

# Спектроскопия и непрерывная перестраиваемая генерация в кристалле $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$ в области 2.5 мкм

Е.В.Сорокин, В.К.Комарь, В.М.Пузиков, Ю.А.Загоруйко, А.С.Герасименко, Н.О.Коваленко, А.К.Капустник, И.Т.Сорокина

*Методом Бриджмена–Стокбаргера выращены гексагональные монокристаллы твердого раствора  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$ . Исследованы их оптические и фотолюминесцентные характеристики. Определены температурные зависимости кинетики фотолюминесценции в диапазоне 5–440 К. Кристаллы характеризуются широкой полосой усиления в области от 2 до 3.5 мкм и слабым тушением люминесценции с квантовым выходом более 80% при комнатной температуре. Получена непрерывная перестраиваемая генерация в области 2.5 мкм.*

**Ключевые слова:** соединения типа  $A^{II}B^{VI}$ , твердый раствор, перестраиваемый лазер, средний ИК диапазон.

## 1. Введение

Твердотельные лазеры среднего ИК диапазона, перестраиваемые в области 2.5 мкм, представляют значительный интерес для спектроскопии, медицины, экологического мониторинга атмосферы, систем связи и др. С момента их изобретения в 1996 г. [1] в литературе описан ряд лазерных генераторов на основе двойных и тройных кристаллических соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ , легированных ионами двухвалентного хрома [2–6]. Такие лазеры обладают способностью перестраиваться в широком диапазоне длин волн и работать при комнатной температуре. Наибольшее применение к настоящему времени получили соединения  $ZnSe:Cr$  и  $ZnS:Cr$  [2], которые коммерчески доступны в виде керамики. Такие характеристики, как диапазоны длин волн накачки и генерации, диапазон перестройки, время жизни метастабильного уровня, квантовая эффективность люминесценции при комнатной температуре и термооптические характеристики перестраиваемых ИК лазеров, в первую очередь зависят от химического состава кристаллической матрицы [4], что обеспечивает возможность направленного изменения указанных характеристик лазерной среды.

Для практических применений, однако, важны не только технологичность и воспроизводимость процесса получения лазерного материала, но и высокое оптическое качество и способность эффективно работать при комнатной температуре. К настоящему времени длинноволновая граница диапазона перестройки лазеров, изготовленных на основе кристаллических соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ , леги-

рованных ионами  $Cr^{2+}$ , в режиме непрерывной генерации достигла 3.45 мкм в  $CdSe:Cr^{2+}$  [7] и 3.34 мкм в  $ZnSe:Cr^{2+}$  [8]. Расширение диапазона перестройки генерации  $A^{II}B^{VI}:Cr^{2+}$ -лазеров в как можно более длинноволновую область ( $\lambda > 3$  мкм), т. е. в область, где расположено большое количество молекулярных колебательных частот, является очень интересной, хотя и чрезвычайно сложной задачей.

Один из возможных путей расширения диапазона перестройки лазерной генерации – использование в качестве кристаллической матрицы тройных соединений типа  $A^{II}B^{VI}$ . Как показано в [5], применение кристаллов твердого раствора (ТР)  $ZnS_xSe_{1-x}:Cr^{2+}$  увеличивает диапазон перестройки по сравнению с бинарными соединениями, однако структурное и оптическое качество первых образцов этого материала довольно низкое. Что особенно важно, у этого соединения обнаружена более сильная температурная зависимость времени жизни (температурное тушение времени жизни метастабильного уровня), что является общим свойством сульфидных соединений из-за их высоких фононных частот.

Другой подход состоит в замещении части ионов анионной подрешетки кристаллических соединений  $A^{II}B^{VI}$ . В работе [6] такой подход применен для Cd-содержащих соединений, изначально обладающих сильным температурным тушением люминесценции и низкими термооптическими характеристиками.

