

钛宝石激光晶体缺陷研究进展

冯锡淇^{1*}, 韩孝朕^{2**}

¹中国科学院透明光功能无机材料重点实验室, 上海 200050;

²上海建桥学院宝石材料实验室, 上海 201306

摘要 在钛宝石激光晶体的发展过程中, 缺陷问题对激光性能有着重要的影响。近年来, 研究者在高 Ti 浓度的钛宝石晶体中观察到一些新的光学现象, 这表明晶体内部缺陷结构的变化可能会影响激光性能。介绍了钛宝石激光晶体缺陷研究方面的进展, 并进行了简略讨论。

关键词 激光光学; 高 Ti 浓度晶体; 光吸收谱; 缺陷; 离子对

中图分类号 O77+1 **文献标志码** A

doi: 10.3788/LOP57.230001

Research Progress of Defects in Ti:Sapphire Laser Crystals

Feng Xiqi^{1*}, Han Xiaozhen^{2**}

¹Key Laboratory of Transparent and Opto-Functional Inorganic Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

²Gem Materials Laboratory, Shanghai Jian Qiao University, Shanghai 201306, China

Abstract During the development of Ti:sapphire laser crystals, the research of defects always plays a pivotal role in their performances. In recent years, some new optical phenomena have been observed in highly Ti-doped sapphire crystals, which indicates that the change in the internal defect structure may induce some influences on laser performances. This article introduces the research progress of defects in Ti:sapphire laser crystals and also makes a brief discussion.

Key words laser optics; highly Ti-doped sapphire crystal; optical absorption spectra; defect; ion pair

OCIS codes 140.3590; 140.3380; 160.3380; 140.3580

1 引言

钛宝石(Ti:Al₂O₃)晶体是三大基础晶体之一, 它使激光器的发展步入超强、超快时代。钛宝石晶体激光器具有宽带可调谐特性(>200 nm)、大的峰值增益、高热导和高损伤阈值等特点。1982年, Moulton^[1]首次报道了 Ti:Al₂O₃ 激光器的激光性能。研究者通过结合钛宝石本身的特点, 采取 Kerr 透镜模块(KLM)和啁啾脉冲放大(CPA)等超短脉冲激光技术, 逐步提高了超强激光脉冲的峰值功率^[2-4]。随着晶体光学质量的提高^[5], 中国科学院上海光学精密机械研究所用热交换法生长的 φ235 mm×72 mm 钛宝石晶体被成功应用于上海超短超强激光实验装置 SULF, 放大器输出的脉冲

能量达 339 J, 最高峰值功率达 10.3 PW, 处于国际领先水平^[6-7]。这展示了钛宝石晶体在超强超快激光晶体领域的卓越品质和巨大潜力。当然, 后续研究对晶体质量提出了更严苛的要求, 包括晶体品质因素(FOM)的控制和晶体自吸收的进一步降低等^[8]。

然而, 现有的钛宝石激光器多采用 532 nm 倍频激光、Ar 激光或闪光灯泵浦, 体积大、转换效率低且价格昂贵。这已经成为钛宝石激光器迈向小型化和实用化的巨大障碍。2009年, Roht 等^[9]利用 GaN 基半导体激光二极管(LD)直接泵浦钛宝石激光晶体, 首次实现了钛宝石激光器的低阈值运转。此后, 蓝绿光区 InGaN 基 LD 的制备技术日趋成熟, 研究者基于不同的锁模激励模式, 利用

收稿日期: 2020-07-14; 修回日期: 2020-08-11; 录用日期: 2020-08-27

* E-mail: xqfeng@sunm.shcnc.ac.cn; ** E-mail: hanxz@gench.edu.cn

LD 直接泵浦钛宝石激光,取得了一定进展,如表 1 所示。

表 1 超快 LD 泵浦钛宝石激光器参数
Table 1 Parameters for ultrafast LD pumped Ti:sapphire laser

| Pump wavelength of LD /nm | Pump power /W | Output power /mW | Pulse duration /fs | Light-to-light conversion efficiency /% | Tuning range /nm | Ref. |
|---------------------------|---------------|------------------|--------------------|---|------------------|------|
| 445 | 1.2 | 34 | 15 | 1.7 | — | [10] |
| 520 | 1.5 | 450 | 68 | 10 | — | [11] |
| 450 | 2.9 | 460 | 65 | 7.9 | — | [12] |
| 450 | 3.5 | 433 and 382 | 62 and 54 | 6.6 and 5.9 | 37 and 120 | [13] |

然而,与 Yb:YAG、Nd:YVO₄等晶体激光器相比,钛宝石晶体激光器无论是输出功率还是转换效率仍有很大差距。近年来,国内已开展了 LD 直接泵浦钛宝石激光器的研究,并取得了很好的进展;王向林等^[14]以 1.45 W/520 nm LD 直接泵浦钛宝石晶体,获得了飞秒激光脉冲;黄乐等^[15]申请了一项 LD 直接泵浦的克尔透镜锁模钛宝石激光器专利。LD 直接泵浦钛宝石激光具有很好的发展前景。

经过多年的发展,激光二极管泵浦固体激光器(LDPSSL)技术已经相当成熟,以 Yb:YAG 晶体为例,发射波长为 942 nm,采用 InGaAs 基红外 LD 泵浦,量子亏损(photon deficit)很小,且基质晶体在近红外区的光吸收损耗极低。因此,光-光转换效率可达 50%以上。其他超强超快激光晶体的发展也很迅速,如掺 Yb 正硅酸盐^[16]和 Yb,Na:CaF₂^[17]等。美国林肯实验室在高 Ti 浓度的钛宝石晶体中观察到了 300~550 nm 波段的新光吸收带,并讨论了该光吸收带对 LD 泵浦过程的影响^[18]。这是一个重要的进展,下文将作介绍。

回顾钛宝石激光晶体的发展历史,缺陷问题始终贯穿其中,从位错^[19]、镶嵌结构^[19]直到最近的 Ti³⁺离子对^[20],它们对钛宝石晶体激光器的激光性能有着重要的影响。研究者的研究范围也从宏观生长缺陷转移到微结构领域的掺杂离子-缺陷和离子-离子相互作用。本文简要介绍了近年来钛宝石晶体缺陷(包括杂质)研究方面的进展,以及材料计算结果。这些知识有助于增进大家对 LD 泵浦钛宝石激光过程的了解。同时,也可用于重新审视钛宝石晶体中的传统缺陷类型,如红外残余吸收^[21]和可见光区残余吸收^[20]。这对于全面提升钛宝石激光晶体的质量是十分重要的。

2 钛宝石晶体缺陷的材料计算结果

计算机模拟已被证实是研究晶体缺陷的重要方

法。计算机模拟得到的结果与实验和理论研究结果同样有效^[22]。经过多年的发展,材料计算方法也已成熟。在早期计算中,首先要获得势函数,而如今基于第一性原理进行计算,在不使用经验参数的情况下,只需要基本物理量,就能对一些重要的物化性质进行计算,例如缺陷形成能。

钛宝石的基质是刚玉晶体(α -Al₂O₃),它具有优异的力学性能和化学惰性,且其电子结构适用于激光和微电子学领域,相关性质与晶体中的点缺陷和杂质离子紧密相关。因此,了解 Al₂O₃ 和 Ti:Al₂O₃ 晶体的缺陷结构和掺杂效应很有必要。东京大学的 Matsunaga 等^[23]利用第一性原理计算方法,研究了钛宝石晶体的缺陷问题,取得了重要结果,包括晶体中的缺陷类型和转化规律。这些结果一方面为实验研究提供了对比的依据,同时也对未来的发展有重要的启示和引领作用。

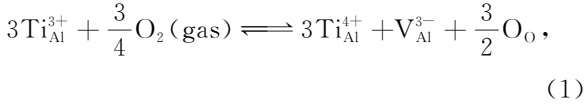
2.1 未掺杂 α -Al₂O₃ 晶体(“纯”晶体)

