

## 中红外 Fe:ZnSe 激光技术最新研究进展

柯常军<sup>1</sup>, 孔心怡<sup>1,2</sup>, 王 然<sup>1</sup>, 李志永<sup>1</sup>

(1. 中国科学院电子学研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 3~5  $\mu\text{m}$  中红外激光处于大气传输窗口, 在分子光谱学、环境遥感、工业加工、空间通讯、光电对抗等领域有重要的应用前景。过渡金属掺杂 II-VI 族硫化物晶体可以直接实现中红外激光输出, 是最有前途的技术途径之一。具有优良物理特性和光谱特性的 Fe:ZnSe 晶体是高效、宽带可调谐中红外激光介质的有力竞争者, 介绍并分析了 Fe:ZnSe 晶体的光谱特性及其制备方法, 综合评述了 Fe:ZnSe 激光技术的发展历程和最新研究进展, 指出制备高光学质量的 Fe:ZnSe 晶体和研制 3  $\mu\text{m}$  波段高效、高能窄脉冲泵浦源是发展实用室温 Fe:ZnSe 激光器当前面临的挑战。并对实现室温高能、高功率 Fe:ZnSe 激光的关键问题进行了讨论。

**关键词:** Fe:ZnSe 晶体; 光谱特性; 宽带调谐; 中红外激光; HF 激光

**中图分类号:** TN248.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0305002

## Research progress on mid-IR Fe:ZnSe laser technology

Ke Changjun<sup>1</sup>, Kong Xinyi<sup>1,2</sup>, Wang Ran<sup>1</sup>, Li Zhiyong<sup>1</sup>

(1. Institute of Electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Mid-IR laser in 3–5  $\mu\text{m}$  wavelength region is in the range of atmospheric transmission window, it is in great demand for a variety of applications including molecular spectroscopy, remote sensing for environmental monitoring, industrial process, free space communication, optoelectronic countermeasures. One of the most promising approaches to reach mid-IR spectral range is based on direct lasing of Transition Metal (TM) doped II-VI chalcogenide crystals. Fe<sup>2+</sup> ions doped ZnSe laser crystals offer a special blend of physical and spectroscopic parameters that make them the gain media of choice for cost effective broadly tunable lasing in Mid-IR wavelength region. Spectroscopic properties and fabrication methods of Fe:ZnSe crystal were introduced, the development history and technology status of Fe:ZnSe laser were summarized. There are still several challenges to be overcome in the development of affordable room temperature Fe:ZnSe laser including fabrication of high optical quality gain elements and developing high efficient, high energy short pulse pump sources in 3  $\mu\text{m}$  wavelength region. The key problems developing high energy, high power Fe:ZnSe laser at room temperature were analyzed.

**Key words:** Fe:ZnSe crystal; spectroscopic characteristics; broad tunability; mid-IR laser; HF laser

收稿日期: 2015-07-10; 修订日期: 2015-08-14

基金项目: 国家自然科学基金(60708005, 61178029, 61575198)

作者简介: 柯常军(1973-), 男, 博士, 主要从事红外激光器件及其应用研究。Email: cjke@mail.ie.ac.cn

## 0 引言

3~5 μm 中红外激光处于大气传输窗口,在光谱学、遥感、医疗、环保等诸多民用领域有重要的应用前景。在军事领域中,中红外激光在生化战剂探测、激光测距、光电对抗等方面也有重要的应用。目前,实现中红外激光输出的技术途径主要有量子级联半导体激光器和非线性光学变换技术(包括 OPO 和 DFG 技术)。这些技术由于内在的缺陷,使得相应的激光器存在可靠性差、结构复杂、价格昂贵的缺点;且有些技术指标(如输出激光功率、波长可调谐范围)无法满足实际应用需求。

近年来,出现了一种过渡金属(TM)掺杂 II-VI 族硫化物晶体激光技术,可以实现 2~6 μm 直接激励,同时具备较宽的吸收带和发射带,是实现高功率、高能、宽带调谐中红外激光器件的最有前途的技术途径之一。过渡金属掺杂 II-VI 族硫化物晶体激光器具有以下优点:(1) 激光波长调谐范围宽;(2) 吸收带较宽,没有严格的泵浦光源限制;(3) 增益横截面大 ( $10^{-18}$  cm<sup>2</sup>);(4) 几乎不存在激发态吸收和上转换过程;(5) 室温时具有较高的荧光量子效率;(6) 基质晶体红外透过光谱宽,且具有良好的导热性能;(7) 激光晶体基质材料常见,且激光晶体制备方法多样;(8) 整个激光器系统结构相对简单。II-VI 族硫化物晶体基质材料主要包括二元硫化物(如 ZnSe, ZnS, CdSe, CdS, ZnTe)和三元硫化物(如 CdMnTe, CdZnTe, ZnSSe),经过掺杂合适浓度的 Fe<sup>2+</sup>离子后均可实现 3.5~6 μm 中红外激光输出。最有前途的掺 Fe<sup>2+</sup>离子 ZnSe 晶体(Fe:ZnSe 晶体)中红外激光在材料特性、转换效率方面具有明显优势,因而受到广泛关注。

