

基于钼坩埚密封法的 ZnSe 单晶生长及 Cr²⁺掺杂特性研究

李 亚^{1,2}, 黄昌保¹, 余学舟¹, 祁华贝^{1,2}, 朱志成^{1,2}, 吴海信¹, 陈伟豪^{1,2}, 余 萍^{1,2}

(1. 中国科学院 合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 安徽省光子器件与材料重点实验室, 合肥 230031; 2. 中国科学技术大学, 合肥 230026)

摘要: 硒化锌(ZnSe)是一种具有低声子能量、宽透光范围和优良物化性能的 II-VI 族半导体材料, 在红外窗口和中红外激光基质等领域具有重要应用价值。然而, 在高温熔体生长过程中, ZnSe 组分挥发不均衡, 导致化学计量比难以稳定控制, 从而制约了高品质单晶的制备。本研究围绕 ZnSe 单晶的稳定生长, 制定了一种基于密封熔体生长的制备技术路线。以气相法提纯的 ZnSe 多晶为原料, 通过钼坩埚真空密封抑制组分挥发, 并采用垂直布里奇曼法成功生长出尺寸为 $\phi 27\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的 ZnSe 单晶; 随后利用热扩散法制备 Cr²⁺: ZnSe 晶体元件。单晶摇摆曲线显示(110)面的半高宽为 $0.016^\circ (57.6\text{ arcsec})$, 表明具有优异的结晶完整性; 透射光谱显示样品在 $1\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 波段内呈现出接近理论透过率的高透过特性, 表明晶体具备良好的光学品质。电感耦合等离子体质谱测得 Zn 与 Se 原子比约为 0.997, 说明密封生长可有效抑制化学计量比偏离。对于 Cr²⁺: ZnSe 样品, 吸收光谱在 1770 nm 处出现了 Cr²⁺特征吸收峰(${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$), 且测试掺杂浓度约为 $1.81 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$; X 射线光电子能谱进一步证实 Cr 主要以二价态存在。研究结果表明: 钼坩埚密封技术能够实现高质量 ZnSe 单晶生长, 且热扩散法可获得有效的 Cr²⁺掺杂, 为高熔点、易挥发型中红外激光晶体的制备提供了可行的技术路径。

关键词: ZnSe 单晶; 垂直布里奇曼法生长; 钼坩埚; Cr²⁺掺杂

中图分类号: O734; O782; TB34

文献标志码: A

文章编号:

ZnSe Single Crystal Growth and Cr²⁺ Doping Behavior Enabled by a Molybdenum-crucible Sealing Method

LI Ya^{1,2}, HUANG Changbao¹, YU Xuezhou¹, QI Huabei^{1,2}, ZHU Zhicheng^{1,2}, WU Haixin¹, CHEN Weihao^{1,2}, YU Ping^{1,2}

(1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Material, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Zinc selenide (ZnSe) is an II-VI semiconductor material with low phonon energy, a wide optical transparency range, and excellent physicochemical properties, making it highly attractive for infrared window components and mid-infrared laser host applications. However, during high-temperature melt growth, imbalanced volatilization of ZnSe components makes it difficult to maintain stoichiometric stability, thereby limiting the growth of high-quality single crystals. This study focused on the stable growth of ZnSe single crystals and established a preparation route based on sealed melt growth. Polycrystalline ZnSe purified by a vapor-phase method was used as the starting material. Component volatilization was suppressed by vacuum sealing in a molybdenum crucible, and ZnSe single crystals with dimensions of $\phi 27\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ were successfully grown using the vertical Bridgman method. Subsequently, Cr²⁺: ZnSe elements were prepared via thermal diffusion. X-ray rocking curve (XRC) measurements revealed a full

收稿日期: 2025-12-08; 收到修改稿日期: 2026-01-11; 网上出版日期: xxxx-xx-xx

作者简介: 李亚(1996-), 男, 博士研究生. E-mail: liya11@mail.ustc.edu.cn

LI Ya (1996-), male, PhD candidate. E-mail: liya11@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 黄昌保, 副研究员. E-mail: cbhuang@aiofm.ac.cn; 吴海信, 研究员. E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

HUANG Changbao, associate professor. E-mail: cbhuang@aiofm.ac.cn;

WU Haixin, professor. E-mail: hxwu@aiofm.ac.cn

width at half maximum (FWHM) of 0.016 ° (57.6 arcsec) for the (110) plane, indicating high crystalline perfection. Optical transmittance spectra showed near-theoretical high transmittance in the wavelength range of 1-15 μm, demonstrating good optical quality of the crystals. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) analysis showed a Zn/Se atomic ratio of approximately 0.997, indicating that sealed growth effectively suppressed stoichiometric deviation. For the Cr²⁺: ZnSe samples, a characteristic Cr²⁺ absorption band centered at 1770 nm (⁵E→⁵T₂) was observed, and the Cr²⁺ doping concentration was measured to be 1.81×10¹⁹ cm⁻³. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) further confirmed that chromium predominantly existed in the divalent state. This study demonstrates that vacuum sealing using a molybdenum crucible enables the growth of high-quality ZnSe single crystals, and that thermal diffusion can achieve effective Cr²⁺ doping. These results provide a feasible technological pathway for preparing high-melting-point and volatile mid-infrared laser crystals.