早在 1975 年,Dienes 等^[24]就已完成了 Al₂O₃ 晶体本征缺陷的计算机模拟,并给出了各类缺陷的形成能。研究结果显示,晶体中肖特基缺陷的形成能远高于弗伦克尔缺陷的形成能。按形成能的大小从低到高进行排列:氧空位 V_O、铝空位 V_{Al}、间隙 O_i 和间隙 Al_i。氧空位的迁移能也是最低的。这些结论与已发表的实验数据如辐照损伤 Al₂O₃ 晶体的热退火实验结果相吻合^[25]。此后,Catlow 等^[26]改进了计算方法,得到了相似结论,并指出 Al₂O₃ 晶体生长和退火过程中的氧分压对掺杂晶体的缺陷结构有重要影响。Lagerlof 等^[27]认为,由于 Al₂O₃ 晶体中的缺陷形成能高,本征缺陷浓度很低,晶体中的杂质离子甚至 10⁻⁶ 级的浓度都会对整个晶体的性质产生显著的影响。这一现象在掺杂 Al₂O₃ 的早期研究中就已被观察到:即使是少量杂质离子,也会明显影响刚玉晶体的力学性质^[28-29]、电导率^[30]和光学透过率^[31]。2003 年,Matsunaga

等^[32]利用第一性原理计算了 Al₂O₃ 晶体的本征缺陷,得到了更精准的缺陷形成能,与实验值的吻合程度更好。

2.2 钛宝石(Ti:Al₂O₃)晶体的缺陷结构

Matsunaga 等^[32]根据 Ti:Al₂O₃ 晶体在不同氧分压和温度下的电导率和光吸收数据,提出晶体中存在氧化反应:



式中: Ti_{Al}³⁺、Ti_{Al}⁴⁺ 和 V_{Al}³⁻ 分别为格位 Ti³⁺、格位 Ti⁴⁺ 和铝空位; O₀ 为格位 O²⁻。这说明钛宝石晶体中产生的 Ti⁴⁺ 是以铝空位作为电荷补偿的。Matsunaga 等^[23]利用第一性原理计算了 Ti:Al₂O₃ 晶体中各类缺陷的形成能,计算结果如图 1、2 所示,其中 A、B、C 和 D 点为 Al₂O₃ 三相区域顶点附近的平衡点。结果表明:1)在还原条件下, Ti_{Al}³⁺ 的形成能达到最低值,这说明在晶体制备过程中,还原环境中的长时间退火能使激光离子 Ti³⁺ 稳定地保持

高浓度值;2)在氧化条件下, {3Ti_{Al}⁴⁺:V_{Al}³⁻} 的形成能达到极小值,这说明 Ti_{Al}⁴⁺ 以 V_{Al}³⁻ 作为电荷补偿是最稳定的;3)当氧分压在中间范围(B 点)时, Ti_{Al}³⁺ 和 {3Ti_{Al}⁴⁺:V_{Al}³⁻} 的形成能几乎相同。这表明在钛宝石晶体中,可以同时存在 Ti³⁺ 和 Ti⁴⁺ 离子,甚至在部分还原环境中(C 点和 B 点之间),二者也可以共存于晶体中。

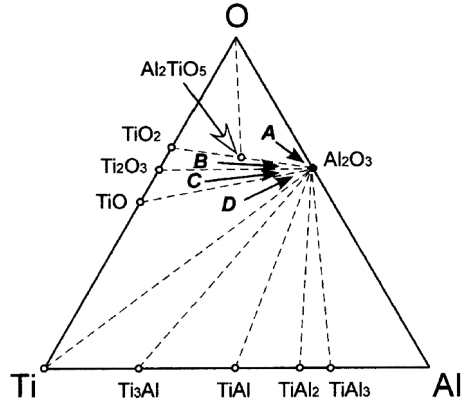


图 1 Al-Ti-O 三元系统示意图^[23]

Fig. 1 Schematic of Al-Ti-O ternary system^[23]

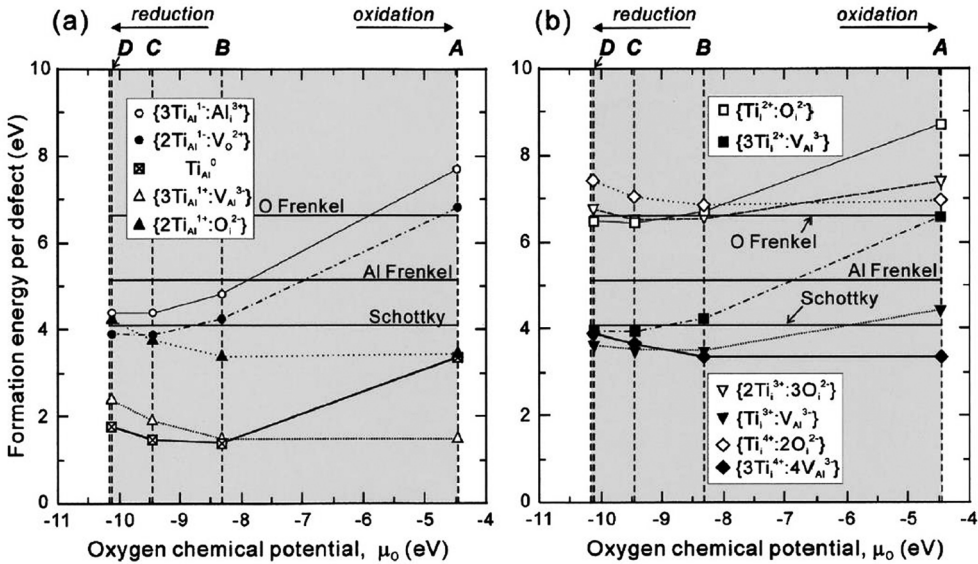


图 2 钛宝石晶体中各种缺陷形成能随氧化学势的变化^[23]。(a)取代型缺陷;(b)间隙 Ti 缺陷

Fig. 2 Formation energy of each defect in Ti:sapphire versus chemical potential^[23]. (a) Substitutional defect;

(b) interstitial Ti defect

钛宝石晶体第一性原理计算结果显示,虽然间隙 Ti 离子 Ti_i³⁺ 的形成能远高于格位 Ti 离子 Ti_{Al}³⁺,但仍然可能存在于晶体中。这里的间隙 Ti 离子是指 Ti 离子进入刚玉结构中的结构空位(structure vacancy),亦即氧化铝晶体结构中三分之一空的铝氧八面体。并且预言,如果 Ti_i³⁺ 存在于晶体中,它将产生额外的光吸收带,其波函数仍然由

Ti-3d 轨道组成,并局域于周围。因此, Ti_i³⁺ 仍然具有 3d 电子跃迁的特征^[23]。

2.3 掺杂 Al₂O₃ 晶体中的缺陷簇(defect cluster)和离子对(ion pair)

在掺杂 Al₂O₃ 晶体中,存在各种类型的缺陷簇和离子对,以钛宝石为例,计算结果也证实了这一特点。Matsunaga 等^[33]利用第一性原理研究了

Ti:Al₂O₃ 晶体中缺陷簇形成能,并在此基础上进行了进一步计算,发现当 Ti 浓度持续增加时,杂质-缺陷、杂质-杂质之间的键能会增加,如图 3 所示。当 Ti³⁺ 形成离子对时,在禁带中将出现额外能级。这与高 Ti 浓度晶体中观察到的新光吸收带(residual-band absorption)现象^[20]相吻合。

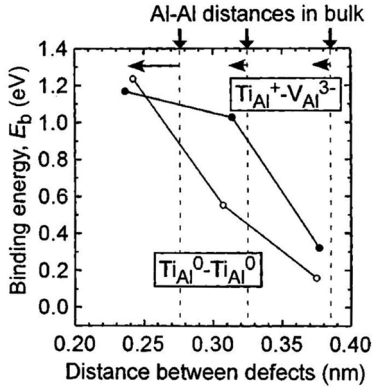


图 3 Ti:Al₂O₃ 晶体中键合能随缺陷间距的变化^[33]

Fig. 3 Bonding energy in Ti:Al₂O₃ crystal versus distance between defects^[33]

