

Пассивные лазерные затворы на основе стекол, легированных оксидированными наночастицами селенида меди

К.В.Юмашев

Реализован режим модуляции добротности в лазерах на YAG : Nd³⁺ ($\lambda = 1060$ нм), YAlO₃ : Nd³⁺ (1340 нм) и стекле, активированном ионами Er³⁺ (1540 нм), при использовании в качестве пассивного затвора стекла, содержащего оксидированные наночастицы селенида меди. Методом пикосекундной абсорбционной спектроскопии исследованы нелинейно-оптические свойства оксидированных наночастиц селенида меди (радиус ~ 25 нм) в стеклянной матрице.

Ключевые слова: модуляция добротности, твердотельные лазеры, наночастицы, нелинейная спектроскопия.

Введение

В настоящее время в пассивных затворах, предназначенных для модуляции добротности и синхронизации мод твердотельных лазеров, широко используются стекла, содержащие наночастицы полупроводниковых соединений. Стекла с наночастицами CdS_xSe_{1-x} применяются в качестве пассивных затворов в лазерах на рубине ($\lambda = 694$ нм) и LiCaAlF₆ : Cr³⁺ (800–900 нм) [1–3], а также для синхронизации мод лазера на сапфире с титаном (780–870 нм) [4–5]. Сообщалось о синхронизации мод неодимовых лазеров (1060 и 1080 нм) и лазера на форстерите (1200–1300 нм) с помощью стекол, содержащих соответственно наночастицы CuInS_{2x}Se_{2(1-x)} и PbS [6–8].

В работах [9–11] показано, что материалы на основе оксидированных наночастиц CuS, CuInS₂ и CuFeS₂ являются перспективными средами для пассивных затворов в спектральной области 800–2000 нм. Оксидирование наночастиц данных соединений приводит к появлению дополнительной широкой полосы поглощения с максимумом вблизи 1000 нм, которая просветляется под действием лазерных импульсов. В настоящей работе исследуется насыщение поглощения в приготовленных методом золь-гельной технологии стеклах, содержащих оксидированные наночастицы селенида меди. Эти стекла используются в качестве пассивных затворов для модуляции добротности неодимовых лазеров ($\lambda = 1060$ и 1340 нм) и лазера на активированном Er³⁺ стекле ($\lambda = 1540$ нм).

Стекла, исследуемые в настоящей работе, были приготовлены с использованием золь-гельной технологии, описанной ранее [12]. Исходный золь приготавливался смешиванием тетраэтоксисилана, этанола, воды и соляной кислоты в мольном соотношении 1:6:10:0.08, помещался для гелирования в закрытые контейнеры (после добавления аммиака до pH = 7–8) и прогревался при

температуре 1000°C в течение часа с образованием пористых ксерогелей. Размер пор составлял 100–200 нм. Посредством пропитки раствором нитрата меди с последующим прогревом внутри ксерогелей формировался оксид меди, который восстанавливался в атмосфере водорода (600°C, 1 ч) до металла, после чего ксерогели помещались в запаиваемые ампулы вместе с элементарным селеном, количество которого соответствовало создаваемому давлению около 1 атм при 1200°C.

В результате прогрева ампул с образцами до 1200°C происходило спекание ксерогелей с образованием кварцевого стекла, окрашенного оксидированными частицами селенида меди. О химическом составе наночастиц можно было судить по полученным ранее данным для кварцевых пленок, приготовленных по аналогичной методике, в которых с помощью рентгеновского анализа зарегистрировано образование Cu₂Se [13]. Заметим также, что спектры оптического поглощения таких пленок подобны спектрам исследуемых в данной работе стекол. Средний радиус наночастиц, определенный с помощью электронной микроскопии, составил 25 нм при среднеквадратичном разбросе размеров наночастиц ~ 30 % от среднего значения.

1. Нелинейно-оптические свойства стекол, легированных оксидированными наночастицами Cu₂Se

Спектры поглощения исследуемых образцов стекла, содержащего оксидированные наночастицы (ОНЧ) Cu₂Se и частицы, не подвергавшиеся оксидированию, приведены на рис.1. Соединение Cu₂Se, согласно данным работы [14], имеет ширину запрещенной зоны 1.2 эВ ($\lambda = 1030$ нм), обусловленную непрямыми переходами. В результате оксидирования наночастиц появляется широкая полоса поглощения *A* с максимумом на $\lambda \sim 1000$ нм, имеющая спектральную ширину на полувысоте ~ 450 нм. Аналогичные полосы поглощения с максимумами в области 1000–1200 нм наблюдались для ОНЧ CuS, CuInS₂, CuFe₂S₃, CuFeS₂, внедренных в полимерную пленку, и были приписаны переходам с глубоких уровней, появляющихся внутри «запрещенной зоны» в результате оксидирования [9–11]. Природа данных глу-

Международный лазерный центр при Белорусской государственной политехнической академии, Белоруссия, 220027 Минск, просп. Ф.Скорины, 65, корп. 17; эл.почта: yumashev@ilc.unibel.by

Поступила в редакцию 11 февраля 1999 г., после доработки – 6 августа 1999 г.

