

# Импульсные $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$ - и $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазеры среднего ИК диапазона с накачкой неодимовыми лазерами с модуляцией добротности и сдвигом частоты излучения с помощью ВКР

К.Грэхэм, В.В.Федоров, С.Б.Миров, М.Е.Дорошенко, Т.Т.Басиев,  
Ю.В.Орловский, В.В.Осико, В.В.Бадиков, В.Л.Панютин

*Проведены исследования спектроскопических и генерационных свойств кристаллов  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$  при импульсной наносекундной лазерной накачке. В качестве источников накачки использовалось излучение неодимовых лазеров, частота которых сдвигалась с помощью ВКР. Получена перестраиваемая импульсная генерация в среднем ИК диапазоне (2.05–2.40 мкм). Минимальный порог генерации в исследуемых образцах составил 170 мкДж при максимальном дифференциальном КПД, равном 20 %.*

**Ключевые слова:** лазеры инфракрасного диапазона, перестраиваемые лазеры, оптическая накачка.

## 1. Введение

Создание компактных перестраиваемых лазеров, эффективно работающих при комнатной температуре в среднем ИК диапазоне, представляет большой интерес для решения многочисленных научных и прикладных задач. К основным областям применения таких лазеров относятся медицина, контроль окружающей среды и спектроскопические исследования. В этой связи особый интерес представляют кристаллы халькогенидов с примесью переходных металлов и, в частности, с примесью ионов  $\text{Cr}^{2+}$ . Исследования фундаментальных свойств примесных оптических центров ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в полупроводниках  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  ведутся с 70 гг. прошлого века [1–5]. В работах [2–6] предложены модели, описывающие симметрию центров и расщепление уровней иона  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллическом поле с тетрагональной симметрией. Новая волна исследований этих материалов началась с работ [7–9], где было предложено их использование для создания твердотельных перестраиваемых лазеров, работающих в среднем ИК диапазоне. В результате лазерная генерация при комнатной температуре была получена на переходах  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах  $\text{ZnS}$  [7, 8, 10–13],  $\text{ZnSe}$  [7, 8],  $\text{CdSe}$  [14],  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  [15–17] в диапазоне длин волн 2–3 мкм. Были реализованы различные режимы генерации: непрерывная [18–21], импульсная [22, 10], режим синхронизации мод [23–25]. Исследования проводились как при ламповой, так и при диодной накачке [26–28]. Среди кристаллов  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  наилучшие физические характеристики имеют кристаллы  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$ . Они негигроскопичны (растворимость в 100 г воды для  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$  составляет менее 0.01 г), обладают

высокой по сравнению с другими кристаллами этого типа теплопроводностью (27 Вт/мкК для  $\text{ZnS}$  и 19 Вт/мкК для  $\text{ZnSe}$ ) и небольшим температурным изменением коэффициента поглощения ( $46 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{ZnS}$  и  $70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{ZnSe}$  [29]).

Одной из задач при создании  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$ - и  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазеров является синтез кристаллов с однородным распределением ионов хрома по образцу, большой концентрацией примеси и малыми пассивными потерями. В связи с этим представляет интерес введение примеси с помощью термодиффузии в предварительно выращенные беспримесные кристаллы. Преимущество данной технологии состоит в возможности отдельно оптимизировать рост высококачественных кристаллов и процессы диффузии примесных ионов. Кроме того, такая технология позволяет контролировать концентрации примеси, меняя температуру и длительность термодиффузии на этапе введения примесей.

Среди возможных источников накачки для мощных импульсных  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$ -,  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ -лазеров представляют интерес источники на основе неодимовых лазеров. Эти лазеры широко распространены, оптимизированы для мощной диодной накачки и легко масштабируются до требуемой энергии импульса генерации.

В настоящей работе мы исследовали спектроскопические свойства кристаллов  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ , выращенных методом химического транспорта с последующим диффузионным внедрением примеси, и их лазерные характеристики при импульсной наносекундной накачке. В качестве базового источника для спектроскопических исследований и лазерной накачки использовалось излучение неодимовых лазеров, работающих в режиме модуляции добротности. Выходное излучение лазера на  $\lambda = 1.064$  мкм с помощью ВКР в кювете с дейтерием или водородом преобразовывалось в излучение на  $\lambda = 1.56$  мкм или 1.96 мкм соответственно, попадающее в полосу поглощения кристаллов  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+} : \text{ZnSe}$ . Кроме того, для накачки применялось излучение неодимовых лазеров на  $\lambda = 1.33$ –1.34 мкм ( $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ - и  $\text{Nd}^{3+} : \text{Cr}^{2+} : \text{GGG}$ -лазеры), сдвинутое по частоте с помощью ВКР в кристаллах  $\text{BaWO}_4$ .

**K.Graham, S.B.Mirov.** University of Alabama at Birmingham, 1300 University Blvd., Birmingham, AL 35294-1170, USA

**В.В.Федоров, М.Е.Дорошенко, Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, В.В.Осико.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: basiev@lst.gpi.ru

**В.В.Бадиков, В.Л.Панютин.** Кубанский государственный университет, Россия, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 142

Поступила в редакцию 23 июня 2003 г.

## 2. Приготовление кристаллов

Кристаллы ZnS и ZnSe были выращены методом химического транспорта [30] из газовой фазы в кварцевой ампуле диаметром 20 мм и длиной 200 мм при использовании иодного транспорта. Разность температур в зоне шихты и кристаллизации была равна приблизительно 100 °С. Концентрация I<sub>2</sub> в процессе роста составляла 2–5 мг/см<sup>3</sup>. Неориентированные образцы кристаллов ZnS и ZnSe размером 2 × 2 × 1 см имели гексагональную структуру. Из образцов изготавливались пластины с апертурой 5 × 5 мм и толщиной от 1 до 5 мм. Введение хрома в монокристаллы ZnS (ZnSe) осуществляли методом температурной диффузии. Предварительно рабочие поверхности пластинок полировали.

