

УДК 535.33

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРА НА ЛЕГИРОВАННОМ ИОНАМИ Cr^{2+} ПОЛИКРИСТАЛЛЕ ZnS , ПОЛУЧЕННОМ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

А. С. Егоров^{1,2*}, *А. П. Савикин*¹, *О. Н. Еремейкин*^{1,2,3}, *В. Б. Иконников*^{1,3},
Е. М. Гаврищук^{1,3}, *Д. В. Савин*^{1,3}

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского;

² ООО «Интеллектуальные системы НН»;

³ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, Россия

Исследованы характеристики генерации излучения лазера на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ при импульсно-периодической накачке $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ -лазером, а также поляризационные свойства этого излучения. Образец $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ был получен химическим газофазным осаждением сульфида цинка, легированного ионами хрома в процессе высокотемпературной изостатической обработки. Была достигнута полная эффективность преобразования мощности накачки в мощность генерации на уровне 33 %, что соответствует дифференциальному коэффициенту полезного действия лазера по поглощённой мощности около 55 %.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для получения лазерного излучения в диапазоне длин волн $2\div 3$ мкм активно используются кристаллы халькогенидов, легированных ионами Cr^{2+} , такие, как $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ [1–8]. Наилучшие результаты по эффективности генерации достигнуты в лазерах на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ [3, 4]. Достаточно большое число работ посвящено исследованиям характеристик генерации излучения лазерами на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, работающих как в свободном режиме генерации (в том числе с диодной накачкой) [4–7], так и в режиме синхронизации мод (т. е. генерации фемтосекундных импульсов) [8].

Кристаллы сульфида цинка могут обладать как кубической, так и гексагональной симметрией, что определяет анизотропию их теплофизических и оптических свойств, причём структура этих кристаллов существенно зависит от условий синтеза. Сравнение термооптических характеристик кристаллов ZnS как с кубической, так и с гексагональной симметрией с соответствующими характеристиками кристаллов ZnSe позволяет сделать вывод о меньшем вкладе матрицы (т. е. невозмущённой решётки) ZnS в фокусное расстояние тепловой линзы, наводимой излучением накачки, по сравнению с кристаллом ZnSe [6, 9]. Матрица ZnS обладает также более высокой механической прочностью и лучевой стойкостью [10]. Однако реализовать потенциальные возможности матрицы ZnS в полной мере не удаётся.

Вероятной причиной, по которой в настоящее время не достигнуты предельные характеристики лазеров на кристаллах $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, является тот факт, что получение высокопрозрачных активных сред из таких кристаллов является технологически более сложной задачей по сравнению с кристаллами $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Обычно [11] поликристаллический сульфид цинка получают методом химических транспортных реакций с использованием молекулярного йода в качестве транспортирующего агента. Недостатком этого метода является достаточно высокое (до 0,3 %) содержание в получаемых кристаллах примесей, в особенности транспортирующего агента [12]. Применение метода химического

* aegorovnn@yandex.ru

газофазного осаждения (chemical vapor deposition method, CVD-метод) с послеростовой высокотемпературной газостатической обработкой для кристаллов сульфида цинка позволяет получать материал с содержанием примесей на уровне 10^{-7} и наиболее высокими оптическими характеристиками [13, 14]. Это делает весьма актуальными исследования возможности использования этого материала, легированного хромом, в качестве лазерной среды.

В данной работе сообщается о результатах исследований характеристик генерации излучения лазерами на поликристаллическом образце сульфида цинка, легированном ионами Cr^{2+} , в условиях баротермического воздействия, а также поляризационных свойств этого излучения.

