铬、钴和铁活性过渡金属离子共掺杂硒化锌单晶

Sergei Naydenov*、Oleksii Kapustnyk、Igor Pritula、Dmitro Sofronov

乌克兰国家科学院单晶研究所，Nauky大道60号，61072，哈尔科夫，乌克兰 e

*通讯邮箱：sergei.naydenov@gmail.com

摘要 寻找透明带位于2–5微米范围的新型激光介质，是现代科学技术的前沿课题。基于硒化锌并掺杂活性过渡金属离子的光学晶体，其发射光谱向长波方向移动，展现出巨大潜力。开发吸收光谱位于1.5–2.3微米波段（用于二极管或光纤泵浦）、发射光谱位于4–5微米这一主要大气透明波段的激光材料，具有独特的实际应用前景。该波段对现代应用最具吸引力。为解决这一问题，首次生长了同时由铬、钴和铁离子激活的三元掺杂（铬、钴、铁）：硒化锌晶体。对在高氩气压力下采用垂直布里奇曼法生长的共掺杂（铬、钴、铁）：硒化锌晶体，进行了比较晶体学、X射线衍射测量、扫描电子显微镜、红外光谱测定及其他物理研究。发现了与其晶体结构相关的生长、形貌和光学性质特征。研究证明，可以制备出大型均匀光学晶体，并在晶体内实现多种激活剂的可控均匀分布。

关键词：硒化锌材料；过渡金属离子掺杂晶体；共掺杂；垂直布里奇曼法。

1. 引言

在 2–5 微米这一最重要的大气透明波段内，开发各种使用或产生中红外（MIR）辐射的光电子和激光器件及系统，需要制备高效、紧凑、功率足够大、发射带宽可控且宽、并能耐受恶劣条件和激光损伤的功能激光材料。与可见光范围相比，可用于中红外范围的高品质激光介质寥寥无几。氧原子会异常吸收这一波段的辐射。因此，硫属化物激光材料取代了含氧材料，发挥主要作用。最成功的材料是掺有过渡金属 [1-3] 等价（+2 价）离子的二元II-VI族晶体。

在 2–3 微米波段，广为人知的激光产生介质是铬掺杂硒化锌晶体 Cr:ZnSe，该晶体于 1996 [4] 年首次在利弗莫尔用于这一用途。钴掺杂 Co:ZnSe 晶体的发光带位于 3–4 微米范围，通常用作被动光学快门 [5], 。为在 4–5 微米范围内获得相干辐射，人们使用以掺铁 Fe:ZnSe 晶体为基础、铁浓度最高约为~10^{19} cm^{-3} 的活性介质 [6, 7]。目前，发展最成熟的是 Cr:ZnSe 激光晶体。然而，实际需求（包括特殊应用需求）要求将发射带移向更长的 4–5 微米波长，以进入最佳大气透明窗口；这些特殊应用包括激光定位、激光瞄准、激光遥测与测距、激光致盲和激光隐身。此外，在这一波段工作的激光器较不易受到采用近红外范围的常规探测或压制系统的影响。遗憾的是，理论上可解决这一问题的 Fe:ZnSe 或 Fe:ZnS 晶体目前仍存在若干缺点。其中最显著的是激发能级寿命极短，根据温度和掺杂剂浓度的不同，仅为 290–380 ns [8]。因此，在室温下若不将激光介质冷却至液氮温度，就无法在连续产生模式下实现足够高的效率。此外，这些晶体的光学均匀性、激活剂分布均匀性和光学透明度仍不理想。大多数工作元件或实验样品采用成本较低的多晶体制成；例如，参见 [9]。就功能特性以及制造适用于高功率激光器、厚度任意且深度掺杂元件的能力而言，CVD 材料通常都不及单晶；例如，参见 [10]。

提高 Fe:ZnSe 活性元件激光产生效率的一种有效方法，是将 ZnSe 或 ZnS 基质同时与多种活性离子进行共掺杂，转而采用复合介质，例如共激活晶体 (Cr, Fe):ZnSe，参见例如 [11, 12] 或 (Co, Fe):ZnSe [13] ，以及可能的三重激活晶体 (Cr, Co, Fe):ZnSe。这些元件作为紧凑型激光器的一部分在现场运行，工作于中红外范围，且无需冷却以及复杂、大型的泵浦系统（此类激光器的种类有限）。在这种情况下，在任何温度下，铬离子或钴离子都能有效吸收近红外区域的外部泵浦辐射（通常位于 1.5–2.3 微米波段，辐射源可来自现有的众多半导体、光纤或稀土激光器），并将激发传递给在 4–5 微米波段产生的铁离子，即实现辐射光谱的内部转换。作为这种相互作用基础的无辐射（共振）能量传递福斯特机制要求具有均匀且足够高的掺杂水平，使活性离子彼此接近，间距为 20–50 纳米。此类共掺杂的最佳比例和条件，以及共掺杂 ZnSe 或 ZnS 基质中活性离子相互作用的物理图像和后果，目前仍不清楚，主要通过理论方式进行研究，例如 [14]。对于由多晶体制成的激光元件，由于