Пластины вместе с порошком CrS (CrSe) из расчета молярной концентрации хрома в готовом образце 0.1 %–1.0 % помещали в кварцевую ампулу. Ампулу откачивали до остаточного давления  $2 \times 10^{-5}$  Тор и отпайвали. Подготовленные таким образом ампулы помещали в печь для отжига. Длительность отжига варьировали от 14 до 40 дней, а температуру отжига – от 820 до 1120 °С. После отжига рабочие поверхности пластин подвергали тонкой полировке. Кроме описанной выше технологии температурной диффузии в спектроскопических исследованиях использовались образцы, в которых ввод хрома осуществлялся из металлической пленки, напыленной на поверхности монокристаллических пластин. Пленка хрома наносилась на образцы методом лазерного напыления в вакуумной камере, после чего кристаллы помещались в кварцевые ампулы. Ампулы откачивались до давления  $10^{-5}$  Тор и отжигались при температуре 1000 °С в течение 10 дней.

## 3. Спектральные характеристики лазерных кристаллов Cr<sup>2+</sup>:ZnS и Cr<sup>2+</sup>:ZnSe

Согласно правилу Хунда основным состоянием свободных ионов Cr<sup>2+</sup> (3d<sup>4</sup>) является состояние <sup>5</sup>D, общая кратность вырождения которого  $g(^5D) = (2S + 1)(2L + 1) = 25$ . Под действием слабого тетрагонального (*T<sub>d</sub>*) кристаллического поля это состояние ионов Cr<sup>2+</sup> расщепляется на основное (<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) и возбужденные (<sup>5</sup>E) состояния [2, 4], отношение кратностей вырождения которых  $g(^5E)/g(^5T_2) = 2/3$ . Длины волн переходов <sup>5</sup>T<sub>2</sub> ↔ <sup>5</sup>E ионов Cr<sup>2+</sup> в кристаллах халькогенидов лежат в диапазоне 2–4 мкм. Эти переходы являются разрешенными согласно правилу отбора по спину. Остальные переходы ионов Cr<sup>2+</sup> из возбужденного состояния <sup>5</sup>E согласно этому же правилу запрещены. Данный факт устраняет возможное поглощение из возбужденного состояния и делает халькогениды, активированные ионами Cr<sup>2+</sup>, перспективными лазерными средами для среднего ИК диапазона [7, 8]. Как показала ЭПР-спектроскопия, симметрия основного состояния ионов Cr<sup>2+</sup> имеет возмущение вдоль оси кристалла (001). В работе [2] было продемонстрировано, что статический эффект Яна–Теллера может быть ответствен за это возмущение. В данном случае локальная симметрия ионов Cr<sup>2+</sup> понижается до состояния *D<sub>2d</sub>* [2, 4, 5]. Такое возмущение приводит к расщеплению основного и возбужденного состояний на подуровни: <sup>5</sup>E → <sup>5</sup>A<sub>1</sub> + <sup>5</sup>B<sub>1</sub> и <sup>5</sup>T<sub>2</sub> → <sup>5</sup>B<sub>2</sub> + <sup>5</sup>E<sub>2</sub> (символ ^ означает неприводимые представления). Отношения кратностей вырождения уровней в этом случае таковы:

$g(^5\hat{A}_1)/g(^5\hat{B}_1) = 1$  и  $g(^5\hat{B}_2)/g(^5\hat{E}) = 1/2$ . В кристаллах ZnS и ZnSe переход <sup>5</sup>B<sub>2</sub>(<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) → <sup>5</sup>E(<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) связан с широкой полосой поглощения в диапазоне 700–3000 см<sup>-1</sup>. Параметры ян-теллеровского возмущения для ионов Cr<sup>2+</sup> в кристаллах ZnS и ZnSe согласно данным работ [2, 4, 5] таковы:  $E_{JT} (^5E) \approx 50$  см<sup>-1</sup> и  $E_{JT} (^5T_2) \approx 350$  см<sup>-1</sup>. Дальнейшее вырождение уровней снимается спин-спиновым и спин-орбитальным взаимодействиями. Энергетическое расщепление уровней основного состояния <sup>5</sup>B<sub>2</sub> в кристаллах ZnS и ZnSe составляет примерно 7 см<sup>-1</sup>. Однако в ряде работ (см., напр., [6]) была предложена динамическая модель возмущения ионов Cr<sup>2+</sup> в тетрагональном кристаллическом поле. В рамках этой модели симметрия сохраняется (*T<sub>d</sub>*), а энергетическое расщепление уровней становится значительно более слабым, порядка нескольких обратных сантиметров. В результате при комнатной температуре населенности подуровней как основного, так и возбужденного состояния можно считать равными. Схема энергетических уровней, согласно описанным выше моделям их расщепления, приведена на рис.1.

