зависимость температуры фазового перехода (T, K) в кристаллах $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ при изменении x .

На фиг.5 - кристалл $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ высокого оптического качества, легированный Er^{3+} .

Кристаллы $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в вакуумированной ампуле с предварительным синтезом соединений из высокочистых бромидных солей металлов. Как видно из фиг.2, объем кристаллической ячейки кристаллов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ зависит от изменения x . При $0 \leq x \leq 0,35$ структура кристаллов $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ тетрагональная $I4/\text{mcm}$, при $0,35 \leq x \leq 1$ - моноклинная $\text{P}2_1/\text{c}$.

Было обнаружено, что введение калия в матрицу кристалла $\text{Rb}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ увеличивает коэффициент вхождения атомов РЗЭ в смешанный кристалл (фиг.3). При $x \geq 0,2$ в смешанном кристалле достигается концентрация РЗЭ, достаточная для эффективной генерации лазерного излучения. С другой стороны, при введении рубидия в кристалл $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ повышается температура фазового перехода. На фиг.4 показано, что при $x \leq 0,5$ температура фазового перехода близка к температуре плавления смешанного кристалла. Формирование двойниковых областей происходит вблизи температуры плавления, и в процессе закалки кристалл предпочтительно вырастает в моноклинном состоянии. Образование сеток двойниковых границ в смешанных моноклинных кристаллах при $x \leq 0,5$ резко уменьшается, кристаллы характеризуются высокой прозрачностью и не рассеивают лазерное излучение.

Таким образом, смешанные кристаллы $K_x Rb_{1-x} Pb_2 Br_5$ при $0,2 \leq x \leq 0,5$ обладают положительными свойствами чистых соединений $RbPb_2 Br_5$ и $KPb_2 Br_5$: они характеризуются низкими энергиями колебаниями кристаллической решетки, что позволяет реализовать лазерное излучение в среднем ИК-диапазоне вплоть до 10 мкм. Кроме того, имеют преимущества по сравнению с чистыми соединениями - сочетание высокого коэффициента внедрения РЗЭ и хорошего оптического качества кристаллов.

Примеры конкретного выполнения.

Пример 1. Для получения монокристаллического образца $K_{0,2} Rb_{0,8} Pb_2 Br_5$ легированного Er^{3+} (2% мас.), используют исходные реагенты - бромидные соли ($KPb_2 Br_5$, $RbPb_2 Br_5$ и $ErBr_3$) марки ОСЧ, которые дополнительно очищали многократной перекристаллизацией с предварительным удалением загрязненных частей. Компоненты $KPb_2 Br_5$ - 8,0 г, $RbPb_2 Br_5$ - 47,798 г и $ErBr_3$ - 1,5 г помещают в ампулу из стекла пирекс и откачивают на вакуумной установке до остаточного давления 10^{-4} торр., после чего производится отпайка эвакуированной ампулы. Сплавление компонентов проводится в печи при температуре $376^\circ C$. При получении однородного расплава производится вращение ампулы в течение суток для полной гомогенизации состава. Выращивание кристаллов проводят по методу Бриджмена-Стокбаргера в кварцевом ростовом контейнере с кристаллоотборником. Печь нагревают, доводя шихту до плавления. Температурный градиент в области роста составляет $4^\circ C/мм$. Скорость движения ампулы в холодную зону составляла 4 мм/сутки. Получен образец $K_{0,2} Rb_{0,8} Pb_2 Br_5$ массой 75 г. Параметры ячейки: $a=8,431 \text{ \AA}$, $b=8,431 \text{ \AA}$, $c=14,505 \text{ \AA}$, $V=1031 \text{ \AA}^3$. Коэффициент внедрения Er составил 0,06.

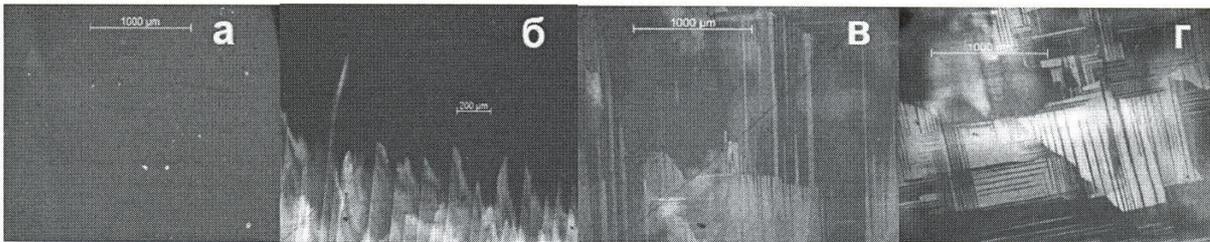
Пример 2. Для получения образца $K_{0,3} Rb_{0,7} Pb_2 Br_5$, легированного Er^{3+} (2% мас.) массой до 65 г, используют исходные компоненты: $KPb_2 Br_5$, $RbPb_2 Br_5$ и $ErBr_3$ высокой чистоты: $KPb_2 Br_5$ - 18,1 г, $RbPb_2 Br_5$ - 44,529 г, $ErBr_3$ - 1,3 г. Условия получения, как в примере 1. Параметры ячейки: $a=8,416 \text{ \AA}$, $b=8,416 \text{ \AA}$, $c=14,474 \text{ \AA}$, $V=1025,2 \text{ \AA}^3$. Коэффициент внедрения Er составил 0,084.

