

# Laserkrystaller

## - en klar fordel

Af Jan Thøgersen, Kemisk Institut, Aarhus Universitet

Et kig i krystalkuglen viser, at fremtiden for laserkrystaller er i lys. På verdens største lasermesse, *Laser 2005*, som netop er afholdt i München, kunne man forvisse sig om, at lasermarkedet er ved at blive overtaget af krystallaserne. Denne artikel beretter om krystallerne bag succesen.

I 1960 lykkedes det for første gang T. H. Maiman at frembringe laserlys. Laseren var baseret på en safirkristal ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) doteret med  $\text{Cr}^{3+}$  kromioner (rubin) og udsendte sit karakteristiske røde lys som en række kraftige lypulser i en meget veldefineret stråle, som vi senere har lært at kende som en laserstråle. Siden opfindelsen af rubinlaseren har krystaller doteret med ioner af forskellige grundstoffer været under konstant udvikling, og krystallerne indtager i disse år en klar førerposition, når det gælder produktionen af nye lasertyper.

Krystallernes succes skyldes først og fremmest, at de kan lagre endog meget høje energitætheder og derved producere kraftige laserstråler fra et relativt lille volumen. Derfor kan krystallaser gøres meget kompakte og robuste, som for eksempel i laserpegepinden (foto side 8). Under normal drift er der ingen slitage på laserkrystallerne og i forhold til andre lasermedier som gas og farvestoffer har krystallerne en næsten uendelig levetid, selv uden vedligehold. Den sideløbende udvikling af effektive halvleder diodelasere til optisk pumpning af krystal-



$\text{Nd}^{3+}$ :YAG krystalbouler (de to store krystaller) og færdigpolerede laserkrystaller. (Fotos venligst udlånt af Northrop Grumman Directed Energy Systems – SYNOPTICS via [www.st.northropgrumman.com/synoptics](http://www.st.northropgrumman.com/synoptics))

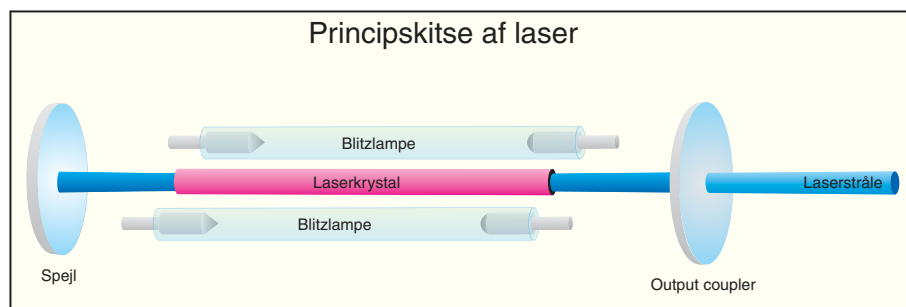
lerne har muliggjort strøm til lys effektivitet på op imod 20 %. Det er derfor ikke så sært, at krystallaserne på det nærmeste har

udkonkurreret tidligere så populære lasertyper som for eksempel argon-ion og kobberdampslasere.

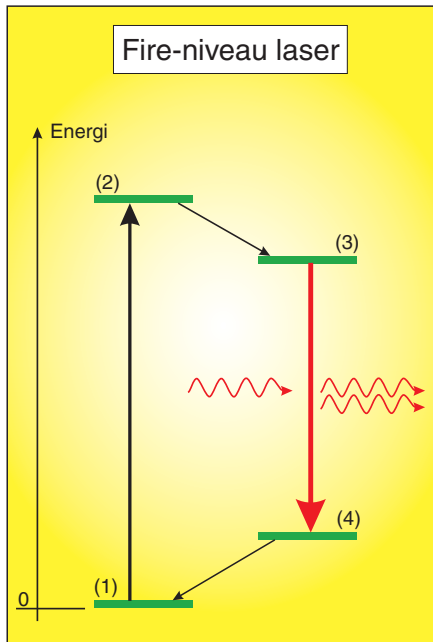
I det følgende skal vi se, hvad der gør doterede krystaller så velegnede som lasermedium, men først en kort gennemgang af laserens opbygning og virkemåde.

