



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101319395 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 02

(21) 申请号 200810071272. 5

CN 1059882 A, 1992. 04. 01,

(22) 申请日 2008. 06. 25

CN 101078133 A, 2007. 11. 28,

(73) 专利权人 福州高意通讯有限公司

审查员 王翠

地址 350014 福建省福州市晋安区福兴大道
39 号福州 1108 信箱

(72) 发明人 陈新 卢秀爱 吴砺 陈卫民
凌吉武

(51) Int. Cl.

C30B 29/30 (2006. 01)

C30B 15/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 87104690 A, 1988. 01. 27,

CN 1393579 A, 2003. 01. 29,

CN 1566416 A, 2005. 01. 19,

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种掺钕钒酸镧钇激光晶体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种掺钕钒酸镧钇激光晶体,其特征在於:其为在 Nd:YVO₄ 晶体中掺入 LaVO₄ 晶体的熔融化合物,其化学式为 :Nd_x:La_yY_{1-x-y}VO₄, 其中 x = 0 ~ 0.05, y = 0.002 ~ 0.2, 由於 La³⁺ 的半径 1.22Å 较 Y³⁺ 半径 1.07 Å 大, 利用大半径离子 La³⁺ 替代 Y³⁺ 进入晶格后所形成的张力可减小该离子 (Y³⁺) 附近刃型位错的应变能, 从而可在一定程度上抑制位错的迁移和重排, 即抑制小角度晶界的形成, 可以有效改善 Nd:YVO₄ 晶体的光学均匀性, 获得高光学质量、较大尺寸、物理性能优良的掺钕钒酸镧钇激光晶体, 其二极管泵浦光-光转换效率大于 65%, 并且可采用提拉法生长, 其生长工艺简单、周期短, 能够实现大规模低成本的批量生产。

1. 一种掺钕钒酸镧钇激光晶体,其特征在於:其化学式为 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{VO}_4$, 其中 $x = 0.0005 \sim 0.05$, $y = 0.002 \sim 0.2$, 其属四方晶系,其空间群为 D_{4h} , 密度为 $4.23\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 莫氏硬度为 $4 \sim 5$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的一种掺钕钒酸镧钇激光晶体的制备方法,其特征在於:采用熔体提拉法进行单晶生长,其制备方法如下:

1) 高纯多晶原料合成:按合成 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{VO}_4$ 化学计量比准确称取药品, Y_2O_3 纯度 99.99%、 La_2O_3 纯度 99.99%、 Nd_2O_3 纯度 99.99%、 NH_4VO_3 纯度 99.5%, 并将所称取的药品放入刚玉研钵中研磨均匀、压片, 然后进行高温烧结;

2) 单晶生长:采用铍金坩埚作为烧结后合成好的晶体生长的容器, 在提拉炉中, 使其在惰性气体的气氛下进行单晶提拉, 其生长温度约为 $1800 \sim 1900^\circ\text{C}$, 生长速度为 $0.5 \sim 2.0\text{mm/h}$, 晶体转速为 $12 \sim 30\text{r/min}$, 透过单晶提拉炉上的石英观察窗观察晶体生长时光圈及生长趋势的变化情况, 并通过欧陆表调节电势的升降及其变化速率, 以控制晶体生长形态;

3) 晶体退火:当晶体生长结束后, 将晶体提升并脱离熔体, 调整晶体高度, 使其高出熔体表面 $1 \sim 3\text{mm}$ 高度, 然后缓慢退火至室温, 降温速率为 $5 \sim 60^\circ\text{C/h}$, 即得到掺钕钒酸镧钇激光晶体毛坯。

3. 根据权利要求 1 所述的一种掺钕钒酸镧钇激光晶体的应用, 其特征在於:其掺钕钒酸镧钇激光晶体毛胚按照需要, 经定向、切割、粗磨、抛光、镀膜加工, 应用于固体激光器中作为激光工作物质。

4. 根据权利要求 1 所述的一种掺钕钒酸镧钇激光晶体的应用, 其特征在於:其掺钕钒酸镧钇激光晶体采用闪光灯或激光二极管 (LD) 泵浦。

一种掺钕钒酸镧钇激光晶体及其制备方法和应用

[0001] 技术领域 本发明涉及光电子功能材料技术领域,尤其涉及人工晶体和晶体生长领域中的一种可应用于固体激光器的掺钕钒酸镧钇激光晶体及其生长方法以及应用。

[0002] 专利背景 激光晶体是固体激光器的工作物质,由基质材料和激活离子组成。自 1960 年,人造红宝石脉冲激光器研制成功以来,迄今为止,已发现了数百种激光晶体,但因各种原因,能真正得到实际应用的激光晶体只有十来种。

