

## Люминесценция кристаллов $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ в халькогенидных волоконных световодах в среднем ИК диапазоне

Р.А.Миронов, Э.В.Караксина, А.О.Забейайлов,  
Р.М.Шапошников, М.Ф.Чурбанов, Е.М.Дианов

*Впервые изготовлены волоконные световоды из халькогенидного стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , содержащего легированные хромом кристаллы  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$ . Исследованы спектры оптических потерь и люминесценции полученных световодов в средней ИК области спектра. Оптические потери в световодах составили 2–4 дБ/м в спектральном диапазоне 2–3 мкм. Обнаружена широкая полоса люминесценция в области 1.8–3 мкм с максимумом в районе 1.9 мкм, соответствующая внутривалентным переходам  ${}^5\text{E} - {}^5\text{T}_2$  ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в матрице  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ .*

**Ключевые слова:**  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , инфракрасные лазеры, активные среды для ИК диапазона, халькогенидные световоды.

Использование легированных хромом ( $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ ) полупроводниковых соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  в качестве активной среды для лазеров среднего ИК диапазона было предложено более десяти лет назад [1]. С тех пор это направление активно развивается, и к настоящему времени на кристаллах  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  уже получена лазерная генерация в спектральном диапазоне 1.9–3.6 мкм. При использовании кристалла  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  достигнута эффективность генерации более 60 % в непрерывном режиме и получены импульсы длительностью 80 фс в режиме синхронизации мод [2]. Дальнейшее развитие исследований в области создания сред для среднего ИК диапазона на основе  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  может быть связано с применением волоконной технологии. К основным ее достоинствам следует отнести высокую стабильность резонатора волоконного лазера, возможность реализации эффективного охлаждения и обеспечения эффективной накачки, высокое качество выходного пучка.

К настоящему времени разработаны методы, позволяющие получать нанокристаллы соединений  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , равномерно распределенные по объему стекла, и контролировать их размеры, варьируя условия синтеза [3]. Изготовление оптически активных волоконных световодов с нанокристаллами  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , легированными хромом, дает возможность создать полностью волоконный источник лазерного излучения для спектрального диапазона 2–3 мкм, используя для накачки излучение существующих волоконных лазеров в диапазоне длин волн 1.6–1.9 мкм. Это позволит в полной мере использовать успехи, достигнутые на кристаллах  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ , в волоконных лазерах. В настоящей работе впервые исследуется возможность изготовления волоконных световодов на основе стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , содержащего кристаллическую фазу  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ . Одним из основных требований при

создании волоконного световода с кристаллическими включениями, обладающего низким уровнем оптических потерь, является малость размеров частиц кристаллической фазы по сравнению с длиной волны излучения.

Подходящей матрицей для получения волоконных световодов с кристаллами  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  являются стекла системы As–S. Из них изготовлены волоконные световоды с низким уровнем оптических потерь в средней ИК области [4]. Показатели преломления халькогенидов цинка и сульфидно-мышьяковых стекол близки, что снижает потери на рассеяние в волоконном световоде.

Стекло состава  $\text{As}_2\text{S}_3$  было выбрано как наиболее устойчивое к кристаллизации среди халькогенидных стекол [4]. Исходные полупроводниковые материалы  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$ , легированные хромом на уровне 1 мас. %, были получены методом твердофазного синтеза  $\text{ZnS}(\text{ZnSe})$  с  $\text{CrSe}$  в вакуумированных ( $10^{-4}$  Тор) кварцевых ампулах при температуре 1000 °С в течение 144 ч.

Процесс получения стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  с кристаллами  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  и  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  состоял из трех стадий: дистилляционной очистки исходного стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  от нерастворенных примесных частиц, растворения полупроводниковой фазы в расплаве стекла и отжига для снятия внутренних напряжений в стекле и эффективной диффузии растворенной полупроводниковой фазы. Растворение  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}(\text{ZnSe})$  проводилось при температуре 600–750 °С в течение 1–5 ч в качающейся печи. Температурный и временной интервалы стадии отжига составляли соответственно 200–280 °С и 12–65 ч. Содержание полупроводниковой фазы в стекле варьировалось в интервале 0.1–4 мас. %.

Из полученных объемных образцов методом одинарного тигля были изготовлены световоды  $\text{As}_2\text{S}_3$  диаметром 170–300 мкм и длиной 2–20 м, содержащие полупроводниковые фазы  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  и  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ . Для возбуждения люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  использовался одномодовый непрерывный волоконный Er–Yb-лазер, излучающий на длине волны 1602 нм. Возбуждение люминесценции производилось с одного конца световода, а регистрация излучения – с другого. Спектры люминесценции измерялись монохроматором, фотovoltaическим приемником InAs и синхронным детектором. Спектры

Р.А.Миронов, А.О.Забейайлов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: manago@fo.gpi.ru

Э.В.Караксина, Р.М.Шапошников, М.Ф.Чурбанов. Институт химии высококичистых веществ РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49; e-mail: karaksina@ihps.nnov.ru

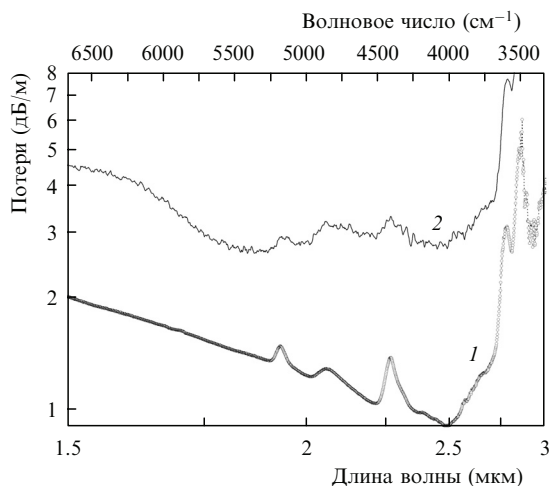


Рис.1. Спектры оптических потерь в световоде, изготовленном из опорного стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  (1), и в световоде из стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$ , содержащего 0.1 мас. % полупроводниковой фазы  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  (2).

