

Ti:MgAl₂O₄ 激光晶体的提拉法生长及性能表征*孙贵花[†] 张庆礼 罗建乔 孙敦陆 谷长江 郑丽丽 韩松 李为民

(中国科学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)

(2019年7月28日收到; 2019年9月27日收到修改稿)

通过构建合适的温度梯度, 优化转速、生长速度等工艺条件, 采用提拉法晶体生长技术, 首次成功地生长出了 Ti 离子掺杂的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体, 晶体尺寸为 $\varnothing 30 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$, X 射线摇摆曲线表明该晶体的结晶质量良好. 对晶体的拉曼振动峰进行了指认. 测量了 Ti:MgAl₂O₄ 晶体退火前后的透过和荧光发射光谱, 结合电子自旋共振 (ESR) 谱图分析了晶体中 Ti 离子的价态. 室温下 Ti:MgAl₂O₄ 晶体在 480 nm 附近有个宽带发射峰, 其荧光寿命为 14 μs , 是 Ti:Al₂O₃、Ti:BeAl₂O₄ 晶体的 4—5 倍, 长的荧光寿命有利于储能; 发射截面为 $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 较大的发射截面利于实现激光输出. 因此, Ti:MgAl₂O₄ 晶体是潜在的能够实现宽带可调谐蓝光激光输出的晶体材料.

关键词: 提拉法, 晶体生长, Ti:MgAl₂O₄ 晶体, 蓝光发射**PACS:** 42.70.-a, 81.10.-h, 78.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.69.20191150

1 引言

当前微细加工、激光医疗、激光化学、激光印刷、军事应用、水下通信和轴同位素分离等领域迫切要求固体激光器向短波长发展. 在众多晶体中, Ti 掺杂的晶体中如 Ti:Al₂O₃^[1]、Ti:LaMgAl₁₁O₁₉^[2]、Ti:BeAl₂O₄^[3]、Ti:YAlO₃^[4] 等有蓝光波段的荧光发射, 但其吸收波段覆盖了蓝光波段, 如 Ti:Al₂O₃ 晶体虽然出现了有中心波长为 420 nm 的荧光发射, 荧光范围为 340—480 nm, 但是其在 400—600 nm 处有宽峰吸收, 峰值在 490 nm 处, 并且其荧光寿命很短. MgAl₂O₄ 是一种典型的尖晶石结构, 属于立方晶系, 面心立方点阵, 空间群属于 Fd3 m, 晶格常数为 0.8085 nm, 具有良好的导热特性, 室温下热导率为 25 W/(m·K). 在一个 MgAl₂O₄ 晶胞中, 32 个 O²⁻ 作立方密堆时形成 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙, 8 个 Mg²⁺ 填充 1/8 四面体空

隙, 16 个 Al³⁺ 填充 1/2 八面体空隙, 结构中存在较多空位; 如果 16 个 Al³⁺ 中有 8 个 Al³⁺ 占据 8 个四面体空隙, 另 8 个 Al³⁺ 与 8 个 Mg²⁺ 占据 16 个八面体空隙, 形成的结构称反尖晶石结构. 高温处理会引起 Mg²⁺ 和 Al³⁺ 的位置互换. 最近一些报道认为 Ti:MgAl₂O₄ 晶体有可能成为蓝光激光并且是宽带可调谐的激光材料, 但这些报道结果也不完全一致, 其光谱特性依赖于其生长的环境和条件, 如 Bausa 等^[5] 研究表明 Ti:MgAl₂O₄ 晶体有两个吸收带 395—520 nm 和 520—1200 nm, Sato 等^[6] 和 Jouini 等^[7] 研究结果则在 250—900 nm 没有发现明显的吸收带.

另一方面, 由于 MgAl₂O₄ 晶体的熔点高达 2130 °C, 并且高温条件下熔体表面的 MgO 和 Al₂O₃ 存在非比例挥发, 严重影响晶体质量, 因此一直以来 MgAl₂O₄ 及其掺杂晶体的生长方法主要有火焰法^[5,8]、浮区法^[6,9]、微下拉法^[7,10,11] 或熔盐法^[12], 但是这些方法生长的晶体内部往往有包裹

* 国家自然科学基金 (批准号: 51502292) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: ghsun2011@163.com

体、内部核芯等缺陷,或者晶体外形为长条状、直径小,难以满足实用化的需要.提拉法可以通过温场的调节及其晶体旋转的搅拌效应的充分运用,获得合适的自然对流和强迫对流,从而可以进行有效的杂质输运,这是目前所报道的其他晶体生长方法所不具备的优点.另外,由于提拉法生长时坩埚不与晶体接触,从而可以减少寄生成核和生长应力,有利于提高晶体质量.

