

## Температурная зависимость спектральных свойств ионов хрома в кристаллах твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xSe$

© М.Е. Дорошенко<sup>1</sup>, К.А. Пирпоинт<sup>1,¶</sup>, Х. Желинкова<sup>2</sup>, А. Риха<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Чешский технический университет, Прага, Чешская Республика

¶ e-mail: pierpoint@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

В окончательной редакции 22.10.2024 г.

Принята к публикации 28.10.2024 г.

Исследованы температурные зависимости спектроскопических свойств ионов  $Cr^{2+}$  в кристаллах твердого раствора  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  с различным содержанием ионов марганца  $x = 0, 0.05, 0.3$  в диапазоне температур  $T = 77 - 380$  К. Обнаружено, что с увеличением температуры максимумы спектров поглощения (переход  ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ ) и люминесценции (переход  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$ ) ионов  $Cr^{2+}$  смещаются в более коротковолновую область практически линейно со скоростью  $\approx 0.3$  нм/К, а ширина линий поглощения и люминесценции растет со скоростью  $\approx 0.2$  нм/К. Для кристалла с  $x = 0.05$  время жизни ионов  $Cr^{2+}$  практически не зависит от температуры вплоть до  $T = 300$  К ( $\tau \approx 5.5 \mu s$ ), затем падает до  $2.1 \mu s$  при достижении температуры  $T = 380$  К. Для кристалла с содержанием марганца  $x = 0.3$  время жизни практически неизменно ( $\tau \approx 5.2 \mu s$ ) до температуры  $T = 250$  К и падает до  $\approx 1.1 \mu s$  при  $T = 380$  К.

**Ключевые слова:** твердый раствор  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ , ионы  $Cr^{2+}$ , спектроскопия, температурная зависимость.