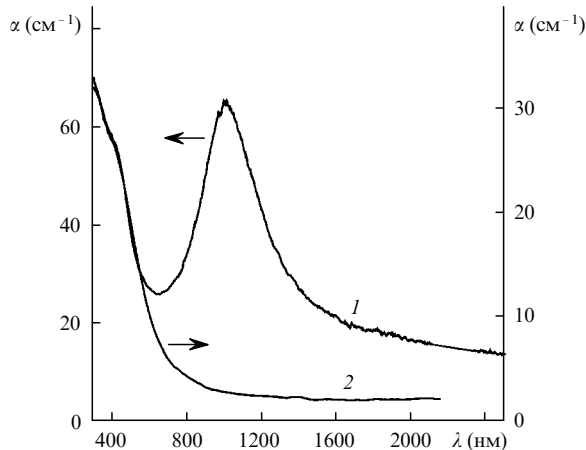


Рис. 1. Спектры поглощения приготовленных методом золь-гельной технологии стекло, содержащих оксидированные (1) и неоксидированные (2) наночастицы Cu_2Se .

боких уровней предположительно связывалась с особенностями состояний меди, возникающими при оксидировании наночастиц [15].

Насыщение поглощения стекла, содержащего ОНЧ Cu_2Se , исследовалось на длине волны 1060 нм путем измерения пропускания T образца как функции интенсивности I_0 падающих на него импульсов. На рис. 2 представлены результаты измерений, полученные при использовании излучения лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ с электрооптической модуляцией добротности (длительность импульса 20 нс). Как показали измерения изменений оптической плотности, выполненные по методике «возбуждение-зондирование» с применением импульсов длительностью 15 пс с длиной волны 1080 нм, время восстановления начального поглощения $\tau \sim 300$ пс, что значительно меньше длительности лазерного импульса 20 нс. Это позволило анализировать экспериментальную зависимость $T(I_0)$ в рамках модели быстрорелаксирующего поглотителя [16], учитывающей поглощение из возбужденного состояния:

$$\alpha(I_0) = \alpha_0 \left(1 + \frac{\sigma_2 I_0}{\sigma_1 I_s}\right) \left(1 + \frac{I_0}{I_s}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения; α_0 – коэффициент начального поглощения; σ_1 и σ_2 – поперечные сечения поглощения соответственно из основного и возбужденного состояний; $I_s = h\nu/\sigma_1\tau$ – интенсивность насыщения. На-

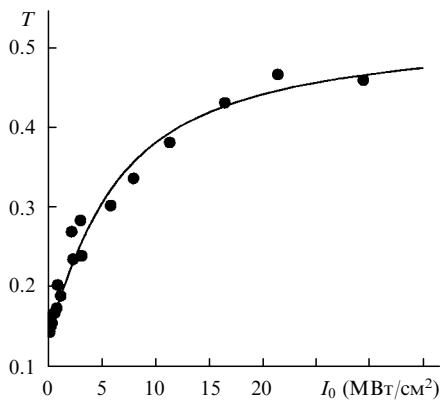


Рис. 2. Экспериментальное (точки) и расчетное (сплошная линия) пропускания T образца стекла, содержащего ОНЧ Cu_2Se , в зависимости от интенсивности I_0 падающих на него импульсов длительностью 20 нс с $\lambda = 1060$ нм. Толщина образца 0.3 мм.

илучшее согласие расчетной кривой с экспериментальными данными наблюдалось при $I_s = 2$ МВт/см² и $\sigma_2/\sigma_1 = 0.36$. Исходя из полученных I_s и τ , можно оценить поперечное сечение поглощения из основного состояния на длине волны 1060 нм: $\sigma_1 \approx 1.6 \cdot 10^{-16}$ см². Поглощение из возбужденного состояния, вероятнее всего, связано с электронами, захваченными на ловушках, расположенных на поверхности наночастиц. Подобное наведенное поглощение наблюдалось для стекла, содержащего наночастицы Cu_2S [17, 18]. Время его релаксации составляло ~ 230 пс, что близко к наблюдаемому в данной работе $\tau \sim 300$ пс.

