



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102321918 A

(43) 申请公布日 2012.01.18

(21) 申请号 201110254129.1

(22) 申请日 2011.08.31

(71) 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

(72) 发明人 王彪 王云华

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司

公司 44102

代理人 禹小明 林伟斌

(51) Int. Cl.

C30B 29/30 (2006.01)

C30B 15/00 (2006.01)

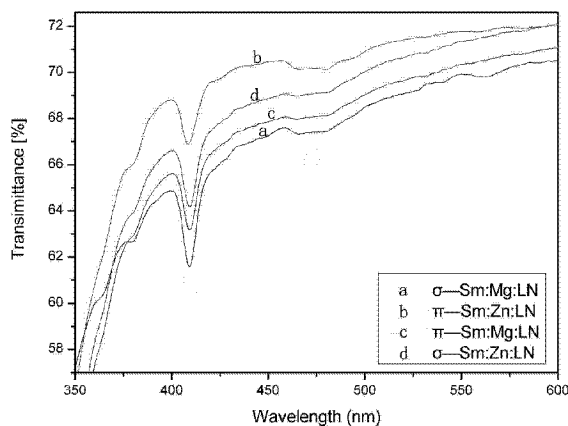
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种双掺铈酸锂晶体及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及光电晶体技术领域, 尤其涉及一种双掺铈酸锂晶体, 其组成为: $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$, 其中, M 为 Mg、Zn 中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$, 当 M 为 Mg 时, $5 \leq y \leq 8$; 当 M 为 Zn 时, $6 \leq y \leq 7$ 。本发明双掺铈酸锂晶体, 稀土离子 Sm 以掺杂抗光折变离子 Mg 或 Zn 铈酸锂为基质, 不仅具有高抗光损伤能力, 还可以实现短波长的橙红光输出, 在紫外光激发下, Sm 直接以下转换方式实现 606nm 和 613nm 的位于可见光波段的橙红光输出, 实现高功率输出橙红可见光。本发明还涉及一种双掺铈酸锂晶体的制备方法, 制备出高质量双掺铈酸锂晶体, 无宏观缺陷, 无明显生长条纹, 掺杂离子分布较均匀。



1. 一种双掺铌酸锂晶体,其特征在于,组成为: $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$,其中,M为Mg、Zn中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$,当M为Mg时, $5 \leq y \leq 8$;当M为Zn时, $6 \leq y \leq 7$ 。

2. 一种双掺铌酸锂晶体的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

取X mol% Sm_2O_3 、Y mol% MgO 、Z mol% ZnO 、A mol% Li_2CO_3 、B mol% Nb_2O_5 ,然后干燥混匀得到混合物,其中 $X=0.15 \sim 0.3$, $Y=5 \sim 8$, $Z=6 \sim 7$, Li_2CO_3 与 Nb_2O_5 的化学计量比为0.946;

将混合物放入坩埚煅烧,然后再烧结得到掺杂铌酸锂的多晶原料;

将装有掺杂铌酸锂多晶原料的坩埚放入晶体生长炉,通过提拉法制备单晶。

3. 根据权利要求2所述的双掺铌酸锂晶体的制备方法,其特征在于:所述坩埚为铂坩埚。

4. 根据权利要求3所述的双掺铌酸锂晶体的制备方法,其特征在于:将混合物放入坩埚,在 760°C 煅烧4小时,然后再在 1150°C 烧结5~10小时得到掺杂铌酸锂的多晶原料。

5. 根据权利要求3所述的双掺铌酸锂晶体的制备方法,其特征在于,将装有掺杂铌酸锂多晶原料的坩埚放入自动化提拉单晶炉,通过提拉法制备单晶,包括以下步骤:

将装有掺杂铌酸锂的多晶原料的铂坩埚放入保温罩内,然后将保温罩装炉;

用纯铌酸锂的[001]方向单晶棒为籽晶,调节籽晶杆,和轴心控制在偏差小于5%范围之内;