Key words: ZnSe crystal; vertical Bridgman growth; molybdenum crucible; Cr²⁺ doping

II-VI族(ZnS、ZnSe、CdSe、CdTe 等)半导体材料具有声子能量低、透光范围宽、物化性能好等优点,在红外窗口材料、辐射探测、太赫兹器件及中红外激光基质材料等领域具有重要的应用价值^[1-3]。将过渡金属离子(Transition Metal, TM: Cr²⁺、Fe²⁺等)掺入II-VI族半导体,可形成一类性能优异的中红外激光材料。II-VI族基质的低声子能量及 TM²⁺离子的强电子-声子耦合与宽吸收/发射带使其能够实现高效率、宽波段可调谐以及飞秒级脉冲的中红外激光输出^[4-6]。自 20 世纪 90 年代首次实现 Cr²⁺、Fe²⁺离子激光输出以来^[7-10],大量研究工作系统地验证并筛选了II-VI族材料作为 Cr²⁺、Fe²⁺掺杂基质的性能,其中 ZnSe 凭借其优异的光学与热物理特性脱颖而出。

受益于与 Cr²⁺吸收峰匹配的 Tm³⁺/Er³⁺激光技术的持续发展,Cr²⁺: ZnSe 以其宽吸收带、高增益截面及优异的热物理性能,已成为中红外固体激光及材料的研究热点之一。2003 年,Alford 等^[11]利用 1.94 μm Tm³⁺: YAP 激光泵浦 Cr²⁺: ZnSe,实现了 12.5 W@2.5 μm 的连续波输出并首次获得 Q 开关运行;2010 年,Sorokin 等^[12]采用 Er³⁺光纤泵浦陶瓷 Cr²⁺: ZnSe,获得 1973~3349 nm 连续可调谐激光输出,调谐带宽达 1376 nm。2016 年,Moskalev 等^[13]实现了 140 W@2.5 μm 的连续波输出,光-光转换效率达 62%;Koranda 等^[14]实现了 2.15~2.6 μm 波段下 14 mJ 的脉冲激光输出,Fedorov 等^[15]报道了基于 Er³⁺: glass 泵浦的 Cr²⁺: ZnSe 激光器,将脉冲能量提高至 1.1 J@2.65 μm。2016 年以来,国内外研究者在 Cr²⁺: ZnSe 飞秒激光输出取得重要进展,激光脉宽可压缩至 27~45 fs、输出波长在 2.2~2.5 μm^[16-19]。近年来,随着千瓦级 Tm³⁺光纤激光技术的快速发展与成熟,Cr²⁺: ZnSe 激光在高功率、大能量、高重频、宽调谐、超短脉冲并行发展的方向展现出广阔的应用前景。

为提升 Cr²⁺: ZnSe 激光性能,高质量 ZnSe 单晶的制备至关重要。目前国内多依赖在化学气相沉积法(Cheical Vapor Deposition, CVD)制备的 ZnSe 多晶上进行热扩散掺杂。该方法虽简单、成本低且适于大尺寸处理,但受限于多晶晶界,Cr²⁺在扩散中易于富集,导致掺杂不均并产生明显吸收与散射损耗^[20-22];同时,CVD-ZnSe 的透过率和损伤阈值均显著低于单晶,难以满足高功率中红外激光需求。此外,助溶剂法虽可低温生长 ZnSe,但受限于生长缓慢、助溶剂残留及杂质引入,晶体光学质量和尺寸难以达到应用要求^[2]。国外也采用高压熔体法制备高质量 ZnSe 单晶,但设备要求较高。本工作采用钼坩埚密封以抑制 ZnSe 熔体挥发,成功生长尺寸 ϕ27 mm×100 mm ZnSe 单晶,并进一步开展 Cr²⁺热扩散掺杂研究,为实现 Cr²⁺掺杂 ZnSe 单晶的直接生长奠定基础。

1 实验方法

1.1 原料提纯

为进一步降低杂质含量并提高材料纯度,本研究采用物理气相传输(Physical Vapor Transport, PVT)方法对市售纯度 99.999%的 ZnSe 原料进行提纯。实验中使用高纯石英管作为传输容器,并依次使用质量分数 5%的氢氟酸、去离子水和无水乙醇清洗并烘干。将 ZnSe 粉末装入石英管中,在真空系统下抽至 1×10⁻⁵ Pa,并采用氢氧焰对石英管进行密封。PVT 提纯在双温区水平管式炉中进行,源端温度设定为 1150 °C,冷端温度为 1020 °C,形成约 15 °C/cm 的轴向温度梯度。在该条件下恒温 8 d,使 ZnSe 在源端升华并在冷端重新凝结。实验结束后,源端和冷端分别降温至 750 和 920 °C并保温 4 h,随后以 100 °C/h 冷却至室温。所得样品用于后续的相结构及杂质

