

钛宝石晶体的制备、光学和激光性能研究

张小翠¹ 司继良¹ 徐 民¹ 梁晓燕² 储玉喜²

(¹ 中国科学院上海光学精密机械研究所, 强激光材料重点实验室, 上海 201800
² 中国科学院上海光学精密机械研究所, 强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800)

摘要 阐述了温梯法生长大口径、高质量的掺钛蓝宝石晶体。生长的钛宝石在 300~900 nm 波段具有较好的光学吸收特性,通过测定晶体横截面不同位置处的吸收系数来表征掺杂浓度的均匀性。测定钛宝石在 200~1100 nm 波段的透射率,计算品质因素(FOM)值在 240 以上。钛宝石晶体的静态和单发放大的光斑质量较高、无畸变,其抽运激光的放大输出能量达到国际相同规格钛宝石的同等水平。

关键词 激光晶体;钛宝石;温梯法;吸收特性;品质因素;激光性能

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0506001

Growth Method, Optical and Laser Properties of Titanium-Doped Sapphire Crystals

Zhang Xiaocui¹ Si Jiliang¹ Xu Min¹ Liang Xiaoyan² Chu Yuxi²

¹ Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Materials for High Power Laser, Shanghai 201800, China

² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai 201800, China

Abstract Large-sized titanium doped sapphire (Ti:Al₂O₃) crystal with high quality is grown by the temperature gradient technique (TGT). The as-grown crystal has an excellent absorption features in 300~900 nm. The doping uniformity of titanium is demonstrated by measuring the absorption fluctuation in cross-section of the crystal. The transmittance of Ti:Al₂O₃ is measured in 200~1100 nm, and a figure of merit (FOM) is evaluated above 240. The laser quality of Ti:Al₂O₃ in both static and single pulsed amplifier system are outstanding without distortion, and the amplified output energy achieves international level.

Key words laser crystal; Ti:sapphire; temperature gradient technique; absorption characteristic; figure of merit; laser properties

OCIS codes 160.4670; 160.1245; 160.3380; 160.4760

1 引 言

钛宝石晶体(Ti:Al₂O₃)是当今最优良的固体宽调谐激光材料,具有优良的激光特性——宽带可调谐(输出 0.65~1.2 μm)的可调谐激光以及优良的热学、光学、物理、化学和机械性能^[1]。掺钛蓝宝石晶体是 80 年代初期发展起来的新型可调谐激光晶体。由于啁啾脉冲放大(CPA)技术,钛宝石晶体

的宽发射谱可以压缩获得不到 10 fs 的激光脉冲,成为超快超高功率激光器研究的热点。应用超短激光脉冲,可以研究高次谐波、短脉冲 X 射线源、高密度等离子体、相对论加速度、相对论非线性光学等一些科学研究。钛宝石激光器有效率高、寿命长等特点,被广泛应用于环境污染监测、军事应用、瞬态光学、激光光谱学等领域,受到各国科学家和军方的普遍

收稿日期: 2013-10-31; 收到修改稿日期: 2013-12-09

基金项目: 国家“863”计划

作者简介: 张小翠(1988—),女,硕士研究生,主要从事大口径高质量钛宝石晶体的制备与性能研究等方面的研究。

E-mail: zxc@siom.ac.cn

导师简介: 司继良(1974—),男,高级工程师,主要从事大口径宽带增益介质的制备和性能表征等方面的研究。

E-mail: sijiliang@siom.ac.cn

重视^[2-4]。近年来,利用钛宝石晶体制备高功率的激光系统,输出功率可达百太瓦量级,可用来研究物质和超高电磁场之间的相互作用。

生长大口径高质量的钛宝石晶体还存在很多问题,原因有以下几点:1) 由于 Ti^{3+} 在氧化铝中分凝系数很小,生长出的晶体中 Ti^{3+} 离子的含量和原料配比时所掺杂的含量是不同的,而且差别很大,并存在很严重的掺杂均匀性问题;2) 晶体中 Ti^{3+} 离子很不稳定极易被氧化为 Ti^{4+} 离子,增大晶体在红外波段的残余吸收,影响晶体的光学质量;3) 国内生长的钛宝石与国外相比,其激光特性有明显的差距,特别是激光增益特性,国内生长的钛宝石的激光增益均匀性很差,很难用作激光器搭建^[5-6]。本文利用温梯法生长钛宝石晶体,生长出的钛宝石晶体完整性较好,散射颗粒较少,没有明显裂纹、包裹物、夹杂物等。晶体经过退火、切割、抛光,制作成样品进行一些性能测试。测量钛宝石的吸收特性,通过测量晶体横截面不同位置的吸收系数第一次直观的表征了 Ti^{3+} 离子在晶体中的分布。测试晶体的激光特性,发现钛宝石晶体品质达到国际相同规格晶体品质水平。