### En laserskitse

Som skitseret på figuren til venstre består en laser i princippet af en energikilde, et lasermedium og en optisk resonator. Energikilden er ofte en blitzlampe eller en anden laser, hvis lys tilfører energi til lasermediet. Lasermediet kan for eksempel være en atomar gas, et farvestof, en halvleder eller en krystal doteret med atomare ioner. Fælles for alle lasermedier er dog, at der blandt deres talrige energiniveauer findes mindst tre og

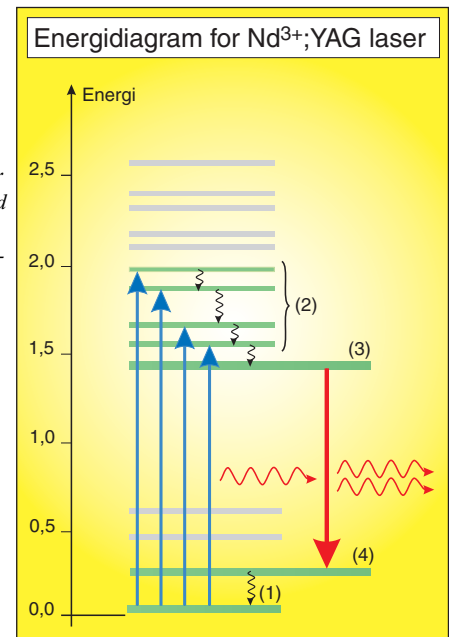


Principskitsen af en laser viser hvordan lys fra to blitzlamper anslår det laseraktive medium. Stimuleret udsendelse af lys fra mediet reflekteres tilbage gennem lasermediet af to spejle og bliver derved yderligere forstærket. Reflektiviteten af det ene spejl (output coupler) er per design mindre end 100 %, og det transmitterede lys udsendes i en laserstråle. (Grafik: Forfatteren)



Skitsen af  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG laserens energiniveauer viser, hvordan lys fra en ydre kilde anslår højtbeliggende niveauer i  $\text{Nd}^{3+}$ .  $\text{Nd}^{3+}$  ionerne i disse niveauer henfalder til det øvre laser-niveau under afgivelse af overskudsenergien til YAG krystallens gittersvingninger. Stimuleret henfald mellem niveauerne (3) og (4) resulterer i  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG laserens karakteristiske laserlys ved 1.064 nm.  $\text{Nd}^{3+}$  ionerne i niveau (4) afgiver resten af deres overskudsenergi til værtskrystalen og kommer derved tilbage til grundtilstandsniveauet. (Grafik: Forfatteren)

Fire-niveau lasersystem. Lasermediet absorberer lys fra en ydre kilde og bliver derved anslået fra grundtilstandsniveauet (1) til niveau (2). Hurtigt henfald fra niveau (2) befolker det øvre laserniveau (3). Laserlyset opstår som følge af stimuleret henfald mellem niveauerne (3) og (4). Hurtigt tømning af niveau (4) bringer lasermediet tilbage til grundtilstanden, som derved er klart til endnu en rundtur. (Grafik: Forfatteren)



helst fire, der opfylder en række betingelser, som vi skal nu se på.

Lad os betragte fire-niveau laseren skitseret i figuren ovenfor. I en laser med fire aktive energiniveauer absorberer atomerne i lasermediet energi fra den eksterne energikilde og bliver derved flyttet fra grundtilstandens energiniveau (1) op i et anslået niveau (2). Fra dette niveau henfalder atomerne spontant til et niveau med lavere energi (3) for eksempel ved udsendelse af lys. Niveau (3) udgør det øvre laserniveau. Hvis atomerne i niveau (3) vekselvirker med lys med en energi svarende til energiforskellen mellem niveauerne (3) og (4), stimuleres henfaldet til niveau (4). Under denne proces udsender atomet lys med samme energi, retning og fase som det lys, det vekselvirker med. Det udsendte lys interferer konstruktivt med det indkommende og herved forstærkes lyset. Det er derfor energioptionsplitningen,  $\Delta E$ , mellem det øvre og nedre laserniveau, der bestemmer laserens bølgelængde,  $\lambda$ , og dermed farve i henhold til formlen:

$$\lambda = hc/\Delta E,$$

hvor  $h$  er Plancks konstant og  $c$  lysets hastighed. Efter det stimulerede henfald befinder atomerne sig i niveau (4), som er det nedre laserniveau. Herfra henfalder atomerne hurtigt tilbage til grundtilstandens energiniveau (1), så de kan bruges i en ny forstærkningscyklus.

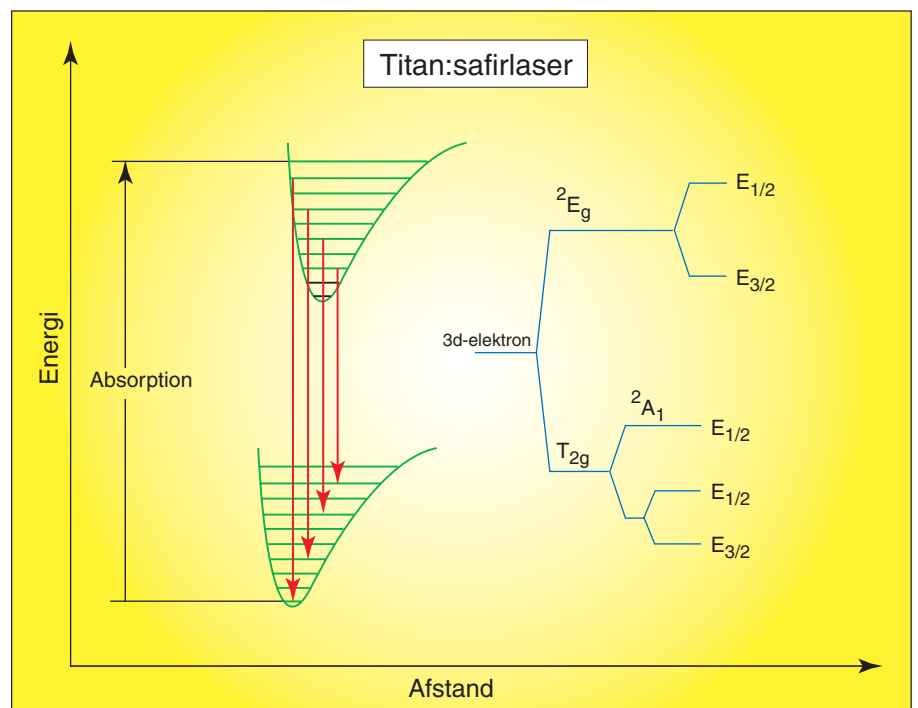
Eftersom stimuleret absorption af lys og deraf følgende overførsel af atomer fra niveau (4) til niveau (3) er lige så sandsynlig som stimuleret henfald fra niveau (3) til niveau (4), er det afgørende for forstærkningsprocessen, at der altid er flere atomer i det øvre end i det nedre laserniveau. Dette kan normalt ikke opfyldes af et to-niveau system, men kræver mindst tre og helst fire

niveauer, hvor sandsynligheden for spontane henfald fra niveau (2) til niveau (3) og fra niveau (4) til niveau (1) er stor, samtidig med at sandsynligheden for et spontant henfald fra det øvre til det nedre laserniveau er meget lille.

Det laseraktive medium placeres i en optisk resonator i princippet bestående af to spejle, der reflekterer det forstærkede lys gennem lasermediet gentagne gange. Resonatoren har til formål at forlænge den effektive længde af lasermediet og dermed forøge forstærkningen samt at udvælge netop de frekvenser fra det forstærkede lys,

der efter en rundtur i resonatoren svinger i fase med lyset fra forrige rundtur, dvs. opfylder resonatorbetingelsen. Det er således i høj grad resonatoren, der giver laserstrålen sin veldefinerede bølgelængde og retning.

