

Непрерывная генерация с плавной перестройкой длины волны вблизи 2.75 мкм на кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ с диодной накачкой

Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, М.В.Поляченкова, П.П.Федоров,
С.В.Кузнецов, В.А.Конюшкин, В.В.Осико, О.К.Алимов, А.Ю.Дергачев

Сообщается о получении непрерывной генерации на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) вблизи длины волны 2.75 мкм с выходной мощностью 0.4 и 2 Вт соответственно при поперечной диодной лазерной накачке на длине волны 980 нм верхнего лазерного уровня $^4I_{11/2}$ иона эрбия. На кристалле $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ получена непрерывная перестройка длины волны лазерной генерации в диапазоне 2720 – 2760 нм.

Ключевые слова: ИК лазер, диодная лазерная накачка, кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$.

1. Введение

Кристалл $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ – это первая лазерная среда, на которой, несмотря на самоограниченный характер перехода, благодаря ап-конверсии была получена генерация в трехмикронном диапазоне при комнатной температуре [1, 2]. Кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ оказались эффективными лазерными средами в области 2.8 мкм как при прямой накачке непрерывным титан-сапфировым лазером верхнего лазерного уровня $^4I_{11/2}$ [3], так и при ап-конверсионной накачке нижнего лазерного уровня $^4I_{13/2}$ [4, 5]. Цель нашей работы заключалась в исследовании возможности использования многоцентровых фторидных кристаллов CaF_2 и SrF_2 , активированных ионами Er^{3+} , для получения эффективной и непрерывно перестраиваемой генерации в области 2.8 мкм при непрерывной диодной накачке верхнего лазерного уровня $^4I_{11/2}$.

2. Исследуемые кристаллы

В системах $\text{CaF}_2-\text{ErF}_3$ и $\text{SrF}_2-\text{ErF}_3$, как и в других системах, образованных фторидами редкоземельных и щелочноземельных элементов MF_2-RF_3 , появляются широкие области гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры $\text{M}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$. Предельная молярная растворимость ErF_3 в CaF_2 и SrF_2 составляет 40% и 43% ($x = 0.40$ и 0.43) соответственно. Участки фазовых диаграмм этих систем представлены на рис. 1, а и 2, а (данные работ [6, 7]). Поскольку кривая начала плавления (солидус) твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ в работе [7] определена с недостаточной точностью, она уточнялась нами методом термического анализа.

Одна из основных проблем при выращивании кри-

сталлов твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ заключается в образовании концентрационной неоднородности – так называемой ячеистой субструктуры. Это явление обусловлено потерей устойчивости фронта кристаллизации вследствие концентрации переохлаждения, возникающего из-за отличия коэффициента распределения компонентов от единицы. Коэффициенты k_0 распределения

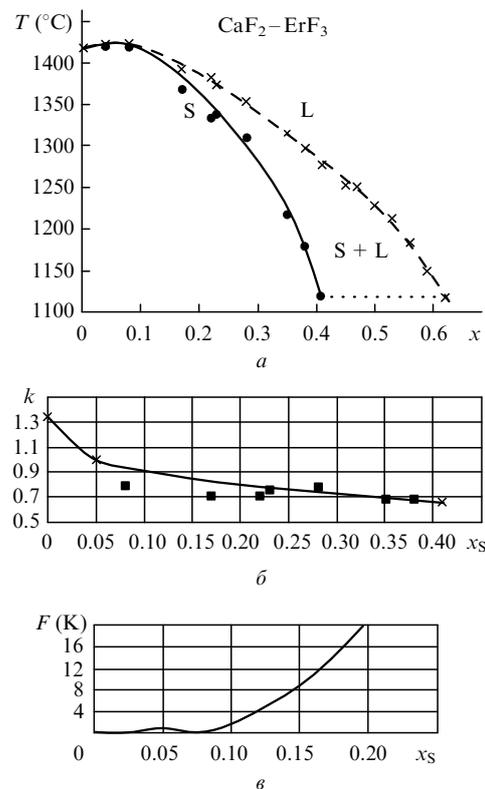


Рис.1. Часть фазовой диаграммы системы $\text{CaF}_2-\text{ErF}_3$, данные работы [6]; \times – начало затвердевания (ликвидус (L)), \bullet – начало плавления (солидус (S)) (а), концентрационная зависимость коэффициента распределения ErF_3 при кристаллизации твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ из расплава; \times – исходные расчетные точки, \blacksquare – экспериментальные данные из фазовой диаграммы, сплошная кривая – аппроксимация по уравнению $k = 1.34 - 0.91x_S^{0.33}$ (б) и функция устойчивости фронта кристаллизации твердых растворов k к концентрационному переохлаждению для системы $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ (в).

Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, М.В.Поляченкова, П.П.Федоров,
С.В.Кузнецов, В.А.Конюшкин, В.В.Осико. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38;
e-mail: basiev@lst.gpi.ru, orlovski@lst.gpi.ru, marip@lst.gpi.ru, ppf@newmail.ru, tez@rambler.ru, vasil@lst.gpi.ru, osiko@lst.gpi.ru
О.К.Алимов. Институт ядерной физики АН Узбекистана, 702132 Ташкент, пос. Улугбек; e-mail: olim@lst.gpi.ru
А.Ю.Дергачев. Q-Peak, Inc., 135 South Road, Bedford, MA, USA

Поступила в редакцию 30 марта 2006 г.

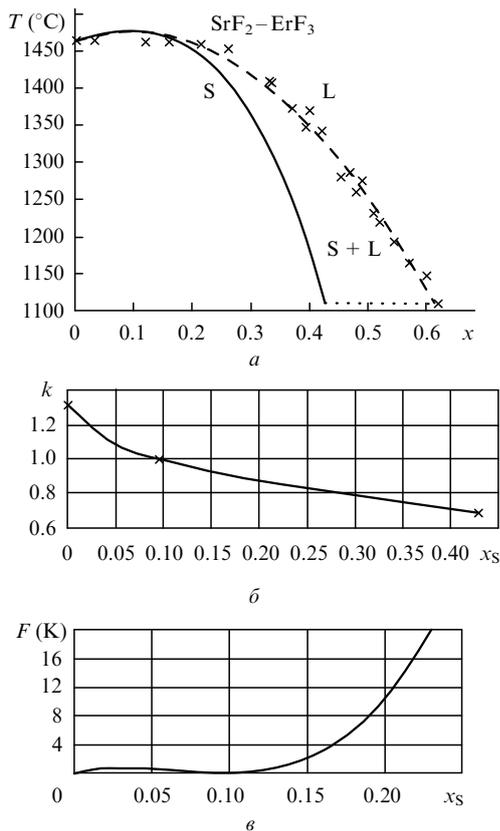


Рис.2. Часть фазовой диаграммы системы $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, данные работы [7]; \times – начало затвердевания (ликвидус (L)), \bullet – начало плавления (солидус (S)) (а), концентрационная зависимость коэффициента распределения ErF_3 при кристаллизации твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ из расплава; \times – исходные расчетные точки, \blacksquare – экспериментальные данные из фазовой диаграммы, сплошная кривая – аппроксимация по уравнению $k = 1.31 - 0.91x_S^{0.46}$ (б) и функция устойчивости фронта кристаллизации твердых растворов к концентрационному переохлаждению для системы $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ (в).

ErF_3 в CaF_2 и SrF_2 при малой концентрации примеси (экстраполяция на нулевую концентрацию) близки и равны 1.34 и 1.31 соответственно (рис.1,б и 2,б) (методика расчета из кривой ликвидуса приведена в работе [8]). Для кальциевой и стронциевой систем коэффициент распределения проходит через единицу при $x = 0.05$ и 0.096 , что соответствует образованию максимумов на кривых плавления твердых растворов. Окрестность точки максимума оптимальна для получения монокристаллов с высокой степенью однородности.

Критерий устойчивости фронта кристаллизации к концентрационному переохлаждению (при учете только процессов массопередачи) записывается как

$$\frac{GD}{R} > m\Delta x = F(x), \quad (1)$$

где G – температурный градиент на фронте кристаллизации; R – скорость кристаллизации; D – коэффициент диффузии компонентов в расплаве; $\Delta x = x_S - x_L$ – скачок концентрации одного из компонентов, в данном случае ErF_3 , на фронте кристаллизации; x_S и x_L – концентрации в кристалле и расплаве соответственно; m – тангенс наклона линии ликвидуса [9]. Правая часть неравенства (1) – это функция устойчивости фронта кристаллизации $F(x)$, имеющая размерность температуры, которую можно найти из фазовой диаграммы. Рассчитанные по мето-

дике [9, 10] функции устойчивости для рассматриваемых систем приведены на рис.1,в и 2,в.