为了获得优质的大尺寸 Ti:MgAl₂O₄ 晶体,并进一步探索其在蓝光激光方面应用的可能性,通过构建合适的温场,优化生长工艺,首次生长出了优质大尺寸 Ti:MgAl₂O₄ 晶体.在此基础上对晶体的结构、结晶质量、拉曼光谱、透过和吸收光谱、荧光发射及寿命进行了测试分析.

2 实验

2.1 晶体生长

生长 Ti:MgAl₂O₄ 晶体原料的熔点接近铌坩埚的安全使用温度 2200 °C,一旦温场条件不合适极易导致铌坩埚熔化损坏,为此必须构建出温度梯度非常小的温场条件,但对于掺杂晶体生长来说,如果温场梯度过小,熔体对流不顺畅,极易导致晶体生长过程中的组分过冷,出现气泡、云层等缺陷.由于保温材料导热系数与其加工的密度密切相关,并且关系到其在高温下的抗变形和抗硬化能力,因此,在温场搭建过程中需要综合考虑材质、密度、形状等因素.采用积木式模块化的搭建方式,并通过不同密度、不同材质保温材料的组合、构建出了既能保证坩埚安全,又有一定的熔体自然对流的温度条件.

生长原料选择高纯的 TiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 粉末,压制成块后进行固相烧结,然后将块料放入铌



图 1 尺寸为 $\phi 30$ mm \times 70 mm 的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体

Fig. 1. As-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal with the size of $\phi 30$ mm \times 70 mm.

金坩埚中,所用籽晶为 $\langle 100 \rangle$ 方向的 MgAl₂O₄ 晶体,生长气氛为 90% N₂ 和 10% H₂,待锅内原料完全熔化后,以 12 r/min 的转速和 1.5 mm/h 的拉速进行晶体生长,首次成功生长出了等径部分为 $\phi 30$ mm \times 70 mm 的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体,如图 1 所示,晶体无散射、气泡和开裂等缺陷,为下一步激光实验奠定了材料基础.

2.2 测试

粉末衍射测试在荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert PROX 射线衍射仪进行,测试角度范围为 10°—70°.沿垂直于晶体生长方向 $\langle 100 \rangle$ 切割并研磨出一定厚度的盘片,将其中 2 片分别置于 1200 °C 的空气气氛和氢气气氛下退火,恒温时间为 24 h.单晶摇摆曲线所用设备为 X'pert Pro MPD 衍射仪,拉曼光谱测试采用法国 JY 公司生产的 LabRamHR 拉曼光谱仪.在室温条件下,使用 PE Lambda 950 分光光度计测量其在 250—1200 nm 波长范围的透射光谱;在 FLSP 920 荧光光谱仪上进行了荧光光谱、发射光谱和荧光寿命的测量.采用 JES-FA 200 型电子自旋共振谱仪测试了退火前后样品的电子自旋共振谱,测试温度为 130 K.

3 实验结果与讨论

3.1 结构表征

图 2 是 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的粉末衍射图,与 MgAl₂O₄ 晶体的标准谱图 (JCPDS, No. 77-0435) 一致.图 3 是 Ti:MgAl₂O₄ 晶体 (100) 面的摇摆曲线,其半峰宽 (full width at half maximum intensity, FWHM) 只有 0.012°,说明该晶体的结晶质量良好.

群理论计算认为 MgAl₂O₄ 晶体具有以下声子振动模式:

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3F_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u} + 2F_{2u}, \quad (1)$$

式中 A_{1g} 、 E_g 、 F_{2g} 为拉曼振动模式.图 4 为以 532 nm 激光作为激发光源得到的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的拉曼光谱,可以看到有四个振动峰,分别位于 312, 410, 675 cm⁻¹ 和 771 cm⁻¹, 振动模式分别对应于 F_{2g} (1)、 E_g 、 F_{2g} (2) 和 A_{1g} .表 1 是文献报道

的不同形态、不同掺杂离子的 MgAl_2O_4 的拉曼振动峰, 可以看出本文所述结果与文献 [14] 中 MgAl_2O_4 晶体拉曼振动峰的位置最为接近.