文中主要对 Fe:ZnSe 晶体的光谱特性、制备方法以及中红外 Fe:ZnSe 激光技术当前的发展现状、关键技术和存在的问题进行分析和评述,并指出中红外 Fe:ZnSe 激光技术的未来发展趋势。

## 1 Fe:ZnSe 晶体光谱特性

掺杂 II-VI 族半导体材料的研究始于 50 年前,有几个研究小组详细研究了这类材料的光谱特性<sup>[1-4]</sup>。直到 1996 年, Lawrence Livermore 国家实验室的科学家首次提出并验证了 TM<sup>2+</sup>掺杂宽带 II-VI 族半导

体晶体作为中红外激光介质的可能性<sup>[5]</sup>。根据晶体场理论, Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>) 离子掺进 ZnSe 晶体后,部分替代了非磁性阳离子 Zn<sup>2+</sup> 离子的位置,成为四面体的对称中心。在 ZnSe 立方晶体场的作用下,自由态 Fe<sup>2+</sup>(3d<sup>6</sup>) 的基态 5D 在 ZnSe 中被立方晶体场(Td)分裂成轨道二重态 5E 和三重态 5T<sup>2</sup>,其中 5E 是基态,5T<sup>2</sup> 是第一激发态,这些能级间的跃迁正好处于中红外光谱区,且所有其他跃迁是自旋禁止的。吸收截面和发射截面是指导激光器件设计的重要参数,图 1 给出了 Fe<sup>2+</sup>离子在基质材料 ZnSe 中以截面-波长形式反映的吸收和发射光谱<sup>[6]</sup>。吸收截面峰值  $0.97 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> 位于 3 μm 附近,发射截面峰值  $1.4 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> 位于 4.3 μm 附近。表 1 给出了 Fe<sup>2+</sup>在基质材料 ZnSe 中吸收(5E→5T<sup>2</sup>)和发射(5T<sup>2</sup>→5E)跃迁的光谱特性,表中  $\sigma_{AP}$  为吸收截面峰值; $\lambda_{AP}$  为吸收截面峰值相对应的波长; $\Delta_{\lambda A}$  为吸收带宽; $\sigma_{EP}$  为发射截面峰值; $\lambda_{EP}$  为发射截面峰值相对应的波长; $\Delta_{\lambda E}$  为发射带宽; $\tau_{RT}$ 、 $\tau_{77K}$  分别代表室温和 77 K 时的荧光寿命。

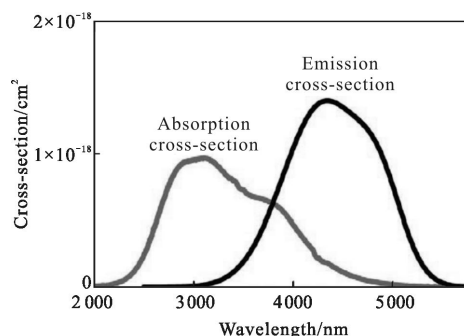


图 1 Fe<sup>2+</sup>在基质材料 ZnSe 中的吸收截面和发射截面

Fig.1 Absorption and emission cross-section of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe

表 1 Fe<sup>2+</sup>在基质材料 ZnSe 晶体中(5T<sup>2</sup>↔5E)跃迁的光谱特性

Tab.1 Spectroscopic characteristics of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe at 5T<sup>2</sup>↔5E transitions

Parameter	Value
$\sigma_{AP}/\text{cm}^2$	$0.97 \times 10^{-18}$
$\lambda_{AP}/\mu\text{m}$	3
$\Delta_{\lambda A}/\mu\text{m}$	1.3
$\sigma_{EP}/\text{cm}^2$	$1.4 \times 10^{-18}$
$\lambda_{EP}/\mu\text{m}$	4.3
$\Delta_{\lambda E}/\mu\text{m}$	1.1
$\tau_{RT}(\tau_{77K})/\mu\text{s}$	0.37(57)

