

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C30B 29/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710015453.1

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447309C

[22] 申请日 2007.4.30

[21] 申请号 200710015453.1

[73] 专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路 27 号

[72] 发明人 郭世义 袁多荣

[56] 参考文献

CN1924119A 2007.3.7

CN1107905A 1995.9.6

CN1424437A 2003.6.18

CN1552956A 2004.12.8

石榴石晶体结构的非立方对称. 陆坤权等. 人工晶体学报, 第 Z1 期. 1991

审查员 刘冰

[74] 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

代理人 王绪银

权利要求书 1 页 说明书 2 页

[54] 发明名称

掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法和用途

[57] 摘要

掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法和用途, 光电子材料技术领域。掺杂钙锂钽镓石榴石晶体具有如下用途: 1) 可用作普通的固体激光工作物质; 2) 用于可调谐激光器或超快激光器; 3) 用于自调 Q 固体激光器, Co^{2+} 、 Nd^{3+} 共掺自调 Q 1.3 μm 固体激光器, Co^{2+} 、 Er^{3+} 共掺 1.5 μm 自调 Q 固体激光器和 Co^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 三种离子共掺 1.5 μm 自调 Q 固体激光器。掺杂的钙锂钽镓石榴石晶体可用作固体激光材料, 该系列晶体采用提拉法生长, 具有较理想的物理化学性能。本发明系列晶体具有良好的光学、机械和热导性能, 便于生长, 具有良好的化学稳定性。

1、一种掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法，其特征在于，该晶体采用提拉法进行晶体生长，具体制备步骤如下：

1) 碳酸钙、碳酸锂、五氧化二钽、氧化镓干燥去水，按 $(3 \pm 0.1 - x) : (0.2 \pm 0.2) : (1.7 \pm 0.2) : (2.9 \pm 0.2)$ 摩尔比称取，其中 x 随掺杂离子浓度而变化，然后一起置于玛瑙研钵中研磨，再置于混料机中混合均匀；

2) 用液压机将上述步骤 1) 所述的混合均匀的混合料压成薄片，装入铂金坩埚中，置于 1200°C 的马弗炉中烧结 10-20 小时，进行充分的固化反应；

3) 将烧结好的原料放入晶体生长提拉炉内的铂金或钽金坩埚中，升温化料，其熔点为 $1548 \pm 20^{\circ}\text{C}$ ，在温度高出熔点 $10-15^{\circ}\text{C}$ 下入钙锂钽镓石榴石籽晶，然后收颈、放肩、等径生长，转速为 5-30 转/分钟，拉速为 0.3-3 毫米/小时，最后 $15-60^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的降温速率降温，降至室温，完成生长，获得高质量掺杂钙锂钽镓石榴石单晶体。

2、如权利要求 1 所述的掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法，其特征在于，所述的掺杂离子是指：稀土离子为 Nd^{3+} ， Er^{3+} ， Yb^{3+} ， Ho^{3+} ， Tm^{3+} ， Ce^{3+} ， Pr^{3+} ， Dy^{3+} ；过渡金属离子为 Cr^{3+} ， Co^{2+} ；可以单掺杂或多掺杂，稀土离子掺杂浓度在 $0.3\text{at}\% \sim 20\text{at}\%$ 之间，过渡金属离子掺杂浓度在 $0.001\text{at}\% \sim 1\text{at}\%$ 之间。

3、一种如权利要求 1 所述的掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法制备的掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的用途，其特征在于，该晶体具有如下用途：用作自调 Q 固体激光器， Co^{2+} 、 Nd^{3+} 共掺自调 Q $1.3\mu\text{m}$ 固体激光器， Co^{2+} 、 Er^{3+} 共掺 $1.5\mu\text{m}$ 自调 Q 固体激光器和 Co^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 三种离子共掺 $1.5\mu\text{m}$ 自调 Q 固体激光器。

掺杂钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法和用途

一、技术领域

本发明涉及一种掺杂的钙锂钽镓石榴石晶体的制备方法和用途，属于光电子材料技术领域。

二、背景技术

1960年，梅曼用红宝石制成第一台可见光的激光器；同年制成氦氛激光器；1962年产生了半导体激光器；1963年产生了可调谐染料激光器。由于激光具有极好的单色性、高亮度和良好的方向性，所以自1958年发现以来，得到了迅速的发展和广泛应用，引起了科学技术的重大变化，并成为现代物理学和现代科学技术前沿的重要组成部分。

在当前信息时代，无论是信息的获取、存储、传输和接收，都需要适合于使用要求的激光光源，大多采用激光晶体作为工作物质的固体激光器因其具有器件紧凑、激光光束质量高、运行稳定可靠等优点，得到了人们的青睐。