共掺杂剂可以以不同方式掺入同一多晶体中的每个单微晶，因此很难对这些问题获得明确答案。此外，共掺杂单晶 (Cr, Co, Fe):ZnSe——包括直径达 40–50 毫米的大尺寸晶体（用于制造具有高掺杂水平的高功率激光器大口径元件），其长度可达 80–100 毫米甚至更长——目前在世界任何地方都没有生产。

目前，大多数 Cr:ZnSe 和 Fe:ZnSe 激光工作元件均由低成本多晶片制成；除前者成本较低外，多晶片在其他几个方面均不如单晶。特别是，在制造大厚度元件时，多晶材料的均匀扩散（表面）掺杂存在问题，并且在高激活剂浓度的深度掺杂方面受到限制。基于 ZnSe（或 ZnS）基质、同时加入多种激活剂来制造高质量光学材料的工艺则更加复杂。通过生长尺寸足够大的单晶，并在熔体体积内一次性引入并分布所有激活剂，可以实现具有均匀分布的多种激活剂（浓度任意）的激光材料深度掺杂。

本工作的进展是朝着采用垂直布里奇曼法、在高压氩气下生长结构完美且光学均匀的多掺杂（铬、钴、铁）：ZnSe 晶体技术迈出的第一步。一个新的思路是将钴作为共激活剂，与铬和铁离子共同使用，并利用它们对 ZnSe 基质的复合耐受性。预计二价钴离子的中红外吸收和发射光谱特征将介于铬离子和铁离子的相应光谱之间。此外，所有这些离子的离子半径都非常接近，并且能够很好地融入 ZnSe 基质。鉴于此，以钴代替铬对铁进行共掺杂（双掺杂），或与铬一起进行共掺杂（三掺杂），可以促进通过共振机制将激发能转移至铁离子，尤其是在需要对激活剂进行深度掺杂时。

2. 共掺杂硒化锌材料的晶体生长及其特性

掺杂 Fe:ZnSe、(Cr, Fe):ZnSe 和 (Cr, Co, Fe):ZnSe 晶体采用高压垂直布里奇曼法，在高纯石墨和/或玻璃碳坩埚中、外加 25–30 bar 的高纯氩气压力下生长。我们此前已多次开发出硫族化合物二元化合物及其固溶体完美晶体的生长技术[15-17]。生长系统配备了自动控制模块，可确保稳定的生长条件，并将锭生长过程中的热波动及其他物理波动降至最低。生长工艺设定为约 10–20°C/cm 的温度梯度和 1.0–1.5 mm/h 的坩埚移动速率。每种掺杂剂（Cr、Co 和 Fe）在起始原料及所得晶体中的杂质浓度均约为数个 1018 cm起始原料和所得晶体中的杂质浓度约为数个 1018 $cm^{-}3$，相当于约 $10^{-}3$ 重量百分比，适用于所有 所研究的样品。上述元素以高纯金属的形式引入

起始材料中。生长所得铸锭主要由大块单晶组成，高质量单晶的产率约占初始装料总质量的50%。获得了一系列直径为 30–50 mm、长度为 50–100 mm 的单晶锭（图 1–4）。从这些晶体锭上切割出各种几何形状的光学样品，包括垂直于晶体生长方向的锭片和/或沿晶体生长方向的纵向板材。用于红外显微镜和红外光谱学透射测量的光学样品，其相对的两个表面均经过激光抛光，达到光学质量；侧面则经过研磨但未抛光。未施加增透膜。

图1展示了采用垂直布里奇曼法生长的单掺杂（Fe36）：ZnSe晶体铸锭。此处及下文中，晶体化学式里的数字表示起始材料中选定的掺杂剂浓度，单位为ppm（百万分率）。所得晶体中的铁离子浓度为~3×10^{18} cm^{-3}。在实际应用中，最常使用掺杂剂浓度为数个10^{18} cm^{-3} 至10^{19} cm^{-3} 的晶体。激活剂浓度进一步升高时，晶体中可能发生强烈的发光浓度猝灭。

