

泡生法生长钛宝石的光学特征

张宝辉^{1,2} 徐 军² 杨秋红¹ 王静雅² 唐慧丽²

(¹ 上海大学电子信息材料系, 上海 200072; ² 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 钛宝石单晶是重要的可调谐激光晶体材料, 当前的研究重点在于获取大尺寸、高质量钛宝石晶体来满足高能激光发展的需求。采用先进泡生法(KY)生长技术, 通过对生长工艺的优化控制, 成功生长出了高质量的 30 kg 级钛宝石晶体, 钛的掺杂离子数分数为 0.2%。实验测试结果表明, 晶体中钛离子浓度分布均匀, 光学性能良好, 晶体品质因素(FOM)值大于 200。实验结果对于实现高质量、大尺寸钛宝石晶体的生长及其激光应用具有十分重要的意义。

关键词 材料; 泡生法; 钛宝石; 残余吸收; 品质因素

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0606002

Optical Characteristics of Ti:Sapphire Grown by Kyropoulos Technique

Zhang Baohui^{1,2} Xu Jun² Yang QiuHong¹ Wang Jingya² Tang Huili²

(¹ Department of Electronic Information Materials, Shanghai University, Shanghai 200072, China)
(² Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

Abstract Ti:sapphire single crystals are important tunable laser materials. Recent researches are focusing on how to grow large-size and high-quality Ti:sapphire crystals to meet the demand of high-energy laser development. 30 kg grade Ti:sapphire of 0.2% ion concentrations has been successfully grown by the Kyropoulos (KY) technique through the optimization of the growth process. The experimental tests show that the crystal has a homogeneous titanium distribution and good optical performance. Meanwhile, the figure of merit (FOM) value of the crystal is larger than 200. The present paper is of great importance for the growth and laser application of large-size Ti:sapphire crystal.

Key words materials; Kyropoulos technique; Ti:sapphire; residual absorption; figure of merit

OCIS codes 140.3590; 260.3060; 300.1030; 300.6340

1 引言

掺钛蓝宝石晶体(化学式 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$, 简称钛宝石)是 20 世纪 80 年代初期兴起的新型可调谐激光晶体材料, 具有调谐范围宽(600~1200 nm)、发射界面大、可用多种不同波长的光源抽运等诸多优点。自 1982 年美国的 P. F. Moulton 首次报道了由钛宝石产生可调谐激光以来, 经过二十多年的发展, 钛宝石目前已经发展成为近红外区域最重要且性能最好的固体激光器工作介质之一^[1,2]。为了满足高能

量激光技术发展的需求, 目前的研究集中在如何运用较大尺寸的钛宝石来获得 10^{15} W 级^[3] 甚至更高功率的固态激光器, 这就需要大尺寸、高质量的钛宝石晶体来获得较高的激光脉冲能量。

目前市场上较大尺寸的白宝石晶体已由热交换法(HEM)^[4,5]、温度梯度法(TGT)^[6]和泡生法(KY)法工业化生长^[7], 但要获得均匀掺杂的大尺寸钛宝石晶体仍比较困难。主要的问题在于掺杂的目标离子 Ti^{3+} (半径为 0.067 nm)与被替换的基质离

收稿日期: 2012-12-28; 收到修改稿日期: 2013-01-28

基金项目: 国家自然科学基金(91272264)资助课题。

作者简介: 张宝辉(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事钛宝石激光晶体的生长、缺陷及其激光性能等方面的研究。

E-mail: zbh137@163.com

导师简介: 徐 军(1965—), 男, 博士, 研究员, 主要从事激光与光学晶体, 晶体生长及装备技术等方面的研究。

E-mail: xujun@mail.shcnc.ac.cn

子 Al^{3+} (半径为 0.0535 nm) 存在较大的尺寸失配, 在晶体生长过程中容易出现 Ti 的分凝现象, 导致晶体中钛离子浓度分布不均, 从而在晶体中留下较大的缺陷。另一方面, Ti 离子的变价行为容易在晶体中形成 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 离子对。已有研究证明^[8], 正是 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 离子对的存在造成了钛宝石在激光波段的红外残余吸收, 大大降低了钛宝石的激光性能。