Физический смысл функции устойчивости заключается в том, что когда фигуративная точка процесса выращивания кристалла с концентрацией x , задаваемая параметрами G , R , D , находится выше кривой $F(x)$, процесс устойчив по отношению к концентрационному переохлаждению. Для точек экстремумов на кривых плавления значение функции устойчивости $F(x) = 0$, т. е. при однородном расплаве концентрационное переохлаждение исключено. Это обуславливает выбор составов $\text{Ca}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ для выращивания монокристаллов из расплава методом Бриджмена. Для стронциевой системы выбранный состав $\text{Sr}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ не является оптимальным, т. к. нулевое значение функции устойчивости наблюдается при $x = 0.1$ (рис.2,в).

Монокристаллы выращивались в НЦ ЛМТ ИОФАН методом Бриджмена в вакууммируемой камере с использованием графитовых многоканальных тиглей и графитовых нагревателей сопротивления. Выращивание проводили во фторирующей атмосфере, в качестве которой использовали газообразный CF_4 (давление ~ 0.1 атм). Исходные реактивы высокой чистоты предварительно также переплавляли в атмосфере CF_4 .

Для расчета параметров устойчивости процесса выращивания кристаллов стронциевых фторидов коэффициент диффузии D для системы $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ был недостаточно велик. Концентрационная серия кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ при отношении $G/R = 1.94 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{c}\cdot\text{cm}^{-2}$ выращивалась в многоканальном тигле в идентичных условиях. По наличию ячеистой структуры в выращенных кристаллах была определена концентрационная граница устойчивости фронта кристаллизации, находящаяся между 11.3 % и 15.8 % ErF_3 . Исходя из этих значений и расчетной функции устойчивости был оценен коэффициент диффузии катионов в расплаве, составивший $4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c} < D < 6.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$. Это удовлетворительно согласуется с данными для других систем $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$. На основе этого значения была подобрана скорость выращивания монокристаллов $\text{Sr}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$, позволяющая получать кристаллы высокого оптического качества (без ячеистой структуры). Наблюдения в скрещенных николях показали, что термические напряжения в выращенных кристаллах отсутствуют.

3. Полученные результаты и их обсуждение

Спектрально-кинетические исследования выращенных кристаллов проводились в НЦ ЛМТ ИОФАН. Спектр поглощения кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 %) и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 %) на переходе ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ иона Er^{3+} представлен на рис.3. На длине волны излучения линейки диодных лазеров $\lambda = 980 \text{ nm}$ коэффициент поглощения $\kappa = 1.85 \text{ cm}^{-1}$ для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 %) и 2.3 cm^{-1} для кристалла $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5 %). Спектры люминесценции на переходе ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в обоих кристаллах были измерены при температуре 300 К, а возбуждение люминесценции ионов эрбия осуществлялось непрерывным диодным лазером с длиной волны 980 нм (рис.4,а,б). Для сравнения на рис.4,в представлен аналогичный спектр люминесценции кристалла $\text{YLF}:\text{Er}^{3+}$ (0.4 %). Для этой матрицы при концентрации ионов Er^{3+} , составляющей 15 %, ранее была получена непрерывная лазерная генерация при прямой диодной накачке [11].

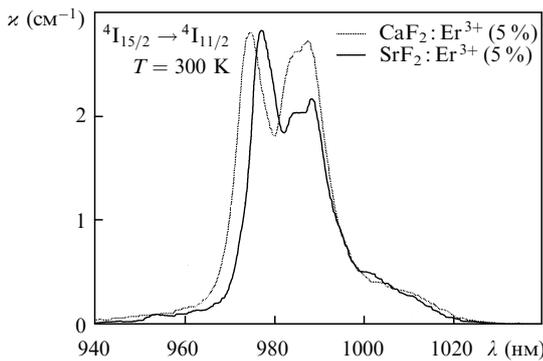


Рис.3. Спектры поглощения на переходе $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) и $SrF_2:Er^{3+}$ (5%) при температуре 300 К.

