

Исследование нелинейного пропускания кристаллов $\text{ZnSe} : \text{Co}^{2+}$ на длине волны 1.54 мкм

Н.Н.Ильичев, П.В.Шапкин, С.Е.Мосалева, А.С.Насибов

Исследована зависимость нелинейного пропускания на длине волны 1.54 мкм кристаллов ZnSe, легированных Co^{2+} методом диффузии в условиях равновесия $S_{\text{ZnSe}}-S_{\text{CoSe}}-L_{\text{Zn}}-V$. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что остаточные потери в кристалле при больших плотностях энергии излучения на входе в кристалл не связаны с поглощением из возбужденного состояния, а обусловлены потерями, возникающими, возможно, при выращивании и легировании образцов. Определены энергия насыщения и сечение поглощения из основного состояния ($E_s = 0.12 \pm 0.03$ Дж/см², $\sigma = (11 \pm 2) \times 10^{-19}$ см²).

Ключевые слова: нелинейные кристаллы, энергия насыщения, пассивные затворы.

1. Введение

Кристаллы ZnSe, легированные ионами Co^{2+} , используются как пассивные затворы для лазеров на стекле с эрбием, работающих на длине волны $\lambda \sim 1.54$ мкм [1]. Интерес к таким лазерам вызван тем, что их излучение считается безопасным для зрения, а это определяет возможность широкого применения данных лазеров в дальномерах. Спектроскопические и нелинейные свойства кристаллов ZnSe, легированных ионами Co^{2+} , исследовались в целом ряде работ [1–7]. Широкая линия поглощения в области 1.4–1.9 мкм связана с переходом из основного состояния $^4A_2(^4F)$ в состояние $^4T_1(^4F)$ [2, 7]. Широкая линия люминесценции в области 3–3.7 мкм обусловлена переходом из состояния $^4T_2(^4F)$ в основное состояние $^4A_2(^4F)$ [2].

Время жизни возбужденных ионов Co^{2+} в кристаллах ZnSe при комнатной температуре по данным работы [2] составляет 290 мкс. Экспериментально полученные в работах [3–7] зависимости нелинейного пропускания кристаллов от плотности энергии падающего на кристалл излучения с $\lambda \sim 1.5$ мкм, показывают, что пропускание при больших плотностях энергии существенно меньше 100 %, и это свидетельствует о наличии остаточного поглощения. В литературе встречаются две интерпретации данного обстоятельства.

Так, в работе [5] наличие остаточных потерь связывается с поглощением из возбужденного состояния. С другой стороны, в работах [3, 4] утверждается, что эти потери обусловлены линейными потерями, например поглощением на дефектах кристалла, возникающих при его росте и легировании. Эта точка зрения обосновывается тем, что в схеме уровней иона Co^{2+} для перехода с $\lambda = 1.54$ мкм нет расположенных выше резонансных уровней,

на которые может происходить поглощение из верхнего возбужденного состояния. Единой точки зрения на происхождение остаточных потерь в кристаллах $\text{ZnSe} : \text{Co}^{2+}$ пока нет.

Характеристики нелинейного пропускания такого кристалла, в частности зависимость пропускания от плотности энергии излучения на входе в него, не позволяют различить остаточные потери, связанные с поглощением из возбужденного состояния, и линейные потери. Функционально зависимость плотности энергии от продольной координаты описывается для этих двух случаев одним и тем же уравнением, в котором различны только числовые коэффициенты. Подбором этих коэффициентов можно описать экспериментальные данные в предположении как поглощения из возбужденного состояния, так и наличия линейных потерь. Однако есть случай, когда заведомо можно сказать, что поглощение из возбужденного состояния отсутствует, – это случай, когда в образце совсем не наблюдается остаточного поглощения.