Fe<sup>2+</sup>离子荧光寿命是影响 Fe:ZnSe 激光器性能的重要参数,许多学者对其进行了研究。图 2 给出了不同学者测得的单晶和多晶 Fe:ZnSe 晶体中 Fe<sup>2+</sup>离子荧光寿命随温度的变化曲线。可以看出,Adams 测得 Fe<sup>2+</sup>离子荧光寿命在 100 K 温度时约为 105 μs<sup>[7]</sup>,这与 Deloach<sup>[5]</sup>、Jelinkova<sup>[8]</sup>测得的数据基本一致,Myoung 等人在相同温度下测得的荧光寿命为 60 μs<sup>[9]</sup>,数据的差异可能是基质材料晶体结构不同的缘故。200~300 K 温度范围内,不同学者在单晶和多晶 Fe:ZnSe 晶体中测得的 Fe<sup>2+</sup>离子荧光寿命基本一致。不难看出,由于存在多声子淬灭效应,Fe<sup>2+</sup>离子的荧光寿命随温度升高迅速下降,Fe:ZnSe 晶体在常温时的荧光寿命为 370 ns,表明常温时此类激光器只有通过窄脉冲光源泵浦才能形成高效振荡。在长脉冲和连续波光源泵浦条件下,为形成高效激射,必须对激光晶体进行制冷。

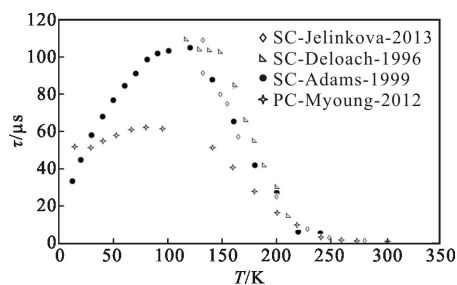


图 2 Fe<sup>2+</sup>在基质材料 ZnSe 中上能级寿命随温度的变化

Fig.2 Upper-state lifetime of Fe<sup>2+</sup> in ZnSe with respect to changes in temperature (SC—single crystalline; PC—polycrystalline)

## 2 Fe:ZnSe 晶体制备方法

目前,Fe:ZnSe 晶体材料制备的方法主要分两类:一类是在晶体合成过程中直接掺杂 Fe<sup>2+</sup>离子,主要有气相传输法、垂直布里奇曼法;一类是基质 ZnSe 晶体生长完成后,Fe<sup>2+</sup>离子通过高温扩散进入 ZnSe 晶体完成掺杂。

在晶体生长过程中直接掺杂 Fe<sup>2+</sup>离子,好处是可最大程度地降低缺陷引起的损耗,但也会带来其他问题。气相传输法直接生长 Fe:ZnSe 晶体是在高温、H<sub>2</sub> 或 He(一个大气压)环境中完成的,在技术上存在以下难点:(1) 由于掺杂材料和基质材料的饱和蒸汽压存在很大的差别,生长过程变得更加难以控制;(2) 受相变和热力学点缺陷平衡的影响,会导致

孪晶和高的缺陷密度。俄罗斯的 P.N.Lebedev 物理研究所多年来致力于气相传输法制备晶体的技术研究,Kozlovsky 等人采用这种技术成功制备了掺杂浓度为 10<sup>17</sup>~10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup> 的 Fe:ZnSe 晶体<sup>[10]</sup>,并以生长的晶体作为激光介质对激光特性进行了研究,发现内在的晶体损失小于 0.024 cm<sup>-1</sup>,虽然此类晶体对于连续激光和脉冲激光应用都表现出高的激光斜率指标,但最终的激光输出功率、能量指标并不优于其他方法制备的晶体。原因是气相传输过程中同时控制掺杂离子的浓度和均匀性十分困难。

布里奇曼(Bridgeman)法是制备 II-VI 族半导体单晶最常用的方法,由于 ZnSe 晶体材料升华温度比熔点温度低得多,采用垂直布里奇曼法制备技术需要同时施加高温、高压,制备过程的控制较为复杂,这种高温熔融技术还伴随着不可控的污染,导致意想不到的寄生吸收。世界上首次获得 Fe:ZnSe 激光输出的激光介质正是采用该制备方法<sup>[7]</sup>。目前仍有为数不多的几个研究小组采用这种技术进行了 Fe:ZnSe 晶体的制备,Doroshenko 等人将布里奇曼法与浮区法进行了对比,发现两种方法制备的 Fe:ZnSe 晶体具有类似的光学特性<sup>[11]</sup>。

高温扩散法制备 Fe:ZnSe 晶体通常包括两种方法。一种是在单晶或多晶 ZnSe 基质表面裹上一层薄铁膜,膜厚对掺杂浓度起决定性作用。铁膜通常由高纯度的铁粉在真空条件下通过热蒸发、电子束、磁控溅射等方法制得。随后,样品在真空、高温条件下长时间扩散完成掺杂过程。另一种是采用气相热扩散技术,先将 ZnSe 晶体样品与单质铁或铁化物放在石英管的不同位置,确保掺杂物通过气相方式沉积,来保证晶体的污染处于最低水平;然后将石英管高真空封离,在高温条件下长时间扩散完成掺杂过程<sup>[12]</sup>。