Igennem de 45 år, der er gået siden opfindelse af laseren, er det lykkedes at få hundredevis af forskellige krystaller til at udsende laserlys. I modsætning til rubinlaseren, som i princippet kunne være baseret på en naturligt forekommende rubin, er alle øvrige krystallaser lavet af syntetisk fremstillede krystaller. Her vil vi blot gennemgå tre af de mest almindelige.



Skitse af energiniveaudiagram for  $\text{Ti}^{3+}$ : safirlaseren. Krystalfeltet giver en kraftig opsplnitning af 3d elektronens energiniveauer, som igen forbreddes ved vekselvirkning med krystalgitterets vibrationer og resulterer i titansafirens brede spektralområde. (Grafik: Forfatteren)

## Det periodiske system

IA 1																	VIII A 18
1 H	II A 2											III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII B 8	VIII B 9	VIII B 10	IB 11	II B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	☆	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	☆	104 Rf	105 Ha	106 Sg	107 Ns	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

**Sjældne jordarter**

☆	Lanthanid- derne	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
☆	Actinid- derne	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkali-jordmetaller

Overgangsmetaller

Ingen klassifikation

Lanthanid-  
derne

Alkalimetaller

Metalloider

Ædelgasser

Actinid-  
derne

Ikke-metaller

Det periodiske system. Læg særligt mærke til elektron-konfigurationerne af de sjældne jordarter og titan. Ved de trivalente sjældne jordarter forsvinder en f-elektron og de to 6s elektroner, men den laseraktive f-elektron er stadig delvist skjærmet mod værtskrystallens ligandfelt af 5s<sup>2</sup> og 5p<sup>6</sup> elektroner. Således er konfigurationen af neutralt Nd [Xe]4f<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup>, mens den for Nd<sup>3+</sup> er [Xe]4f<sup>3</sup>. Derimod er Ti<sup>3+</sup>'s 3d elektron ikke skjærmet og mærker i højere grad det elektriske felt fra krystallen. (Grafik: UVH)

### Nd<sup>3+</sup>:YAG krystallen

Den mest udbredte krystalbaserede laser er uden sammenligning neodmium:ytrium aluminium granat, Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Nd:YAG) laseren, og den er samtidig et godt eksempel på en fire-niveau laser. Neodymium erstatter typisk 1 % af ytrium-atomerne i YAG gitteret og sidder som trivalente Nd<sup>3+</sup> ioner omgivet af aluminium- og iltatomer som vist i boksen på modstående side.

Energiniiveaudiagrammet øverst til højre foregående side viser Nd<sup>3+</sup>'s grundtilstandsniveau og talrige anslåede niveauer. Nd<sup>3+</sup> ionerne absorberer i et bredt område i den

gul-grønne del af det synlige spektrum svarende til overgange mellem grundtilstanden og niveauerne omkring 2-3 eV. Det giver Nd:YAG krystallen sin karakteristiske lysrøde farve (se fotos i boksen på modstående side). Endvidere absorberer Nd<sup>3+</sup> ionerne i den nær-infrarøde del af spektret, hvilket gør Nd:YAG velegnet til optisk pumpning med xenon- eller krypton-blitzlamper, som netop udsender lys i dette område. Lyset fra blitzlamperne anslår niveauerne over det øvre laserniveau (3), som i løbet af nanosekunder henfalder til niveau (3). Henfaldet sker trinvis gennem lavereliggende niveauer,



Almandingranat som de findes i naturen. (Foto: Morten L. Hjulær)

ikke ved udsendelse af lys, da sandsynligheden for optiske overgange mellem disse niveauer er lille, men derimod ved en meget effektiv energioverførsel til YAG krystallens gittersvingninger (phoner). Ved denne form for energifagviselse vokser henfaldstiden af de anslåede niveauer i Nd<sup>3+</sup> ionerne eksponentielt med energiforskellen til ionernes naboniveauer og bliver derfor meget lang (0,25 ms), når Nd<sup>3+</sup> ionerne ankommer til det øvre laserniveau (3). Kravet om en hurtig og effektiv befolkning af det øvre laserniveau opfyldes således elegant af værtskrystallen.