2 生长方法

目前,钛宝石的生长方法主要有:提拉法、热交换法、泡生法等,另外垂直温梯法也是生长高光学质量、低缺陷的钛宝石晶体的有效方法,温梯法是由中科院上海光机所周永宗等于1980年首先实现的一种以定向籽晶诱导单晶生长的垂直温度梯度法。温度梯度法是以定向籽晶诱导的熔体结晶方法,温场由石墨发热体和冷却装置共同提供并控制,籽晶附近的温场依靠与水冷坩埚杆的热传导共同提供,所有的装置处在炉膛中,生长的环境可以控制为真空或一定的气体氛围。石墨发热体为钛宝石的生长提供了一定的还原气氛,利于晶体中 Ti^{3+} 的形成^[7-8]。

温梯法生长晶体时其温度梯度与重力方向相反,并且坩埚、晶体和加热体都不移动,晶体固液界面稳定、无机械扰动、浮力对流小,为晶体的生长提供相对较稳定的温场。晶体生长以后,由熔体包围,仍处于热区,可精确控制其冷却速率,减小热应力,减少晶体开裂。晶体生长时,固液界面处于熔体包围之中,热扰动在到达固液界面之前可以被减小乃至排除,界面上可获得均匀的温度梯度,可以生长低缺陷,高质量的晶体。

采用温梯法生长钛宝石晶体,原料采用高纯 $\alpha-Al_2O_3$ 、和 TiO_2 粉末。将 TiO_2 均匀掺入 $\alpha-Al_2O_3$ 粉

体中,经过混合研磨,干压成形,和真空烧结后。将掺杂的 $\alpha-Al_2O_3$ 烧结料装入钨坩埚内,坩埚底部放有籽晶,调整坩埚、发热体和保温筒三者之间的距离,封闭炉体,将炉内真空抽至 10^{-3} Pa 以上,然后升温、充 Ar 气、化料、结晶。晶体的生长温度梯度根据所处的生长阶段进行相应调整。

目前,温梯法生长的钛宝石其掺杂浓度范围在 0.1~0.45% (质量分数,下同),直径为 50~200 mm 不等,生长的晶体的尺寸和浓度由研发需求而各有不同。图 1 是用温梯法生长出的 $\Phi 81$ mm,掺杂浓度为 0.25% 的钛宝石晶体,该晶体是从 $\Phi 105$ mm,重 1.8 kg 的晶体毛坯加工获得。由图可看出晶体较完整,无明显裂痕、气泡、包裹物、雾状夹杂物等。

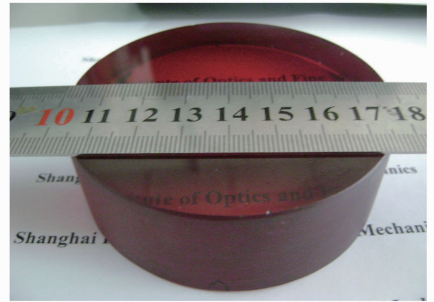


图 1 TGT 法生长的 $\Phi 81$ mm, 0.25% 的钛宝石晶体
Fig. 1 TGT-Ti:sapphire with $\Phi 81$ mm and 0.25%

3 实验结果

3.1 钛宝石的吸收和品质因素

应用 UV/VIS 测定室温下钛宝石晶体在 300~900 nm 波长范围内的吸收光谱,测定的钛宝石样品是从 0.25% 的钛宝石切割下来并经过抛光处理。其测试结果如图 2,吸收谱出现两个吸收峰,双峰结构是因 2E 能级的 Jahn-Teller 分裂造成的,双峰分别位于 485 nm 和 520 nm 处,整个吸收主要

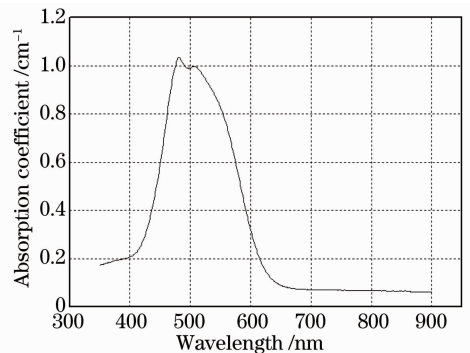


图 2 室温下钛宝石的吸收谱

Fig. 2 Absorptionspectra observed for Ti:sapphire crystal at room temperature

集中在 400~600 nm 的宽吸收带处,这主要是由于 Ti^{3+} 离子的 3 d 能级的跃迁引起的。在 700~900 nm 处存在一定的红外残余吸收,显然,这种红外残余吸收越大,激光损耗也越大。据文献报道可知,退火后的红外残余吸收明显减少,在氢气的还原气氛中退火,利于 $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$ 离子的转换,并减少晶体的缺陷及应力^[9]。

