

HPVB法 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光晶体生长及激光输出特性

夏士兴^{1,2}, 谢文强^{1,2}, 付秋月^{1,2}, 魏磊³, 丁宇⁴, 张丰发^{1,2}

(1. 黑龙江工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 黑龙江省光电子及激光技术重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;
3. 固体激光技术重点实验室, 北京 100015; 4. 光电信息控制和安全技术重点实验室, 天津 300308)

摘要: 本文采用纯度为99.999%的颗粒状ZnSe为基质材料, 纯度为99.998%的FeSe粉末为掺杂物, 通过HPVB法生长了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体, 晶体尺寸达 $\Phi 50.8 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 。采用电感耦合等离子体发射光谱仪测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品中铁离子掺杂浓度为 $3.048 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。采用粉末XRD衍射仪测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品的X-射线衍射谱, 其衍射谱与基质ZnSe样品衍射谱匹配度达92%。采用UV/VIS/NIR分光光度计和傅里叶红外光谱仪测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品的透过谱图, 透过谱在波长 $3.0 \mu\text{m}$ 处出现了明显的 Fe^{2+} 离子吸收峰。采用 $2.94 \mu\text{m}$ Er:YAG激光器为泵浦源抽运尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品, 重复频率为100 Hz时, 激光能量输出达12 mJ, 输出波长调谐范围 $3.95 \sim 4.15 \mu\text{m}$ 。

关键词: HPVB法; $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体; 离子掺杂浓度; 中波红外; 激光输出

中图分类号: TN248; O78 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2023.07.008

Growth and laser output properties of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser crystal by HPVB method

XIA Shi-xing^{1,2}, XIE Wen-qiang^{1,2}, FU Qiu-yue^{1,2}, WEI Lei³, DING Yu⁴, ZHANG Feng-fa^{1,2}

(1. Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Optoelectronics and Laser Technology, Harbin 150001, China;

3. Science and Technology on Solid-State Laser Laboratory, Beijing 100015, China;

4. Science and Technology on Electro-Optical Information Security Control Laboratory, Tianjin 300308, China)

Abstract: In this paper, $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal with the size of $\Phi 50.8 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ is grown by using 99.999% granular ZnSe as the substrate material and 99.998% purity FeSe powder as the dopant through high-pressure vertical Bridgman (HPVB) method. The iron-ion doping concentration in the $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal sample is $3.048 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, which tested by the inductively-coupled plasma emission spectrometer. The X-ray diffraction spectrum of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal sample is investigated by the powder XRD diffraction instrument, showing a matching degree between the diffraction peak and the crystal sample is 92%. The transmission spectroscopy of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal sample is measured using a UV/VIS/NIR spectrophotometer and a Fourier infrared spectrometer, presenting a significant Fe^{2+} ion absorption peak at a wavelength of $3.0 \mu\text{m}$. A $2.94 \mu\text{m}$ Er:YAG laser is used as the pump source to pump a $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal sample with a size of $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$. When the repetition frequency is 100 Hz, the laser energy output reaches 12 mJ, and the output wavelength tuning range is $3.95 \sim 4.15 \mu\text{m}$.

Keywords: HPVB method; $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal; ions doping concentration; mid-wave infrared; laser output

基金项目: 固体激光技术重点实验室开放基金项目 (No. 2021003H); 光电信息控制和安全技术重点实验室开放基金项目 (No. 6142107200312) 资助。

作者简介: 夏士兴 (1972 -), 男, 博士, 教授, 主要从事激光晶体研制与性能研究。E-mail: xiashx2013@163.com

收稿日期: 2022-09-02

1 引言

掺铁硒化锌($\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$)晶体是一种可通过直接激光产生 $3.7 \sim 5.1 \mu\text{m}$ 激光输出的激光晶体材料^[1-3]。其具有荧光寿命长、激光损伤阈值高、泵浦源选择宽和理化性能稳定等优点^[4-5],且在低温与室温下均可实现大能量和高功率中红外激光输出^[6-9]。在光电对抗、大气遥感、红外光谱、红外医疗、痕量气体检测和环境监测等领域具有重要应用价值^[10-12]。