В случае возбуждения перестраиваемым импульсным твердотельным лазером на кристалле фтористого лития с центрами окраски $LiF:F_2^+$ ($\lambda_p = 980$ нм) для обоих кристаллов при комнатной температуре была измерена кинетика затухания люминесценции верхнего лазерного уровня $^4I_{11/2}$ на длине волны регистрации 987 нм (рис.5). Для оптически тонкого образца кристалла $SrF_2:Er^{3+}$ (5%) в отсутствие реабсорбции кинетика затухания подчиняется экспоненциальному закону с временем жизни $\tau = 10.8$ мс, что несколько ниже данных работы [4] ($\tau = 12$ мс). В кристалле $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) измеренное время жизни составило 9 мс, что также несколько ниже данных [4] ($\tau = 10$ мс). Уменьшение времен жизни указывает на возможное присутствие в обоих кристаллах неконтролируемых примесей и слабое тушение люминесценции на

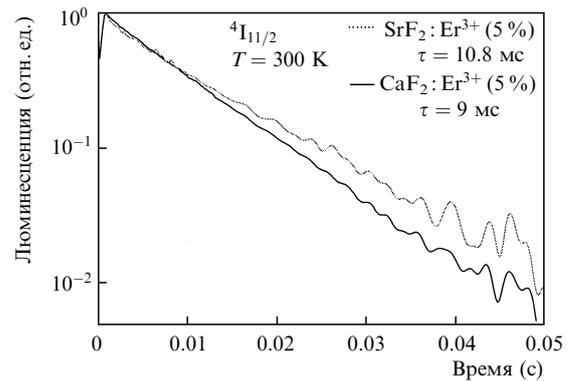


Рис.5. Кинетика затухания люминесценции уровня $^4I_{11/2}$ в кристаллах $SrF_2:Er^{3+}$ (5%) и $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) при импульсном возбуждении диодным лазером с длиной волны 980 нм и регистрацией люминесценции на длине волны 987 нм при температуре 300 К.

них вследствие миграции к этим примесям оптического возбуждения через уровень $^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} с последующим тушением.

Лазерная генерация на подготовленных фторидных лазерных элементах исследовалась сотрудниками компании Q-Peak, Inc. (США). При получении генерации мы следовали экспериментальному подходу, описанному в работе [11]. В качестве активной среды использовались кристаллы $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) и $SrF_2:Er^{3+}$ (5%) с торцами, вырезанными под углом Брюстера. Длина лазерного элемента для кристалла $CaF_2:Er^{3+}$ составляла около 15 мм, для кристалла $SrF_2:Er^{3+}$ – 30 мм. В зависимости от длины кристалла осуществлялась его поперечная накачка одной либо двумя диодными линейками ($\lambda = 980$ нм), коллимированными вдоль быстрой оси. Максимальная мощность накачки каждой линейки могла достигать 40 Вт. Использование поперечной накачки при непрерывной генерации уменьшает напряжения в лазерном кристалле вследствие более равномерного распределения возбуждения и тепловой нагрузки по большему объему, чем при продольной накачке. Мы использовали тонкий лазерный элемент слэб-геометрии, что позволяло уменьшить градиент температуры и результирующие напряжения в кристалле. Ширина кристалла $CaF_2:Er^{3+}$ составляла 4.9 мм, а $SrF_2:Er^{3+}$ – 4 мм. Толщины обоих кристаллов были равны 1.5 мм. Накачка осуществлялась через полированные боковые стороны с размерами $1.5 \times (15) 30$ мм, генерация происходила вдоль длинной (15 (30) мм) оси кристалла, охлаждение производилось с двух сторон через широкие неполированные основания с размерами $4 \times (15) 30$ мм. Кристаллы клеивались по основаниям между двумя медными пластинами, охлаждаемыми водой.