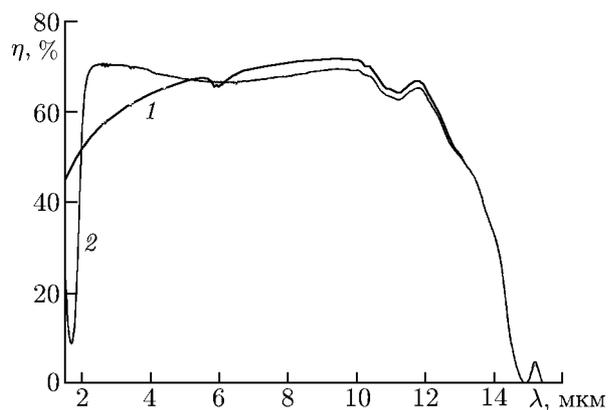


Рис. 1. Спектры пропускания образцов в диапазоне длин волн $\lambda = 1,4 \div 16$ мкм: кривая 1 — образец ZnS-CVD, кривая 2 — образец $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы сульфида цинка со средним размером зерна $6 \div 12$ мкм были выращены методом химического газофазного осаждения продуктов реакции паров цинка с сероводородом согласно методике, описанной в работе [15]. Полученные таким образом образцы сульфида цинка будем обозначать CVD-ZnS. Из пластин CVD-ZnS вырезались образцы в форме параллелепипедов с размером $15 \times 10 \times 4$ мм, на две предварительно полированные грани которых путём электронно-лучевого испарения наносилась плёнка металлического хрома с толщиной около 1 мкм. Далее образцы подвергались высокотемпературной газостатической обработке, а именно горячему изостатическому прессованию (ГИП), в течение 30 часов в атмосфере аргона при давлении около 100 МПа и температуре 1200°C . В результате этой обработки существенно возросла оптическая прозрачность η образцов (рис. 1). По данным инфракрасной спектроскопии (кривая 2 на рис. 1) средняя концентрация ионов хрома составила $n_{\text{Cr}} \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Размер зерна после отжига достигал нескольких миллиметров, что позволяло использовать для лазерного излучения отдельные кристаллиты.

При помещении синтезированного образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ между скрещёнными линейными поляризаторами было выявлено, что отдельные кристаллиты обладают практически однородной во всей области естественной анизотропией, обусловленной гексагональной симметрией решётки. При этом была определена плоскость главного сечения кристалла (т. е. плоскость, проходящая через оптическую ось кристалла и направление распространения излучения). Из образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ был выделен отдельный кристаллит с размером $4 \times 4 \times 3$ мм, который был использован в качестве активной среды. Активный элемент представлял собой пластину $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ с толщиной 3 мм с плоскопараллельными гранями, не имеющими просветляющих покрытий. Пластина зажималась в медный радиатор через индиевую прокладку. Входная и выходная грани пластины ориентировались как перпендикулярно оптической оси резонатора, так и под углом около 10° . Реализовывалась продольная схема накачки. Накачка рабочей среды осуществлялась на длине волны $\lambda_{\text{pump}} = 1908$ нм излучением Tm:YLF-лазера (т. е. лазера на образце YLiF_4 , легированном ионами Tm), работающего в импульсно-периодическом режиме. Длительность импульсов генерации лазера накачки составляла $\Delta t_{\text{pump}} \approx 100$ нс при частоте следования $f_{\text{rep}} = 3$ кГц. Излучение

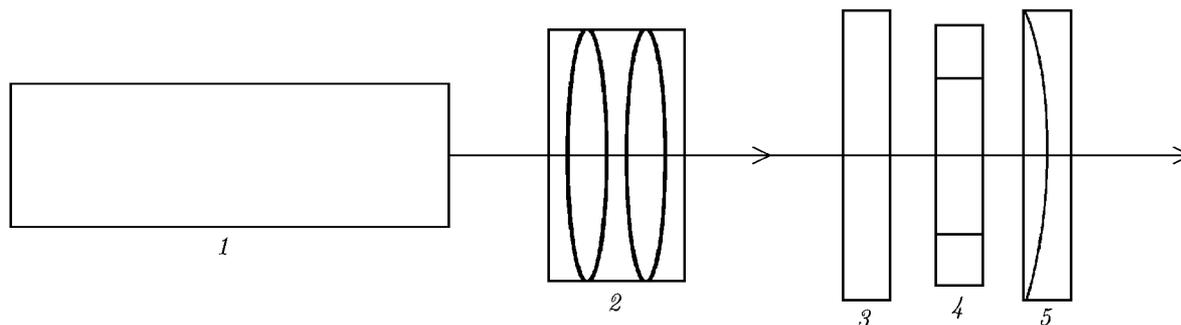


Рис. 2. Схема $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера: 1 — Тm:YLF-лазер, 2 — система линз, 3 — дихроичное зеркало, 4 — активный элемент из образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$, 5 — выходное зеркало