由于温梯法受限于生长较大尺寸的宝石晶体, 而热交换法则无法生长出光轴 c 向(即零折射方向)的钛宝石晶体, 故本文采用较为先进的泡生法生长技术。借助于泡生法生长过程中界面应力小和温场稳定的特征, 并通过对生长工艺的优化控制, 成功生长出了大尺寸、高质量的钛宝石晶体。实验结果对于实现高质量、大尺寸钛宝石晶体的生长及其激光应用具有十分重要的意义。

2 实 验

原料采用高纯的 $\alpha-Al_2O_3$ (99.999%) 粉料和高纯 TiO_2 粉末, 钛宝石单晶是由中国科学院上海硅酸盐研究所人工晶体中心的先进泡生炉生长, 其生长原理^[8] 如图 1 所示。

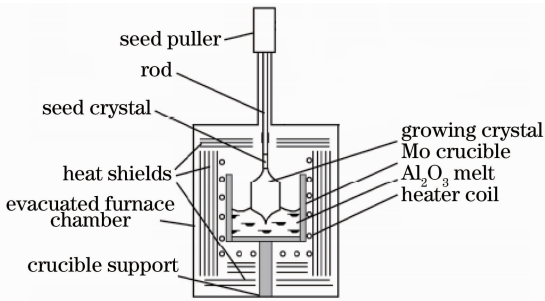


图 1 泡生法生长原理图

Fig. 1 Schematic of Kyropoulos technique

生长炉采用钨坩埚, 石墨加热体, 炉内保持高真空 (5×10^{-4} Pa 以上)。整个晶体生长过程中, 通过合理的温度场控制, 保持坩埚内具有较低的轴向温度梯度, 以减少晶体中的热应力和位错密度; 适当增大径向温度梯度, 以利于固液凸界面的形成和杂质、气泡的排除。

3 结果与讨论

图 2(a) 为泡生法生长的钛宝石晶锭, 晶体呈红色透明状, 尺寸为 $\phi 180 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, 质量为 30 kg。

从图 2 中可以看出, 晶体中并未出现气泡、包裹物以及裂纹等宏观缺陷。只在钛宝石的边缘出现了部分镶嵌结构, 这是由于坩埚附近的温度场相对于

熔体内部有所波动, 致使在生长过程中晶体边缘出现过冷而发生偏析的结果。

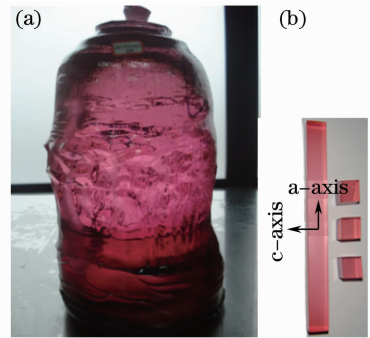


图 2 泡生法生长的钛宝石晶锭

Fig. 2 $Ti:sapphire$ single crystal grown by the Kyropoulos technique

3.1 Ti 离子分布特征

作为激光晶体材料, 有必要研究泡生法钛宝石晶体中钛离子的分布状况。实验中, 试样图 2(b) 取自晶锭中心部位, 沿 $a[11\bar{2}0]$ 轴自上而下每隔约 3 cm, 共计 10 小块, 采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP) 测量了每块晶体的钛离子数分数, 得出钛离子数分数沿 $a[11\bar{2}0]$ 轴的分布曲线, 如图 3 所示, 其横坐标表示测试部位至晶体顶部的距离。

