

# Кристалл GGG : Co<sup>2+</sup> – нелинейно-оптический материал для диапазона 1.3–1.7 мкм

В.Б.Кравченко, П.И.Садовский, А.Т.Соболев, Л.Ю.Захаров, С.П.Садовский

*Выращен кристалл GGG с добавкой кобальта и изучены его свойства. Приведены спектры поглощения и люминесценции в видимом и ИК диапазоне. Определены сечения поглощения иона Co<sup>2+</sup> в кристалле GGG на длине волны 1535 нм из основного ( $\sigma_{gs} = 4.8 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) и метастабильного состояний ( $\sigma_{es} = 1.4 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>). Приведены предварительные результаты эксперимента по модуляции добротности излучения эрбиевого лазера с помощью пассивного затвора на кристалле GGG : Co<sup>2+</sup>.*

**Ключевые слова:** пассивный затвор, кристалл GGG, эрбиевый лазер.

## 1. Введение

В последние годы значительно выросло количество публикаций, посвященных получению материалов для насыщающихся поглотителей на длину волны 1540 нм [1–3] и изучению их свойств. До недавнего времени в безопасных для зрения дальномерах на эрбиевом стекле для получения коротких импульсов применялись исключительно затворы с управляемой добротностью. Использование пассивных затворов (ПЗ) взамен электрооптических затворов, призм нарушенного внутреннего отражения или вращающихся призм позволяет существенно упростить прибор, уменьшить его габариты и массу, снизить стоимость.

Несмотря на широкий круг предлагаемых в качестве насыщающихся поглотителей для эрбиевого лазера материалов, задача поиска материала, наиболее оптимального с точки зрения как технологии его синтеза, так и его модулирующих свойств, тем не менее, не потеряла актуальности до настоящего времени. Одним материалам при относительной технологической простоте их синтеза присущи функциональные недостатки. Так, например, спектр поглощения ситаллов магниевых- и цинково-алюмосиликатных систем, содержащих нанокристаллы шпинелей с примесными ионами двухвалентного кобальта, сдвинут в коротковолновую область [3]. Из-за того что длина волны 1535 нм попадает на край полосы поглощения, коэффициент пропускания такого ПЗ сильно зависит от температуры окружающей среды: выходная энергия излучателя на минусовом и плюсовом краю рабочего температурного диапазона может отличаться в 2 раза; одновременно меняется и необходимая энергия накачки. Следовательно, возникает необходимость подстройки энергии накачки, что ведет к усложнению элект-

ронной схемы и повышает энергопотребление прибора. Кроме того, нельзя утверждать, что полностью решена задача получения отливок ситаллов хорошего оптического качества, обладающих высокой однородностью показателя преломления. Кристаллы LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>, активированные кобальтом [4], анизотропны, и их использование в качестве ПЗ требует установки в резонатор дополнительного элемента – поляризатора. Из-за наведенного двулучепреломления в активном элементе и возникающей при этом деполяризации излучения применение лазеров с ПЗ на базе LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> обычно ограничено случаем одиночных или редко повторяющихся (до 1 Гц) импульсов.

В наибольшей степени требованиям, предъявляемым к ПЗ, на данный момент отвечают монокристаллы алюмомагниевого шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, активированные расположенными в вершинах тетраэдра ионами двухвалентного кобальта Co<sup>2+</sup> [5]. Большие сечения поглощения на длине волны 1535 нм (сечение поглощения с основного уровня  $\sigma_{gs} = 3 \times 10^{-19}$  см<sup>2</sup>) при длительности релаксации просветления 200–400 нс [6] обеспечивают хорошие энергетические параметры при модуляции излучения лазера на эрбиевом стекле (сечение усиления  $\sigma_g = 7.5 \times 10^{-21}$  см<sup>2</sup>). Однако высокая (2130 °С) температура плавления кристалла MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> делает процесс получения активированных двухвалентным кобальтом кристаллов достаточно трудоемким.

