

(19)中华人民共和国国家知识产权局



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105133015 B

(45)授权公告日 2017.10.13

(21)申请号 201510478490.0

C30B 15/00(2006.01)

(22)申请日 2015.08.06

审查员 李晓娜

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105133015 A

(43)申请公布日 2015.12.09

(73)专利权人 中国科学院理化技术研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村东路29
号

(72)发明人 胡章贵 涂衡 赵营 岳银超
范飞镝

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限
公司 11002

代理人 王文君

(51)Int.Cl.

C30B 29/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种掺杂钒酸铽磁光晶体、生长方法及其应
用

(57)摘要

本发明涉及一种掺杂钒酸铽的磁光晶体、生
产方法及其应用,所述掺杂钒酸铽磁光晶体的分
子式为 $\text{Ca}_x\text{M}_y\text{Tb}_{1-x-y}\text{V}_4$,其中,M为稀土元素和碱
金属元素, $0.01 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$ 。该系列晶
体在1064nm处法拉第旋转角为TGG晶体的1.3-
1.5倍,该晶体为同成分熔融,可以用提拉法生
长,易生长出大尺寸晶体,原料成本低,可有效降
低磁光晶体成本。由该磁光晶体制作的磁光晶体
器件在制作磁光隔离器时由于具有大的费尔德
常数,可以降低对磁光晶体长度的要求,与现有;
技术相比,具有器件设计更紧凑,减少隔离器中
磁光晶体的使用个数,降低成本等优点。本发明
同时也可用于光开关制作。

1. 一种掺杂钒酸铽的磁光晶体，其特征在于，其分子式为 $\text{Ca}_x\text{M}_y\text{Tb}_{1-x-y}\text{V}_0_4$ ，其中：
M为稀土元素Y；
 x 为 $0.01 \leq x < 0.5$ ；
 y 为 $0 \leq y < 0.5$ ；
所述磁光晶体在1064nm处法拉第旋转角为TGG晶体的1.3-1.5倍。
2. 根据权利要求1所述的磁光晶体，其特征在于，所述磁光晶体为 $\text{Ca}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{V}_0_4$ ，其法拉第旋转角是在1064nm处为TGG晶体的1.4倍。
3. 根据权利要求1所述的磁光晶体，其特征在于，所述磁光晶体为 $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.7}\text{V}_0_4$ ，其费尔德常数在1064nm处为-58rad/mT。
4. 权利要求1-3任一项所述的磁光晶体的生长方法，其特征在于，该方法为提拉法。
5. 根据权利要求4所述的生长方法，其特征在于，所述生长方法包括以下步骤：
- (1) 按 $\text{Ca}_x\text{M}_y\text{Tb}_{1-x-y}\text{V}_0_4$ 晶体化学计量比称取原料 CaCO_3 、 Tb_2O_7 、 V_2O_5 ，掺杂M金属氧化物，将原料混合均匀，压块后进行烧结，烧结温度800-1300℃，得到掺杂钒酸铽磁光晶体多晶料；
- (2) 将步骤(1)得到的掺杂钒酸铽磁光晶体多晶料放入铱金坩埚中，将铱金坩埚放入单晶炉内，抽真空并充入保护气体，采用中频感应加热方式加热，直至多晶料熔化，使熔体混合均匀；
- (3) 以 YVO_4 或 TbVO_4 为籽晶，放入熔体中，依次经过洗晶、收颈、放肩、等径和收尾完成单晶提拉；
- (4) 将晶体提拉以与熔体脱离，并缓慢降低温度至室温，并取出晶体；
- (5) 将晶体切割成器件后，退火。
6. 根据权利要求5所述的生长方法，其特征在于，所述步骤(1)中：烧结的时间为2-20小时；所述步骤(3)中：晶体生长时控制的工艺参数为：放肩角45-90°，提拉速度0.3-2mm/h、转速12-30转/分钟，降温速率0-20℃/h。
7. 权利要求1-3任一项所述的磁光晶体在制备光隔离器和光开关方面上的应用。

一种掺杂钒酸铽磁光晶体、生长方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于晶体材料技术领域，具体涉及一种掺杂钒酸铽磁光晶体、生长方法及其应用。