Laserovergangen sker ved stimuleret henfald mellem niveau (3) og (4), som har en energiforskel på 1,17 eV, og Nd:YAG laseren lyser derfor infrarødt med en bølglængde på 1.064 nm. Fra det nedre laserniveau (4) afgiver Nd<sup>3+</sup> ionerne hurtigt deres overskudsenergi til krystalgitteret og kommer derved tilbage til grundtilstandsniveauet.

### Ligandfelt justerer laserbølglængden

Den effektive energioverførsel mellem ion og værtskrystal er tydeligvis helt afgørende for Nd:YAG laseren. Men det er ikke den eneste funktion af krystallen. Den nøjagtige energi af Nd<sup>3+</sup> ionernes niveauer afhænger nemlig i nogen grad af det lokale elektriske felt, også kaldet ligandfeltet, som Nd<sup>3+</sup> ionerne føler i YAG krystallen. Derfor kan niveaurnes energi justeres ved at skifte til en anden værtskrystal.

Benyttes således en yttrium lithium fluorid, YLF<sub>4</sub>, (YLF) krystal i stedet for YAG, bliver energigabet mellem de to laserniveauer større, og laserens bølglængde skifter folgelig fra 1.064 nm til 1.053 nm. Nd<sup>3+</sup> ionerne har været benyttet i mere end 100 forskellige værtskrystaller, som tilsammen dækker et spektralområde fra 1.041 nm til 1.116 nm. Det er dog de færreste af disse værtskrystaller, hvis mekaniske og optiske egenskaber har tilladt en kommerciel udnyttelse. Nd:YAG laseren udgør blot et enkelt medlem i familien af lasere, der benytter krystaller doteret med grundstoffer fra gruppen af sjældne jordarter som lasermedium (figuren ovenfor). Listen omfatter mere end tusinde forskellige krystaller, som tilsammen dækker et spektralområde fra Ce<sup>3+</sup>:YLF's nær-ultra-

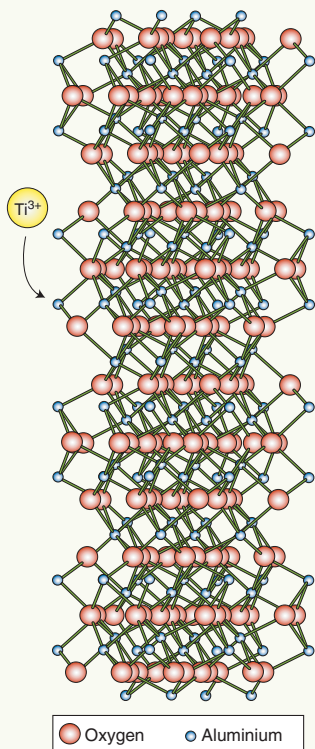
## Fourierteori

### Sammenhæng mellem pulslængde og spektralbredde

Vi tænker som regel på laserlys som en stråle med en meget veldefineret bølglængde eller farve. Men sådan er det faktisk ikke altid. Som et resultat af Fourierteori har produktet mellem varigheden af en laserpuls, Δt, og dens spektrale bredde, Δν, en nedre grænse større end nul. For en puls med gaussisk form er den nedre græn-

se for dette produkt således ΔνΔt > 0,42. Det har en række overraskende og vigtige konsekvenser. Skal man således lave en laser med en meget velbestemt frekvens (lille Δν), skal man lade laseren lyse i lang tid (stor Δt). Omvendt skal en laser, der udsender meget korte pulser (lille Δt), have et meget bredt spektrum (stor Δν).