Спектры поглощения и люминесценции исследуемых образцов на переходе <sup>5</sup>T<sub>2</sub> ↔ <sup>5</sup>E исследовались в диапазоне температур 14–450 К. Спектры люминесценции измерялись спектрометром Acton Research ARC-300i. В качестве источника возбуждения использовался непрерывный эрбиевый волоконный лазер (IPG Photonics, ELD-2). Сигнал люминесценции модулировался механическим прерывателем на частоте 800 Гц и измерялся PbS-детектором с помощью селективного усилителя с фазовым детектированием. При калибровке спектральной чувствительности регистрирующей аппаратуры использовалась калибровочная вольфрамовая галогенная лампа Oriel 9-2050. Для кристалла Cr<sup>2+</sup>:ZnSe в работе [2] было показано, что при концентрации примеси не более  $4 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> коэффициент поглощения  $\alpha$  (в см<sup>-1</sup>) при комнатной температуре на частоте  $\nu = 5650$  см<sup>-1</sup> прямо пропорционален концентрации ионов хрома  $n_{Cr}$  (в см<sup>-3</sup>):  $\alpha \approx 1.2 \times 10^{-18} n_{Cr}$ . Этот результат близок к полученному в работе [31], где сечение поглощения измерялось по насыщению пропускания кристалла при импульсном возбуждении. Примерно такой же коэффициент погло-

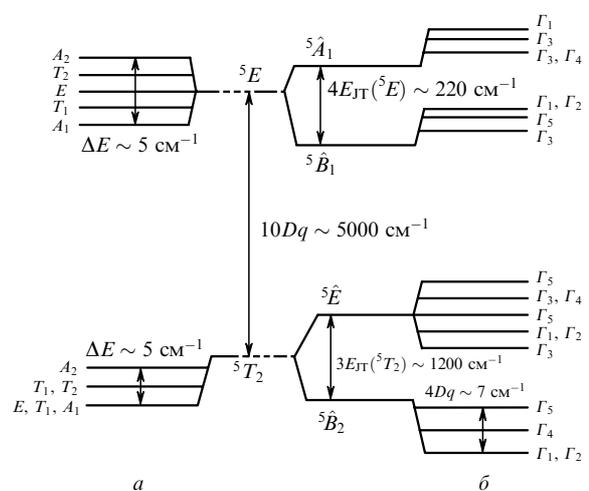


Рис.1. Энергетические диаграммы уровней Cr<sup>2+</sup> в кристаллическом поле с симметрией *T<sub>d</sub>* при воздействии возмущения, обусловленного динамическим эффектом Яна–Теллера [5, 6] (а), и в кристаллическом поле с симметрией *D<sub>2d</sub>* при воздействии возмущения, обусловленного статическим эффектом Яна–Теллера [2, 5] (б).

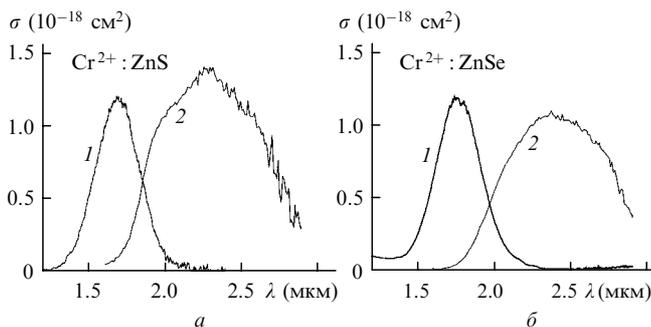


Рис.2. Сечение поглощения (1) и люминесценции (2) перехода  ${}^5T_2 \leftrightarrow {}^5E$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах ZnS (а) и ZnSe (б) при комнатной температуре.

щения в максимуме кривой поглощения можно получить для кристалла  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ , используя данные работы [3]. Спектры поглощения исследуемых образцов, измеренные при комнатной температуре спектрометром Shimadzu-UV3100PC, приведены на рис.2.

Для измерения кинетики люминесценции использовалось излучение неодимового лазера, сдвинутое по частоте с помощью ВКР в дейтерии ( $\lambda = 1.56$  мкм) и водороде ( $\lambda = 1.95$  мкм). Длительность импульса возбуждения  $t_p = 5$  нс. Регистрация осуществлялась InSb-детектором с временным разрешением 0.5 мкс. Кинетика люминесценции, измеренная на нескольких длинах волн в кристалле  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  ( $n_{\text{Cr}} \approx 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) при комнатной температуре, показана на рис.3,б. Кинетика затухания люминесценции при различных длинах волн регистрации в пределах ошибки измерения хорошо описывалась одноэкспоненциальным распадом с временем затухания  $\tau = 4.3$  мкс (небольшое отклонение от экспоненциального затухания на длине волны регистрации 2.25 мкм связано с рассеянным лазерным излучением, регистрируемым при измерении кинетики люминесценции на длинноволновом крае спектра).

На рис.3,а приведены примеры кинетики затухания люминесценции в кристалле  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  на длине волны регистрации 1.95 мкм при разных температурах кристалла. Понижение температуры до 14 К приводит к увеличению времени затухания люминесценции  $\tau$  до 5.7 мкс. Температурные зависимости времени жизни возбужденного состояния ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах ZnS и ZnSe показаны на рис.4. Видно, что время жизни возбужденного состояния мало меняется в диапазоне температур 14–300 К.

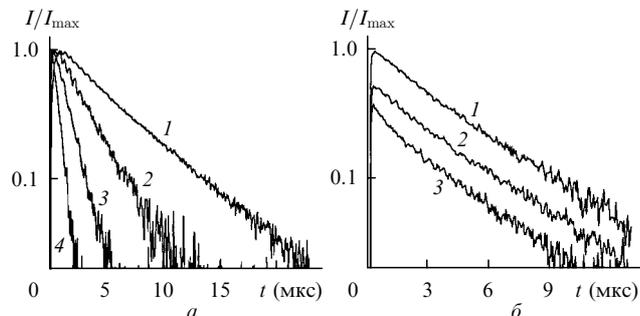


Рис.3. Кинетика затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  на  $\lambda = 1.95$  мкм в кристалле ZnS при возбуждении ВКР-лазером на  $\text{D}_2$  ( $\lambda = 1.56$  мкм,  $t_p = 5$  нс) и температурах 14 (1), 352 (2) и 401 К (3) (а), а также на длинах волн регистрации 1.95 (1), 2.15 (2) и 2.25 мкм (3) при температуре 300 К (б). Кривая 4 – временное разрешение измерительной аппаратуры при регистрации на длине волны накачки.