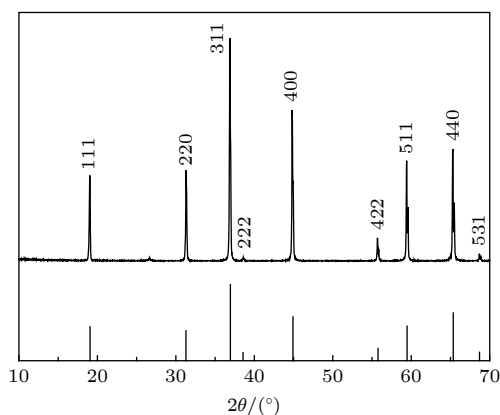


图 2 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的粉末衍射图和 MgAl₂O₄ 晶体的标准谱图 (JCPDS, no. 77-0435)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the as-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal and MgAl₂O₄ standard patterns (JCPDS, no. 77-0435).

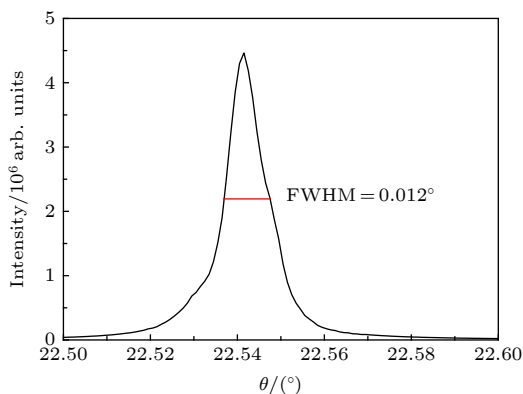


图 3 Ti:MgAl₂O₄ 晶体 (100) 面的摇摆曲线

Fig. 3. X-ray rocking curve of (100) plane of the as-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal.

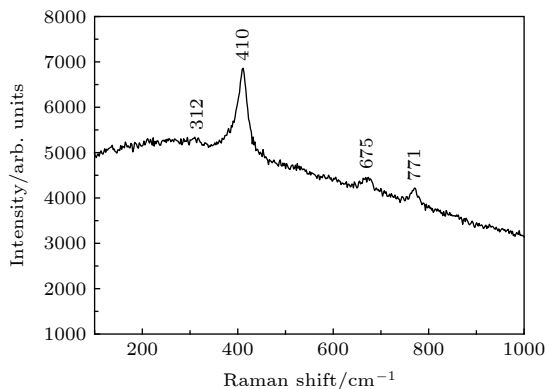


图 4 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的拉曼谱图

Fig. 4. Raman spectra of the as-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal.

表 1 几种不同的 MgAl_2O_4 的拉曼振动峰

Table 1. Raman vibration peaks of several different MgAl₂O₄.

不同的MgAl ₂ O ₄	振动模式/cm ⁻¹			
	F _{2g} (1)	E _g	F _{2g} (2)	A _{1g}
Natural Cr:MgAl ₂ O ₄ crystal ^[13]	312	407	667	769
MgAl ₂ O ₄ crystal ^[14]	311	410	671	772
MgAl ₂ O ₄ ceramic ^[15]	312	407	666	767
Natural Cr, V:MgAl ₂ O ₄ crystal ^[16]	305	405	663	770
Non-stoichiometric MgAl ₂ O ₄ powder ^[17]	306	406	670	766
MgAl ₂ O ₄ polycrystalline ^[18]	311	407	667	767

3.2 光谱和发光性能

图 5 为室温下退火前后 Ti:MgAl₂O₄ 晶体在 250—1200 nm 范围内的透过光谱. 图 6 是以 271 nm 的氙灯作为激发光, 采用相同的狭缝宽度, 在加 340 nm 滤波片的条件下, 测量了退火前后 Ti:MgAl₂O₄ 晶体在 340—900 nm 范围内的荧光发射光谱.

