

## 中红外Fe<sup>2+</sup>:ZnSe激光器研究进展

徐飞 潘其坤 陈飞 张阔 于德洋 何洋 孙俊杰

### Development progress of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers

XU Fei, PAN Qi-kun, CHEN Fei, ZHANG Kuo, YU De-yang, HE Yang, SUN Jun-jie

引用本文:

徐飞, 潘其坤, 陈飞, 张阔, 于德洋, 何洋, 孙俊杰. 中红外Fe<sup>2+</sup>:ZnSe激光器研究进展[J]. 中国光学, 2021, 14(3): 458–469. doi: 10.37188/CO.2020–0180

XU Fei, PAN Qi-kun, CHEN Fei, ZHANG Kuo, YU De-yang, HE Yang, SUN Jun-jie. Development progress of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers[J]. *Chinese Optics*, 2021, 14(3): 458–469. doi: 10.37188/CO.2020–0180

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/CO.2020–0180>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 远红外固体激光器研究进展

Research progress of far-infrared solid-state lasers

中国光学. 2018, 11(6): 889 <https://doi.org/10.3788/CO.20181106.0889>

#### 声光偏转快调谐脉冲CO<sub>2</sub>激光器实验研究

Experimental research on acousto-optic deflection rapid tuning pulsed CO<sub>2</sub> lasers

中国光学. 2019, 12(2): 355 <https://doi.org/10.3788/CO.20191202.0355>

#### 固体激光器与光纤激光器对光子晶体光纤棒耦合的分析与对比

Analysis and comparison of solid-state lasers and fiber lasers on the coupling of rod-type photonic crystal fiber

中国光学. 2018, 11(6): 958 <https://doi.org/10.3788/CO.20181106.0958>

#### 双光子吸收碱金属蒸气激光器研究进展

Research progress on the two-photon absorption alkali vapor laser

中国光学. 2019, 12(1): 38 <https://doi.org/10.3788/CO.20191201.0038>

#### 水平腔面发射半导体激光器研究进展

Research progress of horizontal cavity surface emitting semiconductor lasers

中国光学. 2017, 10(2): 194 <https://doi.org/10.3788/CO.20171002.0194>

#### 板条激光器光束质量控制技术研究进展

Progress on beam quality control technology of slab lasers

中国光学. 2019, 12(4): 767 <https://doi.org/10.3788/CO.20191204.0767>

文章编号 2095-1531(2021)03-0458-12

## 中红外 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器研究进展

徐 飞<sup>1,2</sup>, 潘其坤<sup>1\*</sup>, 陈 飞<sup>1</sup>, 张 阔<sup>1</sup>, 于德洋<sup>1</sup>, 何 洋<sup>1</sup>, 孙俊杰<sup>1</sup>  
(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 激光与物质相互作用  
国家重点实验室 吉林 长春 130033;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**发光谱位于 3~5 μm 大气窗口处的中红外激光在医疗、工业加工、大气遥感、空间通讯、红外对抗等领域具有广泛的应用前景。以过渡金属(TM)掺杂 II~VI 族硫化物晶体作为增益介质的激光器件可实现中红外激光输出, 其中 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器具有转换效率高、中红外波段可调谐范围宽、结构紧凑等优点, 是中红外波段实现高功率、高能量、短脉冲的最有效途径之一。随着近些年材料技术的发展, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器发展迅速, 逐渐成为热点之一。本文综述了以 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器为代表的 TM<sup>2+</sup>: II~VI 族激光器的发展历程, 介绍并分析了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 增益介质的制备方法, 讨论了影响 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器性能的泵浦源及因素, 综合评述了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的输出特性, 总结了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器在室温和超短脉冲方向上的最新进展, 并展望了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器后续可能的发展方向。

**关键词:**中红外激光; TM<sup>2+</sup>: II~VI 族激光器; Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器; 晶体制备; 性能分析

**中图分类号:** TN248      **文献标志码:** A      **doi:** 10.37188/CO.2020-0180

## Development progress of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers

XU Fei<sup>1,2</sup>, PAN Qi-kun<sup>1\*</sup>, CHEN Fei<sup>1</sup>, ZHANG Kuo<sup>1</sup>, YU De-yang<sup>1</sup>, HE Yang<sup>1</sup>, SUN Jun-jie<sup>1</sup>  
(1. *State Key Laboratory of Laser Interaction with Matter, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*  
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)  
\* *Corresponding author, E-mail: panqikun2005@163.com*

**Abstract:** Mid-infrared lasers with emission spectrums located in the 3~5 μm atmospheric window have a wide range of possible applications in medical treatment, industrial processing, atmospheric remote sensing, space communication, infrared countermeasures and other fields. Transition Metal (TM) doped II~VI group sulfide crystals can be used as the gain medium to achieve mid-infrared laser output. Among them, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers are advantageous for their high conversion efficiency, their wide tunable range in the mid-infrared band and their compact structure. They are one of the most effective ways of achieving a short pulse with high power and high energy in the mid-infrared band. With the development of material technology in recent

收稿日期:2020-10-10; 修订日期:2020-11-09

基金项目:国家自然科学基金(No. 61705219); 吉林省优秀青年人才基金(No. 20190103133JH); 激光与物质相互作用国家重点实验室基金(No. SKLLIM1914)

Supported by Nature National Science Foundation of China (No. 61705219); Jilin Province Science and Technology Development Plan Project (No. 20190103133JH); Foundation of State Key Laboratory of Laser interaction with Matter (No. SKLLIM1914)

years, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers have begun developing rapidly and have become a heavily researched topic. This paper reviews the development of a TM<sup>2+</sup>: II ~ VI laser represented by a Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser. The preparation methods of a Fe<sup>2+</sup>:ZnSe gain medium are introduced and analyzed. The pump sources and factors affecting the performance of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers are discussed. The output characteristics of the Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser are reviewed. The latest development of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers in room temperature and ultrashort pulse directions is summarized and prospected. The possible future development direction of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe lasers is discussed.

**Key words:** mid-infrared laser; TM<sup>2+</sup>: II ~ VI laser; Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser; crystal preparation; performance analysis

## 1 引言

随着激光技术的发展, 激光已逐渐应用于各个行业, 其中, 中红外波段的激光器在大气中透射能力强且对应着物体的红外辐射谱, 在大气监测、遥感、医疗应用、红外对抗、激光雷达等领域均有着广泛的应用前景。

目前获取中红外激光的手段有很多种, 包括量子级联激光器、铅盐半导体激光器及铋化镓激光器、CO<sub>2</sub> 激光倍频、HF/DF 等化学激光器<sup>[1-2]</sup>、自由电子激光器、DFG/OPO/OPA 非线性频率变换激光器、Dy:InF<sub>3</sub> 光纤激光器等<sup>[3]</sup>。量子级联激光器有着体积小、效率高的独特优势, 但由于其输出功率偏低, 限制了其应用范围。非线性频率变换激光器具有光谱可调谐范围宽、重复频率高等优点, 但其结构复杂、效率较低; 化学激光器和自由电子激光器具有中红外波段输出功率高、能量高的优势, 但其体积庞大、维护复杂、造价昂贵<sup>[4]</sup>。以过渡金属(TM)掺杂 II ~ VI 族硫化物晶体作为增益介质的激光器件可实现中红外激光输出, 同时具备较宽的吸收谱和发射谱, 是目前实现高功率、高能量、中红外波段可调谐激光输出的有效技术途径。

过渡金属掺杂 II ~ VI 族硫化物晶体作为中红外激光器增益介质最先是由 Deloach 等人于 1996 年提出的<sup>[5]</sup>, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器中红外输出在 1999 年首次由 Adams 等人实现<sup>[6]</sup>, 为之后实现中红外激光器输出奠定了基础。掺杂过渡金属的 II ~ VI 族硫化物晶体与传统氟化物相比, 具有声子能量低, 吸收和发射截面大的特点<sup>[7]</sup>。随着材料学的发展, 过渡金属以 Fe<sup>2+</sup>和 Cr<sup>2+</sup>为代表, II ~ VI 族晶体以 ZnSe 和 ZnS 为代表的掺杂晶体成为了较好的选择。掺杂 Cr<sup>2+</sup>和 Fe<sup>2+</sup>的 ZnSe/ZnS 晶体的发