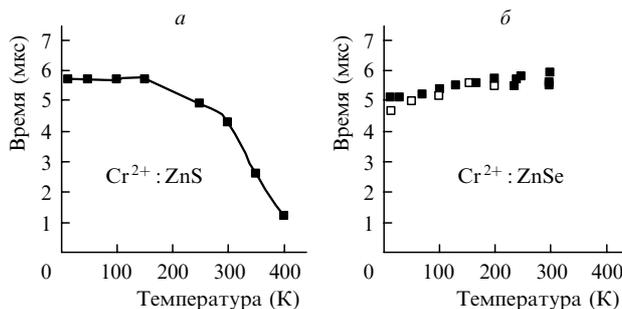


Рис.4. Зависимости времени затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле ZnS (а) и ZnSe (б) при импульсном возбуждении с длиной волны накачки  $\lambda = 1.56$  (■) и 1.96 мкм (□).

В кристалле ZnS времена жизни при комнатной температуре близки к полученным в работе [4] (4.7–5.4 мкс), но меньше полученного в работе [7] (8 мкс). Данное различие, возможно, объясняется влиянием эффекта перепоглощения на измеряемое время жизни. Другим объяснением может быть влияние технологии роста кристалла на силу перехода (в [7] кристаллы выращивались методом физического транспорта). В кристалле  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  наблюдался небольшой рост времени затухания люминесценции при повышении температуры. Это может быть связано с меньшей вероятностью излучательных переходов с вышележащих компонент  $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, {}^5A_1$  (см. рис.1) возбужденного состояния или с небольшой вариацией времени жизни возбужденных центров внутри неоднородного контура уширения.

Подробно концентрационное тушение в кристалле  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  исследовалось в работе [32], где было показано, что при комнатной температуре для концентраций менее  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  им можно пренебречь. Однако при больших концентрациях происходило резкое уменьшение времени жизни возбужденного состояния. Данные рис.4 позволяют оценить квантовый выход люминесценции кристаллов как отношение времени жизни, измеренного при комнатной температуре, к радиационному времени жизни. Для оценки последнего использовалось максимальное время затухания люминесценции, измеренное в диапазоне температур 14–450 К. Найденный для кристаллов ZnS и ZnSe квантовый выход люминесценции составил 0.75 и  $\sim 1$  соответственно.

В настоящей работе также исследовалась зависимость интенсивности люминесценции исследуемых кристаллов  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  от поляризации возбуждающего излучения. В этом эксперименте интенсивность люминесценции измерялась как в направлении накачки, так и перпендикулярно ей. Однако полученное различие интенсивностей люминесценции не превышало экспериментальной ошибки ( $\sim 8\%$ ). Спектр сечения перехода  ${}^5T_2 \leftrightarrow {}^5E$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  (см. рис.2) в кристаллах ZnS (ZnSe) пересчитывался из калиброванного спектра люминесценции согласно соотношению [33]

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5 I(\lambda)}{8\pi c n^2 \tau_{\text{rad}} \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где коэффициент преломления  $n = 2.27$  (2.44); излучательное время жизни  $\tau_{\text{rad}} = 6$  мкс (6 мкс); величина  $I(\lambda)$ , пропорциональная спектральной плотности энергии люминесценции, измерена в Вт/нм.

Вычисленные таким образом сечения люминесценции кристаллов  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  в максимуме кривой усиления составляли  $1.4 \times 10^{-18}$  и  $1 \times 10^{-18} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Спектральные зависимости совпадают с данными, приведенными в работе [7], однако абсолютные значения радиационного времени жизни отличаются от используемых в [7] ( $\tau_{\text{рад}} = 11$  мкс для  $\text{ZnS}$  и 8 мкс для  $\text{ZnSe}$ ).

#### 4. Эксперименты по лазерной генерации

В первой серии экспериментов для получения перестраиваемой генерации применялся кристалл  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ . В качестве накачки использовалось излучение лазера на кристалле  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ , сдвинутое по частоте с помощью ВКР в кювете с дейтерием. Схема эксперимента приведена на рис.5. Излучение одночастотного  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера с  $\lambda = 1.064$  мкм и длительностью импульса по полувысоте 5 нс использовалось для накачки ВКР-лазера. Оптический вентиль между лазером и ВКР-кюветой предотвращал пробой активных элементов после обратного рассеяния излучения накачки в кювете. Излучение обратного ВКР ( $\lambda = 1.56$  мкм) с энергией в импульсе до 100 мДж после ослабления фокусировалось в кристалл  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  линзой с фокусным расстоянием 26.5 см. Нестабильность энергии накачки составляла примерно 5%. Концентрический резонатор длиной 18.5 см был образован плоским дихроичным зеркалом, напыленным на грань активного элемента, и сферическим зеркалом с радиусом кривизны  $\rho = 20$  см. Вторая грань кристалла имела просветляющее покрытие в диапазоне длин волн генерации и полностью отражающее покрытие на длине волны накачки, обеспечивая двойной проход излучения накачки по активному элементу.