与其他方法相比,高温扩散法的优点是制备过程相对简单、经济,是一种广泛使用的方法;缺点是掺杂物均匀性难以控制,易形成明显的浓度梯度,由于升华引起晶体的光学质量下降。采用这种方法制备的 Fe:ZnSe 晶体于 2005 年首次被用于激光介质<sup>[13]</sup>。目前,IPG 公司已经发展了一套快速高温扩散技术的工业化标准流程用于制造高光学质量的 TM:ZnSe 晶体,晶体掺杂浓度准确度优于 3%<sup>[14]</sup>。

高光学质量的 Fe:ZnSe 晶体是研制性能优良激光器件的重要条件,目前主要任务是如何制备大尺

寸、特定浓度、掺杂物均匀分布、高光学质量的 Fe:ZnSe 激光晶体。

### 3 Fe:ZnSe 中红外激光技术研究进展

国外的多个研究机构已经开展了大量关于 Fe:ZnSe 中红外激光技术的研究,并取得了令人振奋的结果。

1999年,Adams等人采用波长 $2.698\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $48\ \mu\text{s}$ 的 Er:YAG 泵浦源在低温( $15\sim 180\ \text{K}$ )条件下实现了 Fe:ZnSe 单晶的脉冲激光输出,并通过温度变化( $15\sim 180\ \text{K}$ )实现了 $3.98\sim 4.54\ \mu\text{m}$ 范围内的波长调谐,温度 $130\ \text{K}$ 时输出最高能量 $12\ \mu\text{J}$ <sup>[7]</sup>。首次实现 Fe:ZnSe 晶体激光输出激发了人们对 $\text{Fe}^{2+}$ 离子掺杂 II-VI 族硫化物晶体激光的研究热情。2004年,Akimov等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $300\ \mu\text{s}$ 、 $0.6\ \text{J}$ 的 Er:YAG 激光泵浦按布儒斯特角切割的 Fe:ZnSe 单晶在温度 $77\ \text{K}$ 时实现了 $130\ \text{mJ}$ 的 $4.04\ \mu\text{m}$ 激光输出,他们还采用腔内 $\text{CaF}_2$ 棱镜实现了 $3.77\sim 4.4\ \mu\text{m}$ 范围内的波长调谐<sup>[5]</sup>。2005年,Voronov等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $200\ \mu\text{s}$ 、能量 $0.733\ \text{J}$ 的 Er:YAG 泵浦源在温度 $85\ \text{K}$ 时实现了 $187\ \text{mJ}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[6]</sup>。2012年,V.V.Fedorov等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $250\ \mu\text{s}$ 、最大能量 $1.5\ \text{J}$ 的 Er:YAG 泵浦源在温度 $77\ \text{K}$ 时实现了 $0.42\ \text{J}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[7]</sup>。

由于存在强烈的多声子淬灭效应,自由运转的宽带泵浦源无法在室温( $290\sim 300\ \text{K}$ )条件下对激光介质形成有效激射。在相当时间内,由于缺乏合适的短脉冲泵浦源,Fe<sup>2+</sup>掺杂 II-VI 族硫化物晶体激光的研究仅限于低温条件下,直到2005年,Kernal等人才首次实现室温条件下的脉冲 Fe:ZnSe 激光输出,他们采用调基频 Q 开关 Nd:YAG 激光(波长 $1.06\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $7\ \text{ns}$ )经 D2 拉曼池输出二阶斯托克信号(波长 $2.92\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $20\ \text{ns}$ ),以此作为泵浦源激励 Fe:ZnSe 晶体,在温度 $300\ \text{K}$ 时实现了最大能量 $1\ \mu\text{J}$ 的 $4.35\ \mu\text{m}$ 激光输出,并采用光栅谐振腔实现了 $3.9\sim 4.8\ \mu\text{m}$ 范围内的波长调谐<sup>[13]</sup>。2008年,Ilichev等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $100\ \text{ns}$ 、能量 $15\ \text{mJ}$ 增益开关 Er:YAG 泵浦源激发 Fe:ZnSe 晶体获得了 $1\ \text{mJ}$ 的超荧光<sup>[8]</sup>。2010年,Kozlovsky等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $50\ \text{ns}$ 、能量 $30\ \text{mJ}$ 的增益开关 Er:YAG 泵浦源在温度 $292\ \text{K}$ 时将 Fe:ZnSe 激光的脉冲能量提高到 $6\ \text{mJ}$ <sup>[10]</sup>。

