



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106894088 A

(43)申请公布日 2017.06.27

(21)申请号 201710096187.3

H01S 5/30(2006.01)

(22)申请日 2017.02.22

(71)申请人 中国科学院合肥物质科学研究院
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
申请人 安徽火天晶体科技有限公司

(72)发明人 彭方 张庆礼 刘文鹏 罗建乔
孙敦陆 张琦 谷长江 殷绍唐

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理
有限公司 34112

代理人 余成俊

(51)Int.Cl.

C30B 29/24(2006.01)

C30B 29/22(2006.01)

C30B 15/00(2006.01)

C30B 28/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体

(57)摘要

本发明公开了一种稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体,并公开了其单晶制备方法和可见激光输出方法,本发明以声子能量低且易于生长的钙钛矿型氧化物 $GdScO_3$ 或 $LaLuO_3$ 为激光基质晶体,以 Pr^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Er^{3+} 为掺杂离子成为激光晶体材料,此类型激光晶体可采用熔体法晶体生长方法生长优质单晶,根据掺杂离子的激光泵浦通道的吸收波长,选择合适的GaN基激光二极管进行泵浦,继而实现可见激光输出,为全固态可见激光器提供工作物质。本发明提出的稀土离子激活钙钛矿型氧化物可见激光晶体的生长及实现其可见激光输出的方法,对于发展高效率、高功率可见激光器具有重要意义。



1. 稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体,其特征在于:以钙钛矿型氧化物 GdScO_3 或 LaLuO_3 为基质,以 Pr^{3+} 、或 Dy^{3+} 、或 Sm^{3+} 、或 Er^{3+} 为掺杂离子;当基质为 GdScO_3 时,掺杂离子为 Pr^{3+} 、或 Dy^{3+} 、或 Sm^{3+} 、或 Er^{3+} ,掺杂离子部分替代基质 GdScO_3 中 Gd 的格位,分子式可表示为 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$, $\text{RE}=\text{Pr}$ 、或 Dy 、或 Sm 、或 Er , x 的取值范围为 $0.001\sim 0.2$;当基质为 LaLuO_3 时,掺杂离子为 Pr^{3+} 、或 Sm^{3+} ,掺杂离子部分取代基质 LaLuO_3 中 La 的格位,分子式表可表示为 $\text{RE}\square_x\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$, $\text{RE}\square=\text{Pr}$ 、或 Sm , x 的取值范围为 $0.001\sim 0.2$ 。

2. 稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

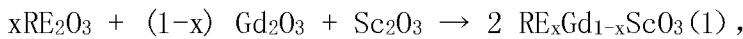
(1)、制备 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 的多晶生长原料;

(2)、将步骤(1)制备的 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 多晶生长原料经过 $100\text{ MPa} \sim 300\text{ MPa}$ 的冷等静压后,再在空气气氛下的 $1000\text{ }^\circ\text{C} \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下烧结 $10\text{ 小时} \sim 72\text{ 小时}$,使 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 多晶生长原料成为致密度较高的多晶原料块,用于晶体生长;

(3)、将步骤(2)制得的 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 多晶原料块放入生长坩埚内,通过电阻或感应加热使多晶原料块充分熔化,获得晶体生长初始熔体;

(4) 将步骤(3)制得的晶体生长初始熔体采用熔体法晶体生长工艺进行单晶生长;生长 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 单晶时,采用 GdScO_3 或 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 单晶作为籽晶;生长 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 单晶时,采用 LaLuO_3 单晶或 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 单晶为籽晶。

3. 根据权利要求2所述的稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:步骤(1)中,对于 $\text{RE}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 多晶生长原料,采用 RE 、 Gd 、 Sc 的化合物进行化学反应得到,优选采用 RE_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sc_2O_3 根据化学反应式(1)进行化学反应得到,化学反应式(1)为:



RE_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sc_2O_3 称取的量的比例根据化学反应式(1)确定;