通过计算机界面设置升温程序,将坩埚内的多晶熔化,待熔体均匀稳定后,开始晶体生长;

调节升降籽晶杆,让籽晶和多晶液面接触,完成下晶过程,得到双掺铌酸锂晶体 $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$,其中,M为Mg、Zn中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$,当M为Mg时, $5 \leq y \leq 8$;当M为Zn时, $6 \leq y \leq 7$ 。

6. 根据权利要求5所述的双掺铌酸锂晶体的制备方法,其特征在于:通过提拉法制备单晶时,提拉速度为 $1.2 \sim 2\text{mm/h}$,转速为 $16 \sim 22\text{r/min}$,在拉拖后的降温过程中,降温速率为 $40 \sim 80^\circ\text{C/h}$ 。

一种双掺铌酸锂晶体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光电晶体技术领域,尤涉及一种双掺铌酸锂晶体及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前最适合于制作成大容量的三维体全息存储器的光折变材料是铌酸锂晶体,它是目前用途最为广泛的人工晶体材料之一,其具有优良的压电、热电、电光、声光和非线性光学等性能,在全息光存储、光波导放大器、集成光学等应用领域有着重要的地位。铌酸锂晶体材料大多是相同成分组成,其总表现为锂缺少,由于晶体中严重缺锂,从而形成大量的本征结构缺陷,使铌酸锂晶体作为光折变晶体在全息存储的应用受到很大限制。由于铌酸锂晶体本身有相对较高的本征缺陷浓度,使其几乎可以掺入任意的金属离子,这就使得对铌酸锂晶体的掺杂改性成为了热点问题。

[0003] 稀土元素具有特殊的能级结构和电子壳层分布,因此稀土掺杂的材料有独特的光学特性,被广泛应用在激光、光通信、光显示等多个领域,从而使得稀土具备特殊的战略意义。稀土离子钐具有单一的荧光态 $^4G_{5/2}$,在紫外光激发下,从该荧光态到激发态 $^6H_{9/2}$ 、 $^6H_{7/2}$ 和基态 $^6H_{5/2}$ 辐射跃迁位于可见光波长范围内。

[0004] 铌酸锂晶体具有多种光电功能特性,诸如铁电、压电、非线性和光折变等性质,因而备受关注。在铌酸锂晶体中掺入抗光损伤离子可以增强其抗光损伤性能,进而提高信噪比,同时可以缩短响应时间。在铌酸锂晶体中掺入两种不同的光折变敏感离子,可在晶体中产生深浅能级,实现非挥发存储。掺杂镁或锌等离子可以提高铌酸锂的抗光损伤能力,特别是在Mg的摩尔百分比高于5%和Zn的摩尔百分比高于6.5%时,抗光损伤能力可提高两个数量级。稀土掺杂铌酸锂晶体可以通过非线性变频或者上转换实现短波长激光输出,可以被用作固体激光器,然而非线性变频要求相位匹配限制条件,而且易受温度影响。但是,上转换产生的短波长激光功率低,难以实现高功率输出。

[0005] 其中,上转换是将长波长光转换为短波长光发射的过程。上转换材料是一种红外光激发下能发出可见光的发光材料,即将红外光转换成可见光的材料,其特点是所吸收的光子能量低于发射的光子能量,这种现象违背Stokes定律,因此又被称为反Stokes定律发光材料。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种双掺铌酸锂晶体,通过在铌酸锂晶体中掺杂稀土离子Sm和抗光折变离子,从而实现高功率输出橙红可见光。

[0007] 本发明还提供了一种双掺铌酸锂晶体的制备方法。

[0008] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:

一种双掺铌酸锂晶体,组成为: $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$,其中,M为Mg、Zn中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$,当M为Mg时, $5 \leq y \leq 8$;当M为Zn时, $6 \leq y \leq 7$ 。这种双掺铌酸锂晶体采用固相烧结法合成,单晶采用提拉法生长,可实现高功率输出橙红可见光。