掺杂 Al₂O₃ 晶体中存在各种缺陷簇和离子对,这一现象与其独特的晶体结构有关。在 Al₂O₃ 晶体中,有三个六配位氧八面体,其中二个被 Al³⁺ 占据,另一个空着。一个 Al₂O₃ 分子中三个 O²⁻ 处于同一平面上,Al³⁺ 成对地沿着三次对称轴以八面体顶角为中心对称分布在平行于 c 轴的方向^[34]。相邻的 Al—Al 键长仅为 0.265 nm,如图 4 所示。这样的晶体结构提供了一个框架,在一定掺杂浓度下,同种或不同种的离子(或空位)成对地进入氧平面两边并构成离子对或离子-空位对。很小的离子间距有利于两者波函数的重叠,进而有利于形成新的耦合能级,或导致离子间电荷发生转移。它们可以是同核(homonuclear)同价离子对,如 Fe³⁺-Fe³⁺^[35] 和 Ti³⁺-Ti³⁺^[20],也可以是同核异价离子对,如 Fe²⁺-Fe³⁺^[36] 和 Ti³⁺-Ti⁴⁺^[21],还可以是异核(heteronuclear)异价离子对,如 Fe²⁺-Ti⁴⁺^[37] 和 Co²⁺-Ti⁴⁺^[38],或是离子-铝空位缺陷簇,如 3Ti_{Al}⁴⁺-V_{Al}³⁻^[39]等。上述这些离子对对于掺杂晶体的性能是重要的,甚至有决定性的影响,例如 Fe²⁺-Ti⁴⁺ 是天然蓝宝石中纯正蓝色的致色原因^[40],而 Fe²⁺-Fe³⁺ 是部分非洲蓝宝石中灰蓝色调产生的原因^[41]。由此可见,刚玉类宝石中各种类型的离子对对宝石的着色过程有着举足轻重的影响。我们认为,它们的形成过程、呈色机制及转化机理等问题对于天然宝石的鉴定和优化增值处理有着十分

重要的意义,本文对此不作讨论。然而,这一事实也说明,α-Al₂O₃ 晶体中杂质离子耦合成对是一种普遍现象。在钛宝石激光晶体中已经观察到的 Ti³⁺-Ti³⁺、Ti³⁺-Ti⁴⁺ 和 3Ti_{Al}⁴⁺-V_{Al}³⁻ 对晶体性能也有重大的影响,将于下文中进行讨论。

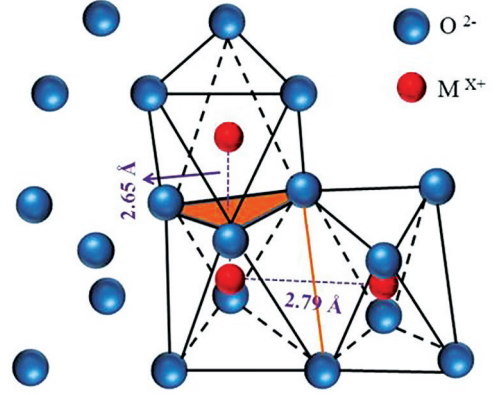


图 4 刚玉晶体结构中缺陷簇或离子对的形成示意图^[38]

Fig. 4 Schematic of formation of defect cluster or ion pair in α-Al₂O₃ crystal structure^[38]

3 残余红外吸收

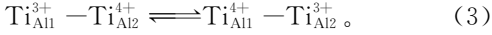
钛宝石晶体在 700~900 nm 波段内有一个弱而宽的红外光吸收带,它正好与激光输出波长重合,直接影响激光性能,被认为是关系晶体质量的“核心问题”^[42]。Aggarwal 等^[21]定义钛宝石激光晶体的品质因素为

$$F_{\text{FOM}} = \alpha_{490}^{\pi} / \alpha_{800}^{\pi}, \quad (2)$$

式中:α₄₉₀^π和α₈₀₀^π分别表示晶体在 490 nm 和 800 nm 波长处对 π(平行光轴)偏振光的吸收系数。残余红外吸收越低,晶体品质因素越高。

Aggarwal 等^[21]认为,残余红外吸收与 Ti:Al₂O₃ 晶体生长过程中形成的 Ti³⁺-Ti⁴⁺ 离子对有关,但并未作进一步分析。Yamaga 等^[43]根据 Ti:Al₂O₃ 的光吸收谱和电子顺磁共振(ESR)谱,分析认为 Ti³⁺-Ti⁴⁺ 是更大的缺陷簇 Ti_{Al}³⁺-{3Ti_{Al}⁴⁺-V_{Al}³⁻}的一部分,Ti³⁺和 Ti⁴⁺分别位于相邻[AlO₆]八面体的两侧且共面配置。残余红外吸收则为该缺陷簇中 Ti³⁺的晶体场跃迁所产生的。由于 Ti³⁺受到周围三个 Ti_{Al}⁴⁺和一个 V_{Al}³⁻的影响,晶场强度大大降低,因此将产生很大红移,从 400~600 nm 移至~800 nm。所以,从本质上说残余红外吸收仍然是一种 Ti³⁺的 d 电子跃迁^[43]。Han 等^[44]对不同来源的 Ti:Al₂O₃ 晶体进行了退火处理并检测了光吸收谱的变化,发现红外残余吸收有如下特点:1)有很

强的偏振性;2)从 500 nm 延伸至 >1200 nm,半峰全宽 >5000 cm^{-1} ;3)有较高强度,且随氧化退火时间和温度的增加而增强。上述各特点均符合价间电荷转移跃迁(Intervalence Charge Transfer, IVCT)的特征^[45]。由此可见,同核异价离子对 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}-\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$ 引起的价间电荷转移跃迁导致了钛宝石晶体中的残余红外吸收,电荷转移过程为



另一方面,由于 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}-\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$ 离子对是更大的缺陷簇 $\text{Ti}_{\text{Al}}^{3+}-(3\text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}-\text{V}_{\text{Al}}^{3-})$ 的一部分,因此价间电荷转移跃迁还受到近邻缺陷($\text{V}_{\text{Al}}^{3-}, \text{Ti}_{\text{Al}}^{4+}$)的影响,光谱形状更为复杂^[44]。这一推论也与计算结果一致。Bristow 等^[46]认为,同核异价离子对如 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 的吸收带在红外波段,对 Al_2O_3 晶体在可见光区的吸收没有贡献。共面配置的 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对的 IVCT 能量为 1.44 eV (~861 nm 吸收),与钛宝石中的残余红外吸收带相吻合。

20 世纪 90 年代以来,为了提高钛宝石晶体的 FOM 值,研究者进行了大量研究。当时有一个共识:在晶体生长过程中要解决 Ti 离子的价态问题,必须尽力抑制 Ti^{4+} 的生长^[47]。在粉料制备过程中,采取多种措施使掺质内的钛离子绝大部分是 Ti^{3+} ^[48];对掺杂剂进行选择,例如,利用热交换法和垂直梯度凝固法(VFG)进行生长时用 Ti_2O_3 为掺杂剂,而在利用区熔法和提拉法进行生长时以 TiO_2 为掺杂剂。然而,最终得到的样品 FOM 值并无实质性的差别^[47]。上述结果说明,严控 Ti 离子价态的措施并未达到预期效果。这说明钛宝石晶体中出现 Ti^{4+} 是自然平衡的结果, Ti^{4+} 是由 Ti 离子本身

体中的氧化学势密切相关。所以,通过调节氧化学势来改变 Ti 离子的价态是十分有效的办法。Kokta^[49]发现,将 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体放置在 1750~2025 $^\circ\text{C}$ 温度下于 H_2 气氛中进行长时间热退火处理,能提高 FOM 值。国内多项研究也证实了还原气氛中长时间的高温热处理方法是有效的^[42,50]。另一方面,考虑到残余红外吸收是由离子对($\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$)产生的,减少离子对形成的概率也是途径之一。特别是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体中 Ti 离子的分凝系数仅为 0.21,平衡分凝系数为 0.079^[51],这使得 Ti 离子在生长界面上会出现严重的富集现象^[52]。因此,晶体中 Ti 离子分布的均匀性对性能的影响可能与其浓度的绝对值同样重要。因为这也是抑制 Ti 离子成对和成簇倾向最有效的方法,与改进光束质量的要求一致。尤其是那些应用于超高功率和光放大器的优质晶体,晶体中 Ti 离子分布的均匀性更值得注意。

