

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Нелинейное пропускание поликристалла $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$, легированного диффузионным методом, на длине волны 2940 нм при низкой и комнатной температурах

Н.Н.Ильичев, Г.А.Буфетова, Э.С.Гулямова, П.П.Пашинин, А.В.Сидорин, В.И.Полянский, В.П.Калинушкин, Е.М.Гаврищук, В.Б.Иконников, Д.В.Савин

Измерено пропускание поликристаллического образца $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ при низкой и комнатной температурах во время действия импульса излучения лазера на $\text{YAG}:\text{Er}^{3+}$ с длиной волны 2940 нм. Обнаружено, что в сильном поле (плотность энергии 1.3 Дж/см², длительность импульса лазерного излучения 320 нс, пиковая интенсивность 4.1 МВт/см²) образец просветляется практически полностью как при низкой, так и при комнатной температуре. Измерена зависимость пропускания от температуры в диапазоне 105–273 К в слабом и сильном полях.

Ключевые слова: $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$, нелинейное пропускание, низкая температура.

1. Введение

В настоящее время имеется потребность в мощных твердотельных лазерах, генерирующих в диапазоне длин волн 4000–5000 нм. Одним из активных материалов, который позволяет создать лазеры с длиной волны излучения в этом диапазоне, является кристалл ZnSe , легированный Fe^{2+} [1].

Нелинейное пропускание этого материала в зависимости от плотности энергии мощного импульсного излучения было измерено в работах [2–7], в которых зафиксировано увеличение пропускания при увеличении плотности энергии излучения. В работах [2–5, 7] измерения проводились при комнатной температуре, а в работе [6] – при температурах выше комнатной (до 220 °С). Поскольку время затухания люминесценции с верхнего уровня Fe^{2+} в кристалле ZnSe сильно зависит от температуры (105 мкс при 120 К [1] и 355 нс при 300 К [8]), представляет интерес измерение нелинейного пропускания кристалла $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ при пониженных температурах. Настоящая работа посвящена измерению нелинейного пропускания CVD-кристалла ZnSe , легированного Fe^{2+} , при низкой температуре. Ранее такие измерения не проводились. Представлены также результаты измерения нелинейного пропускания этого кристалла при комнатной температуре.

Н.Н.Ильичев, Г.А.Буфетова, Э.С.Гулямова, П.П.Пашинин, А.В.Сидорин, В.П.Калинушкин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: ilichev@kapella.gpi.ru

В.И.Полянский. Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Е.М.Гаврищук, В.Б.Иконников, Д.В.Савин. Институт химии высококичестных веществ им. Г.Г.Десятых РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Поступила в редакцию 17 января 2017 г.

2. Описание установки для измерения нелинейного пропускания

На рис.1 приведена оптическая схема установки для измерения пропускания. С помощью подложки 1 часть излучения лазера на основе кристалла $\text{YAG}:\text{Er}^{3+}$ отводилась на фотоприемник PD29 2, который измерял падающее на образец излучение. Телескоп, состоящий из линз 3 и 4 из CaF_2 с фокусными расстояниями $f = 300$ и 100 мм соответственно, формировал в области образца $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$ 7 пучок с перетяжкой необходимого диаметра. Для ослабления излучения использовался фильтр 5; образец помещался в криостат 6, окна которого были изготовлены из CaF_2 . Сфокусированный лазерный пучок падал на образец 7 под углом 27°, образец находился в фокальной плоскости линзы 8 из CaF_2 ($f = 150$ мм). Ослабляющий фильтр HC9 9 (пропускание 1/200) при измерениях в сильном поле стоял как указано на рис.1, а при измерениях в слабом поле переносился в положение фильтра 5 перед криостатом 6. За фильтром 9 находилась линза 10 из CaF_2 ($f = 150$ мм). В фокальной плоскости линзы 10 устанавливался рассеиватель излучения, изготовленный из 14 матированных пластинок кристалла ГГГ толщиной 450 мкм и диаметром 5 мм каждая; пластины были расположены подряд в полированной изнутри медной трубе. Фотоприемник PD29 11 измерял прошедшее через образец излучение. Линзы из BaF_2 12, 14 ($f = 100$ мм) формировали