[0009] 利用稀土离子钐 Sm 的下转换实现橙红可见光输出,通过掺杂稀土 Sm 和抗光折变离子在铌酸锂晶体,生长较大尺寸的共掺钐和镁的铌酸锂晶体($\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$, $0.15 \leq x \leq 0.3, 5 \leq y \leq 8$)、共掺钐和锌的铌酸锂晶体($\text{Sm}_x\text{Zn}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$, $0.15 \leq x \leq 0.3, 6 \leq y \leq 7$),提高了抗光损伤能力同时还利用稀土离子 Sm 存在的能级,在 409nm 波长激发下,从荧光态 $^4\text{G}_{5/2}$ 跃迁到激发态 $^6\text{H}_{7/2}$,直接以下转换方式实现位于可见光波长的橙红光输出。因此在紫外二极管泵浦下,共掺钐和镁、钐和锌的铌酸锂晶体可用作橙红可见光激光输出晶体材料。

[0010] 一种双掺铌酸锂晶体的制备方法,包括以下步骤:

(1)取 X mol% Sm_2O_3 、Y mol% MgO 、Z mol% ZnO 、A mol% Li_2CO_3 、B mol% Nb_2O_5 ,然后干燥混匀得到混合物,其中 $X=0.15\sim 0.3$, $Y=5\sim 8$, $Z=6\sim 7$, Li_2CO_3 与 Nb_2O_5 的化学计量比为 0.946,则 A 为 $0.486 \times (100-2X-Y)$ mol%, B 为 $0.514 \times (100-2X-Z)$ mol%。

[0011] (2)将混合物放入坩埚煅烧,然后再烧结得到掺杂铌酸锂的多晶原料。其中,所述坩埚为铂坩埚。铂金坩埚表面光洁、平整、厚薄分布均匀,无接缝无焊点,使用寿命可较一般产品延长一倍以上,大大降低使用成本,提高工作效率。铂金坩埚已在晶体生长、光学玻璃、钢铁、化工生产、建材、地矿地质、有色冶金、光导纤维、高等院校和科研院所等相关领域得到广泛的应用。将混合物放入坩埚煅烧前,先将其用压片机压成固体块状。

[0012] 铂的熔点为 1773.5 度,铂坩埚使用时加热温度最高不可超过 1200 度,考虑到温度的误差,建议在 1150 度一下使用,加热和灼烧时,应当在电炉内或煤气灯的氧化焰上进行,不可在还原焰或冒黑烟的火焰加热铂坩埚,或不可使铂器皿接触火焰中的蓝色焰心,防止生成碳化铂。本步骤采用优选的方式,将混合物放入坩埚,在 760℃煅烧 4 小时,然后再在 1150℃烧结 5~10 小时得到掺杂铌酸锂的多晶原料。

[0013] (3)将装有掺杂铌酸锂多晶原料的坩埚放入晶体生长炉,通过提拉法制备单晶。采用优选的方式,将装有掺杂铌酸锂多晶原料的坩埚放入自动化提拉单晶炉,通过提拉法制备单晶,包括以下步骤:

a、将装有掺杂铌酸锂的多晶原料的铂坩埚放入保温罩内,然后将保温罩装炉,由于铌酸锂晶体为氧化类晶体,不需抽真空;

b、用纯铌酸锂的 [001] 方向单晶棒为籽晶,调节籽晶杆,和轴心控制在偏差小于 5% 范围之内;

c、通过计算机界面设置升温程序,将坩埚内的多晶熔化,待熔体均匀稳定后,开始晶体生长;

d、调节升降籽晶杆,让籽晶和多晶液面接触,完成下晶过程,得到双掺铌酸锂晶体 $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$,其中,M 为 Mg、Zn 中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$,当 M 为 Mg 时, $5 \leq y \leq 8$;当 M 为 Zn 时, $6 \leq y \leq 7$ 。