图 3 是不同位置处钛宝石晶体对光的最大吸收变化,在 $\Phi 81$ mm 的晶体样品上沿直径方向每隔 8 mm 选择一个测试点,共选择 10 个测试点分别标记为 1,2,3, ..., 10, 测试直径方向上晶体的吸收变化,主要是希望通过表征不同位置的吸收变化来确认晶体的 Ti^{3+} 离子的掺杂浓度波动。实验生长的晶体中 Ti^{3+} 离子的含量和原料配比时所掺杂的含量是不同的,而且差别很大,同时存在很严重的掺杂均匀性问题。这主要是由于 Ti^{3+} 在氧化铝中分凝系数很小($k=0.15$),在晶体生长的过程中, Ti^{3+} 取代 Al^{3+} 时, Ti^{3+} 离子半径较大(离子半径: $Ti^{3+}=0.67\text{\AA}$, $Al^{3+}=0.53\text{\AA}$)很难进入^[10-11]。因此分析钛宝石晶体的质量的同时,确定生长的钛宝石晶体的掺杂浓度和掺杂均匀性是非常重要的,这可以很直观地表征掺杂浓度控制为多少时晶体的质量最高^[12]。有利于晶体生长工艺的完善和提高。由分析可知,其平均吸收为 1.5048,整个晶体的浓度分布均匀性良好,最大和最小吸收相差约 8.6%,计算的方差为 1.53×10^{-3} 。说明生长的钛宝石晶体,

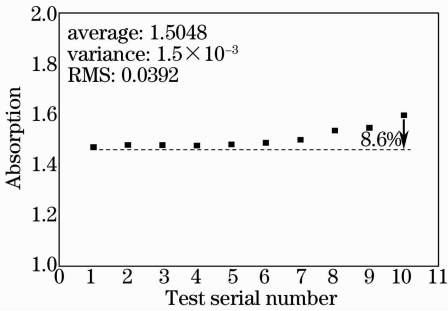


图 3 钛宝石的吸收波动

Fig. 3 Absorption fluctuate of Ti:sapphire crystal

Ti^{3+} 浓度分布不是很均匀,生长工艺有待提高,但首次对 Ti^{3+} 掺杂浓度研究有了相对较直观的表征。

如图 4 所示,室温下钛宝石在 200~1100 nm 的波长范围内的透射比,测试的晶体样品是从 0.35% 的钛宝石晶体上切割下来的。由图示可知,钛宝石在 200~1100 nm 的波长范围内有着不同的透射比,800~1100 nm 波段处透射比达最大值,500 nm 附近的透射比在可见和红外波段最小,200~300 nm 趋于零。

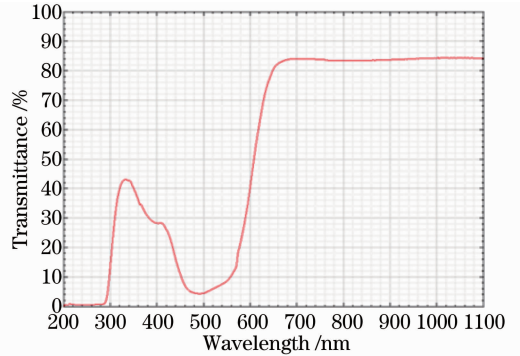


图 4 钛宝石的透射率

Fig. 4 Transmittance of Ti:sapphire

$$a = -(\ln T)/L, \quad (1)$$

式中 a 表征钛宝石吸收系数, L 是钛宝石厚度, T 为透射比^[13]。吸收系数与透射率成反比关系,透射率越大,吸收越弱,反之亦然,图 2 表征的吸收系数和图 4 的透射比在 300~900 nm 波段下的变化趋势有异常吻合的指数反比关系。根据公式计算不同波段下钛宝石的吸收系数,0.35% 的钛宝石晶体的最大吸收系数达 1.605 cm^{-1} 大于掺杂浓度为 0.25% 的晶体样品,晶体的吸收系数是随掺钛浓度增大而增加的。由于国际中对 FOM 的定义各不相同,在这里我们分别给出了 514 nm 和 532 nm 处对红外波段的吸收系数的比值,由吸收系数可得出钛宝石不同对比条件下的 FOM,如表 1 所示,品质因素(FOM)很高, a_{532}/a_{800} 达 242.5,这说明温梯法生长的钛宝石晶体的质量很优异。

