文章编号:1001-5078(2014)09-1000-03

激光器技术・

# Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光晶体光学吸收及激光输出性能

夏士兴<sup>1,2</sup>,张月娟<sup>2</sup>,李兴旺<sup>2</sup>,王永国<sup>1,2</sup>,莫小刚<sup>2</sup>,申英杰<sup>3</sup>,姚宝权<sup>3</sup> (1. 华北光电技术研究所;2. 北京雷生强式科技有限责任公司,北京 100015; 3. 哈尔滨工业大学可调谐激光技术国家重点实验室,哈尔滨 150001)

**摘 要:**采用热扩散掺杂技术制备了 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体,测试晶体样品中铁离子浓度达 1.27 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>。分析了 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体光谱的光学吸收特性,在室温条件下,采用 2.90 μm 激光 器泵浦 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体,获得了中心波长 4.45 μm,平均功率 67 mW 的中红外激光输出。 关键词: Fe<sup>2+</sup>; ZnSe 晶体;离子浓度;光学吸收;激光输出 中图分类号: TN244 文献标识码; A DOI: 10.3969/j. issn. 1001-5078. 2014. 09.010

> Optical absorption and laser output performance of Fe<sup>2+</sup> : ZnSe laser crystal

XIA Shi-xing<sup>1,2</sup>, ZHANG Yue-juan<sup>2</sup>, LI Xing-wang<sup>2</sup>, WANG Yong-guo<sup>1,2</sup>,

MO Xiao-gang<sup>2</sup>, SHEN Ying-jie<sup>3</sup>, YAO Bao-quan<sup>3</sup>

(1. North China Research Institute of Electro-optics, Beijing, 100015, China;

2. Beijing Opto-Electronics Technology Co. Ltd. , Beijing, 100015, China;

3. National Key Laboratory of Tunable Laser Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The Fe<sup>2+</sup>: ZnSe crystal has been prepared by thermal diffusion doping technique. The iron ions doping concentration that was measured by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) in the crystal sample reaches 1.27 ×  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>. The optical absorption spectrum of the Fe<sup>2+</sup>: ZnSe crystal was analyzed. The results show that a 2.90  $\mu$ m laser is used to pump the Fe<sup>2+</sup>: ZnSe crystal at room temperature,67 mW average power of mid-infrared laser output at center wavelength 4.45  $\mu$ m is obtained.

Key words: Fe2+ : ZnSe crystals; ions concentration; optical absorption; laser output

# 1 引 言

掺铁硒化锌( $Fe^{2+}$ :ZnSe)晶体是一种可由激光 器直接泵浦产生中红外( $3 \sim 5 \mu m$ )激光输出的激光 晶体材料。其荧光寿命为 $0.3 \sim 100 \mu s$ ,波长调谐范 围为 $3.7 \sim 5.1 \mu m$ ,且在低温与室温下均可实现中 红外激光输出<sup>[1-4]</sup>,被认为是非常有前途的激光晶 体材料之一<sup>[5-8]</sup>。

本文采用 ZnSe 晶体为基质材料, FeSe 为掺杂 物,采用热扩散掺杂技术制备了 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体。 分析了 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体光学谱的吸收特性,实验测 试了 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体的激光输出性能。

#### 2 实 验

本文中以化学气相沉积(CVD)硒化锌(ZnSe) 晶体为基质材料,纯度为 99.998% 的硒化亚铁 (FeSe)粉末为掺杂物,通过热扩散掺杂技术制备了  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体。图 1 是采用热扩散掺杂技术制备 的  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体照片。由图 1 中可以看出,制备 的  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体呈深棕黄色,色泽均匀,晶体尺寸 达  $\Phi22 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。

**作者简介:**夏士兴(1972 -),男,博士,高级工程师。主要从事红 外非线光学材料制备与光学性能研究。E-mail: xiashixing @ oet.com.cn

收稿日期:2013-11-26

采用 Perkin Elmer 型号 Lambda900 的 UV/VIS/ NIR Spectrometer 和 BRUKER 型号 EQUINOX55 的 红外光谱仪测试了  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体的红外透过光 谱。采用二次离子质谱仪(SIMS)测试了热扩散掺 杂技术制备的  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体样品中铁离子掺杂浓 度。采用 2.90  $\mu$ m 激光器为泵浦源抽运  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体,测试了  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体的激光输出性能。



图 1 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体照片 Fig1 Photo of Fe<sup>2+</sup>: ZnSe crystal

### 3 结果与讨论

图 2 是热扩散掺杂前基质 ZnSe 晶体与热扩散 掺杂后 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体的红外透过率对照谱图。





由图 2 中可以看出, 热扩散掺杂后  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体的透过率略小热扩散掺杂前基质 ZnSe 晶体的 透过率,制得的  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体在 2.9  $\mu$ m 附近出 现了明显的  $Fe^{2+}$ 离子特征宽带吸收, 吸收峰宽度为 2.2~5.3  $\mu$ m。

由于 2.5~3.0 μm 波段范围是 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体 泵浦源激光器主要工作波段,本文深入分析 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体在的此波段范围内的红外透过谱图。本 文选取了两块热扩散掺杂制得的 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体和 一块 ZnSe 晶体对其红外透过谱进行了分析。两块 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体的编号分别为 1#和 2#,其中 1# (Fe<sup>2+</sup>: ZnSe)晶体样品中铁离子掺杂浓度达 9.13 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>,2#(Fe<sup>2+</sup>:ZnSe)激光晶体样品中铁离子 掺杂浓度达 1.27×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>。