[0014] 其中,通过提拉法制备单晶时,提拉速度为 1.2~2mm/h,转速为 16~22r/min,在拉拖后的降温过程中,降温速率为 40~80℃/h。全程通过自动化晶体炉下称重量读数的变化,完成籽晶的缩径、放肩、等径和降温等过程。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

本发明双掺铌酸锂晶体,稀土离子钐 Sm 以掺杂抗光折变离子 Mg 或 Zn 铌酸锂为基质,不仅具有高抗光损伤能力,还可以实现短波长的橙红光输出,在紫外光激发下,Sm 直接以下

转换方式实现 606nm 和 613nm 的位于可见光波段的橙红光输出,实现高功率输出橙红可见光。

[0016] 本发明双掺铈酸锂晶体的制备方法,制备出高质量共掺钐和镁的铈酸锂单晶和共掺钐和锌的铈酸锂单晶,无宏观缺陷,无明显生长条纹,掺杂离子分布较均匀。

附图说明

[0017] 图 1 为共掺钐和镁的铈酸锂单晶和共掺钐和锌的铈酸锂单晶位于 350nm 到 600nm 的偏振透射光谱;

图 2 为共掺钐和镁的铈酸锂单晶和共掺钐和锌的铈酸锂单晶位于 900nm 到 1780nm 的偏振透射光谱;

图 3 为共掺钐和镁的铈酸锂单晶和共掺钐和锌的铈酸锂单晶位于 500nm 到 750nm 的偏振荧光光谱。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0019] 本发明实施例双掺铈酸锂晶体的组成为: $\text{Sm}_x\text{M}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$, 其中, M 为 Mg、Zn 中的一种, $0.15 \leq x \leq 0.3$, 当 M 为 Mg 时, $5 \leq y \leq 8$; 当 M 为 Zn 时, $6 \leq y \leq 7$, 如图 1 至图 3 所示为本发明实施例双掺铈酸锂晶体的光谱图。这种双掺铈酸锂晶体采用固相烧结法合成, 单晶采用提拉法生长, 稀土离子钐 Sm 以掺杂抗光折变离子 Mg 或 Zn 铈酸锂为基质, 不仅具有高抗光损伤能力, 还可以实现短波长的橙红光输出, 在紫外光激发下, Sm 直接以下转换方式实现 606nm 和 613nm 的位于可见光波段的橙红光输出, 实现高功率输出橙红可见光。这种双掺铈酸锂晶体的制备方法, 制备出高质量 Sm:Mg:LiNbO_3 和 Sm:Zn:LiNbO_3 单晶, 无宏观缺陷, 无明显生长条纹, 掺杂离子分布较均匀, 其尺寸为 2~3cm。

[0020] 实施例一

取 $X=0.15$, $Y=5$, 即 Sm_2O_3 为 0.15mol%, MgO 为 5mol%, 用提拉法自动化生长 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.3, 5 \leq y \leq 8$) 单晶。

[0021] 1、共掺稀土 Sm 和抗光折变离子 Mg 的 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 多晶的制备

按照摩尔百分比分别称量 0.15mol% Sm_2O_3 、5mol% MgO、46.02mol% Li_2CO_3 、48.68mol% Nb_2O_5 , 将称取的 Sm_2O_3 、MgO、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 放入一容器混合均匀, 然后用压片机将各自压成固体块状, 放入铂坩埚, 在 760℃煅烧 4 小时, 再在 1150℃烧结 7 小时, 发生固相反应制得 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 多晶。

[0022] 2、共掺稀土 Sm 和抗光折变离子 Mg 的 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 单晶的生长

将制得的 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 多晶和铂坩埚装入自动化提拉单晶炉, 采用提拉法生长单晶, 具体过程如下:

(1) 生长用的铂坩埚直径 60mm, 高度 80mm, 将装有 Sm:Mg:LiNbO_3 多晶的该坩埚放入保温罩内, 然后将保温罩装炉。由于该晶体为氧化类晶体, 不需抽真空;