Пример 3. Для получения образца $K_{0,5} Rb_{0,5} Pb_2 Br_5$, легированного Er^{3+} (2% мас.) массой до 65 г, используют исходные компоненты: $KPb_2 Br_5$, $RbPb_2 Br_5$ и $ErBr_3$ высокой чистоты: $KPb_2 Br_5$ - 29,053 г, $RbPb_2 Br_5$ - 30,621 г, $ErBr_3$ - 1,3 г. Условия получения, как в примере 1. Параметры ячейки: $a=9,314 \text{ \AA}$, $b=8,412 \text{ \AA}$, $c=13,053 \text{ \AA}$, $V=1022,7 \text{ \AA}^3$. Коэффициент внедрения Er составил 0,15. Реальная кристаллическая структура представлена на фиг.1б.

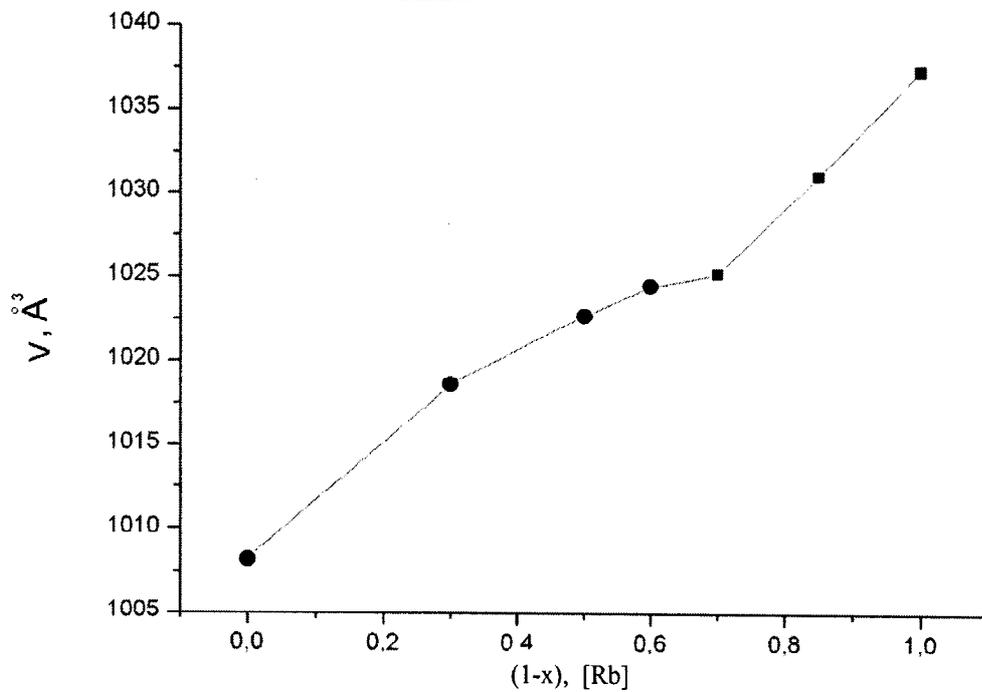
Пример 4. Для получения образца $K_{0,6} Rb_{0,4} Pb_2 Br_5$, легированного Er^{3+} (2% мас.) массой до 65 г, используют исходные компоненты: $KPb_2 Br_5$, $RbPb_2 Br_5$ и $ErBr_3$ высокой чистоты: $KPb_2 Br_5$ - 35,0 г, $RbPb_2 Br_5$ - 15,81 г, $ErBr_3$ - 1,3 г. Условия получения, как в примере 1. Параметры ячейки: $a=9,29 \text{ \AA}$, $b=8,401 \text{ \AA}$, $c=13,045 \text{ \AA}$, $V=1018,6 \text{ \AA}^3$. Коэффициент внедрения Er составил 0,22. Реальная кристаллическая структура представлена на фиг.1в.