含量测试。

1.2 晶体生长

采用提纯后的 ZnSe 原料(270 g)进行单晶生长,并在称料时额外添加 0.3 g 的 Zn 单质(99.9999%)以补偿 Zn 的挥发。本次采用双层坩埚的垂直布里奇曼法进行单晶生长。使用热解氮化硼(Pyrolytic Boron Nitride, PBN)作为内衬坩埚,坩埚底部专门加工有用于自发成核的籽晶带。外部采用具有耐高温、高压特性的钼坩埚实现封闭环境^[23]。生长开始前,先使用质量分数 5%的氢氟酸、无水乙醇洗涤 PBN 坩埚内杂质,烘干后备用。使用丙酮浸泡钼坩埚去除表面残留油污,再以无水乙醇洗涤后进行干燥。接着将 ZnSe 多晶原料经压实后装入 PBN 坩埚中以压缩自由空间体积,再将 PBN 坩埚放入钼坩埚中,抽真空至 1×10^{-5} Pa 后进行真空密封。随后,将密封的坩埚放置在腔内为 99.999%纯度的氩气氛的双温区真空石墨炉中。实验中采用的生长及温场示意图如图 1 所示。

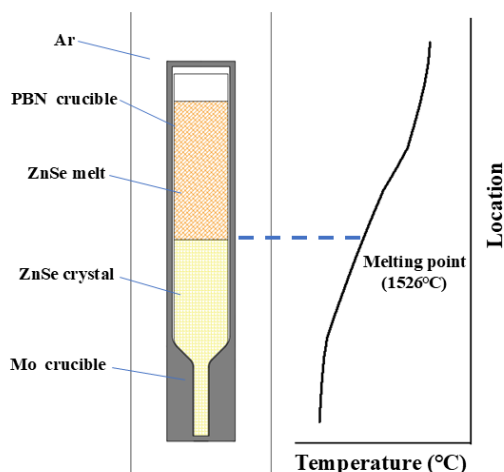


图 1 晶体生长及温场示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the crystal growth and temperature field

生长开始前,先将多晶料加热至高于熔点 $30 \sim 40^\circ\text{C}$,并在该温度下保温 20 h,以确保原料充分熔融。在晶体生长阶段,上部温区温度设定为 $1560 \sim 1590^\circ\text{C}$,下部温区设定为 $1250 \sim 1280^\circ\text{C}$,温度梯度为 $35^\circ\text{C}/\text{cm}$ 并以 $2 \text{ mm}/\text{h}$ 的速率进行单晶生长。生长结束后,以 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率缓慢冷却至室温。

1.3 热扩散制备 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$

采用如图 2 所示的热扩散装置制备 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 单晶。具体过程如下:首先,将经机械抛光与化学清洗处理的 ZnSe 晶体基片与 0.4 g 的 CrSe(99.99%)

粉末(作为扩散源)分别置于石英管的两端,使用石英舟装载 CrSe 避免与晶体片直接接触;随后对石英管抽真空至 1×10^{-5} Pa 并充入少量高纯氩气(99.999%)后进行封接,最后置入双温区水平管式炉中进行扩散处理。其中退火源区温度设定为 $1000 \sim 1060^\circ\text{C}$,样品区保持在 $960 \sim 1000^\circ\text{C}$,扩散时间为 240~260 h;扩散结束后缓慢冷却至室温,对晶体表面进行抛光处理用于后续表征与性能测试。

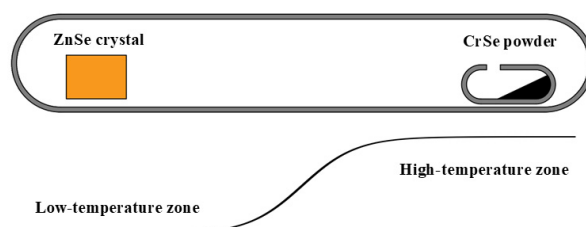


图 2 热扩散实验装置示意图

Fig. 2 The diagram equipment of the thermal diffusion experiment

1.4 测试与表征

使用日本岛津公司生产的 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对多晶料进行物相分析。测试采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15406 \text{ nm}$),扫描范围设定为 $2\theta=10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为每步 0.5 s ,步长为 0.02° 。使用 Thermo Fisher 公司生产的 ICAP RQ 型电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry, ICP-MS)对原料中的杂质含量、晶体元素组成以及 Cr^{2+} 掺杂浓度进行测试。使用荷兰 PANalytical 公司生产的 χ' Pert 型 X 射线衍射仪($2\theta/\omega$ 扫描模式)对单晶样品进行单晶摇摆曲线(X-ray rocking-curve, XRC)测试,扫描步长为 0.005° 。采用配备能量色散谱仪(Energy-dispersive X-ray spectrometer, EDS)的德国蔡司 Gemini 300 型扫描电子显微镜对 ZnSe 晶体进行元素半定量分析。采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对 ZnSe 和 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 样品的结合能和原子价态进行分析。在室温下,分别使用美国 Perkin-Elmer 公司生产的 Lambda 950 型分光光度计和德国 Bruker 公司生产的 VERTEX 70V 型傅里叶光谱仪(Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR)测试 ZnSe 晶片在 $500 \sim 2500 \text{ nm}$ 和 $2.5 \sim 22 \mu\text{m}$ 波段的透过率,并测量了 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 晶片在 $500 \sim 2500 \text{ nm}$ 的透过率。

2 结果与讨论

2.1 原料纯度分析

为验证 PVT 方法对 ZnSe 原料的提纯效果, 对提纯前后样品进行 XRD 和 ICP-MS 测试。由图 3(a) 可见, 经 PVT 提纯后, 原料在石英管中形成明显的源端与沉积端分区, 表明材料在高温梯度下经历了升华-传输-再凝结过程, 实现了气相再凝结。图 3(b)