2011年,Myoung等人采用波长 $2.8\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $20\ \text{ns}$ 、能量 $33\ \text{mJ}$ 的增益开关 Er:Cr:YAG 泵浦源在温度 $300\ \text{K}$ 时实现了 $3.6\ \text{mJ}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[9]</sup>。2013年,Frolov等人采用波长 $2.94\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $750\ \mu\text{s}$ 、能量 $8\ \mu\text{J}$ 的 Er:YAG 泵浦源在温度 $85\ \text{K}$ 下实现了 $2.1\ \text{J}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出,同样的泵浦能量在温度 $295\ \text{K}$ 时仅输出 $42\ \text{mJ}$ <sup>[20]</sup>。值得注意的是,2014年 Velikanov 采用脉宽 $130\ \text{ns}$ 、能量 $1\ \text{J}$ 的非链式脉冲 HF 激光器对 Fe:ZnSe 多晶进行泵浦,获得了 $30\ \text{mJ}$ 超荧光<sup>[21]</sup>,随后该团队采用同样的泵浦源,获得了 $192\ \text{mJ}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[22]</sup>。

国内关于 Fe:ZnSe 中红外激光技术的研究尚属起步阶段,仅有少数单位报道了研究结果。2015年1月,哈尔滨工业大学可调谐激光国家级重点实验室采用波长 $2.89\ \mu\text{m}$ 、脉冲重复频率 $1\ \text{kHz}$ 的 ZnGeP<sub>2</sub> 光参量振荡器泵浦 $2\ \text{mm}$ 厚的 Fe:ZnSe 晶体。当泵浦功率为 $1.43\ \text{W}$ 时,获得平均功率 $53\ \text{mW}$ (脉冲能量为 $53\ \mu\text{J}$ )的激光输出,效率为 $4.8\%$ <sup>[23]</sup>;2015年2月,中国科学院电子学研究所采用波长 $2.6\sim 3.1\ \mu\text{m}$ 、脉宽 $180\ \text{ns}$ 的非链式脉冲 HF 激光泵浦中国科学院上海光学精密机械研究所制备的 $1\ \text{mm}$ 厚 Fe:ZnSe 晶体,在室温时实现了 $15\ \text{mJ}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出,效率为 $15\%$ <sup>[24]</sup>。

发展连续波激光器的主要障碍是缺乏 $3\ \mu\text{m}$ 波段的泵浦源。2008年,Voronov等人首次利用 Fe:ZnSe 晶体获得了连续波激光输出<sup>[25]</sup>,采用 $0.6\ \text{W}$ 的 $2.97\ \mu\text{m}$ 连续波 Cr:CdSe 激光器泵浦 Fe:ZnSe 单晶,在 $77\ \text{K}$ 时获得了 $160\ \text{mW}$ 的激光功率。2010年,他们采用相同的泵浦源在 $77\ \text{K}$ 时将 Fe:ZnSe 激光功率提高到 $200\ \text{mW}$ <sup>[10]</sup>。2012年,Evans等人采用总功率为 $3\ \text{W}$ 的两台波长为 $2.94\ \mu\text{m}$ 的 Er:YAG 微片激光器同时泵浦 Fe:ZnSe 多晶,在 $77\ \text{K}$ 时获得了 $840\ \text{mW}$ 的激光输出<sup>[26]</sup>。2014年,他们采用相同的泵浦源,在谐振腔中采用半导体饱和吸收镜作为被动 Q 开关,在 $77\ \text{K}$ 时实现了重复频率 $850\ \text{kHz}$ 、平均功率 $0.6\ \text{W}$ 的 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[27]</sup>。2013年,Fedorov等人采用 $5.5\ \text{W}$ 的 Cr:ZnSe 激光泵浦源,在 $77\ \text{K}$ 时获得了 $1.5\ \text{W}$ 的 $4.1\ \mu\text{m}$ 连续 Fe:ZnSe 激光输出<sup>[28]</sup>。这是迄今为止报道的 Fe:ZnSe 连续波激光输出的最高功率指标。由于随着温度的提高,形成激光所需的功率阈值大幅提升,到目前为止,由于缺乏高功率的连续波

