



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108683072 A

(43)申请公布日 2018. 10. 19

(21)申请号 201810480917.4

(22)申请日 2018.05.18

(71)申请人 北方工业大学

地址 100041 北京市石景山区晋元庄5号

(72)发明人 焦志伟 刘伟 周伟 崔岩

刘峰斌 曹雷刚 杨越 屈敏

(74)专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有

限公司 11260

代理人 郑立明 李闯

(51) Int. Cl.

H01S 3/109(2006.01)

G02F 1/35(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种提高SB0深紫外倍频激光输出效率的方法

(57)摘要

本发明公开了一种提高深紫外倍频激光输出效率的方法,用于实现200nm以下深紫外波段倍频激光的有效输出,它是在掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行深紫外倍频激光输出;所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。本发明能够可控地提高 SrB_4O_7 晶体畴结构密度,从而在保持 SrB_4O_7 晶体具有极短的紫外透过截止波长($<140\text{nm}$)前提下,可以有效提高 SrB_4O_7 晶体的随机倍频转化效率,使之可应用于深紫外波段的激光倍频转换。

1. 一种提高深紫外倍频激光输出效率的方法,用于实现200nm以下深紫外波段倍频激光的有效输出,其特征在于,在掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行深紫外倍频激光输出;

其中,所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。

2. 根据权利要求1所述的提高深紫外倍频激光输出效率的方法,其特征在于,所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体中含有条状和菱形畴结构。

3. 根据权利要求1或2所述的提高深紫外倍频激光输出效率的方法,其特征在于,所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体是采用高温溶液法进行制备的。

4. 根据权利要求3所述的提高深紫外倍频激光输出效率的方法,其特征在于,在采用高温溶液法进行制备时,高温溶液中含有特定金属离子、 SrO 和 B_2O_3 ,并且所述特定金属离子与 SrO 的物质的量之比为0.5~10:100, SrO 与 B_2O_3 的物质的量之比为0.3~1.8。

5. 一种深紫外倍频激光输出的方法,其特征在于,在掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行200nm以下深紫外倍频激光输出;

其中,所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。

一种提高SBO深紫外倍频激光输出效率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及非线性光学晶体材料领域,尤其涉及一种提高SBO深紫外倍频激光输出效率的方法。

背景技术

[0002] 非线性光学晶体材料是全固态激光技术的重要组成元器件,通过非线性光学晶体的倍频转换效应可以扩展激光输出的光谱范围,进而扩展激光的应用领域。迄今为止,商业化的非线性光学晶体材料主要包括 ZnGeP_2 (ZGP)、 KTiOPO_4 (KTP)、 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) 等晶体,这些材料涵盖了近红外、可见和近紫外波段的光谱区域,但是在200nm波段以下仍缺乏优质的非线性光学材料来解决激光光源的频率转换问题,已有的 $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_6\text{F}_2$ (KBBF) 存在晶体生长困难、原材料有毒等问题,因此设计开发可应用紫外-深紫外波段的非线性光学晶体材料仍具有科学和应用价值。

[0003] 在已有的非线性光学晶体材料中, SrB_4O_7 晶体(简称SBO晶体)具有非常优异的非线性光学性能,如该晶体具有极短的紫外透过截止波长($<125\text{nm}$),高的抗光损伤阈值($\approx 1.6\text{Jd/LBO}$)和较大的非线性光学系数(3.5pm/V),因此受到了研究者的关注。尽管 SrB_4O_7 晶体在倍频效应、紫外截止边、抗光损伤阈值及物化稳定性等方面具有优良的性能,但是它的晶体双折射率太小(<0.017)而不能实现角度相位匹配,因此无法实现激光的倍频转换。2004年,法国的Baudrier-Raybaut等人在Nature发表论文,提出了可以在ZnSe透明多晶结构上实现倍频输出的“随机准相位匹配(Random quasi-phase-matching)”概念。2007年,Aleksandrovsky等人发现SBO晶体内存在 180° 的二维畴结构,但是这些二维畴结构无法实现有效控制,只能采用“随机准相位匹配”方式实现飞秒深紫外倍频输出,且倍频效率极低,难以实际应用。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的上述不足之处,本发明提供了一种提高深紫外倍频激光输出效率的方法,能够可控地提高 SrB_4O_7 晶体畴结构密度,从而在保持 SrB_4O_7 晶体具有极短的紫外透过截止波长($<140\text{nm}$)前提下,可以有效提高 SrB_4O_7 晶体的随机倍频转化效率,使之可应用于深紫外波段的激光倍频转换。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种提高深紫外倍频激光输出效率的方法,用于实现200nm以下深紫外波段倍频激光的有效输出,它是在掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行深紫外倍频激光输出;其中,所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。