[0003] 目前,掺钕离子的钕铝石榴石(Nd:YAG)晶体,因具有较好的物理和化学性能,且易于生长出高光学质量、大尺寸的优质晶体,而得到广泛的应用。但是,作为轻便型的激光器,必须实现 LD 泵浦下的全固化,而 Nd:YAG 晶体在 808nm 的吸收峰线宽仅 1nm,而典型 LD 输出线宽达 3nm,且发射波长存在 $0.2 \sim 0.3\text{nm}/^\circ\text{C}$ 的温度系数。因此,采用 LD 泵浦 Nd:YAG 晶体时,为了提高泵浦效率,使 LD 的输出波长正好对准 Nd:YAG 晶体的吸收峰,需要使用额外的温控装置调节 LD 的工作温度。为此,国际上掀起了探索适于 LD 泵浦的高效率、宽吸收带激光晶体的研究热潮。

[0004] 近年来研究发现,掺钕的钒酸钇(Nd:YVO₄)晶体与 Nd:YAG 晶体相比,具有较大的受激发射截面,其在 a 轴方向 Nd:YVO₄ 晶体 1064nm 波长的受激发射截面约为 Nd:YAG 晶体的 4 倍,且在泵浦波长 808nm 处具有较宽的吸收带(约为 Nd:YAG 的 5 倍)。因此, Nd:YVO₄ 晶体具有比较低的泵浦阈值及比较高的转换效率,特别适合于 LD 泵浦的全固态固体激光器。另外,对于 LD 泵浦掺 Nd 介质腔内倍频实现 532nm 的激光输出, Nd:YVO₄ 晶体是一种最重要的材料。因为,在端面泵浦的系统中,泵浦光束通常是高度聚焦的,很难在超过几毫米的距离内维持小的束腰,而吸收截面和增益都很高的 Nd:YVO₄ 晶体将具有较大的优势。

[0005] 然而,要获得高光学质量、物理性能优良的 Nd:YVO₄ 晶体并不容易,一方面正钒酸盐晶体在高温下,特别是在熔化后易于分解成含低价态 V 的多钒酸盐和 O₂、V₂O₅ 等挥发性气体,因此其在生长结束后处于严重的缺氧状态,晶体内部的多钒酸盐容易脱溶析出,形成微小的散射颗粒及色心。另一方面, Nd:YVO₄ 晶体在生长过程中所形成的刃型位错在热应力的作用下,向垂直滑移面的平面移动后,会形成小角度晶界。这些因素都将严重影响 Nd:YVO₄ 晶体的光学均匀性,大大降低晶体加工的成品率。

[0006] 发明内容 本发明的目的是提供一种光学均匀性好、物理性能优良、能够直接采用激光二极管泵浦且具有较高转换效率的掺钕钒酸镧钇激光晶体及其制备方法和应用。

[0007] 本发明采用以下技术方案:掺钕钒酸镧钇激光晶体的化学式为 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{VO}_4$, 其中 $x = 0 \sim 0.05$, $y = 0.002 \sim 0.2$, 掺钕钒酸镧钇激光晶体属四方晶系,其空间群为 D_{4h}, 密度约为 $4.23\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 莫氏硬度约为 4 ~ 5(近似玻璃)。

[0008] 上述的掺钕钒酸镧钇激光晶体采用熔体提拉(Czochralski)法进行单晶生长,其制备方法如下:

[0009] 1) 高纯多晶原料合成。按合成 $\text{Nd}_x\text{La}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{VO}_4$ 化学计量比准确称取药品, Y₂O₃ 纯度 99.99%、La₂O₃ 纯度 99.99%、Nd₂O₃ 纯度 99.99%、NH₄VO₃ 纯度 99.5%, 并将所称取的药品放入刚玉研钵中研磨均匀、压片, 然后进行高温烧结。

[0010] 2) 单晶生长。采用铍金坩埚作为烧结后合成好的晶体生长的容器, 在提拉炉中, 使

其在惰性气体的气氛下进行单晶提拉,其生长温度约为 1800 ~ 1900℃,生长速度为 0.5 ~ 2.0mm/h,晶体转速为 12 ~ 30r/min。透过单晶提拉炉上的石英观察窗观察晶体生长时光圈及生长趋势的变化情况,并通过欧陆表调节电势的升降及其变化速率,以控制晶体生长形态。

[0011] 3) 晶体退火。当晶体生长结束后,将晶体提升并脱离熔体,调整晶体高度,使其高出熔体表面 1 ~ 3mm 高度,然后缓慢退火至室温,降温速率为 5 ~ 60℃/h。即得到掺钕钒酸镧钇激光晶体毛坯。

