

文章编号 2095-1531(2015)04-0615-06

# 高温高压制备 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 单晶及其光学性质

王云鹏, 王飞, 赵东旭\*

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 为了得到高质量、大尺寸  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  中红外激光晶体, 以适应高功率全固态中红外激光器的发展要求, 在高温高压下全石墨腔内运用布里奇曼晶体生长方法, 生长出了高质量  $\Phi 30 \times 120$  mm  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶。采用 X 射线粉末衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、红外稳态吸收及荧光光谱等测试方法对晶体的结构及光谱特性进行了表征, 并探讨了  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体中  $\text{Cr}^{2+}$  的能级结构及跃迁机理。结果表明: 所生长的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶结构均匀, 性质稳定, 1.97  $\mu\text{m}$  激发的荧光光谱覆盖 1.9 ~ 3  $\mu\text{m}$  范围, 可用于获得 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  全固态中红外激光。

**关键词:**  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶; 布里奇曼方法; 红外吸收; 红外荧光; 全固态中红外激光器

**中图分类号:** O782.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20150804.0615

## Optical properties of $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ single crystal grown under high temperature and high pressure

WANG Yun-peng, WANG Fei, ZHAO Dong-xu\*

(State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics, and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

\* Corresponding author, E-mail: zhaodx@ciomp.ac.cn

**Abstract:** In order to obtain single crystal with brilliant quality and large size to accommodate the requirement of high-power solid state Mid-IR laser, the  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  single crystal is grown in the all-graphite cavity with the surrounding of super-high pressure and temperature by the method of Bridgeman. By means of the X-ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscope (TEM), absorption and fluorescence spectra, the structure, optical properties of the crystal are investigated. Meanwhile, energy level structure and transition mechanism of  $\text{Cr}^{2+}$  in the  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal are also studied. Experiment results show that the as-grown  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal with well-distributed structure and stable physical properties has much wider spectral range of 1.9 – 3.0  $\mu\text{m}$  range under the pumping source of 1.97  $\mu\text{m}$  laser. It is applicable to obtain a mid-IR laser at the range of 2 – 3  $\mu\text{m}$ .

**Key words:**  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  single crystal; Bridgeman method; infrared absorption; infrared fluorescence; all solid state mid-IR laser

收稿日期: 2015-02-13; 修订日期: 2015-03-17

基金项目: 科技部国际合作资助项目 (No. 2014DRR10420)

## 1 引言

中红外(2~5  $\mu\text{m}$ )波段激光是大气透过窗口,在光通信<sup>[1]</sup>、污染气体及工业燃烧产物的检测等方面具有重要的应用前景。其应用范围包括大气污染监测、工业生产的过程控制、泄漏检测、汽车发动机排气分析、毒品检测及医疗疾病诊断等<sup>[2-5]</sup>。针对这些应用需求,中红外激光所需条件应是窄带宽、高功率以及高亮度。

全固态激光器集半导体激光器与固体激光器优势于一身,具有高效率、大功率、波长可调谐范围宽、光束质量好、体积小、性能可靠及长寿命等优点,又因其宽光谱及利用参量转换方式可得到更大范围的激光输出,使得全固态激光器成为激光技术发展的重要方向。在中红外波段的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器已成为近年来的研究热点。

过渡金属离子  $\text{Cr}^{2+}$  掺杂的 II-IV 族化合物晶体,尤其是发光中心波长在 2.5  $\mu\text{m}$  连续输出的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  中红外激光晶体,以其声子频率相对较低、非辐射跃迁率低、较高的量子效率以及极大的增益带宽等超越其他同类材料的综合性能,使其在高功率激光器、超短脉冲激光器中都起到了至关重要的作用。因此,围绕  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶生长的研究越来越多。然而中红外激光晶体的研制技术在国内外的发展中差距较为明显,对于国内的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶生长,首先用提拉法制备 ZnSe 晶体,而后运用溅射等方法将  $\text{Cr}^{2+}$  镀于晶体表面,最后利用热扩散方法获得  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体<sup>[6-10]</sup>。然而热扩散法由于扩散高温时间长,会造成侧向扩散,同时高温时间长对于各步掺杂的相互影响较难控制,因此很难在大尺寸条件下生长出高质量的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶。由于多项指标的限制,用于作为中红外激光器的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  的高质量块状晶体的生长技术尚未有显著突破,因此也限制了以  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  为激光晶体的 2~3  $\mu\text{m}$  波段的激光器的研制和应用。本文使用全石墨内腔工艺制造的晶体生长炉,采用 Bridgeman 方法<sup>[11-14]</sup>,在高温高压下仅一步生长,便得到了大尺寸、高质量的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶,在此基础上研究