对于我们生长的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体来说, 其生长时的气氛为弱还原性, 掺杂浓度为 0.05 at%, 退火前 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的吸收截止边的范围为 250—318 nm, 有两个吸收带分别位于 395—495 nm 和 550—1100 nm; 在 271 nm 波长的激发下, 在 340—650 nm 范围内都有一个强的宽带发射带, 中心波长位于 480 nm. Bausa 等 [5] 采用火焰法制备的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体也有两个吸收带, 位于 395—520 nm 和 520—1100 nm, 他们认为前者是

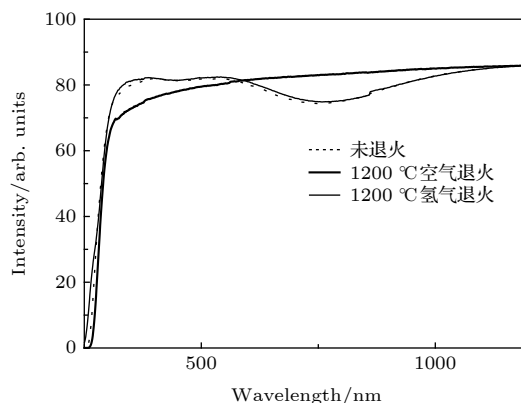


图 5 退火前后 Ti:MgAl₂O₄ 晶体在 250—1200 nm 范围内的透过光谱

Fig. 5. Transmittance spectra of the as-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal before and after annealing in the range of 250—1200 nm.

由 Ti^{3+} 的 $T_{2g} \rightarrow E_g$ 的跃迁引起的; 后者在 $Ti:Al_2O_3$ ^[1] 和 $Ti:LaMgAl_{11}O_{19}$ ^[2] 晶体中都有此吸收带出现, 与 $Fe^{2+}-Ti^{4+}$ 有关, 还原气氛退火后这两种晶体在此处的吸收带的强度会明显减弱甚至消失; 而 Bausa 等^[5] 研究表明其所生长的 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体在还原气氛退火后中晶体中的 Ti^{4+} 没有转变为 Ti^{3+} . 我们生长的晶体在氢气退火前后的透过光谱和荧光发射光谱的外形基本一致, 但氢气退火后的发射光谱强度明显降低, 说明其荧光发射的有效成分减弱了. 当 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体在 1200 °C 空气气氛下退火后, 在 250—1200 nm 范围内未见到明显的吸收峰; 但在 340—650 nm 范围内仍有一个强的荧光发射带, 并且光谱的强度变化不大; 此外在 725 nm 附近还出现了一个弱的荧光发射峰, 这与晶体样品在此处吸收带的消失相对应. Sato 等^[6] 和 Jouini 等^[7] 采用微下拉法在氧化气氛下生长的 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体也具有与此类似的光谱特征.

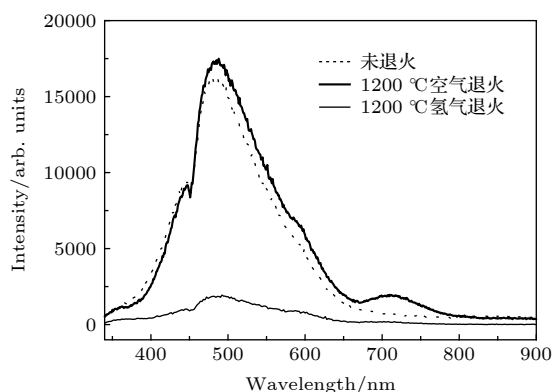


图 6 退火前后 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体在 271 nm 波长激发下的室温荧光发射光谱

Fig. 6. Emission spectra of the as-grown $Ti:MgAl_2O_4$ crystal before and after annealing excited by 271 nm at room temperature.

从退火前后的透过光谱和荧光发射光谱的变化可以看出, $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体中 Ti 离子具有明显的变价特征. 为了进一步表征所生长的 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体中 Ti 离子的价态, 对退火前后的晶体样品进行了电子自旋共振 (electron spin resonance, ESR) 谱的测定. ESR 是处于恒定磁场中的电子自旋磁矩在射频电磁场作用下发生的一种磁能级间的共振跃迁现象, 其研究对象是具有未偶电子的物质, 测试结果如图 7 所示. 可以看出, 退火前和氢气气氛退火后的 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体的谱