$\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体通常可采用热压陶瓷法、热扩散掺杂法和垂直布里奇曼(VB)法等方法制得^[13-16]。本文采用高压垂直布里奇曼(HPVB)法生长了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体,该方法制备的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体离子掺杂浓度均一性较高,晶体光学质量好。采用粉末 XRD 衍射仪测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体 X-射线衍射谱,测试分析了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体中铁离子掺杂浓度以及 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的透过光谱,采用波长 $2.94 \mu\text{m}$ 的 Er:YAG 激光器测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的激光输出性能。

2 实验

本文中以颗粒状纯度为 99.999 % 的硒化锌(ZnSe)为基质材料,纯度为 99.998 % 的硒化亚铁(FeSe)粉末为掺杂物,按摩尔比 $1:0.01 \sim 0.005$ 进行配比,通过 HPVB 法生长了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体。图 1 是 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体生长装置示意图。图 2 是 HPVB 法生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体照片。由图 2 可以看出,生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体呈深褐色,色泽均匀,晶体尺寸 $\Phi 50.8\text{mm} \times 120\text{mm}$ 。

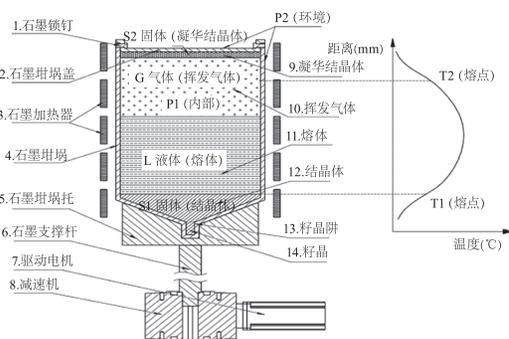


图 1 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体生长实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental device growth $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal

实验将按一定化学计量比配比好的硒化锌(ZnSe)颗粒和硒化亚铁(FeSe)粉末混合均匀后,

装入图 1 中石墨坩埚内,然后将装有物料的石墨坩埚放入晶体炉内石墨坩埚托上。通过驱动电机和减速机调整石墨支撑杆高度,进而将装有物料的石墨坩埚调整到石墨加热器对应物料熔点 T_1 (熔点)温度相应位置。将晶体炉抽真空排气(真空度达 10Pa 以下),向晶体炉内通入氩气(Ar,纯度 99.99 %),然后再将晶体炉抽真空排气,排气后真空度达 10Pa 以下,再向晶体炉内通入氩气,反复 3 ~ 5 次,直至排净晶体炉内的空气,且使晶体炉处于高纯氩气的保护下。根据硒化锌(ZnSe)的 Antoine(安托万)饱和蒸气压与温度之间的计算公式:

$$\log P(\text{ZnSe}) = (9.15 \pm 0.06) - (12798 \pm 73)/T \quad (1)$$

确定了不同温度下硒化锌(ZnSe)饱和蒸气压与温度之间的对应关系。进而在 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体生长过程中通过控制炉膛内高纯氩气的压力,确保坩埚内熔体或蒸汽不会溢出。 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体生长的温度梯度 ΔT 控制在 $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ 范围内,结晶速率为 $2 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$,升降温速率 $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ 。

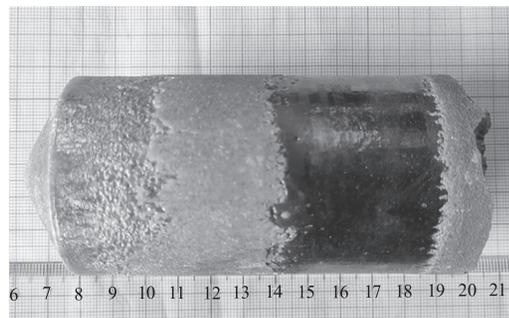


图 2 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体照片

Fig. 2 Photo of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal

采用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品中铁离子掺杂浓度。采用 Bruker 型号 D8 的粉末 XRD 衍射仪测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体 X-射线衍射谱。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 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的红外透过光谱。采用 $2.94 \mu\text{m}$ Er:YAG 激光器为泵浦源抽运 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体,测试了 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的激光输出性能。

3 结果与讨论

表 1 为 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品中铁离子浓度对照表。

表 1 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品中铁离子浓度对照表Tab. 1 Comparison table of iron ion concentration in $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystal samples