光谱可以覆盖整个中红外波段, 其中 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体发光波段为 3~5 μm, 并且可在此波段内调谐输出, 具有良好的光学性能<sup>[8]</sup>。发展至今, 对于 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的研究逐渐从低温转向室温, 这对增益介质、冷却系统和泵浦源提出了更高的要求, 面向中红外激光应用需求, 高转换效率、高功率、高能量、超短脉宽是 TM<sup>2+</sup>: II ~ VI 族晶体激光器的发展方向。

本文重点介绍了以 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器为代表的 TM<sup>2+</sup>: II ~ VI 族激光器的发展历程, 包括激光增益材料及制备方法、激光光路和泵浦源、激光工作特性, 并分析了限制 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器发展的因素, 提出 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的发展趋势。

## 2 TM<sup>2+</sup>: II ~ VI 族增益材料

TM<sup>2+</sup>: II ~ VI 族激光器常用的增益材料为晶体材料, II ~ VI 族晶体在中红外波段有一个较宽的透明波段, 当掺杂过渡金属后晶体材料发生晶体场分裂, 同时出现强电子-声子耦合效应, 导致掺杂后的晶体材料存在较宽的吸收谱和发射谱。II ~ VI 族晶体材料中的光学声子截止能量较低, 降低了 TM<sup>2+</sup>的无辐射跃迁, 提高了室温下的发光效率<sup>[7]</sup>。

Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 材料相比 Cr<sup>2+</sup>掺杂材料, 吸收截面和发射截面较大, 且在 3~5 μm 波段具有良好的带宽可调谐与高脉冲能量输出特性, 逐渐成为研究热点。Fe<sup>2+</sup>离子掺杂进 ZnSe 晶体时, 会取代正四面体中心的 Zn<sup>2+</sup>离子, 然后在晶体场的作用下, 最外层电子 3d<sup>6</sup> 的基态能级<sup>5</sup>D 会分裂为二重简并态<sup>5</sup>E 和三重简并态<sup>5</sup>T<sub>2</sub>。同时在轨道自旋耦合作用下, 一阶轨道自旋耦合将<sup>5</sup>T<sub>2</sub> 态分裂为 3 个能带, 而二阶轨道自旋耦合将<sup>5</sup>E 态分裂为 5 个能级, 形成如图 1 所示的能级图<sup>[9]</sup>。在 ZnSe 的四面体场

中,  $\text{Fe}^{2+}$  离子的晶体场分裂比  $\text{Cr}^{2+}$  要小, 因此对于掺杂  $\text{Fe}^{2+}$  离子晶体的激光器, 工作波长更长, 波长可调谐范围也更大。

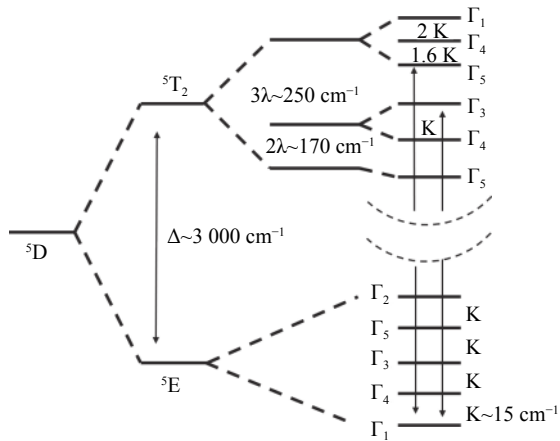


图 1  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  能级结构<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Energy level structure of  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ <sup>[9]</sup>

$\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体在室温下的吸收截面和发射光谱截面如图 2(a) 所示, 其吸收光谱峰值在 3000 nm

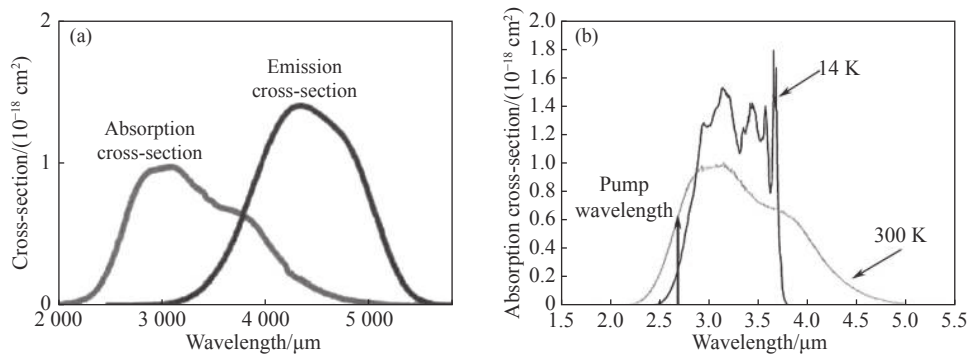


图 2 (a) 室温下及 (b) 14 K 和 300 K 下  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体的吸收截面和发射截面<sup>[11]</sup>

Fig. 2 Absorption cross-section and emission cross-section of  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  crystal at room temperature (a) and at (b) 14 K and 300 K<sup>[11]</sup>

随着材料学的发展,  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体出现了多种新材料结构, 不再局限于常规晶体, 包括  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  量子点、 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  波导、 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米薄膜、 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  透明陶瓷等。量子点材料可以通过调整配体和 Zn 之间的比例来改变荧光发射强度和荧光谱位置, 2014 年西南科技大学的谢瑞士等人, 以巯基乙酸为稳定剂, 在水介质中合成了高发射率的  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  量子点, 为选择  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器增益材料提供了新选择<sup>[13]</sup>。Lancaster 等人于 2015 年第一次制备出  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  波导结构, 获得了 4122 nm 的激光输出, 并通过对比波导结构和传统晶体发现波导结构降低了激光泵浦阈值, 可为

附近,  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  的发射光谱较宽, 室温发射峰值位于 4300 nm 附近。图 2(b) 为不同温度下的吸收截面, 可见, 低温时吸收截面较大, 但高温时吸收谱较宽<sup>[10]</sup>。在单一  $\text{Fe}^{2+}$  离子掺杂  $\text{ZnSe}$  晶体的基础上, 也有研究者提出多种过渡金属掺杂, 如  $\text{Cr}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体、 $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体。2005 年, Kernal 等人将  $\text{Cr}^{2+}$  离子和  $\text{Fe}^{2+}$  离子一同掺杂进  $\text{ZnSe}$  晶体中, 通过多组对比实验得出  $\text{Fe}^{2+}$  离子可以被  $\text{Cr}^{2+}$  离子敏化, 通过将  $\text{Cr}^{2+}$  离子能量转移到  $\text{Fe}^{2+}$  离子来激励  $\text{Fe}^{2+}$  离子, 使得激光器有更好的性能表现<sup>[11]</sup>。随后在 2016 年, Mirov 团队将  $\text{Co}^{2+}$  离子和  $\text{Fe}^{2+}$  离子一同掺杂进  $\text{ZnSe}$  晶体中,  $\text{Co}^{2+}$  离子的发射谱 (3~4  $\mu\text{m}$ ) 和  $\text{Fe}^{2+}$  离子的吸收谱有较大的重叠, 使得可以快速且高效的进行  $\text{Co}^{2+}$  离子到  $\text{Fe}^{2+}$  离子的能量转化, 从而激励  $\text{Fe}^{2+}$  离子荧光<sup>[12]</sup>。这些共掺晶体除了产生激光更高效外, 还有一大优点是拓宽了泵浦源的谱段, 利用离子间的能量转化来激励晶体发光。