[0007] 优选地,所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体中含有条状和菱形畴结构。

[0008] 优选地,所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体是采用高温溶液法进行制备的。

[0009] 优选地,在采用高温溶液法进行制备时,高温溶液中含有特定金属离子、SrO和 B_2O_3 ,并且所述特定金属离子与SrO的物质的量之比为0.5~10:100,SrO与 B_2O_3 的物质的量之比为0.3~1.8。

[0010] 一种深紫外倍频激光输出的方法,在掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行200nm以下深紫外倍频激光输出;其中,所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。

[0011] 由上述本发明提供的技术方案可以看出,本发明提供的提高深紫外倍频激光输出效率的方法是在 SrB_4O_7 晶体生长过程中向熔体中掺杂了特定金属离子,并且所述特定金属离子与 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。由于 SrB_4O_7 晶体在b轴和c轴方向上具有孔道结构,且晶体的阴离子基团通过桥氧连接成三维网络结构,因此这些结构特性决定了 SrB_4O_7 晶体容易容纳外来的掺杂离子。掺杂的特定金属离子进入晶体结构后会引引起晶体结构畸变,诱导产生畴结构,从而提高了 SrB_4O_7 晶体中的畴结构密度。畴密度增加,畴边界增多,可实现相干长度上随机相位匹配倍频转换的可能性增多,因此畴密度的增加能有效提高 SrB_4O_7 随机相位匹配下的倍频转换效率,从而本发明所提供的提高 SrB_4O_7 深紫外倍频激光输出效率的方法可以通过掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体获得较强的激光倍频转化效应,且器件的倍频转换能力不会随着激光转换波长的减小而降低,这可以有效解决 SrB_4O_7 晶体在深紫外波段的倍频转换应用问题,使其优良的非线性光学性能得到有效发挥。

具体实施方式

[0012] 下面对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0013] 下面对本发明所提供的提高深紫外倍频激光输出效率的方法进行详细描述。本发明实施例中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

[0014] 一种提高深紫外倍频激光输出效率的方法,可用于实现200nm以下深紫外波段倍频激光的有效输出;该方法是在一块掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体上采用随机准相位匹配的方法进行深紫外倍频激光输出。

[0015] 其中,所述特定金属离子是 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Zn^{2+} 中的一种或多种;所述特定金属离子与所述 SrB_4O_7 晶体中锶离子的物质的量之比为0.5~5:100。

[0016] 具体地,所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体中含有条状和菱形畴结构。所述掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体可以采用高温溶液法进行制备,并且在采用高温溶液法进行制备时,高温溶液中含有特定金属离子、SrO和 B_2O_3 ,所述特定金属离子与SrO的物质的量之比最好为0.5~10:100,SrO与 B_2O_3 的物质的量之比最好为0.3~1.8。

[0017] 进一步地,所述深紫外波段倍频激光的有效输出是指将至少一束入射激光束通过至少一块掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体后,产生至少一束频率不同于入射光波的输出辐射。根据晶体的结晶学数据,将晶体毛坯定向,按所需角度、厚度和截面尺寸切割晶体,将晶体通光面抛光,即可作为非线性光学器件使用。