(2) 用纯铈酸锂的 [001] 方向单晶棒为籽晶, 该籽晶长宽高比为 3mm:3mm:15mm, 调节籽晶杆, 和轴心控制在偏差小于 5% 范围之内;

(3) 通过计算机界面设置升温程序, 升温至 1250℃时, 坩埚内的多晶熔化, 待熔体均匀

稳定后,开始晶体生长;

(4) 调节升降籽晶杆,让籽晶和多晶液面接触,完成下晶过程;

(5) 全程通过自动化晶体炉下称重量读数的变化,完成籽晶的缩径、放肩、等径和降温等过程。其中,提拉速度设置选为 1.8mm,转速设置在 20r/m;在拉脱后的降温过程,降温速率为 60°C/h。

[0023] 本实施例生长得到的 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 单晶长度为 38mm,直径为 35mm,定向后并切割,然后抛光至光学级。在室温下用紫外可见近红外分光光度计测试偏振透过光谱,测得的光谱如图 1、图 2 所示。在 409nm 入射光激发下,于室温用荧光光度计测试偏振荧光光谱,测得的光谱如图 3 所示。结果表明在 606nm 和 613nm 出现强橙红可见光发射,表明该晶体可以直接在紫外二极管泵浦下产生橙红可见光输出,在橙红可见激光输出具有应用性。

[0024] 实施例二

取 $X=0.15$, $Z=6.5$, 即 Sm_2O_3 为 0.15 mol%, ZnO 为 6.5 mol%, 用提拉法自动化生长 $\text{Sm}_x\text{Zn}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ ($0.15 \leq x \leq 0.3, 6 \leq y \leq 7$) 单晶。

[0025] 按照摩尔百分比分别称量 0.15mol% Sm_2O_3 、6.5mol% ZnO 、45.30mol% Li_2CO_3 、47.90mol% Nb_2O_5 , 将称取的 Sm_2O_3 、 ZnO 、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 放入一容器混合均匀,然后用压片机将各自压成固体块状,放入铂坩埚,在 760°C 煅烧 4 小时,再在 1150°C 烧结 6 小时,发生固相反应制得 $\text{Sm}:\text{Zn}:\text{LiNbO}_3$ 多晶。

[0026] 在生长单晶的过程中,参数的选取与实施例一相同。本实施例生长得到的 $\text{Sm}_x\text{Zn}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 单晶长度为 25mm,直径为 20mm,测试其偏振吸收光谱和荧光光谱,测得的光谱图如图 1 至图 3 所示。与 $\text{Sm}:\text{Mg}:\text{LiNbO}_3$ 一样,可以直接在紫外二极管泵浦下产生橙红可见光输出,在橙红可见激光输出材料方面具有应用价值。

[0027] 实施例三

取 $X=0.2$, $Y=5$, 即 Sm_2O_3 为 0.2mol%, MgO 为 5mol%, 用提拉法自动化生长 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 单晶。

[0028] 按照摩尔百分比分别称量 0.2mol% Sm_2O_3 、5mol% MgO 、45.98mol% Li_2CO_3 、48.62mol% Nb_2O_5 , 将称取的 Sm_2O_3 、 MgO 、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 放入一容器混合均匀,然后用压片机将各自压成固体块状,放入铂坩埚,在 760°C 煅烧 4 小时,再在 1150°C 烧结 7 小时,发生固相反应制得 $\text{Sm}_x\text{Mg}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 多晶。

[0029] 在生长单晶的过程中,参数的选取与实施例一相同。本实施例生长的单晶质量均匀,无明显生长条纹。

[0030] 实施例四

取 $X=0.2$, $Z=6.5$, 即 Sm_2O_3 为 0.2 mol%, ZnO 为 6.5 mol%, 用提拉法自动化生长 $\text{Sm}_x\text{Zn}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 单晶。