Формула изобретения

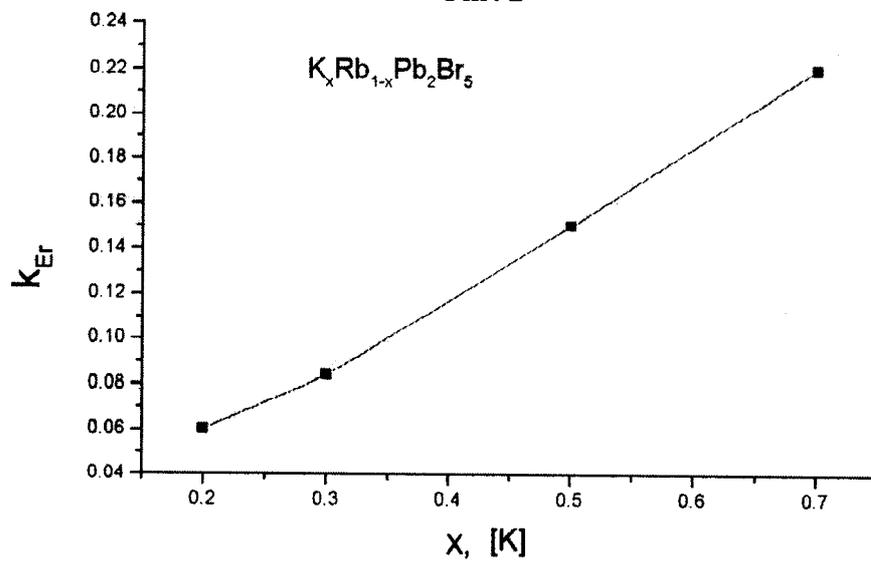
Инфракрасная лазерная матрица на основе кристаллов калия и рубидия пентобромплюмбита, отличающаяся тем, что кристаллы описываются формулой $K_x Rb_{1-x} Pb_2 Br_5$, где x изменяется в диапазоне $0,2 \leq x \leq 0,5$.



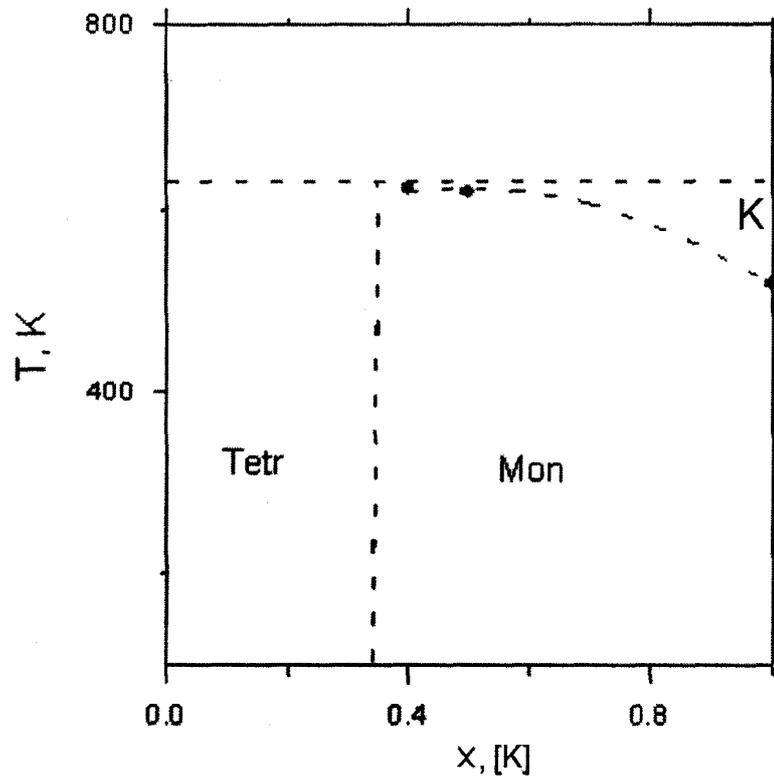
Фиг. 1



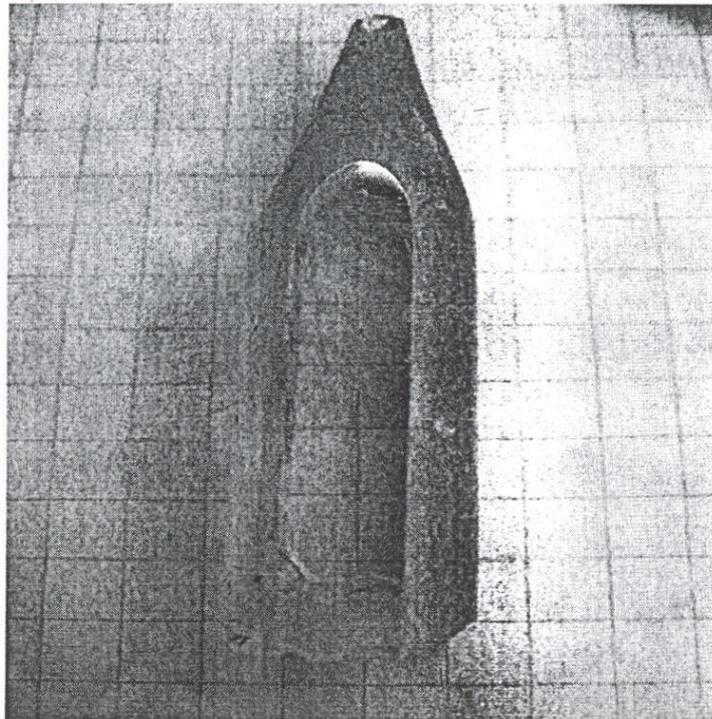
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5