为提纯前后 ZnSe 原料的 XRD 图谱。两者的衍射峰位置均与闪锌矿结构的 ZnSe(PDF#00-037-1463)一致, 未检测到杂相峰, 表明 PVT 过程未改变材料的晶体结构。此外, 表 1 所示 ICP-MS 测试结果表明, 提纯后 ZnSe 原料中 Fe、Al、Mg 和 Ca 等杂质元素含量明显降低。XRD 和 ICP-MS 测试结果表明该方法在保持 ZnSe 晶体结构完整性的同时, 有效降低了杂质含量, 为后续高质量 ZnSe 单晶生长提供了高纯度原料。

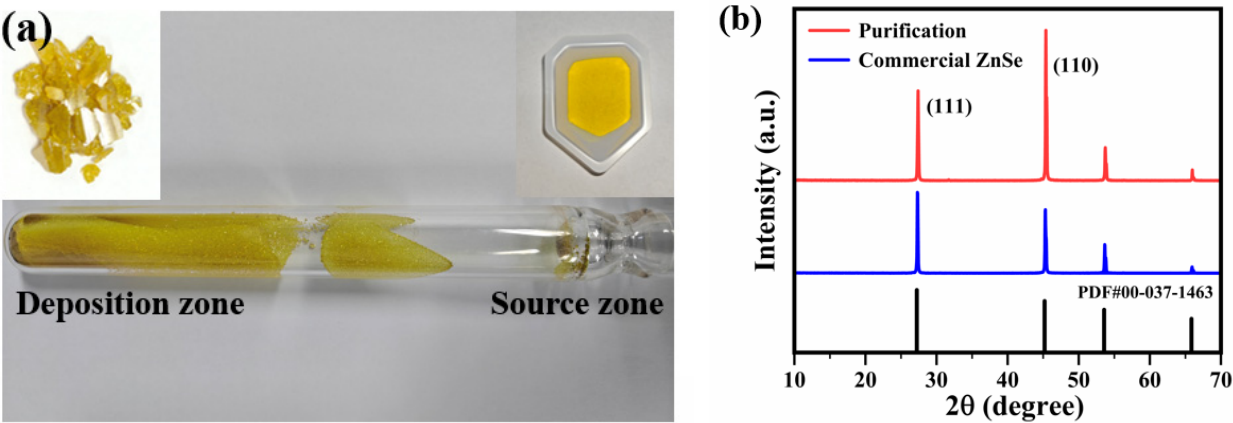


图 3 PVT 提纯结果
Fig. 3 Results of PVT purification
(a) Purified ZnSe material; (b) XRD patterns of ZnSe before and after purification

表 1 等离子体质谱仪对 ZnSe 中无机杂质测试结果
Table 1 ICP-MS test results for inorganic impurities in ZnSe polycrystalline

Impurity	Commercial/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Purification/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cu	0.030	0.01
Ag	0.017	0.01
Mg	0.070	0.06
Ni	0.020	0
Bi	0.050	0.01
In	0.040	0.03
Fe	0.300	0.10
Ca	0.400	0.20
Al	0.230	0.01
Na	0.110	0.10
Pb	0.050	0.02

2.2 晶体生长分析

ZnSe 分解产物中, Zn 组分的饱和蒸汽压明显高于 Se 组分, 因此易导致熔体中富集 Se, 造成熔体偏离标准化学计量比并形成高密度缺陷^[24-27]。因此, 控制化学计量比对生长高质量 ZnSe 晶体至关重要。在本研究中, 采用钼坩埚作为压力容器可以压缩 ZnSe 晶体生长的自由空间体积, 有利于维持

熔体的化学计量比成分。此外, 内衬的 PBN 坩埚, 既可以避免原料与钼坩埚直接接触造成杂质污染, 又能缓解晶体在冷却过程中的热应力以防止晶体发生损伤。

如图 4(a)所示, 采用该方法成功生长出了尺寸为 $\phi 27\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的 ZnSe 晶体棒。随后对晶体棒切割、抛光加工, 制备得到尺寸为 $12\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的晶体元件。分别对晶体样品进行了 ICP-MS 分析和 EDS 分析(图 4(b)中所示)。经数据换算后, ICP-MS 与 EDS 测试得到的 Zn 与 Se 的原子数比分别为 49.93:50.07 和 49.91:50.09, 对应的 Zn/Se 比值约为 0.997, 均接近理想化学计量比。上述结果表明钼坩埚密封的垂直布里奇曼法能够有效控制 ZnSe 晶体组分比例。

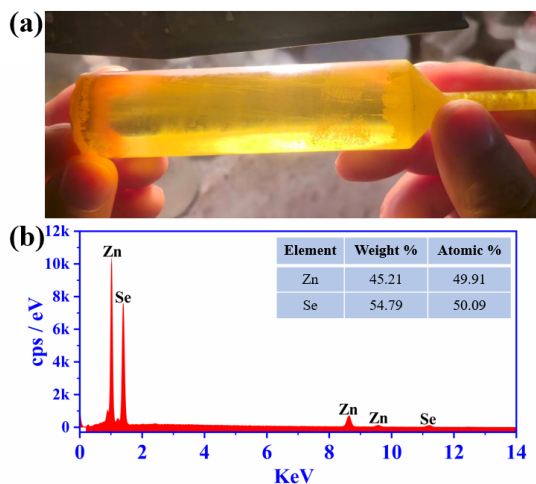


图 4 ZnSe 晶体及其成分分析

Fig. 4 ZnSe crystal and its composition analysis

(a) Photograph of the as-grown crystal ingot and crystal element; (b) EDS spectrum of the crystal sample