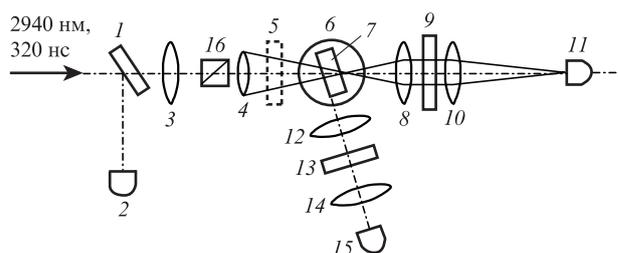


Рис.1. Оптическая схема установки для измерения пропускания образцов.

изображение области облучения на фотоприемнике PD47 15, который служил для контроля излучения люминесценции или генерации с длиной волны в области 4–5 мкм. Для блокировки лазерного излучения использовался фильтр 13 с низким пропусканием на длине волны 2940 нм и высоким пропусканием на длинах волн в диапазоне 3500–5000 нм. Излучение, падающее на образец, было линейно поляризовано с помощью призмы Глана 16, вектор электрического поля лежал в плоскости падения излучения на образец.

Излучение импульсного лазера на YAG:Er³⁺ с активной модуляцией добротности имело близкое к TEM₀₀-моду поперечное распределение, длина волны излучения была 2940 нм, длительность импульса излучения около 320 нс, площадь гауссова пучка на входе в образец равнялась $1.17 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ (радиус пучка 0.027 см), энергия излучения составляла 2.0–2.2 мДж. Пиковая (в максимуме поперечного распределения) плотность энергии внутри образца достигала 1.33 Дж/см², а пиковая интенсивность – 4.1 МВт/см². Поскольку угол падения излучения на образец был 27°, в расчетах учитывалось различие поперечных площадей излучения на входе в образец и внутри него.

Приведенные ниже результаты измерения пропускания при высокой мощности излучения обозначены как измерения в сильном поле и отмечены буквой s. Измерения пропускания с ослабленным излучением (фильтр 9 переносился в положение фильтра 5) обозначены как измерения в слабом поле и отмечены буквой w.

Для регистрации электрических сигналов использовался осциллограф Tektronix DPO 7254 с полосой пропускания 2.5 ГГц. Входное сопротивление осциллографа было 50 Ом.

Исследовалось пропускание поликристаллического образца ZnSe:Fe²⁺ размерами 20 × 20 × 3 мм, полученного по следующей методике. Первоначально на полированную поверхность образца ZnSe, изготовленного методом CVD, в проточном реакторе при температуре 610–620 °С в потоке Ag осаждали пленку железа по реакции между парами хлорида железа и цинка ($\text{FeCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} + \text{ZnCl}_2$). Затем образец подвергался высокотемпературному (1000 °С) отжигу в вакуумированной кварцевой ампуле в атмосфере цинка в течение 72 ч. Оптическое пропускание образца после химико-механической полировки поверхности на длине волны 2940 нм составляло ~30% с учетом френелевского отражения. Толщина легированного слоя, рассчитанная по известному коэффициенту диффузии Fe²⁺ в ZnSe ($D = 7.95 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при 1000 °С [9], с учетом его увеличения при отжиге в парах цинка примерно в два раза [10]), не превышала 600 мкм. Эффективная концентрация ионов железа, определенная из спектра поглощения с учетом толщины образца, составляла $\sim 1.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Содержание других контролируемых примесей в образце, измеренное методом ICP-AS, не превышало 10⁻⁴ мас. %.