泵浦源提供更多选择<sup>[14]</sup>。2019 年, Ning Shougui 等人利用电子束蒸发法制备了  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米薄膜, 通过拉曼分析和扫描电镜分析得出  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米薄膜拥有较好的光学性能, 吸收峰在 3  $\mu\text{m}$  附近,  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  纳米薄膜比传统  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体更易于散热, 且在便携式  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器上有着更好的应用前景<sup>[15]</sup>。与普通晶体相比, 透明陶瓷具有易于制备不同掺杂量的复合结构体、易于均匀掺杂、重掺杂和制造大尺寸增益介质等独特优势<sup>[16-17]</sup>。2020 年, Yu Shenquan 等人利用放电等离子烧结技术合成了  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  透明陶瓷, 他们先用共沉淀法制作出  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  粉末, 平均尺寸为 550 nm,

再利用放电等离子烧结技术合成透明陶瓷, 为将透明陶瓷运用于 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器奠定了基础<sup>[18]</sup>。除此之外, 中国科学院上海光学精密机械研究所许毅等人提出了高温诱导陶瓷定向生长技术, 该技术有望获得与单晶性能类似的陶瓷材料, 目前他们已经成功制备出 Yb:YAG 陶瓷材料, 并获得了近红外波段的激光输出<sup>[19]</sup>。

### 3 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 增益材料的制备方法

在 TM<sup>2+</sup>: II~VI 族增益材料制备过程中, 晶体的生长方法和晶体掺杂结构都会影响晶体作为激光增益物质的性能表现, 晶体生长技术分为单晶生长技术和多晶生长技术。经过近些年的发展, 在原有材料制备技术的基础上不断有新的改良或创新出现, 极大地丰富了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光增益介质的制备方法。

#### 3.1 单晶生长技术

在单晶的生长技术中, 常用的方法有 Bridgman 法、物理气相传输法 (PVT), 也称为升华法、化学气相沉积法 (CVD)。

##### 3.1.1 Bridgman 法

Bridgman 法生长过程需要使垂直放置的坩埚逐渐下降, 在坩埚下降过程中, 通过一个温度梯度区, 自上而下进行结晶<sup>[20]</sup>。Adams 等人早在 1999 年就用 Bridgman 法制作的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体获得 3.98~4.54 μm 的激光<sup>[6]</sup>。Stockbarger 等人通过在 Bridgman 炉膛中增加隔板, 把高温区和低温区分开, 形成了现在通用的 Bridgman-Stockbarger 三温区结构, 更有利于控制温度和梯度调节<sup>[21]</sup>, 图 3 为 Bridgman 装置简图。之后, 科研人员利用搅拌手段, 使结晶速度加快且结晶过程更为稳定, 同时减少了溶质边界层厚度, 2017 年, Yin L 等人就利用这种方法制作出了质量较好的 ZnSe 晶体<sup>[22]</sup>。随后形成了一系列的改进 Bridgman 法, 例如坩埚恒速旋转法<sup>[23]</sup>、坩埚倾斜<sup>[24]</sup>、坩埚振荡<sup>[25]</sup>等, 这些方法都是结合机械运动在 Bridgman 结晶过程中, 给液-固相区施加强制对流, 用来改变传热、传质条件, 实现结晶过程的优化<sup>[20]</sup>。同其他方法相比, Bridgman 法在使用时容易受杂质污染, 导致晶体不纯而影响光学性能。如何避免杂质污染、提升掺杂纯度是 Bridgman 法生长 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光晶体需解决的主要难题。

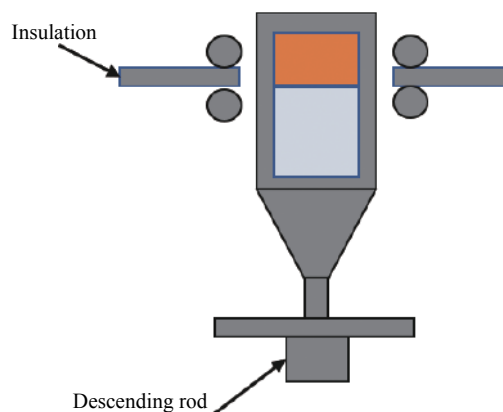


图 3 Bridgman 法装置简图<sup>[21]</sup>

Fig. 3 The growth diagram for the Bridgman method<sup>[21]</sup>

##### 3.1.2 物理气相传输法

物理气相传输法首先将化合物在高温下升华, 然后传输到充满 H<sub>2</sub> 或 He 的密封石英安瓿瓶里进行冷却结晶生长。Kozlovsky 等人于 2010 年用物理气相传输法制备了 Cr<sup>2+</sup>:ZnSe、Fe<sup>2+</sup>:ZnSe、Cr<sup>2+</sup>:CdSe、Cr<sup>2+</sup>:CdS 4 种激光增益材料, 晶体中的掺杂浓度为 10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>。实验结果表明, 由物理气相传输法制备的激光增益材料与其他方法制备的材料晶体损耗相近, 对于泵浦光的吸收更好, 但输出性能不佳。分析认为, 在生长过程中, 很难获得在目标浓度下的掺杂均匀的增益材料是导致输出性能下降的主要因素, 相比多次掺杂, 物理气相传输法更适用于单次掺杂<sup>[26]</sup>。2019 年, Frolov 等人用物理气相传输法制备了 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 增益材料, 通过优化谐振腔结构, 在室温下用铜片散热器将温度降低到 5 °C 时获得了 1.6 J 的激光输出, 光转化效率约为 17.5%, 物理气相传输法依然具有发展空间<sup>[27]</sup>。

##### 3.1.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法将原始反应材料在高温下加热成气态, 多种化合物反应沉积生成高纯度晶体。相比物理气相传输法, 化学气相沉积法制备的晶体具有纯度高、材料致密等优势, 但也存在着反应温度较高、沉积速度较慢、沉积过程中难以控制局部沉积, 制备出的材料易出现夹层、分层等缺陷<sup>[28]</sup>。化学气相沉积法发展到如今已经可以制造出尺寸较大且纯度较高的单晶, 但一般在使用时需要进行热等静压后处理。用化学气相沉积法制备 ZnSe 晶体时, 用高纯度锌和 H<sub>2</sub>Se 为原材料, 用 Ar 作为载气, 高温下将 Zn 蒸发为 Zn 蒸

气,由 Ar 携带进入沉积区与  $H_2Se$  在高温下反应,生成 ZnSe 晶体,沉积到衬底上<sup>[28-29]</sup>。由化学气相沉积法制得的晶体存在多种缺陷,包括由云雾缺陷、孔洞、微裂纹、沉分层、胞状物、ZnSe 粉末、Zn 团等<sup>[28]</sup>。通过优化沉积压力、沉积温度、反应物浓度参数,可以控制缺陷的产生,提高晶体的性能。长期以来, Firsov, Frolov, Balabanov 等人一直从事用化学气相沉积法制备  $Fe^{2+}:ZnSe$  晶体的研究,促进了化学气相沉积法制备  $Fe^{2+}:ZnSe$  晶体技术的长足发展<sup>[30-41]</sup>。在 2019 年 Balabanov 等人利用化学气相沉积法制备的直径为 20 mm 的  $Fe^{2+}:ZnSe$  晶体,在室温下实现了 480 mJ 的中红外激光输出<sup>[32]</sup>。

### 3.2 多晶制备技术

多晶的光学性能和激光特性与单晶相比均较差,但随着材料制备技术的发展,差距逐渐缩小,并且多晶可以实现大尺寸和复杂结构制备,制备成本低,掺杂均匀程度高,近几年被人们广泛关注<sup>[7]</sup>。下文将详细介绍两种多晶制备技术——热压法和热扩散法,同时分析热扩散法的掺杂结构特性。

#### 3.2.1 热压法

热压法可以制造出分布较为均匀的大尺寸增益介质。早期的关于热压法制备  $TM^{2+}:II\sim VI$  族晶体研究主要由 Mirov 和 Gallian 等人实现。他们首先将原化合物研磨成 10  $\mu m$  左右的小颗粒,再在 60 MPa 的压强下进行冷压处理,然后在 1400~1500 K 温度的容器内加压到 350 MPa 烧结,样品烧结 10~15 min 后,在室温下冷却制备出晶体材料<sup>[42-43]</sup>。早期热压法制造的光学材料性能较差导致激光性能较差。2018 年, Avetisov 等人将热压法和热扩散法相结合,在两层 ZnSe 中间沉积 Fe,然后采用热压法制备,在真空下加热至 1000  $^{\circ}C$ ,加压到 25 MPa,处理时间持续 60 min,然后进行热等静压处理,在 1300  $^{\circ}C$  和 100 MPa 下处理 29 h 之后获得晶体材料,最终获得相对于吸收输出能量斜率最高为 49% 的激光。这种方法可以在同等泵浦功率密度下有效增加泵浦光斑面积,提升激光输出性能<sup>[30]</sup>。