В работах [7, 8] было показано, что путем введения в шихту (раствор-расплав) оксидов кремния или германия для компенсации заряда можно стабилизировать ионы кобальта в двухвалентном состоянии. Ионы кобальта в кристаллах YAG и YGG при добавке в шихту небольшого количества SiO<sub>2</sub> проявлялись в спектре поглощения в виде интенсивных и широких полос в видимой (600 нм) и ИК (1360 нм) областях, а также едва заметной полосы на 2150 нм [7]. Авторы [7] провели анализ полученного спектра на основе теории поля лигандов и пришли к однозначному выводу, что ионы кобальта находятся в этих кристаллах в двухвалентном состоянии в тетраэдрической подрешетке структуры граната. Характер тонкой структуры спектров, полученной при 77 К, указывает на более низкую симметрию (S<sub>4</sub>) и наличие спин-орбитального расщепления. К аналогичным выводам относительно валентности и расположения ионов кобальта пришли

В.Б.Кравченко, П.И.Садовский, А.Т.Соболев, Л.Ю.Захаров. Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова РАН, Россия, Московская обл., 141120 Фрязино, пл. Введенского, 1; e-mail: aai219@ire216.msk.su

С.П.Садовский. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141700 Долгопрудный, Институтский пер., 9

Поступила в редакцию 24 июня 2009 г., после доработки – 3 августа 2009 г.

и авторы работы [8], исследовавшие кобальтсодержащие эпитаксиальные монокристаллические пленки GGG. Спектр поглощения  $\text{Co}^{2+}$  в последних был сдвинут в длинноволновую область по сравнению с кристаллами YAG и YGG и его ИК полоса хорошо перекрывалась с длиной волны генерации лазера на эрбиевом стекле. К сожалению, в указанных работах не оценивалось значение сечения поглощения, однако, учитывая, что кобальт находится в тетраэдрическом поле, можно было бы ожидать и больших сечений поглощения. В настоящей работе исследованы характеристики синтезированного в ИРЭ им. В.А.Котельникова РАН кристалла  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12} : \text{Co}^{2+}$  (GGG :  $\text{Co}^{2+}$ ).

## 2. Выращивание кристалла

Кристалл GGG :  $\text{Co}^{2+}$  диаметром 1 см и длиной 2 см был выращен стандартным методом Чохральского. Массовая концентрация  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в шихте составляла 0.6%. Поскольку в кристалл GGG для обеспечения зарядовой компенсации кобальт может входить лишь в трехвалентном состоянии, то с целью перевода его в двухвалентное состояние в шихту добавлялся  $\text{SiO}_2$ . Стехиометрическая шихта (200 г), находящаяся в иридиевом тигле, помещалась в вакуумную камеру с индукционным нагревателем. Рабочая атмосфера состояла из азота с примесью 1500 ppm кислорода. В качестве затравки использовался неактивированный кристалл GGG, ориентированный вдоль оси (111). Скорость роста кристалла составляла 1 мм/ч, скорость вращения – 10 об./мин. Качество полученного кристалла было удовлетворительным. Наблюдалась неоднородность «вхождения» ионов кобальта по сечению були: из-за эффекта грани в центре концентрация была выше, чем на периферии.

## 3. Результаты измерений и обсуждение

На рис.1 приведен спектр поглощения выращенного кристалла GGG. Спектр состоит из двух широких полос 500–730 и 1000–1700 нм и идентичен спектру кобальтсодержащих пленок GGG [8] (за исключением небольшого сдвига в длинноволновую область) и спектру кобальта в кристаллах YAG и YGG [7]. Поэтому, по аналогии, пики поглощения 613 и 1423 нм можно идентифицировать как