[0018] 与现有技术相比,本发明所提供的提高深紫外倍频激光输出效率的方法是在 SrB_4O_7 晶体生长过程中向熔体中掺杂特定金属离子。由于 SrB_4O_7 晶体在b轴和c轴方向上具有孔道结构,且晶体的阴离子基团通过桥氧连接成三维网络结构,因此这些结构特性决定了 SrB_4O_7 晶体容易容纳外来的掺杂离子。掺杂的特定金属离子进入晶体结构后会引入晶体结构畸变,诱导产生畴结构,从而提高了 SrB_4O_7 晶体中的畴结构密度。畴密度增加,畴边界增多,可实现相干长度上随机相位匹配倍频转换的可能性增多,因此畴密度的增加能有效提高 SrB_4O_7 随机相位匹配下的倍频转换效率。本发明所提供的提高 SrB_4O_7 深紫外倍频激光输出效率的方法可以通过掺杂有特定金属离子的 SrB_4O_7 晶体获得较强的激光倍频转化效应,且器件的倍频转换能力不会随着激光转换波长的减小而降低,这可以有效解决 SrB_4O_7 晶体在深紫外波段的倍频转换应用问题,使其优良的非线性光学性能得到有效发挥。

[0019] 综上所述,本发明实施例能够可控地提高 SrB_4O_7 晶体畴结构密度,从而在保持 SrB_4O_7 晶体具有极短的紫外透过截止波长($<140\text{nm}$)前提下,可以有效提高 SrB_4O_7 晶体的随机倍频转化效率,使之可应用于深紫外波段的激光倍频转换。

[0020] 为了更加清晰地展现出本发明所提供的技术方案及所产生的技术效果,下面以具体实施例对本发明所提供的提高深紫外倍频激光输出效率的方法进行详细描述。

[0021] 实施例1

[0022] 将 Li_2CO_3 , SrCO_3 和 H_3BO_3 以摩尔比为0.1:0.9:4混合并充分研磨后加入 $\Phi 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的白金坩埚中,加热至 1000°C ,恒温1h至混合物完全熔化,降温至 965°C 后将一块 SrB_4O_7 籽晶和熔体液面接触,对熔体进行不间断的搅拌,恒温4天后可以从熔体中提出 $50 \times 20 \times 10\text{mm}^3$ 的掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶体;将该晶体在b轴和c轴方向上生长出来的区域进行切割分离,从而可以获得透明的掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片。对该掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片进行腐蚀后发现,在该晶片的特定方向上可观察到平行排列的畴结构和在平行畴结构两边形成V形畴结构。经抛光后晶体紫外吸收截止边小于 140nm ,利用一束 1064nm 激光在b轴方向上对该掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片进行辐照,可以获得较强的绿色倍频光输出。

[0023] 实施例2

[0024] 将 Li_2CO_3 , SrCO_3 和 H_3BO_3 以摩尔比为0.5:0.95:4混合并充分研磨后加入 $\Phi 100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的白金坩埚中,加热至 1000°C ,恒温1h至混合物完全熔化,降温至 984.5°C 后将一块 SrB_4O_7 籽晶和熔体液面接触,对熔体进行不间断的搅拌,恒温4天后,以 $0.0125^\circ\text{C}/\text{h}$ 的降温速率生长13天,从而可以从熔体中提出 $7 \times 2.5 \times 3\text{cm}^3$ 的掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶体;将该晶体在b轴和c轴方向上生长出来的区域进行切割分离,从而可以获得透明的掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片。经抛光后该掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片的紫外吸收截止边小于 140nm ,利用一束 532nm 激光在b轴方向上对该掺杂有 Li^+ 的 SrB_4O_7 晶片进行辐照,可以获得 266nm 的紫外倍频光。

[0025] 综上所述,本发明实施例能够可控地提高 SrB_4O_7 晶体畴结构密度,从而在保持 SrB_4O_7 晶体具有极短的紫外透过截止波长($<140\text{nm}$)前提下,可以有效提高 SrB_4O_7 晶体的随机倍频转化效率,使之可应用于深紫外波段的激光倍频转换。

[0026] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。