背景技术

[0002] 磁光晶体是在紫外到红外波段具有磁光效应的重要功能晶体。利用其法拉第效应可以制作磁光隔离器、磁光偏转器、磁光开关、磁光调制器、磁光环形器、磁光延迟器、磁光信息处理系统以及强磁场和高压传输线的光纤电流传感器等。

[0003] 目前，商品化应用的主流磁光晶体铽镓石榴石(TGG)晶体，该晶体是由福建福晶科技股份有限公司在2008年研发出来的晶体，主要用于制作法拉第旋光器与隔离器的最佳磁光材料，适用波长为400-1100nm(不包括470-500nm)。其优点是：TGG单晶具有较大的磁光常数、高热导性、低的光损失和高激光损伤阈值，广泛应用于YAG、掺Ti蓝宝石等多级放大、环型、种子注入激光器中。其缺点是：在高温下，由于其组分具有挥发性，TGG晶体难以长出高质量的晶体。

[0004] 钕铝石榴石(TAG)及其掺杂的系列晶体的费尔德常数约为TGG的1.5倍，同时还具有较高的透过率，是综合性能优异的可见及近红外磁光晶体。但其熔融时为非同成分熔体，不能用提拉法生长，目前还难以获得块状高质量晶体。

[0005] TbVO₄晶体作为磁光晶体的应用已被报道过，其适用波长为500-1500nm，晶体在1064nm处法拉第旋转角为TGG晶体的1.45倍，但消光比为28.7dB，比TGG晶体小(≥ 30 dB)，影响了晶体的利用。

[0006] 基于此，特提出本发明。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足，本发明的目的是提供一种掺杂钒酸铽磁光晶体，同时还提供掺杂钒酸铽磁光晶体制备方法、以及利用该晶体制备的光隔离器和光开关的方法及其产品。

[0008] 本发明提供了一种掺杂钒酸铽的磁光晶体，其分子式为Ca_xM_yTb_{1-x-y}VO₄，其中：

[0009] M为稀土元素或碱金属元素；

[0010] x为0.01≤x≤0.5；

[0011] y为0≤y≤0.5。

[0012] 上述晶体中：

[0013] 所述稀土元素包括Sc、Y、Lu、Gd、Ca、Ce、Pr、La、Nd、Sm、Er、Pm、Sm、Eu、Dy、Ho、Tm或Yb中的一种或几种；

[0014] 所述碱金属元素包括Li、Na、K、Rb或Cs等中的一种或几种；

[0015] 所述晶体在1064nm处法拉第旋转角为目前商用化的TGG晶体的1.3-1.5倍。

[0016] 所述磁光晶体，优选为Ca_{0.1}Tb_{0.9}VO₄，其法拉第旋转角是在1064nm处为TGG晶体的

1.4倍；优选为 $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.7}\text{V}_0_4$ ，其费尔德常数在1064nm处为-58rad/mT。

[0017] 本发明还提供了一种磁光晶体的生长方法，该生长方法为提拉法。

[0018] 优选地，所述生长方法包括以下步骤：

[0019] (1) 按 $\text{Ca}_x\text{M}_y\text{Tb}_{1-x-y}\text{V}_0_4$ 晶体化学计量比称取原料 CaCO_3 、 Tb_2O_7 、 V_2O_5 ，掺杂M金属氧化物，将原料混合均匀，装入模具中压块后放入坩埚进行烧结，烧结温度800-1300℃，得到掺杂钒酸铽磁光晶体多晶料；

[0020] (2) 将得到掺杂钒酸铽磁光晶体多晶料放入铱金坩埚中，将铱金坩埚放入单晶炉内，抽真空并充入保护气体，采用中频感应加热方式加热，直至多晶料熔化，使熔体混合均匀；