DOI: 10.61011/OS.2024.10.59414.6971-24

### Введение

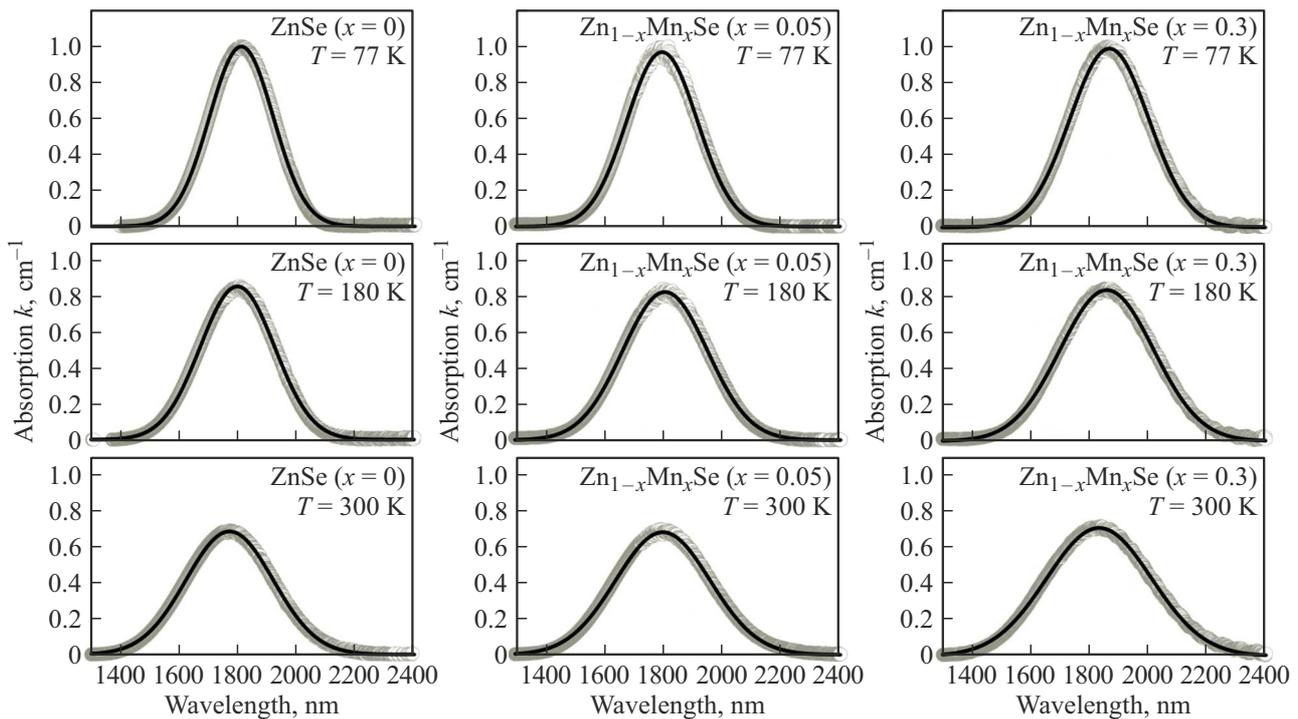
Современный интерес к лазерам на основе кристаллов  $ZnSe$ , активированных ионами хрома  $Cr^{2+}$ , обусловлен как демонстрируемыми высокими выходными параметрами в режиме непрерывной генерации (более 140 W [1]) при комнатной температуре, так и возможностью получения ультракоротких импульсов (до 43 fs [1]) в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне длин волн 2–3  $\mu m$ . Существенным преимуществом двухвалентного хрома в качестве активного иона в кристаллах группы  $A^{II}B^{VI}$  являются высокие сечения поглощения и люминесценции, пренебрежимо малое поглощение из возбужденного состояния и достаточно большое время жизни при температурах вплоть до комнатной. Успешная лазерная генерация ионов  $Cr^{2+}$  была продемонстрирована в целом ряде кристаллов группы  $A^{II}B^{VI}$ , таких как  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $ZnMgSe$ ,  $CdSe$ ,  $CdMnTe$  [2–7]. Недавно были проведены детальные исследования спектроскопических свойств ионов  $Cr^{2+}$  в широком ряде твердых растворов  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  ( $x = 0 - 0.4$ ) при комнатной температуре [8], а также продемонстрирована возможность получения перестраиваемой генерации ионов  $Cr^{2+}$  в таких кристаллах при диодной накачке [9,10]. Однако температурные зависимости спектроскопических свойств ионов  $Cr^{2+}$  в кристаллах  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ , такие как положение и величина максимума, а также полуширина спектра на полувысоте для спектров поглощения и люминесценции, не были, насколько нам известно, детально изучены. Более того, таких исследований в широком

диапазоне температур не так много и для кристалла  $ZnSe:Cr^{2+}$  [11,12]. Поэтому целью настоящей работы было исследование температурной зависимости спектроскопических параметров ионов  $Cr^{2+}$  в кристаллах твердых растворов  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ .

### Материалы и оборудование

В работе исследовались спектроскопические свойства ионов  $Cr^{2+}$  в широком диапазоне температур 77 – 380 К в кристаллах  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  с содержанием ионов марганца, близким к минимальному ( $x = 0.05$ ) и максимальному ( $x = 0.3$ ), когда структура твердого раствора остается кубической [13]. Для сравнения использовались измерения для кристалла  $ZnSe:Cr^{2+}$  (содержание марганца  $x = 0$ ).