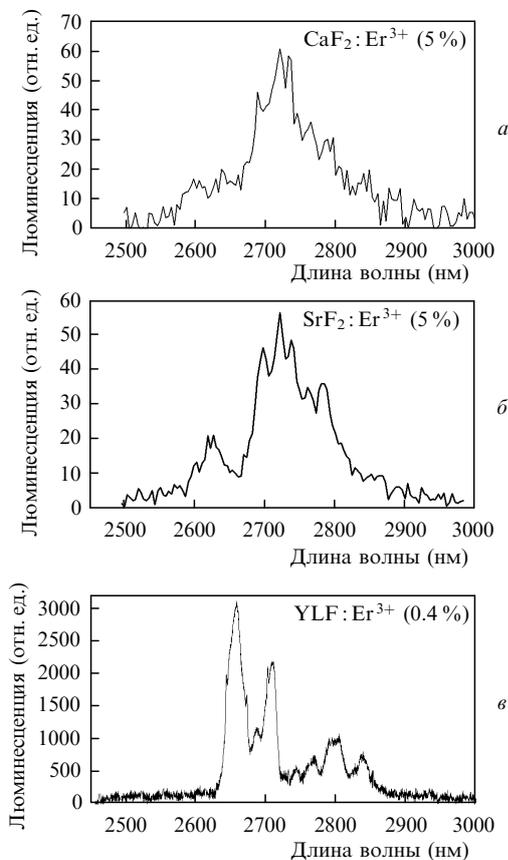


Рис.4. Спектр люминесценции на переходе $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) (а), $SrF_2:Er^{3+}$ (5%) (б) и $YLF:Er^{3+}$ (0.4%) (в) при температуре 300 К и возбуждении излучением непрерывного диодного лазера с длиной волны 980 нм.

В наших экспериментах мы использовали компактный симметричный резонатор, близкий к конфокальному, с двумя вогнутыми зеркалами радиусом 10 см и расстоянием между ними ~ 13 см. Коэффициент отражения выходного зеркала составлял 99% на длине волны 2.8 мкм. Схема лазерной установки представлена на рис.6. Все эксперименты по генерации и перестройке длины волны проводились в нормальных лабораторных условиях без продувки резонатора инертным газом. Для кристалла $CaF_2:Er^{3+}$ (5%) без перестроющего элемента была получена непрерывная генерация с длиной волны 2.747 мкм. Зависимость выходной мощности от мощности накачки имела характерный линейный вид (рис.7),

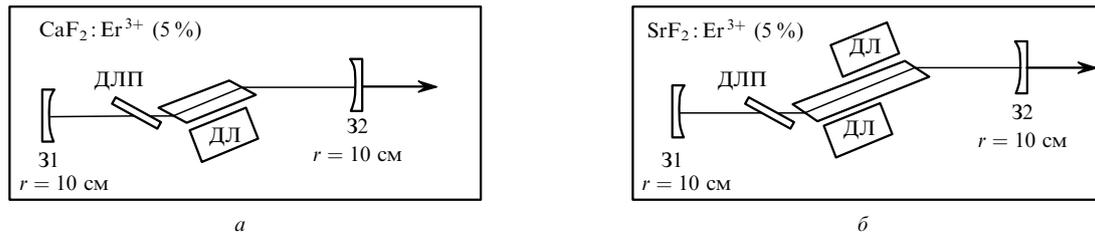


Рис.6. Схема плавно перестраиваемой непрерывной лазерной генерации на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (а) и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (б) с поперечной диодной накачкой (31, 32 – зеркала, ДЛ – диодная линейка, ДЛП – двулучепреломляющая пластина).

пороговая мощность была равна 5 Вт. КПД по поглощенной мощности составил 4%, а дифференциальный КПД – 4.7%. Максимальная выходная мощность лазерного излучения для кристалла длиной 15 мм (накачка одной линейкой) составляла около 400 мВт. Перестройку длины волны лазерного излучения нам осуществить не удалось, т. к. при установке перестроечного элемента генерация прекращалась, а при повышении мощности накачки до 15 Вт происходило тепловое повреждение лазерного элемента. В нем появлялись почти вертикальные трещины (от основания к основанию) существенно большего размера, чем ширина сечения накачки ($10 \times (0.5 - 0.7)$ мм). Таким образом, объемная мощность порога разрушения кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) составила примерно 500 Вт/см^3 .

При накачке кристалла $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) длиной 30 мм двумя линейками диодных лазеров выходная мощность в отсутствие перестроечного элемента составила около 2 Вт при суммарной входной мощности 30 Вт. КПД по поглощенной мощности был равен 11%. Пучок генерации Er-лазера в ближнем поле имел сечение примерно 3.5×0.6 мм с дифракционной расходимостью в вертикальной плоскости (ортогонально плоскости рис.6). Расходимость в горизонтальной плоскости превышала дифракционную приблизительно в 30–40 раз.

