



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112448262 B

(45) 授权公告日 2022.04.12

(21) 申请号 201910827798.X

H01S 3/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.09.03

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101265026 A, 2008.09.17

申请公布号 CN 112448262 A

US 6297179 B1, 2001.10.02

(43) 申请公布日 2021.03.05

CN 102603194 A, 2012.07.25

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

CN 101168473 A, 2008.04.30

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园  
南区粤兴一道18号香港理工大学产  
学研大楼205室

CN 101239783 A, 2008.08.13

审查员 何理

(72) 发明人 王婷 余兆丰

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

代理人 曹小翠

(51) Int. Cl.

H01S 3/16 (2006.01)

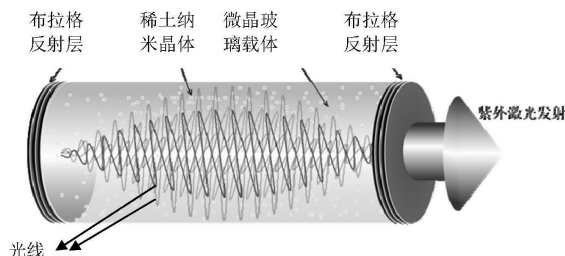
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

深紫外微腔激光器及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于激光器技术领域,尤其涉及一种深紫外微腔激光器,包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括:Ho<sup>3+</sup>、Tm<sup>3+</sup>中的至少一种,以及Yb<sup>3+</sup>。本发明提供的深紫外微腔激光器,以微晶玻璃作为微腔激光器的基体,微晶玻璃具有优异的热稳定性和化学稳定性,为直接均匀生长在微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体提供基体,使深紫外微腔激光器具有优异的热稳定性和化学稳定性,不但适用于高温激发提高了微腔激光器耐激发性和使用寿命,而且适用于高密度激发提高了微腔激光器的深紫外发射效率。



1. 一种深紫外微腔激光器,其特征在于,所述深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 中的至少一种,以及 $\text{Yb}^{3+}$ ;所述稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量为0.1%~15%。

2. 如权利要求1所述的深紫外微腔激光器,其特征在于:所述稀土离子还包括 $\text{Gd}^{3+}$ ;和/或,

所述纳米晶载体选自: $\text{NaYF}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NaGdF}_4$ 中的至少一种;和/或,

所述微晶玻璃载体选自: $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{O}$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{NaF}$ 、 $30\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中的任意一种。

3. 如权利要求2所述的深紫外微腔激光器,其特征在于,所述深紫外微腔激光器中,所述微晶玻璃载体与所述稀土纳米晶体的摩尔比为(1~2):(1~5)。

4. 如权利要求1~3任一所述的深紫外微腔激光器,其特征在于,所述深紫外微腔激光器为长度为0.5~5微米,直径为20~500纳米的圆柱形。

5. 如权利要求4所述的深紫外微腔激光器,其特征在于,所述深紫外微腔激光器的两端沉积有对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层。

6. 如权利要求5所述的深紫外微腔激光器,其特征在于,在所述第一布拉格发射层远离所述深紫外微腔激光器腔体的一侧表面还设置有对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。

7. 一种如权利要求1~6任一项所述深紫外微腔激光器的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

获取微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,高温煅烧处理,得到非晶态玻璃;

将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理,冷却得到玻璃光纤;

对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层,得到深紫外微腔激光器。

8. 如权利要求7所述的深紫外微腔激光器的制备方法,其特征在于,所述高温煅烧处理的条件包括:在大气氛围,温度为1300°C~1650°C的条件下,煅烧1~3小时;和/或,

将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理的步骤包括:将所述非晶态玻璃熔融拉丝后,在温度为300°C~700°C的条件下退火1~3小时,析出稀土纳米晶体;和/或,

对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤包括:将所述玻璃光纤切割成圆柱形,在所述玻璃光纤两端的切割面上沉积对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层。

9. 如权利要求8所述的深紫外微腔激光器的制备方法,其特征在于,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤还包括:在所述第一布拉格反射层远离所述玻璃光纤的一侧表面沉积对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。