2.3 单晶质量分析

为评价所生长 ZnSe 晶体的结晶质量,对从晶体棒中切割并沿(110)方向加工的单晶样品进行了 XRC 测试。图 5 为 ZnSe 单晶在 $22.1^\circ \sim 23.1^\circ$ 范围内的单晶摇摆曲线图谱,其呈现出单一衍射峰,峰形尖锐且对称性良好,半高宽(Full Width at Half Maximum, FWHM)为 $0.016^\circ (57.6 \text{ arcsec})$ 。该结果表明,采用钼坩埚密封垂直布里奇曼法生长的 ZnSe 晶体具有较高的结晶质量。

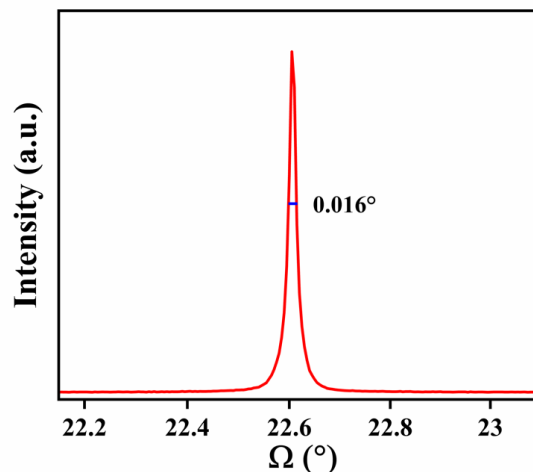


图 5 ZnSe 单晶(110)面单晶摇摆曲线

Fig. 5 XRC of (110) plane for ZnSe single crystal

2.4 光学性能分析

为了评估所生长 ZnSe 单晶的光学性能,分别在可见-近红外和中远红外波段对单晶元件进行了透过率测试,测试样品厚度为 3 mm。图 6(a, b)展示了样品在 $500 \sim 2500 \text{ nm}$ 和 $2.5 \sim 22.0 \mu\text{m}$ 波段的透过率曲线。可以看出,在 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 波段,元件具有接近理论透过率的高透过特性,表明所生长的 ZnSe 单晶具有优异的光学透过性能。其中,理论透过率由文献报道的 Sellmeier 方程计算获得^[28]。综合单晶摇摆曲线测试和透射光谱测试结果可知,生长的 ZnSe 单晶具有较高的晶体质量,可以作为后续的热扩散法制备 $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$ 的基质材料。

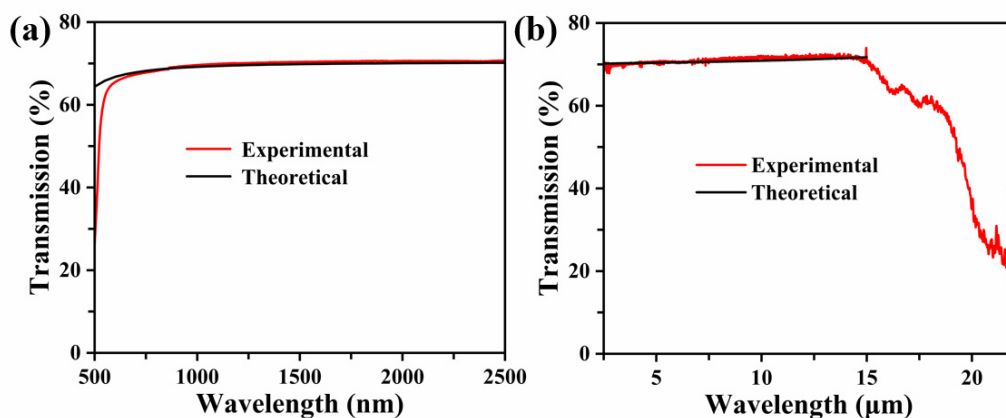
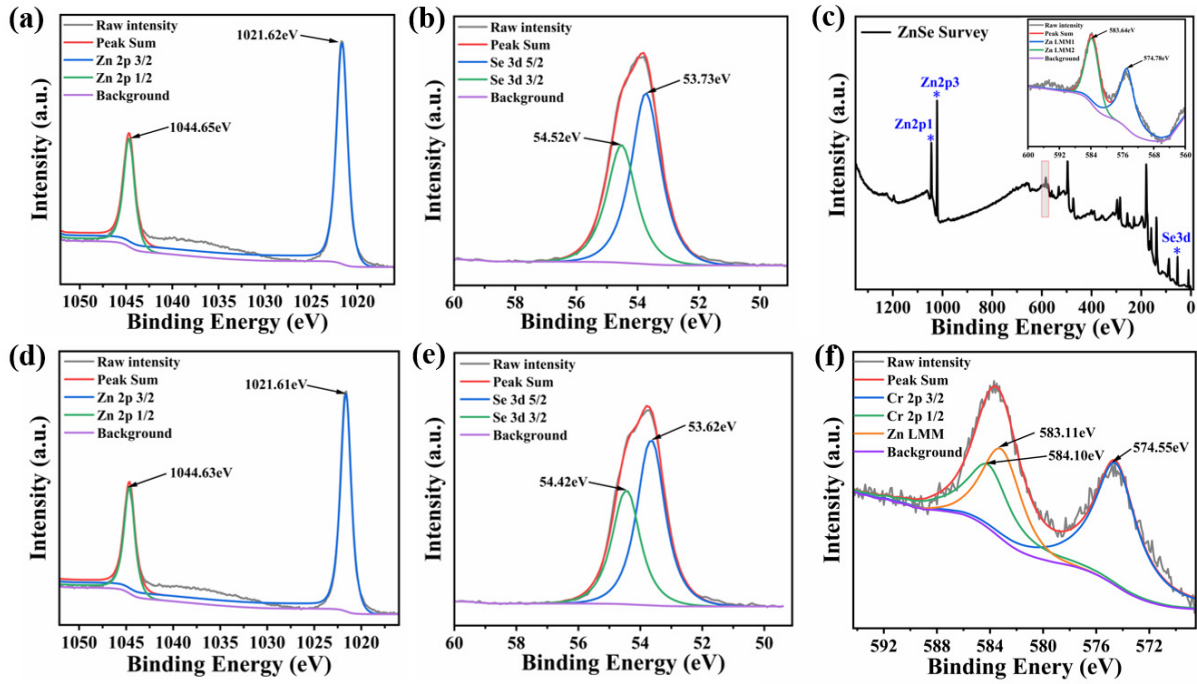