泵浦源,室温连续波 Fe:ZnSe 激光输出还未实现。表 2 中列出了近年来 Fe:ZnSe 激光技术的主要研究进展。

表 2 Fe:ZnSe 激光技术的主要研究进展

Tab.2 State of Fe:ZnSe laser

Year	Author	Crystal type (fabrication method)	Pump source @wavelength	Temperature /K	Parameter of Fe:ZnSe laser			
					Type	E/P	$\lambda$ /nm	$\eta$
1999	Adams <sup>[7]</sup>	SC(Bridgeman)	Er:YAG@2.7	5-180	Pulse	12 $\mu$ J	3 980-4 540	8%
2004	Akimov <sup>[15]</sup>	SC(Vapour transport)	Er:YAG@2.94	77	Pulse	130 mJ	3 770-4 400	22%
2005	Voronov <sup>[16]</sup>	SC(Vapour transport)	Er:YAG@2.94	85	Pulse	187 mJ	4 000-4 170	26%
2005	Kernal <sup>[13]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Nd:YAG@ 2.92	RT	Pulse	1 $\mu$ J	3 900-4 800	0.01%
2006	Akimov <sup>[20]</sup>	SC(Vapour transport)	Er:YAG@2.94	RT	Pulse	370 $\mu$ J	3 950-5 050	4%
2008	Ilichev <sup>[18]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Er:YAG@2.94	RT	SL	1 mJ	4 600-4 700	7%
2008	Voro nov <sup>[25]</sup>	SC(Vapour transport)	Cr: CdSe@2.97	77	CW	160 mW	4 040-4 080	27%
2010	Doroshenko <sup>[30]</sup>	SC(Bridgeman)	Er:YAG@2.94	RT	Pulse	580 $\mu$ J	4 468	2%-4%
2010	Kozlovsky <sup>[10]</sup>	SC(Vapour transport)	Cr: CdSe@2.97	80	CW	0.2 W	4 100	33%
			Er:YAG@2.94	RT	Pulse	6 mJ	3 950-5 050	20%
2011	Doroshenko <sup>[11]</sup>	SC(Bridgeman)	Er:YAG@2.94	RT	Pulse	1.3 mJ	4 460	9%
		SC(Floating zone)	Er:YAG@2.94	RT	Pulse	1.15 mJ	4 800	8%
2011	Myoung <sup>[19]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Er:Cr:YAG@2.8	RT	Pulse	3.6 mJ	4 370	11%
2012	Fedorov <sup>[17]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Er:YAG@2.94	77	Pulse	420 mJ	4 140	32%
2012	Evans <sup>[26]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Er:YAG@2.94	77	CW	840 mW	4 140	28%
2013	Fedorov <sup>[23]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Cr:ZnSe@2.7	77	CW	1.5 W	4 100	27%
				85	Pulse	2.1 J	4 100	26%
2013	Frolov <sup>[20]</sup>	SC(Bridgeman)	Er:YAG@2.94	RT	Pulse	42 mJ	4 100	0.50%
2014	Evans <sup>[27]</sup>	PC(Thermal diffusion)	Er:YAG@2.94	77	Pulse	0.6 $\mu$ J	4 045	21%
2014	Velikanov <sup>[21]</sup>	PC(Thermal diffusion)	HF@2.6-3.1	RT	SL	30 mJ	4 600-4 700	3%
2014	Firsov <sup>[22]</sup>	PC(Thermal diffusion)	HF@2.6-3.1	RT	Pulse	192 mJ	-	29%
2015	Yao Baoquan <sup>[23]</sup>	PC(Thermal diffusion)	ZnGeP <sub>2</sub> @2.89	RT	Pulse	53 $\mu$ J	4 450	4.80%
2015	Ke Changjun <sup>[24]</sup>	PC(Thermal diffusion)	HF@2.6-3.1	RT	Pulse	15 mJ	-	15%

Note: RT-room temperature; CW-continues wave; SL-super luminescence; E/P-energy/power;  $\lambda$ -wavelength.

#### 4 结论与展望

实用的Fe:ZnSe 激光器除满足功率、能量、稳定性等指标要求外,还必须工作在室温条件下。目前面临两个关键问题:(1) 高光学质量 Fe:ZnSe 晶体的制备;(2) 3  $\mu$ m 波段高能、高功率、高效泵浦源。后者显得更为紧迫。由于存在强烈的多声子淬灭效应,Fe<sup>2+</sup>在室温条件下的荧光寿命为 370 ns,窄脉冲泵浦源(脉宽小于 370 ns)是室温条件下形成高效振荡的必要条

件。例如,2013 年Frolov 等人采用波长 2.94  $\mu$ m、脉宽 750  $\mu$ s、能量 8 J 的 Er:YAG 泵浦源在温度 85 K 下实现了 2.1 J 的 Fe:ZnSe 激光输出,同样的泵浦能量在室温时仅输出 42 mJ。85 K 时的光-光效率接近 30%,而室温时光-光效率不到 1%<sup>[20]</sup>。目前,公开报道的窄脉冲泵浦源主要集中在 Q 调制的固体激光器(见表 2),最大的脉冲能量约为 30 mJ<sup>[10,19]</sup>,相应地在室温时获得的 Fe:ZnSe 激光能量为 6 mJ、3.6 mJ。这也是目前采用 Q 调制窄脉冲固体激光泵浦源获得的最