В настоящей работе приведены результаты исследования тройного соединения  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$ , выращенного впервые авторами [9] методом Бриджмена–Стокбаргера под избыточным давлением инертного газа. Данный монокристаллический твердый раствор обладает хорошими механическими и оптическими характеристиками, что позволило впервые получить лазерную генерацию в этом материале в импульсном режиме [10, 11]. В отличие от хорошо известного материала  $ZnSe:Cr^{2+}$ , имеющего кубическую структуру, полученный новый материал при доле магния  $x > 0.12$  обладает анизотропной кристаллической структурой типа вюрцит [12]. Собственное двулучепреломление снижает потери из-за тепловой деполяризации, тем самым повышая верхний предел выходной мощности. Поэтому представляется интересным устано-

E.V.Sorokin. Photonics Institute, Technische Universität Wien, Vienna, Austria; e-mail: sorokin@tuwien.ac.at

В.К.Комарь, В.М.Пузиков, Ю.А.Загоруйко, А.С.Герасименко, Н.О.Коваленко, А.К.Капустник. Институт монокристаллов НАНУ, Украина, 61001 Харьков, просп. Ленина, 60; e-mail: nazar@isc.kharkov.ua

I.T.Sorokina. Department of Physics, Norwegian University of Science and Technology, Høgskoleringen 1, NO-7491, Trondheim, Norway; e-mail: sorokin@tuwien.ac.at

Поступила в редакцию 14 ноября 2014 г., после доработки – 22 декабря 2014 г.

вить влияние анизотропии кристаллической решетки исследуемого материала на люминесценцию ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , определить температурную зависимость времени жизни метастабильного состояния активных ионов и границы полосы перестройки генерации.

Исследуемые монокристаллы  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  ( $0.2 \leq x \leq 0.3$ ) были выращены вертикальным методом Бриджмена–Стокбаргера при избыточном давлении инертного газа. Легирование активной примесью хрома осуществлялось непосредственно в процессе выращивания. Измерения проводились на образцах с концентрацией  $\text{Cr}$   $3.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , что соответствует пиковому поглощению  $5\text{--}7 \text{ см}^{-1}$  на длине волны около 1800 нм. Толщина образцов составляла 2.3 мм.

## 2. Результаты и их обсуждение

Спектры поглощения и люминесценции образцов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  исследовались для двух случаев поляризации – параллельно ( $\pi$ ) и перпендикулярно ( $\sigma$ ) оптической оси кристалла при температурах от 5.6 до 440 К. Характерные спектры поглощения и люминесценции для обеих поляризаций приведены на рис.1.

Спектры излучения были получены с помощью ИК фурье-спектрометра с учетом поправки на отклик детектора и пропускания атмосферы; эффективные сечения рассчитаны с использованием формулы Фюхтбауера–Ладен-

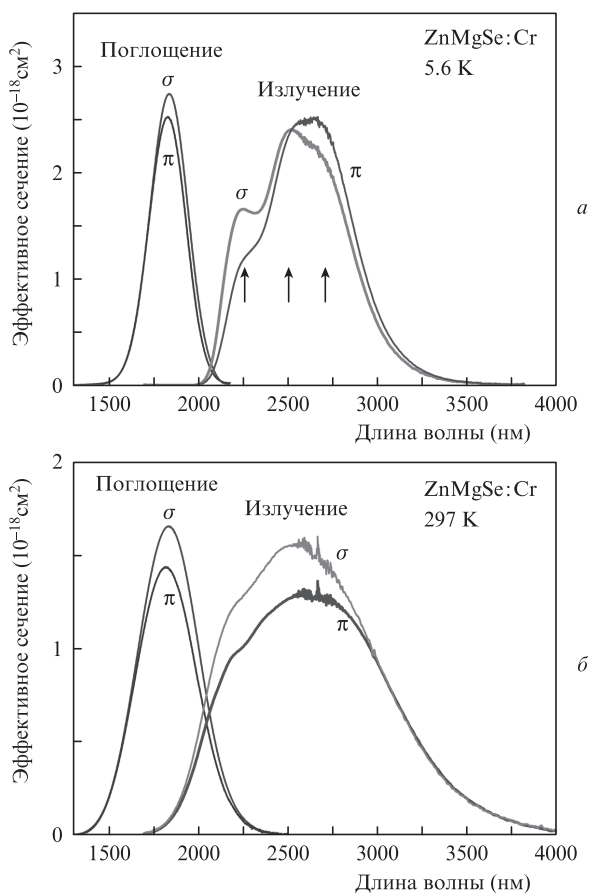


Рис.1. Эффективные сечения поглощения и излучения монокристаллов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  с плоскостью поляризации, параллельной ( $\pi$ ) и перпендикулярной ( $\sigma$ ) оптической оси кристалла, при температурах 5.6 К (а) и 297 К (б). Шум в спектрах излучения, наблюдаемый в диапазоне 2.6–2.8 мкм, связан с поглощением пара-ми воды в спектрометре. Стрелками отмечены примерные положения ян-теллеровских компонент сечения люминесценции.