В исследованиях использовались кристаллы с близкой концентрацией ионов  $Cr^{2+}$  ( $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) и примерно одинаковой толщины. Исследования спектров поглощения в диапазоне 1000 – 2500 нм проводились с помощью спектрофотометра Cary 5000. Образцы помещались в криостат, охлаждаемый жидким азотом, с возможностью регулировки температуры образца в диапазоне 77 – 380 К. Спектры люминесценции и кинетика затухания люминесценции измерялись в аналогичном криостате при возбуждении наносекундными импульсами лазера на основе параметрического генератора Солар LP 603 на длине волны 1700 нм. Измерения проводились с использованием однорешеточного монохроматора МДР-2



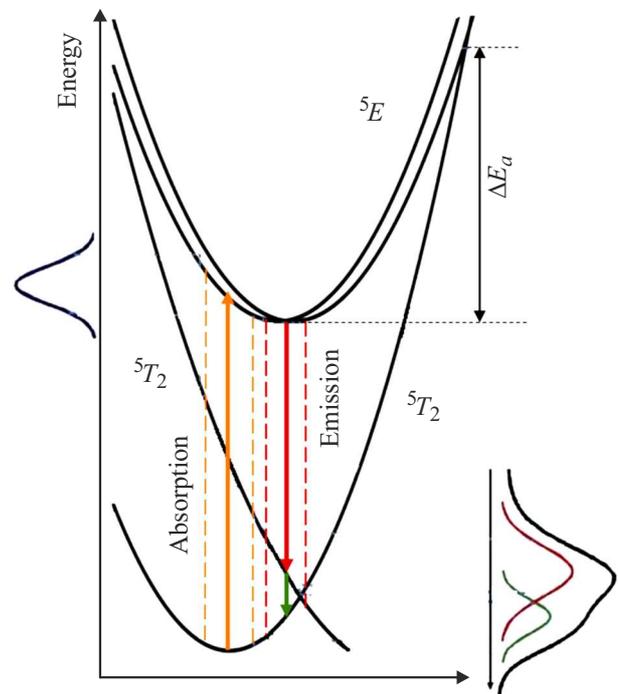
**Рис. 1.** Спектры поглощения ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с разным содержанием марганца  $x$  при различных температурах.

(решетка 300 lines/mm) и фотосопротивления Thorlabs на основе PbS, подключенного к цифровому осциллографу Tektronix. Сигнал с цифрового осциллографа регистрировался с помощью персонального компьютера.

## Результаты и обсуждение

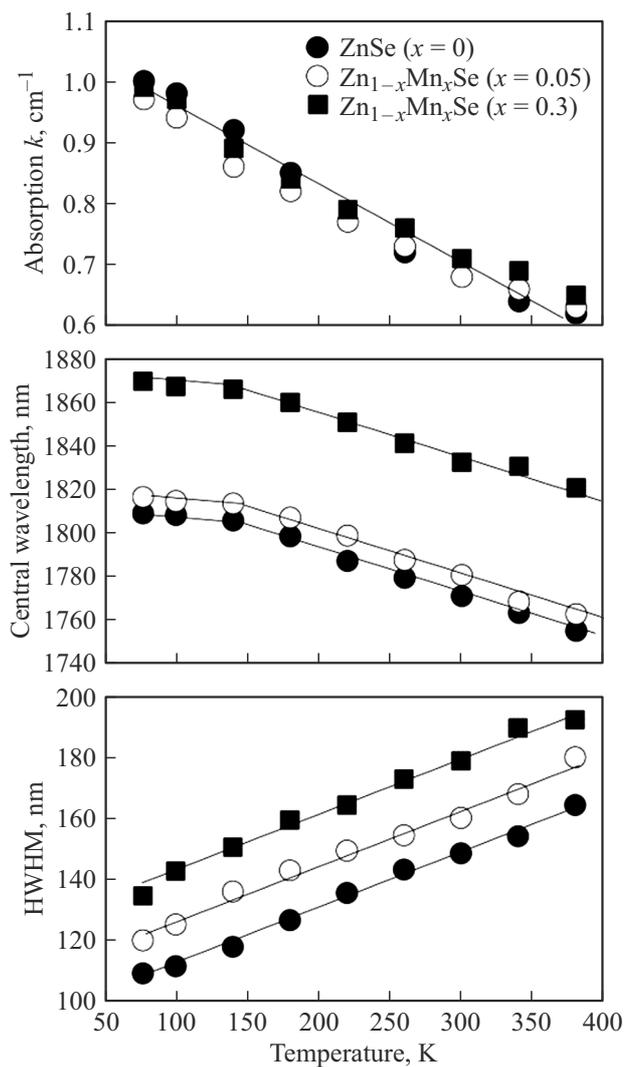
Примеры спектров поглощения образцов кристаллов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с содержанием ионов марганца  $x = 0$  (ZnSe), 0.05, 0.3 при различных температурах приведены на рис. 1. Как следует из рисунка, при повышении температуры для всех образцов наблюдается коротковолновый сдвиг максимума спектра поглощения, увеличение ширины спектра и снижение значения максимального коэффициента поглощения. Для более точного определения этих трех параметров (амплитуда, полуширина спектра на полувывсоте и спектральное положение максимума) каждый из записанных спектров аппроксимировался гауссовым контуром, как показано на рис. 1 сплошными линиями. Как видно из рисунка, вид спектра поглощения во всем диапазоне исследованных температур может быть хорошо описан одним гауссовым контуром. Из схемы конфигурационных кривых ионов  $\text{Cr}^{2+}$ , представленной на рис. 2 [14,15], также следует, что в спектре поглощения ожидается одна линия, в то время как в спектре люминесценции должны быть две линии.