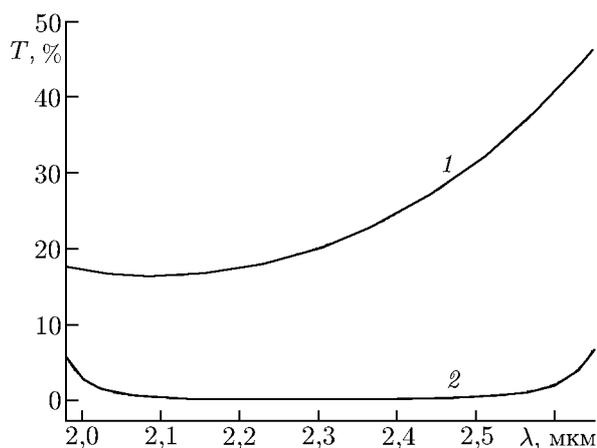


Рис. 3. Спектры пропускания зеркал резонатора: T — коэффициент пропускания, 1 — выходное зеркало, 2 — дихроичное зеркало

Тm:YLF-лазера 1 фокусировалось системой линз 2 через дихроичное зеркало 3 внутрь образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ 4 (рис. 2) в пятно с диаметром около 700 мкм. Резонатор с длиной 11 мм формировался плоским дихроичным зеркалом (кривая 2 на рис. 3), имеющим коэффициент пропускания на длине волны накачки $T_{\text{pump}} = 94\%$ и выходным зеркалом 5 (кривая 1 на рис. 3) с радиусом кривизны $R = 300$ мм (коэффициент пропускания на длине волны генерации $T_{\text{gen}} \approx 18\%$). Активный элемент располагался на расстоянии 1 мм от входного дихроичного зеркала.

Поляризация излучения накачки была либо линейной, либо круговой за счёт расположения четвертьволновой пластины между коллимирующей и фокусирующей линзами в линзовой системе. Измерение мощности лазерного излучения

проводилось калиброванным измерителем мощности «Gentec», имеющим высокую чувствительность в диапазоне длин волн $0,5 \div 10$ мкм. Временные параметры генерации измерялись фотоприёмником на основе структуры кадмий—ртуть—теллур с разрешением около $5 \cdot 10^{-9}$ с. Спектральный анализ выходного излучения проводился с помощью дифракционного монохроматора «Solar M833». Дистанционное управление двигателем монохроматора, сбор и обработка данных обеспечивались компьютерной системой на основе платы «National Instruments NI_PCI_6251». Программа управления, обработки и графического отображения данных создана в среде программирования «LabVIEW».

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При мощности накачки около 3,8 Вт было получено излучение со средней мощностью примерно 1,3 Вт, при этом минимальный порог генерации лазера составлял 15 мВт (рис. 4). Полный коэффициент полезного действия преобразования мощности накачки в мощность генерации равнялся $\mu_{\text{gen}} = 33\%$, что соответствовало дифференциальной эффективности по поглощённой мощности $\mu_{\text{abs}} = 55\%$ с учётом доли поглощённой мощности накачки в образце за проход около 50% и отражения накачки от выходного зеркала (полное поглощение накачки в среде около 60%). Пассивные потери в лазере не превышали 14%. При комнатной температуре время затухания