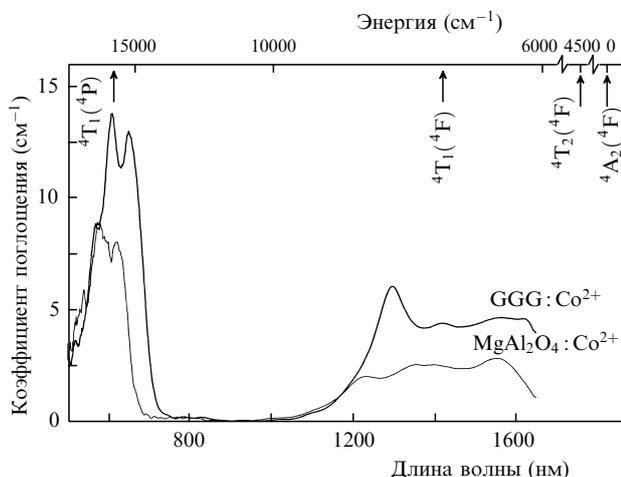


Рис.1. Спектры поглощения кобальтсодержащих кристаллов GGG и алюмомагниевого шпинели; стрелками показаны уровни ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической подрешетке.

электронные переходы между уровнями  $^4\text{A}_2 - ^4\text{T}_1(^4\text{P})$  и  $^4\text{A}_2 - ^4\text{T}_1(^4\text{F})$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической подрешетке. В ИК области наблюдается также полоса поглощения 2000–2500 нм с максимумом при 2350 нм, которая определяется переходом  $^4\text{A}_2 - ^4\text{T}_2(^4\text{F})$ .

Для сравнения на рис.1 представлен спектр поглощения легированного кобальтом монокристалла алюмомагниевого шпинели. Видно, что ИК спектр кобальта в GGG выгодно отличается от спектра поглощения в шпинели, поскольку смещен в длинноволновую область. В диапазоне 1530–1630 нм коэффициент поглощения практически не меняется, что, как уже отмечалось выше, является положительным фактором при практическом применении кристалла в качестве ПЗ лазера на эрбиевом стекле. Новый материал может оказаться также перспективным для получения модуляции излучения различных кристаллических матриц вблизи 1600 нм. С другой стороны, край полосы поглощения, соответствующей переходу между уровнями  $^4\text{A}_2 - ^4\text{T}_1(^4\text{P})$ , также сдвинут в длинноволновую область почти на 60 нм. Этот фактор должен приводить к нежелательному, по сравнению с сечением поглощения в  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Co}^{2+}$ , увеличению сечения перехода с метастабильного уровня  $^4\text{T}_2(^4\text{F})$  на вышележащий уровень  $^4\text{T}_1(^4\text{P})$ . Напомним, что у  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Co}^{2+}$  сечение наведенного поглощения  $\sigma_{\text{es}}$  (с метастабильного уровня) составляет 0.07 от значения сечения поглощения из основного состояния [6].

На рис.2 приведены спектры люминесценции кристаллов. При возбуждении гелий-неоновым лазером (630 нм) в кобальтовой шпинели наблюдается сильная полоса люминесценции с пиком около 660 нм, которая соответствует переходу  $^4\text{T}_1(^4\text{P}) - ^4\text{A}_2$  ионов  $\text{Co}^{2+}$  в тетраэдрической подрешетке. Идентичность полосы люминесценции ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле GGG может служить подтверждением степени достоверности полученных на основе спектров поглощения выводов о том, какие позиции занимают эти ионы в кристаллической решетке. Спектр люминесценции ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле GGG, как и положено для среды с меньшим кристаллическим полем, более широкий, и его максимум, как и максимум спектра поглощения, сдвинут на 60 нм в длинноволновую область по сравнению со спектром ионов  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Мы попытались определить время жизни уровня