#### 3.2.2 热扩散法

热扩散法是利用高温下的热运动将过渡金属扩散到  $II\sim VI$  族晶体中。热扩散法具有成本较低,操作简单,适用范围广的优势,但热扩散法难以制

备出指定掺杂浓度的多晶材料,而且掺杂离子在多晶材料中分布不均匀,从而影响材料的光学性能。2015 年, Firsov 等人在通过化学气相沉积法制得的 ZnSe 晶体两面沉积厚度约为 1  $\mu m$  的 Fe 层,然后通过热等静压扩散至晶体中,通过泵浦源激励此过程获得的晶体,最终获得 25.5 mJ 的激光输出,斜效率只有 12%。分析得出,由于热扩散法使得 Fe 离子聚集在晶体表面,导致增益介质活性长度短,加剧了横向寄生振荡,阻碍入射光斑增大,从而限制了激光输出性能<sup>[37]</sup>。2016 年,他们改进了材料制备方法,增加了热等静压下的温度,从 1270  $^{\circ}C$  增加到 1290  $^{\circ}C$ ,热等静压处理时间也从 54 h 增加到 72 h。他们利用改进方法获得了扩散深度几乎是之前两倍的增益材料,也就有两倍的活性长度,增益物质吸收斜率是之前的 1.75 倍,输出斜率也增长到 35%<sup>[33]</sup>。说明增加温度和扩散时间有利于增益材料性能的提高,为之后的研究提供了思路。

由于单层扩散时过渡金属离子都聚集在晶体表面,活性长度短,性能较差,于是在热扩散法结合热静压处理的基础上,又发展出了多种增益介质的掺杂结构,用来抑制损伤阈值和自激振荡。Firsov 于 2016 年提出无掺杂面多晶结构,首先利用化学气相沉积法制造高纯度的 ZnSe 晶体,然后在两层 ZnSe 晶体中沉积一层 Fe 层,再将样品机械处理成目标形状,并在压力为 100 MPa、温度为 1250 $^{\circ}C$  的气体静态装置中通过气压热处理退火 72 小时,获得的增益介质 Fe 离子浓度分布是从中心向两边递减,在表面掺杂浓度为零。采用该方法制备增益介质,阻止了新沉积到 ZnSe 基底上的铁与大气(水分和氧气)的相互作用,并在样品高温退火过程中阻止了氧气进入 ZnSe 基体。得到的材料纯度更高,最终在室温下获得能量为 298 mJ,斜率为 45% 的激光输出<sup>[35]</sup>。在 2018 年 Balabanov 在之前的基础上提出插入多个掺杂 Fe 层,并利用固态扩散键技术(solid-state diffusion bonding)结合热等压技术(HIP)制作了一层掺杂层和两层掺杂层的增益物质进行对比,如图 4 所示。两层掺杂层的材料用作激光增益介质后,在室温下,入射光斑半径为 20 mm,激光最大输出能量为 480 mJ。通过比对两种增益介质性能知,增加内置掺杂层可以在提高入射光斑半径的同时阻止横向寄生振

荡的增加<sup>[31]</sup>。2019年 Balabanov 又提出新的增益介质结构,在上述基础上将平的内置掺杂层变为半月板的内置掺杂层,将单面沉积 Fe 层的平凸晶体和平凹晶体凹凸结合,形成内置半月板掺杂层的晶体材料,结构如图 5 所示。相比之前单一平面内置掺杂层的激光输出,半月板掺杂层增益介质可以更大程度地增加入射光斑半径而不引起横向寄生振荡<sup>[32]</sup>。在优化增益介质结构的研究中,提高入射光斑面积,使 Fe 离子掺杂分布更均匀,活性长度更长,同时阻止横向寄生振荡和提高晶体损伤阈值,是提高激光性能的重要技术途径。

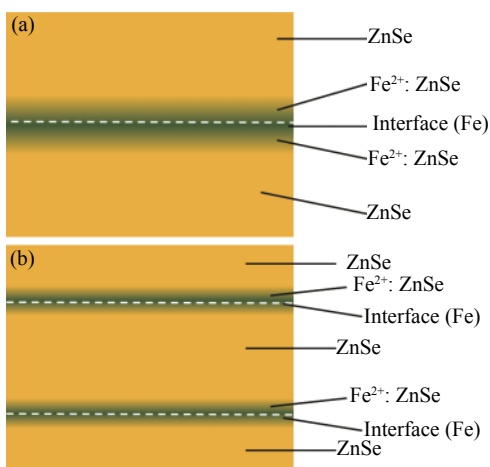


图 4 键合前元件结构示意图。(a) 一层掺杂层结构示意图; (b) 两层掺杂层结构示意图<sup>[31]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the assembly of elements before bonding. (a) Assembly for fabricating elements with one diffusion-doped internal layer; (b) assembly for fabricating elements with two diffusion-doped internal layers<sup>[31]</sup>

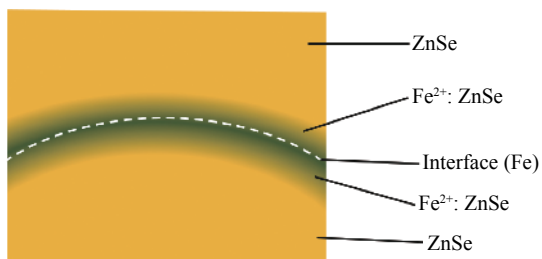


图 5 键合前的半月板结构示意图<sup>[32]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of the assembly of elements with meniscus structure before bonding<sup>[32]</sup>

## 4 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器工作性能

从 1999 年 Adams 等人在低于 180 K 温度下

实现了  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  在 4.0~4.5  $\mu\text{m}$  的激光输出开始<sup>[6]</sup>,  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器发展迅速,研究成果丰富。

### 4.1 $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$ 激光器光学结构

搭建  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光实验光路常用的腔型包括正入射腔、斜入射腔和多端泵浦腔等。正入射腔结构即泵浦光源沿晶体光轴入射,斜入射腔结构即泵浦光与光轴成一定角度入射,一般角度选取 10~20°,如图 6 所示。其中, F 为光学过滤器; L 为会聚透镜,用于将泵浦光会聚到晶体表面; W 为光楔,其可分出部分泵浦光用以测量;  $M_1$  和  $M_2$  为腔镜,构成激光谐振腔;  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  均为能量计,用来测量泵浦、晶体透射、输出激光的能量; PD1、PD2 为光电探测仪,用来探测泵浦激光和输出激光的脉冲波形。用相同元件搭建的正入射(沿光轴泵浦)光路的吸收斜率会比斜入射更高。这是因为晶体透射出的泵浦光会被出射腔镜反射回晶体,多次通过晶体,增加了晶体的吸收效率,而斜入射因为可以测量晶体单次透过率、吸收率以及泵浦脉冲形状等参数而被广泛使用。多端泵浦腔结构即运用多个泵浦源从多个方向对谐振腔进行泵浦。2012 年,美国 Evans 等人利用 2940 nm 的 Er:YAG 激光两端泵浦  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体,在 77 K 时,输出了 840 mW 的 4.14  $\mu\text{m}$  连续激光,最大斜率为 47%<sup>[44]</sup>。在 2015 年, Mirov 团队制作出如图 7 所示的四端泵浦的泵浦源系统,同样利用 2940 nm 的 Er: YAG 激光器,从 4 个方向对两层  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体进行泵浦,非极化辐射的泵浦能最大达到 1.2 J,最终获得最大功率为 35 W 的 4.150  $\mu\text{m}$  激光<sup>[45]</sup>。这样的多端泵浦系统,可以较大的提高泵浦能量,从而提高激光器的输出性能。