为了改进 LD 直接泵浦钛宝石激光晶体的转换效率,2019 年, Moulton 等^[20]开展了高 Ti 浓度钛宝石激光晶体光吸收谱表征研究,指出关于 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对产生残余红外吸收的模型需要修正,因为 $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$ 离子对对于 FOM 值可能有更大的贡献。他认为残余红外吸收带可以分解为 3~4 个高斯峰型的吸收带,如图 5 所示。一般可分解为位于 1330 nm 附近的 IR1 带,位于 1050 nm 附近的 IR2 带和位于 800 nm 附近的 IR3 带。其中,IR3 带为吸收带主体,其吸收强度与 Ti^{3+} 离子对浓度的平方成正比。这些吸收带的峰值位置与材料计算预测的钛宝石晶体中 Ti^{3+} 离子对在带隙中

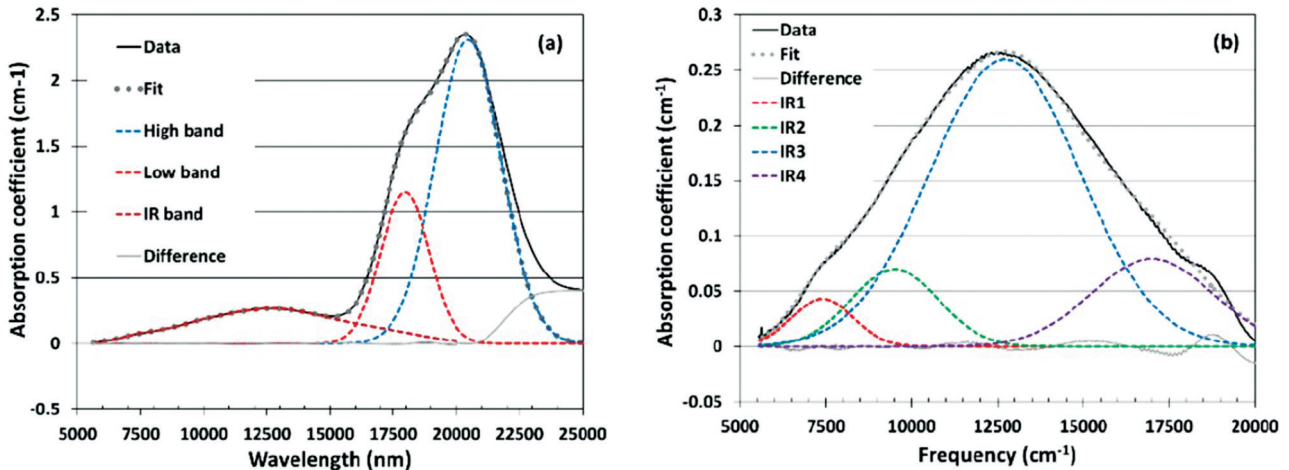


图 5 钛宝石晶体样品 UC3 的光吸收谱^[20]。(a)可见光区和近红外区光吸收谱的分解;(b)图 5(a)红外波段的谱分解
Fig. 5 Optical absorption spectra of UC3 in Ti:sapphire sample^[20]. (a) Decomposed absorption spectra in near IR and visible region; (b) spectral decomposition at infrared region in Fig. 5(a)

的能级位置大致相符。Moulton 总结了一组不同 Ti 浓度的钛宝石晶体在近红外区的光吸收谱,它们具有不同的 Ti^{3+} 浓度 $[Ti^{3+}]$ 和 Ti^{4+} 浓度 $[Ti^{4+}]$ 及 FOM 值,且 $[Ti^{4+}]/[Ti^{3+}]$ 从 1.75 逐渐降低至 0.010(Ti^{4+} 离子数与 Ti 离子总量的比值小于 1%)。结论是 IR3 带主要由 Ti^{3+} 离子对产生,而不是 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 离子对。因此他认为,即使在 FOM 值很高的样品中,虽然残余红外吸收很弱,但其强度仍然与 $[Ti^{3+}]$ 成正比。

自从 1988 年 Aggarwal 等^[21] 提出残余红外吸收模型以来,FOM 一直被视为钛宝石晶体的主要质量指标。提高 FOM 值的主要途径是在晶体制备过程中用各种方法降低 Ti^{4+} 浓度。Moulton 等^[20] 认为,即使 Ti^{4+} 浓度降低至最低值,FOM 的提高也有上限。因为除了 $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ 外, Ti^{3+} 离子对也会产生近红外吸收。这是否意味着 FOM 的测定方法要进行全面修改? 这一问题首先要考虑

表 2 钛宝石激光晶体的光吸收谱及其指派

Table 2 Optical absorption spectra and their assignments of Ti:sapphire laser crystals

| Absorption range | Absorption wavelength | Assignment | Ref. |
|---------------------------|------------------------|--------------------------------|------|
| UV | 230 nm | $O^{2-}-Ti^{4+}$ | [54] |
| | 255 nm | $O^{2-}-Ti^{4+}$ | [43] |
| | 268 nm | $Ti^{3+}-F$ | [55] |
| | 268 nm | $Ti^{3+}-F_2$ | [56] |
| | 300 nm | $O^{2-}[3Ti^{4+}:V_{Al}^{3-}]$ | [43] |
| Visible and near infrared | 550 nm and 485 nm | Ti^{3+} | [43] |
| | 541 nm and 491 nm | Ti^{3+} | [57] |
| | 800-850 nm | $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ | [21] |
| | About 750 nm | $Ti^{3+}-Ti^{4+}$ | [43] |
| Far infrared | 264550 nm and 93458 nm | Ti^{3+} | [58] |

钛宝石是最佳的宽带可调谐激光晶体,室温发射 650~1300 nm 宽带荧光,而激发带在 400~600 nm 蓝绿光区。如引言所述,可见光 LD 泵浦钛宝石激光的输出功率和转换效率离实用仍有很大差距。近年来,蓝绿光波段 LD 日趋成熟,465 nm 和 530 nm 波段的 LD 都已有瓦级的商品^[59],期待通过钛宝石晶体本身性能的提高来改进 LD 泵浦效率。在成熟的 LD 泵浦激光晶体中,如 Nd:YVO₄、Yb:YAG,增加输出功率的常用方法是提高激活离子浓度(摩尔分数),而激发谱形状基本不变化。然而,在钛宝石晶体中则出现了不同的特点。Moulton 等^[20] 研究了一组不同 Ti 浓度的

Ti^{3+} 离子对的形成与 Ti 浓度的关系。Ti 离子在晶体中随机分布,只有当浓度增加,Ti 离子间的距离小于某一数值(~ 0.04 nm)时,Ti 离子相互吸引形成离子对。距离越近,结合能越高^[33]。因此,钛宝石晶体中 Ti 离子浓度存在一个阈值。在某一 Ti 浓度下,FOM 值是否可以不考虑 Ti^{3+} 离子对的影响? 这个问题很重要,有待进一步深入研究。

4 高 Ti 浓度钛宝石晶体的光吸收谱

Ti^{3+} 的核外电子分布为 $[Ar]3d^14s^0$, 只有一个 3d 电子,其电子跃迁是钛宝石晶体光吸收谱的主体; Ti^{4+} 的核外电子分布为 $[Ar]3d^04s^0$, 虽然没有 d 电子,但它是晶体中一些缺陷簇的组成部分,所以对光谱有一定影响^[53]。钛宝石光谱从深紫外延伸至远红外,表 2 列出了钛宝石晶体中各个光吸收谱及其指派。