[0012] 上述的掺钕钒酸镧钇激光晶体毛坯按照需要,经定向、切割、粗磨、抛光、镀膜等加工,可应用于固体激光器中作为激光工作物质。

[0013] 上述的掺钕钒酸镧钇激光晶体采用闪光灯或激光二极管(LD)泵浦。

[0014] 本发明采用以上技术方案,由于 La^{3+} 的半径 1.22 Å 较 Y^{3+} 半径 1.07 Å 大,利用大半径离子 La^{3+} 替代 Y^{3+} 进入晶格后所形成的张力可减小该离子 (Y^{3+}) 附近刃型位错的应变能,从而可在一定程度上抑制位错的迁移和重排,即抑制小角度晶界的形成,可以有效改善 $\text{Nd}:\text{YVO}_4$ 晶体的光学均匀性,获得高光学质量、较大尺寸、物理性能优良的掺钕钒酸镧钇激光晶体,采用闪光灯或激光二极管(LD)泵浦后,可激发产生 914nm、1064nm、1085nm、1342nm 波长的激光输出,通过频率变换后也可产生 355nm、447nm、457nm、532nm、543nm、671nm 波长的激光输出,其二极管泵浦光-光转换效率大于 65%。此外,该激光晶体可采用提拉法生长,其生长工艺简单、周期短,能够实现大规模低成本的批量生产。晶体制成的固体激光器可分别用于光谱学、生物医学、军事领域中。

[0015] 具体实施方式本发明掺钕钒酸镧钇激光晶体的具体制备方法如下:

[0016] 实施例 1:熔体提拉法生长 $\text{Nd}_{0.002}:\text{La}_{0.06}\text{Y}_{0.938}\text{VO}_4$ 激光晶体。

[0017] 将按化学计量比准确称量好的 Y_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Nd_2O_3 (99.99%)、 NH_4VO_3 (99.5%) 放入刚玉研钵中混合研磨均匀,压片后,置于马弗炉内进行高温烧结。将合成好的多晶粉末原料放入单晶提拉炉中,采用尺寸约为 $\phi 60 \times 40\text{mm}^3$ 的铌金坩埚作为晶体生长的容器,在 N_2 气氛下进行单晶提拉。生长温度约为 1800 ~ 1900℃,生长速度约为 1.5 ~ 2.0mm/h,晶体转速约为 12 ~ 25r/min。生长过程中,透过石英观察窗观察晶体生长时光圈及生长趋势的变化情况,并通过欧陆表调节电势的升降及其变化速率,以控制晶体生长形态。当生长结束后,将晶体提升并脱离熔体,调整晶体高度,使其高出熔体表面约 0.5mm。然后分 5 个阶段退火至室温,降温速率为 5 ~ 60℃/h。得到尺寸约为 26mm × 30mm (等径部分) 的高光学质量 $\text{Nd}_{0.003}:\text{La}_{0.04}\text{Y}_{0.957}\text{VO}_4$ 晶体。

[0018] 实施例 2:熔体提拉法生长 $\text{Nd}_{0.03}:\text{La}_{0.002}\text{Y}_{0.968}\text{VO}_4$ 激光晶体。

[0019] 将按化学计量比准确称量好的 Y_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Nd_2O_3 (99.99%)、 NH_4VO_3 (99.5%) 放入刚玉研钵中混合研磨均匀,压片后,置于马弗炉内进行高温烧结。晶体生长设备及生长条件与实施例 1 相同,得到尺寸约为 28mm × 31mm (等径部分) 的高光学质量 $\text{Nd}_{0.03}:\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.95}\text{VO}_4$ 晶体。

[0020] 实施例 3:熔体提拉法生长 $\text{Nd}_{0.05}:\text{La}_{0.01}\text{Y}_{0.94}\text{VO}_4$ 激光晶体。

[0021] 将按化学计量比准确称量好的 Y_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 Nd_2O_3 (99.99%)、 NH_4VO_3 (99.5%) 放入刚玉研钵中混合研磨均匀,压片后,置于马弗炉内进行高温烧结。晶体生长设备及生长条件与实施例 1 相同,得到尺寸约为 28mm × 32mm (等径部分) 的高光学质

量 $\text{Nd}_{0.05}:\text{La}_{0.01}\text{Y}_{0.94}\text{VO}_4$ 晶体。

[0022] 实施例 4 :熔体提拉法生长 $\text{La}_{0.06}\text{Y}_{0.94}\text{VO}_4$ 激光晶体。

[0023] 将按化学计量比准确称量好的 Y_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 NH_4VO_3 (99.5%) 放入刚玉研钵中混合研磨均匀,压片后,置于马弗炉内进行高温烧结。晶体生长设备及生长条件与实施例 1 相同,得到尺寸约为 $30\text{mm}\times 32\text{mm}$ (等径部分) 的高光学质量 $\text{La}_{0.06}\text{Y}_{0.94}\text{VO}_4$ 晶体。

[0024] 实施例 5 :熔体提拉法生长 $\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{VO}_4$ 激光晶体。

[0025] 将按化学计量比准确称量好的 Y_2O_3 (99.99%)、 La_2O_3 (99.99%)、 NH_4VO_3 (99.5%) 放入刚玉研钵中混合研磨均匀,压片后,置于马弗炉内进行高温烧结。晶体生长设备及生长条件与实施例 1 相同,得到尺寸约为 $28\text{mm}\times 31\text{mm}$ (等径部分) 的高光学质量 $\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{VO}_4$ 晶体。