Приведенные в литературе сечения поглощения из основного состояния кристаллов $\text{ZnSe} : \text{Co}^{2+}$ имеют большой разброс: 7.6×10^{-19} см² [3], 5.3×10^{-19} см² [4], 4.6×10^{-19} см² [5], 6.5×10^{-19} см² [6], 11.5×10^{-19} см² [7]. В работах [3–7] измерение сечений проводилось на основе численной обработки экспериментальной зависимости пропускания от плотности энергии на входе в кристалл, поэтому столь значительный разброс можно связать с указанной выше проблемой интерпретации природы наблюдавшихся во всех этих работах остаточных потерь. Например, в [7] приведены два сечения поглощения для одного и того же кристалла $\text{ZnSe} : \text{Co}^{2+}$ из основного состояния Co^{2+} – 11.5×10^{-19} и 9.7×10^{-19} см², что, как сказано в данной работе, определялось моделью, в рамках которой интерпретировались экспериментальные данные.

Стоит также отметить, что в работах [1–7] максимальные плотности энергии на входе в образцы составляли от 1.2 Дж/см² [6] до 4 Дж/см² [3] при изменении длительности импульсов в диапазоне 10–75 нс. Максимальная плотность энергии ограничивалась порогом оптического разрушения образцов. Такие относительно низ-

Н.Н.Ильичев, С.Е.Мосалева. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
П.В.Шапкин, А.С.Насибов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Поступила в редакцию 17 июня 2004 г., после доработки – 23 августа 2004 г.

кие плотности энергии не позволяют достаточно точно измерить остаточные потери. Для указанных длительностей порог оптического разрушения зависит, как известно, от плотности мощности излучения [8]. Так как время жизни возбужденного состояния составляет 290 мкс [2], то увеличение длительности импульса, например на порядок, практически не скажется на зависимости пропускания от плотности энергии, но позволит существенно продвинуться в область больших плотностей энергии.

В настоящей работе исследована зависимость пропускания кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Co}^{2+}$ на $\lambda = 1.54$ мкм от плотности энергии. Измерены потери в кристаллах при больших (до 10 Дж/см^2) плотностях энергии на входе. На основе экспериментальных данных рассчитано сечение поглощения из основного состояния на $\lambda = 1.54$ мкм.

2. Экспериментальная установка

Измерение нелинейного пропускания кристаллов проводилось на установке, схема которой показана на рис.1. Использовалось излучение импульсного лазера на стекле с эрбием ($\lambda = 1.54$ мкм) с активной модуляцией добротности электрооптическим затвором на основе ниобата лития. Длительность импульса составляет 200–300 нс, энергия на выходе лазера была равна 3–5 мДж, поперечное распределение соответствовало TEM_{00} -моду. Такая длительность импульса позволила проводить измерения при плотности энергии на входе в образцы до 10 Дж/см^2 без их повреждения. После прохождения призмы Глана 1, разделительного зеркала 2 и линзы 3 излучение попадало на исследуемый образец 4. Энергия прошедшего излучения измерялась фотодиодом 5. Энергия импульса излучения, падающая на образец, после отражения от зеркал 2 и 6 регистрировалась опорным фотодиодом 7. Сигнал с этого фотодиода калибровался с помощью калориметра, ставившегося на место образца. Применялись фотодиоды типа ФД-7г, в регистрирующей схеме использовалась интегрирующая цепочка, поэтому выходной сигнал был пропорционален энергии импульса. Сигналы с фотодиода измерялись с помощью АЦП-14, выполненного в стандарте КАМАК. Управление установкой, сбор информации и ее предварительная обработка осуществлялись на персональной ЭВМ. Длительность импульса измерялась фотодиодом ЛФД-2а и осциллографом Tektronix 7104 с временным разрешением всей системы регистрации около 1 нс.

Изменение плотности энергии излучения, падающего на кристалл, осуществлялось передвижением образца вдоль направления распространения пучка вблизи пере-

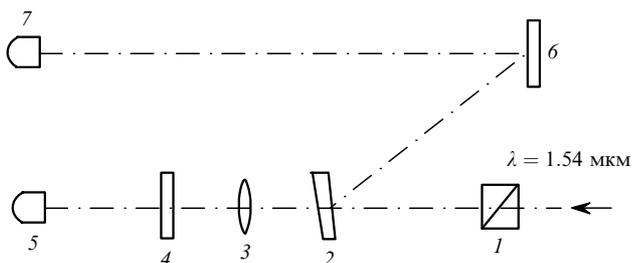


Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения пропускания кристаллов $\text{ZnSe}:\text{Co}^{2+}$: 1 – призма Глана; 2 – разделительное зеркало; 3 – линза; 4 – образец; 5 – фотодиод; 6 – зеркало; 7 – опорный фотодиод.