Полученные в результате аппроксимации параметры во всем измеренном диапазоне температур для твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с содержанием ионов марганца



**Рис. 2.** Конфигурационная диаграмма расщепления энергетических уровней ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в тетраэдрическом окружении [14,15].

$x = 0$  (ZnSe), 0.05, 0.3 представлены на рис. 3. Из приведенных результатов видно, что происходит сдвиг



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента поглощения в максимуме, положения центральной длины волны и полуширины спектра на полувысоте для  $\text{Cr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с разным содержанием марганца  $x$  при различных температурах.

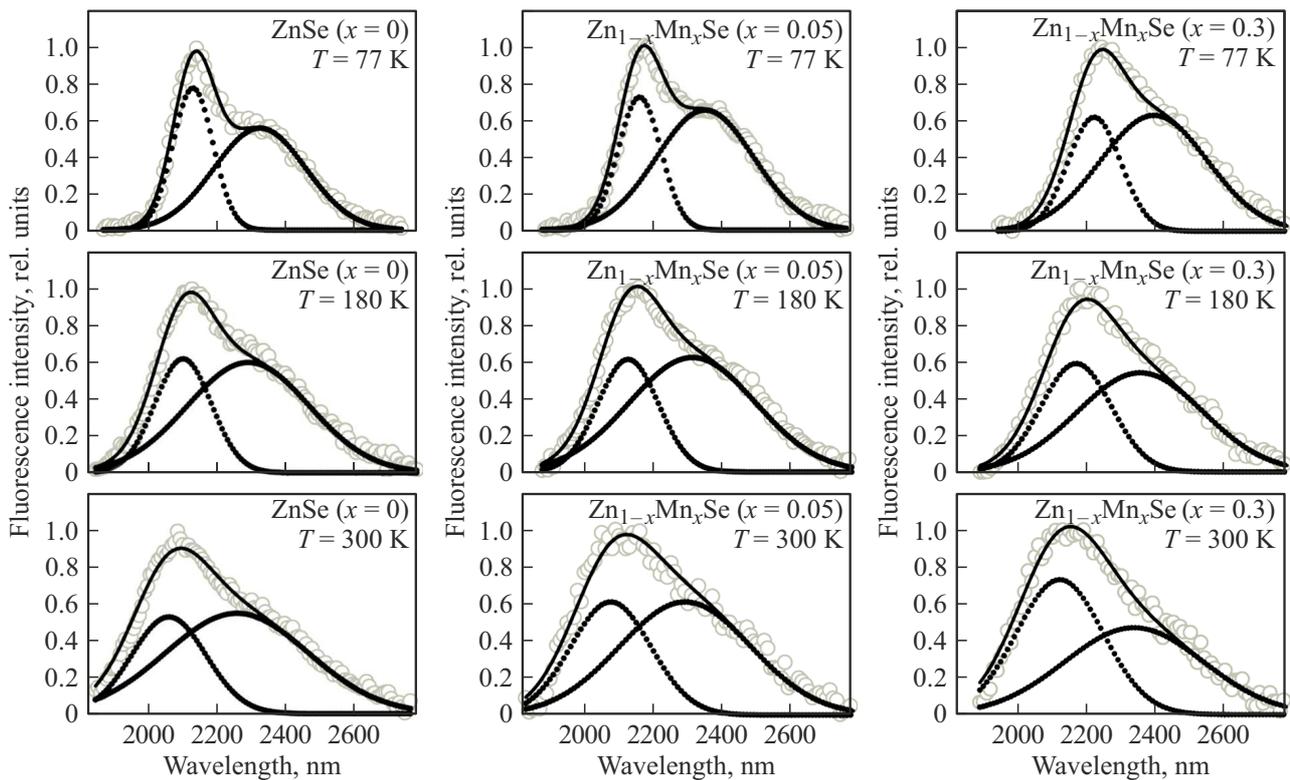
максимума спектров поглощения в более длинноволновую область в зависимости от содержания в кристалле ионов марганца  $x$ , аналогичный наблюдавшемуся в работе [8]. Как видно из рисунка, для всех исследованных кристаллов температурные зависимости положения максимума, полуширины спектра и коэффициента поглощения в максимуме при разном содержании ионов марганца  $x$  могут быть достаточно хорошо аппроксимированы прямой линией с близким наклоном. При этом значение коэффициента поглощения в максимуме уменьшается со скоростью примерно  $0.0013 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ , положение максимума линии поглощения с повышением температуры смещается в более коротковолновую область со скоростью примерно  $0.3 \text{ nm}/\text{K}$ , а значение полуширины растет со скоростью примерно  $0.2 \text{ nm}/\text{K}$ . Необходимо отметить, что подобные линейные зависи-

мости положения максимума, полуширины спектра и коэффициента поглощения в максимуме от температуры для ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристалле  $\text{ZnSe}$  наблюдались также в работах [11,12].