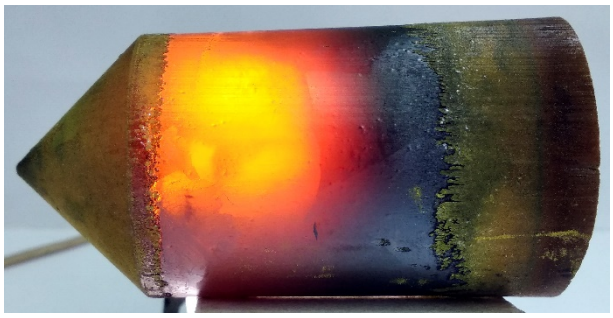

图1 采用布里奇曼法生长的单掺杂（Fe36）：ZnSe晶体铸锭。

图2展示了另一根通过垂直布里奇曼法生长、并沿解理面劈成两半的掺杂（Fe22）：ZnSe晶体铸锭。该晶体中的铁离子浓度为~2×10^{18} cm^{-3}。这是一根单晶铸锭，其表面显现出数个大型“孪晶”的界面，清晰可见。晶体沿其中一个“孪晶”的界面劈开。对解理面进行X射线检查后发现，其法线方向为[110]。众所周知，ZnSe晶体具有闪锌矿结构，而该晶面就是解理面，即晶体最容易沿其解理的晶面。这是由两个因素造成的。首先，(110)平行晶面族与另一个典型晶面族(100)一样，属于立方晶格中间距最均匀的平行对称晶面。立方晶格中，米勒指数为整数的任意晶面族(hkl) 中相邻晶面的间距，由周期为a的晶格按以下公式确定

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1}$$

(100)晶面族的晶面间距等于$d \quad a=$ ，而“对角”晶面族(110)的晶面间距等于2$da=$ ，即约小1.4倍。然而，任何一个(110)晶面单位面积内都含有数量相等的阳离子和阴离子，因此整体呈电中性；与此不同，(100)晶面则交替带电：仅含阳离子（锌离子）时带正电，仅含阴离子（硒离子）时带负电。因此，(110)晶面族之间的库仑相互作用在晶格中最弱。这使得(110)晶面成为硒化锌晶体的解理面。等价共掺杂不会改变阳离子子晶格的电荷状态，因此不会改变这些晶体的解理模式。我们的实验证实了这一点。

值得讨论以下实验事实。图2清楚地显示，晶体的(110)解理面严格沿着体对角线延伸，即与晶体生长轴成45度角。因此，生长单晶时，晶体主要沿垂直于(100)晶面的轴向生长方向，或沿垂直于等效晶面(010)~(100)的径向生长方向生长；对这两个晶面应用立方对称操作后，它们与(110)面成45度角。立方晶格中米勒指数为$()_{1\ 1\ 1} hkl$和$()_{2\ 2\ 2} hkl$的任意两个晶面之间的夹角由下式确定

$$\cos\theta = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \tag{2}$$

由此很容易从几何上证明，在立方晶格中不存在与（110）晶面成45度角的其他晶面。从晶体学角度来看，在简单立方晶格中，（100）和（010）晶面是原子网格密度最高的“极限”晶面。晶面上原子的网格密度 $( )\ hkl$ 与因子$^2 \quad ^2 \quad ^2h\ k\ l+ \quad +$成反比，对于米勒指数较大的晶面，网格密度会迅速降低。闪锌矿结构由两个“嵌套”的立方子晶格构成，它们沿立方体主对角线方向错开了其长度的四分之一。在这种结构中，体对角晶面（111）的网格密度最高；而在简单布拉菲晶格中，其网格密度形式上低于“对角”晶面（100）或（010）。对于闪锌矿结构，每个（100）或（010）晶面仅含有一种特定类型的原子（分别对应阳离子或阴离子），而（111）晶面则同时含有两种类型的原子。因此，对于二元化合物硒化锌总晶格中的阳离子和阴离子子晶格，（100）和（010）晶面均是所选类型原子网格密度最高的“准极限”晶面。

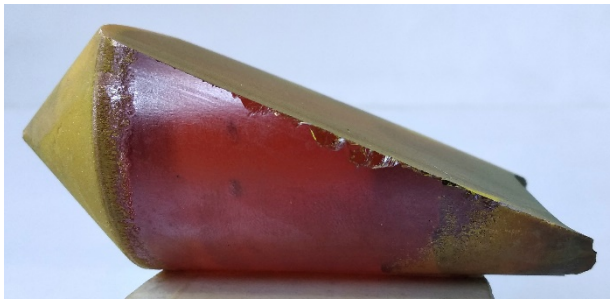

图2 沿（110）晶面切割的生长态单晶 (Fe22):ZnSe。

此外，网格密度最低的晶面通常在晶体中具有最高的生长速率。因此，在晶核生长的初始阶段，这些晶面生长得远快于晶体中对应于网格密度较高晶面的部分。沿这些“快速”生长方向（对应米勒指数较大的晶面）的晶体生长会停止。随后，块体晶体主要沿网格密度最高的晶面生长。因此，在我们的研究中，我们清楚地观察到，这一物理特性确实存在于掺杂硒化锌晶体中。

遗憾的是，生长大尺寸硒化锌单晶面临着重大挑战。在超过90%的情况下，采用布里奇曼熔体法生长这些晶体时，所得铸锭由数个熔合在一起的单晶块组成。每个单晶块都对应一个不同的晶核，这些晶核在结晶初期随机形成，通常位于晶体外围（靠近坩埚壁）。抑制过度成核对于生长高质量晶体至关重要。为此，可采用多种工艺方法。我们通过选择最佳生长温度制度来实现这一点：在结晶界面处采用较低但足够的温度梯度，并保持较低的晶体提拉速率。