тяжки каустики. Падавшее на образец излучение было линейно поляризовано призмой Глана 1 (степень поляризации $\sim 1:1000$). Для того чтобы избежать изменения сигнала с фотодиодов, связанного с возможным движением пятна излучения по входному окну фотоприемника, перед фотодиодами ставились специальные ослабители на основе молочного стекла. При смещении пятна регистрируемого излучения на входном окне измерительного фотодиода в пределах ± 4 мм (при характерном диаметре пятна 3–4 мм) изменение отношения сигналов с фотодиодов составляло 0.1%–0.2%.

Процедура измерения пропускания была следующей. Образец убирался, и измерялись сигналы U_1, U_2 с фотодиодов 5, 7 (рис.1), а также вычислялось отношение $g = U_1/U_2$ в каждом импульсе. Затем находились среднее по 30 импульсам отношение $\langle g \rangle = g_0$ и средний сигнал $\langle U_2 \rangle$ с опорного фотодиода. Далее образец вводился в пучок, и проводилось такое же измерение величины g_1 . Пропускание T определялось выражением $T = g_1/g_0$. При данной процедуре измерений существенно снижалось влияние изменения энергии от импульса к импульсу, так что среднее квадратичное отклонение значения T было не хуже 0.1%–0.2%, а для U_2 – не хуже 2%–4%.

Радиус пятна излучения в месте расположения образца определялся по зависимости пропускания диафрагмы известного диаметра от ее координаты вдоль направления распространения излучения. Поперечное распределение энергии в импульсе считалось гауссовым. Подгоночными параметрами при обработке данных являлись радиус пучка в перетяжке и ее положение. Правильность такого подхода была подтверждена отдельным измерением зависимости пропускания узкой (0.15 мм) щели от ее положения в направлении, перпендикулярном распространению излучения. На рис.2 представлены результаты измерения поперечного распределения плотности энергии. Радиус этого распределения $w = 0.86$ мм измерен по зависимости пропускания диафрагмы диаметром 0.385 мм от ее положения вдоль направления распространения излучения. Расчеты показали, что радиусы гауссового пучка, определенные с помощью диафрагмы и щели, совпадают с погрешностью менее 3%. Погрешность измерения площади поперечного сечения $s = \pi w^2/2$ можно оценить как 6%.

При измерении пропускания одновременно измерялась энергия в импульсе, что позволяло учесть изменение энергии от импульса к импульсу и, следовательно, повысить точность эксперимента. По энергии импульса излу-

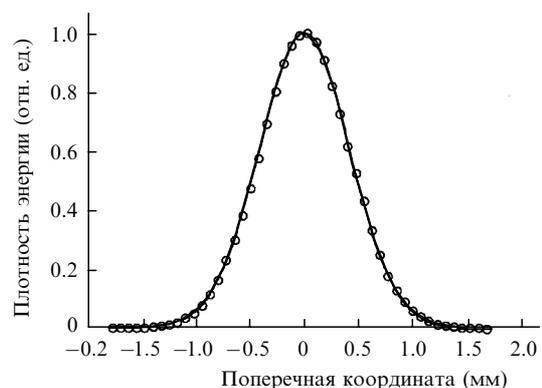


Рис.2. Нормированное на максимум поперечное распределение плотности энергии в импульсе лазера. Точки – измеренные значения, сплошная кривая – функция $\exp[-2(r/w)^2]$, где $w = 0.86$ мм.

чения и радиусу находилась плотность энергии в максимуме поперечного распределения (пиковая плотность энергии) и устанавливалась зависимость от нее пропускания образца. При таком методе измерения нелинейного пропускания диапазон изменения сигнала с фото диода обычно значительно меньше, чем при измерениях, основанных на изменении энергии импульса, что также повышает точность измерений. Например, если пропускание образца увеличивается от 70 % до 100 %, то сигнал с фото диода 5 (рис.1) изменяется только в 1.5 раза, в то время как плотность энергии на входе в кристалл при этом может изменяться на несколько порядков.