Образец помещался в оптический криостат. Для того чтобы интерференция отраженного от оптических граней кристалла излучения не сказывалась на результатах измерения, угол падения на образец был выбран в районе 27°. Контроль наличия или отсутствия возможной генерации или суперлюминесценции образца под действием мощного излучения на оси, являющейся продолжением входной оптической грани кристалла, осуществлялся системой из линз 12 и 14, которая строила изображение торца образца на входном окне фотоприемника PD47 (см. рис.1).

3. Процедура измерения и обработки сигналов

Измерение коэффициента пропускания проводилось следующим образом. Регистрировались сигналы u_1 и u_2 с фотоприемников 2 и 11 соответственно. Из этих сигналов вычитались их постоянные составляющие u_{01} и u_{02} , в результате чего получались сигналы $U_1 = u_1 - u_{01}$ и $U_2 = u_2 - u_{02}$. Далее проводилось преобразование Фурье этих сигналов, убирающее все высокочастотные составляющие с частотой выше частоты межмодовых биений. Затем проводилось обратное преобразование Фурье. В результате получались сигналы U_{f1} и U_{f2} . В отсутствие образца максимумы сигналов U_{f1} и U_{f2} совмещались за счет программного выбора задержки между сигналами. При обработке результатов измерений эта задержка не менялась. В каждый момент времени сигналы делились друг на друга: $r = U_{f2}/U_{f1}$, и это отношение определялось при наличии образца (r_1) и без него (r_0). Тогда пропускание находилось как $T = r_1/r_0$.

4. Результаты измерений нелинейного пропускания

На рис.2 приведены зависимости от времени линии 100%-ного пропускания в отсутствие образца для слабого (пиковая интенсивность 0.015 МВт/см²) и сильного полей (пиковая интенсивность 2.0 МВт/см²). Видно, что в течение всего импульса эти кривые отклоняются от 100% не более чем на 1%. Здесь же приведены измеренные фотодиодами 2 и 11 и нормированные на максимум интенсивности сигналы входного (I_{in}) и выходного (I_{out}) излучения, которые практически сливаются.

На рис.3 показаны временные зависимости пропускания CVD-образца ZnSe:Fe²⁺ при комнатной температуре (295 К) в сильном и слабом полях. Плотности энергии на входе в сильном поле составляли 1.3 и 0.4 Дж/см²; последнее значение получено за счет ослабления излучения фильтром BC7 (пропускание фильтра 30%), который устанавливался перед линзой 3 (см. рис.1). Эти значения плотности энергии на входе в образец были выбраны как для получения дополнительной информации, так и для контроля точности эксперимента. Следует отметить, что в образце под действием мощного излучения формируется тепловая линза. Для того чтобы она не влияла на сигнал с

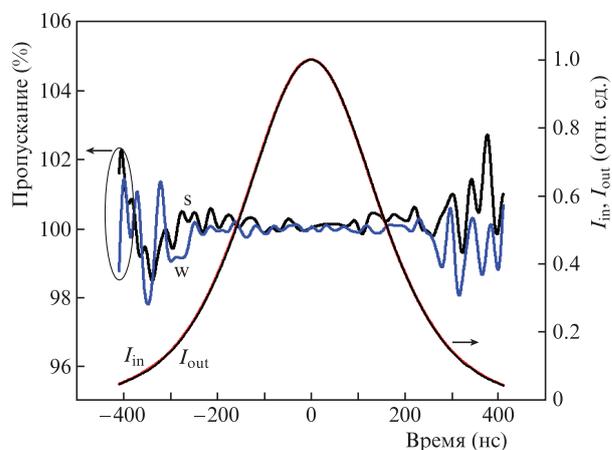


Рис.2. Временная зависимость пропускания установки без образца (линия 100%-ного пропускания) для сильного (s) и слабого (w) полей, а также нормированные на максимум интенсивности излучения сигналы на входе (I_{in}) и выходе (I_{out}).