了  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的光学特性。

## 2 晶体生长

### 2.1 晶体生长系统的构成

晶体生长系统结构图及系统实物图如图 1 所示。它主要由全石墨内腔晶体生长炉及生长过程控制系统组成。其中生长过程控制系统集成温度控制子系统、时间阶段控制子系统,机械运动控制子系统组成。全石墨内腔的晶体生长炉结构如图 1(a)所示,腔内的各零件均由石墨结构组成。石墨熔点约为 3 850  $^{\circ}\text{C}$ ,具有较好的导电、导热性能和化学稳定性。而以真空处理等手段制成的石墨毡不仅耐高温,还有极优的隔热性质。图 1(a)中,晶体生长炉外层炉罩为双层空心钢制炉壁,通过上下两水嘴进行水循环降温操作。贴附炉罩内壁固定一层厚石墨毡,以作为隔热及缓冲热交换。壁顶通入气阀,以便氩气注入。石墨坩埚承载于螺旋移动杆上,于炉底生长腔咬合并旋转使杆上下移动。两石墨电极连接石墨支架并以平行包围形式立于旋转移动杆周围,并在上下两层均连接环绕式石墨加热管,整体全石墨内腔密闭。上下两层加热管旁设置热电偶,以测定区域温度。整个晶体生长过程由过程控制器控制其上层温度、腔内压强、加热时间及旋转杆移动速度等。

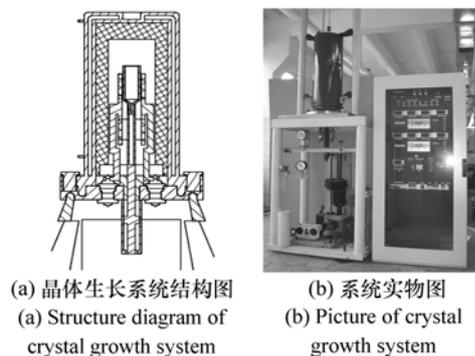


图 1 晶体生长系统结构图及系统实物图

Fig.1 Structure diagram and picture of crystal growth system

### 2.2 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体生长过程

将铬粉末与硒化锌粉末以 3:100 摩尔比混

合,放入石墨坩埚中。盖上坩埚盖和炉盖,对炉腔进行抽真空及充氩气过程3~5遍,使炉罩中最大限度的排出空气并使腔体存在氩气保护,充氩气过程完成后将腔内压强控制在0.19~0.21个大气压。在电偶实时控温的状态下将上下加热器共同加热,通过23~25 h的加热过程使上层温度控制在1800~1850  $^{\circ}\text{C}$ ,中层温度控制在1450~1500  $^{\circ}\text{C}$ ,下层温度控制在1200~1250  $^{\circ}\text{C}$ ,整个炉腔约为16~18个大气压。晶体生长过程在高温高压环境下,并且由热电偶严格探测温度,通过外接的温度控制系统监测并实时控制上下加热器温度及炉罩腔内的循环水流速,使垂直方向存在稳定的温度场分布,保证掺杂的均匀性及晶体的生长质量。在加热管加热的24 h内,石墨坩埚内的样品逐渐变为熔融状态。24 h后,由螺旋传动杆下方外接的电机控制坩埚的垂直方位,调节坩埚下移距离(腔体长度)与下移时间(15~16天),使熔融状态下的铬粉与硒化锌粉末充分均匀混合,随着坩埚垂直位置逐渐下降,由于降温的梯度温度场的作用,分子将缓慢的致密均匀排布,最终结晶并逐渐生长成高质量掺铬硒化锌晶体。当坩埚完全运动至腔体底端后,进行热管降温过程,此过程持续24~26 h。缓慢降温过程也是晶体生长的重要途径,否则会由于温度变化过大而使晶体开裂。取出的晶体形貌如图2所示。晶体最大生长尺寸达到 $\phi 30 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 。