Ti:Al₂O₃ 晶体的光吸收谱,掺 Ti 浓度(摩尔分数)为 0.0021%~0.2%,光谱范围为 190~2000 nm,包括 π 和 σ 偏振光的光吸收谱。随着掺 Ti 浓度的增加,晶体的光吸收谱出现了明显变化,如图 6 所示。从该吸收谱中扣除 Ti^{3+} 产生的光吸收带(490 nm 和 540 nm 双峰),以及位于紫外区的“E”带,得到的光吸收带被称作“残余吸收带”,如图 7 所示,光谱范围为 300~500 nm。随着 Ti 浓度的增加,峰值位置由 440 nm 逐渐移动到 400 nm。为了确定该吸收带的强度与掺 Ti 浓度的关系,以 α_{400}^{π} 和 α_{490}^{π} 分别表示 π 偏振光在 400 nm 和 490 nm 处的吸收系数,其中 α_{490}^{π} 表征 Ti^{3+} 浓度。

17 个不同 Ti 浓度样品数据的统计结果是： α_{400}^{π} 正比于 $(\alpha_{490}^{\pi})^2$ 。这说明，残余吸收带的强度与 Ti^{3+} 浓度成正比，且振子强度远大于 d 电子跃迁强度。由此推论，残余吸收带是由 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对产生

的。此外，紫外区的光吸收谱也有变化，出现了峰位在 268 nm 的高斯型小吸收带，称作“E”带。其强度也与 Ti^{3+} 浓度的平方成正比，同样由 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对产生。

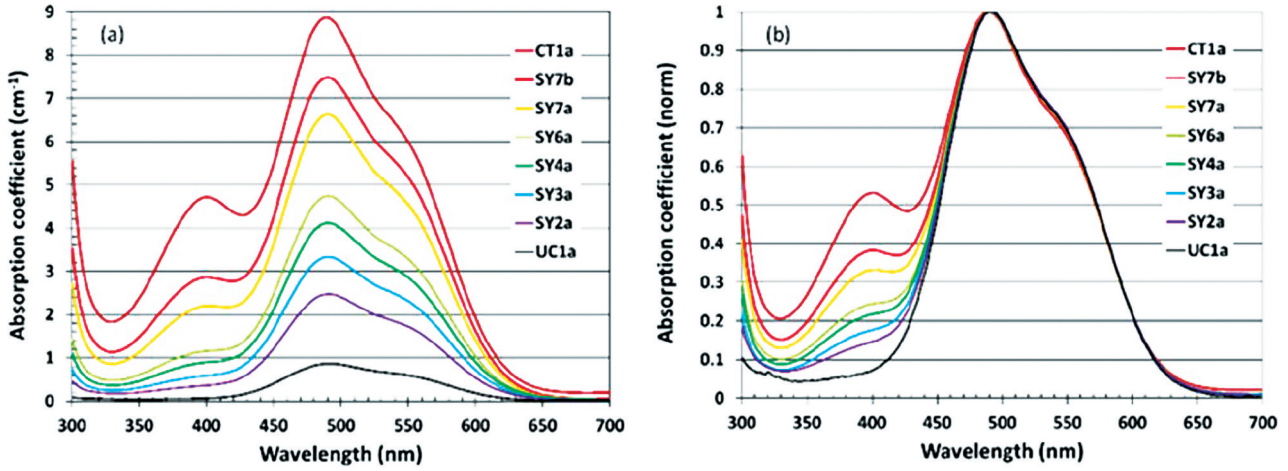


图 6 光吸收谱^[20]。(a)不同 Ti 浓度钛宝石晶体的 π 偏振光吸收谱；(b)归一化的光吸收谱(490 nm 光吸收系数为 1)
Fig. 6 Optical absorption spectra^[20]. (a) π -polarized optical absorption spectra of Ti:sapphire crystals with different Ti concentrations; (b) normalized optical absorption spectra (absorption coefficient at 490 nm is 1)

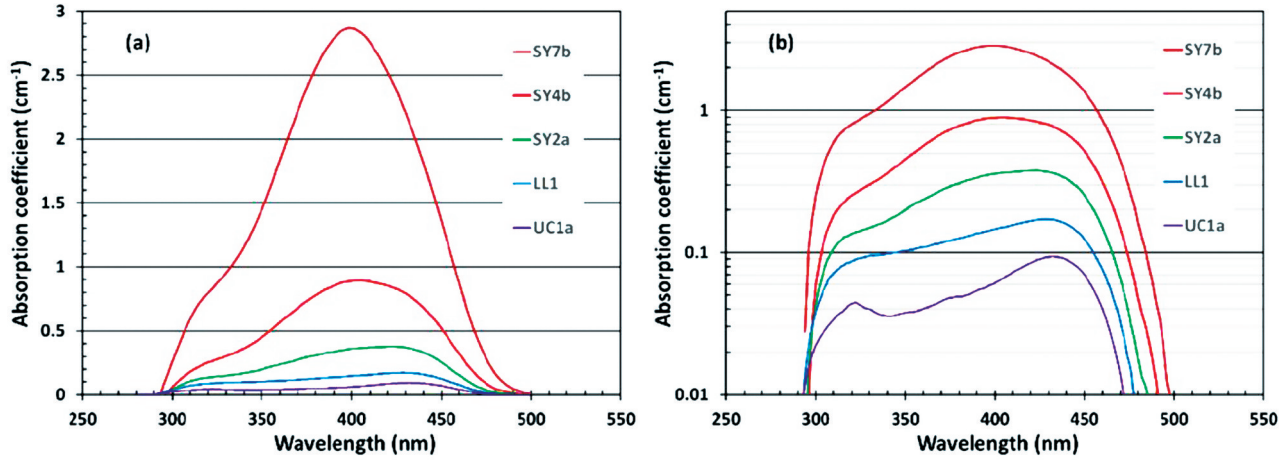


图 7 光吸收谱^[20]。(a)不同 Ti 浓度钛宝石晶体的 π 偏振光吸收谱(已扣除“E”带和 Ti^{3+} 带)；
(b)对数坐标下的光吸收谱

Fig. 7 Optical absorption spectra^[20]. (a) π -polarized optical absorption spectra of Ti:sapphire crystals with different Ti concentrations (“E” band and Ti^{3+} band have been subtracted); (b) optical absorption spectra in log coordinate

综上所述，Ti 浓度的增加使晶体中出现了 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对，其吸收光谱分别在紫外、可见和近红外波段，而吸收强度正比于 Ti^{3+} 离子浓度的平方^[20]。Moulton 等^[18]还分析了残余吸收带的出现对 LD 泵浦钛宝石晶体激光性能的影响：至少在室温下，该吸收带并不能把电子从基态激发至上能级。所以，用残余吸收带波长的光去激发晶体不会产生激光，这部分光的能量直接转化成热损耗。他建议 LD 泵浦 $Ti:Al_2O_3$ 晶体应采用 π 偏振光，且

490 nm 或更长波长光的效果更好。

钛宝石晶体光吸收谱的内涵十分丰富。在高 Ti 浓度晶体中出现 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对之前，光吸收谱已经有着一些引人注目的变化。研究者注意到，在还原退火处理的高 Ti 浓度钛宝石晶体中，390 nm 处会出现一个明显的小吸收带，且在 490 nm 吸收峰短波一侧有一个小的隆起^[60-65]。他们认为这是另一个独立的光学中心，该中心的光吸收谱也具有双峰结构(388 nm 和 460 nm)，处于

Ti³⁺ 吸收峰(490 nm 和 540 nm)的高能侧,如图 8 所示。该光学中心的光吸收谱具有与 Ti³⁺ 吸收峰相同的偏振性和退火效应。结合光谱特征和微结构分析,388 nm 和 460 nm 吸收带被认为是由晶体中的间隙钛离子 Ti_i³⁺ 产生的^[44]。