图3显示了通过铬和铁双重共掺杂生长的(Cr63, Fe75):ZnSe 晶体锭。光学方法表明，晶体中的平均铬离子浓度为~1.22×10^{18} cm^{-3}，铁离子浓度为 ~3.35×10^{18} cm^{-3}。该浓度比晶体生长前起始材料中的掺杂剂浓度低数倍。晶体中铬浓度的降低可能是由于其在熔体中的分凝系数显著低于1。因此，在结晶过程中，铬被生长晶体排斥到结晶界面处，此处的铬浓度低于熔体中的浓度。在单掺杂 Cr:ZnSe 晶体的生长过程中也观察到了这一特征。对于铁而言，在单掺杂 Fe:ZnSe 晶体的生长过程中，起始材料和生长晶体中的铁浓度大致相同。共掺杂晶体中预期的铬、铁浓度急剧降低的现象仍需进一步研究。这一特征可能与高温熔体中铁、铬微粒的团聚有关，从而导致它们以等价取代离子形式进入晶体的进入系数急剧降低。

图4显示了含有铬、钴和铁的三重掺杂(Cr125, Co100, Fe100):ZnSe 晶体锭。光学方法表明，晶体中的平均铬浓度为~3.54×10^{18} cm^{-3}，钴浓度为 ~7.35×10^{18} cm^{-3}，铁浓度为~4.49×10^{18} cm^{-3}。与前述双掺杂情况一样，晶体中的铬、铁离子浓度远低于预期。此外，起始配料中的几乎全部钴都进入了生长晶体的基质中。这一特征可能对于在以硒化锌基质为基础开发和生产新型共掺杂激光晶体时选择最佳激活剂浓度具有重要意义。

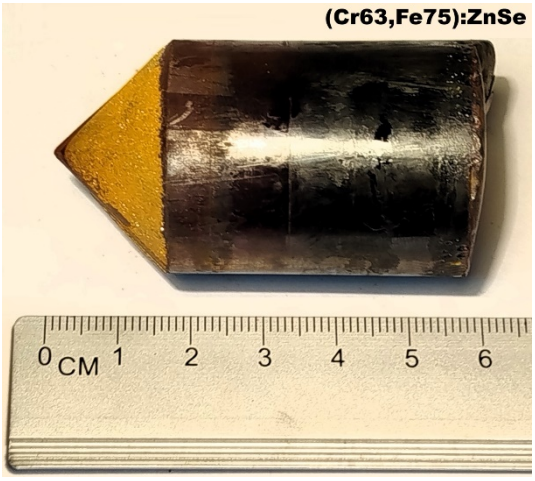

图3 双掺杂 (Cr63, Fe75):ZnSe 晶体的铸锭。

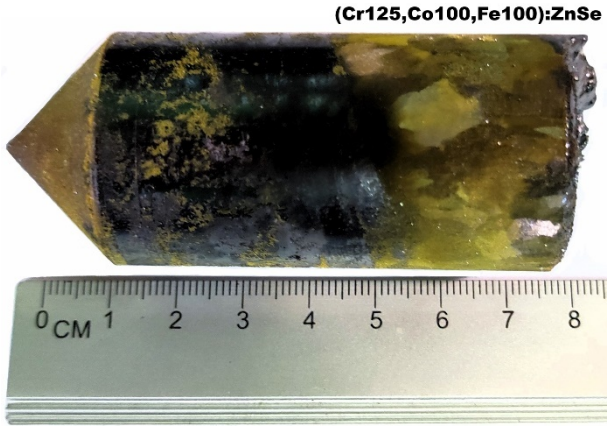

图4 三掺杂 (Cr125, Co100, Fe100):ZnSe 晶体的铸锭。

生长共掺杂激光晶体时，目标是获得透明度和光学均匀性尽可能高的材料，并使激活剂在晶体工作体积内均匀分布。然而，多重掺杂晶体的晶体质量仍然

不如单掺杂晶体。共掺杂晶体含有更多夹杂物（气孔、外部污染物痕迹等）以及各种结构宏观不均匀性。这些材料在 5–15 微米波长带内的光学透明度仍未达到硒化锌（未镀增透膜）70% 的理论值。我们认为，这是由于生长条件选择不当，今后将进一步优化。不过，这类晶体中多种共激活剂的分布相当均匀。通过照射晶体的不同部位并分析所得的红外透射光谱（见下一节），可以证实这一点。

3. 晶体结构和红外吸收光谱

所有共掺杂的 (Cr, Co, Fe):ZnSe 晶体均具有闪锌矿结构。此前，我们生长了掺铬 Cr:ZnSe、Fe:ZnSe 以及双掺杂 (Cr, Fe):ZnSe 晶体。三掺杂 (Cr, Co, Fe):ZnSe 晶体则是首次生长。为明确确认其单相性，我们对其晶体结构进行了 X射线粉末衍射（XRD）分析，并通过扫描电子显微镜（SEM）对其原子组成进行了能量色散光谱（EDS）分析。