随着高功率激光二极管的成本降低及普及，闪光灯泵浦激光器已逐渐被二极管泵浦固体激光器所代替，但激光二极管本身存在着发散度大、波长漂移、光束质量差等缺点，因此，可用于激光调谐和超短脉冲激光器的宽带荧光材料引起了人们的极大兴趣，具有较宽吸收带宽的激光晶体，尤其是具有无序结构的激光晶体成为了近期人们研究的热点之一，特别是关于无序固体激光晶体材料的生长和非均匀性展宽的过程的研究成为了一个新的焦点。

由于石榴石结构晶体材料具有光学各向同性，高的机械强度和热导率，良好的光学均匀性，在近红外激光范围，该类激光晶体材料具有重要地位。对无序结构石榴石晶体，由于结构的无序特性，导致稀土离子周围出现几种晶体场，可导致所期望的吸收带宽和发射带宽的展宽，有望用于可调谐激光和超快激光。

三、发明内容

针对现有技术的缺陷，本发明提供一种具有良好的光学、机械和热导性能，便于生长，具有良好的化学稳定性的掺杂钙锂钽镓石榴石晶体。

掺杂钙锂钽镓石榴石晶体属于立方晶系，具有无序晶体结构。

该晶体采用提拉法进行晶体生长，具体制备步骤如下：

1) 碳酸钙、碳酸锂、五氧化二钽、氧化镓干燥去水，按 $(3\pm 0.1-x) : (0.2\pm 0.2) : (1.7\pm 0.2) : (2.9\pm 0.2)$ 摩尔比称取，其中 x 随掺杂离子浓度而变化，然后一起置于玛瑙研钵中研磨，再置于混料机中混合均匀；

2) 用液压机将上述步骤 1) 所述的混合均匀的混合料压成薄片, 装入铂金坩埚中, 置于 1200°C 的马弗炉中烧结 10-20 小时, 进行充分的固化反应;

3) 将烧结好的原料放入晶体生长提拉炉内的铂金或钽金坩埚中, 升温化料, 其熔点为 1548±20°C, 在温度高出熔点 10-15°C 下入钙锂钽镓石榴石籽晶, 然后收颈、放肩、等径生长, 转速为 5-30 转/分钟, 拉速为 0.3-3 毫米/小时, 最后 15-60°C/小时的降温速率降温, 降至室温, 完成生长, 获得高质量掺杂钙锂钽镓石榴石单晶体。

所述的掺杂离子是指: 稀土离子为 Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} ; 过渡金属离子为 Cr^{3+} , Co^{2+} ; 可以单掺杂或多掺杂, 稀土离子掺杂浓度在 0.3at%~20at% 之间, 过渡金属离子掺杂浓度在 0.001at%~1at% 之间。

上述晶体具有如下用途:

1) 可用作普通的固体激光工作物质;

2) 用于可调谐激光器或超快激光器

3) 用作自调 Q 固体激光器, Co^{2+} 、 Nd^{3+} 共掺自调 Q 1.3 μm 固体激光器, Co^{2+} 、 Er^{3+} 共掺 1.5 μm 自调 Q 固体激光器和 Co^{2+} 、 Yb^{3+} 、 Er^{3+} 三种离子共掺 1.5 μm 自调 Q 固体激光器。

本发明系列晶体具有良好的光学、机械和热导性能, 便于生长, 具有良好的化学稳定性。

四、具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步说明:

实施例 1: 将氧化钽、碳酸钙、碳酸锂、五氧化二钽、氧化镓干燥去水, 分别称取 9.45g、111.38g、4.16g、238.98g、129.85g, 然后一起置于玛瑙研钵中研磨, 然后于混料机中混合均匀。以液压机压成薄片, 装入铂金坩埚中在 1200°C 于马弗炉中烧结 18 小时进行较为充分的固化反应; 将烧结好的原料放入晶体生长提拉炉内的铂金坩埚中, 升温化料, 在高出熔点 10°C 左右下入 [111] 方向钙锂钽镓石榴石籽晶, 然后收颈、放肩、等径生长, 转速为 20 转/分钟, 拉速为 1 毫米/小时, 最后以 15-60°C/小时降温, 降至室温完成生长, 获得沿 [111] 方向生长的 $\phi 22 \times 45\text{mm}$ 高质量淡蓝色掺钽的钙锂钽镓石榴石单晶体。

实施例 2: 与实施例 1 相同, 不同的是掺杂过渡金属元素离子为 Co^{2+} , 生成晶体为蓝色, $\phi 25 \times 48\text{mm}$ 高质量单晶。

实施例 3: 与实施例 1 相同, 不同的是掺杂稀土金属元素离子为 Yb^{3+} , 生成晶体为蓝绿色, $\phi 20 \times 45\text{mm}$ 高质量单晶。

实施例 4: 与实施例 1 相同, 不同的是掺杂稀土金属元素离子为 Er^{3+} , 生成晶体为蓝紫色, $\phi 22 \times 50\text{mm}$ 高质量单晶。