10. 如权利要求7~9任一所述的深紫外微腔激光器的制备方法,其特征在于,所述深紫外微腔激光器的直径为20~500纳米,长度为0.5~5毫米。

## 深紫外微腔激光器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于激光器技术领域,尤其涉及一种深紫外微腔激光器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,低成本深紫外微腔激光器(<300nm)相比同步辐射、气体放电等非相干光源,具有光子能量高、光谱分辨率高、光子流强且密度大、可低重频至高重频及纳秒多种运转模式等特色,在空气、水、食物杀菌消毒净化、微精细材料加工、光刻、光印刷、高分辨光谱学、微电子学、光生物学、超高密度光驱、紫外固化、医疗和科学研究等领域有广泛的应用前景。通过对深紫外激光光源的选择,可使其聚焦斑点尺寸降低到几十纳米的范围。这不仅有利于提高光学数据存储精密度,还有助于实现非接触光刻系统。此外,较强的紫外信号在地球大气层中的传输距离仅仅为几公里,其在短距离的信息传输上将避免信号的截取及外来信号的干扰,因此便携式深紫外激光器将成为短距离无线通信的理想载体,尤其是在军事上可用于紫外通讯、高能激光武器、激光雷达、高精度激光测距等,极大地提高我国的军事力量,具有非常重要的意义。

[0003] 目前,由于激光器极低的上转换发光效率和热稳定性差,难以实现通过近红外激光激发小于300nm的深紫外激发发射。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种深紫外微腔激光器,旨在解决现有深紫外激光器上转换发光效率低,热稳定性差,难以实现小于300nm的深紫外激发发射等技术问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种深紫外微腔激光器的制备方法。

[0006] 为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种深紫外微腔激光器,所述深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 中的至少一种,以及 $\text{Yb}^{3+}$ 。

[0008] 优选地,所述稀土离子还包括 $\text{Gd}^{3+}$ ;和/或,

[0009] 所述纳米晶载体选自: $\text{NaYF}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NaGdF}_4$ 中的至少一种;和/或,

[0010] 所述微晶玻璃载体选自: $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{O}$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{NaF}$ 、 $30\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中的任意一种。

[0011] 优选地,所述深紫外微腔激光器中,所述微晶玻璃载体与所述稀土纳米晶体的摩尔比为(1~2):(1~5);和/或,

[0012] 所述稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量为0.1%~15%;所述 $\text{Gd}^{3+}$ 的摩尔百分含量为0~5%。

[0013] 优选地,所述深紫外微腔激光器为长度为0.5~5微米,直径为20~500纳米的圆柱形。

[0014] 优选地,所述深紫外微腔激光器的两端沉积有对200~300纳米波段反射率为75%

~95%的第一布拉格反射层。

[0015] 优选地,在所述第一布拉格发射层远离所述深紫外微腔激光器腔体的一侧表面还设置有对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。

[0016] 相应地,一种深紫外微腔激光器的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 获取微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,高温煅烧处理,得到非晶态玻璃;

[0018] 将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理,冷却得到玻璃光纤;

[0019] 对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层,得到深紫外微腔激光器。

[0020] 优选地,所述高温煅烧处理的条件包括:在大气氛围,温度为1300°C-1650°C的条件下,煅烧1~3小时;和/或,

[0021] 将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理的步骤包括:将所述非晶态玻璃熔融拉丝后,在温度为300°C~700°C的条件下退火1~3小时,析出稀土纳米晶体;和/或,

[0022] 对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤包括:将所述玻璃光纤切割成圆柱形,在所述玻璃光纤两端的切割面上沉积对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层。

[0023] 优选地,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤还包括:在所述第一布拉格反射层远离所述玻璃光纤的一侧表面沉积对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。