样品编号	Fe 含量/mg	Zn 含量/mg	Se 含量/mg	总量/mg	$C_1/\%$	N_1/cm^{-3}
1S	0.003	2.64	2.26	4.903	0.612	1.252×10^{18}
2S	0.007	2.44	2.25	4.697	1.49	3.048×10^{18}
3S	0.00005	2.17	1.90	4.07005	0.0123	2.50×10^{16}

其中 1S 样品为生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体靠近晶体下部取样,2S 样品为生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体靠近晶体上部取样,3S 样品为 ZnSe 晶体取样。由表 1 可以看出,生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品中铁离子浓度达到了 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 的数量级。

图 3 为 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品和 ZnSe 晶体样品的 X-射线衍射谱。由图 3 可以看出,生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品 X-射线衍射峰尖锐,且与基质 ZnSe 样品的 X-射线衍射谱匹配度一致性较好,匹配度接近 92%。分析是掺杂的 Fe^{2+} 进入了基质 ZnSe 晶体空间结构部分格点 Zn 位置或是间隙位置,造成了 ZnSe 晶体空间结构发生了微扰。

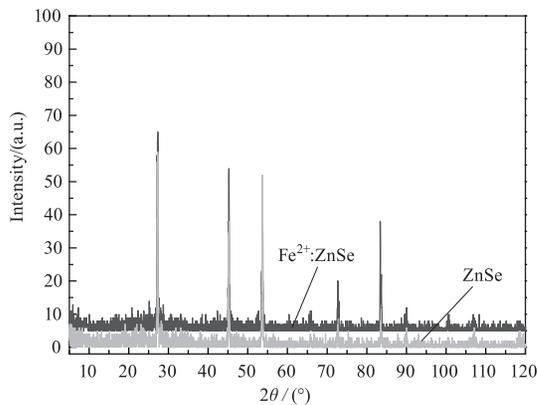
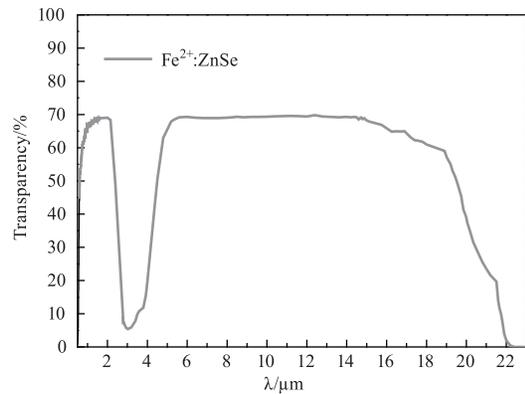
图 3 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 和 ZnSe 晶体粉末 XRD 谱图Fig. 3 The powder XRD pattern of the $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ and ZnSe crystal

图 4 为尺寸为 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 4 \text{mm}$ 的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体红外透过率谱图。可以看出,生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品在波长 $2.5 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 范围内出现了较宽的吸收峰,吸收峰 $3.0 \mu\text{m}$ 附近出现了明显的 Fe^{2+} 离子特征吸收峰。

切取尺寸为 $10 \text{mm} \times 10 \text{mm} \times 4 \text{mm}$ 的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体元件样品。经精细抛光后,在晶体样品两侧镀中红外增透膜,其中增透膜@ $2.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 膜反射率 $R < 1.0\%$,增透膜@ $3.9 \sim 5.1 \mu\text{m}$ 膜反射率 $R < 0.5\%$ 。采用波长 $2.94 \mu\text{m}$ 的 Er:YAG 激光器为泵浦源抽运 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体,当重复频率为 100Hz 时,激光能量输

出达 12mJ ,输出波长范围 $3.95 \sim 4.15 \mu\text{m}$ 。

图 4 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的透过谱Fig. 4 Transmission spectrum of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ crystals