оптических потерь волоконных световодов были зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра IFS-113V (Bruker).

Потери в исследованных волоконных световодах с  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  составили 2–4 дБ/м в диапазоне длин волн 1.5–2.7 мкм, что примерно в три раза выше потерь в световоде из опорного стекла без добавления полупроводника (рис.1). Спектры пропускания измерялись на отрезках световода длиной  $\sim 1$  м, поэтому полоса поглощения хрома маскировалась фоном потерь на рассеяние. Пики поглощения на длинах волн 1.9 и 2.25 мкм соответствуют примесным полосам поглощения в матрице стекла (см. [4]).

Спектры люминесценции волоконных световодов на основе стекол составов  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ , а также спектр легированного хромом объемного кристалла  $\text{ZnSe}$  [5], приведенный для сравнения,

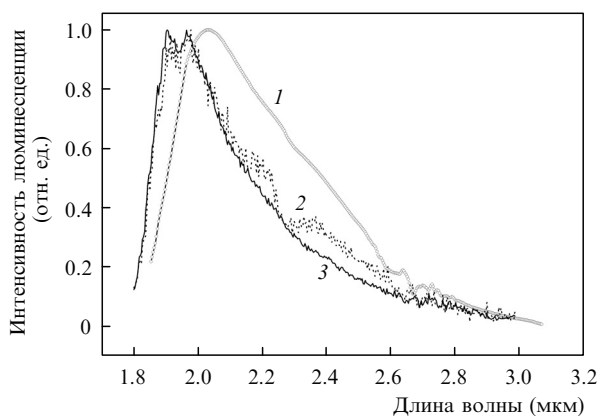


Рис.2. Спектры люминесценции волоконных световодов составов  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  (1) и  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  (2), а также спектр объемного образца  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  (3).

представлены на рис.2. В исследованных волоконных световодах наблюдается широкая полоса люминесценции в диапазоне длин волн 1.8–3 мкм с максимумом в области 1.9 мкм. Эта полоса соответствует внутрицентровым переходам ионов  $\text{Cr}^{2+} \ ^5\text{E} - ^5\text{T}_2$  в матрице  $\text{ZnS}$ . Согласно [1] положение максимума полосы люминесценции  $\text{Cr}^{2+}$  в матрице  $\text{ZnS}$  сдвинуто относительно того же пика в матрице  $\text{ZnSe}$  примерно на 100 нм в коротковолновую область. В то же время формы спектров люминесценции в световодах состава  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  различаются слабо, а их максимумы совпадают. Возможно, это является результатом реакций, ведущих к замещению селена в  $\text{ZnSe}$  серой в соответствующей подрешетке кристалла. Природа этого явления требует дальнейших исследований.

Для регистрации полосы поглощения хрома использовался световод длиной  $\sim 20$  м. Согласно оценке концентрация  $\text{Cr}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении в световоде из неотожженного стекла  $\text{As}_2\text{S}_3$  с добавлением  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  (0.1 мас.%) составила  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Оценка проводилась по спектрам оптических потерь согласно методу [6] по формуле  $\alpha_p = 0.144 \times 10^{-17} n_{\text{Cr}^{2+}}$ , где  $\alpha_p$  – пиковое значение коэффициента поглощения перехода  $^5\text{T}_2 - ^5\text{E}$  иона  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{ZnSe}$  с центром около 1.8 мкм. В соответствии с [1] пик поглощения  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{ZnS}$  смещен относительно пика для  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  на 80 нм в сторону меньших длин волн, поэтому использовалось пиковое значение  $\alpha_p$  на длине волны 1.7 мкм. Предположив, что весь  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  перешел в кристаллическую фазу, а вклад в поглощение на переходе  $^5\text{T}_2 - ^5\text{E}$  дает только  $\text{Cr}^{2+}$  в окружении  $\text{ZnS}$ , получим, что концентрация  $\text{Cr}^{2+}$  в  $\text{ZnS}$  находится на уровне  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ; это значение близко к оптимальному для люминесценции в объемных образцах [6].

Таким образом, нами впервые получена люминесценция в диапазоне длин волн 1.8–3 мкм в световодах на основе стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$ , содержащих легированные хромом кристаллы  $\text{ZnS}$  и  $\text{ZnSe}$ . Формы спектров люминесценции в волоконных световодах составов  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  и  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$  при одних и тех же условиях синтеза различаются слабо. Потери в волоконных световодах равны 2–4 дБ/м. Достигнутые результаты показывают потенциальную возможность получения материала на основе халькогенидного стекла с кристаллическими включениями  $\text{Cr}^{2+}:\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ , пригодного для использования в качестве активной среды в волоконной оптике.

Авторы выражают благодарность В.В.Колташеву и Е.Б.Крюковой за проведение измерений спектров пропускания световодов, а также В.Г.Плотниченко за ценные обсуждения.

1. Deloach L.D. et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32** (6), 885 (1996).
2. Mirov S. et al. *Laser & Photon. Rev.*, **4** (1), 21 (2010).
3. Ekimov A. *J. Lumin.*, **70**, 1 (1996).
4. Snopatin G.E. et al. *Inorganic Mater.*, **45** (13), 1439 (2009).
5. Козловский В.И. и др. *Квантовая электроника*, **33** (5), 408 (2003).
6. Burger A. et al. *J. Crystal Growth*, **225** (2–4), 249 (2001).