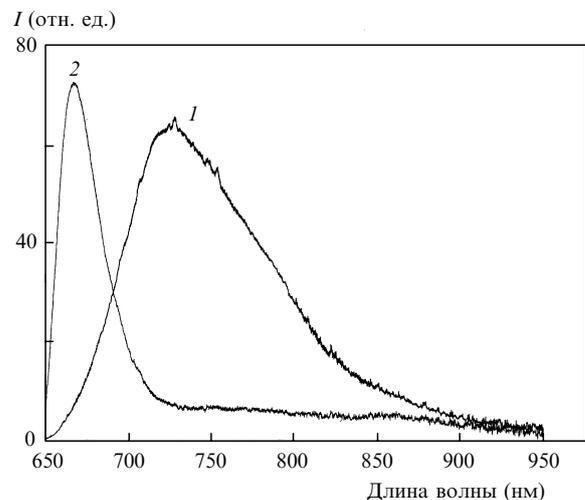


Рис.2. Спектры люминесценции ионов кобальта в кристаллах GGG (1) и алюмомагниевого шпинели (2).

<sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) ионов Co<sup>2+</sup> по уменьшению интенсивности сигнала люминесценции на длине волны 720 нм в  $\epsilon$  раз после возбуждения образца излучением второй гармоники Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера (длительность импульса 20 нс). Инерционность ФЭУ не превышала 3 нс. Однако полученный люминесцентный отклик практически повторял форму импульса возбуждения. Таким образом, хотя и не удалось установить точное время жизни уровня <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P), полученные результаты позволяют сделать вывод, что оно не превышает 20 нс. Столь малое время жизни уровня <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) может быть объяснено уменьшением энергетического зазора между уровнями <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) и <sup>4</sup>A<sub>2</sub> – <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>F). Для сравнения, аналогичная величина для кристалла MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Co<sup>2+</sup> равна 140 нс [6].

Насыщение поглощения кристалла измерялось с помощью излучения лазера на эрбиевом стекле с пассивной модуляцией добротности. Активный элемент из фосфатного стекла ЛГС-ХМ диаметром 1.4 и длиной 20 мм помещался в диффузный отражатель из оптической керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместе с импульсной лампой накачки. Резонатор, состоящий из глухого ( $r = 2$  м) и выходного ( $R = 85\%$ ) зеркал, имел длину 100 мм. Между активным элементом и выходным зеркалом помещался ПЗ с пропусканием 93%, изготовленный из монокристалла активированной ионами кобальта алюмомагниевого шпинели. Данная конфигурация излучателя позволяла генерировать редко повторяющиеся ( $f = 0.2$  Гц) импульсы длительностью по поперечности 38 нс в TEM<sub>00</sub> моде. Разброс выходной энергии составил  $\pm 5\%$ . Усредненное по результатам 20 измерений значение выходной энергии составляло 3 мДж.

Излучение лазера фокусировалось с помощью просветленной на длину волны 1535 нм линзы в пятно диаметром 200 мкм (по уровню  $e^{-2}$ ). Максимальная плотность энергии в фокусе составляла 10 Дж/см<sup>2</sup>. Полированная пластинка толщиной 1 мм, изготовленная из выращенного кристалла GGG: Co<sup>2+</sup>, перемещалась вдоль оси  $z$  фокусирующей линзы по направлению к фокусу, что позволяло менять плотность падающей на образец энергии. Прошедшая через пластинку энергия измерялась с помощью расположенного за ней на расстоянии 10 см калориметра UP 19K-50F-W5 (Gentec). Внутреннее поглощение пластинки в приближении малого сигнала составляло  $T_0 = 63\%$ . Малая толщина пластинки (1 мм) гарантировала постоянный поперечный размер сфокусированного пучка по ее толщине. Лазерный пучок падал на пластинку под прямым углом параллельно кристаллографической оси [111].

Экспериментальная зависимость коэффициента пропускания от падающей плотности энергии представлена на рис.3. Видно, что имеет место увеличение пропускания с ростом плотности энергии с 63% до 85%. Следует отметить, что кристалл GGG имеет высокий порог лазерного разрушения. Никаких повреждений кристалла не наблюдалось вплоть до плотности энергии падающего лазерного излучения 10 Дж/см<sup>2</sup>. Более того, после замены линзы на более короткофокусную разрушения были отмечены только при плотности энергии более 30 Дж/см<sup>2</sup>.