图5展示了从 (Cr125, Co100, Fe100):ZnSe 晶体中心部分取出的晶体材料样品的特征X射线反射，该晶体在5–15微米波段具有较高透明度。样品制备所需粉末是在高纯度条件下，将晶体劈裂后，再用玛瑙研钵对碎片进行机械研磨而获得的。使用X射线衍射仪（Aeris Research, Malvern Panalytical B.V.，荷兰）分析样品。采用铜阳极X射线管作为辐射源（Kα, ~1.54 Å）。X射线物相分析结果通过Rietveld方法[18, 19] 使用HighScore (Plus) v5.0软件包[20]进行处理。分析结果证实，所得材料为100%单相，其结构与晶态硒化锌的结构相符（X射线衍射测量光谱中选定的6条谱线完全匹配）。计算得到的立方晶格周期 $a_{实验} = 5.6688$ Å 与表列值 $a_{表} = 5.6676$ Å 高度吻合。实验晶格周期偏大可能是由于晶体中存在结构缺陷（主要是位错），和/或较大的铬离子（离子半径 $r_{Cr^{2+}} = 0.80$ Å）、钴离子（$r_{Co^{2+}} = 0.75$ Å）和铁离子（$r_{Fe^{2+}} = 0.78$ Å）取代二价锌离子（$r_{Zn^{2+}} = 0.74$ Å）导致晶格轻微疏松化。二价锌离子和钴离子的原子参数最为接近。这或许可以解释我们的实验发现：在生长晶体的三掺杂过程中，钴离子最容易进入硒化锌基质。

图5中峰的位置与理论关系符合良好

$$\sin\theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2a_{\exp}}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3)$$

其中 λ 是入射X射线辐射的波长。峰的强度与研磨粉末中微晶的浓度成正比。来自低米勒指数晶面的X射线反射峰强度最大，例如(111)、(022)、(131)晶面及其对称等效晶面；这些晶面由原始晶面经过各种循环置换以及米勒指数符号改变而得到。这些晶面族中各晶面之间的间距显著大于其他晶面族（米勒指数较高的晶面族）中各晶面之间的间距，而且这些晶面本身的网格密度也更高。

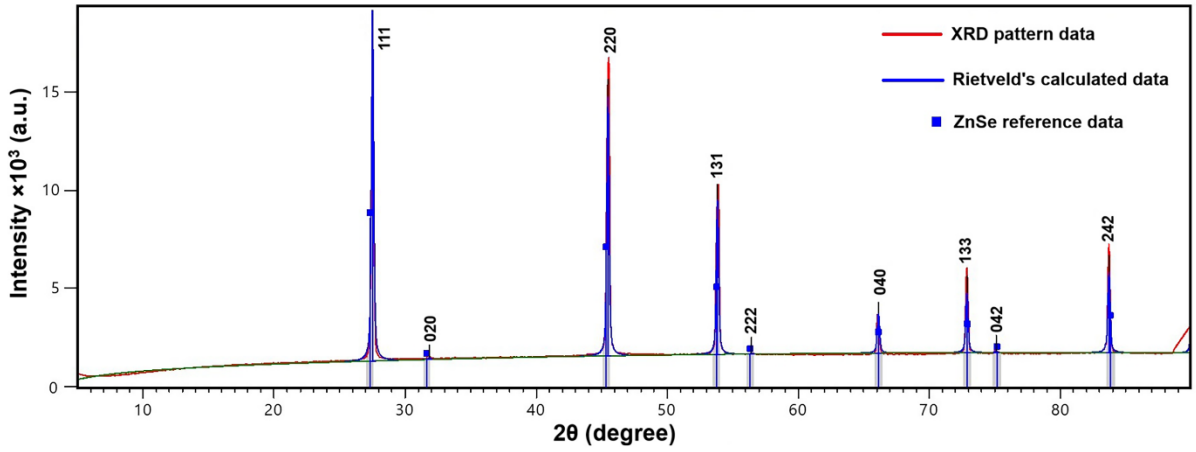

图5 （Cr125, Co100, Fe100）:ZnSe晶体材料的X射线衍射测量结果。图中标出了观测到的峰所对应晶面的米勒指数。

图5中的X射线衍射图谱在对应于(111)和(022)晶面的谱线上，以及对应于(202)或(220)晶面的谱线上，均出现了强度最大的峰；在立方对称性框架下，(202)或(220)晶面等同于(220)晶面。图谱中没有对应于ZnSe单晶的(110)、(101)或(011)解理面的谱线。这可以解释如下。将晶体碎片机械研磨成粉末时，微晶最初很可能沿立方晶格中的(110)、(101)或(011)解理面解理。因此，小微晶会形成闪锌矿型晶体的典型晶体习性。然而，继续研磨时，沿其他晶面解理在能量上更有利，因为这些晶面之间的库仑相互作用能最小。这些晶面包括体对角面(111)晶面族；如前所述，在立方晶格中，该晶面族相邻平行晶面间的距离最大（等于晶格周期）。此外，还有一个(022)晶面族，它平行于(011)晶面族的晶面，并且在所有晶面间距达到最大值的晶面族中与其距离最近。由式(1)可直接得出，(022)晶面族的晶面间距是