[0024] 优选地,所述深紫外微腔激光器的直径为20~500纳米,长度为0.5~5毫米。

[0025] 本发明提供的深紫外微腔激光器,包括微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子。一方面,本发明以微晶玻璃作为微腔激光器的基体,微晶玻璃具有优异的热稳定性和化学稳定性,为直接均匀生长在微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体提供基体,使深紫外微腔激光器具有优异的热稳定性和化学稳定性,不但适用于高温激发提高了微腔激光器耐激发性和使用寿命,而且适用于高密度激发提高了微腔激光器的深紫外发射效率,并且稀土纳米晶体直接生长在微晶玻璃内部,结合性能好,结合稳定性高;另一方面,稀土纳米晶体中包括纳米晶载体和包含 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 中的至少一种,以及 $\text{Yb}^{3+}$ 稀土离子,其中,纳米晶载体能够在微晶玻璃载体中与稀土离子结合生长形成纳米结构的稀土晶体,为稀土离子的发光提供载体基质; $\text{Yb}^{3+}$ 离子能够吸收980nm激发光能量,并将能量传递给 $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 离子,使 $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 发生能级跃迁实现深紫外激光发射, $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 以及 $\text{Yb}^{3+}$ 稀土离子在稀土纳米晶体中能够实现深紫外的上转换发光。本发明提供的深紫外微腔激光器,热稳定性好,化学稳定性好,能被近红外980纳米有效激发,激发效率高。

[0026] 本发明提供的深紫外微腔激光器的制备方法,将微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体混合后,高温煅烧成非晶态玻璃,使各原料组分熔融混合;然后将非晶态玻璃熔融拉丝后进行高温退火处理,使微晶玻璃载体中析出分布均匀的稀土纳米晶体,冷却得到玻璃光纤;再将玻璃光纤切割成一定长度形成F-P谐振微腔,在切割面上沉积布拉格反射层得到深紫外微腔激光器。本发明提供的深紫外微腔激光器的制备方法,以微

晶玻璃为载体材料,稀土离子通过纳米晶载体直接在微晶玻璃载体内部析出稀土纳米晶体,稀土纳米晶体直接在微晶玻璃内部生长析出的方式,使稀土纳米晶体与微晶玻璃载体结合稳定性好,且由于微晶玻璃载体材料具有优异的热稳定性、化学稳定性、机械强度等,从而使得制备的深紫外微腔激光器热化学稳定性好,耐激发性能好,激发效率高,更好的实现深紫外激光发射。

### 附图说明

[0027] 图1是本发明实施例提供的深紫外微腔激光器的示意图。

[0028] 图2是本发明实施例1提供的深紫外微腔激光器紫外激光光谱图,从上往下激发光密度依次为 $2\mu\text{mJ}/\text{cm}^2$ , $3\mu\text{mJ}/\text{cm}^2$ , $4\mu\text{mJ}/\text{cm}^2$ 和 $5\mu\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

### 具体实施方式

[0029] 为使本发明实施例的目的、技术方案和技术效果更加清楚,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。结合本发明中的实施例,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,都属于本发明保护的范围。

[0030] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0031] 本发明实施例说明书中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的含量,也可以表示各组分间重量的比例关系,因此,只要是按照本发明实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本发明实施例说明书公开的范围之内。具体地,本发明实施例说明书中所述的重量可以是 $\mu\text{g}$ 、 $\text{mg}$ 、 $\text{g}$ 、 $\text{kg}$ 等化工领域公知的质量单位。

[0032] 本发明实施例提供了一种深紫外微腔激光器,其特征在于,所述深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 中的至少一种,以及 $\text{Yb}^{3+}$ 。

[0033] 本发明实施例提供的深紫外微腔激光器,包括微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子。一方面,本发明实施例以微晶玻璃作为微腔激光器的基体,微晶玻璃具有优异的热稳定性和化学稳定性,为直接均匀生长在微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体提供基体,使深紫外微腔激光器具有优异的热稳定性和化学稳定性,不但适用于高温激发提高了微腔激光器耐激发性和使用寿命,而且适用于高密度激发提高了微腔激光器的深紫外发射效率,并且稀土纳米晶体直接生长在微晶玻璃内部,结合性能好,结合稳定性高;另一方面,稀土纳米晶体中包括纳米晶载体和包含 $\text{Ho}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 中的至少一种,以及 $\text{Yb}^{3+}$ 稀土离子,其中,纳米晶载体能够在微晶玻璃载体中与稀土离子结合生长形成纳米结构的稀土晶体,为稀土离子的发光提供载体基质; $\text{Yb}^{3+}$ 离子能够吸收980nm激发光能量,并将能量传递给 $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 离子,使 $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 发生能级跃迁实现深紫外激光发射, $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Ho}^{3+}$ 和/或 $\text{Tm}^{3+}$ 稀土离子在稀土纳米晶体中能够实现深紫外的上转换发光。本发明实施例提供的深紫外微腔激光器,热稳定性好,化学稳