3. Измерение нелинейного пропускания

В настоящей работе использовалось несколько кристаллов ZnSe с различным содержанием примеси Co²⁺. Легирование образцов проводилось методом диффузии в условиях равновесия S_{ZnSe}-S_{CoSe}-L_{Zn}-V. Эта технология отличается от применявшихся ранее методов изготовления кристаллов ZnSe:Co²⁺ – модифицированного диффузионного метода [4, 7], который описан в [9], а также метода Бриджмена [6].

Оптические грани кристаллов № 343 и 356 были просветлены на $\lambda = 1.54$ мкм, и излучение падало на них почти нормально. Образец № 365 не был просветлен и устанавливался под углом Брюстера к падающему излучению, причем вектор электрического поля излучения лежал в плоскости падения.

На рис.3 приведены спектры пропускания кристаллов ZnSe, просветленных на $\lambda = 1.54$ мкм, два из которых легированы Co²⁺, а один – не легирован. На этой длине волны пропускание кристаллов № 343 и 356 в слабом поле составляло 29.5 % и 69.5 % соответственно. Интерференционное покрытие на указанные выше кристаллы наносилось одновременно, при этом они находились рядом в напылительной установке. Спектры пропускания, представленные на рис.3, свидетельствуют об отсутствии каких-либо значительных пассивных потерь. Судить о коэффициенте отражения торцов легированных кристаллов на $\lambda = 1.54$ мкм по этим спектрам трудно из-за наличия поглощения в данной области. Однако можно оценить качество просветления легированных кристаллов, сравнивая их спектры пропускания и спектр пропускания нелегированного кристалла в областях $\lambda < 1200$ нм и $\lambda > 2200$ нм, где нет поглощения примесными центрами. Из рис.3 видно, что все кривые в этих областях почти

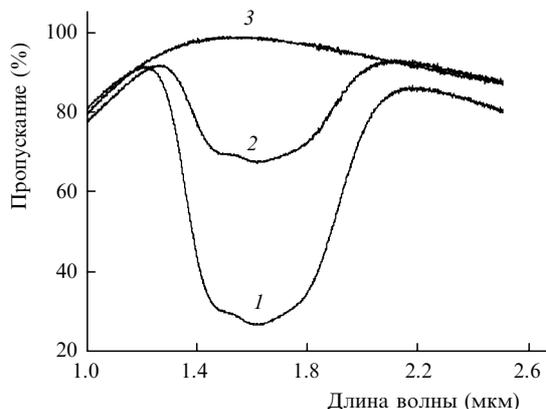


Рис.3. Спектры пропускания просветленных образцов № 343 (1) и 356 (2), а также нелегированного кристалла ZnSe (3).

идентичны, причем для нелегированного кристалла коэффициент пропускания на $\lambda = 1.54$ мкм равен 99 %.

На рис.4 представлены зависимости пропускания образцов № 343, 356 и 365 от плотности падающей энергии.

4. Обсуждение результатов

Расчет для среды с насыщением поглощения проводился на основе численного решения уравнения Авизониса – Гродбека [10]

$$\frac{dx}{dz} = -\alpha(1 - e^{-x}) - \gamma x, \quad (1)$$

где x – плотность энергии импульса излучения, нормированная на плотность энергии насыщения $E_s = \hbar\omega/\sigma$; σ – сечение поглощения из основного состояния на $\lambda = 1.54$ мкм; $\hbar\omega$ – энергия кванта излучения; z – координата вдоль направления распространения излучения; α – коэффициент поглощения, связанный с насыщением поглощения; γ – коэффициент поглощения, связанный с линейными потерями или/и поглощением из возбужденного состояния. Считалось, что α и γ не зависят от z и что $x(r)$ на входе в образец имеет поперечное распределение: $x(r) = x_{\max} \exp[-2(r/w)^2]$. Численно решалось уравнение (1) на выходе кристалла для каждого значения $x(r)$ на входе, и при интегрировании по площади в поперечном сечении находилась энергия на выходе из образца как функция пиковой плотности энергии на входе в него. При расчете учитывалось отражение от торцов кристалла.