Чтобы получить перестраиваемое излучение, мы поместили внутрь резонатора одну двулучепреломляющую кварцевую пластину, выставленную под углом Брюстера. Диапазон непрерывной перестройки лазера составил 2720–2760 нм при максимуме генерации вблизи 2750 нм. При этом суммарная мощность накачки двумя линейками была равна 15 Вт, а выходная мощность в максимуме перестроечной кривой – 150–200 мВт. КПД по поглощенной мощности составлял 2.2%. При увеличении суммарной мощности накачки до 30 Вт происходило рас-

трескивание кристалла. Таким образом, объемная мощность порога разрушения кристалла $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) оказалась приблизительно такой же, как и кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%), – 500 Вт/см^3 .

Ранее перестройка длины волны непрерывного Er-лазера с помощью двулучепреломляющего элемента была описана в работе [11] для кристалла $\text{YLF}:\text{Er}^{3+}$ (15%), однако она могла осуществляться только дискретно на 11 линиях. Насколько нам известно, настоящая работа является первой, в которой получена плавно перестраиваемая непрерывная лазерная генерация на кристалле $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) с диодной накачкой. В будущем мы рассчитываем получить более высокую выходную мощность и планируем провести исследования возможности увеличения диапазона перестройки.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе была получена непрерывная генерация на кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) на длине волны 2.75 мкм с выходной мощностью 0.4 и 2 Вт соответственно при поперечной диодной накачке на длине волны 980 нм верхнего лазерного уровня $^4\text{I}_{11/2}$. КПД по поглощенной мощности составил соответственно 4% и 11%. На кристалле $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) была получена непрерывная перестройка длины волны генерации в диапазоне 2720–2760 нм с максимумом вблизи 2750 нм и выходной мощностью 200 мВт. Реальный КПД по поглощенной мощности составил 2.2%. Для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) и $\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) были определены объемные мощности порога термического разрушения, оказавшиеся примерно одинаковыми и равными 500 Вт/см^3 .

Работа частично поддержана фондами CRDF (грант RU-E2-2585-MO-04), МНТЦ – EOARD (грант № 2022р) и РФФИ (грант № 04-03-32-836).

1. Батыгов С.Х., Кулевский Л.А., Прохоров А.М., Осико В.В. и др. *Квантовая электроника*, **1**, 2633 (1974).
2. Гомелаури Г.В., Кулевский Л.А., Осико В.В., Савельев А.Д., Смирнов В.В. *Квантовая электроника*, **3**, 628 (1976).
3. Labbe C., Doulan J.L., Girard S., Moncorge R., Thuau M. *Proc. Intern. Conf. Lasers' 98* (McLEAN, VA: STS Press, 1999, p. 217).
4. Pollack S.A., Chang D.B. *J. Appl. Phys.*, **64**, 2885 (1988).
5. Pollack S.A., Chan D.B., Moise N.L. *J. Appl. Phys.*, **60**, 4077 (1986).
6. Sobolev V.P., Fedorov P.P. *J. Less-Common Metals*, **60**, 33 (1978).
7. Sobolev V.P., Seiranian K.B. *J. Sol. State Chem.*, **39**, 17 (1981).
8. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П. *Высококачественные вещества*, **6**, 67 (1990).
9. Федоров П.П. *Неорганические материалы*, **37**, 95 (2001).
10. Басиев Т.Т., Воронов В.В., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Самарцев А.М., Федоров П.П. *Труды VI Междунар. конф. «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение»* (Александров: ВНИИСИМС, 2003, с. 134).
11. Dergachev A., Moulton P.F. *Adv. Solid-State Photonics*, **83**, 3 (2003).

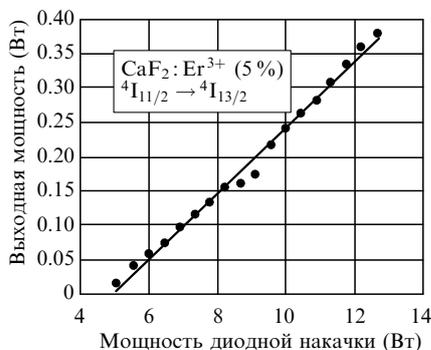


Рис.7. Зависимость выходной мощности непрерывной лазерной генерации на длине волны 2.8 мкм от мощности диодной накачки ($\lambda = 980$ нм) для кристалла $\text{CaF}_2:\text{Er}^{3+}$ (5%) (точки), сплошная кривая – аппроксимация функции $y = 0.0479x - 0.238$; дифференциальный КПД равен 4.7%, КПД по поглощенной мощности – 4%.