[0021] (3) 采用 YVO_4 或 TbVO_4 为籽晶，将籽晶下入熔体中，依次经过洗晶、收颈、放肩、等径和收尾阶段；

[0022] (4) 晶体生长结束后，将晶体提拉以与熔体脱离，并缓慢将温度降低至室温，并取出晶体。

[0023] (5) 将晶体切割成器件后，放入退火炉中退火。

[0024] 上述生产方法中：

[0025] 步骤(1)中：

[0026] 烧结的时间为2-20小时；

[0027] 步骤(2)：

[0028] 所述的保护气体为氩气或者氮气。

[0029] 步骤(3)中：

[0030] 所述籽晶方向为<100>、<001>和<111>方向；

[0031] 晶体生长时控制的工艺参数为：放肩角45-90°，提拉速度0.3-2mm/h、转速12-30转/分钟，降温速率0-20℃/h；

[0032] 所述步骤(4)中：

[0033] 降温的速度为10-80℃/h。

[0034] 所述步骤(5)中：

[0035] 晶体退火可在空气中、氧化气氛或者还原气氛下进行。

[0036] 退火可以有效提高晶体的质量，改善晶体颜色的均匀性。

[0037] 本发明还公开了晶体在制备磁光隔离器、磁光晶体器和光开关方面的应用。

[0038] 本发明提供的磁光晶体具有以下有益效果：

[0039] 1、本发明制得的掺杂钒酸铽磁光晶体，具有室温下稳定，不分解、不潮解等优点。

[0040] 本发明掺杂钒酸铽磁光单晶具有同成分熔融特性，适合用提拉法生长，容易生长出大尺寸晶体。生长周期短，原料成本低，能够实现大规模的批量生产，可以有效降低晶体器件的成本。

[0041] 2、本发明掺杂钒酸铽磁光晶体在1064nm处法拉第旋转角为TGG晶体的1.3-1.5倍，与现有的 TbVO_4 晶体相比，本发明所得晶体更易生长出高品质的晶体，晶体消光比更高($\geq 32\text{dB}$)。利用本发明的磁光晶体制作的磁光隔离器时由于其具有大的费尔德常数，对磁光晶体长度的要求较低，与现有技术相比，具有器件设计更紧凑，隔离器中磁光晶体的使用个数更少，成本更低等优点。

附图说明

- [0042] 图1是制备的 $\text{Ca}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{VO}_4$ 多晶料X射线粉末衍射图谱；
- [0043] 图2是本发明所述偏振相关型光隔离器示意图，其中1：起偏器；2：法拉第旋转器；3：检偏器，B为附加磁场，L为光路；
- [0044] 图3是本发明所述偏振无关型光隔离器示意图，图中1：偏振分束器；2：法拉第旋转器；3： $\lambda/2$ 波片；4：偏振分束器，B为附加磁场，L为光路；
- [0045] 图4是本发明所述光开关示意图，图中1：起偏器；2：法拉第旋转器；3：检偏器，4：电流脉冲发生器；B为附加磁场，L为光路。

具体实施方式

[0046] 下面结合附图和实施例对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

[0047] 实施例1： $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.7}\text{VO}_4$ 单晶的制备

[0048] (1) 称取高纯原料 CaCO_3 、 Tb_2O_7 、 V_2O_5 和 Y_2O_3 ，将称量好的原料混合均匀，装入模具中压块后放入坩埚进行烧结，烧结温度1200℃，烧结12小时左右，得到Y和Ca掺杂 TbVO_4 多晶料；

[0049] (2) 取步骤(1)得到的多晶料650克，将其放入直径为60毫米的铱金坩埚中，再将铱金坩埚放入单晶炉内抽真空，并充入保护性气体氮气，采用中频感应加热方式，升高温度至1740度左右，多晶料熔化，再将温度提高8℃，并恒温十分钟，使熔体混合均匀。

[0050] (2) 采用<100>方向 TbVO_4 作为籽晶，将其缓慢降至熔体上0.5-1.5厘米处附近并停留1分钟，再将籽晶快速降入熔体中1-1.5厘米，并迅速将籽晶从熔体中提出，完成洗晶；直接降低熔体温度至1735度左右，将籽晶顶端缓慢降入熔体中，使籽晶顶端缓慢溶解。开始降温提拉生长，依次经过收颈、放肩、等径和收尾阶段。其中：

[0051] 收颈时，提拉速度为1.5mm/h，保持熔体温度不变，使晶体直径逐渐减小，当直径为1.5mm时，开始以5-15℃/小时降温，进行放肩，将提拉速度降为1mm/h，当晶体直径为20-30mm时，进行等径生长。当晶体长度达到20-40mm时，通过提高提拉速度拉脱晶体。