бурга [1] с учетом анизотропии [13]. Корректность полученных данных проверена путем сравнения полных интегралов сечений поглощения и люминесценции. Расхождение с учетом вырождений нижнего и верхнего уровней  $\text{Cr}^{2+}$  (формула (3) в работе [1]) составило менее 20%.

Как видно из рис.1, спектры эффективных сечений обладают анизотропией в пределах  $\sim 20\%$ , поэтому произведение пикового сечения люминесценции  $\sigma_{\text{lum}}$  на время жизни  $\tau$  для обеих поляризаций будет близко к результату для изотропного кристалла [13]. Поскольку порог генерации пропорционален  $(\sigma_{\text{lum}}\tau)^{-1}$ , можно ожидать, что для исследуемого материала он будет сопоставим с порогом генерации в изотропных кристаллах  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  или  $\text{ZnS}:\text{Cr}^{2+}$ . При комнатной температуре наблюдается небольшое смещение пиков, при этом максимумы поглощения и люминесценции смещаются в противоположных направлениях для  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризации. Из спектров люминесценции при низких температурах хорошо видно, однако, что реального смещения нет, а эффект связан с перераспределением интенсивностей между тремя ян-теллеровскими компонентами люминесценции (отмечены стрелками на рис.1,а), которые не разрешены при высоких температурах. В то же время величина кажущегося смещения гораздо меньше ширины пиков, поэтому для практических целей им можно пренебречь.

Спектры эффективного сечения излучения и результаты измерения температурной зависимости времени жизни люминесценции монокристаллов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  изучены в сравнении с соответствующими характерис-

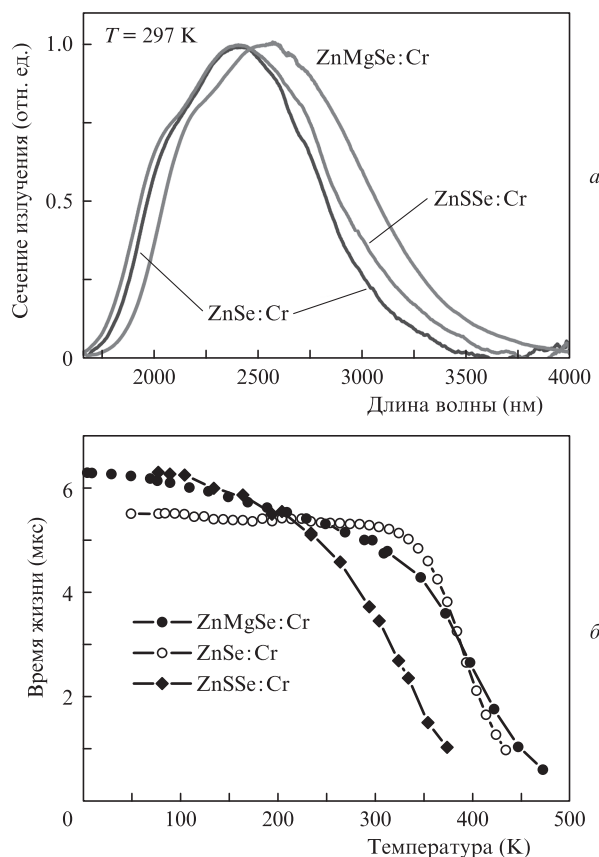


Рис.2. Спектр эффективного сечения излучения  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  ( $\sigma$ -поляризация) в сравнении со спектрами для  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}:\text{Cr}^{2+}$  [14] (а) и температурная зависимость времени жизни люминесценции  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}:\text{Cr}^{2+}$  в сравнении с соответствующими величинами для  $\text{ZnSe}:\text{Cr}^{2+}$  и  $\text{ZnS}_y\text{Se}_{1-y}:\text{Cr}^{2+}$  (б).

тиками монокристаллических образцов  $ZnSe:Cr^{2+}$  и  $ZnS_ySe_{1-y}:Cr^{2+}$  (рис.2).

Видно (рис.2,а), что в спектрах сечения излучения  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$  наблюдается заметное уширение длинноволнового крыла на 200–250 нм, что позволяет предположить расширение полосы перестройки генерации в новом материале в длинноволновую область спектра. При этом особо следует отметить, что уширение спектра не сопровождается усилением температурного тушения люминесценции, как это наблюдается, например, в  $ZnS_xSe_{1-x}:Cr^{2+}$  (рис.2,б).