对于 $\text{RE}\square_k\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 多晶生长原料,采用 $\text{RE}\square$ 、 La 、 Lu 的化合物进行化学反应得到,优选采用 $\text{RE}\square_2\text{O}_3$ 、 Lu_2O_3 、 La_2O_3 根据化学反应式(2)进行化学反应得到,化学反应式(2)为:



$\text{RE}\square_2\text{O}_3$ 、 Lu_2O_3 、 La_2O_3 称取的量的比例根据化学反应式(2)确定。

4. 根据权利要求2所述的稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:步骤(4)中,籽晶方向可取为 $[100]$ 、或 $[010]$ 、或 $[001]$ 方向。

5. 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $\text{Pr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长为 450 nm 、或 470 nm 、或 475 nm 、或 488 nm 的 GaN 基激光二极管,分别对应通过 $\text{Pr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 或 $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{LuO}_3$ 单晶或透明陶瓷中 Pr^{3+} 的 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ 、或 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^1\text{I}_6$ 、或 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$ 、或 ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_0$ 跃迁通道,将 Pr^{3+} 分别对应激发到 ${}^3\text{P}_2$ 、或 ${}^1\text{I}_6$ 、或 ${}^3\text{P}_1$ 、或 ${}^3\text{P}_0$ 激发态,处于 ${}^3\text{P}_2$ 、 ${}^1\text{I}_6$ 、 ${}^3\text{P}_1$ 激发态的电子通过无辐射弛豫或其他过程跃迁到 ${}^3\text{P}_0$,在 ${}^3\text{P}_0$ 与 ${}^3\text{F}_2$ 能级、或 ${}^3\text{P}_0$ 与 ${}^3\text{F}_4$ 能级,或 ${}^3\text{P}_0$ 与 ${}^3\text{H}_6$ 能级间实现粒子数反转后,通过受激辐射跃迁 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 、或 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ 、或 ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ 获得可见激光。

6. 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长 430 nm 、或 450 nm 、或 483 nm 的 GaN 基激光二极管,分别对应通过 $\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x}\text{ScO}_3$ 中 Dy^{3+} 的 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2}$ 、或 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{315/2}$ 、或 ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{411/2}$ 跃

迁通道,将 Dy^{3+} 分别对应激发到 $^4M_{21/2}$ 、或 $^4I_{315/2}$ 、或 $^4G_{411/2}$ 能级,在这些激发态能量上的电子通过非辐射弛豫或通过其他过程跃迁到 $^4F_{9/2}$,实现 $^4F_{9/2}$ 和 $^6H_{13/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$ 和 $^6H_{11/2}$ 能级间的粒子数反转,通过 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 、或 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 受激辐射跃迁通道获得可见激光。

7. 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Sm_xGd_{1-x}ScO_3$ 或 $Sm_xLa_{1-x}LuO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长465 nm、或476 nm、或483 nm的GaN基激光二极管,分别对应通过 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{313/2}$ 、或 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{311/2}$ 、或 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4M_{15/2}$ 跃迁通道,将 Sm^{3+} 的 $^6H_{5/2}$ 能级上的电子分别对应激发到 $^4I_{313/2}$ 、或 $^4I_{311/2}$ 、或 $^4M_{15/2}$ 激发态,再通过无辐射跃迁或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 $^4G_{5/2}$,实现 $^4G_{5/2}$ 与 $^6H_{9/2}$ 、或 $^6H_{11/2}$ 、或 $^6H_{13/2}$ 能级间的粒子数反转,通过受激辐射 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 、或 $^6H_{11/2}$ 、或 $^6H_{13/2}$ 跃迁通道获得可见激光。

8. 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Er_xGd_{1-x}ScO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长434 nm、或445 nm、或487 nm、或526 nm的GaN基激光二极管,分别对应通过 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{211/2}$ 、或 $^4F_{3/2}$ 、或 $^4F_{5/2}$ 、或 $^4F_{7/2}$ 跃迁通道,将 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2}$ 能级上的电子直分别对应激发到这些比激光上能级 $^4S_{3/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$ 能量更高的激发态 $^2H_{211/2}$ 、或 $^4F_{3/2}$ 、或 $^4F_{5/2}$ 、或 $^4F_{7/2}$,然后通过非辐射弛豫或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 $^4S_{3/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$,通过 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、或 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 受激辐射跃迁通道获得绿光、或红光激光输出。