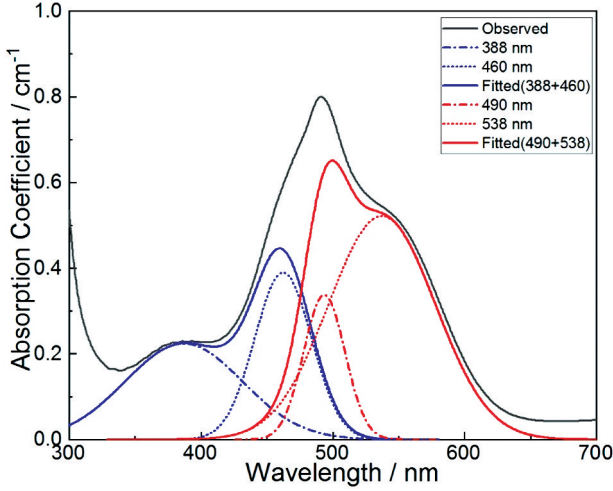


图 8 还原退火的高 Ti 浓度钛宝石晶体的光吸收谱及其谱分解结果,其中红色曲线为 Ti_{Al}³⁺ 光吸收谱,蓝色曲线为 Ti_i³⁺ 光吸收谱^[44]

Fig. 8 Optical absorption spectra and decomposed results of highly Ti-doped sapphire crystal after reduced-anneal. Red line: optical absorption spectra of Ti_{Al}³⁺; blue line: optical absorption spectra of Ti_i³⁺ ^[44]

α-Al₂O₃ 晶体属三方晶系。在平行于 c 轴方向,氧原子以共面或共角顶方式,构成了两个实心氧八面体和一个空心氧八面体相间排列的柱体。其中,空心氧八面体被认为能够容纳间隙离子^[34]。在 Ti:Al₂O₃ 晶体中,Ti³⁺ 取代 Al³⁺,虽然无需电荷补偿,但离子半径相差很大,取代离子和被取代离子的离子半径差值 Δγ 与被取代离子的离子半径 γ 的比

值约为 24%,紧密的晶格结构中会出现较大的畸变。因此,在较高 Ti 浓度情况下,Ti³⁺ 可能进入“本征空心氧八面体”,成为间隙 Ti 离子 Ti_i³⁺,它与 Ti_{Al}³⁺ 有相似的晶格环境。另一方面,材料计算结果也表明,虽然孤立的 Ti_i³⁺ 形成能极高,但当它和铝空位 V_{Al}³⁻ 结合成 {Ti_i³⁺:V_{Al}³⁻} 缺陷簇时,该缺陷簇就成为晶体中形成能较低的缺陷簇之一,其形成能与 {3Ti_{Al}⁴⁺:V_{Al}³⁻} 的形成能分别为 3.5 eV 和 3.4 eV^[23]。

同时,间隙 Ti 离子也是一种发光中心。当用 388 nm 光激发时,发射谱是峰值位置在 760 nm 左右的宽带荧光,但强度明显低于 490 nm 光激发的荧光,如图 9 所示。在较高 Ti 浓度的晶体中,Ti_i³⁺ 和 Ti_{Al}³⁺ 之间的距离较近,部分电子云重叠,这有利于电子在离子间的转移。图 10 为钛宝石晶体中 Ti_i³⁺ 和 Ti_{Al}³⁺ 的能级、发光过程和电子转移的示意图。当以 388 nm 光激发晶体时,电子从 Ti_i³⁺ 的基态激发至 ¹E_{1/2} 和 ¹E_{3/2}。由于 Ti_i³⁺ 的能级略高于

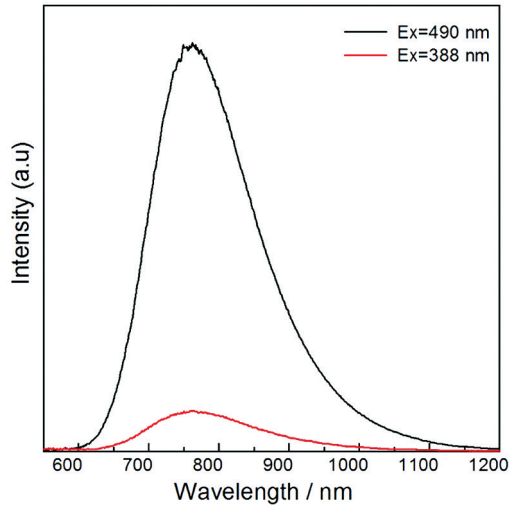


图 9 Ti:Al₂O₃ 晶体的发射光谱^[44]

Fig. 9 Emission spectra of Ti:Al₂O₃ ^[44]

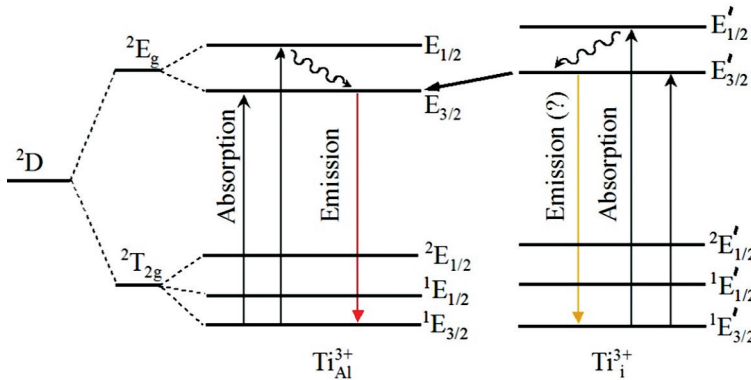


图 10 Ti:Al₂O₃ 晶体中 Ti_i³⁺ 和 Ti_{Al}³⁺ 的能级和发光过程示意图^[44]

Fig. 10 Schematic of energy levels of Ti_i³⁺ and Ti_{Al}³⁺ and luminescence process in Ti:Al₂O₃ crystal^[44]

Ti_{Al}^{3+} 的能级,且两者电子云重叠,被激发电子很快转移到 Ti_{Al}^{3+} 的 $E_{3/2}$ 能级,并跃迁至基态而发光。所以,以 388 nm 光激发和以 490 nm 光激发能得到相同波长的荧光。当然, Ti_i^{3+} 的浓度远低于 Ti_{Al}^{3+} , 荧光强度较弱^[44]。

上述两种对高 Ti 浓度钛宝石晶体光吸收谱的解读分别基于 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对^[20] 和间隙钛离子 Ti_i^{3+} ^[44]。它们分别发生在掺 Ti 浓度逐渐增加过程中的不同阶段。实际过程可能是这样:当 Ti 浓度持续增加时,晶体中将依次出现格位 Ti_{Al}^{3+} 、间隙 Ti_i^{3+} 和 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对。由于间隙 Ti 离子之间的距离较近,因此在 $Ti_{Al}^{3+}-Ti_{Al}^{3+}$ 出现之前,可能首先形成 $Ti_i^{3+}-Ti_i^{3+}$ 或 $Ti_i^{3+}-Ti_{Al}^{3+}$ 离子对。这种出现顺序可以更好地解释 Moulton 等观察到的“残余吸收带”不是一个单一的高斯峰型吸收带,而是一个由多个高斯峰型吸收带组成的宽吸收带(图 7)。

正如上文所述,独特的晶体结构使 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体中出现了各种类型的离子对和缺陷簇,在高 Ti 浓度的钛宝石晶体中出现 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对并非孤立现象。例如,红宝石($Cr^{3+}:Al_2O_3$)作为第一个固体激光材料,掺杂浓度的提高会使其出现光学性质的变化。在轻度掺杂的 $Cr^{3+}:Al_2O_3$ 晶体中(原子数分数 $< 0.1\%$),两个最强的光吸收带分别为 413 nm 和 556 nm^[66];而在重掺杂的晶体中,在 413 nm 吸收带的低能侧出现了一个小的光吸收带(~ 340 nm)^[67]。另外,发光性质也有改变:在 Cr 浓度(原子数分数)为 2.1% 的晶体的荧光光谱中,除原有的荧光峰 R_1 (693.5 nm)和 R_2 线(629 nm)之外,又出现了新的发光峰,即 N_1 线(704.1 nm)和 N_2 线(700.9 nm),且 N 线的发光强度与 Cr^{3+} 浓度的平方成正比^[68]。当掺杂浓度增加时,过渡金属离子相互接近,因交换耦合作用而形成离子对(pair)或三聚体(trimers)^[69-70]。对于高 Ti 浓度钛宝石晶体中的 $Ti^{3+}-Ti^{3+}$ 离子对和可能存在的间隙 Ti 离子的发光行为,及其对主体发光中心(Ti_{Al}^{3+})的影响,都有待更进一步的研究。