Результаты измерения времени жизни (см. рис.2,б) демонстрируют лишь незначительное температурное падение квантового выхода (вплоть до 300 К). При повышенных температурах новый кристалл по характеристике  $\tau(T)$  даже превосходит  $ZnSe:Cr^{2+}$ . Эта особенность важна для реализации мощных лазерных излучателей и для расширения диапазона перестройки частоты генерации, поскольку при этом требуются повышенные уровни накачки, приводящие к значительному нагреву активных элементов. Основываясь на возможности перестройки длины волны генерации в кристаллах  $ZnSe:Cr^{2+}$  до 3.34 мкм [5], можно ожидать, что лазеры на активных средах  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$  высокого оптического качества позволят расширить диапазон перестройки до ~3.5 мкм.

В генерационных экспериментах использовался волоконный эрбиевый лазер накачки на длине волны 1607 нм. Поглощение этого излучения в имеющемся образце составило 43%. Схема установки изображена на рис.3.

Перестройка длины волны генерации осуществлялась призмой из флюорида кальция и составила 385 нм (рис.4,а). С 2%-ным выходным зеркалом порог генерации для поглощенной мощности накачки составил 345 мВт, достигнутый дифференциальный КПД – 8%, выходная мощность была равна 54 мВт (рис.4,б).

Эти параметры далеки от рекордных значений, продемонстрированных на  $ZnSe:Cr$ - и  $ZnS:Cr$ -лазерах [2, 5], что объясняется примесью ионов  $Fe^{2+}$ . Двухвалентное железо обладает широкой полосой поглощения в области  $\lambda > 2.7$  мкм (рис.4,а, штриховая кривая) с потерями на поглощение около 5% за полный проход резонатора при 2500 нм, что в два с половиной раза превышает пропускание выходного зеркала.

Эти факторы объясняют высокий порог, пониженный дифференциальный КПД и сужение полосы перестройки для конкретного образца. В то же время спектроскопиче-

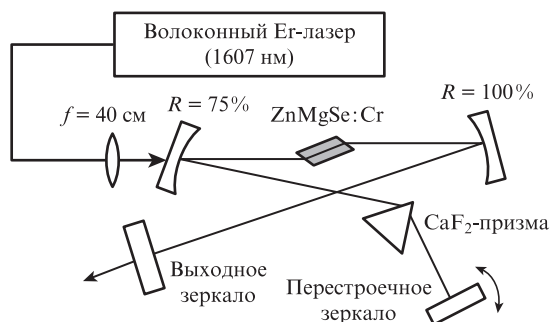


Рис.3. Схема установки для генерационных измерений. Образец  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$  размером  $5 \times 5 \times 2.3$  мм закреплен на пассивном теплоотводе при комнатной температуре под углом Брюстера в  $\sigma$ -ориентации (плоскость поляризации накачки и лазерного излучения перпендикулярна оси  $c$  кристалла). Расстояния между вогнутыми и плоскими зеркалами 30 см.