9. 根据权利要求5-8中任意一项所述的一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:在激光晶体中,由于受到晶体场的作用,激活离子 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 的简并能级 $^{2S+1}L_J$ 、 $^{2S'+1}L'_J$ 将分裂为多个晶场能级, $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$ 表示的 $^{2S+1}L_J$ 所分裂出的晶场能级至 $^{2S'+1}L'_J$ 所分裂出的晶场能级间所有可能光跃迁。

10. 根据权利要求5-8中任意一项所述的一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:所述的430 nm、434 nm、445 nm、450 nm、465 nm、470 nm、475 nm、476 nm、483 nm、487 nm、488 nm、526 nm的GaN基激光二极管的波长具有一定光谱分布范围,其波长分布在指明波长的 ± 10 nm范围内。

稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体

技术领域

[0001] 本发明涉及激光材料领域,具体是一类稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体。

背景技术

[0002] 可见激光在材料加工、生物医学、天文观测、量子通信等领域具有重要的应用前景。目前,实现可见激光的方法主要是半导体激光器和非线性光学变频技术。然而,半导体激光器通常具有相对较宽的波长宽度和高度的像散,在较高输出功率时,其输出激光的相干性不够理想,且发散角比较大,制约了其在诸如遥感等有高光束质量需求领域的应用;非线性光学变频技术通常系统结构复杂,且性价比偏低,这也限制了它的应用范围和领域。

[0003] 在全固态激光器中,获得可见激光最直接的办法是通过泵浦激活离子实现下转换激光输出。在过去几十年,由于缺少合适的泵浦源,固体可见激光器发展缓慢。近年来,得益于全球LED照明革命的巨大推动,GaN基蓝光激光二极管(LD)有了长足的发展,功率已达到瓦级,价格也大幅下降,这为用GaN基蓝光LD直接泵浦激光晶体产生可见激光提供了新的可行途径,预计将引发半导体激光泵浦的可见光晶体的研究热潮,使全固态可见激光的研究和应用进入一个全新阶段。由于蓝光泵浦源的波长和所要产生的可见光波长相近,量子缺陷小,因此采用GaN基蓝光LD进行泵浦有利于降低激光器的热效应,提高激光效率。另外,利用可见激光进行二倍频、三倍频而获得紫外、深紫外激光,对于获得新波段紫外激光、提高紫外固体激光的效率和功率等具有重要意义。

[0004] 目前已报道的采用GaN LD直接泵浦获得可见激光的稀土离子仅有 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 四种,基质多为声子能量较低的氟化物(如 LiYF_4 、 LiGdF_4 、 KYF_4 、 KY_3F_{10} 、 LiLuF_4 等)和少量的氧化物(仅YAG、LuAP、YAP、 $\text{Mg}:\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ 几种)。由于氟化物的化学稳定性和机械强度较差,通常会给实际应用造成很大困难。而氧化物与氟化物相比,虽然其声子能量较高,无辐射跃迁几率较大,但其化学稳定性和机械强度更好,对单晶制备设备条件、安全防护要求相对低,因而具有更大的实际应用价值,因此,研究稀土离子掺杂氧化物的可见激光更具应用潜力。

[0005] GdScO_3 和 LaLuO_3 晶体为类钙钛矿结构,属于正交晶系,声子能量较低,约 700 cm^{-1} ,通过掺杂 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 离子,这些离子进入 GdScO_3 和 LaLuO_3 的Gd或La格位后,对称性为m,存在较强的电偶极子发光跃迁,有望实现高效可见激光输出。目前,人们对 GdScO_3 和 LaLuO_3 作为激光基质材料的研究较少,已报道的仅有Nd掺杂 GdScO_3 近红外激光晶体和Er掺杂 LaLuO_3 纳米多晶红外激光材料。作为激光基质材料,此类晶体易于通过提拉法生长优质单晶、且具有优异的机械性能,易于加工。更为重要的是,与YAG晶体(声子能量为 860 cm^{-1})相比,此类晶体具有更低的声子能量,有利于减小多声子弛豫发生的几率,更易实现可见激光输出。而且,晶体对称性低,这对于解除稀土离子的4f组态内的跃迁禁戒和提高发光效率更为有利。另外,此类晶体是双折射较高的晶体,在较高功率泵浦时,其自然双折射远远大于热致双折射而占主导地位,可消除由于热致双折射带来的不利影响,如热退偏损耗等。