[0052] (3) 设定降温和退火程序，适当充入空气，以10℃/小时降温8个小时，再以20℃/小时降温至500℃，最后以30℃/小时降温至室温。得到 $\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{VO}_4$ 单晶体，晶体尺寸为Φ 26×30mm。

[0053] 实施例2： $\text{Ca}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{VO}_4$ 单晶的制备

[0054] 与实施例一的操作步骤一致，不同之处在于：

[0055] 不添加掺杂金属氧化物，在晶体生长阶段，采用<001>方向 TbVO_4 作为籽晶，生长出的晶体为 $\text{Ca}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{VO}_4$ ，晶体外形对称，晶体尺寸为Φ 21×26mm。

[0056] 其中 $\text{Ca}_{0.1}\text{Tb}_{0.9}\text{VO}_4$ 多晶料X射线粉末衍射图谱如附图1所示。

[0057] 实施例3：偏振相关型光隔离器的制备

[0058] 如附图2所示的光隔离器示意图，采用1064nm激光器作为光源，将实施例1制作的 $\text{Ca}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{Tb}_{0.7}\text{VO}_4$ 磁光晶体器件置入磁场中，前后分别放入起偏镜和检偏镜，检偏器偏振方向和起偏器偏振方向成45°角。通光方向与磁场方向平行。

[0059] 在磁场条件下,由激光器发出的1064nm激光束通过起偏器后,成为偏振光,经过磁光晶体器件偏振方向旋转了45°,而检偏器偏振方向和起偏器偏振方向成45°角,使得光线顺利通过,而反射回来的偏振光经过检偏器、磁光晶体器件以后,继续沿同一方向旋转45°,即偏振方向刚好与起偏器偏振方向垂直,则光无法反向通过。

[0060] 实施例4:偏振无关型光隔离器的制备

[0061] 如附图3所示的偏振无关型光隔离器示意图,采用1064nm激光器作为光源,沿光路方向分别为偏振分束器、实施例2制作的磁光晶体器件、 $\lambda/2$ 波片和偏振分束器。

[0062] 在磁场条件下,由激光器发出的1064nm激光束被一个偏振分束器分离,变为垂直偏振光和平行偏振光。这两束光通过法拉第旋转器,沿同一方向旋转45°,再通过 $\lambda/2$ 波片旋转45°,垂直偏振光变为平行偏振光,平行偏振光变为垂直偏振光,经过偏振分束器合为一束光输出。反向传输时,其光路与正向的光相同,主要差别是通过磁光晶体旋转的方向与半波片旋转方向正好相反,在分束器的作用下两束反向光出射时均偏离正向入射光,从而实现偏振无关的光隔离。

[0063] 实施例5:磁光开关

[0064] 如附图4所示的磁光开关结构示意图,采用1064nm激光器作为光源,将实施例1制作的磁光晶体器件置入磁场中,前后分别放入起偏镜和检偏镜,检偏器偏振方向和起偏器偏振方向成0°角。

[0065] 通光方向与磁场方向平行。以电流脉冲发生器控制磁场通断。若没有磁场时,由激光器发出的1064nm激光束通过起偏器后,成为偏振光,经过磁光晶体器件偏振方向不旋转,可以通过检偏器射出,光开关呈打开状态。若通过电流脉冲发生器产生外界磁场时,光通过磁光晶体器件偏振方向旋转90°,光束不能通过检偏器,光开关呈关闭状态。

[0066] 采用本发明提供的掺杂钒酸铽的磁光晶体制作的磁光晶体器件在制作磁光隔离器时由于具有大的费尔德常数,可以降低对磁光晶体长度的要求,与现有技术相比,具有器件设计更紧凑,减少隔离器和光开关中磁光晶体的使用个数,降低成本等优点。