## Korund (safir)

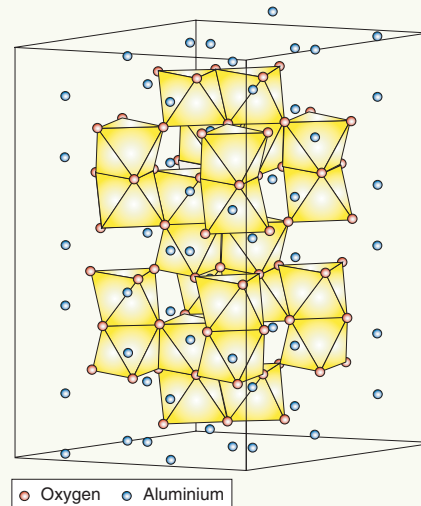


I titan:safir ( $Ti^{3+}:Al_2O_3$ ) krystaller erstattes ca. 0,1 - 1 % af aluminiumatomerne med  $Ti^{3+}$  ioner. Placeringen af  $Ti^{3+}$  i  $Al_2O_3$  har trigonal symmetri. Krystalfeltet resulterer i en kraftig opsplitning og forbredning af  $Ti^{3+}$  ionens energiniveauer og tillader titan:safir krystallen at lyse i et bredt spektrum i intervallet 660 - 1.050 nm. Den store spektralbredde gør titansafir laseren til en af de mest foretrukne kilder til laserspektroskopi. Værtskrystalens styrke bevirker, at laserkrystallen kan tåle endog meget høje laserintensiteter.

I en anden safir, nemlig rubin ( $Cr^{3+}:Al_2O_3$ ), erstatter  $Cr^{3+}$  ca. 0,05 % af aluminiumatomerne. Rubinlaseren laser i to snævre bølgelængdeområder ved 628 nm og 694 nm.

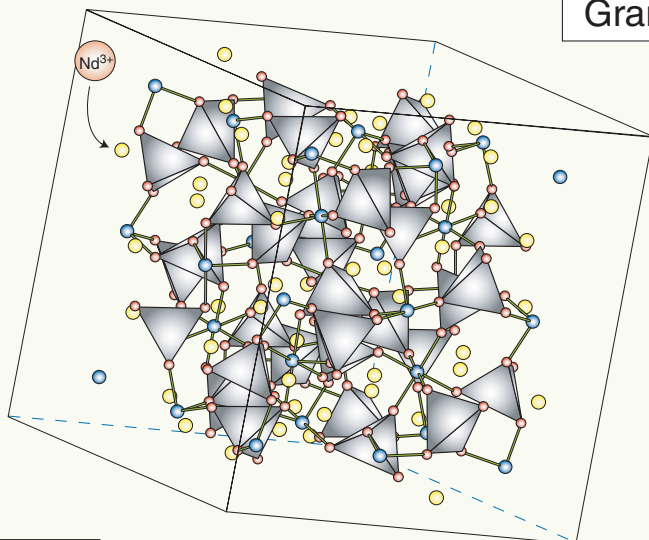


Naturligt forekommende safirer (blå) og rubiner (røde). (Foto: Morten L. Hjuler)



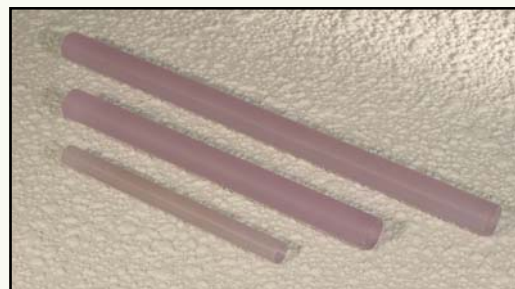
I figuren ovenfor demonstreres det, hvordan Al-O oktaedre er forbundet igennem den trigonale krystal. Figuren til venstre viser et større udsnit af oktaederbindinger. (UVH modificeret efter forlæg af Svend Erik Rasmussen)