[0006] 发明内容本发明的目的是提供一种稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体,以解决现有技术氟化物的化学稳定性和机械强度较差、制备困难的问题,为全固态可见激光器提供了新型氧化物工作物质。

[0007] 为了达到上述目的,本发明所采用的技术方案为:

稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体,其特征在于:以钙钛矿型氧化物GdScO₃或LaLuO₃为基质,以Pr³⁺、或Dy³⁺、或Sm³⁺、或Er³⁺为掺杂离子;当基质为GdScO₃时,掺杂离子为Pr³⁺、或Dy³⁺、或Sm³⁺、或Er³⁺,掺杂离子部分替代基质GdScO₃中Gd的格位,分子式可表示为RE_xGd_{1-x}ScO₃,RE=Pr、或Dy、或Sm、或Er,x的取值范围为0.001~0.2;当基质为LaLuO₃时,掺杂离子为Pr³⁺、或Sm³⁺,掺杂离子部分取代基质LaLuO₃中La的格位,分子式表可表示为RE□_xLa_{1-x}LuO₃,RE□=Pr、或Sm,x的取值范围为0.001~0.2。

[0008] 稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1)、制备RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_xLa_{1-x}LuO₃的多晶生长原料;

(2)、将步骤(1)制备的RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_xLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料经过100 MPa ~ 300 MPa的冷等静压后,再在空气气氛下的1000 °C ~ 1500 °C温度下烧结10小时~72小时,使RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_xLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料成为致密度较高的多晶原料块,用于晶体生长;

(3)、将步骤(2)制得的RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_xLa_{1-x}LuO₃多晶原料块放入生长坩埚内,通过电阻或感应加热使多晶原料块充分熔化,获得晶体生长初始熔体;

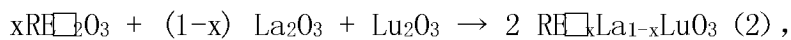
(4)将步骤(3)制得的晶体生长初始熔体采用熔体法晶体生长工艺进行单晶生长;生长RE_xGd_{1-x}ScO₃单晶时,采用GdScO₃或RE_xGd_{1-x}ScO₃单晶作为籽晶;生长RE□_xLa_{1-x}LuO₃单晶时,采用LaLuO₃单晶或RE□_xLa_{1-x}LuO₃单晶为籽晶。

[0009] 所述的稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:步骤(1)中,对于RE_xGd_{1-x}ScO₃多晶生长原料,采用RE、Gd、Sc的化合物进行化学反应得到,优选采用RE₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃根据化学反应式(1)进行化学反应得到,化学反应式(1)为:



RE₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃称取的量的比例根据化学反应式(1)确定;

对于RE□_xLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料,采用RE□、La、Lu的化合物进行化学反应得到,优选采用RE□₂O₃、Lu₂O₃、La₂O₃根据化学反应式(2)进行化学反应得到,化学反应式(2)为:



RE□₂O₃、Lu₂O₃、La₂O₃称取的量的比例根据化学反应式(2)确定。

[0010] 所述的稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,其特征在于:步骤(4)中,籽晶方向可取为[100]、或[010]、或[001]方向。