[0067] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

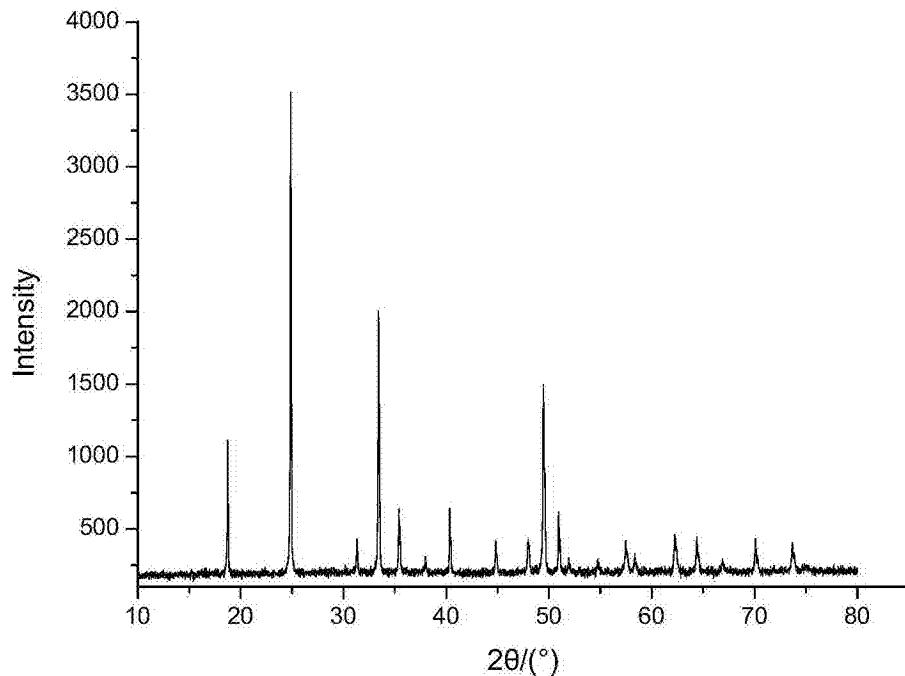


图1

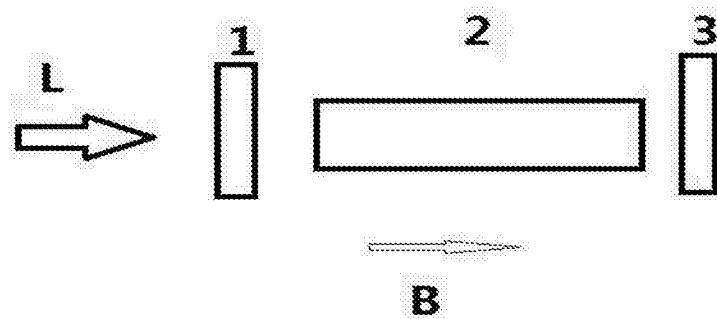


图2

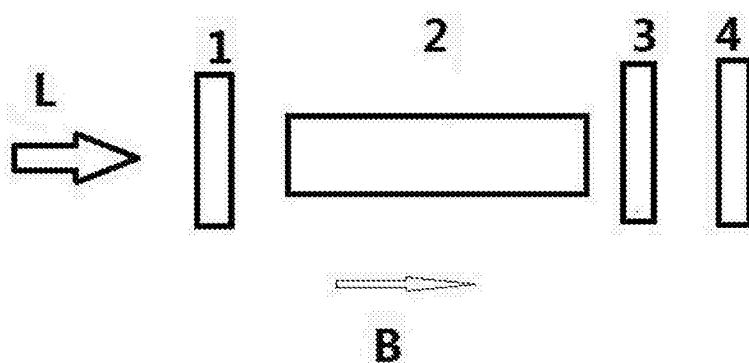


图3

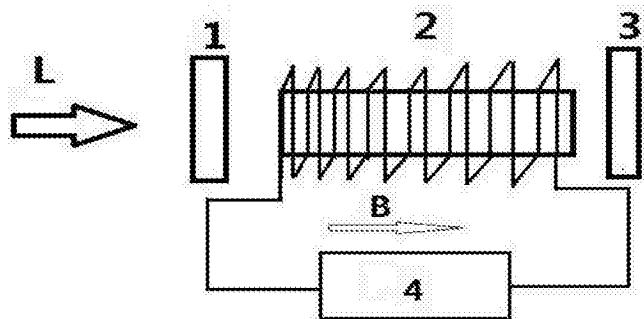


图4