Как видно из рис. 3, спектральное положение максимума линии поглощения до температуры 140 К имеет различную зависимость. Начальный участок может быть также аппроксимирован линейной функцией со значительно (примерно в 4 раза) меньшим наклоном — примерно  $0.05 \text{ nm}/\text{K}$ . Похожее отклонение от линейной зависимости в области низких температур в кристалле  $\text{ZnSe}$  наблюдалось и в работах [11,12]. Необходимо заметить, что в работе [16] зависимость положения максимума линии поглощения от температуры также была различной на начальном участке (8 – 120 К) и выше 140 К, что объяснялось температурной зависимостью плотности фоновых состояний.

Поскольку в измерениях температурных зависимостей спектров люминесценции обеспечить абсолютно идентичные условия измерения не представлялось возможным, измеренные спектры для всех трех исследованных кристаллов нормировались на максимальное значение амплитуды спектра люминесценции при каждой температуре. Примеры измеренных и нормированных спектров люминесценции для твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с содержанием ионов марганца  $x = 0$  ( $\text{ZnSe}$ ), 0.05, 0.3 при различных температурах приведены на рис. 4. Так как спектры люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  соответствуют двум переходам (рис. 2), то каждый из измеренных спектров должен содержать в себе две линии [15]. Соответственно для более точного определения параметров каждого из измеренных спектров (амплитуды, полуширины спектра на полувысоте и спектрального положения максимума) каждый из записанных спектров аппроксимировался двумя гауссовыми контурами, как показано на рис. 4 сплошными линиями. Как видно из рисунка, во всем температурном диапазоне спектры люминесценции для всех трех исследованных образцов хорошо аппроксимируются суммой двух гауссовых контуров. При этом аналогично измеренным спектрам поглощения наблюдается смещение обоих максимумов в спектрах люминесценции в коротковолновую область и увеличение ширины линии люминесценции при повышении температуры.