[0011] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用Pr_xGd_{1-x}ScO₃或Pr_xLa_{1-x}LuO₃单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长为450 nm、或470 nm、或475 nm、或488 nm的GaN基激光二极管,分别对应通过Pr_xGd_{1-x}ScO₃或Pr_xLa_{1-x}LuO₃单晶或透明陶瓷中Pr³⁺的³H₄→³P₂、或³H₄→¹I₆、或³H₄→³P₁、或³H₄→³P₀跃迁通道,将Pr³⁺分别对应激发到³P₂、或¹I₆、或³P₁、或³P₀激发态,处于³P₂、¹I₆、³P₁激发态的电子通过无辐射弛豫或其他过程跃迁到³P₀,在³P₀与³F₂能级、或³P₀与³F₄能级、或³P₀与³H₆能级间实现粒子数反转后,通过受激辐射跃迁³P₀→³F₂、或³P₀→³F₄、或³P₀→³H₆获得可见激光。

[0012] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Dy_xGd_{1-x}ScO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长430 nm、或450 nm、或483 nm的GaN基激光二极管,分别对应通过 $Dy_xGd_{1-x}ScO_3$ 中 Dy^{3+} 的 ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4M_{21/2}$ 、或 ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4I_{315/2}$ 、或 ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^4G_{411/2}$ 跃迁通道,将 Dy^{3+} 分别对应激发到 ${}^4M_{21/2}$ 、或 ${}^4I_{315/2}$ 、或 ${}^4G_{411/2}$ 能级,在这些激发态能量上的电子通过非辐射弛豫或通过其他过程跃迁到 ${}^4F_{9/2}$,实现 ${}^4F_{9/2}$ 和 ${}^6H_{13/2}$ 、或 ${}^4F_{9/2}$ 和 ${}^6H_{11/2}$ 能级间的粒子数反转,通过 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ 、或 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ 受激辐射跃迁通道获得可见激光。

[0013] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Sm_xGd_{1-x}ScO_3$ 或 $Sm_xLa_{1-x}LuO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长465 nm、或476 nm、或483 nm的GaN基激光二极管,通过 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{313/2}$ 、或 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4I_{311/2}$ 、或 ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4M_{15/2}$ 跃迁通道,将 Sm^{3+} 的 ${}^6H_{5/2}$ 能级上的电子分别对应激发到 ${}^4I_{313/2}$ 、或 ${}^4I_{311/2}$ 、或 ${}^4M_{15/2}$ 激发态,再通过无辐射跃迁或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 ${}^4G_{5/2}$,实现 ${}^4G_{5/2}$ 与 ${}^6H_{9/2}$ 、或 ${}^6H_{11/2}$ 、或 ${}^6H_{13/2}$ 能级间的粒子数反转,通过受激辐射 ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ 、或 ${}^6H_{11/2}$ 、或 ${}^6H_{13/2}$ 跃迁通道获得可见激光。

[0014] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Er_xGd_{1-x}ScO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长434 nm、或445 nm、或487 nm、或526 nm的GaN基激光二极管,分别通过 Er^{3+} 的 ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{211/2}$ 、或 ${}^4F_{3/2}$ 、或 ${}^4F_{5/2}$ 、或 ${}^4F_{7/2}$ 跃迁通道,将 Er^{3+} 的 ${}^4I_{15/2}$ 能级上的电子分别对应直激发到这些比激光上能级 ${}^4S_{3/2}$ 、或 ${}^4F_{9/2}$ 能量更高的激发态 ${}^2H_{211/2}$ 、或 ${}^4F_{3/2}$ 、或 ${}^4F_{5/2}$ 、或 ${}^4F_{7/2}$,然后通过非辐射弛豫或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 ${}^4S_{3/2}$ 、或 ${}^4F_{9/2}$,通过 ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 、或 ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 受激辐射跃迁通道获得绿光、或红光激光输出。

[0015] 所述的一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:在激光晶体中,由于受到晶体场的作用,激活离子 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 的简并能级 ${}^{2S+1}L_J$ 、 ${}^{2S'+1}L'_J$ 将分裂为多个晶场能级, ${}^{2S+1}L_J \rightarrow {}^{2S'+1}L'_J$ 表示的 ${}^{2S+1}L_J$ 所分裂出的晶场能级至 ${}^{2S'+1}L'_J$ 所分裂出的晶场能级间所有可能光跃迁。