图2 生长出的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体

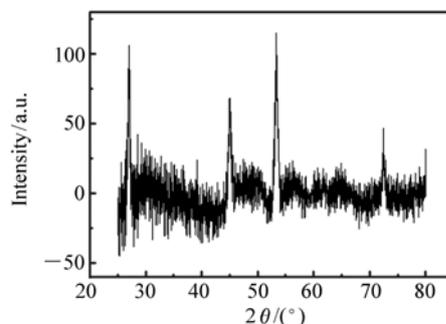
Fig. 2 As-grown  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的结构特性

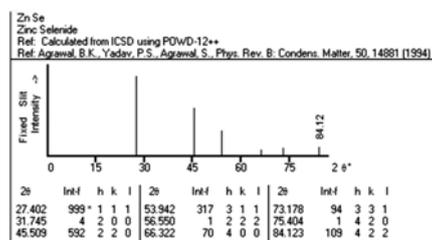
为了测定晶体的结晶质量,利用 Bruker D8-

DISCOVER XRD 衍射仪对块状  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体进行了晶体表征,所得结果如图3所示。图上的衍射峰分别位于27.4 $^{\circ}$ 、45.6 $^{\circ}$ 、54 $^{\circ}$ 和73.4 $^{\circ}$ 处,将结果与标准 pdf 卡片相对比。



(a)  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体X射线衍射图谱

(a) XRD pattern of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  bulk crystal



(b) ZnSe 的标准 XRD 图谱

(b) Standard card of ZnSe

图3  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体 X 射线衍射图谱及 ZnSe 的标准 pdf 卡

Fig. 3 XRD pattern of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  (above) and standard card of ZnSe

各个衍射峰分别对应于 ZnSe 晶体的(111)、(220)、(311)和(331)方向,证明所得晶体为立方结构的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  单晶结构晶体,存在的峰值偏

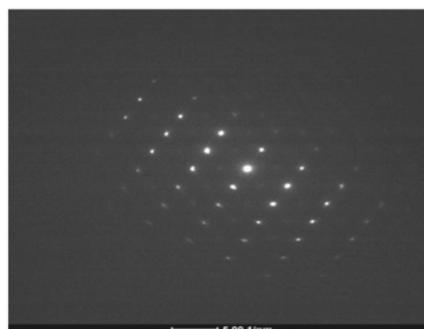


图4  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体选取电子衍射图

Fig. 4 TEM photo of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal

差是因为小浓度掺杂的  $\text{Cr}^{2+}$  的结果。利用 JEOL 公司的 JEM-2100F 透射电子显微镜对研成粉末状的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  颗粒进行了选区电子衍射测试,其结果如图 4 所示,图中的衍射光斑明亮且呈周期排列,证明所得晶体具有良好的单晶结构。

### 3.2 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶体的光谱特性

将生长出的  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体切割成 4 mm 的立方小块,并利用瓦里安 CARY500 紫外可见近红外光谱仪,对样品在常温下进行了红外稳态吸收光谱的测试;利用 Horiba IRH320 红外光谱仪,通过自搭建的 1.97  $\mu\text{m}$  激光泵浦源激发,得到了该晶体的光致发光光谱。其结果如图 5 所示。

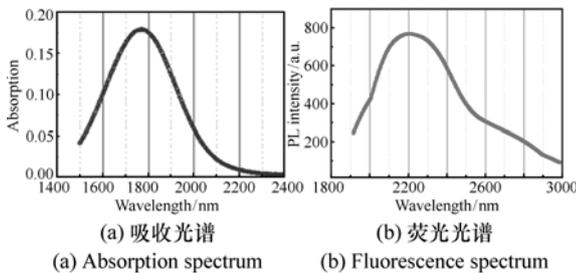


图 5  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体红外稳态吸收光谱及红外稳态荧光光谱

Fig.5 Absorption spectrum and fluorescence spectrum of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal

由于 ZnSe 晶体在 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  近/中红外波段的吸收极其微弱,而在掺杂了  $\text{Cr}^{2+}$  的条件下,  $^5\text{T}_2$  与  $^5\text{E}$  能级电子向上能级跃迁过程或上能级电子

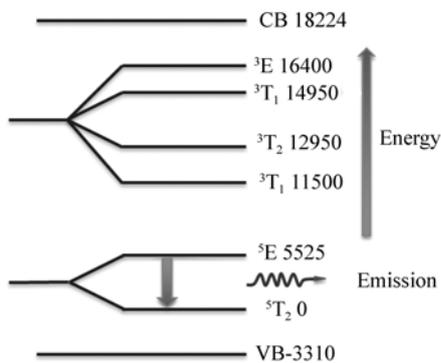


图 6  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  中的  $\text{Cr}^{2+}$  能级结构