## Granat



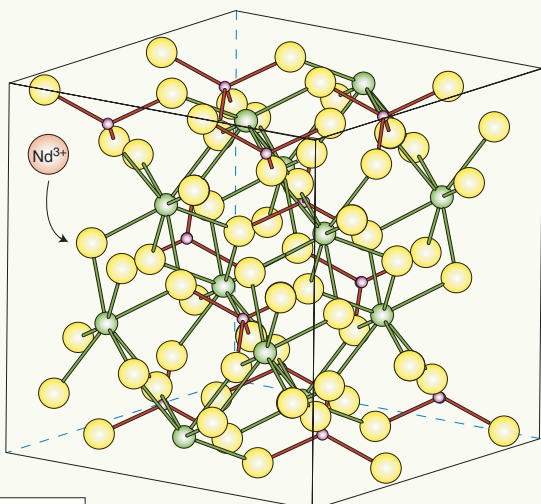
Denne afbildning af den kubiske granat viser Al-O tetraedre med farven sort samt aluminiumatomer angivet med blå farve. Disse Al-atomer er bundet til seks oxygenatomer. Yttriumatomerne er angivet med gul, men bindingerne til oxygen er udeladt. (UVH modificeret efter forlæg af Svend Erik Rasmussen)

I neodymium yttrium aluminium granat laseren erstatter  $Nd^{3+}$  ionerne de otte-koordinerede  $Y^{3+}$  ioner. Koncentrationen af neodymiumatomer udgør typisk 1 %. Højere koncentrationer vanskeliggøres af den 11 % større ionradius af neodymiumionen og resulterer i krystaldefekter.



Laserstænger skåret af syntetisk fremstillet  $Nd^{3+}:YAG$ . (Fotos venligst udlånt af Northrop Grumman Directed Energy Systems)

## Fluorid



Figuren viser de fire bindinger mellem lithiumatomer og fluoratomer og de otte bindinger mellem yttrium og fluor i det tetragonale fluorid. (UVH modificeret efter forlæg af Svend Erik Rasmussen)



$Nd^{3+}:YLF_4$  Boule og laserstænger skåret fra boulen. (Fotos venligst udlånt af Northrop Grumman Directed Energy Systems)



Krystallerne vokser ud fra en kim-krystal vha. Czochralskimetoden. Den færdige krystal-boule er typisk 25 cm lang og 10 cm i diameter. Fra boulen udskæres cylindriske stænger med en diameter på 4 - 10 mm. Enderne på stængerne slibes helt parallelle og så plane, at ujævnheder på overfladen højst er 1/10 af laserens bølgelængde. Til sidst pådampes en anti-refleks film på enderne, således at laserlyset på sin vej frem og tilbage mellem spejlene kan passere igennem krystallerne uden refleksionstab.

Som i yttrium aluminium granat erstattes ca. 1% af  $Y^{3+}$  ionerne i  $YLF_4$  af  $Nd^{3+}$  ioner. I forhold til YAG udmærker  $YLF_4$  sig ved en lav termisk linseffekt, hvilket forbedrer laserstrålens kvalitet og letter designet af laserkaviteter i lasere med høj effekt.



Grøn laserpegepind baseret på neodymium-doteret yttrium vanadat ( $Nd^{3+}:YVO_4$ ). Laserens infrarøde lys frekvensfordobles efterfølgende i en ikke-lineær krystal for at opnå den grønne stråle. (Foto: Forfatteren)

violette laserlinie ved 326 nm til  $Ho^{3+}:YLF$ 's midt-infrarøde laser ved 3.914 nm. Et udvalg af synlige og nær-infrarøde laserlinier er angivet i figuren til højre.

### Titan:safir - en spektroskopikers drøm

På trods af de mange fortræffelige egenskaber er laserne baseret på krystaller doteret med sjældne jordarter begrænset af, at de kun kan lyse i et snævert spektralområde på få nanometer. Det skyldes, at de sjældne jordarters  $5s^2$  og  $5p^6$  elektroner i nogen grad skærmer den laseraktive 4f elektron fra krystalfeltet, og 4f elektronen bevarer derved de relativt skarpe energiniveauer.