图中都有 Ti^{3+} 离子的 ESR 信号^[11, 19-21]; 结合透过光谱的特征可以确定退火前的 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体中含有 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 离子, 氢气气氛退火后仍然有 Ti^{4+} 离子存在; 后者的 ESR 信号强度更大则可能与所用测试样品较大或部分 Ti^{4+} 可能已被还原成 Ti^{3+} 有关. 空气气氛退火后的 ESR 谱图没有明显的 Ti^{3+} 离子信号, 可以认为空气退火后晶体中的 Ti^{3+} 全部被氧化为 Ti^{4+} . 空气退火后的晶体没有明显的吸收带, 而退火前和氢气退火后的样品中都有两个吸收带, 由此可见这两个吸收带都与 Ti^{3+} 有关. 此外, 由于退火前后的晶体都有很强的宽带蓝光荧光, 因此可以推断该荧光的产生是来自晶体中 Ti^{4+} 的贡献.

以 480 nm 作为监测波长, 测量了退火前 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体在 250—340 nm 范围内的激发光谱, 如图 8 所示. 可以看到 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体的激发波长范围为 250—320 nm, 中心激发波长为

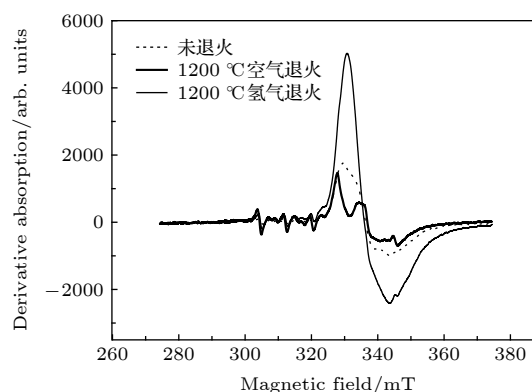


图 7 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体在 130 K 时的 ESR 谱

Fig. 7. ESR spectrum of the as-grown $Ti:MgAl_2O_4$ crystal before and after annealing at 130 K.

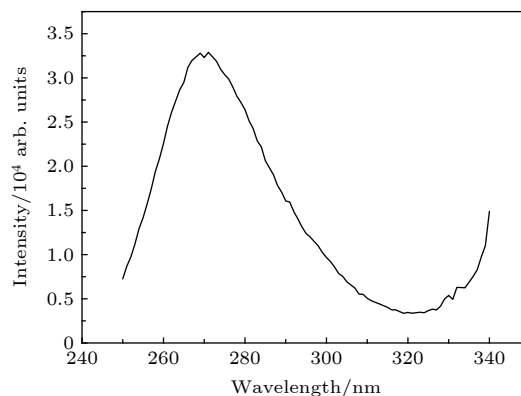


图 8 退火前后 $Ti:MgAl_2O_4$ 晶体 480 nm 发射的激发光谱

Fig. 8. Excitation spectra of the as-grown $Ti:MgAl_2O_4$ crystal before and after annealing with 480 nm as monitoring.

271 nm. 图 9 是退火前 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的荧光衰减曲线, 拟合得到的荧光寿命为 14 μs, 寿命是 Ti:Al₂O₃、Ti:BeAl₂O₄ 晶体的 4—5 倍, 大的荧光寿命有利于储能. Bausa 等 [5] 研究表明其制备的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体在 77 K 时的荧光寿命为 25 μs, 随着温度的升高, 寿命逐渐缩短, 在 300 K 时荧光寿命小于 10 μs; Sato 等 [6] 制备的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的荧光寿命为 6.6 μs; 荧光寿命的差别可能来自于不同的晶体生长条件. 利用 Füchtbauer-Ladenburg(F-L) 公式:

$$\sigma_{\text{em}} = \frac{\beta \lambda^5 I(\lambda)}{8\pi n^2 c \tau_{\text{rad}} \int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

式中 c 为光速, τ 为拟合得到荧光寿命, β 为荧光分支比, n 为折射率, 计算了 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的发射截面, 其发射截面具有较大值, 为 $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, 较大的发射截面利于实现激光输出.

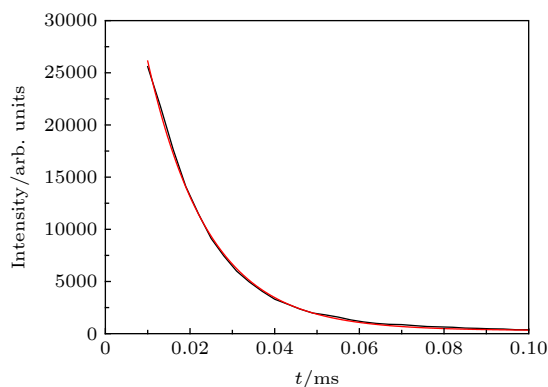


图 9 室温下 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的荧光衰减曲线

Fig. 9. Emission decay curve of the as-grown Ti:MgAl₂O₄ crystal at room temperature.