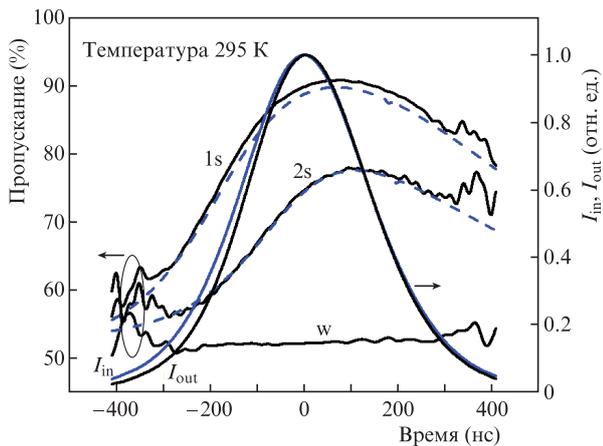


Рис.3. Зависимости пропускания образца от времени при комнатной температуре в сильном (s) и слабом (w) полях при плотностях энергии на входе 1.3 (1s) и 0.4 Дж/см² (2s), а также нормированные на максимум интенсивности излучения сигналы на входе (I_{in}) и выходе (I_{out}). Штриховые кривые – расчетные зависимости пропускания от времени при указанных выше плотностях энергии на входе.

фотодиода 11, изображение области облучения в образце строилось на входной плоскости рассеивателя, установленного перед приемной площадкой фотодиода. Наличие рассеивателя гарантировало, что небольшие смещения пятна излучения на входной плоскости рассеивателя, которые могли происходить при изменении положения фильтра 9, не сказывались на величине сигнала. На рис.3 представлены также нормированные на максимум интенсивности излучения на входе и выходе из образца, которые заметно различаются. Здесь же приведены расчетные кривые пропускания образца при указанных плотностях энергии на входе. Характерной особенностью пропускания в сильном поле является наличие максимума на кривой пропускания. Это обусловлено тем, что время жизни верхнего уровня Fe²⁺ в ZnSe при комнатной температуре (340 нс [8]) сравнимо с длительностью импульса излучения (320 нс).

На рис.4 представлены зависимости пропускания образца от времени при температуре 105 К в сильном и слабом полях при плотностях энергии на входе 1.3 и 0.4 Дж/см², а также нормированные на максимум интенсивности излучения сигналы на входе и выходе образца и расчетные кривые пропускания при указанных выше плотностях энергии на входе. Характерной особенностью пропускания в сильном поле при низкой температуре является монотонный рост кривых пропускания во время действия импульса излучения. Это связано с тем, что время жизни верхнего уровня Fe²⁺ в ZnSe при температуре 105 К составляет около 100 мкс [1], т. е. значительно больше длительности импульса излучения.

При измерениях пропускания при температурах 295 и 105 К отсутствие генерации вдоль оптической грани образца контролировалось с помощью фотоприемника 15 (см. рис.1).

Представляет интерес обсудить поведение средней по длине кристалла населенности нижнего уровня иона Fe²⁺ во время действия мощного излучения. Эта величина пропорциональна $\ln(T/T_0)$, где T – пропускание образца, а T_0 – пропускание в слабом поле. Зависимости пропускания, представленные на рис.3 и 4, были обработаны, и была