在优化谐振腔参数方面,2016 年 Firsov 等人通过实验证明,谐振腔长度,腔镜曲率半径和反射率都对增益介质吸收泵浦光、输出中红外激光有影响<sup>[34]</sup>。Frolov 等人也在 2019 年指出,采用非选择性谐振腔时,减小出射腔镜透射率,会使激光输出波长向长波方向移动,但腔内损耗会限制波长的移动,同时提升了激光产生阈值,也就限制了激光效率和输出能量<sup>[27]</sup>。因此,在室温下,谐振腔需要有低内损和在中红外波段具有高反射率的出射腔镜。这些结论都表明优化谐振腔结构可以在一定程度上提高激光性能。

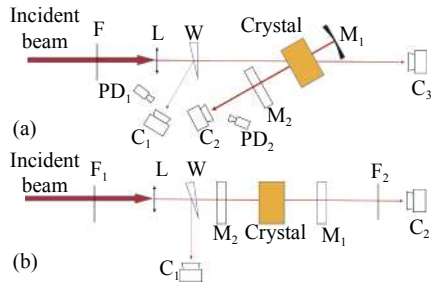


图 6 实验方案示意图。(a) 斜入射腔结构光路; (b) 正入射腔结构光路<sup>[37]</sup>

Fig. 6 Schemes of the experiments. (a) Inclined pumping; (b) coaxial pumping<sup>[37]</sup>

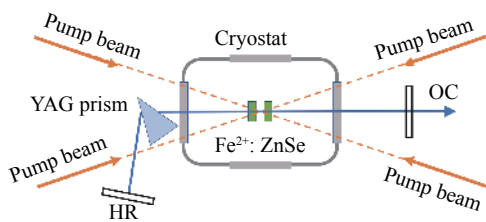


图 7 四端泵浦腔结构光路<sup>[45]</sup>

Fig. 7 Light path of the quadruple end pump cavity<sup>[45]</sup>

## 4.2 泵浦光源

激光泵浦源是当前限制  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  性能进一步提升的技术瓶颈, 有见报道的泵浦源有非链式短脉冲脉冲 HF 激光器、增益开关 Er:YAG 激光器、非线性频率变换光等, 早期研究主要集中在低温条件下。2005 年, Voronov 等人在温度为 85 K 时用  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  增益材料输出了 187 mJ 的激光<sup>[46]</sup>。

当  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器在低温条件下运行时, 常使用 Er:YAG 激光器, 泵浦光波长为 2.6~3.0  $\mu\text{m}$ , 最具代表性的成果是 2016 年 Frolov 等人在 85 K 温度时, 使用自由运转的闪光灯泵浦 Er:YAG 激光器作为泵浦源, 泵浦源输出 2.94  $\mu\text{m}$  的 28 J 的脉冲激光, 用化学气相传输法生长同时掺杂  $\text{Fe}^{2+}$  离子的单晶增益材料激励, 最终  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器输出了 10.6 J 的 4.1  $\mu\text{m}$  激光, 光光转化率达到 37%<sup>[40]</sup>。由于 Er:YAG 激光器上能级  $^4\text{I}_{11/2}$  的寿命远小于下能级  $^4\text{I}_{13/2}$  的寿命, 不利于粒子数的反转, 导致 Er:YAG 激光器效率较低。为解决这一问题, 哈尔滨工业大学李英一团队在原有 Er:YAG 晶体的基础上, 用  $\text{Cr}^{3+}$  作为光敏剂, 提出 Cr:Er:YAG 共掺激光器, 使得泵浦源能量较 Er:YAG 激光器有较大提高, 并成功用此泵浦源泵浦  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体在 77 K 温度下获得 197.6 mJ 的 4037.4 nm 激光<sup>[47]</sup>。由于  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体材料在发光过程中存在着温度猝灭效应, 使得  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光在室温下上能级寿命减短, 在 292 K 时, 上能级寿命约为 360 ns, 所以需要短脉冲激光泵浦源来激励室温下的  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  晶体。非链式脉冲 HF 激光器的脉冲为 100~150 ns, 并且波长在 2.6~3.1  $\mu\text{m}$ , 正好符合  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光增益介质的吸收谱, 其已成为现阶段使用较为广泛的泵浦源。表 1 为  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器泵浦源发展情况, 可以看出室温下, 利用短脉冲 HF 泵浦光的激光器输出能量较 Er:YAG 泵浦光激光器高。

表 1  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  激光器泵浦源的研究情况

Tab. 1 Research status of  $\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$  lasers' pump source

作者(年)	泵浦源	工作温度	激光输出波长	激光输出参数
Adams(1999) <sup>[6]</sup>	Er:YAG 2.7 $\mu\text{m}$	5~180 K	3980~4540 nm	12 $\mu\text{J}$ (脉冲) 48 $\mu\text{s}$ , 100 Hz
Kernal(2005) <sup>[11]</sup>	Nd:YAG(D <sub>2</sub> 拉曼) 2.92 $\mu\text{m}$ (2 <sup>nd</sup> Stokes)	室温	3900~4800 nm	1 $\mu\text{J}$
Akimov(2006) <sup>[48]</sup>	Er:YAG 2.94 $\mu\text{m}$	室温	3950~5050 nm	370 $\mu\text{J}$ (脉冲) 100 ns, 60 Hz
Doroshenko(2010) <sup>[49]</sup>	Er:YAG 2.94 $\mu\text{m}$	室温	4300~4600 nm	0.58 mJ(脉冲) 1 Hz
Myoung(2011) <sup>[50]</sup>	Er:Cr:YSGG 2.8 $\mu\text{m}$ , 20 ns	室温	4370 nm	3.6 mJ(脉冲) 6.7 Hz
Fedorov(2012) <sup>[51]</sup>	Cr:ZnSe 2.7 $\mu\text{m}$	77 K	4140 nm	1.5 W(连续激光)
Frolov(2013) <sup>[41]</sup>	Er:YAG 2.94 $\mu\text{m}$	85 K	4100 nm	2.1 J(脉冲) 0.3~0.5 $\mu\text{s}$
Velikanov(2014) <sup>[52]</sup>	HF 2.6~3.1 $\mu\text{m}$	室温	4600~4700 nm	30 mJ(脉冲) 125 ns
Martyshkin(2015) <sup>[53]</sup>	Er:YAG 2.94 $\mu\text{m}$ , 自由运转	77 K	3880~4170 nm	0.35 J(脉冲) 150 $\mu\text{s}$ , 100 Hz
Velikanov(2016) <sup>[54]</sup>	HF 2.6~3.1 $\mu\text{m}$	室温		1.2 J(脉冲)

续表 1

作者(年)	泵浦源	工作温度	激光输出波长	激光输出参数
Balabanov(2018) <sup>[31]</sup>	HF 140 ns	室温		480 mJ(脉冲)
Frolov(2019) <sup>[27]</sup>	Er:YAG 2.94 μm, 自由运转	278~291 K		1.6 J(脉冲)
李英一(2019) <sup>[55]</sup>	Ho:YAG(ZGP-OPO) 2.6~3.1 μm	288~301 K	4030.2~4593.6 nm	58 mW(脉冲) 2.7 ns
李英一(2019) <sup>[56]</sup>	Ho,Pr:LLF(Nd:YAG KTP-OPO) 2958 nm	77 K	4000 nm	16.4 μJ(脉冲) 13.9 ns
Uehara(2020) <sup>[57]</sup>	Er:ZBLAN光纤 2.8 μm, 连续输出	77 K	4050 nm	峰值功率1.1 kW 20 ns, 40 kHz