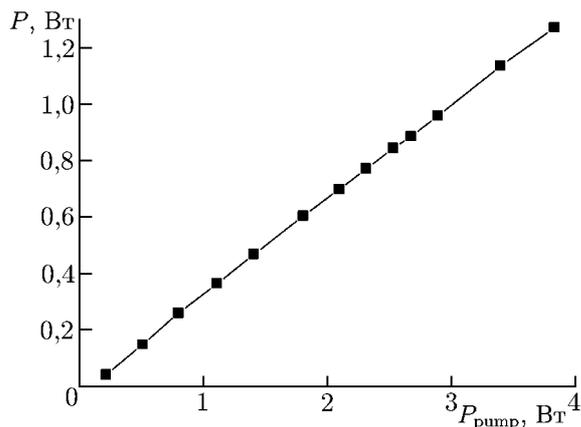


Рис. 4. Зависимость средней мощности P генерации лазера на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ от мощности P_{pump} лазера накачки на кристалле $\text{Tm}:\text{YLF}$

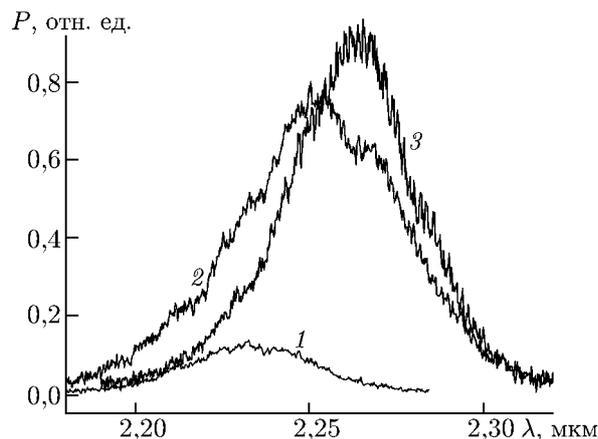


Рис. 5. Спектры излучения $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазера при мощностях накачки: 50 (кривая 1), 300 (кривая 2) и 400 (кривая 3) мВт

люминесценции на длине волны $\lambda = 2,3$ мкм равнялось $\tau_{\text{lum}} \approx 3,6$ мкс.

Поляризация излучения, генерируемого $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ -лазером, была преимущественно линейной (эллиптичность около 0,02) как при круговой, так и при линейной поляризации волны накачки, определялась ориентацией кристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ и лежала в плоскости, перпендикулярной плоскости главного сечения. При этом коэффициент поглощения излучения накачки и мощность генерации не зависели от поляризации накачки. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что излучение лазера поляризовано перпендикулярно оптической оси кристалла (это случай σ -поляризации кристалла).

При расположении торцов активной среды перпендикулярно к оси резонатора наблюдалась сильная изрезанность спектра излучения, обусловленная интерференцией излучения, отражённого от непросветлённых торцов кристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$. Отклонение торцов активной среды от этого положения на угол около 10° снижало мощность выходного сигнала лазера, но при этом позволяло избавиться от паразитной интерференции. Максимум спектра генерации в неселективном резонаторе при увеличении мощности накачки смещался в длинноволновую область, приближаясь к максимальной длине волны $\lambda_{\text{max}} = 2350$ нм полосы усиления активной среды (рис. 5). Увеличение коэффициента усиления компенсировало возрастающие излучательные потери, определяемые в основном спектральной зависимостью коэффициента отражения выходного зеркала (кривая 1 на рис. 3).

Временная зависимость мощности выходного сигнала лазера вблизи порога генерации имела дискретный характер. Вблизи этого порога задержка начала генерации $\text{Cr}:\text{ZnS}$ -лазера находилась в пределах $50 \div 100$ нс и уменьшалась с увеличением мощности накачки. При этом увеличивалась амплитуда и длительность импульса генерации, а также изменялась форма импульса (рис. 6).

Для выявления возможного влияния в образце $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ тепловой линзы, формируемой излучением накачки, в конфигурацию лазера были внесены изменения. Длина резонатора была увеличена до 120 мм; кроме того, дополнительное охлаждение образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ (медный радиатор) не использовалось. Также имелась возможность вместо образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ помещать в схему резонатора образец поликристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ с близкой формой и коэффициентом поглощения накачки, что позволяло в одинаковых условиях сравнить влияние наводимой тепловой линзы в образцах $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ и $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$.