[0016] 所述的一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:所述的430 nm、434 nm、445 nm、450 nm、465 nm、470 nm、475 nm、476 nm、483 nm、487 nm、488 nm、526 nm的GaN基激光二极管的波长具有一定光谱分布范围,其波长分布在指明波长的 ± 10 nm范围内。

[0017] 已有技术相比,本发明的有益效果体现在:

本发明使用声子能量较低的 $GdScO_3$ 和 $LaLuO_3$ 晶体作为激光晶体基质,有利于降低多声子弛豫造成的能量损失,从而获得效率很高的可见激光;此两种晶体化学稳定性好,双折射较高,热导率高,机械性能好,是性能优良的激光基质;本发明还给出了以 $GdScO_3$ 和 $LaLuO_3$ 氧化物晶体作为激光工作物质,通过熔体法晶体生长技术生长晶体,新的吸收泵浦通道和激光通道,获得可见波段激光的途径。由此获得的可见激光可通过二倍频、三倍频而获得紫外、深紫外激光,对于获得新波段紫外激光、提高紫外固体激光的效率、功率等具有重要意义。

附图说明

[0018] 图1为提拉法生长的 $Dy:GdScO_3$ 可见激光晶体。

具体实施方式

[0019] 稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体,以钙钛矿型氧化物GdScO₃或LaLuO₃为基质,以Pr³⁺、或Dy³⁺、或Sm³⁺、或Er³⁺为掺杂离子;当基质为GdScO₃时,掺杂离子为Pr³⁺、或Dy³⁺、或Sm³⁺、或Er³⁺,掺杂离子部分替代基质GdScO₃中Gd的格位,分子式可表示为RE_xGd_{1-x}ScO₃,RE=Pr、或Dy、或Sm、或Er,x的取值范围为0.001~0.2;当基质为LaLuO₃时,掺杂离子为Pr³⁺、或Sm³⁺,掺杂离子部分取代基质LaLuO₃中La的格位,分子式表可表示为RE□_kLa_{1-x}LuO₃,RE□=Pr、或Sm,x的取值范围为0.001~0.2。

[0020] 稀土离子掺杂的钙钛矿型氧化物可见激光晶体的单晶制备方法,包括以下步骤:

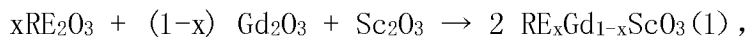
(1)、制备RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_kLa_{1-x}LuO₃的多晶生长原料;

(2)、将步骤(1)制备的RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_kLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料经过100 MPa ~ 300 MPa的冷等静压后,再在空气气氛下的1000 °C ~ 1500 °C温度下烧结10小时~72小时,使RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_kLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料成为致密度较高的多晶原料块,用于晶体生长;

(3)、将步骤(2)制得的RE_xGd_{1-x}ScO₃或RE□_kLa_{1-x}LuO₃多晶原料块放入生长坩埚内,通过电阻或感应加热使多晶原料块充分熔化,获得晶体生长初始熔体;

(4)如图1所示,将步骤(3)制得的晶体生长初始熔体采用熔体法晶体生长工艺进行单晶生长,该熔体法晶体生长工艺包括提拉法、坩埚下降法、温梯法、微下拉法;生长RE_xGd_{1-x}ScO₃单晶时,采用GdScO₃或RE_xGd_{1-x}ScO₃单晶作为籽晶;生长RE□_kLa_{1-x}LuO₃单晶时,采用LaLuO₃单晶或RE□_kLa_{1-x}LuO₃单晶为籽晶。

[0021] 步骤(1)中,对于RE_xGd_{1-x}ScO₃多晶生长原料,采用RE、Gd、Sc的化合物进行化学反应得到,优选采用RE₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃根据化学反应式(1)进行化学反应得到,化学反应式(1)为:



RE₂O₃、Gd₂O₃、Sc₂O₃称取的量的比例根据化学反应式(1)确定;