[0031] 按照摩尔百分比分别称量 0.2mol% Sm_2O_3 、6.5mol% ZnO 、45.25mol% Li_2CO_3 、47.85mol% Nb_2O_5 , 将称取的 Sm_2O_3 、 ZnO 、 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 放入一容器混合均匀,然后用压片机将各自压成固体块状,放入铂坩埚,在 760°C 煅烧 4 小时,再在 1150°C 烧结 6 小时,发生固相反应制得 $\text{Sm}_x\text{Zn}_y(\text{Li}_{0.946}\text{NbO}_3)_{100-x-y}$ 多晶。

[0032] 在生长单晶的过程中,参数的选取与实施例一相同。本实施例生长的单晶成分均匀,无缺陷。

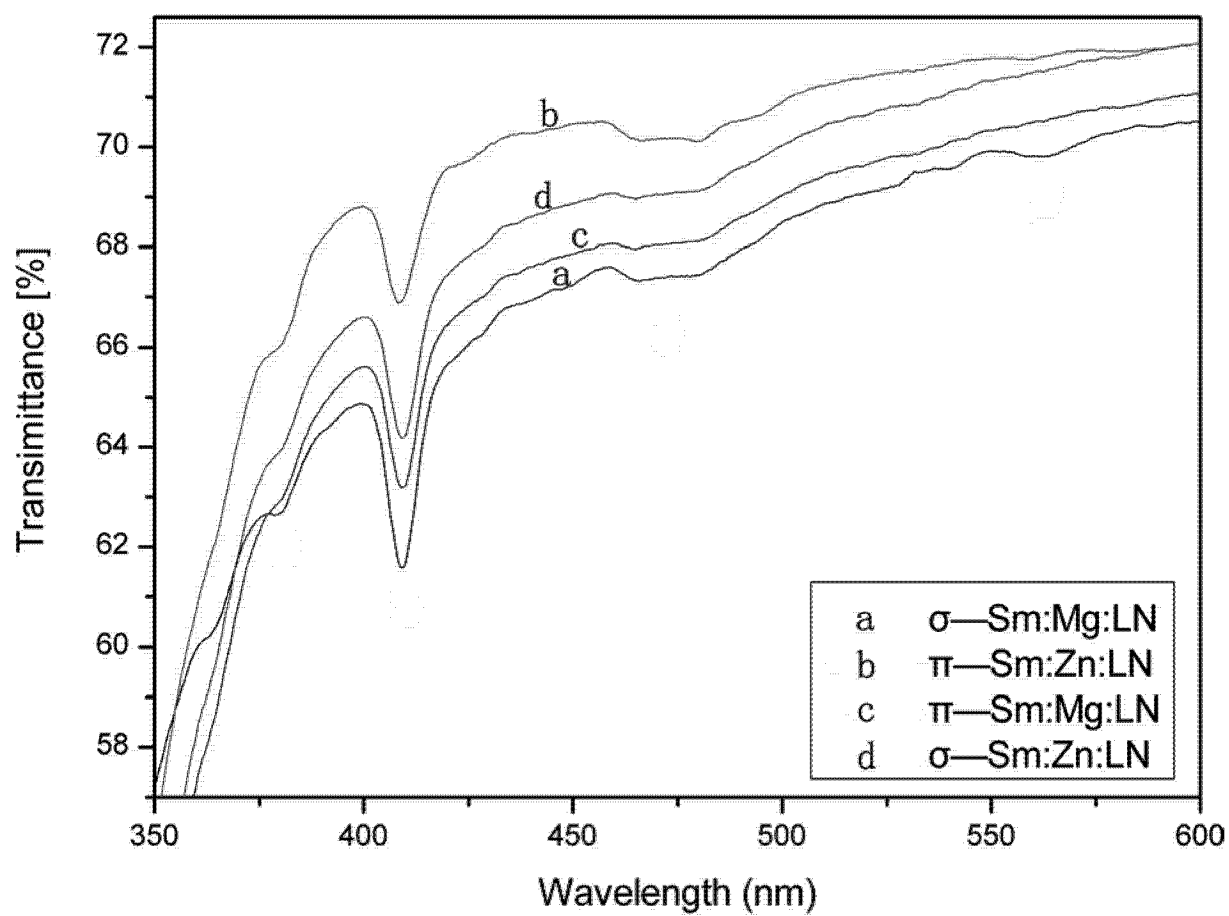


图 1

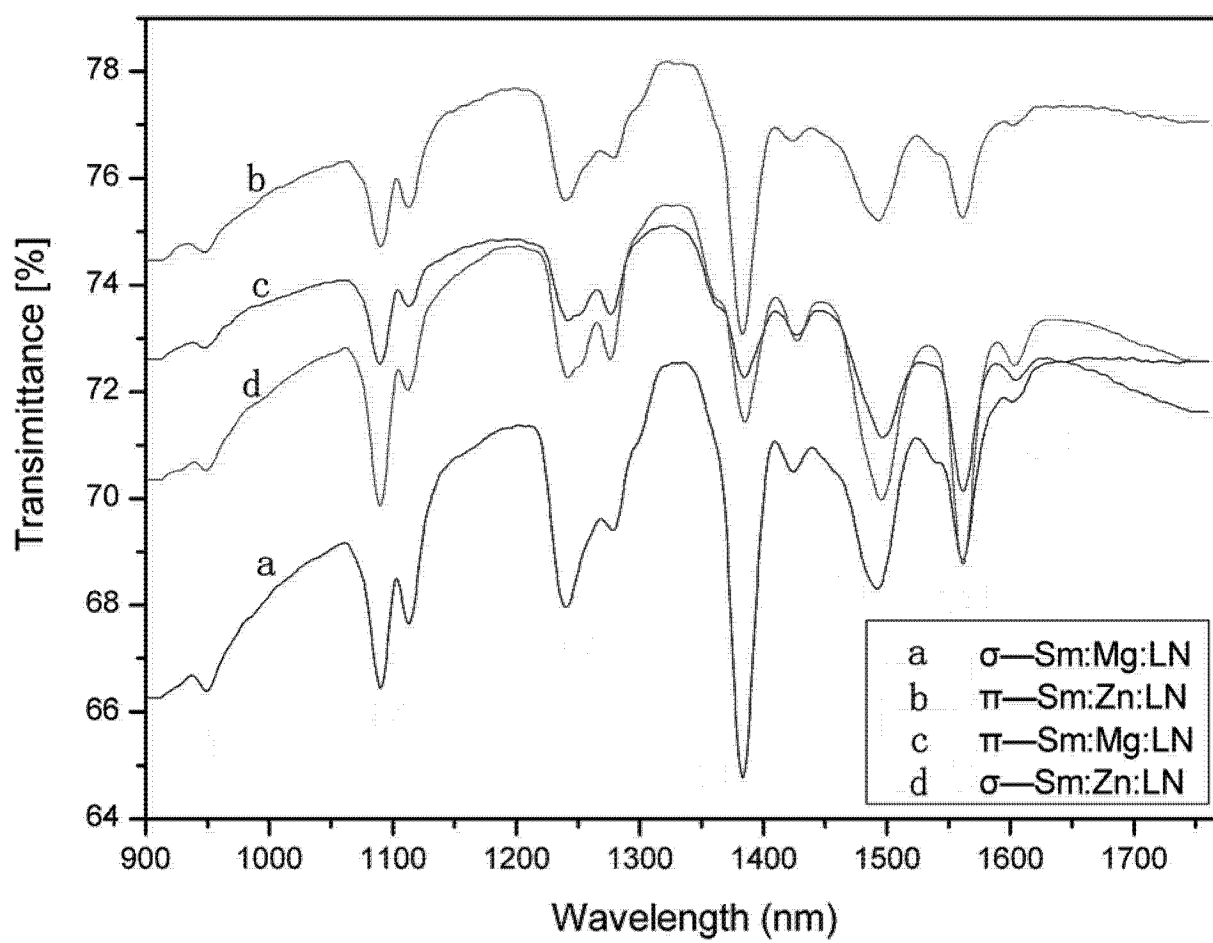


图 2

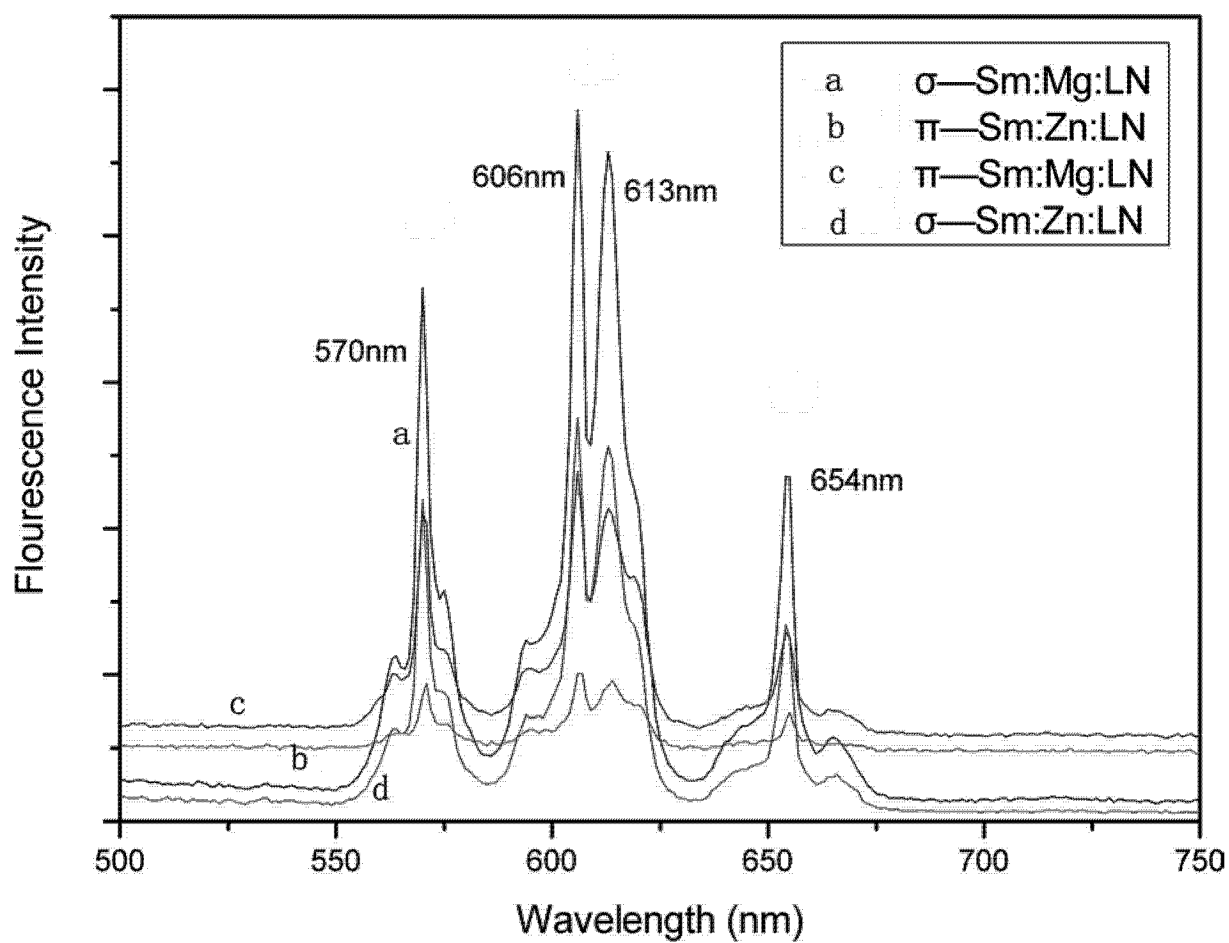


图 3