图 6 ZnSe 晶体透过光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of ZnSe crystals

(a) Vis-NIR transmittance spectra; (b) IR transmittance spectra

图 7 ZnSe 与 Cr²⁺: ZnSe 晶体的 XPS 全谱及元素高分辨谱分析Fig. 7 Comparative XPS analysis of ZnSe and Cr²⁺: ZnSe crystals

(a) Zn2p and (b) Se3d high-resolution spectra of the ZnSe crystal; (c) XPS survey spectrum of ZnSe; (d) Zn2p, (e) Se3d, and (f) Cr2p high-resolution spectra of the Cr²⁺: ZnSe crystal

2.5 价态分析

为分析 Cr²⁺掺杂对 ZnSe 样品中元素结合能及价态的影响, 分别对纯 ZnSe、Cr²⁺掺杂 ZnSe 进行了 XPS 测试, 并将所有样品的 XPS 谱图以 C1s 峰 (284.8 eV) 进行能量校准。图 7(a) 为纯 ZnSe 样品中 Zn 元素的高分辨 XPS 谱, 在 1021.62 与 1044.65 eV 处分别出现 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 峰, 对应于 Zn²⁺ 的化学状态^[29]。图 7(d) 为 Cr²⁺: ZnSe 样品中 Zn 元素的谱图, 其 Zn2p_{3/2} 与 2p_{1/2} 峰分别位于 1021.61 和 1044.63 eV, 峰型和峰位与未掺杂样品基本一致。图 7(b, e) 分别展示了未掺杂与掺杂样品中 Se 元素的 3d 轨道高分辨谱, Se3d_{5/2} 与 3d_{3/2} 峰分别位于 53.73/54.52 eV (ZnSe) 与 53.62/54.42 eV (Cr²⁺: ZnSe), 对应于 Se²⁻ 的化学状态^[5, 30]。两组样品中 Zn 和 Se 的核心能级位置基本一致, 结合能差异均小于仪器分辨率 ($\approx \pm 0.1$ eV), 说明在本实验条件下, Cr 掺杂并未显著改变 ZnSe 晶格中 Zn 与 Se 的化学环境或结合能。图 7(f) 是 Cr²⁺: ZnSe 中 Cr 元素的高分辨 XPS 谱, 在 574.55 和 584.10 eV 处分别是 Cr 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 峰^[31]。并且发现 Cr2p_{1/2} 峰会与 Zn 的 LMM Auger 峰发生明显重叠 (如图 7(c, f))。谱图中未观察到 Cr³⁺ 特征的卫星峰或峰劈裂结构, 且峰位与文献中 Cr²⁺ 的结合能位置基本一致, 表明在 Cr²⁺: ZnSe

单晶中, Cr 主要以二价态形式存在。

2.6 掺杂分析

图 8(a) 为 Cr²⁺: ZnSe 单晶元件中心区域在 500~2500 nm 波段的透过光谱图, 并依据公式(1) 计算得到相应的吸收系数谱, 如图 8(b) 所示。由图可知, 样品在近红外区域呈现出较宽的吸收带, 其吸收峰位于 1770 nm, 对应于 Cr²⁺ 离子的 ⁵E → ⁵T₂ 能级跃迁, 与文献报道结果一致。根据在 1770 nm 的吸收系数和公式(2) 计算 Cr²⁺ 的掺杂浓度。