(011)晶面族晶面间距的一半。因此，当微晶被粉碎至细分散粉末阶段时，剩余微晶中具有(111)和(022)晶面的微晶所占比例可能占主导。

采用配备 X-Max 50能量色散谱仪（OXFORD Instruments Analytical，英国）的JSM-6390LV扫描电子显微镜（JEOL，日本），研究了铬、钴和铁共掺杂硒化锌晶体的组分。从铸锭上切取厚度为 ~5 mm 的纵向晶片，并进行 SEM 和 EDS 分析（见图 6–7）。选取铸锭头部、中心和尾部对应的截面，对晶片进行分析。研究了晶体铸锭组分沿轴向（沿晶体生长方向）和径向的变化，以及可见结构和光学宏观缺陷、夹杂物等附近的组分变化。无论选择何处进行扫描，所有所得晶体均具有较高的化学计量比（在 EDS 分析方法的精度范围内，为 ~0.5 at.%）。几乎所有晶体部分的原子数比 [Zn]/[Se]~0.99 均保持不变，即使在捕获的气孔和/或外来杂质（推测为碳污染）夹杂物附近也是如此；在这些位置，锌和硒的绝对浓度会降低数倍，并与外来杂质的浓度相当。

图6-7展示了从生长的共掺杂晶体中切割出的实验样品。在自然光照射下，抛光样品清晰地呈现出生长晶体铸锭的大块结构，该结构由数个单晶块组成。硒化锌型晶体的典型宏观缺陷清晰可见，包括成系列平行排列、交替出现的“孪晶”，大单晶块边界附近的细晶界簇等。在强光源（宽带卤素灯）照射下获得的样品光学图像，显示出晶体中的光学不均匀性和各种结构缺陷；这些缺陷在红外波段清晰可见。通过红外显微术，我们检测到气孔簇和微米级夹杂物（生长陷阱），它们是外来杂质，尤其存在于共掺杂晶体的中心区域。与坩埚壁附近区域相比，由于熔体的热物理性质较差，这一中心部分在晶体生长过程中通常受热不足。因此，气孔和夹杂物可能会被更大量地捕获。对实验样品进行能量色散X射线谱分析后发现，孔壁和夹杂物中存在碳（含量高达数十原子百分比）。我们推测，这些生长陷阱可能是由起始材料受到有机物污染，或在高压氩气气氛下石墨污染物从生长系统部件转移而来所致。未来计划包括消除这些因素，并生长出无夹杂物和气孔的光学完美晶体。



图6 实验样品（纵向晶片）取自未经照明（上）和强照明（下）的(Cr63, Fe75):ZnSe晶体。



图7 实验样品取自未经照明（上）和强照明（下）的(Cr125, Co100, Fe100):ZnSe晶体。

图8展示了从三掺杂（铬、钴、铁）：硒化锌晶体近轴部分切割出的纵向板状光学样品的红外光谱数据。红外透射光谱是在1.3–22.2微米波段使用Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪（Perkin Elmer，美国）测得的。预抛光晶体板的厚度为4.83毫米。未镀增透膜

已应用。因此，考虑到硒化锌材料折射率的计算值，整个通带内的理论透射率极限约为 70%。测量在晶片的不同部位进行，分别对应晶体的头部、中部和尾部。所有透射光谱在 1.60 μm λ_{Co} ≈、1.77 μmλ_{Cr} ≈ 和 3.05 μmλ_{Fe} ≈ 波长处均有三个特征吸收峰。这些峰对应于硒化锌基质中二价钴、铬和铁离子的红外吸收峰。前两个吸收峰分别位于铬离子和钴离子的吸收带内。它们彼此非常接近，在分辨率较低时（如图8所示）几乎无法区分。因此，它们的合成透射光谱呈现出一个共同的峰值 1.71 μmλ_{Cr-} ≈$_{Co}$，相对于铬离子吸收峰向短波长区域偏移（或者说，相对于钴离子吸收峰向长波长区域偏移）。偏移幅度取决于晶体中铬离子和钴离子的相对浓度。与单掺杂 Fe:ZnSe 晶体相比，三掺杂晶体中的铁吸收带基本保持不变（吸收峰未发生偏移）。