除较为常用的泵浦源以外, 近些年很多团队提出新型的泵浦源。对于单频调 Q 脉宽为 7 ns、频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 激光, Kernal 等人利用一种泵浦系统并通过 D<sub>2</sub> 拉曼转化器, 将 1.06 μm 的激光输出为一阶斯托克斯激光和二阶斯托克斯激光, 其中二阶斯托克斯激光波长为 2.92 μm, 可以用来激励 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体<sup>[11]</sup>。这种泵浦系统的优点之一就是脉冲短, 对 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器在室温下的研究有重要意义。2010 年, 中国电子科技集团第十一研究所采用 KTP 光参量振荡器产生的 2.9 μm 激光作为泵浦源, 对热扩散法生长的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体进行泵浦, 实现了中红外波段的激光输出<sup>[10]</sup>。2019 年, 李英一等人用 Ho:YAG 激光器泵浦的 ZGP 光参量振荡器输出的 2.6~3.1 μm 激光作为泵浦光泵浦 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体, 成功获得了脉宽为 2.7 ns 的 58 mW 中红外激光<sup>[55]</sup>。同年, 他们还构建了泵浦源系统, 利用倍频的 Nd:YAG 激光通过 KTP 光参量振荡器泵浦 Ho,Pr:LLF 增益介质, 利用其输出的 2958 nm 的激光作为泵浦光, 最终使 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器输出 4000 nm 附近的激光, 其最大能量和最小脉宽分别为 16.4 μJ 和 13.9 ns<sup>[56]</sup>。

### 4.3 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光输出特性

Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光输出性能受入射光斑面积的影响, 入射光斑面积越大, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 增益介质吸收效率就越高, 但增大入射光斑面积会降低晶体损伤阈值, 使增益晶体更容易被泵浦光照射损伤, 同时也会引起横向寄生振荡, 非激光输出方向的横向寄生振荡会消耗大量的反转粒子数, 而反转粒子数的无用消耗会导致激光输出性能降低<sup>[8]</sup>。而增加增益介质活性长度和晶体的均匀掺杂可以在增大入射光斑面积的同时不降低晶体损伤阈值和阻止横向寄生振荡, 因此, 可以提高激光输出性能。2018 年, Balabanov 等人在优化增益介质结构的实验也证明了上述结论<sup>[31]</sup>。减小晶体非通表面的反射率也可以提高横向寄生振荡阈值, 抑制横向寄生振荡, 2020 年本课题组通过给 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体镀石墨来抑制横向寄生振荡, 同时也利用石墨良好的导热性, 在室温下输出了最大 502 mJ 的泵浦激光, 频率和平均功率分别为 50 Hz 和 21.7 W, 如图 8(彩图见期刊电子版)所示, 其中, 8(a) 为不镀石墨的样品; 8(b) 为镀石墨的样品, 除此之外两个样品完全一样。通过对比发现, 在相同光斑直径下镀石墨样品有着更高的斜率, 且可允许的最大光斑直径也更大<sup>[58]</sup>。

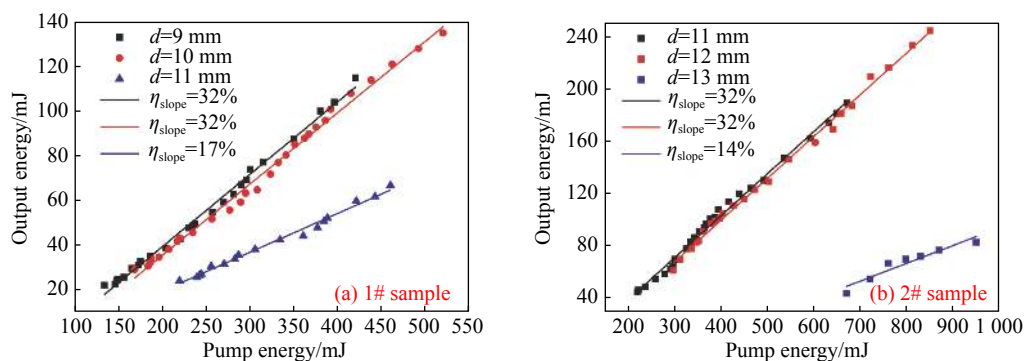


图 8 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光输出斜率。(a) 未镀石墨样品; (b) 镀石墨样品<sup>[58]</sup>(d: 光斑直径)

Fig. 8 Output energy of the Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser. (a) Sample #1 without graphite coating; (b) sample #2 coated with graphite<sup>[58]</sup> (d: spot diameter)

2019 年, Frolov 课题组做了 5 °C 和 18 °C 不同泵浦光脉冲形状下的对比实验, 研究了泵浦光脉冲对激光脉冲形状的影响, 两种泵浦源都是自由运转的 Er:YAG 激光器, 波长均为 2.94 μm, 但具有不同的脉冲形状, 泵浦源 2 比泵浦源 1 有着更深的调制。泵浦源 2 泵浦下的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光脉冲几乎由单个尖峰组成, 而泵浦源 1 有一个明显的基底。同时还得出 18 °C 下的激光脉冲比 5 °C 下的激光脉冲更短, 分析认为这是由于温度高导致激光阈值增加。他们进一步测量了相同 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体对两种泵浦源的吸收阈值, 他们发现泵浦源 2 因为脉冲尖峰结构更明显导致晶体对泵浦能量的吸收阈值更低, 有利于光光转化效率提升<sup>[27]</sup>。

#### 4.4 短脉冲 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光

超快激光是最近的研究热点之一, 多个团队利用增益开关、调 Q 和锁模技术来压缩脉冲宽度, 获得高功率短脉冲激光和超快激光。李英一团队在 2019 年分别使用 ZGP 和 KTP 两种光参量振荡器组成增益开关的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器, 获得了 2.7 ns 和 13.9 ns 的中红外激光输出<sup>[55-56]</sup>。同年, Fedorov 团队搭建了机械调 Q 和增益开关 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器, 均获得了 150 ns 的中红外脉冲激光, 但机械调 Q 的效率低于增益开关<sup>[59]</sup>。除此之外, 被动调 Q 也是激光器中的常用方法, 通过在谐振腔中插入饱和吸收体来控制谐振腔内损耗, 随着饱和吸收体的吸收系数趋于饱和, 谐振腔内损耗减小, 激光器开始起振, 这相当于受激辐射不断增长的雪崩过程, 这样可以激励出纳秒级的窄脉冲激光。之前, Evans 团队利用饱和吸收体对连续泵浦的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体进行被动调 Q, 同时利用液氮冷却到 77 K, 使 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器输出频率为 850 kHz、功率大于 0.6 W、脉冲宽度为 56 ns 的 4050 nm 激光<sup>[60]</sup>。最近, Hiyori Uehara 等人研制出利用 Er:ZBLAN 光纤激光器作为泵浦源的主动调 Q 的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器, 实现了脉冲持续时间为 20 ns, 工作波长为 4 μm, 以重复频率为 40 kHz 稳定运行, 最大峰值功率为 1.1 kW 的中红外输出<sup>[57]</sup>。相比调 Q, 锁模技术能对激光束进行调制, 使各个

模式相干叠加, 获得超窄脉冲, 达到皮秒甚至飞秒量级, 输出超快激光。2020 年, Pushkin 等人利用被动锁模技术, 在 170 K 温度下, 获得了频率为 100 MHz、平均功率为 415 mW 的 732 fs 脉冲 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光, 输出波长为 4410 nm。该被动锁模技术以石墨烯为主体, 加上可以补偿色散的基底, 构成了饱和吸收体, 利用饱和吸收输出飞秒激光<sup>[61]</sup>。

## 5 总结与展望

中红外波段的 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器具有吸收谱和发射谱较宽、高功率、高能量、可调谐输出等优点而备受关注。随着应用领域的扩展, 对 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的指标要求不断提高。对于在室温下的高功率 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器, 有两个主要研究方向, 使用高功率的窄脉冲泵浦源和使用新型增益介质结构。高功率的窄脉冲激光器符合室温下的激光上能级寿命, 新型的增益介质结构如波导、纳米薄膜等有良好的导热性和光学性能, 更利用于散热。在后续研究中应重点关注如下问题以提升 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光性能: 一是需要均衡晶体表面损伤阈值、横向寄生振荡和入射光斑面积的关系; 二是优化谐振腔结构降低谐振腔内损和提高腔镜反射率以提高输出性能; 三是将液氮散热、乙醇散热、热电模块等散热器或散热方法与提高激光器本身抗热性结合, 来适应室温条件。

超快 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器利用锁模技术已达到飞秒级 (732 fs) 的超短脉冲<sup>[61]</sup>。后续进一步提高飞秒级 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的能量可采用多级放大技术, 这会成为实现高能量飞秒 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器的技术途径之一。

综上所述, 尽管现在已经可以在室温条件下获得较高性能的中红外激光, 但 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器还有很大的发展前景, 需要从晶体制备技术、掺杂技术、泵浦源、谐振腔等方面逐步研究。随着越来越多的科研工作者加入到该领域, 不断提出新的解决办法, 将 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 晶体用于各种光纤、波导等新结构, Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器在未来许多领域将有更广泛的应用。

#### 参考文献:

- [1] 王旭, 谢冀江, 潘其坤, 等. 非链式脉冲氟化氙激光器的放电特性[J]. *发光学报*, 2015, 36(9): 1041-1046.