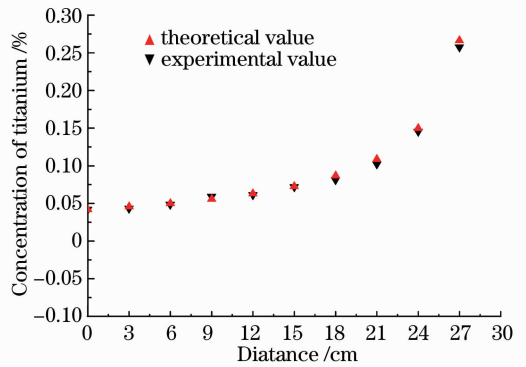


图 3 钛宝石单晶沿 $a[11\bar{2}0]$ 轴的钛离子数分数分布曲线

Fig. 3 Distribution curve of titanium concentration along the a axis $[11\bar{2}0]$ in $Ti:sapphire$

由晶体中钛离子数分数分布曲线, 可以看出沿着晶体生长方向, 钛离子粒子数分数变化呈现均匀增加的特征。Pffann 方程^[7]:

$$C_s = kC_0(1 - g)^{k-1}, \quad (1)$$

式中 C_s 为钛离子的粒子数分数, C_0 为初始钛离子的粒子数分数, g 为熔体凝固比例, $g = 0$ 表示晶体开始生长, $g = 1$ 表示熔体结晶完成, $C_{g=0} = 0.0421\%$, $C_{g=0.5} = 0.0718\%$, $C_{g=0.9} = 0.2577\%$ (其中 $C_{g=0}$ 、 $C_{g=0.5}$ 、 $C_{g=0.9}$ 分别对应 $d=0$ 、15、27 cm 处

所测得钛离子数分数); k 为钛离子的偏析系数。实验配料中掺入钛离子数分数 $C_0 = 0.2\%$, 故据(1)式可以推算出, 本实验中泡生法生长钛宝石晶体的偏析系数 $\bar{k} = 0.21$, 表明晶体中钛离子的偏析较低。

3.2 吸收光谱

实验中采用 V-570 型 UV/VIS/NIR 分光光度计测量了钛宝石晶体中心部位试样沿 a 轴 $[11\bar{2}0]$ 在 200~1000 nm 波段的吸收光谱, 测试结果如图 4 所示。

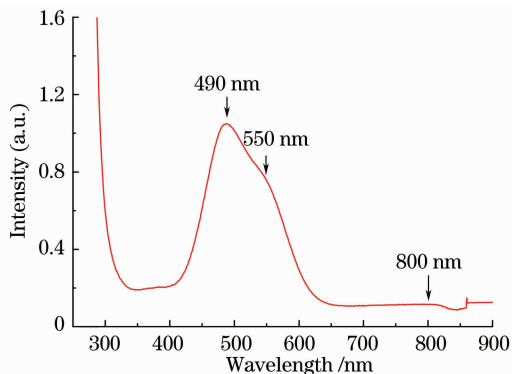


图 4 泡生法生长钛宝石单晶吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of the Ti:sapphire single crystal grown by the Kyropoulos technique

从图4中可以看出, 钛宝石晶体在 400~600 nm 区间存在着强烈的吸收特征, 并且呈现双驼峰现象。这是由于 Ti^{3+} 的外层 $3d^1$ 电子从基态 ${}^2T_{2g}$ 跃迁至发生 Jahn-Telle 分裂的 ${}^2E_g(E_{3/2})$ 和 ${}^2E_g(E_{1/2})$ 两个激发态能级而引起的^[9]。这种接近于 200 nm 的较宽可见吸收特性, 有利于用多种光源来抽运钛宝石晶体^[10]。而另一处峰值位于红外区域约 800 nm 处, 对应于钛宝石中 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 离子对所引起的残余吸收^[11], 并且, 残余吸收系数 α_{800} 与 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 离子对的含量成正比^[9]。

Lambert-Beer Law 方程^[12]:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha L), \quad (2)$$