4 结 论

针对 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的熔点高达 2130 °C 的特点, 设计并构建出了既能保证坩埚安全, 又有一定的熔体自然对流的温场结构, 通过优化晶体生长工艺, 在弱还原气氛的条件下, 首次生长出了 Ø30 mm × 70 mm 的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体, X 射线摇摆曲线测试结果表明其 FWHM 只有 0.012°, 晶体的结晶质量良好, 为下一步激光实验输出奠定了材料基础. 在 100—1000 cm⁻¹ 范围内, 有 4 个拉曼振动峰, 分别位于 312, 410, 675 cm⁻¹ 和 771 cm⁻¹. Ti:MgAl₂O₄ 晶体的吸收截止边的范围为 250—318 nm, 有两个吸收带分别位于

395—495 nm 和 550—1100 nm; 在 271 nm 氙灯激发下, 有一个 340—650 nm 强的荧光发射带, 中心波长位于 480 nm. 氢气退火前后的透过光谱和荧光发射光谱的外形基本一致, 但氢气退火后的发射光谱强度明显降低; 空气气氛下退火后, 原有的两个吸收带消失, 但在 340—650 nm 范围内仍有一个强的荧光发射, 并且光谱的强度变化不大, 同时在 725 nm 附近还出现了一个弱的荧光发射峰. 结合 ESR 谱图可以确定退火前的 Ti:MgAl₂O₄ 晶体中含有 Ti³⁺和 Ti⁴⁺离子, 晶体的两个吸收带与 Ti³⁺有关, 而蓝光荧光是来自于 Ti⁴⁺的贡献. 室温下测得退火前 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的荧光寿命为 14 μs, 为 Ti:Al₂O₃、Ti:BeAl₂O₄ 晶体的 5—6 倍; 同时利用 F-L 公式计算了 Ti:MgAl₂O₄ 晶体的发射截面, 其发射截面具有较大值, 为 $2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$. 以上结果表明, Ti:MgAl₂O₄ 晶体是潜在的能够实现宽带可调谐蓝光激光输出的晶体材料.

参考文献

- [1] Zhang J, Sun Z R, Wang Z G, Si J L, Wang J Y, Hang Y, Xu J 2005 *J. Synth. Cryst.* **34** 657 (in Chinese) [章洁, 孙真荣, 王祖庚, 司继良, 王静雅, 杭寅, 徐军 2005 *人工晶体学报* **34** 657]
- [2] Gourier D, Colle L, Lejus A M, Vivein D, Moncorge R 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 1144
- [3] Xia H P, Xu T F, Zhang X M, Wang J H, Zhang J L 2009 *Opt. Tech.* **35** 307 (in Chinese) [夏海平, 徐铁峰, 张新民, 王金浩, 章践立 2009 *光学技术* **35** 307]
- [4] Basun S A, Danger T, Kaplyanskii A A, McClure D S, Petermann K, Wong W C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 6141
- [5] Bausa I E, Vergara I, Garcia-Sole J, Strek W, Deren P J 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 736
- [6] Sato T, Shirai M, Tanaka K, Kawabe Y, Hanamura E 2005 *J. Lumin.* **114** 155
- [7] Jouini A, Sato H, Yoshikawa A, Fukuda T 2006 *J. Mater. Res.* **21** 2337
- [8] Kuleshov N V, Shcherbitsky V G, Mikhailov V P, Kiick S, Koetke J, Petermann K, Huber G 1997 *J. Lumin.* **71** 265
- [9] Tomita A, Sato T, Tanaka K, Kawabe Y, Shirai M, Tanaka K, Hanamura E 2004 *J. Lumin.* **109** 19
- [10] Jouini A, Yoshikawa A, Fukuda T, Boulon G 2006 *J. Cryst. Growth* **293** 517
- [11] Lombard P, Boizot B, Ollier N, Jouini A, Yoshikawa A 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 899
- [12] Wood D L, Imbusch G F, Macfarlane R M, Kisliuk P, Larkin D M 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 5255
- [13] Wang C S, Shen X T, Liu Y G, Zhang Q 2019 *Spectrosc. Spect. Anal.* **39** 109 (in Chinese) [王成思, 沈锡田, 刘云贵, 张倩 2019 *光谱学与光谱分析* **39** 109]
- [14] O'Horo M P, Frisillo A L, White W B 1973 *J. Phys. Chem. Solids* **34** 23
- [15] Takahashi S, Kan A, Ogawa H 2017 *J. Eur. Ceram. Soc.* **37** 1001