对于RE□_kLa_{1-x}LuO₃多晶生长原料,采用RE□、La、Lu的化合物进行化学反应得到,优选采用RE□₂O₃、Lu₂O₃、La₂O₃根据化学反应式(2)进行化学反应得到,化学反应式(2)为:



RE□₂O₃、Lu₂O₃、La₂O₃称取的量的比例根据化学反应式(2)确定。

[0022] 步骤(4)中,籽晶方向可取为[100]、或[010]、或[001]方向。

[0023] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用Pr_xGd_{1-x}ScO₃或Pr_xLa_{1-x}LuO₃单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长为450 nm、或470 nm、或475 nm、或488 nm的GaIn基激光二极管,分别对应通过Pr_xGd_{1-x}ScO₃或Pr_xLa_{1-x}LuO₃单晶或透明陶瓷中Pr³⁺的³H₄→³P₂、或³H₄→¹I₆、或³H₄→³P₁、或³H₄→³P₀跃迁通道,将Pr³⁺分别对应激发到³P₂、或¹I₆、或³P₁、或³P₀激发态,处于³P₂、¹I₆、³P₁激发态的电子通过无辐射弛豫或其他过程跃迁到³P₀,在³P₀与³F₂能级、或³P₀与³F₄能级、或³P₀与³H₆能级间实现粒子数反转后,通过受激辐射跃迁³P₀→³F₂、或³P₀→³F₄、或³P₀→³H₆获得可见激光。

[0024] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用Dy_xGd_{1-x}ScO₃单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长430 nm、或450 nm、或483 nm的GaIn基激光二极管,分别对应通过Dy_xGd_{1-x}ScO₃中Dy³⁺的⁶H_{15/2}→⁴M_{21/2}、或⁶H_{15/2}→⁴I_{315/2}、或⁶H_{15/2}→

$^4G_{411/2}$ 跃迁通道,将 Dy^{3+} 分别对应激发到 $^4M_{21/2}$ 、或 $^4I_{315/2}$ 、或 $^4G_{411/2}$ 能级,在这些激发态能量上的电子通过非辐射弛豫或通过其他过程跃迁到 $^4F_{9/2}$,实现 $^4F_{9/2}$ 和 $^6H_{13/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$ 和 $^6H_{11/2}$ 能级间的粒子数反转,通过 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 、或 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ 受激辐射跃迁通道获得可见激光。

[0025] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Sm_xGd_{1-x}ScO_3$ 或 $Sm_xLa_{1-x}LuO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长465 nm、或476 nm、或483 nm的GaN基激光二极管,通过 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{313/2}$ 、或 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{311/2}$ 、或 $^6H_{5/2} \rightarrow ^4M_{15/2}$ 跃迁通道,将 Sm^{3+} 的 $^6H_{5/2}$ 能级上的电子分别对应激发到 $^4I_{313/2}$ 、或 $^4I_{311/2}$ 、或 $^4M_{15/2}$ 激发态,再通过无辐射跃迁或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 $^4G_{5/2}$,实现 $^4G_{5/2}$ 与 $^6H_{9/2}$ 、或 $^6H_{11/2}$ 、或 $^6H_{13/2}$ 能级间的粒子数反转,通过受激辐射 $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ 、或 $^6H_{11/2}$ 、或 $^6H_{13/2}$ 跃迁通道获得可见激光。

[0026] 一种钙钛矿型氧化物激光晶体实现可见激光的方法,其特征在于:采用 $Er_xGd_{1-x}ScO_3$ 单晶或透明陶瓷作为激光介质,采用激光波长434 nm、或445 nm、或487 nm、或526 nm的GaN基激光二极管,分别通过 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{211/2}$ 、或 $^4F_{3/2}$ 、或 $^4F_{5/2}$ 、或 $^4F_{7/2}$ 跃迁通道,将 Er^{3+} 的 $^4I_{15/2}$ 能级上的电子分别对应直激发到这些比激光上能级 $^4S_{3/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$ 能量更高的激发态 $^2H_{211/2}$ 、或 $^4F_{3/2}$ 、或 $^4F_{5/2}$ 、或 $^4F_{7/2}$,然后通过非辐射弛豫或其他过程,弛豫或跃迁到激光上能级 $^4S_{3/2}$ 、或 $^4F_{9/2}$,通过 $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 、或 $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 受激辐射跃迁通道获得绿光、或红光激光输出。