2. Пассивная модуляция добротности

При использовании в качестве пассивных затворов стекло, содержащих ОНЧ Cu_2Se , получен режим модуляции добротности лазеров на $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ ($\lambda = 1060$ нм), $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1340 нм) и эрбиевом стекле (1540 нм). Поверхности пассивных затворов при этом не имели соответствующих антиотражающих покрытий.

Резонатор лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (рис. 3, а) был образован высокоотражающим (глухим) зеркалом с радиусом кривизны $r = 1$ м и плоским выходным зеркалом с коэффициентом отражения $R = 60\%$. Длина резонатора составляла $\sim 0.95r$. Активный элемент (АЭ) размером $\varnothing 5 \times 50$ мм размещался вблизи глухого зеркала. Пассивный затвор (ПЗ) имел начальное пропускание $\sim 50\%$ и располагался между активным элементом и выходным зеркалом. Модуляция добротности достигалась при параметре внутрирезонаторной фокусировки $A_g/A_a = 1.4$ (где A_g и A_a – площади поперечного сечения моды резонатора соответственно на активном элементе и пассивном затворе). Наблюдались импульсы длительностью 100 нс (рис. 3, а) с энергией до 5 мДж.

Резонатор лазера на $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (рис. 3, б) состоял из высокоотражающего плоского зеркала и выходного зеркала с радиусом кривизны $r = 3$ м и коэффициентом отражения $R = 87\%$. Оба зеркала обладали высоким пропусканием на $\lambda = 1080$ нм. Длина резонатора составляла

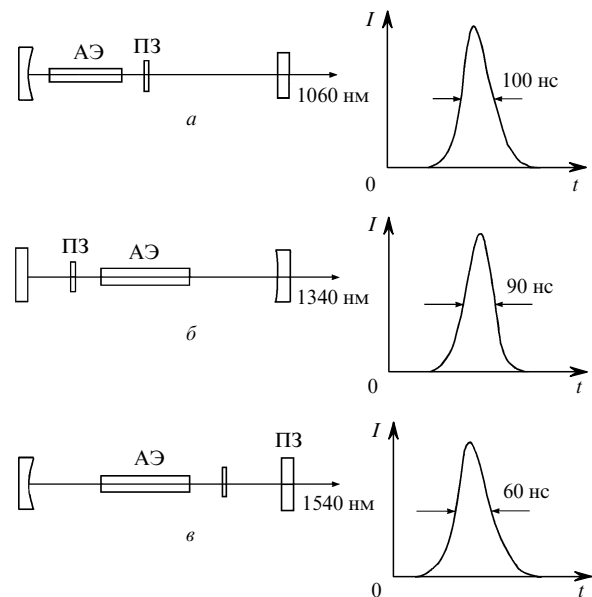


Рис. 3. Схемы резонаторов и временные формы выходных импульсов лазеров на $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ (а), $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (б) и эрбиевом стекле (в) с пассивной модуляцией добротности.

43 см. Пассивный затвор имел начальное пропускание 57 % и размещался между плоским зеркалом и активным элементом размером $\varnothing 6 \times 60$ мм. Параметр фокусировки A_g/A_a составлял ~ 1 . Генерировались импульсы длительностью 90 нс (рис.3,б) с энергией ~ 1 мДж.

Модуляция добротности лазера на эрбиевом стекле была получена в резонаторе, образованном высокоотражающим зеркалом с радиусом кривизны $r = 20$ см и плоским выходным зеркалом с $R = 90\%$ на длине волны генерации (рис.3,в). Длина резонатора составляла 18 см, размер активного элемента – $\varnothing 3 \times 50$ мм. Пассивный затвор имел начальное пропускание $\sim 70\%$. Модуляция добротности наблюдалась при параметре внутрирезонаторной фокусировки $A_g/A_a = 2.8$. Длительность импульсов составляла 60 нс (рис.3,в), а энергия – примерно 0.3 мДж.

Сохраняемость оптических характеристик исследуемых пассивных затворов на основе стекол, содержащих ОНЧ Cu_2Se , в отсутствие облучения составляла по крайней мере два-три года. Ресурс наработки превышал $\sim 10^5$ лазерных вспышек. Лучевая стойкость была равна ~ 50 МВт/см² для наносекундных импульсов и определялась не лучевой стойкостью стеклянной матрицы, а фотообесцвечиванием центров, поглощающих в ИК области. Однако следует отметить, что поглощение пассивного затвора полностью восстанавливалось после выдержки его в течение 1–2 ч при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$.