В работе [9] было измерено время жизни метастабильного уровня <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) ионов кобальта в активированном кобальтом кристалле иттрий-скандий-галлиевого граната YSGG: Co<sup>2+</sup>, которое оказалось равным 1 мкс. Исходя из близости спектров поглощения ионов Co<sup>2+</sup> в кристаллах GGG и YSGG, можно с высокой степенью

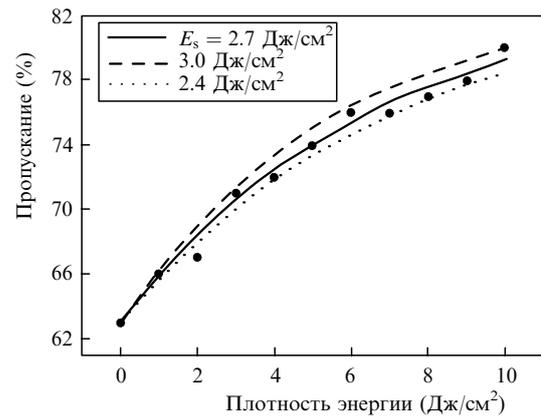


Рис.3. Насыщение поглощения в кристалле GGG: Co<sup>2+</sup>: точки – эксперимент, кривые – аппроксимации для различных значений энергии насыщения  $E_s$  ( $\sigma_{es}/\sigma_{gs} = 0.3$ ).

достоверности предположить, что в GGG: Co<sup>2+</sup> время жизни этого уровня будет мало отличаться от значения, полученного для YSGG: Co<sup>2+</sup>.

Учитывая, что в нашем эксперименте длительность лазерного импульса (38 нс) много меньше времени жизни уровня <sup>4</sup>T<sub>2</sub>(<sup>4</sup>F) ионов кобальта, для анализа полученных результатов мы использовали формулу Франца – Нодвика [10], применимую для случая медленно релаксирующего насыщающегося поглотителя. В [11] эта формула была адаптирована для среды с наведенным поглощением с метастабильного уровня:

$$\frac{dE}{dz} = -E_s k_0 \left(1 - \frac{\sigma_{es}}{\sigma_{gs}}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{E(z)}{E_s}\right)\right] - k_0 E(z) \frac{\sigma_{es}}{\sigma_{gs}}, \quad (1)$$

где  $E$  – плотность энергии излучения;  $z$  – продольная координата;  $k_0$  – коэффициент поглощения в приближении слабого сигнала;  $E_s = h\nu/\sigma_{gs}$ . Предполагается, что неактивные потери в кристалле незначительны. Наилучшее совпадение с экспериментальными данными наблюдается при  $E_s = 2.7 \pm 0.3$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{gs} = (4.8 \pm 0.5) \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup> и  $\sigma_{es} = 1.4 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Таким образом, как и предполагалось из спектров поглощения кристалла GGG: Co<sup>2+</sup>, в нем сечение наведенного поглощения намного выше, чем в кристалле MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Co<sup>2+</sup>, и отношение  $\sigma_{es}/\sigma_{gs} = 0.3$ . Этот фактор, в совокупности с малым временем жизни уровня <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>P) ионов Co<sup>2+</sup>, может оказать решающее влияние на эффективность работы ПЗ из кристалла GGG: Co<sup>2+</sup>.