Усредненный коэффициент поглощения в активном элементе толщиной 1.7 мм составлял  $\sim 3.5 \text{ см}^{-1}$ . Однако распределение ионов хрома по глубине кристалла было сильно неоднородным. Выходное зеркало имело пропускание 10% или 20% в диапазоне  $\lambda = 2.05 - 2.5$  мкм и 25% на длине волны накачки. Расчетная пережатка моды резонатора равнялась 200 мкм. Для отделения излучения генерации от излучения накачки использовался Ge-фильтр.

На рис.6 показана зависимость выходной энергии генерации от поглощенной энергии накачки при пропускании выходного зеркала  $T = 10\%$ . Видно, что порог генерации достигался при энергии  $E_{\text{th1}} = 170$  мкДж, а диф-

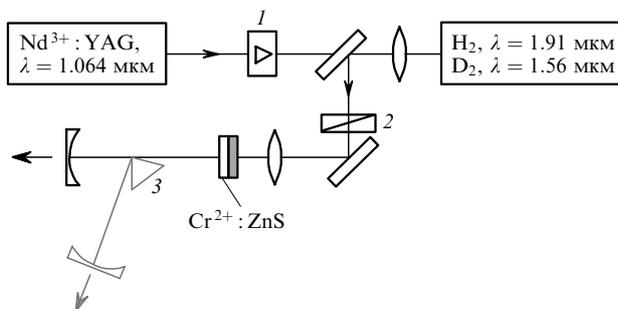


Рис.5. Схема экспериментальной установки для исследования  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера с накачкой излучением  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазера, сдвинутое по частоте с помощью ВКР в дейтерии: 1 – оптический вентиль; 2 – аттенуатор; 3 –  $\text{CaF}_2$ -призма.

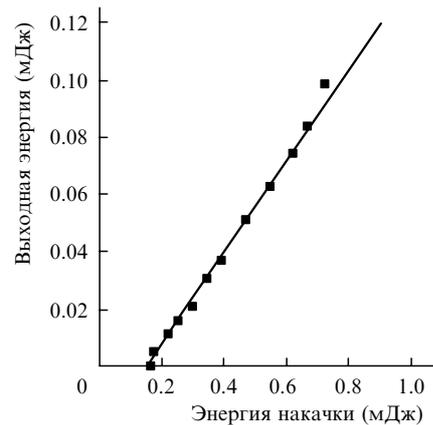


Рис.6. Выходная энергия  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера с коэффициентом отражения выходного зеркала  $R = 90\%$ .

ференциальный КПД составлял 20%. Спектральная ширина импульса генерации была равна 90 нм. Максимальная выходная энергия ограничивалась оптическим пробоем покрытий активного элемента. При использовании выходного зеркала с  $T = 20\%$  пороговая энергия генерации  $E_{\text{th2}} = 250$  мкДж. Расчет потерь в кристалле на основе соотношения [34]

$$L_p = \frac{E_{\text{th1}} \ln R_1 - E_{\text{th2}} \ln R_2}{E_{\text{th1}} - E_{\text{th2}}}, \quad (2)$$

где  $R_1, R_2$  – коэффициенты отражения выходных зеркал, позволил оценить пассивные потери в резонаторе на длине волны генерации за один проход, которые оказались равными  $\sim 14\%$ .

Для реализации перестраиваемой генерации в резонатор вводилась призма из  $\text{CaF}_2$  на расстоянии 7 см от выходного зеркала (коэффициент отражения  $R = 90\%$ ). Ввод призмы в резонатор увеличивал порог генерации до 240 мкДж. Спектр перестраиваемой генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера в диапазоне 2.05–2.40 мкм при трехкратном превышении энергией накачки порога генерации показан на рис.7. Максимум перестроечной кривой находился на  $\lambda = 2.25$  мкм. Диапазон перестройки в длинноволновой области был ограничен покрытием зеркал, имеющих спад коэффициента отражения на больших длинах волн.

Во второй серии экспериментов в качестве базового источника накачки применялся  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер, работающий в режиме акустооптической модуляции доброт-

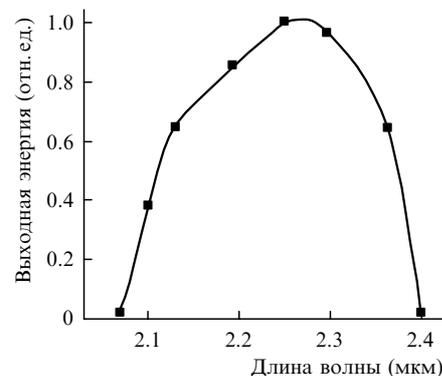


Рис.7. Перестроечная кривая для  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера с коэффициентом отражения выходного зеркала  $R = 90\%$  и призмой из  $\text{CaF}_2$  в качестве селекционирующего элемента.

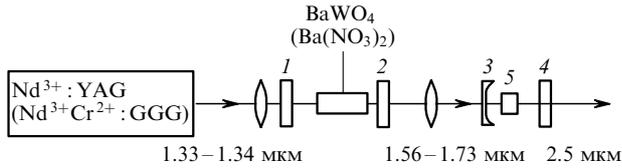


Рис.8. Схема экспериментальной установки для исследования Cr<sup>2+</sup>:ZnS-лазера с накачкой излучением неодимового лазера, сдвинутым по частоте с помощью ВКР в кристаллах BaWO<sub>4</sub> и Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: 1, 2 – входное и выходное зеркала ВКР-лазера; 3, 4 – входное и выходное зеркала исследуемого лазера; 5 – активный элемент.