I mange anvendelser er det imidlertid ønskeligt, at laserens bølgelængde kan justeres over et meget bredt spektralområde. Denne egenskab findes for eksempel hos den trivalente  $Ti^{3+}$  ion. I modsætning til de sjældne jordarters skærmede 4f elektron, føler  $Ti^{3+}$  ionens laseraktive 3d elektron i meget højere grad det lokale elektriske felt i værtskrystallen. Sidder  $Ti^{3+}$  ionerne for eksempel i en safirkrystal,  $Al_2O_3$ , resulterer ligandfeltet i en kraftig opsplitning af de snævre atomare niveauer. Opsplitningen af 3d elektronens energiniveauer er vist på figuren nederst på side 5. Da safirkrystallens lokale elektriske felt tilmed blander  $Ti^{3+}$  ionernes elektroniske niveauer med gittersvingningernes vibrationsenergier forbreddes de enkelte niveauer i en sådan grad, at de overlapper. Derved bliver det muligt at variere titan:safir laserens bølgelængde kontinuert i intervallet 660-1050 nm, altså med ca. 400 nm. Med dens brede spektralområde er titan:safir laseren i dag den absolut mest udbredte krystalbaserede laser til spektroskopi.

### De korteste laserpulser nogensinde

Størst indflydelse har den titandoterede safirkrystal dog haft for udviklingen af pulserede lasere. Nærmere betegnet femtosekundlasere, der udsender deres laserstråle i form af lyspulser med en varighed på 100 femtosekunder eller mindre ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ).

Resultater fra matematikkens fourier-teori medfører, at for at en laser kan producere så korte laserpulser, skal dens aktive medium kunne forstærke et meget bredt spektrum af laserbølgelængder. Som forklaret ovenfor behersker den titandoterede

safirkrystal denne egenskab bedre end nogen anden. Netop titansafirkrystallens potentiale for at lave korte laserpulser er siden sin opdagelse i 1980'erne blevet presset til grænsen, og de korteste optiske laserpulser til dato er således lavet af titansafir lasere. Laserpulserne har en varighed på mindre end 5 fs svarende til blot to svingninger af laserlyset! Som følge af fourier-teori dækker de korte laserpulser et spektrum på mere end 300 nm. Det står i skærende kontrast til den meget snævre spektralbredde af kontinuerede lasere. Havde titan:safir laserens centerbølgelængde således været grøn (ca. 500 nm) i stedet for nærinfrarød (800 nm), ville laserlyset være hvidt!

### Enorme effekter

Med den korte pulslængde er det blevet muligt for titan:safir lasersystemer at producere fantastiske lysstyrker. Således findes der nu verden over flere lasersystemer med pulseeffekter på over en 1 PW (PetaWatt =  $10^{15}$  W) svarende til effekten af ca. 1 million middelstore danske kraftværker eller 1.000 gange USA's samlede el-kapacitet. I de kommende år vil denne udvikling med sikkerhed fortsætte. De enormt effektfulde lasere finder anvendelse fra studier af vekselvirkning mellem lys og elementarpartikler til antændelse af fusionsplasma i fusionsreaktorer – og det er alt sammen muliggjort af krystaller doteret med atomare ioner.

### Litteratur

A. A. Kaminskii, *Laser Crystals 2nd edition. Springer Series in Optical Sciences Vol. 14 1990.*

P. F. Moulton, *J. Opt. Soc. Am. B, p. 125-133, vol.3 1986.*

### Tak til:

Prof. emeritus Svend Erik Rasmussen, Geologisk Institut, Aarhus Universitet for illustrationer af krystalstrukturerne samt Ulf Kapborg, Northrop Grumman for hjælp med fotos af laserkrystaller. ■

Udvalgte laserlinier fra krystaller doteret med sjældne jordarter samt krom og titan. (Grafik: UVH)