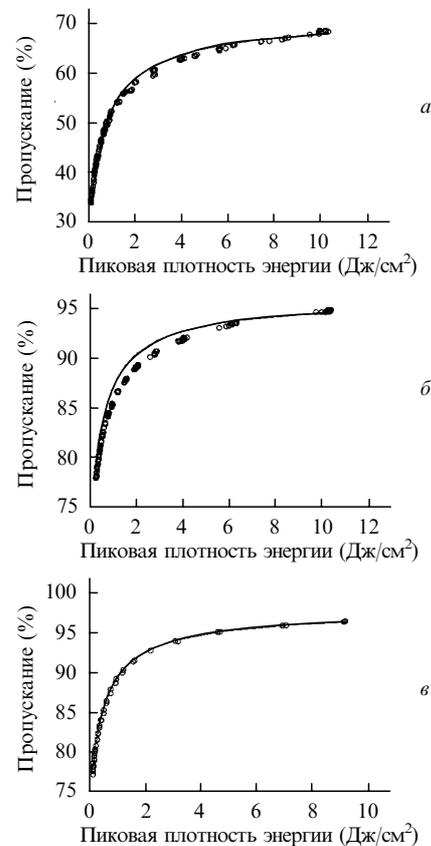


Рис.4. Пропускание кристаллов № 343 (а), 356 (б) и 365 (в) в зависимости от пиковой плотности энергии на входе в кристалл. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет. Образец № 365 расположен под углом Брюстера.

Пропускание определялось как отношение энергий на выходе образца и входе в него.

Остаточные потери удобно характеризовать параметром $\Delta = \alpha/(\alpha + \gamma)$. Если γ обусловлено поглощением из возбужденного состояния, то Δ не должно зависеть от концентрации примеси в образцах. Полученное при насыщении пропускание T_{\max} для образцов № 356 и 343 составляет 97 % и 71 % соответственно. При расчете было принято, что для кристалла № 343 начальное пропускание $T_0 = 29.5$ %, пропускание, обусловленное отражением от торцов кристалла, $T_r = 99$ %, толщина кристалла $L_s = 0.81$ мм, $\alpha = 10.2$ см⁻¹, $\gamma = 4.0$ см⁻¹, $\Delta = 0.73$, $E_s = 0.115$ Дж/см², $\sigma = 11.2 \times 10^{-19}$ см², а для образца № 356 – $T_0 = 69$ %, $T_r = 99$ %, $L_s = 0.58$ мм, $\alpha = 5.6$ см⁻¹, $\gamma = 0.5$ см⁻¹, $\Delta = 0.92$, $E_s = 0.115$ Дж/см², $\sigma = 11.2 \times 10^{-19}$ см².

Аналогичные измерения были проведены для нескольких образцов ZnSe:Co²⁺. В табл.1 приведены начальное пропускание, максимальное пропускание и параметр Δ для имевшихся образцов. Для них при расчете принималось, что $E_s = 0.115$ Дж/см², $\sigma = 11.2 \times 10^{-19}$ см². Эти значения плотности энергии насыщения и сечения наилучшим образом описывают экспериментальные данные для всех образцов.

Для расчета пропускания кристалла № 365, установленного под углом Брюстера, было измерено пропускание нелегированных образцов ZnSe, расположенных под тем же углом. Это пропускание оказалось равным 98 %. Столь значительное отличие от 100 % связано с отражением от торцов образца, которое, возможно, обусловлено образованием нарушенного слоя при полировке. Начальное пропускание образца № 365, измеренное при нормальном падении излучения на $\lambda = 1.54$ мкм, составляло 76 % (учтено отражение от торцов), а толщина образца $L_s = 0.67$ мм. Считалось, что расстояние, которое излучение проходит в кристалле ZnSe с показателем преломления $n = 2.45$ [11], равно 0.74 мм и соответственно пропускание кристалла, установленного под углом Брюстера, составляет 73.6 %. При расчете также полагалось, что поперечное распределение плотности энергии излучения в образце пропорционально $\exp[-2(x/w_x)^2 - 2(y/w_y)^2]$, причем $w_x = w$, $w_y = wn$, где w – измеренный радиус этого распределения. Плотность энергии в максимуме распределения принималась равной E_{\max}/n , где E_{\max} – плотность энергии в максимуме распределения в месте расположения образца в плоскости, перпендикулярной направлению распространения излучения. Сплошная кривая на рис.4,в построена по результатам расчета, при этом наилучшее согласие с экспериментальными данными получено при $\Delta = 1$ ($\gamma = 0$).