表 1 钛宝石的 FOM 值

Table 1 FOM of Ti:sapphire

Wavelength / nm	Test of Ti:sapphire ($L:18$ mm)				
	514	532	800	1000	1100
Transmittance (uncoated) T / %	5.5577	7.0068	83.4928	84.3562	84.3203
Absorption coefficient a / cm^{-1}	1.605	1.4765	0.1002	0.0945	0.0947
FOM	Deduct baseline of 1000 nm		Deduct baseline of 1100 nm		
	a_{514}/a_{800}	a_{532}/a_{800}	a_{514}/a_{800}	a_{532}/a_{800}	
	265	242.5	274.6	251.2	

3.2 钛宝石的激光特性

为了更直观地表征钛宝石的激光特性,在相同条件下,对 81 mm 口径温梯法生长的钛宝石晶体与 80 mm 进口钛宝石晶体相比较,分别测量了静态和放大条件下输出光斑的空间分布。对样品进行静态光斑测量,把入射到钛宝石上光斑口径设置为 50 mm,抽运光不工作,用 CCD 测量 10 Hz、800 nm

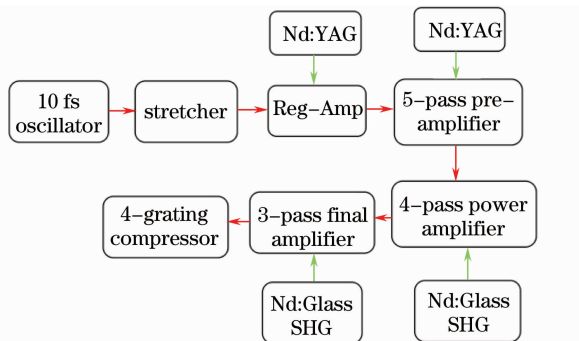


图 5 测试光路图

Fig. 5 Test optical path diagram

宽带信号光 3 通经过钛宝石后光斑的空间分布,测试光路图如图 5,光路与正常工作的条件一致,测试结果如图 6(a)和(b),并进行动态光斑测量,测试条件不变,测试结果如图 7(a)和(b)所示。由图示结果比较可知,温梯法生长的钛宝石晶体的静态输出光斑和单发放大光斑分布基本与国际进口的钛宝石光斑分布一致,光斑分布均匀,无明显畸变,出光质量较好。

同时,对温梯法生长的钛宝石和进口钛宝石进行了增益测量,设置抽运光光斑 60 mm,波长 527 nm;信号光光斑大小 50 mm,注入信号光能量为 65~80 mJ,三通过钛宝石晶体放大。对温梯法生长的钛宝石,在抽运光能量分别为 35.3 J、35.4 J,相对的放大后能量为 10 J、9.3 J;对进口钛宝石,在抽运能量为 35.8 J,放大后能量为 10.4 J。可以发现在相同的抽运能量下,放大输出能量基本一致。进一步说明了温梯法生长的钛宝石质量较好,激光性能较高,晶体品质达到国际相同规格晶体品质水平。

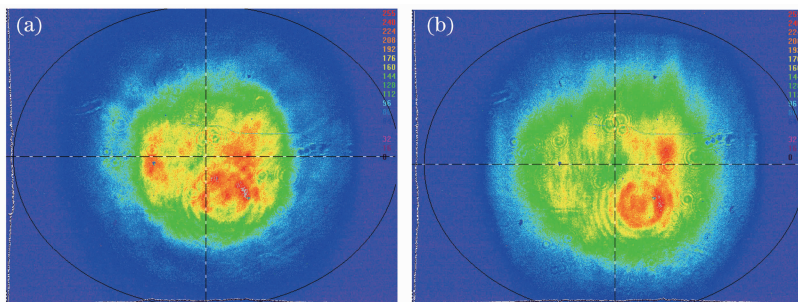


图 6 钛宝石 10 Hz 静态光斑输出。(a) 温梯法生长钛宝石 $\Phi 81 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$; (b) 进口钛宝石 $\Phi 80 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$

Fig. 6 10 Hz output static spot of Ti:sapphire. (a) TGT-Ti:sapphire with $\Phi 81 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$; (b) imports Ti:sapphire with $\Phi 80 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$