4 结论

通过 HPV B 法晶体生长技术获得了光学质量较好的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体,晶体尺寸达 $\Phi 50.8 \text{mm} \times 120 \text{mm}$,晶体中铁离子掺杂浓度达 $3.048 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的 X 射线衍射谱与基质 ZnSe 样品衍射谱匹配度达 92%,说明 Fe^{2+} 的掺杂造成了 ZnSe 晶体空间结构发生了微扰。 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体样品透过光谱在波长 $3.0 \mu\text{m}$ 处出现了明显的 Fe^{2+} 离子吸收峰。生长的 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体实现了调谐波长 $3.95 \sim 4.15 \mu\text{m}$,能量达 12mJ 的激光输出。

参考文献:

- [1] J Kernal, V V Fedorov, A Gallian, et al. 3.9-4.8 μm gain-switched lasing of $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ 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^{2+} -doped ZnSe crystals operating low and room temperatures[J]. IEEE Journal of Quantum Electron, 2006, 42(9): 907 - 917.
- [3] S B Mirov, V V Fedorov, I S Moskalev, et al. Recent progress in transition metal doped II-VI mid-IR lasers[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2007, 13(3): 810 - 822.

- [4] U Demirbas, A Sennaroglu, M Somer. Synthesis and characterization of diffusion-doped $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ and $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ [J]. *Optical Materials* 2006, 28: 231 – 240.
- [5] N N Il'ichev, V. P. danilov, V. P. Kalinushkin, et al. Superluminescent room-temperature $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ IR radiation source [J]. *Quantum Electronics*, 2008, 38(2): 95 – 96.
- [6] Adams J J, Bibeau C, Page R H, et al. 4.0 – 4.5 μm lasing of $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ below 180 K, a new mid-infrared laser material [J]. *Optics Letters*, 1999, 24(23): 1720 – 1722.
- [7] N Myoung, D V Martyshkin, V V Fedorov, et al. Energy scaling of 4.3 μm room temperature $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ laser [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(1): 94 – 96.
- [8] M P Frolov, Y V Korostelin, V I Kozlovsky, et al. High-energy thermoelectrically cooled $\text{Fe}:\text{ZnSe}$ laser tunable over 3.75 – 4.82 μm [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(3): 623 – 626.
- [9] M E Doroshenko, H. JELÍNKOVÁ, M. JELÍNEK, et al. Influence of the pumping wavelength on laser properties of Fe^{2+} ions in ZnSe crystal [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(7): 1686 – 1689.
- [10] V V Fedorov, A Gallian, I Moskalev, et al. En route to electrically pumped broadly tunable middle infrared lasers based on transition metal doped II – VI semiconductors [J]. *Journal of Luminescence*, 2007, 125(1–2): 184 – 195.
- [11] Zhang Liming, Zhou Shouhuan, Zhao Hong, et al. Introduction of Fe^{2+} doped mid-infrared solid state laser [J]. *Laser & Infrared*, 2012, 42(4): 360 – 365. (in Chinese)
张利明, 周寿桓, 赵鸿, 等. Fe^{2+} 掺杂中红外固体激光器技术综述. *激光与红外*, 2012, 42(4): 360 – 365.
- [12] Qikun Pan, Fei Chen, Jijiang Xie, et al. Theoretical study of the characteristics of a continuous wave iron-doped ZnSe laser [J]. *Laser Phys.* 2018, 28(3): 035002.
- [13] Luo Y. Yin M. Chen L. Kang B. Yu S. Hot-pressed $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ transparent ceramics with different doping concentrations [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(3): 3473 – 3480.
- [14] Xia Shixing, Zhang Yuejuan, Li Xingwang, et al. Optics absorption and laser output performance of $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ laser crystal [J]. *Laser & Infrared*, 2014, 44(9): 1000 – 1002. (in Chinese)
夏士兴, 张月娟, 李兴旺, 等. $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光晶体光学吸收及激光输出性能. *激光与红外*, 2014, 44(9): 1000 – 1002.
- [15] V I Kozlovsky, Y V Korostelin, Y P Podmar'kov, et al. Middle infrared $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnS}$, $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ and $\text{Cr}^{2+}:\text{CdSe}$ lasers; new results [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 740(1): 012006.
- [16] N N Kolesnikov, R B James, N S Berzigiarova, et al. HPVB and HPVZM shaped growth of CdZnTe , CdSe and ZnSe crystals [C] // Conference on X-Ray and Gamma-Ray Detectors and Applications IV, Seattle, Washington, USA, 2002: 93 – 104.