式中 T 为介质对光的透射率, I 为入射光透过厚度为 L 的介质后的剩余光强度, I_0 为入射光强度, α 为吸收系数。根据测试所得各波长对应的光密度值 $\lg(I_0/I)$, 由(2)式可算出泡生法钛宝石晶体的吸收系数 α 。经计算, 在 490 nm 激发波段的吸收系数 α_{490} 为 $4\sim 6 \text{ cm}^{-1}$, 而晶体在激光波段 800 nm 的残余吸收系数 α_{800} 为 0.025 cm^{-1} , 晶体的品质因素(FOM) ($\alpha_{490}/\alpha_{800}$)^[11] 可达到 200 以上。

4 结 论

通过对晶体生长过程的优化控制, 可以由泡生法生长出大尺寸、高质量的钛宝石晶体, 其光学特征基本满足了实用需要。测试结果表明, 晶体中钛离子浓度分布均匀, 并未形成 Ti 的偏析; 钛宝石单晶光学性能良好, 在激发波段的吸收系数 α_{490} 为 $4\sim 6 \text{ cm}^{-1}$, 而在激光波段 800 nm 的红外残余吸收系数 α_{800} 为 0.025 cm^{-1} , 晶体的品质因素达到了 200 以上。因此, 实现了高质量、大尺寸钛宝石晶体的生长, 并满足了其激光应用。

参 考 文 献

- 1 K. F. Wall, A. Sanchez. Titanium sapphire lasers[J]. *The Lincoln Laboratory Journal*, 1990, **3**(3): 447~462
- 2 P. F. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti:Al₂O₃[J]. *Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(1): 125~133
- 3 F. Druon, F. Balembois, P. Georges. New laser crystals for the generation of ultrashort pulses[J]. *C. R. Physique*, 2007, **8**: 153~164
- 4 C. P. Khattak, F. Schmid. Growth of the world's largest sapphire crystals[J]. *J. Cryst. Growth*, 2001, **225** (2-4): 572~579
- 5 D. B. Joyce, F. Schmid. Progress in the growth of large scale Ti:sapphire crystals by the heat exchanger method (HEM) for petawatt class lasers[J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, **312** (8): 1138~1141
- 6 J. W. Xu, Y. Z. Zhou, G. Q. Zhou *et al.*. Growth of large-sized sapphire boules by temperature gradient technique (TGT)[J]. *J. Cryst. Growth*, 1998, **193**(1-2): 123~126
- 7 A. Nehari, A. Brenier, G. Panzer *et al.*. Ti-doped sapphire (Al₂O₃) single crystals grown by the Kyropoulos technique and optical characterizations[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**(2): 445~448
- 8 Fan Zhigang, Liu Jianjun, Xiao Haosu *et al.*. Research progress on growth technique and application of sapphire single crystal[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2011, **39**(5): 880~891
- 范志刚, 刘建军, 肖昊苏等. 蓝宝石单晶的生长技术及应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2011, **39**(5): 880~891
- 9 A. Sanchez, A. J. Strauss, R. L. Aggarwal *et al.*. Crystal growth, spectroscopy, and laser characteristics of Ti:Al₂O₃[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24**(6): 995~1002
- 10 Wu Chengjiu. Ti:sapphire tunable lasers and their progress[J]. *Physics*, 1988, **17**(9): 518~520
- 郭成就. 掺钛宝石可调谐激光器及其进展[J]. *物理*, 1988, **17**(9): 518~520
- 11 R. L. Aggarwal, A. Sanchez, M. M. Stuppi *et al.*. Residual infrared absorption in as-grown and annealed crystals of Ti:Al₂O₃[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, **24** (6): 1003~1008
- 12 A. G. Peele, C. T. Chantler, D. Paterson *et al.*. Measurement of mass attenuation coefficients in air by application of detector linearity tests[J]. *Phys. Rev. A*, 2002, **66**(4): 042702

栏目编辑: 韩 峰