[0027] 在激光晶体中,由于受到晶体场的作用,激活离子 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Er^{3+} 的简并能级 $^{2S+1}L_J$ 、 $^{2S'+1}L'_J$ 将分裂为多个晶场能级, $^{2S+1}L_J \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$ 表示的 $^{2S+1}L_J$ 所分裂出的晶场能级至 $^{2S'+1}L'_J$ 所分裂出的晶场能级间所有可能光跃迁。

[0028] 上述430 nm、434 nm、445 nm、450 nm、465 nm、470 nm、475 nm、476 nm、483 nm、487 nm、488 nm、526 nm的GaN基激光二极管的波长具有一定光谱分布范围,其波长分布在指明波长的 ± 10 nm范围内。

[0029] 具体实施例:

$Dy_xGd_{1-x}ScO_3$ 可见激光晶体生长及实现其可见激光输出的方法,它包括:

(1) 采用 Dy_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sc_2O_3 为原料,按照化学计量比进行配料,将原料充分混合均匀,将混合好的原料进行压制和烧结,在1500 °C下烧结时间为10~72 h;或者原料在压制成型后不经烧结,直接用于晶体生长。把初始原料放入生长坩埚内,通过加热使原料充分熔化,获得晶体生长初始熔体,然后采用提拉法来进行生长,获得 $Dy_xGd_{1-x}ScO_3$ 激光晶体。

[0030] (2) 选择454 nm的GaN激光二极管作为泵浦源,采用的 $Dy:GdScO_3$ 激光晶体元件尺寸为 $3 \times 3 \times 25$ mm³,两个 3×3 mm²端面抛光至光洁度达到5/10,平面度达到 $\lambda/10@ 632.8$ nm;进行激光实验时,采用平-平腔结构,腔镜由输入耦合腔镜M1和输出耦合腔镜M2组成,M1对454 nm激光高透、对577 nm激光高反,M2对577nm激光部分透过,透过率为4~6%; $Dy:GdScO_3$ 晶体元件置于M1、M2之间且互相平行,垂直于水平面中心相互对齐,M1和M2距离约为30~40mm。GaN激光二极管的激光垂直于M1入射,经透镜聚焦于 $Dy:GdScO_3$ 晶体端面,通过 $^6H_{15/2} \rightarrow ^{2S'+1}L'_J$,即 $^{2S'+1}L'_J = ^4M_{21/2}$ 、 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4I_{315/2}$ 、 $^6H_{15/2} \rightarrow ^4G_{411/2}$ 跃迁通道,将 Dy^{3+} 的 $^6H_{15/2}$ 的电子直接激发到 $^4I_{315/2}$ 激发态,通过非辐射弛豫或其他过程弛豫或跃迁到 $^4F_{9/2}$,实现 $^4F_{9/2}$ 和 $^6H_{13/2}$ 的粒子数反转,通过受激辐射 $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ 获得黄光激光,这样即构成了577 nm激光系统。

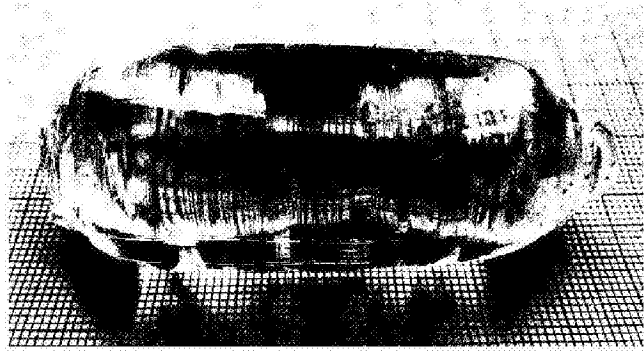


图1