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2}}{2TR^2} \right) \quad (1)$$

$$N_c = \frac{\alpha}{\sigma_{\text{abs}}} \quad (2)$$

其中, α 为吸收系数, d 为晶体厚度, $R = (1-n)^2 / (1+n)^2$, 其中 n 为折射率, 由上述的 Sellmeier 方程计算得到, T 为测量的透过率, N_c 表示 Cr²⁺ 掺杂浓度, σ_{abs} 为 Cr²⁺ 的吸收截面, 文献报道值为 $11.34 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ^[32]。根据公式计算得出 Cr²⁺ 的掺杂浓度约为 $1.85 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 该计算值与 ICP-MS 测试的 Cr²⁺ 掺杂浓度 $1.81 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 较为接近。上述结果表明, 通过所采用的热扩散工艺能够在 ZnSe 单晶中实现有效的 Cr²⁺ 掺杂。

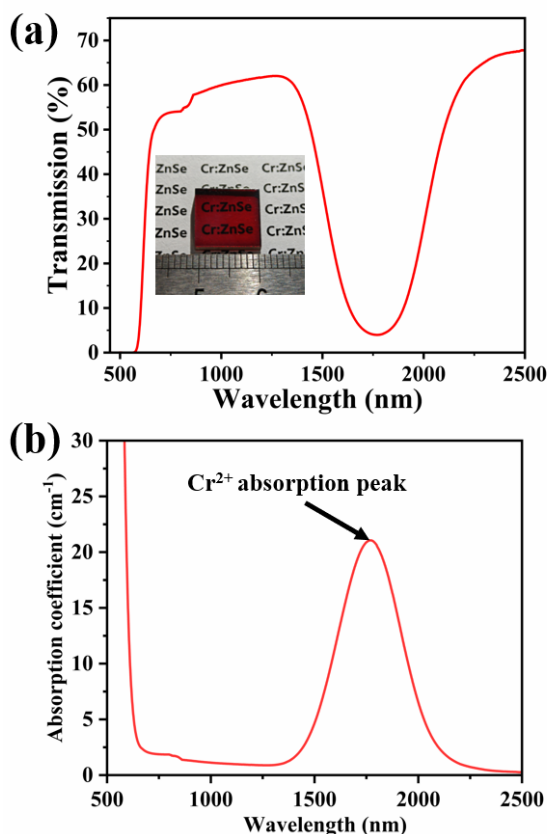


图 8 Cr²⁺: ZnSe 晶体在 500~2500 nm 波段的透过光谱和吸收系数谱

Fig. 8 Transmittance and absorption coefficient spectra of the Cr²⁺:ZnSe crystal in the wavelength range of 500-2500 nm

(a) Transmittance spectrum; (b) Absorption coefficient spectrum

3 结论

本研究采用钼坩埚真空密封布里奇曼法成功制备出较高质量的 ZnSe 单晶, 并利用热扩散法制备 Cr²⁺: ZnSe 晶体元件。XRD 和 ICP-MS 测试结果表明 PVT 提纯效果较好, 可以为后续单晶生长提供高纯度原料。XRC 测试显示 ZnSe 单晶(110)面的半高宽为 0.016°, 表明晶体具有较高的结晶质量, 并且元素测试结果表明钼坩埚密封生长环境有效抑制了组分挥发。透射光谱分析结果表明, ZnSe 单晶在 1~15 μm 波段具有接近理论透过率的高透过特性, 表明晶体具有良好的光学性能。XPS 表明热扩散法制备的 Cr²⁺: ZnSe 样品中 Cr 以二价态存在; Cr²⁺: ZnSe 的透射光谱显示在 1770 nm 处存在特征吸收峰(⁵E→⁵T₂), 且测得 Cr²⁺掺杂浓度约为 1.81×10¹⁹ cm⁻³。上述研究结果表明, 钼坩埚真空密封技术能够在高温、高蒸汽压条件下生长出较高质量 ZnSe 单晶, 并且此热扩散工艺可以实现较高浓度的 Cr²⁺掺杂, 为类似高熔点、易挥发型中红外激光晶体的制备提

供了可行的技术路径。

参考文献:

- [1] HUANG W, TANG G, WANG C, *et al.* Effect of different doping concentrations on the properties of Fe²⁺:ZnSe and Fe²⁺, Cr²⁺:ZnSe crystals grown by the chemical vapor transport method. *Inorganic Chemistry*, 2024, **63**(47): 22605.
- [2] LI Y, YANG D, NAN W, *et al.* The crystal growth of ZnSe by the traveling heater method with the accelerated crucible rotation technique. *Journal of Crystal Growth*, 2022, **589**: 126684.
- [3] DEGODA V Y, PODUST G P. Features of the dark conductivity of zinc selenide. *Semiconductors*, 2014, **48**(3): 273.
- [4] WEI Y, LIU C, MA E, *et al.* The optical spectra characterization of Cr²⁺:ZnSe polycrystalline synthesized by direct reaction of Zn-Cr alloy and element Se. *Ceramics International*, 2020, **46**(13): 21136.
- [5] WEI Y, LIU C, MA E, *et al.* Optical properties of mid-infrared Cr²⁺:ZnSe single crystals grown by chemical vapor transporting with NH₄Cl. *Optical Materials Express*, 2021, **11**(3): 664.
- [6] MIROV S B, MOSKALEV I S, VASILYEV S, *et al.* Frontiers of mid-IR lasers based on transition metal doped chalcogenides. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2018, **24**(5): 1.
- [7] 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. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1996, **32**(6): 885.
- [8] VASILYEV S, MOSKALEV I, MIROV M, *et al.* Recent breakthroughs in solid-state Mid-IR laser technology. *Laser Technik Journal*, 2016, **13**(4): 24.
- [9] PAGE R H, SCHAFFERS K I, DELOACH L D, *et al.* Cr²⁺-doped zinc chalcogenides as efficient, widely tunable mid-infrared lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1997, **33**(4): 609.
- [10] ADAMS J J, BIBEAU C, PAGE R H, *et al.* 4.0-4.5 μm lasing of Fe:ZnSe below 180 K, a new mid-infrared laser material. *Optics Letters*, 1999, **24**(23): 1720.
- [11] ALFORD W J, WAGNER G J, SULLIVAN A C, *et al.* High-power and Q-switched Cr:ZnSe Lasers. *Advanced Solid-State Photonics*, San Antonio, Texas, 2003: 13.
- [12] SOROKIN E, SOROKINA I T, MIROV M S, *et al.* Ultrabroad Continuous-wave Tuning of Ceramic Cr:ZnSe and Cr:ZnS Lasers. *Lasers, Sources and Related Photonic Devices*, San Diego, California, 2010: AMC2.
- [13] MOSKALEV I, MIROV S, MIROV M, *et al.* 140 W Cr:ZnSe laser system. *Optics Express*, 2016, **24**(18): 21090.
- [14] KORANDA P, JELÍNKOVÁ H, ŠULC J, *et al.* ZnSe:Cr²⁺ coherently pumped laser. *Optical Materials*, 2007, **30**(1): 149.
- [15] FEDOROV V V, MIROV M S, MIROV S B, *et al.* Compact 1J mid-IR Cr:ZnSe Laser. *Frontiers in Optics 2012/Laser Science XXVIII*, Rochester, New York, 2012: FW6B.9.
- [16] VASILYEV S, MOSKALEV I, MIROV M, *et al.* Multi-

- Watt mid-IR femtosecond polycrystalline Cr²⁺:ZnS and Cr²⁺:ZnSe laser amplifiers with the spectrum spanning 2.0-2.6 [μm](#). *Optics Express*, 2016, **24**(2): 1616.
- [17] NAGL N, GROBMEYER S, PERVAK V, *et al.* Directly diode-pumped, Kerr-lens mode-locked, few-cycle Cr:ZnSe oscillator. *Optics Express*, 2019, **27**(17): 24445.
- [18] WANG Y, FLEMING F, MCCracken R A, *et al.* Hot-isostatic-pressed Cr:ZnSe ultrafast laser at 2.4 μm . *Optics & Laser Technology*, 2022, **154**: 108300.
- [19] GIANNOTTI D, CARUSO A, PISANI F, *et al.* Comprehensive intensity and phase noise analysis of a femtosecond Cr:ZnSe Kerr-lens mode-locked laser. *Optics & Laser Technology*, 2025, **184**: 112528.
- [20] KALINUSHKIN V P, GLADILIN A A, UVAROV O V, *et al.* Luminescence characteristics of chromium-doped by high-temperature diffusion CVD-ZnSe. *Semiconductors*, 2024, **58**(4): 315.
- [21] CHEN M, CUI H, LI W, *et al.* Reparative effect of diffusion process on host defects in Cr²⁺ doped ZnS/ZnSe. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **597**: 124.
- [22] GAVRISHCHUK E M, GLADILIN A A, DANILOV V P, *et al.* Distribution of luminescence centers in the bulk of undoped, Fe-doped, and Cr-doped CVD ZnSe polycrystals studied by two-photon confocal microscopy. *Inorganic Materials*, 2016, **52**(11): 1108.
- [23] HU Q, HUANG C, WEI L, *et al.* Large-size high-quality CdSe-OPO component for far IR laser output prepared by directional crystal growth technique. *CrystEngComm*, 2023, **25**(26): 3741.
- [24] TRIBOULET R. The growth of bulk ZnSe crystals. *Semiconductor Science and Technology*, 1991, **6**(9A): A18.
- [25] RUDOLPH P, SCHÄFER N, FUKUDA T. Crystal growth of ZnSe from the melt. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 1995, **15**(3): 85.
- [26] WANG J F, OMINO A, ISSHIKI M. Melt growth of twin-free ZnSe single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **214-215**: 875.
- [27] AVETISSOV I, CHANG K, ZHAVORONKOV N, *et al.* Nonstoichiometry and luminescent properties of ZnSe crystals grown from melt and vapor. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **401**: 686.
- [28] LI H H. Refractive index of ZnS, ZnSe, and ZnTe and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1984, **13**(1): 103.
- [29] ZHANG H, FANG Y. Temperature dependent photoluminescence of surfactant assisted electrochemically synthesized ZnSe nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **781**: 201.
- [30] ZHANG T, ZHU G, ZHANG G, *et al.* CVT growth and optical properties of Cr,Fe:ZnSe single crystals for mid-infrared laser applications. *Optics & Laser Technology*, 2025, **188**: 113003.
- [31] ERIKSSON M, SAINIO J, LAHTINEN J. Chromium deposition on ordered alumina films: an X-ray photoelectron spectroscopy study of the interaction with oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 2002, **116**(9): 3870.
- [32] SU C-H, FETH S, VOLZ M P, *et al.* Vapor growth and characterization of Cr-doped ZnSe crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **207**(1): 35.