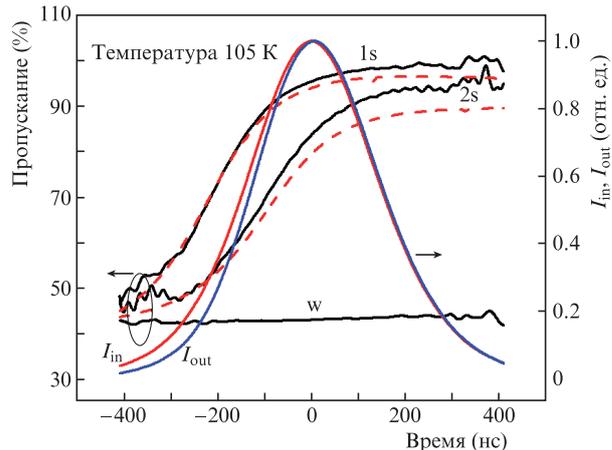


Рис.4. Зависимости пропускания образца от времени при температуре 105 К в сильном (s) и слабом (w) полях при плотностях энергии на входе 1.3 (1s) и 0.4 Дж/см² (2s), а также нормированные на максимум интенсивности излучения сигналы на входе (I_{in}) и выходе (I_{out}). Штриховые кривые – расчетные зависимости пропускания от времени при указанных выше плотностях энергии на входе.

построена зависимость $\ln(T/T_0)$ от плотности энергии на входе в образец,

$$E = \int_{-\infty}^{\tau} I_{in}(x) dx$$

(где τ – время), при $T_0 = 43\%$ (105 К) и 53% (295 К). Эта зависимость представлена на рис.5, там же приведены и расчетные кривые при указанных выше плотностях энергии импульса излучения на входе в образец.

Зависимости пропускания образца от температуры в сильном и слабом полях при нагреве образца от 105 до 273 К показаны на рис.6. Пропускание измерялось по отношению амплитуд импульсов прошедшего через образец и падающего на него излучения, нормированному на такое отношение в отсутствие образца. Видно, что пропускание в сильном поле (среднее значение 97%) практически не зависит от температуры, тогда как в слабом поле оно монотонно увеличивается.

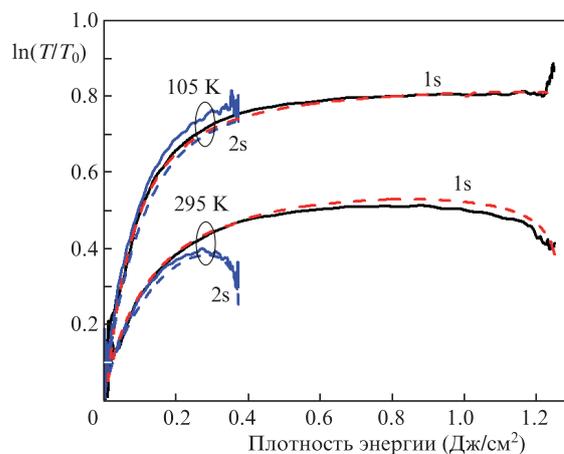


Рис.5. Зависимости $\ln(T/T_0)$ от плотности энергии на входе в образец при комнатной температуре и температуре 105 К при плотностях энергии на входе 1.3 (1s) и 0.4 Дж/см² (2s), а также расчетные зависимости при указанных выше плотностях энергии на входе (штриховые кривые).

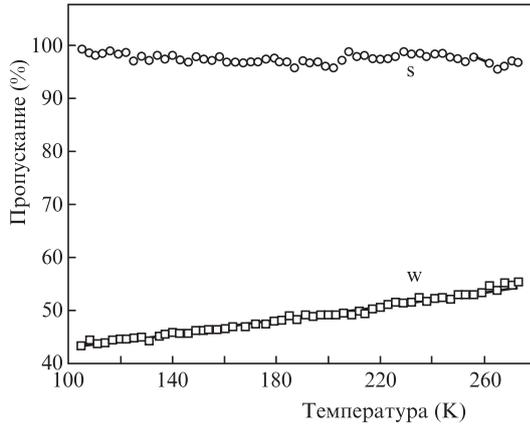


Рис.6. Зависимости пропускания образца от температуры в сильном и слабом полях при плотностях энергии на входе 1.3 Дж/см^2 (s) и 6 мДж/см^2 (w).