Полученные в результате аппроксимации параметры для двух гауссовых контуров во всем измеренном диапазоне температур для твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с содержанием ионов марганца  $x = 0$  ( $\text{ZnSe}$ ), 0.05, 0.3 приведены на рис. 5. Из приведенных результатов видно, что, как и в случае со спектрами поглощения, наблюдается сдвиг обоих максимумов спектров люминесценции в более длинноволновую область в зависимости от содержания ионов марганца  $x$  в кристалле аналогично [8], причем это смещение для обоих максимумов не зависит от температуры. Как видно из рисунка, для всех исследованных кристаллов температурные зависимости положения максимума и полуширины спектра могут быть до-



**Рис. 4.** Спектры люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с разным содержанием марганца  $x$  при различных температурах.

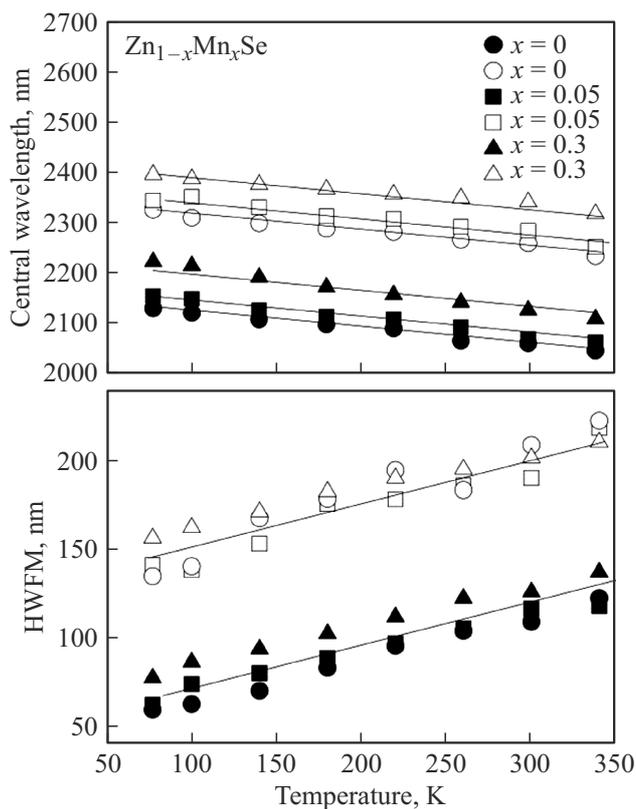
статочно хорошо аппроксимированы линейной функцией с близким наклоном независимо от содержания ионов марганца. При этом положение максимума обеих линий люминесценции с повышением температуры смещается в более коротковолновую область со скоростью примерно  $0.3 \text{ nm/K}$ , а значение полуширины увеличивается со скоростью примерно  $0.2 \text{ nm/K}$ . Можно отметить, что указанные параметры полностью соответствуют значениям, полученным выше для спектров поглощения, что свидетельствует об аналогичном характере зависимости. При этом следует заметить, что в отличие от спектров поглощения для спектров люминесценции практически не наблюдается существенного различия в ширинах линий люминесценции в зависимости от содержания ионов марганца  $x$  во всем измеренном температурном диапазоне.

Измеренные зависимости времени жизни ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с содержанием ионов марганца  $x = 0$  ( $\text{ZnSe}$ ),  $0.05$ ,  $0.3$  приведены на рис. 6. Как следует из рисунка, кристалл с малым содержанием марганца ( $x = 0.05$ ) имеет температурную зависимость времени жизни, близкую к кристаллу  $\text{ZnSe}$  ( $x = 0$ ). Время жизни для обоих кристаллов практически не зависит от температуры вплоть до комнатной ( $300 \text{ K}$ ). Для кристалла с большим содержанием ионов марганца ( $x = 0.3$ ) уменьшение времени жизни ионов  $\text{Cr}^{2+}$  начинается раньше, уже при температуре порядка  $250 \text{ K}$ .