Fig.6 Energy structure of  $\text{Cr}^{2+}$  in  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$

跃迁到  $^5\text{T}_2$  与  $^5\text{E}$  能级的跃迁过程都自旋禁阻,如图 6 所示,其主跃迁方式为吸收波长为 1 810 nm 光波的  $^5\text{T}_2$  到  $^5\text{E}$  间的跃迁过程,所测得单晶吸收波长中心峰位处于 1 790 nm 左右(图 5(a)),相较于理论值中的 1 810 nm 的光吸收,此结果可能由于受到  $^5\text{E}$  到  $^3\text{T}_1$  及  $^5\text{E}$  到  $^3\text{T}_2$  的非主要跃迁形式<sup>[15]</sup>而导致了吸收光谱蓝移,这与 Alphan Sennaroglu 小组<sup>[8]</sup>的实验结论也完全吻合。

而对于  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的光致荧光发射过程,因 Cr 离子吸收禁带中非辐射跃迁的能量,形成了一个激活中心,当入射光泵浦  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体时,  $\text{Cr}^{2+}$  将俘获光子能量转变成  $\text{Cr}^+$ ,并释放一个正电子进入导带。但由于  $\text{Cr}^+$  的存在并不稳定,它利用俘获空穴的方式成为一个激活中心。禁带中的激活中心因入射光子的作用将形成  $\text{Cr}^{2+}$  离子进而释放一个负电子。由此,激活中心弛豫到  $\text{Cr}^{2+}$  离子的激发态  $^5\text{E}$  能级,  $^5\text{E}$  激发态跃迁释放一个光子,如此完成红外荧光的辐射过程。由图 5(b)可以看出,  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体自 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  波段均有很强的荧光光谱输出,结果同样与 Alphan Sennaroglu 小组<sup>[8]</sup>的实验结论吻合。此晶体适用于构建 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  激光且具备极宽的波长调谐范围。

## 5 结 论

本文根据国内对大尺寸、高质量的中红外激光晶体的需求,研制了全石墨内腔的晶体生长系统,并运用了 Bridgeman 方法进行了  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的生长。成功生长出高质量  $\Phi 30 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$   $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体。最后运用 XRD、TEM、红外吸收及荧光光谱测量方法对晶体的结构、吸收、发光等性质及跃迁机理进行了研究。结果表明:当采用 1.97  $\mu\text{m}$  激光激发时,  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的荧光光谱覆盖范围为 1.9 ~ 3  $\mu\text{m}$ ,具有较宽的波长调谐范围,可作为中红外激光光源的工作介质。