Экспериментальные данные по пропусканию образца в координатах « $\ln(1/T)$ – температура» хорошо описываются линейной функцией температуры. Такое изменение пропускания связано с уменьшением сечения поглощения при увеличении температуры. Обработка экспериментальных данных показывает, что сечение поглощения на длине волны 2940 нм с повышением температуры уменьшается по закону $\sigma(t) = \sigma(t_0)[\gamma(t_0 - t) + 1]$, где $\gamma = 2.3 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, $t_0 = 295 \text{ К}$, t – температура в кельвинах.

5. Обсуждение результатов

Интенсивность излучения I в образце и населенность n_1 нижнего уровня Fe^{2+} в ZnSe описываются хорошо известными уравнениями для распространения импульса излучения в трехуровневой среде с насыщением поглощения (см., напр., [11, 12]). В этой схеме излучение резонансно поглощается центром на некотором переходе, а затем возбуждение безызлучательно (за времена порядка пикосекунд и меньше) переходит на лежащий ниже уровень, время жизни которого в нашем случае находится в районе нескольких сотен наносекунд при комнатной температуре и несколько десятков микросекунд при температуре жидкого азота (считается, что возбужденный центр с мощным излучением не взаимодействует):

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma n_1 I, \quad (1a)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = -\sigma n_1 I + \frac{n_0 - n_1}{\tau_{\text{ex}}}, \quad (1б)$$

где n_0 – концентрация ионов Fe^{2+} в определенном месте кристалла; σ – сечение поглощения на длине волны излучения; τ_{ex} – время жизни верхнего уровня. Принято, что излучение взаимодействует только с невозбужденными центрами, считается также, что длительность импульса излучения много больше времени прохождения светом образца. Пропускание в слабом поле T_0 связано с концентрацией ионов n_0 соотношением

$$\ln T_0 = -\int_0^L \sigma n_0 dz,$$

а пропускание в сильном поле – соотношением

$$\ln T = -\int_0^L \sigma n_1 dz.$$

Тогда изменение населенности нижнего уровня во время действия импульса излучения

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_0^L \sigma (n_0 - n_1) dz. \quad (2)$$

Из (1a), (1б) и (2) получаем уравнение для зависимости пропускания от времени

$$\frac{d}{dt} \ln T = \sigma I_{\text{in}} (1 - T) - \frac{1}{\tau_{\text{ex}}} \ln \frac{T}{T_0}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) использовались для расчета зависимости пропускания от времени. При расчете также было принято, что поперечное распределение излучения на входе в образец гауссово: $I_{\text{in}} \propto \exp[-2(r/w)^2]$, где r – радиус, а $w = 0.029 \text{ см}$ ($S = 1.28 \times 10^{-3} \text{ см}^2$). Было принято, что зависимость интенсивности излучения на входе в образец от времени имела вид $I_{\text{in}} \propto [\cosh(\tau/\tau_1)]^{-1}$, где $\tau_1 = 122 \text{ нс}$, что соответствует полной длительности импульса на половине высоты 320 нс . Для каждого момента времени определялась интенсивность на входе в образец в зависимости от поперечной координаты, которая отсчитывалась от центра поперечного распределения излучения. С помощью уравнения (3) находилась интенсивность на выходе из образца в тот же момент времени. Пропускание определялось как отношение мощности излучения на выходе из образца к мощности на входе в образец. Мощность находилась суммированием интенсивностей по поперечному сечению образца, умноженных на площадь элемента. Такое определение пропускания соответствует условиям эксперимента, когда сигнал с фотоприемника пропорционален мощности излучения.

Было принято, что сечение поглощения образца на длине волны 2940 нм при комнатной температуре $\sigma = 10^{-18} \text{ см}^2$ [1]. При низкой температуре сечение рассчитывалось по измеренным значениям пропускания в слабом поле при комнатной и низкой температурах: $\sigma = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-18} \text{ см}^2$ при температуре 105 К на длине волны 2940 нм . При расчете принято также, что время жизни при комнатной температуре равно 390 нс , а при низкой температуре – 100 мкс .