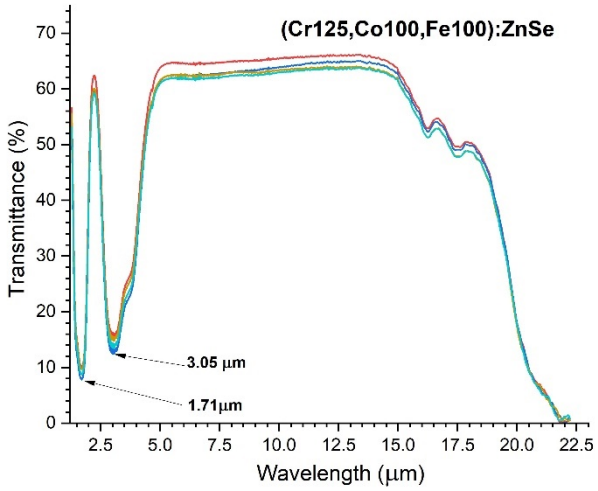

图8 (Cr125, Co100, Fe100):ZnSe晶体的中红外透射光谱。不同颜色的线条对应于晶体不同部分获得的透射光谱。

重要的是，在光学透明度良好的不同区域，透射曲线彼此非常接近，无论是在吸收峰处，还是在 5–15 微米的典型宽透明带内。晶体的光学透明度达到 65%，相当接近 70% 的理论极限。红外透明度下降是由于晶体中存在各种结构缺陷和光学不均匀性，这些因素主要会导致光散射。这意味着，每种共激活剂的浓度在晶体内仅略有变化，也就是说，三种激活剂的分布几乎均匀。这是共掺杂

晶体的一个显著特点，这些晶体采用布里奇曼熔体法生长。这使得人们能够生长出晶体内掺杂剂分布可控且符合预定要求的晶体。

4. 结论

通过垂直布里奇曼法，在高氩气压力下生长了共掺杂多种过渡金属离子的光学晶体（Cr、Co 和 Fe）：ZnSe。首次生长出同时掺杂铬、钴和铁的晶体。采用 X 射线衍射测量、扫描电子显微镜、红外光谱学及其他方法研究了所得材料的晶体结构。证实了所生长晶体的单相特性、化学计量比、光学透明度以及激活剂分布的空间均匀性。发现并解释了这些晶体生长和光学性质的若干实验特征，这些特征与其晶体结构有关。闪锌矿晶体结构决定了这些单晶采用（110）解理面，同时也决定了单晶晶粒生长的主要方向，即该方向主要垂直于（100）晶面及其在立方对称晶格中的等效晶面。等价取代离子很容易进入硒化锌基体，尤其是钴离子，其离子半径最接近锌离子的离子半径。然而，同时共掺杂时铬离子和铁离子的浓度显著低于预期（比生长起始材料中的浓度低数倍），也低于硒化锌晶体单独单掺杂这些元素时的浓度。在三掺杂条件下，2–4 微米波段内活性铁离子的光吸收光谱几乎保持不变。相比使用这些元素进行单掺杂时，铬离子和钴离子在 1.5–2.3 微米波段的总吸收光谱变为双峰，其最大值相对于铬离子的最大吸收峰（或相对于钴离子的最大吸收峰）几乎向短波区域移动了 100 nm（或向长波区域移动了 100 nm）。该研究推动了新型激光材料的开发，即基于具有可控且均匀的过渡金属多重掺杂的硒化锌单晶的激光材料。

致谢 本研究得到乌克兰国家研究基金会（NRFU）的资助，资助编号为 2025.06/0006。作者还感谢 Nazar Kovalenko 博士和 Igor Terzin 先生协助开展实验工作，并感谢 Oleg Lukienko 博士进行 X 射线衍射测量。