5 结束语

作为当前最佳的宽带可调谐激光晶体,尽管钛宝石激光晶体在助力世界最强脉冲激光放大输出方面取得了巨大的成功,然而它还不能以 LD 直接泵浦的形式制成紧凑型的高效率超快超强激光器。这大大制约了它在国防、工业和科研中的应用。过去十多年的研究大多集中在提高蓝绿光 LD 性能和改

变泵浦方式,但进展有限。高 Ti 浓度钛宝石激光晶体光吸收谱及其缺陷结构研究方面的进展,将使人们把注意力重新放到钛宝石晶体。能否通过材料的微结构调控,为提高 LD 直接泵浦钛宝石晶体的激光效率提供新的解决途径? 这是值得期待的。

致谢 本文得到杭寅研究员(中国科学院上海光学精密机械研究所)和苏良碧研究员(中国科学院上海硅酸盐研究所)的宝贵帮助,谨致感谢!

参 考 文 献

- [1] Moulton P. Ti-doped sapphire: tunable solid-state laser[J]. Optics News, 1982, 8(6): 9.
- [2] Zhang B H, Xu J, Yang Q H, et al. New progress of ultrafast and ultraintense lasers based on Ti:sapphire[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(4): 040003.
张宝辉, 徐军, 杨秋红, 等. 基于钛宝石的超快超强激光新进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(4): 040003.
- [3] Xu J, Su L B, Xu X D, et al. Recent developments and research frontier of laser crystals[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(5): 1025-1030.
徐军, 苏良碧, 徐晓东, 等. 激光晶体的现状及发展趋势[J]. 无机材料学报, 2006, 21(5): 1025-1030.
- [4] Chen Y S, Che H S. Development status of femtosecond laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2003, 40(8): 1-5.
陈云生, 车会生. 飞秒激光器的发展现状[J]. 激光与光电子学进展, 2003, 40(8): 1-5.
- [5] Cao H, Gan Z B, Liang X Y, et al. Optical property measurements of 235 mm large-scale Ti:sapphire crystal [J]. Chinese Optics Letters, 2018, 16(7): 071401.
- [6] Hang Y, Xu M, Zhang L H, et al. Domestic large sized Ti:sapphire crystal assists the world's strongest pulsed laser amplification output [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(5): 809-811.
杭寅, 徐民, 张连翰, 等. 国产大尺寸钛宝石晶体助力世界最强脉冲激光放大输出[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(5): 809-811.
- [7] Li W Q, Gan Z B, Yu L H, et al. 339 J high-energy Ti:sapphire chirped-pulse amplifier for 10 PW laser facility [J]. Optics Letters, 2018, 43(22): 5681-5684.
- [8] Liu J, Zeng Z N, Liang X Y, et al. Development trend of ultrafast and ultraintense lasers and their

- scientific application [J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(3):042-048.
- 刘军, 曾志南, 梁晓燕, 等. 超快超强激光及其科学应用发展趋势研究 [J]. 中国工程科学, 2020, 22(3): 042-048.
- [9] Roth P W, MacLean A J, Burns D, et al. Directly diode-laser-pumped Ti:sapphire laser [J]. Optics Letters, 2009, 34(21): 3334-3336.
- [10] Durfee C G, Storz T, Garlick J, et al. Direct diode-pumped Kerr-lens mode-locked Ti:sapphire laser [J]. Optics Express, 2012, 20(13): 13677-13683.
- [11] Gürel K, Wittwer V J, Hoffmann M, et al. Green-diode-pumped femtosecond Ti:Sapphire laser with up to 450 mW average power [J]. Optics Express, 2015, 23(23): 30043-30048.
- [12] Rohrbacher A, Olarte O E, Villamaina V, et al. Multiphoton imaging with blue-diode-pumped SESAM-modelocked Ti:sapphire oscillator generating 5 nJ 82 fs pulses [J]. Optics Express, 2017, 25(9): 10677.
- [13] Coyle J C E, Kemp A J, Hopkins J M, et al. Ultrafast diode-pumped Ti:sapphire laser with broad tunability [J]. Optics Express, 2018, 26(6): 6826-6832.
- [14] Wang X L, Hu X H, Xu P, et al. Ti:sapphire femtosecond pulses pumped directly by green diode lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(7): 0701002.
- 王向林, 胡晓鸿, 徐鹏, 等. 绿光半导体激光器直接抽运的钛宝石飞秒脉冲 [J]. 中国激光, 2017, 44(7): 0701002.
- [15] Huang L, Chen Y, Cao T, et al. Semiconductor laser-pumped Kerr lens mode-locked titanium sapphire laser: CN107565360A [P]. 2018-01-09.
- 黄乐, 陈瑜, 曹涛, 等. 一种半导体激光器泵浦的克尔透镜锁模钛宝石激光器: CN107565360A [P]. 2018-01-09.
- [16] Xue Y H, Wang Q Y, Chai L, et al. A novel LD pumped Yb:GSO laser operating at 1090 nm with low threshold [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(1): 456-459.
- 薛迎红, 王清月, 柴路, 等. LD 抽运 Yb:GSO 实现 1090 nm 低阈值激光运转 [J]. 物理学报, 2006, 55(1): 456-459.
- [17] Lucca A, Jacquemet M, Druon F, et al. High-power tunable diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ laser [J]. Optics Letters, 2004, 29(16): 1879-1881.
- [18] Moulton P F, Cederberg J G, Stevens K T, et al. Optimized InGaN-diode pumping of Ti:sapphire crystals [J]. Optical Materials Express, 2019, 9(5): 2131-2146.
- [19] Gan F X, Deng P Z. Laser materials [M]. Shanghai: Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1996: 224.
- 干福熹, 邓佩珍. 激光材料 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 224.
- [20] Moulton P F, Cederberg J G, Stevens K T, et al. Characterization of absorption bands in Ti:sapphire crystals [J]. Optical Materials Express, 2019, 9(5): 2216-2251.
- [21] Aggarwal R L, Sanchez A, Stuppi M M, et al. Residual infrared absorption in as-grown and annealed crystals of Ti:Al₂O₃ [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1988, 24(6):1003-1008.
- [22] Agullo-Lopez F, Catlow C R A, Townsend P D. Point defects in materials [M]. New York: Academic Press, 1988.
- [23] Matsunaga K, Nakamura A, Yamamoto T, et al. First-principles study of defect energetics in titanium-doped alumina [J]. Physical Review B, 2003, 68(21): 214102.
- [24] Dienes G J, Welch D O, Fischer C R, et al. Shell-model calculation of some point-defect properties in α -Al₂O₃ [J]. Physical Review B, 1975, 11(8): 3060-3070.
- [25] Oishi Y, Kingery W D. Self-diffusion of oxygen in single crystal and polycrystalline aluminum oxide [J]. Journal of Chemical Physics, 1960, 33(2): 480-486.
- [26] Catlow C R A, James R, Mackrodt W C, et al. Defect energetics in α -Al₂O₃ and rutile TiO₂ [J]. Physical Review B, 1982, 25(2): 1006-1026.
- [27] Lagerlöf K P D, Grimes R W. The defect chemistry of sapphire (α -Al₂O₃) [J]. Acta Materialia, 1998, 46(16): 5689-5700.
- [28] Price D B, Chinn R E, McNerney K R, et al. Fracture toughness and strength of 96% alumina [J]. American Ceramic Society Bulletin, 1997, 76(5): 509244.
- [29] Xue L A, Chen I W. Superplastic alumina at temperatures below 1300 °C using charge-compensating dopants [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(1):233-238.
- [30] Koripella C R, Kröger F A. Electrical conductivity of Al₂O₃:Fe + Y [J]. Journal of American Ceramic Society, 1986, 69(12): 888-896.
- [31] Evans B D. Optical transmission in undoped