- WANG X, XIE J J, PAN Q K, *et al.*. Discharge characteristic of non-chain pulsed deuterium fluoride lasers[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(9): 1041-1046. (in Chinese)
- [2] 阮鹏, 谢冀江, 张来明, 等. 紫外预电离放电引发的非链式脉冲DF激光器[J]. *发光学报*, 2013, 34(4): 450-455.  
RUAN P, XIE J J, ZHANG L M, *et al.*. UV-preionized electric-discharge non-chain pulsed DF laser[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2013, 34(4): 450-455. (in Chinese)
- [3] 周华, 姚传飞, 贾志旭, 等. 中红外可调谐大能量飞秒脉冲激光产生[J]. *发光学报*, 2020, 41(4): 435-441.  
ZHOU H, YAO CH F, JIA ZH X, *et al.*. Mid-infrared tunable high pulse energy femtosecond pulse laser generation[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(4): 435-441. (in Chinese)
- [4] 程小劲, 李超, 徐飞, 等. Fe:ZnS/ZnSe中红外固体激光器研究进展[J]. *激光技术*, 2018, 42(2): 151-155.  
CHEN X J, LI CH, XU F, *et al.*. Progress in Fe:ZnS/ZnSe middle-infrared solid-state lasers[J]. *Laser Technology*, 2018, 42(2): 151-155. (in Chinese)
- [5] DELOACH L D, PAGE R H, WILKE G D, *et al.*. Transition metal-doped zinc chalcogenides: spectroscopy and laser demonstration of a new class of gain media[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, 32(6): 885-895.
- [6] ADAMS J J, BIBEAU C, PAGE R H, *et al.*. 4.0-4.5-  $\mu\text{m}$  lasing of Fe: ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material[J]. *Optics Letters*, 1999, 24(23): 1720-1720.
- [7] 陈媛芝, 张乐, 黄存新, 等. TM<sup>2+</sup>: II-VI族中红外激光材料[J]. *化学进展*, 2015, 27(5): 511-521.  
CHEN Y ZH, ZHANG L, HUANG C X, *et al.*. TM<sup>2+</sup>: II-VI mid-infrared materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(5): 511-521. (in Chinese)
- [8] 潘其坤, 谢冀江, 陈飞, 等. 中红外室温大能量Fe<sup>2+</sup>:ZnSe激光器[J]. *中国激光*, 2018, 45(11): 1101001.  
PAN Q K, XIE J J, CHEN F, *et al.*. Mid-infrared high energy Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser at room temperature[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(11): 1101001. (in Chinese)
- [9] 潘其坤. 中红外固体激光器研究进展[J]. *中国光学*, 2015, 8(4): 557-566.  
PAN Q K. Progress of mid-infrared solid-state laser[J]. *Chinese Optics*, 2015, 8(4): 557-566. (in Chinese)
- [10] 孙骁, 韩隆, 王克强. 直接抽运中红外固体激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 050007.  
SUN X, HAN L, WANG K Q. Progress in directly pumping of mid-infrared solid-state lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 050007. (in Chinese)
- [11] KERNAL J, FEDOROV V V, GALLIAN A, *et al.*. 3.9-4.8  $\mu\text{m}$  gain-switched lasing of Fe:ZnSe at room temperature[J]. *Optics Express*, 2005, 13(26): 10608-10615.
- [12] MIROV S B, FEDOROV V V, MARTYSHKIN D V, *et al.*. Mid-IR gain media based on transition metal-doped II-VI chalcogenides[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9744: 97440A.
- [13] XIE R SH, ZHANG X Q, LIU H F. Ligand-assisted fabrication, structure, and luminescence properties of Fe:ZnSe quantum dots[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2014, 182: 86-91.
- [14] LANCASTER A, COOK G, MCDANIEL S A, *et al.*. Fe:ZnSe channel waveguide laser operating at 4122 nm[C]. *Proceedings of Science and Innovations 2015*. Optical Society of America, 2015.
- [15] NING S G, FENG G Y, ZHANG H, *et al.*. Fabrication, structure and optical application of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe nanocrystalline film[J]. *Optical Materials*, 2019, 89: 473-479.
- [16] IKESUE A, AUNG Y L. Ceramic laser materials[J]. *Nature Photonics*, 2008, 2(12): 721-727.
- [17] ZHOU T Y, ZHANG L, WEI SH, *et al.*. MgO assisted densification of highly transparent YAG ceramics and their microstructural evolution[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 38(2): 687-693.
- [18] YU SH Q, CARLONI D, WU Y Q. Microstructure development and optical properties of Fe:ZnSe transparent ceramics sintered by spark plasma sintering[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(8): 4159-4166.
- [19] 许毅, 吴玉松, 姜本学, 等. 国产Yb:YAG透明陶瓷实现激光输出[J]. *中国激光*, 2007, 34(1): 60.  
XU Y, WU Y S, JIANG B X, *et al.*. Laser output of domestic Yb: YAG transparent ceramics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, 34(1): 60. (in Chinese)
- [20] 胡家乐, 王汇霖, 梁晰童, 等. 材料多尺度结晶研究进展[J]. *中国科学: 技术科学*, 2020, 50(6): 650-666.  
HU J L, WANG H L, LIANG X T, *et al.*. Progress of multiscale materials crystallization[J]. *SCIENTIA SINICA Technologica*, 2020, 50(6): 650-666. (in Chinese)
- [21] HE Y H, MATEI L, JUNG H J, *et al.*. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite CsPbBr<sub>3</sub> single crystals[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1609.