Совокупность данных по всем кристаллам показывает, что параметры Δ различны для всех образцов, а это

Табл.1.

Номер образца	T_0 (%)	T_{\max} (%)	Δ
343	29.5	74	0.73
344	86.0	94	0.66
355	39.0	89	0.88
356	69.5	97	0.92
358	81.0	97	0.92
365*	73.6	98	1.00

*Излучение падает на кристалл под углом Брюстера.

означает, что остаточные потери не могут быть обусловлены поглощением из возбужденного состояния. Еще более убедительным доказательством этого утверждения могут служить результаты, полученные для кристалла № 365, в котором остаточные потери отсутствуют.

Остается неясным происхождение значительных остаточных потерь в некоторых образцах, например в кристалле № 343, где максимальное пропускание составляет 74 %. Из зависимостей, приведенных на рис.3, не следует возможность существования таких потерь.

Выше приведено значение E_s с точностью до третьего знака, полученное при обработке данных. Погрешность определения E_s в нашем случае ограничена погрешностью калибровки сигнала с фотодиода 7 (рис.1), которая определяется погрешностью измерения энергии калориметром ИМО-2Н и согласно паспортным данным не превышает 15 %. Погрешность измерения площади поперечного сечения излучения оценивается как 6 %. Вклад в погрешность определения E_s погрешностей измерения остальных параметров значительно меньше. В связи с этим для E_s и σ имеем следующие оценки: $E_s = 0.12 \pm 0.03$ Дж/см², $\sigma = (11 \pm 2) \times 10^{-19}$ см².

5. Заключение

Найденные остаточные потери меняются от образца к образцу, причем параметр Δ изменяется от единицы (нет остаточных потерь) до 0.66, что указывает на отсутствие поглощения из возбужденного состояния. Вероятнее всего, остаточные потери связаны с технологией выращивания и легирования образцов. Исходя из экспериментальных данных, определены значения энергии насыщения ($E_s = 0.12 \pm 0.03$ Дж/см²) и сечения поглощения из основного состояния ($\sigma = (11 \pm 2) \times 10^{-19}$ см²).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 03-02-17316) и гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ-1919.203.2.

Авторы выражают благодарность Г.А.Буфетовой за измерение спектров пропускания исследованных кристаллов и И.А.Артюкову за предоставление металлического кобальта для легирования образцов.

- Birnbaum M., Camargo M.B., Lee S., Unlu F., Stultz R.D. *OSA TOPS Advanced Solid State Lasers*, **10**, 148 (1997).
- DeLoach L.D., Page R.H., Wilke G.D., Payne S.A., Krupke W.F. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 885 (1996).
- Tsai T.-W., Birnbaum M. *J. Appl. Phys.*, **87**, 25 (2000).
- Podlipensky A.V., Shcherbitsky V.G., Kuleshov N.V., Mikhailov V.P., Levchenko V.I., Yakimovich V.N. *Opt. Lett.*, **24**, 960 (1999).
- Burshtein Z., Shimony Y., Feldman R., Krupkin V., Glushko A., Galun E. *Opt. Mater.*, **15**, 285 (2001).
- Mierczyk Z., Majchrowski A., Kityk I.V., Gruhn W. *Opt. Laser Technol.*, **35**, 169 (2003).
- 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).
- Маненков А.А., Прохоров А.М. *УФН*, **148** (1), 179 (1986).
- Levchenko V.I., Yakimovich V.N., Postnova L.I., Konstantinov V.I., Mikhailov V.P., Kuleshov N.V. *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 980 (1999).
- Avizonis P.V., Grotbeck R.L. *J. Appl. Phys.*, **37**, 687 (1966).
- Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. *Акустические кристаллы. Справочник* (М.: Наука, 1982).