高能量 Fe:ZnSe 激光输出。为获得高能、高效 Fe:ZnSe 激光输出,必须寻找更高能量的 3  $\mu\text{m}$  波段窄脉冲激光源。放电引发的非链式脉冲 HF 激光脉冲能量远高于晶体损伤阈值<sup>[31-32]</sup>,脉宽 100~200 ns,波长(2.6~3.1  $\mu\text{m}$ )正好处于 Fe:ZnSe 晶体吸收带中部,且可重复频率运转<sup>[33-34]</sup>。无疑,采用非链式脉冲 HF 激光器作为泵浦源可以大幅提高室温 Fe:ZnSe 激光输出能量。对于连续波 Fe:ZnSe 激光,随着温度的提高,激光输出所需的功率阈值大幅提升,由于缺乏高功率的连续波泵浦源(商用 3  $\mu\text{m}$  波段连续波固体激光的最高功率为 1.5 W),目前室温连续波 Fe:ZnSe 激光输出还未实现。小型电激励的连续波 HF 激光输出功率可达几十瓦<sup>[35]</sup>,采用连续波 HF 激光泵浦源是实现连续波 Fe:ZnSe 激光输出的有效途径。随着高光束质量晶体制备和泵浦源问题的逐步解决,将来室温高效、高能、高功率的 Fe:ZnSe 激光器件在诸多领域必将发挥不可替代的作用。

#### 参考文献:

- [1] Low W, Weger M. Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. II. Experimental results [J]. *Phys Rev*, 1960, 118(5): 1130-1136.
- [2] Pappalardo R, Dietz R E. Absorption spectra of transition ions in CdS crystals[J]. *Phys Rev*, 1961, 123(4): 1188-1203.
- [3] Baranowski J M, Allen J W, Pearson G L. Crystal-field spectra of 3d impurities in II-VI and III-V compound semiconductors [J]. *Phys Rev*, 1967, 160(3): 627-632.
- [4] Fazzio A, Caldas M J, Zunger A. Many-electron multiplet effects in the spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors [J]. *Phys Rev*, 1984, B30(6): 3430-3455.
- [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 J Quantum Electron*, 1996, 32(6): 885-895.
- [6] IPG Photonics. Cr<sup>2+</sup>:ZnSe and Cr<sup>2+</sup>:ZnS laser active materials [EB/OL]. [2015 -07 -10]. [http://www.ipgphotonics.com/Collateral/Documents/English-US/TM\\_ZnSE\\_S\\_Series\\_IPG\\_datasheet.pdf](http://www.ipgphotonics.com/Collateral/Documents/English-US/TM_ZnSE_S_Series_IPG_datasheet.pdf).
- [7] 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]. *Opt Lett*, 1999, 24(23): 1720-1722.
- [8] Jelinkova H, Doroshenko M E, Jelinek M, et al. Fe:ZnSe laser oscillation under cryogenic and room temperature[C]// SPIE, 2013, 8599: 85990E1-7.
- [9] Myoung N, Fedorov V V, Mirov S B, et al. Temperature and concentration quenching of mid-IR photoluminescence in iron doped ZnSe and ZnS laser crystals [J]. *Journal of Luminescence*, 2012, 132(3): 600-606.
- [10] 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]. *Status Solidi B*, 2010, 247(6): 1553-1556.
- [11] Doroshenko M E, Jelinkova H, Basiev T T, et al. Fe:ZnSe laser comparison of active materials grown by two different methods [C]//SPIE, 2011, 7912: 79122D1-6.
- [12] Demirbas U, Sennaroglu A, Somer M. Synthesis and characterization of diffusion-doped Cr<sup>2+</sup>:ZnSe and Fe<sup>2+</sup>:ZnSe [J]. *Optical Materials*, 2006, 28: 231-240.
- [13] 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]. *Opt Express*, 2005, 13(26): 10608-10615.
- [14] Mirov S B, Fedorov V V, Martyshkin D V, et al. Progress in Mid-IR Cr<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> doped II-VI materials and lasers [J]. *Op Mat Exp*, 2011, 1(5): 898-910.
- [15] Akimov V A, Voronov A A, Kozlovskii V I, et al. Efficient IR Fe:ZnSe laser continuously tunable in the spectral range from 3.77 to 4.40 microns [J]. *Quantum Electron*, 2004, 34(10): 912-914.
- [16] Voronov A A, Kozlovskii V I, Korostelin Y V, et al. Laser parameters of a Fe:ZnSe laser crystal in the 85-255 K temperature range[J]. *Quantum Electron*, 2005, 35(9): 809-812.
- [17] Fedorov V V, Martyshkin D V, Mirov M, et al. High energy 4.1-4.6  $\mu\text{m}$  Fe:ZnSe laser[C]//CLEO, 2012, CM3D: CM3D.3.
- [18] Ilichev N N, Danilov V P, Kalinushkin V P, et al. Superluminescent room-temperature Fe<sup>2+</sup>:ZnSe IR radiation source [J]. *Quantum Electron*, 2008, 38(2): 95-96.
- [19] Myoung N, Martyshkin D V, Fedorov V V, et al. Energy scaling of 4.3  $\mu\text{m}$  room temperature Fe:ZnSe laser [J]. *Opt Lett*, 2011, 36(1): 94-96.
- [20] Frolov M P, Korostelin Y V, Kozlovsky V I, et al. Study of a 2-J pulsed Fe:ZnSe 4- $\mu\text{m}$  laser [J]. *Laser Phys Lett*, 2013, 10: 25001-125007.
- [21] 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 Electron*, 2014, 44(2): 141-144.
- [22] Firsov K N, Gavrishchuk E M, Kazantsev S Yu, et al.