Авторам работы [12] удалось экстраполировать полученные экспериментальные результаты для кристалла YSGG: Co<sup>2+</sup> при подстановке в формулу (1)  $\sigma_{gs} = 5.2 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_{es} = 0$ , т. е. без учета поглощения с метастабильного уровня. Расчеты, приведенные в этой работе, показывали возможность получения модуляции добротности эрбиевого лазера с ПЗ из кристалла YSGG: Co<sup>2+</sup>, однако экспериментально это не подтвердилось. Неудачу авторы попытались объяснить малым временем жизни метастабильного уровня Co<sup>2+</sup>, что делает не применимой для расчетов формулу Франца – Нодвика. Но, по видимому, именно наличие поглощения с метастабильного уровня не позволило авторам [12] получить модуляцию добротности эрбиевого лазера. В [9] было обнаружено наличие такого поглощения в кристалле YSGG: Co<sup>2+</sup>, а также определено его сечение  $\sigma_{es} = 1.8 \times 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, которое составляет почти 35% от сечения поглощения с

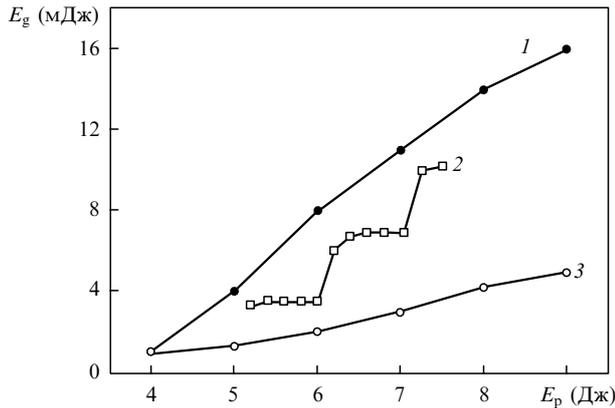


Рис.4. Зависимости выходной энергии от энергии накачки в режимах свободной генерации (1) и модуляции добротности на кристаллах  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  (2) и  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$  (3).

основного уровня  $\sigma_{\text{gs}} = 5.2 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  (это значение совпало с результатами работы [12]).

Для проведения генерационных испытаний нами была изготовлена плоскопараллельная пластинка толщиной 140 мкм из выращенного кристалла  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$ . Ее начальное внутреннее пропускание на длине волны 1535 нм составило 93.5 %. Просветляющее диэлектрическое покрытие не наносилось. Качество пластинки из-за наличия грубых неоднородностей, видимых в микроскоп, нельзя было признать удовлетворительным. Модуляционные способности пластинки (рис.4, кривая 3) проверялись в описанном выше излучателе на эрбиевом стекле. Видно, что в случае ПЗ из  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$  выходная энергия монотонно возрастает с ростом энергии накачки. Для примера на рис.4 приведена зависимость выходной энергии данного излучателя от энергии накачки для случая ПЗ из  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$  (кривая 2). Энергия в моноимпульсе достигает 80 % от энергии свободной генерации. Ступенчатая зависимость свидетельствует о том, что при повышении энергии накачки создаются условия для генерации с задержкой по времени второго и третьего импульсов в ТЕМ<sub>00</sub> моде. Некоторый рост выходной энергии в пределах ступеньки обусловлен увеличением инверсии к окончанию линейного этапа развития гигантского импульса благодаря более высокой скорости (интенсивности) накачки. Импульс излучения генерации при модуляции добротности ПЗ из  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$  (рис.5,а) состоит из пиков длительностью 500–700 нс, характерных и для переходного процесса режима свободной генерации (рис. 5,б). Различие состоит только в частоте следования, которая определяется неактивными внутрирезонаторными потерями. Происходит также уменьшение поперечных размеров моды за счет неактивных потерь, вносимых в резонатор пластинкой. С ростом энергии накачки количество генерируемых пиков увеличивается.

#### 4. Выводы

Таким образом, нами выращен кристалл  $\text{GGG}$  с добавкой кобальта и получены следующие результаты:

1. Введение в шихту  $\text{SiO}_2$  приводит к тому, что кобальт в выращенном кристалле находится в двухвалентном состоянии и занимает тетраэдрическую подрешетку структуры граната.