## 参考文献:

- [1] GEBBIE H A, HARDING W R, HILSUM C, *et al.*. Atmospheric transmission in the 1 to 14 $\mu$  region[J]. *Proc. Soc. A.*, 1951, 206(1084):87-107.
- [2] SCOTT D C, HERMAN R L, WEBSTER C R, *et al.* Airborne Laser Infrared Absorption Spectrometer(ALIAS-II) for in situ atmospheric measurements of  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCL}$ , and  $\text{NO}_2$  from balloon or remotely piloted aircraft platforms[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(21):4609-4622.
- [3] 黄晖, 潘顺臣, 姬荣斌, 等. 射线探测用碲锌镉晶体及其器件研究[J]. 发光学报, 2005, 26(6):807-812.  
HUANG H, PAN SH CH, JI R B, *et al.*. Research on the cadmium zinc telluride crystal and its device for radiative ray detection[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2005, 26(6):807-812. (in Chinese)
- [4] 高娟娟, 李夏, 高松, 等. 石英光子晶体光纤中高功率中红外超连续谱的产生[J]. 发光学报, 2015, 36(2):226-230.  
GAO J J, LI X, GAO S, *et al.*. High power mid-infrared supercontinuum generation in silica photonic crystal fiber[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2015, 36(2):226-230. (in Chinese)
- [5] 贾玉洁, 林摇健, 张文俊, 等. 氟化物对  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  共掺的碲酸盐玻璃上转换和红外发光性能的影响[J]. 发光学报, 2014, 35(3):287-292.  
JIA Y J, LIN Y J, ZHANG W J, *et al.*. Effect of fluoride on up-conversion and infrared luminescence properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped tellurite glass[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2014, 35(3):287-292. (in Chinese)
- [6] 谭改娟, 谢冀江, 张来明, 等. 中波红外激光技术最新进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4):501-512.  
TAN G J, XIE J J, ZHANG L M, *et al.*. Recent progress in mid-infrared laser technology[J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4):501-512. (in Chinese)
- [7] 张浩, 李琳, 宋平新, 等. ZnSe 和 Cr:ZnSe 单晶的温梯法制备及光学性能研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4):848-852.  
ZHANG H, LI L, SONG P X, *et al.*. Preparation and optical properties of ZnSe and Cr:ZnSe single crystal grown by temperature gradient technique[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2011, 40(4):848-852. (in Chinese)
- [8] CANKAYA H, DEMIRBAS U, ERDAMAR A K, *et al.*. Absorption saturation analysis of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  and  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 2008, 25(5):794-800.
- [9] MOSKALEV I S, FEDOROV V V, MIROV S B. Highly-efficient, widely-tunable, mid-IR Cr:ZnS and Cr:ZnSe CW lasers pumped by 1685 nm InP laser diode[C]. SPIE. ASSP Poster Session II, California, USA, January 31-February 3, 2010.
- [10] HUSEYIN C, UMIT D, AHMET K E, *et al.*. Absorption saturation analysis of  $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$  and  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 2008, 25(5):794-800.
- [11] REGELL, TURCHANINOV A, PARFENIEV R, *et al.*. Te and te-se alloy crystal-growth under higher gravity[J]. *J. De Physique III*, 1992, 2(3):373-382.
- [12] TOMOSHIGE R, KENBISHI H, KODAMA M, MATSUSHITA T. Preparation and its properties of alkali-halide solid-solution single-crystals by Bridgman method[J]. *J. Ceramic Society of Japan*, 1995, 103(8):828-832.
- [13] NEMIROVSKY Y, RUZIN A, ASA G, *et al.*. Study of the charge collection efficiency of CdZnTe radiation detectors[J]. *J. Electronic Materials*, 1996, 26(8):1221-1231.
- [14] KATO H, TAKABATAKE T, MINAMI A, *et al.*. Crystal growth of  $\text{YbTX}$  ( $\text{T} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Pt}, \text{Au}$ ;  $\text{X} = \text{Sn}, \text{Sb}$ ) and the magnetic and transport properties[J]. *J. Alloys and Compounds*, 1997, 261(1-2):32-36.
- [15] KLOKISHNER S I, TSUKERBLAT B S, REU O S. Jahn-Teller vibronic coupling in CdSe doped with  $\text{Cr}^{2+}$  ions[J]. *Opt. Mater.*, 2005, 27(7):1445-1450.

## 作者简介:



王云鹏(1985—),男,吉林长春人,博士,助理研究员,主要从事红外激光开发研制及超快激光的研制及相关化学、生物超快动力学方面的研究。E-mail: wangyunpeng@ciomp.ac.cn



赵东旭(1974—),男,辽宁新民人,博士,研究员,博士生导师,主要从事晶体生长、纳米结构与器件方面的研究。E-mail: zhaodx@ciomp.ac.cn



王飞(1987—),男,黑龙江哈尔滨人,博士,助理研究员,主要从事晶体生长、纳米结构与器件方面的研究。E-mail: wangf@ciomp.ac.cn

## 《发光学报》

—EI 核心期刊(物理学类;无线电电子学、电信技术类)

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于1980年创刊,曾于1992年,1996年,2000年和2004年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”,并于2000年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自1999年;美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自2000年;美国《剑桥科学文摘社网站》自2002年;日本《科技文献速报》(CBST, JICST)自2003年已定期收录检索该刊论文;2008年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊;2010年被美国“EI”确定为源期刊。2001年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中,《发光学报》被评为“双效期刊”。2002年获中国科学院2001~2002年度科学出版基金“择重”资助。2004年被选入《中国知识资源总库·中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大,主要反映本学科专业领域的科研和技术成就,及时报道国内外的学术动态,开展学术讨论和交流,为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》自2011年改为月刊,A4开本,144页,国内外公开发行。国内定价:40元,全年480元,全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用,踊跃投稿。

地 址:长春市东南湖大路3888号

《发光学报》编辑部

邮 编:130033

电 话:(0431)86176862,84613407

E-mail: fgxbt@126.com

国内统一刊号:CN 22-1116/04

国际标准刊号:ISSN 1000-7032

国内邮发代号:12-312

国外发行代号:4863BM

http://www.fgxb.org