Действительно, при мощности накачки более 2,5 Вт наблюдалось уменьшение наклона кри-

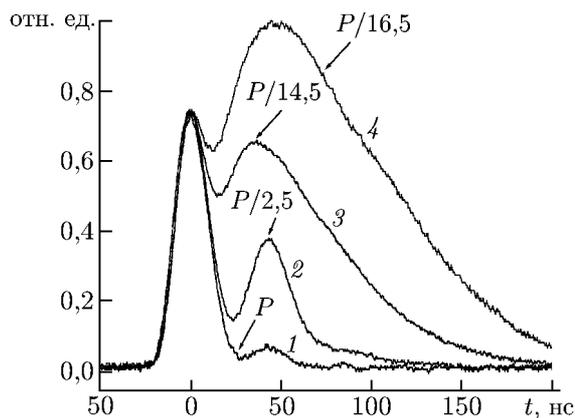


Рис. 6. Осциллограммы мощности выходного сигнала при мощности накачки вблизи порога генерации (кривая 1), в 4 (кривая 2), 50 (кривая 3) и 100 (кривая 4) раз выше пороговой мощности

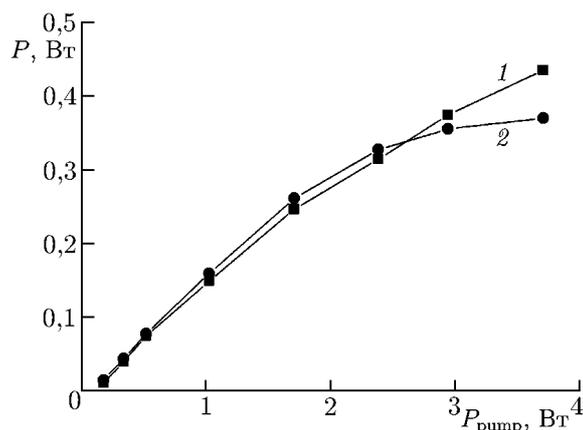


Рис. 7. Зависимости мощности выходного сигнала от мощности накачки: кривая 1 — Cr:ZnS-лазер, кривая 2 — Cr:ZnSe-лазер

вой зависимости мощности генерации от мощности накачки, причём для лазера на кристалле $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ это снижение было более существенным (рис. 7). По точке перегиба этой зависимости, используя матричный метод расчёта моды резонатора, можно оценить фокусное расстояние формируемой линзы, приводящей к рассогласованию распределения возбуждаемой моды резонатора с областью накачки. Для кристалла $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ при мощности накачки $2,5 \div 3,0$ Вт и диаметре пучка накачки около 700 мкм фокусное расстояние составляло примерно $100 \div 150$ мм. Несмотря на то, что в образце $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ доля поглощённой мощности, переходящей в тепло, больше по сравнению с образцом $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ в силу меньшего квантового выхода, для образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ наблюдалось меньшее влияние тепловых эффектов (рис. 7). Фокусное расстояние формируемой тепловой линзы в образце $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ меньше в силу различий механических и теплофизических параметров между матрицами ZnSe и ZnS.