ности (длительность импульса генерации 40–50 нс на  $\lambda = 1.34$  мкм). Этот лазер использовался для накачки ВКР-лазера на кристалле BaWO<sub>4</sub> длиной 42 мм (рис.8). Данный кристалл был выбран в качестве активной среды для твердотельного ВКР-лазера, работающего в ИК диапазоне, благодаря своим уникальным характеристикам [35, 36]. Кристалл BaWO<sub>4</sub> позволяет получать высокую пиковую интенсивность комбинационного рассеяния, очень близкую к рекордному ее значению в кристалле Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, но в отличие от последнего негигроскопичен, тверд, обладает большей теплопроводностью, а край границы поглощения в нем сильнее сдвинут в ИК область, что позволяет получать ВКР в диапазоне 1.7–3 мкм. Резонатор ВКР-лазера был образован двумя плоскими зеркалами: входным с коэффициентом отражения  $R = 90\% - 100\%$  в диапазоне  $\lambda = 1.5 - 2.0$  мкм и пропусканием  $T = 80\% - 90\%$  на длине волны накачки ( $\lambda = 1.34$  мкм) и выходным с  $R = 50\%$  ( $\lambda = 1.53$  мкм) и  $14\%$  ( $\lambda = 1.78$  мкм). Чтобы избежать оптического пробоя кристалла, излучение накачки фокусировалось линзой с фокусным расстоянием  $f = 180$  мм в пятно, находящееся на расстоянии нескольких миллиметров от входной грани кристалла (перед ней).

Обзорный спектр выходного излучения показан на рис.9,а. Видно, что даже при использовании выходного зеркала с  $R = 50\%$  на длине волны, соответствующей первой стоксовой компоненте ( $\lambda = 1.53$  мкм,  $\Delta\nu = 925$  см<sup>-1</sup>), также было получено излучение на длинах волн 1.78 и 2.13 мкм, соответствующих второй и третьей стоксовым компонентам. Дополнительное слабое рассеяние, наблюдаемое вблизи первой стоксовой компоненты, вызвано другой, более слабой колебательной модой ( $\Delta\nu = 332$  см<sup>-1</sup>), наблюдаемой в спектре спонтанного комбинационного рассеяния кристалла BaWO<sub>4</sub>. Выходные характеристики ВКР-лазера показаны на рис.9,б. Эффективность преобразования излучения накачки ( $\lambda = 1.34$  мкм) во вторую стоксову компоненту составляла 5% при дифференциальном КПД, равном 10%. Следует отметить, что эффективность преобразования в первую стоксову компоненту была того же порядка – 6% (см. рис.9,б). Суммарный дифференциальный КПД преобразования излучения накачки в первую и во вторую стоксовы компоненты составлял 22%.

Выходное излучение ВКР-лазера на кристалле BaWO<sub>4</sub> использовалось для накачки Cr<sup>2+</sup>:ZnSe-лазера. Благодаря широкой полосе поглощения кристалла Cr<sup>2+</sup>:ZnSe обе стоксовы компоненты ВКР-лазера на кристалле BaWO<sub>4</sub> могут применяться для накачки. В этом эксперименте использовался кристалл Cr<sup>2+</sup>:ZnSe толщиной 2.5 мм с коэффициентом поглощения накачки 75% на  $\lambda = 1.53$  мкм. Полукоцентрический резонатор данного лазера длиной 40 мм был образован сфериче-

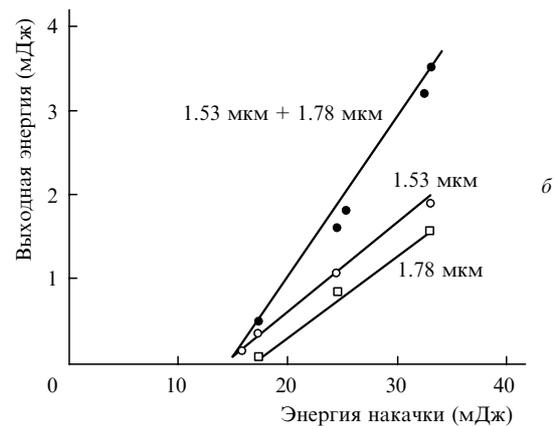
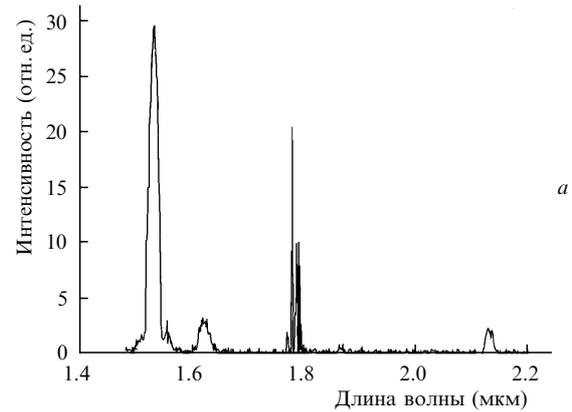


Рис.9. Спектр выходного излучения (а) и выходная энергия (б) ВКР-лазера на кристалле BaWO<sub>4</sub> с накачкой излучением Nd<sup>3+</sup>:YAG-лазера ( $\lambda = 1.34$  мкм). Суммарный дифференциальный КПД равен 22%.

ским входным зеркалом с радиусом кривизны  $\rho = 100$  мм и плоским выходным зеркалом. Излучение накачки фокусировалось в кристалл линзой с фокусным расстоянием  $f = 100$  мм, расположенной перед сферическим зеркалом. Энергия накачки изменялась с помощью набора нейтральных фильтров.