参考文献

1. Sorokina, I.T.（2008）。宽带中红外固态激光器。载于：Ebrahim-Zadeh, M., Sorokina, I.T.（编）《中红外相干光源及其应用》。北约和平科学计划

与安全系列B：物理学与生物物理学。施普林格，多德雷赫特。
https://doi.org/10.1007/978- 1-4020-6463-0_7 2. Mirov, S.B., Moskalev, I.S., Vasilyev, S., Smolski, V., Fedorov, V.V., Martyshkin, D., Peppers, J., Mirov, M., Dergachev, A., Gapontsev, V.（2018）。基于过渡金属掺杂硫族化合物的中红外激光器前沿。IEEE量子电子学精选主题期刊 24（5）。https://doi.org/10.1109/JSTQE.2018.2808284 3. Naydenov, S.V.（2021）。半导体化合物固溶体中过渡金属离子的红外吸收与发射光谱位移。技术物理快报 47（6），628-631。https://doi.org/10.1134/S1063785021060249 4. DeLoach, L.D., Page, R.H., Wilke, G.D., Payne, S.A., Krupke, W.F.（1996）。过渡金属掺杂硫族化锌：新型增益介质的光谱学与激光演示。IEEE量子电子学期刊 32，885-895。
https://doi.org/10.1109/3.502365 5. Tsai, T.-Y., Birnbaum, M.（2000）。Co2+:ZnS和Co2+:ZnSe可饱和吸收体调Q开关。《应用物理学杂志》87，25-29。
https://doi.org/10.1063/1.371821 6. Adams, J.J. , Bibeau, C., Page, R.H., Krol, D.M., Furu, L.H., Payne, S.A.（1999）。Fe:ZnSe在180 K以下的4.0–4.5 μm激光振荡：一种新型中红外激光材料。光学快报 24（23），1720-1722。
https://doi.org/10.1364/OL.24.001720 7. Fedorov, V., Martyshkin, D., Karki, K., Mirov, S.（2019）。可在3.60–5.15 μm范围内调谐的Fe:ZnSe调Q及增益开关激光器。光学快报 27（10），13934-13941。https://doi.org/10.1364/OE.27.013934 8. Myoung, N.S., Fedorov, V.V., Mirov, S.B., Wenger, L.E.（2012）。铁掺杂ZnSe和ZnS激光晶体中红外光致发光的温度猝灭与浓度猝灭。发光学杂志 132（3），600-606。
https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.10.009 9. Firsov, K.N., Gavrishchuk, E.M., Ikonnikov, V.B., Kazantsev, S.Yu., Kononov, I.G., Kurashkin, S.V., Podlesnykh, S.V., Rodin, S.A., Savin, D.V., Sirotkin, A.A.（2019）。Fe:Cr:ZnSe多晶的激光振荡特性。波现象物理学 27（3），211-216。https://doi.org/10.3103/S1541308X19030075 10. Antonov, V.A., Firsov, K.N., Gavrishchuk, E.M., Kononov, I.G., Kurashkin, S.V., Podlesnykh, S. V., Raspopov, N.A., Sirotkin, A.A., Zhavoronkov, N.V.（2020）。重掺杂单晶Fe:ZnSe激光器的能量及光谱-时间特性。应用物理学B 126，179
https://doi.org/10.1007/s00340-020-07528-y 11. Fedorov, V., Carlson, T., Mirov, S.（2019）。铁铬共掺杂硒化锌中红外激光晶体中的能量传递。光学材料快报 9（5），2340-2347。https://doi.org/10.1364/OME.9.002340 12. Steinmeyer, G., Tomm, J.W., Fuertjes, P., Griebner, U., Balabanov, S.S., Elsaesser, T.（2023）。通过声子辅助偶极-偶极耦合实现高效电子激发能量传递，见

Fe2+:Cr2+:硒化锌。《应用物理评论》19，054043。https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.19.054043 13. Peppers, J., Myoung, N.S., Fedorov, V.V., Mirov, S.B. (2012). 通过Co:Fe:ZnS/Se共掺杂晶体中的能量传递实现中红外激光振荡。Proc. SPIE 8235，第二十一届固态激光器：技术与器件，823503。https://doi.org/10.1117/12.909287 14. Lamonova, K., Prokhorov, A., Schmidbauer, M., Kwasniewski, A., Kazarinov, Yu., Konuhova, M., Platonenko, A., Remes, Z., Ridzonova, K., Buryi, M. (2025). Fe和Cr共掺杂硒化锌单晶的发光性质。《光学材料：X》25，100393。https://doi.org/10.1016/j.omx.2024.100393 15. Kovalenko, N.O., Naydenov, S.V., Pritula, I.M., Galkin, S.N. (2019). II族硫化物和II族硒化物：生长、性质与现代应用，载于《电子材料单晶：生长与性质》（编辑 Roberto Fornari），第9章，爱思唯尔有限公司，英国。https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102096-8.00009-4 16. Naydenov, S., Kapustnyk, O., Pritula, I., Kovalenko, N., Terzin, I., Sofronov, D., Mateichenko, P. (2024). 用于红外应用的先进Cd1-xMnxTe:Fe2+ 半导体晶体：组分与sin波段红移光谱效应的作用。《晶体生长杂志》631，127624。https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127624 17. Naydenov, S.V., Kapustnyk, O.K., Pritula, I.M., Sofronov, D.S., Terzin, I.S., Kovalenko, N.O. (2025). 用于中红外应用的二元ZnSe:Fe2+ 和三元ZnMgSe:Fe2+ 光学晶体。电子预印本档案，arXiv:2510.04107 [physics.optics]（将由Scientific.net出版）。https://doi.org/10.48550/arXiv.2510.04107 18. Scardi, P. (2020). Rietveld方法中的衍射线形。《晶体生长与设计》20 (10)，6903-6916。https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00956 19. Runcevski, T., Brown, C.M. (2021). Rietveld精修方法：半世纪纪念。《晶体生长与设计》21 (9)，4821-4822。https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854 20. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., Konig, U., Nenert, G. (2014). HighScore套件。《粉末衍射杂志》29，增刊S2，S13-S18。