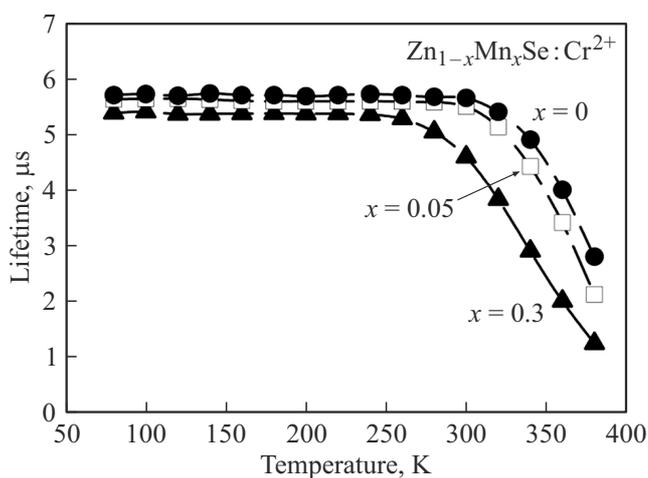
Это связано с более сильным тушением вследствие меньшего зазора  $\Delta E_a$  между минимумом адиабаты для уровня  ${}^5T_2$  и точкой пересечения адиабат для уровней  ${}^5T_2$  и  ${}^5E$  конфигурационных диаграмм (рис. 2), как было предложено в [8].

## Заключение

Таким образом, впервые, насколько нам известно, проведены детальные температурные исследования зависимости спектральных характеристик ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в кристаллах твердых растворов  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с существенно различным содержанием ионов марганца  $x = 0$  ( $\text{ZnSe}$ ),  $0.05$ ,  $0.3$ . Было показано, что при увеличении температуры максимумы спектров поглощения и люминесценции для всех исследованных кристаллов смещаются в более коротковолновую область практически линейно со скоростью примерно  $0.3 \text{ nm/K}$ . Ширина линий поглощения и люминесценции также имеет близкую к линейной зависимость и практически одинаково растет с температурой со скоростью  $0.2 \text{ nm/K}$ . Время жизни ионов  $\text{Cr}^{2+}$  имеет слабую температурную зависимость для кристаллов с малым содержанием ионов марганца вплоть до комнатной температуры, а для кристалла с высоким содержанием марганца — до температуры  $250 \text{ K}$ . Более раннее и быстрое температурное тушение времени затухания люминесцен-



**Рис. 5.** Зависимости положения центральной длины волны и полуширины линий на полувысоте для двух гауссовых контуров спектров люминесценции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с разным содержанием марганца  $x$  при различных температурах.



**Рис. 6.** Зависимость времени жизни ионов  $\text{Cr}^{2+}$  в твердых растворах  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  с разным содержанием марганца  $x$  при различных температурах.

ции ионов  $\text{Cr}^{2+}$  при увеличении содержания ионов марганца  $x$  может быть связано с уменьшением величины  $\Delta E_a$  ( $4250 \text{ cm}^{-1}$  для  $x = 0.05$ ,  $3050 \text{ cm}^{-1}$  для  $x = 0.3$  [8]).