Выходные характеристики Cr<sup>2+</sup>:ZnSe-лазера для резонаторов с разными коэффициентами отражения входного зеркала показаны на рис.10. Видно, что была получена генерация с минимальным порогом 250 мкДж и максимальным дифференциальным КПД, равным 11%. Максимальная полная эффективность для выходного зеркала с  $R = 34\%$  составляла 8%. Пассивные потери в резонаторе были оценены из условия порога генерации

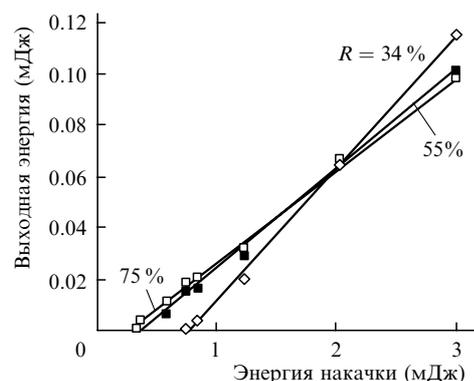


Рис.10. Выходная энергия Cr<sup>2+</sup>:ZnSe-лазера для резонаторов с разными коэффициентами отражения  $R$  выходного зеркала.

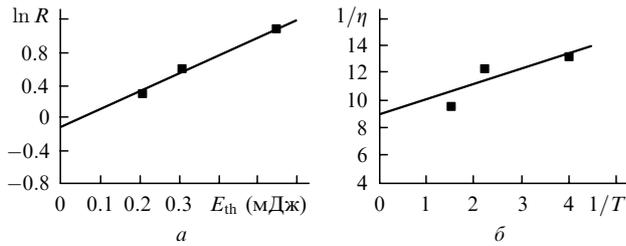


Рис.11. Зависимости порога генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера от коэффициента отражения выходного зеркала ( $a$ ), а также коэффициента  $1/\eta$  от величины  $1/T$  ( $b$ ).

при различных коэффициентах отражения выходного зеркала [34] (рис.11, $a$ ). Видно, что потери за один проход резонатора составили 10%; это близко к потерям в  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -кристалле, синтезированном по аналогичной технологии. С другой стороны, потери в резонаторе могут быть оценены, исходя из зависимости дифференциального КПД от коэффициента отражения выходного зеркала, согласно выражению [37] (см. рис.11, $b$ )

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} \left( 1 + \frac{L_p}{T} \right), \quad (3)$$

где  $\eta$  – дифференциальный КПД;  $\eta_0$  – максимальный дифференциальный КПД. Потери за один обход резонатора, оцененные по соотношению (3), составляли 13%. Данное значение близко к потерям, вычисленным по порогу генерации. Различие в потерях может быть вызвано большим влиянием нестационарности режима генерации на дифференциальный КПД, чем на порог генерации.

В настоящей работе исследовалась также временная задержка между импульсом накачки и генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера. Временная динамика генерации измерялась с помощью  $\text{Ge}:\text{Au}$ -фотосопротивления, охлажденного до 77 К, и регистрировалась цифровым осциллографом Tektronix TDS-380. Временное разрешение регистрирующей аппаратуры определялось фотосопротивлением и равнялось 7 нс. На рис.12 представлены зависимости времени задержки между передними фронтами импульсов накачки и генерации для  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера с различными выходными зеркалами. Видно, что время развития генерации варьировалось в эксперименте от 35 до 170 нс в зависимости от коэффициента отражения выходного зеркала и энергии в импульсе накачки. Полученные временные задержки сравнимы с типичны-

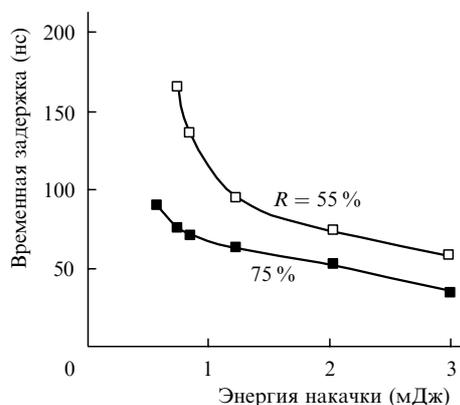


Рис.12. Зависимости времени развития генерации  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ -лазера для резонаторов с различными коэффициентами отражения  $R$  выходного зеркала от энергии накачки.

ми длительностями импульсов генерации лазеров, работающих в режиме модуляции добротности, а в некоторых случаях превышают их. Это следует учитывать при возможных дальнейших нелинейных преобразованиях для получения суммарной и разностной частот путем смешения излучений лазера накачки и перестраиваемого лазера на кристалле  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  ( $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ ).

## 5. Заключение

В настоящей работе при импульсной наносекундной лазерной накачке исследованы спектроскопические и лазерные характеристики кристаллов  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ , синтезированных методом химического транспорта с последующим диффузионным введением примеси. Показано, что максимальный дифференциальный КПД в таких лазерах может достигать 20%. Обнаружены существенные временные задержки (35–170 нс) между импульсами накачки и генерации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантами NSF (ECS-0140484, ECS-9710428, DMR-0116098), Collaborative Linkage NATO (PST.CLG.979125), ISTC/EOARD (2022P), а также Программой фундаментальной спектроскопии Министерства науки и технологии РФ (М-3-02) и Программой правительства РФ по интеграции науки и высшего образования (ИО821).