- crystalline α -Al₂O₃ grown by several techniques [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(7):3995-3997.
- [32] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T, et al. First-principles calculations of intrinsic defects in Al₂O₃ [J]. Physical Review B, 2003, 68(8):085110.
- [33] Matsunaga K, Mizoguchi T, Nakamura A, et al. Formation of titanium-solute clusters in alumina: a first-principles study [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(23): 4795-4797.
- [34] Brik M G. Ab-initio studies of the electronic and optical properties of Al₂O₃ : Ti³⁺ laser crystals [J]. Physica B: Condensed Matter, 2018, 532: 178-183.
- [35] Bramley R, McCool M B. EPR of Fe³⁺ pairs in α -Al₂O₃ [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976, 9(9): 1793-1808.
- [36] Mattson S M, Rossman G R. Identifying characteristics of charge transfer transitions in minerals [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 1987, 14(1): 94-99.
- [37] Townsend M G. Visible charge transfer band in blue sapphire [J]. Solid State Communications, 1968, 6(2): 81-83.
- [38] Han X Z, Feng X Q, Kang Y, et al. Intervalence charge transfer transition of Co²⁺-Ti⁴⁺ ion pair in α -Al₂O₃ : Co, Ti crystal [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 1058-1063.
- [39] Mohapatra S K, Kröger F A. Defect structure of α -Al₂O₃ doped with titanium [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1977, 60(9/10): 381-387.
- [40] Fritsch E, Rossman G R. An update on color in gems. Part 2: colors involving multiple atoms and color centers [J]. Gems & Gemology, 1988, 24(2): 3-15.
- [41] Fritsch E, Rossman G R. Blue color in sapphire caused by Fe²⁺/Fe³⁺ intervalence charge transfer [J]. Gems & Gemology, 1993, 29(3):151.
- [42] Wu C J. Figure of merit for Al₂O₃ : Ti laser crystal [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1992, 21(1): 31-36. 邬承就. 掺钛宝石激光晶体的品质因素 [J]. 人工晶体学报, 1992, 21(1): 31-36.
- [43] Yamaga M, Yosida T, Hara S, et al. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in Al₂O₃ [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(2):1111-1117.
- [44] Han X Z, Feng X Q, Li W F, et al. One kind of new Ti³⁺ luminous center in Ti : Al₂O₃ crystals [J]. Optical Materials, 2020, 105: 109881.
- [45] Moon A R, Phillips M R. Defect clustering and color in Fe, Ti : α -Al₂O₃ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(2): 356-367.
- [46] Bristow J K, Tiana D, Parker S C, et al. Defect chemistry of Ti and Fe impurities and aggregates in Al₂O₃ [J]. Journal of Materials Chemistry, 2014, 2(17): 6198-6208.
- [47] Xu J. Laser materials science and technology frontier [M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2007: 289-290. 徐军. 激光材料科学与技术前沿 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2007: 289-290.
- [48] Lu Y, Lin L B, Lu T C, et al. The study of the effect of powder production technique on the Ti ion valance in the crystal growth of Al₂O₃:Ti [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 1997, 34(5): 608-612. 卢勇, 林理彬, 卢铁城, 等. 粉料制备对钛宝石晶体生长价态确定性的研究 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 1997, 34(5): 608-612.
- [49] Kokta M R. Crystal growth and characterization of oxides host crystals for tunable lasers [J]. Proceedings of SPIE, 1987, 0681: 50-57.
- [50] Cao Y H, Yang L, Liu F Y. A review of Al₂O₃ : Ti³⁺ growth and its characteristics [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1992, 21(1):95-101. 曹余惠, 杨琳. Al₂O₃ : Ti³⁺ 生长技术及其特性评述 [J]. 人工晶体学报, 1992, 21(1): 95-101.
- [51] Fahey R E, Strauss A J, Sanchez A, et al. Growth of laser-quality Ti : Al₂O₃ crystals by a seeded gradient-freeze technique [M] // Budgor A B, Esterowitz L, DeShazer L G. Tunable solid state lasers II. Springer series in optical sciences. Berlin: Springer, 1986, 52: 82-88.
- [52] Hu K Y, Xu J, Wang C Y, et al. Study on properties of Ti : sapphire crystals doped carbon grown by the kyropoulos technique (KY) [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(12): 1321-1324. 胡克艳, 徐军, 汪传勇, 等. 泡生法生长掺碳钛宝石激光晶体的研究 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(12): 1321-1324.
- [53] Kravchenko L Y, Fil D V. Defect complexes in Ti-doped sapphire: a first principles study [J]. Journal of Applied Physics, 2018, 123(2): 023104.
- [54] Evans B D. Ubiquitous blue luminescence from undoped synthetic sapphires [J]. Journal of Luminescence, 1994, 60/61: 620-626.
- [55] Kryvonosov I V, Lytvynov L A. Properties of Ti-

- sapphire as laser material [J]. Crystallography Reports, 2012, 57(7): 967-973.
- [56] Nizhankovskii S V, Sidel'nikova N S, Baranov V V. Optical absorption and color centers in large Ti:sapphire crystals grown by horizontally directed crystallization under reducing conditions[J]. Physics of the Solid State, 2015, 57(4): 781-786.
- [57] Weakliem H A, McClure D S. Symmetry of transition metal impurity sites in crystals as inferred from optical spectra[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(1): 347-354.
- [58] Nelson E D, Wong J Y, Schawlow A L. Far infrared spectra of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^{3+}$ [J]. Physical Review, 1967, 156(2): 298-308.
- [59] Murayama M, Nakayama Y, Yamazaki K, et al. Watt-class green (530 nm) and blue (465 nm) laser diodes [J]. Physica Status Solidi A, 2018, 215(10): 1700513.
- [60] Lupei A, Lupei V, Ionescu C, et al. Spectroscopy of $\text{Ti}^{3+}:\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Optics Communications, 1986, 59(1): 36-38.
- [61] Nehari A, Brenier A, Panzer G, et al. Ti-doped sapphire (Al_2O_3) single crystals grown by the kyropoulos technique and optical characterizations [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(2): 445-448.
- [62] Ning K J, Liu Y C, Ma J, et al. Growth and characterization of large-scale Ti:sapphire crystal using heat exchange method for ultra-fast ultra-high-power lasers [J]. CrystEngComm, 2015, 17(14): 2801-2805.
- [63] Fahey R E, Strauss A J, Sanchez A. Growth of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals by a gradient-freeze technique [C]// Advanced Solid State Lasers, June 4, 1986, Zigzag, Oregon, United States. Washington, D.C.: OSA, 1986: ThA3.
- [64] Xu M, Si J L, Zhang X C, et al. Study on growth of large-sized $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ crystals by the temperature gradient technique[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(1): 7-12.
徐民, 司继良, 张小翠, 等. 温度梯度法生长大尺寸钛宝石晶体研究 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43(1): 7-12.
- [65] Alombert-Goget G, Li H, Guyot Y, et al. Luminescence and coloration of undoped and Ti-doped sapphire crystals grown by Czochralski technique[J]. Journal of Luminescence, 2016, 169: 516-519.
- [66] Tanabe Y, Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1954, 9(5): 766-779.
- [67] Linz A, Newnham R E. Ultraviolet absorption spectra in ruby[J]. Physical Review, 1961, 123(2): 500-501.
- [68] Schawlow A L, Wood D L, Clogston A M. Electronic spectra of exchange-coupled ion pairs in crystals[J]. Physical Review Letters, 1959, 3(6): 271-273.
- [69] Powell R C, Dibartolo B. Optical properties of heavily doped ruby [J]. Physica Status Solidi A, 1972, 10(2): 315-357.
- [70] Imbusch G F, Kopelman R. Optical spectroscopy of electronic centers in solids[M]// Yen W M, Selzer P M. Laser spectroscopy of solids. Topics in Applied Physics. Berlin: Springer, 1981, 49: 1-37.