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00236.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.B. Mirov, I.S. Moskalev, S. Vasilyev, V. Smolski, V.V. Fedorov, D. Martyshev, J. Peppers, M. Mirov, A. Dergachev, V. Gapontsev. *IEEE J. Sel. Top. Quant. Electron.*, **24** (5), 1601829 (2018). DOI: 10.1109/JSTQE.2018.2808284
- [2] L.D. De Loach, R.H. Page, G.D. Wilke, S.A. Payne, W.F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electron.*, **32** (6), 885 (1996). DOI: 10.1109/3.502365
- [3] T.J. Carrig. *J. Electron. Mater.*, **31** (7), 759 (2002). DOI: 10.1007/s11664-002-0233-1
- [4] M. Mond, D. Albrecht, E. Heumann, G. Huber, S. Kück. *Opt. Lett.*, **27** (12), 1034 (2002). DOI: 10.1364/OL.27.001034
- [5] A.G. Bluiett, U. Hömmerich, R.T. Shah, S.B. Trivedi, S.W. Kutcher, C.C. Wang. *J. Electron. Mater.*, **31** (7), 806 (2002). DOI: 10.1007/s11664-002-0241-1
- [6] V.I. Kozlovsky, Y.V. Korostelin, Y.P. Podmar'kov, Y.K. Skasyrsky, M.P. Frolov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **740**, 012006 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/740/1/012006
- [7] M.E. Doroshenko, H. Jelínková, P. Koranda, J. Šulc, T.T. Basiev, V.V. Osiko, V.K. Komar, A.S. Gerasimenko, V.M. Puzikov, V.V. Badikov, D.V. Badikov. *Las. Phys. Lett.*, **7** (1), 38 (2010). DOI: 10.1002/lapl.200910111
- [8] M.E. Doroshenko, H. Jelinkova, A. Riha, K. Pierpoint. *Mater. Today Commun.*, **37**, 107048 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107048
- [9] A. Říha, M. Němec, H. Jelínková, M. Čech, D. Vyhřídál, M.E. Doroshenko, V.K. Komar, A.S. Gerasimenko. In: *Photonics, Devices, and Systems VII*, ed. by K. Fliegel, P. Páta, V. 10603 (SPIE, 2017), p. 243–250. DOI: 10.1117/12.2292196
- [10] A. Říha, H. Jelínková, M. Němec, R. Švejkar, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, N.O. Kovalenko, A.S. Gerasimenko. In: *2018 International Conference Laser Optics (ICLO)* (IEEE, 2018), p. 5. DOI: 10.1109/LO.2018.8435767
- [11] S.B. Mirov. *Transition Metal and Rare Earth Doped II–VI Chalcogenides for Optically and Electrically Pumped Broadly Tunable Mid-IR Lasers*. AFRL-AFOSR-VA-TR-2018-0389 Final Report, 2018. URL: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD1062813.pdf>
- [12] A. Říha, H. Jelínková, M. Němec, M. Čech, D. Vyhřídál, M.E. Doroshenko, V.V. Badikov. In: *High-Power, High-Energy, and High-Intensity Laser Technology IV*, V. 11033 (SPIE, 2019), p. 111–118. DOI: 10.1117/12.2520722
- [13] M. Hetterich, B. Daniel, C. Klingshirn, P. Pfundstein, D. Litvinov, D. Gerthsen, K. Eichhorn, D. Spemann. *Phys. Stat. Sol.*, **1** (4), 649 (2004). DOI: 10.1002/pssc.200304143

- [14] E. Sorokin. *Solid-State Materials for Few-Cycle Pulse Generation and Amplification*. In: Kärtner, F.X. (eds) *Few-Cycle Laser Pulse Generation and Its Applications*. Topics in Applied Physics. V. 95. DOI: 10.1007/978-3-540-39849-3\_1
- [15] I.T. Sorokina. In: *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*, ed. By M. Ebrahim-Zadeh, I.T. Sorokina. NATO Science for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics. (Springer, Dordrecht, 2008), p. 225–260. DOI: 10.1007/978-1-4020-6463-0\_7
- [16] A.I. Belogorokhov, M.I. Kulakov, V.A. Kremerman, A.L. Natadze, Yu.B. Rozenfel'd, A.I. Ryskin. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **94** (6), 174 (1988).