图 3 是选取的两块热扩散掺杂制得的 $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体和 ZnSe 晶体在 1.8~3.0 µm 波段范围 红外透过谱。由图 3 中可以看出,1#和 2# ( $Fe^{2+}$ :ZnSe)晶体在 2.2~3.0 µm 波段范围内相 对 ZnSe 晶体出现了较大的吸收,这部分吸收是  $Fe^{2+}$ 离子特征吸收的一部分,且 2#( $Fe^{2+}$ :ZnSe) 晶体的吸收强度略大于 1#( $Fe^{2+}$ :ZnSe)晶体的 吸收强度。





分析图 3 中 1.8 ~ 3.0 μm 波段范围内的光学吸 收,除了  $Fe^{2+}$ 离子特征吸收外,可能还有  $Fe^{3+}$ 离子 引起的  $Zn^{2+}$ 离子的空位缺陷吸收,  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 离子 的共同存在使  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体光谱在 1.8 ~ 3.0 μm 波段范围内的吸收强度增加,且随着铁离子掺杂浓 度的增大, 1.8 ~ 3.0 μm 波段范围内的吸收强度也 在增加。

研究过程中发现,随着铁离子掺杂浓度的增 大,Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体在近红外区的吸收也在增大。 图 4 是 ZnSe 与 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体在 0.45~0.6  $\mu$ m 波段范围内的透过谱。由图 4 可以看出,Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 晶体紫外吸收边相对 ZnSe 晶体紫外吸收边发 生了红移,且随铁离子掺杂浓度的增大,吸收边红移 越趋明显,图 4 中表现为铁离子掺杂浓度较高的 2# (Fe<sup>2+</sup>:ZnSe)晶体的吸收边红移趋势比 1#(Fe<sup>2+</sup>: ZnSe)晶体的吸收边红移趋势明显。分析发生红移 的原因,主要是由于制备的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体是以 ZnSe 晶体为基质材料,在ZnSe 晶体中掺杂的 Fe<sup>2+</sup> 离子相对于 ZnSe 晶体中格点位置上的 Zn<sup>2+</sup>离子 被 Fe<sup>2+</sup>离子取代,使ZnSe 晶体发生了空位缺陷 V<sup>Fe</sup><sub>24</sub>,正是空位缺陷 V<sup>Fe</sup><sub>24</sub>的存在,使Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体 紫外吸收边相对 ZnSe 晶体紫外吸收边发生了红移,且随铁离子掺杂浓度的增大,吸收边红移越趋明显。



 $\mathrm{Fe}^{2+}$ : ZnSe crystal at 0.45 ~ 0.6  $\mu m$ 

切取尺寸为4 mm ×4 mm ×2 mm 的  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体样品,精细抛光后,在晶体样品两侧镀增透 膜。采用波长2.90  $\mu$ m 重复频率1 kHz 的泵浦源 激光器抽运  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体,当泵浦源平均功率 输出1.4 W时,获得了中心波长4.45  $\mu$ m,脉冲宽 度25 ns,平均功率 67 mW 的中红外激光输出。 图 5是  $Fe^{2+}$ : ZnSe 晶体样品激光输出波长调谐 范围。



4 结 论

采用热扩散掺杂技术获得了光学性能较好的  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体,制得的  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体中铁离子掺 杂浓度达 1.27×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>;该晶体样品在 2.9 µm 附 近出现了明显的  $Fe^{2+}$ 离子特征宽带吸收,吸收峰宽 度由 2.2 µm 至 5.3 µm; $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体紫外吸收边 相对 ZnSe 晶体紫外吸收边发生了红移,且随铁离子 掺杂浓度的增大,吸收边红移越趋明显;室温条件下,  $Fe^{2+}$ :ZnSe 晶体实现了中心波长 4.45 µm,平均功率 67 mW 的中红外激光输出。

## 参考文献:

- J Kernal, V V Fedorov, A Gallian, et al. 3. 9 4. 8 μm gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature[J]. Optics Express, 2005, 13 (26):10608 – 10615.
- [2] V V Fedorov, S B Mirov, A Gallian, et al. 3. 77 5. 05 μm tunable solid-state lasers on Fe<sup>2+</sup>-doped ZnSe crystals operating low and room temperatures[J]. IEEE Journal of Quantum Electron. 2006,42 (9):907 –917.
- [3] N Myoung, D V Martyshkin, V V Fedorov, et al. Energy scaling of 4. 3 μm room temperature Fe:ZnSe laser[J]. Optics Letters, 2011, 36(1):94 - 96.
- J W Evans, P ABerry, K L Schepler. et al. 840 mW continuous-wave Fe: ZnSe laser operating at 4140 nm [J]. Optics Letters, 2012, 37(23):5021 - 5023.
- [5] U Demirbas, A Sennaroglu, M Somer. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr<sup>2+</sup> :ZnSe and Fe<sup>2+</sup> :ZnSe [J]. Optical Materials,2006,28:231 – 240.
- [6] V V Fedorov, D V Martyshkin, M Mirov, et al. High Energy 4.1-4.6 μm Fe;ZnSe laser[C]//Conference on Lasers and Electro-Optics, 2012.
- [7] ZHANG Liming, ZHOU Shouhuan, ZHAO Hong, et al. Introduction of Fe<sup>2+</sup> doped mid-infrared solid state laser
  [J]. Laser & Infrared, 2012, 42(4): 360 365.
  张利明,周寿桓,赵鸿,等. Fe<sup>2+</sup> 掺杂中红外固体激光
  器技术综述[J].激光与红外, 2012, 42(4): 360 365.
- [8] N Myoung, D V Martyshkin, V V Fedorov, et al. Mid-IR lasing of iron-cobalt co-doped ZnS(Se) crystals via Co-Fe energy transfer[J]. Journal of Luminescence, 2013, 133: 257 – 261.