2. В спектрах поглощения кристалла имеется широкая полоса поглощения 1000–1700 нм, которая хорошо со-

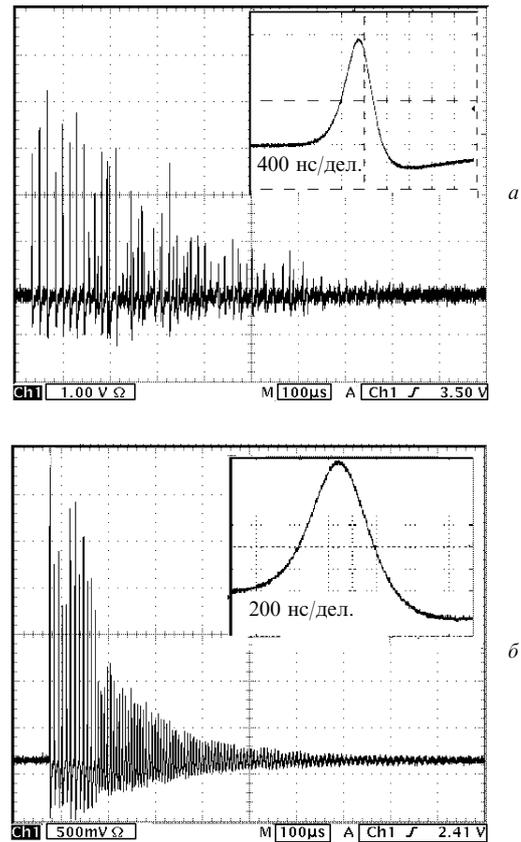


Рис.5. Типичная форма пуга генерации в режимах модуляции добротности затвором из кристалла  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$  (а) и свободной генерации (б); на вставках – форма одиночного импульса пуга.

гласуется с длиной волны излучения эрбиевого лазера и кристаллических сред, излучающих вблизи 1600 нм.

3. Сечения поглощения иона  $\text{Co}^{2+}$  в кристалле  $\text{GGG}$  на длине волны 1535 нм из основного и метастабильного состояний составили  $4.8 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  и  $1.4 \times 10^{-20} \text{ см}^2$  соответственно.

4. Получены предварительные результаты эксперимента по модуляции добротности эрбиевого лазера с помощью ПЗ на кристалле  $\text{GGG}:\text{Co}^{2+}$ .

- Duan X.L., Yuan D.R., Wang L.H. *J. Crystal Growth*, **296**, 234 (2006).
- Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X. *J. Alloys Compounds*, **453**, 379 (2008).
- Денисов И.А., Дымщиц О.С., Жилин А.А., Канг Ук., Ли К.-Х., Маларевич А.М., Шашкин А.В., Юмашев К.В. *Оптический журнал*, **70** (12), 39 (2003).
- Yumashev K.V., Denisov I.A., Posnov N.N., Mikhailov V.P., Moncorge R., Vivien D., et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 2189 (1999).
- Галаган Б.И., Годовникова Е.А., Денкер Б.И., Мейльман М.Л., Осико В.В., Сверчков С.Е. *Квантовая электроника*, **26**, 189 (1999).
- Yumashev K.V., Denisov I.A., Posnov N.N. *Appl. Phys B*, **70**, 179 (2000).
- Wood D.L., Remeika J.P. *J. Chem. Phys.*, **46** (9), 3595 (1967).
- Рандошкин В.В., Васильева Н.В., Плотниченко В.Г., Пырклов Ю.Н., Салецкий А.М., Сысоев Н.Н., Галкин А.М., Дудоров В.Н. *ФТТ*, **45** (2), 242 (2003).
- Gruber J.B., Kennedy A.W., Zandi B., Hutchinson J.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3928**, 142 (2000).
- Frantz L., Nodvik J. *J. Appl. Phys.*, **34**, 2346 (1963).
- Kuo Y.K., Huang M.F., Birnbaum M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **31**, 657 (1995).
- Camargo M.B., Stultz R.D., Birnbaum M. *Opt. Lett.*, **20** (3), 339 (1995).