Проведено сравнение лучевой стойкости поверхностей образцов $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ и $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ путём определения порогов их разрушения под воздействием излучения Tm:YLF-лазера. Последний работал на длине волны 1908 нм в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов 1 кГц и длительностью импульсов около 150 нс. Излучение Tm:YLF-лазера фокусировалось плосковыпуклой сферической линзой с фокусным расстоянием 40 мм в образцы, а прошедшее через них излучение попадало в измеритель мощности. Минимальный диаметр (перетяжка) пучка по уровню $1/e^2$ равнялся 100 мкм и не зависел от мощности лазера. Для гарантированного попадания пучка с диаметром 100 мкм на образцы проводилось их смещение (сканирование) относительно положения перетяжки в диапазоне ± 5 мм. После каждого сканирования мощность излучения накачки поднималась с шагом 25 мВт. Порог разрушения определялся по резкому (скачкообразному) уменьшению коэффициента пропускания образца, что, в свою очередь, сопровождалось образованием плазменного сгустка (вспышки) на поверхности кристалла. Порог оптического повреждения поверхности для образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ составил $2,53 \text{ Дж/см}^2$ (средняя мощность 200 мВт), а для образца $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ $4,43 \text{ Дж/см}^2$ (средняя мощность 350 мВт), что демонстрирует большую лучевую стойкость лазерных образцов из сульфида цинка.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературного отжига в условиях баротермического воздействия получены образцы сульфида цинка, легированного ионами двухвалентного хрома. На синтезированных таким образом образцах проведены исследования характеристик генерации излучения при их возбуждении Tm:YLF-лазером (длина волны 1,9 мкм). Излучение Cr:ZnS-лазера обладало преимущественно линейной поляризацией, обусловленной анизотропией лазерной среды. Достигнута средняя мощность генерации около 1,3 Вт в диапазоне длин волн $2,25 \div 2,35$ мкм при дифференциальном коэффициенте полезного действия лазера по поглощённой мощности около 55%. В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что тепловая линза, обусловленная накачкой, в сульфиде цинка оказывает заметно меньшее влияние на характеристики генерации излучения по сравнению с селенидом цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (соглашение от 27 августа 2013 г. 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DeLoach L. D., Page R. H., Wilke G. D., et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1996. V. 32. P. 885.
2. Sorokina I. T. // Opt. Mater. 2004. V. 26. P. 395.
3. Mirov S. B., Fedorov V. V., Martyshkin D. V., et al. // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. P. 898.
4. Moskalev I. S., Fedorov V. V., Mirov S. B. // Proc. SPIE, Solid State Lasers 19: Technology and Devices. 2010. V. 7578. P. 75781K.
5. Грэхэм К., Фёдоров В. В., Миров С. Б. и др. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. С. 8.
6. Page R. H., Schaffers K. I., DeLoach L. D., et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1997. V. 33. P. 609.
7. Moskalev I. S., Fedorov V. V., Mirov S. B. // Opt. Express. 2009. V. 17. P. 2048.
8. Sorokin E., Tolstik N., Sorokina I. T. // SPIE Solid State Lasers XXII: Technology and Devices Conf. Proc. 2013. V. 8599. P. 859916-1.
9. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
10. Simanovskii D. M., Schwettman H. A., Lee H., Welch A. J. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. Art. no. 107601-1.
11. Mirov S., Fedorov V. // Mid-infrared coherent sources and applications. Dordrecht: Springer, 2008. P. 261.
12. Fujita S., Mimoto H., Takebe H., et al. // J. Crystal Growth. 1979. V. 47. P. 326.
13. Lewis K. L., Cook D. J., Roscoe P. B. // J. Crystal Growth. 1982. V. 52. P. 201.
14. Huaizhi Yu., Ruifeng S., Chengsong H. // Adv. Opt. Manufact. Testing Technol. 2000. V. 4231. P. 224.
15. Девярых Г. Г., Гаврищук Е. М., Яшина Э. В. // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. С. 667.

Поступила в редакцию 30 октября 2014 г.; принята в печать 29 апреля 2015 г.

**A STUDY OF THE CHARACTERISTICS OF A LASER
BASED ON THE Cr²⁺-ION DOPED ZnS POLYCRYSTAL OBTAINED
BY THE METHOD OF CHEMICAL VAPOR DEPOSITION**

A. S. Egorov, A. P. Savikin, O. N. Ereimeikin, V. B. Ikonnikov, E. M. Gavrishchuk, and D. V. Savin

We study the lasing characteristics of the Cr²⁺:ZnS-crystal laser pumped by the pulsed-periodic Tm³⁺:YLF laser, as well as the lasing polarization properties. The Cr²⁺:ZnS sample was obtained by the chemical vapor deposition of zinc sulfide doped by the chrome ions in the process of the high-temperature isostatic processing. Full efficiency of the pump-power conversion to the lasing power at a level of 33% was reached, which corresponds to the laser differential efficiency in terms of the absorbed power about 55%.