- [16] Frass L W, Moore J E, Salzberg J B 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 3585
- [17] Simeone D, Dodane-Thiriet C, Gosset D, Daniel P, Beauvy M 2002 *J. Nucl. Mater.* **300** 151
- [18] Dash S, Sahoo R K, Das A, Bajpai S, Debasish D, Singh S K 2017 *J. Alloy. Compd.* **726** 1186
- [19] Watterich A, Hofstaetter A, Wuerz' R and Scharmann A 1996 *Solid State Commun.* **100** 513
- [20] Jiang Y Q, Halliburton L E, Roth M, Tseitlin M, Angert N, 2007 *Physica B* **400** 190
- [21] Dong S Y, Wang X Y, Shen L F, Li H S, Wang J, Nie P, Wang J J, Zhang X G 2015 *J. Electroanal. Chem.* **757** 1

Growth and characterization of Ti:MgAl₂O₄ laser crystal by Czochralski method*

Sun Gui-Hua[†] Zhang Qing-Li Luo Jian-Qiao Sun Dun-Lu

Gu Chang-Jiang Zheng Li-Li Han Song Li Wei-Min

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and

Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 28 July 2019; revised manuscript received 27 September 2019)

Abstract

The melting point of Ti:MgAl₂O₄ crystal is as high as 2130 °C, it is a challenge to obtain a large-sized and high-quality laser crystal. By optimizing the crystal growth process, Ti:MgAl₂O₄ crystal with a size of 30 mm×70 mm is successfully grown by the Czochralski method under the condition of weak reducing atmosphere. The X-ray diffraction pattern is studied, and the x-ray rocking curve indicates that the grown crystal has a high crystalline quality in terms of the lower full width at half maximum(FWHM) intensity, which provides a material basis for the next laser output experiment. In a range of 100–1000 cm⁻¹, there are four Raman vibration peaks located at 312, 410, 675 cm⁻¹ and 771 cm⁻¹ respectively. The grown crystal has an absorption cutoff range of 250–318 nm and two wide absorption bands of 395–495 nm and 550–1100 nm. Excited by 271 nm, the grown crystal shows a strong broadband emission in a range of 340–650 nm with a peak centered at 480 nm. After annealing in hydrogen atmosphere, shape of the transmittance spectrum and emission spectrum are both unchanged, but the fluorescent emission intensity is significantly reduced. After annealing in air atmosphere, the original two absorption bands disappear while none of the characteristics of fluorescence emission in a 340–650 nm range changes significantly. In addition, a new fluorescence emission peak near 725 nm is observed. Combining with the ESR spectrum, what we can confirm is that the Ti:MgAl₂O₄ as-grown crystal contains Ti³⁺ and Ti⁴⁺ ions, and no ESR signal of Ti³⁺ is observed after annealing in air atmosphere. Moreover, excitation spectrum is also recorded. The fluorescence lifetime is 14 μs at room temperature, which is 4–5 times that of Ti:Al₂O₃ crystal and Ti:BeAl₂O₄ crystal. Furthermore, the emission cross section of the grown Ti:MgAl₂O₄ crystal is calculated from the Füchtbauer-Ladenburg (F-L) formula and its value is 2 × 10⁻²⁰ cm², large emission cross section which is beneficial for realizing laser oscillation. All the above results show that the Ti:MgAl₂O₄ crystal is a potential crystal material for realizing broadband tunable blue laser output.

Keywords: Czochralski method, crystal growth, Ti:MgAl₂O₄ crystal, blue luminescence

PACS: 42.70.-a, 81.10.-h, 78.20.-e

DOI: 10.7498/aps.69.20191150

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51502292).

† Corresponding author. E-mail: ghsun2011@163.com