1. Pappalardo R., Dietz R.E. *Phys. Rev.*, **123**, 1888 (1961).
2. Vallin J.T., Slack G.A., Roberts S. *Phys. Rev. B*, **2** (11), 4313 (1970).
3. Kelly C.S., Williams F. *Phys. Rev. B*, **2**, 3 (1970).
4. Grebe G., Schulz H.-J. *Zs. Naturforsch.*, **29a**, 1803 (1974).
5. Grebe G., Zimmermann H., Schulz H.-J. *Zr. Phys. B*, **91**, 429 (1993).
6. Abhvani A.S., Bates C.A., Clerjaud B., Pooler D.R. *J. Phys. C*, **15**, 1345 (1982).
7. DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
8. Page R.H., Schaffers K.I., DeLoach L.D., Wilke G.D., Patel F.D., Tassano J.B., Payne S.A., Krupke W.F., Chen K.T., Burger A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **33**, 609 (1997).
9. Hömmerich U., Wu X., Davis V.R., Trivedi S.B., Grasza K., Chen R.J., Kutcher S. *Opt. Lett.*, **22**, 1180 (1997).
10. Graham K., Mirov S.B., Fedorov V.V., Zvanut M.E., Avanesov A., Ignat'ev B., Badikov V.V., Panyutin V., Sheviryaeva G. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2001, vol. 50, p. 561).
11. Mirov S.B., Fedorov V.V., Graham K., Moskalev I.S., Badikov V.V., Panyutin V., Schaffers K.I. *Opt. Lett.*, **27**, 909 (2002).
12. Sorokina I.T., Sorokin E., Mirov S., Fedorov V., Badikov V., Panyutin V., Di Lieto A., Tonelli M. *Appl. Phys. B*, **74**, 607 (2002).
13. Sorokina I.T., Sorokin E., Mirov S., Fedorov V., Badikov V., Panyutin V., Schaffers K.I. *Opt. Lett.*, **27**, 1040 (2002).
14. McKay J., Kraus D., Schepler K.L. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2000, vol. 34, p. 219).
15. Hömmerich U., Wu X., Davis V.R., Trivedi S.B., Grasza K., Chen R.J., Kutcher S. *Opt. Lett.*, **22**, 1180 (1997).
16. Seo J.T., Hömmerich U., Zong H., Trivedi S.B., Kutcher S.W., Wang C.C., Chen R.J. *Phys. Status Sol. (a)*, **175**, R3 (1999).
17. Seo J.T., Hömmerich U., Trivedi S.B., Chen R.J., Kutcher S. *Opt. Commun.*, **153**, 267 (1998).
18. Wagner G.J., Carrig T.J., Page R.H., Schaffers K.I., Nday J.O., Ma X., Burger A. *Opt. Lett.*, **24**, 19 (1999).
19. Podlipensky A.V., Shcherbitsky V.G., Kuleshov N.V., Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Diening A., Mond M., Kuck S., Huber G. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2000, vol. 34, p. 201).
20. Sorokina I.T., Sorokin E., Di Lieto A., Tonelli M., Page R.H., Schaffers K.I. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2000, vol. 34, p. 188).

21. Sennaroglu A., Konea A.O., Pollock C.R. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2000, vol. 34, p. 240).
22. Podlipensky A.V., Shcherbitsky V.G., Kuleshov N.V., Mikhailov V.P., Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Postnova L.I., Konstantinov V.I. *Opt. Commun.*, **167**, 129 (1999).
23. Carrig T.J., Wagner G.J., Sennaroglu A., Jeong J.Y., Pollock C.R. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2000, vol. 34, p. 182).
24. Carrig T.J., Wagner G.J., Sennaroglu A., Jeong J.Y., Pollock C.R. *Opt. Lett.*, **25**, 168 (2000).
25. Sorokina I.T., Sorokin E., Di Lieto A., Tonelli M., Page R.H., Schaffers K.I. *Tech. Dig. Conf. on Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2001, p. 87–89).
26. Page R.H., Skidmore J.A., Schaffers K.I., Beach R.J., Pane S.A., Krupke W.F. In: *OSA Trends in Optics and Photonics, Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 1997, vol. 10, p. 208).
27. Podlipensky A.V., Shcherbitsky V.G., Kuleshov N.V., Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Mond M., Heumann E., Huber G., Kretschmann H., Kuck S. *Appl. Phys. B*, **72**, 253 (2001).
28. Sorokina I.T., Sorokin E., Page R.H. *Tech. Dig. Conf. on Advanced Solid State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 2001, p. 51).
29. Nikogosian D.N. *Properties of Optical and Laser-Related Materials: a Handbook* (England: John Wiley&Sons, 1997).
30. Hartmann H. *J. Crystal Growth*, **42**, 144 (1977).
31. Shcherbitsky V.G., Girard S., Fromager M., Moncorge R., Kuleshov N.V., Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Ferrand B. *Appl. Phys. B*, **74**, 367 (2002).
32. Burger A., Chattopadhyay K., Ndap J.-O., Ma X., Morgan S.H., Rablau C.I., Su C.H., Feth S., Page R.H., Schaffers K.I., Pane S.A. *J. Crystal Growth*, **225**, 249 (2002).
33. DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
34. Findlay D., Clay R.A. *Phys. Lett.*, **20**, 277 (1966).
35. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Зверев П.Г., Прохоров А.М. Патент РФ № 2178939С1 от 25.04.00.
36. Зверев П.Г., Басиев Т.Т., Соболев А.А., Скорняков В.В., Ивлева Л.И., Полозков Н.М., Осико В.В. *Квантовая электроника*, **30** (1), 55 (2000).
37. Caird J.A., Payne S.A., Staver P.R., Ramponi A.J., Chase L.L., Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 1077 (1988).