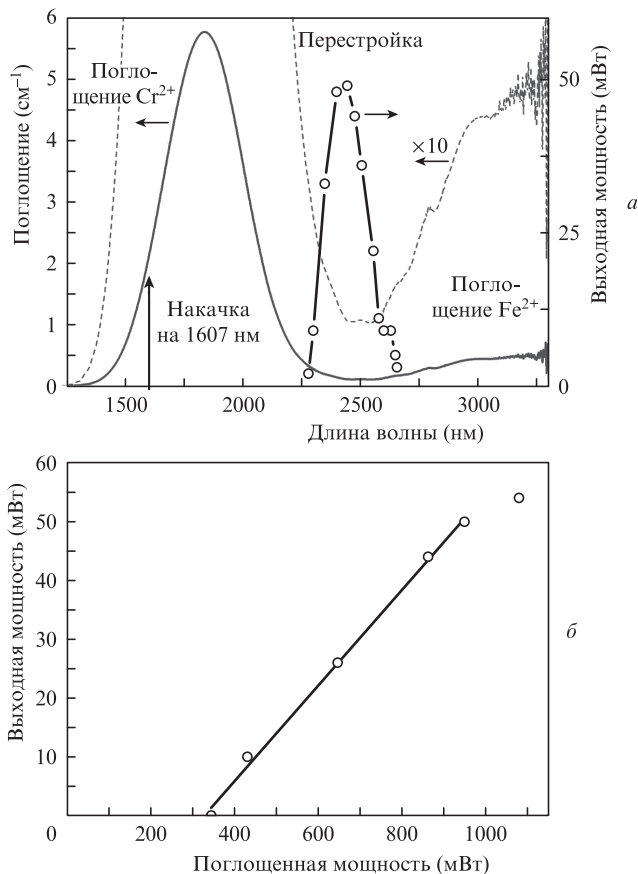


Рис.4. Диапазон перестройки длины волны генерации и полная кривая оптического поглощения  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$  в  $\sigma$ -поляризации (а); выходная мощность генерации  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$ -лазера (б). Небольшая модуляция пропускания, видимая на увеличенной в 10 раз кривой поглощения (штриховая кривая), связана с двулучепреломлением в неточно ориентированном образце. Порог генерации составил 345 мВт (при падающей мощности 800 мВт), дифференциальный КПД – 8%, диапазон перестройки равен 2275–2660 нм.

ские данные и результаты измерений теплопроводности ( $\kappa_{ZnMgSe} \approx 1.1\kappa_{ZnSe}$  [15]) не оставляют сомнений в том, что для кристалла более высокого качества (без загрязнения ионами железа) результаты могут приблизиться к полученным на  $ZnSe:Cr$  и других материалах.

### 3. Заключение

Исследования поглощения, излучения и температурной зависимости времени жизни люминесценции монокристаллического материала  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cr^{2+}$  позволяют сделать вывод о его перспективности в качестве активной лазерной среды для сверхширокополосных перестраиваемых и мощных лазеров среднего ИК диапазона.

Данный материал является оптически одноосным, обладает широкой полосой люминесценции и незначительным температурным гашением времени жизни люминесценции вплоть до 300 К. На основании детального сравнения с хорошо известной активной средой  $ZnSe:Cr^{2+}$  мы ожидаем, что исследуемый материал при оптимизации примесного состава позволит получить среднюю мощность выходного излучения в единицы ватт и диапазон перестройки вплоть до 3.5 мкм.

Работа поддержана Норвежским научным Фондом (проект NFR 191614/V30), а также Государственным аген-

тством по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины (проект «Дунай», №0111U005612).

1. DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.P. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
2. Sorokina I.T., in *Mid-infrared Coherent Sources and Applications* (Springer, 2008, p. 225).
3. Mond M., Albrecht D., Heumann E., Huber G., Kück S., Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Shcherbitsky V.G., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Rattunde M., Kiefer R., Wagner J. *Opt. Lett.*, **27**, 1034 (2002).
4. Sorokina I.T. *Opt. Mater.*, **26**, 395 (2004).
5. Sorokina I.T., Sorokin E., Di Lieto A., Tonelli M., Mavrin B.N., Vinogradov E.A. *OSA TOPS Adv. Solid State Photon.*, **98**, 263 (2005).
6. Hämmerich U., Bluiett A.G., Jones I.K., Trivedi S. B., Shah R.T. *J. Cryst. Growth*, **287**, 243 (2006).
7. Губин М.А., Киреев А.Н., Коростелин Ю.В., Ландман А.И., Подмарьков Ю.П., Филипчук М.Ю., Фролов М.П., Шелковников А.И. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **38**, 34 (2011).
8. Sorokin E., Sorokina I.T., in *Adv. Solid State Photon.* (OSA, 2010, paper AMC2).
9. Zagoruiko Yu.A., Kovalenko N.O., Fedorenko O.A., Khristyan V.A. *Function. Mater.*, **15**, 247 (2008).
10. Doroshenko M.E., Jelínková H., Koranda P., Šulc J., Basiev T.T., Osiko V.V., Komar V.K., Gerasimenko A.S., Puzikov V.M., Badikov V.V., Badikov D.V. *Laser Phys. Lett.*, **7**, 1 (2010).
11. Zagoruiko Yu.A., Kovalenko N.O., Puzikov V.M., Fedorenko O.A., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Osiko V.V., Jelinkova H., Koranda P. *Function. Mater.*, **16**, 329 (2009).
12. Fedorov A.G., Zagoruiko Yu.A., Fedorenko O.A., Kovalenko N.O. *Semicond. Phys. Quantum Electron. & Optoelectron.*, **4** (2), 118 (2000).
13. Moulton P. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 125 (1986).
14. Sorokin E., Naumov S., Sorokina I.T. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **11**, 690 (2005).
15. Капустник А.К., Христьян В.А., Загоруйко Ю.А., Коваленко Н.О. *Материалы конф. стран СНГ по росту кристаллов «ПК СНГ-2012»* (Харьков, 2012, с. 128).