Результаты расчета представлены на рис.3–5 штриховыми линиями. Видно, что расчетные кривые хорошо описывают экспериментальные данные как в координатах «пропускание–время», так и в координатах « $\ln(T/T_0)$ –плотность энергии на входе в образец».

Отметим также, что в расчетах не вводилось ни поглощение из возбужденного состояния, ни нерезонансное поглощение. Наличие максимума на кривых пропускания при комнатной температуре (см. рис.3 и 5) объясняется тем, что длительность импульса излучения сравнима со временем жизни верхнего уровня Fe^{2+} .

6. Заключение

1. Измерено пропускание образца $\text{ZnSe}:\text{Fe}^{2+}$, полученного методом CVD, для мощного излучения с длиной

волны 2940 нм во время действия импульса излучения при комнатной температуре. Обнаружено, что зависимость пропускания от времени имеет максимум.

2. Измерено пропускание образца того же кристалла для мощного излучения с длиной волны 2940 нм во время действия импульса излучения при температуре 105 К. Обнаружено, что зависимость пропускания от времени не имеет максимума, пропускание во время действия импульса излучения монотонно увеличивается.

3. Расчетные кривые пропускания, полученные в модели трехуровневой среды с насыщением поглощения, хорошо описывают экспериментальные данные как при комнатной, так и при низкой температурах. При расчете учитывалось поперечное распределение излучения.

4. Максимальное пропускание образца кристалла ZnSe:Fe²⁺ для мощного излучения и при комнатной, и при низкой температуре близко к 100%, что указывает на отсутствие нерезонансного поглощения в образце.

5. Измерено пропускание образца в зависимости от температуры в диапазоне 105–273 К. Пропускание в сильном поле близко к 100% и практически не зависит от температуры; пропускание в слабом поле линейно увеличивается с температурой, что связано с уменьшением сечения поглощения на длине волны 2940 нм с увеличением

температуры t по закону $\sigma(t) = \sigma(t_0)[\gamma(t_0 - t) + 1]$ при $\gamma = 2.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $t_0 = 295 \text{ K}$.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты №№ 16-02-00807а, 15-52-45024 ИНД-а, 15-59-31817 РТ-оми).

1. Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., et al. *Opt. Lett.*, **24** (23), 1720 (1999).
2. Кисель В.Э., Щербицкий В.Г. и др. *ЖПТС*, **72** (6), 747 (2005).
3. Il'ichev N.N., Shapkin P.V., et al. *Laser Phys.*, **17** (2), 130 (2007).
4. Cankaya H., Demirbas U., Erdamar A.K., Sennaroglu A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **25** (5), 794 (2008).
5. Gallian A., Martinez A., Marine P., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6451**, 64510L-1 (2007).
6. Ильичев Н.Н., Пашинин П.П., Гулямова Э.С. и др. *Квантовая электроника*, **44** (3), 213 (2014).
7. Буфетова Г.А., Гулямова Э.С., Ильичев Н.Н. и др. *Квантовая электроника*, **45** (6), 521 (2015).
8. Акимов В.И., Воронов А.А., Козловский В.И. и др. *Квантовая электроника*, **36** (4), 299 (2006).
9. Demirbas U., Sennaroglu A., Somer M. *Opt. Mater.*, **28** (3), 231 (2006).
10. Gafarov O., Martinez A., Fedorov V., Mirov S. *Opt. Mater. Express*, **7** (1), 25 (2017).
11. Il'ichev N.N. *Principles of solid-state lasers. Handbook of Solid-State Lasers: Materials, Systems And Applications*. Ed. by B.Denker, E. Shklovsky (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2013, No. 35, pp. 171–192).
12. Koechner W. *Solid State Laser Engineering* (New York: Springer Science + Media Inc., 2006).