- Increasing the radiation energy of ZnSe:Fe<sup>2+</sup> laser at room temperature[J]. *Laser Phys Lett*, 2014, 11: 085001.
- [23] Yao Baoquan, Xia Shixing, Yu Kuaikuai, et al. Fe<sup>2+</sup>:ZnSe achieving laser output [J]. *Chinese J Laser*, 2015, 42(1): 0119001. (in Chinese)  
姚宝权, 夏士兴, 于快快, 等. Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 实现中红外波段激光输出 [J]. *中国激光*, 2015, 42(1):0119001.
- [24] Ke Changjun, Wang Ran, Wang Xiangyong, et al. 15 mJ Fe<sup>2+</sup>:ZnSe laser operating at room temperature [J]. *Chinese J Laser*, 2015, 42(2): 0219004. (in Chinese)  
柯常军, 王然, 王向永, 等. 室温 Fe<sup>2+</sup>:ZnSe 激光器获得 15 mJ 激光输出[J]. *中国激光*, 2015, 42(2): 0219004.
- [25] Voronov A A, Kozlovskii V I, Korostelin Y V, et al. A continuous-wave Fe<sup>2+</sup>:ZnSe Laser [J]. *Quantum Electron*, 2008, 38(12): 1113–1116.
- [26] Evans J W, Berry P A, Schepler L L. 840 mW continuous wave Fe:ZnSe laser operating at 4 140 nm [J]. *Opt Lett*, 2012, 37(23): 5021–5023.
- [27] Evans J W, Berry P A, Schepler L L. A passively Q-switched. CW -pumped Fe:ZnSe Laser [J]. *IEEE J Quantum Electron*, 2014, 50(3): 204–209.
- [28] Fedorov V, Martyshkin D, Mirov M, et al. Fe-doped II–VI mid-infrared laser materials for the 3 to 8 μm region[C]// CLEO, 2013, JM4K: JM4K.2.
- [29] 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 Electron*, 2006, 36(4): 299–301.
- [30] Doroshenko M E, Jelinkova H, Koranda P. Tunable mid-infrared laser properties of Cr<sup>2+</sup>:ZnMgSe and Fe<sup>2+</sup>:ZnSe crystals [J]. *Laser Phys Lett*, 2010, 7(1): 38–45.
- [31] Ke Changjun, Wan Chongyi, Zhou Jinwen, et al. High peak power HF laser [J]. *Laser Technology*, 2004, 28(5): 480–484. (in Chinese)  
柯常军, 万重怡, 周锦文, 等. 高峰值功率脉冲氟化氢激光器[J]. *激光技术*, 2004, 28(5): 480–484.
- [32] Apollonov V V, Belevtsev A A, Firsov K N, et al. Advanced studies on powerful wide-aperture non-chain HF(DF) lasers with a self-sustained volume discharge to initiate chemical reaction [C]//SPIE, 2003, 5120: 529–541.
- [33] Ke Changjun, Zhang Kuohai, Sun Ke, et al. Study on repetitive discharge-pulsed HF/DF laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2009, 36(S): 36–38. (in Chinese)  
柯常军, 张阔海, 孙科, 等. 放电引发的重复频率脉冲 HF/DF 激光技术研究[J]. *红外与激光工程*, 2009, 36(S): 36–38.
- [34] Butsykin I L, Velikanov S D, Evdokimov P A, et al. Repetitively pulsed DF laser with a pulse repetition rate up to 1 200 Hz and an average output power of ~25 W [J]. *Quantum Electron*, 2001, 31(11): 957–961.
- [35] Luo Wei, Yuan Shengfu, Lu Qisheng. Research development of small scale discharge driven continuous wave HF /DF chemical laser[J]. *Laser & Infrared*, 2011, 41(4): 371–375. (in Chinese)  
罗威, 袁圣付, 陆启生. 小型电激励连续波 HF /DF 化学激光器研究进展 [J]. *激光与红外*, 2011, 41(4): 371–375.