Сравнительно большую длительность полученных моноимпульсов можно объяснить относительно низким контрастом (отношением между оптическими плотностями в начальном и просветленном состояниях), равным 2.5–3, и лучевой стойкостью исследуемых пассивных затворов. Можно ожидать, что оптимизация методики приготовления стекол, содержащих ОНЧ Cu_2Se , приведет к улучшению контраста и лучевой стойкости пассивных затворов на их основе. Это вместе с нанесением антиотражающего покрытия на поверхности пассивного затвора, оптимизацией его начального пропускания и коэффициента отражения выходного зеркала для каждого из лазеров позволит существенно повысить энергию и уменьшить длительность моноимпульсов.

Заключение

Исследованы нелинейно-оптические свойства приготовленных методом золь-гельной технологии стекол, содержащих ОНЧ селенида меди. Дополнительная широкая полоса поглощения с максимумом на $\lambda \sim 1000$ нм, которая появляется в результате оксидирования наноча-

стиц и просветляется под действием лазерного излучения, делает возможным использование данных стекол в качестве пассивных затворов твердотельных лазеров ближнего ИК диапазона. С помощью стекла с ОНЧ селенида меди реализован режим пассивной модуляции добротности лазеров на YAG: Nd^{3+} ($\lambda = 1060$ нм), $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1340 нм) и эрбиевом стекле (1540 нм).

Автор выражает благодарность В.С.Гурину и В.Б. Прокопенко за предоставление образцов стекол, исследованных в данной работе.

1. Bret G., Gires F. *Appl.Phys.Letts*, **4**, 175 (1964).
2. Бонч-Бруевич А.М., Разумова Т.К., Рубанова Г.М. *ФТТ*, **9**, 2265 (1967).
3. Munin E., Villaverde A.B., Bass M. *Optics Comms*, **108**, 278 (1994).
4. Sarukura N., Ishida Y., Yanagawa T., Nakano H. *Appl.Phys.Letts*, **57**, 229 (1990).
5. Bilinsky I.P., Bouma B.E., Fujimoto J.G. *Techn.Dig.of Conf.on Lasers and Electro-Optics* (San Francisco, USA, 1998, p. 333).
6. Yumashev K.V., Mikhailov V.P., Prokoshin P.V., Jmako S.P., Vodnar I.V. *Appl.Phys.Letts*, **65**, 2768 (1994).
7. Зюльков В.А., Казаченко А.Э., Котов С.Г. и др. *Квантовая электроника*, **19**, 629 (1992).
8. Guerreiro P.T., Ten S., Borrelli N.F., Butty J., Jabbour G.E., Peyghambarian N. *Appl.Phys.Letts*, **71**, 1595 (1997).
9. Yumashev K.V., Malyarevich A.M., Prokoshin P.V., Posnov N.N., Gurin V.S., Artemyev M.V. *Appl.Phys.B*, **65**, 545 (1997).
10. Yumashev K.V., Prokoshin P.V., Malyarevich A.M., Mikhailov V.P., Artemyev M.V., Gurin V.S. *Appl.Phys.B*, **64**, 73 (1997).
11. Denisov I.A., Yumashev K.V., Malyarevich A.M., Prokoshin P.V., Gurin V.S., Mikhailov V.P. *Techn.Dig. of X Symp.Ultrafast Phenomena in Spectroscopy* (Tartu, Estonia, 1997, p. 136).
12. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Melnichenko I.M. et al. *J. Non-Crystalline Solids*, **232–234**, 162 (1998).
13. Gurin V.S., Prokopenko V.B., Alexeenko A.A. et al. *Techn.Dig. of the Workshop Physics and Technology of Nanostructured, Multicomponent Materials* (Uzhgorod, Ukraine, 1998, p. 2).
14. Горбачев В.В. *Полупроводниковые соединения A_2B^{VI}* (М., Металлургия, 1980).
15. Silvester E.J., Grieser F., Sexton B.A., Healy T.W. *Langmuir*, **7**, 2917 (1991).
16. Rudolph W., Weber H. *Optics Comms*, **34**, 491 (1980).
17. Gaponenko S.V. *Optical properties of semiconductor nanocrystals* (Handbook, Wiley, 1998).
18. Mitsunaga M., Shinojima H., Kubodera K. *J.Opt.Soc.Amer.B*, **5**, 1448 (1988).

K.V.Yumashev. Passive laser Q switches made of glass doped with oxidized nanoparticles of copper selenide.

Q switching of YAG:Nd^{3+} ($\lambda = 1060$ nm) and $\text{YAlO}_3:\text{Nd}^{3+}$ (1340 nm) lasers, as well as of an Er^{3+} (1540 nm) glass laser was realized using the glass doped with oxidized nanoparticles of copper selenide. Non-linear optical properties of the nanoparticles (radius of 25 nm) in a glass matrix were studied by picosecond absorption spectroscopy technique.