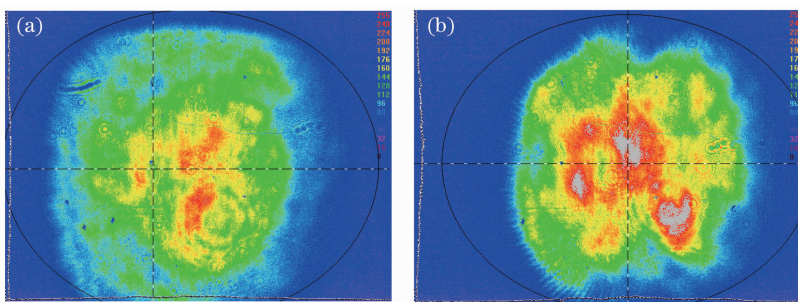


图 7 钛宝石单发放大光斑测量。(a) 温梯法生长钛宝石 $\Phi 81 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$; (b) 进口钛宝石 $\Phi 80 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$

Fig. 7 Single release large spot measurements of Ti:sapphire. (a) TGT-Ti:sapphire with $\Phi 81 \text{ mm} \times 36 \text{ mm}$; (b) imports Ti:sapphire with $\Phi 80 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$

4 结 论

温梯法生长出的钛宝石晶体,完整性好无裂痕,晶体内部应力较小,质量较高。将晶体经过切割、抛

光等加工处理后,进行一系列的光学性质测量,发现其具有较好的光学性能:高吸收、高 FOM 值。测定钛宝石的激光特性,发现温梯法生长的钛宝石的静

态和单发放大的光斑质量以及其抽运激光的放大输出能量都达到了国际相同规格钛宝石的同等水平。

参 考 文 献

- 1 Jae Heesung, Seong Kulee, Tae Junyu, *et al.*. 0.1 Hz 1.0 PW Ti:sapphire laser[J]. *Opt Lett*, 2010, 35(18): 3021–3023.
- 2 B Bussière, O Utéza, N Sanner, *et al.*. Bulk laser-induced damage threshold of titanium-doped sapphire crystals[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(32): 7826–7833.
- 3 Antonio Sanchez, Alan J Strauss, Roshan L Aggarwal, *et al.*. Crystal growth, spectroscopy, and laser characteristics of Ti:Al₂O₃[J]. *IEEE J Quantum Electron*, 1988, 24(6): 995–1002.
- 4 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 Crystal Growth*, 2010, 312(8): 1138–1141.
- 5 Zhang Baohui, Xu Jun, Yang Qihong, *et al.*. Optical characteristics of Ti:sapphire grown by kyropoulos technique[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0606002.
张宝辉, 徐 军, 杨秋红, 等. 泡生法生长钛宝石的光学特征[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0606002.
- 6 Ning Kaijie, Zhang Qingli, Chen Jiakang, *et al.*. A new self-activated laser crystal material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(11): 1116002.
宁凯杰, 张庆礼, 陈家康, 等. 一种新型自激活激光晶体材料

- [J]. *光学学报*, 2013, 33(11): 1116002.
- 7 Si Jiliang, Xu Jun, Zhao Guangjun, *et al.*. Development of research on large-sized Ti:sapphire laser crystals[J]. *Chinese J Lasers*, 2004, 31(s1): 381–283.
司继良, 徐 军, 赵广军, 等. 大尺寸掺钛蓝宝石激光晶体的研究进展[J]. *中国激光*, 2004, 31(s1): 381–383.
- 8 Mingxia Xu, Zhengping Wang, Bo Wang, *et al.*. Study on optical property of rapid growth KDP and DKDP crystals[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(s1): S11602.
- 9 Roshan L Aggarwal, Antonio 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.
- 10 S V Nizhankovskiy, A Y Danko, E V Krivonosov, *et al.*. Growth of large Ti:Sapphire crystals by horizontal directional solidification in argon atmosphere[J]. *Inorganic Materials*, 2010, 46(1): 35–37.
- 11 W R Rapoport, Chandra P Khattak. Titanium sapphire laser characteristics[J]. *Optical Society of America*, 1988, 27(13): 2677–2683.
- 12 V B Mikhailik, P C F D Stefano, S Henry, *et al.*. Studies of concentration dependences in the luminescence of Ti-doped Al₂O₃ [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(5): 053116.
- 13 Hamdan, Hadi Kusuma, Zuhairi Ibrahim, *et al.*. Optical energy gap of Ti:Al₂O₃ single crystals[J]. *J Applied Sciences*, 2011, 11(5): 888–891.

栏目编辑:张浩佳