- [22] YIN L Y, JIE W Q, WANG T, *et al.*. The effects of ACRT on the growth of ZnTe crystal by the temperature gradient solution growth technique[J]. *Crystals*, 2017, 7(3): 82.
- [23] SEKHON M, LENT B, DOST S. Numerical study of liquid phase diffusion growth of SiGe subjected to accelerated crucible rotation[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 438: 90-98.
- [24] LIN G, BAO J, XU ZH J. A three-dimensional phase field model coupled with a lattice kinetics solver for modeling crystal growth in furnaces with accelerated crucible rotation and traveling magnetic field[J]. *Computers & Fluids*, 2014, 103: 204-214.
- [25] LYUBIMOVA T P, PARSHAKOVA Y N. Numerical investigation of heat and mass transfer during vertical Bridgman crystal growth under rotational vibrations[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2014, 385: 82-87.
- [26] KOZLOVSKY V I, AKIMOV V A, Frolov M P, *et al.*. Room-temperature tunable mid-infrared lasers on transition-metal doped II-VI compound crystals grown from vapor phase[J]. *Physica Status Solidi (B)*, 2010, 247(6): 1553-1556.
- [27] FROLOV M P, KOROSTELIN Y V, KOZLOVSKY V I, *et al.*. Study of a room temperature, monocrystalline Fe: ZnSe laser, pumped by a high-energy, free-running Er: YAG laser[J]. *Laser Physics*, 2019, 29(8): 085004.
- [28] 魏乃光, 蒋立朋, 李冬旭, 等. 化学气相沉积法制备 ZnSe 多晶材料的缺陷研究[J]. *人工晶体学报*, 2020, 49(1): 152-157.
- WEI N G, JIANG L P, LI D X, *et al.*. Study on the defects of ZnSe polycrystalline materials prepared by chemical vapor deposition method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2020, 49(1): 152-157. (in Chinese)
- [29] 王锋, 常芳城, 坚增运, 等. ZnSe 晶体制备的工艺研究[J]. *西安工业学院学报*, 2005, 25(1): 61-63, 67.
- WANG F, CHANG F E, JIAN Z Y, *et al.*. Preparation of ZnSe crystal from pure Zn and Se[J]. *Journal of Xi'an Institute of Technology*, 2005, 25(1): 61-63, 67. (in Chinese)
- [30] AVETISOV R I, BALABANOV S S, FIRSOV K N, *et al.*. Hot-pressed production and laser properties of ZnSe: Fe<sup>2+</sup>[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 491: 36-41.
- [31] BALABANOV S S, FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, *et al.*. Laser properties of Fe<sup>2+</sup>:ZnSe fabricated by solid-state diffusion bonding[J]. *Laser Physics Letters*, 2018, 15(4): 045806.
- [32] BALABANOV S S, FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, *et al.*. Room-temperature lasing on Fe<sup>2+</sup>:ZnSe with meniscus inner doped layer fabricated by solid-state diffusion bonding[J]. *Laser Physics Letters*, 2019, 16(5): 055004.
- [33] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, *et al.*. The energy and spectral characteristics of a room-temperature pulsed laser on a ZnS:Fe<sup>2+</sup> polycrystal[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(4): 045004.
- [34] FIRSOV K N, FROLOV M P, GAVRISHCHUK E M, *et al.*. Laser on single-crystal ZnSe:Fe<sup>2+</sup> with high pulse radiation energy at room temperature[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(1): 015002.
- [35] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, *et al.*. Room-temperature laser on a ZnSe:Fe<sup>2+</sup> polycrystal with undoped faces, excited by an electrodischarge HF laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(5): 055002.
- [36] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, *et al.*. CVD-grown Fe<sup>2+</sup>:ZnSe polycrystals for laser applications[J]. *Laser Physics Letters*, 2017, 14(5): 055805.
- [37] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, IKONNIKOV V B, *et al.*. High-energy room-temperature Fe<sup>2+</sup>:ZnS laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2016, 13(1): 015001.
- [38] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, KAZANTSEV S Y, *et al.*. Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe<sup>2+</sup> laser at room temperature[J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(8): 085001.
- [39] FIRSOV K N, GAVRISHCHUK E M, KAZANTSEV S Y, *et al.*. Spectral and temporal characteristics of a ZnSe:Fe<sup>2+</sup> laser pumped by a non-chain HF(DF) laser at room temperature[J]. *Laser Physics Letters*, 2014, 11(12): 125004.
- [40] FROLOV M P, KOROSTELIN Y V, KOZLOVSKY V I, *et al.*. Efficient 10-J pulsed Fe:ZnSe laser at 4100 nm[C]. *Proceedings of 2016 International Conference Laser Optics*, IEEE, 2016.
- [41] FROLOV M P, KOROSTELIN Y V, KOZLOVSKY V I, *et al.*. Study of a 2-J pulsed Fe:ZnSe 4- $\mu$ m laser[J]. *Laser Physics Letters*, 2013, 10(12): 125001.
- [42] GALLIAN A, FEDOROV V V, MIROV S B, *et al.*. Hot-pressed ceramic Cr<sup>2+</sup>:ZnSe gain-switched laser[J]. *Optics Express*, 2006, 14(24): 11694-11701.
- [43] MIROV S B, FEDOROV V V, MOSKALEV I S, *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.
- [44] EVANS J W, BERRY P A, SCHEPLER K L. 840 mW continuous-wave Fe:ZnSe laser operating at 4140 nm[J]. *Optics*

- Letters*, 2012, 37(23): 5021-5023.
- [45] MIROV S, FEDOROV V, MARTYSHKIN D, et al.. High average power Fe: ZnSe and Cr:ZnSe Mid-IR Solid state lasers[C]. *Proceedings of Advanced Solid State Lasers 2015*, Optical Society of America, 2015.
- [46] VORONOV A A, KOZLOVSKII V I, KOROSTELIN Y V, et al.. Laser parameters of a Fe:ZnSe crystal in the 85-255-K temperature range[J]. *Quantum Electronics*, 2007, 35(9): 809-812.
- [47] LI Y Y, DAI T Y, DUAN X M, et al.. Fe:ZnSe laser pumped by a 2.93- μm Cr, Er: YAG laser[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(6): 64203.
- [48] AKIMOV V A, VORONOV A A, KOZLOVSKII V I, et al.. Efficient lasing in a Fe<sup>2+</sup>:ZnSe crystal at room temperature[J]. *Quantum Electronics*, 2006, 36(4): 299-301.
- [49] DOROSHENKO M E, JELÍNKOVÁ H, KORANDA P, et al.. Tunable mid-infrared laser properties of Cr<sup>2+</sup>:ZnMgSe and Fe<sup>2+</sup>:ZnSe crystals[J]. *Laser Physics Letters*, 2010, 7(1): 38-45.
- [50] MYOUNG N, MARTYSHKIN D V, FEDOROV V V, et al.. Energy scaling of 4.3 μm room temperature Fe: ZnSe laser[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(1): 94-96.
- [51] FEDOROV V V, MARTYSHKIN D V, MIROV M, et al.. High energy 4.1–4.6 μm Fe:ZnSe laser[C]. *Proceedings of Science and Innovations 2012*, Optical Society of America, 2012.
- [52] VELIKANOV S D, DANILOV V P, ZAKHAROV N G, et al.. Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser pumped by a nonchain electric-discharge HF laser at room temperature[J]. *Quantum Electronics*, 2014, 44(2): 141-144.
- [53] MARTYSHKIN D V, FEDOROV V V, MIROV M, et al.. High average power (35 W) pulsed Fe:ZnSe laser tunable over 3.8–4.2 μm[C]. *Proceedings of the Science and Innovations 2015*, Optical Society of America, 2015.
- [54] VELIKANOV S D, ZARETSKY N A, ZOTOV E A, et al.. Room-temperature 1.2-J Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser[J]. *Quantum Electronics*, 2016, 46(1): 11-12.
- [55] LI Y Y, YANG K, LIU G Y, et al.. 1 kHz nanosecond-pulsed room temperature Fe:ZnSe laser gain-switched by a ZnGeP<sub>2</sub> optical parametric oscillator[J]. *Chinese Optics Letters*, 2019, 17(8): 081404.
- [56] LI Y Y, JU Y L, DAI T Y, et al.. A gain-switched Fe:ZnSe laser pumped by a pulsed Ho, Pr: LLF laser[J]. *Chinese Physics Letters*, 2019, 36(4): 044201.
- [57] UEHARA H, TSUNAI T, HAN B, et al.. 40 kHz, 20 ns acousto-optically Q-switched 4 μm Fe:ZnSe laser pumped by a fluoride fiber laser[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(10): 2788-2791.
- [58] PAN Q K, XIE J J, CHEN F, et al.. Transversal parasitic oscillation suppression in high gain pulsed Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser at room temperature[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 127: 106151.
- [59] FEDOROV V V, MARTYSHKIN D, KARKI K, et al.. Q-switched and gain-switched Fe:ZnSe lasers tunable over 3.60-5.15 μm[J]. *Optics Express*, 2019, 27(10): 13934-13941.
- [60] EVANS J W, BERRY P A, SCHEPLER K L. A passively Q-switched, CW-pumped Fe:ZnSe laser[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2014, 50(3): 204-209.
- [61] PUSHKIN A V, MIGAL E A, TOKITA S, et al.. Femtosecond graphene mode-locked Fe:ZnSe laser at 4.4 μm[J]. *Optics Letters*, 2020, 45(3): 738-741.

#### 作者简介:



徐 飞(1996—), 男, 山西太原人, 硕士研究生, 2019年于太原理工大学获得学士学位, 主要从事 Fe<sup>2+</sup>: ZnSe 激光器方面的研究。E-mail: xufei20202020@outlook.com



潘其坤(1985—), 男, 河南开封人, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 2014年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位, 主要从事红外高功率激光器及其应用技术研究。E-mail: panqikun2005@163.com