定性好,能被近红外980纳米有效激发,激发效率高。

[0034] 作为优选实施例,所述稀土离子还包括 $Gd^{3+}$ 。本发明实施例稀土离子还包括 $Gd^{3+}$ , $Gd^{3+}$ 在稀土离子深紫外激发光发射中起到能量传递的桥梁作用,当 $Yb^{3+}$ 离子吸收的激发光能量传递给 $Ho^{3+}$ 和/或 $Tm^{3+}$ 后, $Ho^{3+}$ 和/或 $Tm^{3+}$ 发生能级跃迁能够发射不同波段的光, $Gd^{3+}$ 能够将 $Ho^{3+}$ 和/或 $Tm^{3+}$ 发射的不同波段的光中长波长光的能量传递给短波长的光,实现更深紫外发射,提高了稀土离子发光选择性,提高微腔激光器更深紫外发射效率。

[0035] 在一些实施例中,深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $Yb^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 和 $Gd^{3+}$ 。在另一些实施例中,深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $Yb^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 和 $Gd^{3+}$ 。在又一些实施例中,深紫外微腔激光器包括:微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括纳米晶载体和稀土离子,所述稀土离子包括: $Yb^{3+}$ 、 $Ho^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 和 $Gd^{3+}$ 。

[0036] 作为优选实施例,所述纳米晶载体选自: $NaYF_4$ 、 $CaF_2$ 、 $Ba_2LaF_7$ 、 $LaF_3$ 、 $NaGdF_4$ 中的至少一种。本发明实施例深紫外微腔激光器中稀土纳米晶体由 $NaYF_4$ 、 $CaF_2$ 、 $Ba_2LaF_7$ 、 $LaF_3$ 、 $NaGdF_4$ 等中的至少一种纳米晶载体和结合在纳米晶载体上的稀土离子组成,所采用的上述纳米晶载体具有声子能量低,荧光效率高特点,不但能为稀土离子受激实现深紫外上转换发光提供载体基质,而且能够在微晶玻璃中通过退火等工艺生长成纳米结构的晶体,在析出纳米结构晶体的过程中稀土离子与纳米晶载体材料发生离子置换,从而在微晶玻璃载体中析出包含有稀土离子的纳米晶体,为稀土离子的发光提供环境条件。本发明实施例纳米晶载体包括但不限于 $NaYF_4$ 、 $CaF_2$ 、 $Ba_2LaF_7$ 、 $LaF_3$ 、 $NaGdF_4$ ,也可以是其他纳米晶载体,只要能能为稀土离子受激实现深紫外上转换发光提供载体基质,且能够在微晶玻璃中通过退火等工艺生长成纳米结构的晶体即可。

[0037] 作为优选实施例,所述微晶玻璃载体选自: $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2O$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-16NaF$ 、 $30SiO_2-20Al_2O_3-10Bi_2O_3$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2CO_3$ 中的任意一种。本发明实施例深紫外微腔激光器以微晶玻璃作为载体材料,稀土纳米晶体直接生长在微晶玻璃内部,结合效果好,稳定性高。并且,由于微晶玻璃具有机械强度高,绝缘性能优良,介电损耗少,介电常数稳定,热膨胀系数可在很大范围调节,耐化学腐蚀,耐磨,热稳定性好,使用温度高等优良特性,因而以上述优良特性的微晶玻璃作为载体材料提高了深紫外微腔激光器的热稳定性、化学稳定性等耐受性,从而提高了微腔激光器的深紫外激光发射稳定性和使用寿命。本发明实施例微晶玻璃载体包括但不限于 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2O$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-16NaF$ 、 $30SiO_2-20Al_2O_3-10Bi_2O_3$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2CO_3$ 中任意一种,在一些具体实施例中也可以采用其他微晶玻璃作为载体,只要能提高本发明深紫外微腔激光器的热稳定性、化学稳定性等耐受性,提高微腔激光器的深紫外激光发射稳定性和使用寿命即可。

[0038] 在一些实施例中,深紫外微腔激光器,包括 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2O$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-16NaF$ 、 $30SiO_2-20Al_2O_3-10Bi_2O_3$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2CO_3$ 中的任意一种微晶玻璃载体和生长在所述微晶玻璃载体内部的粒径为10~50纳米的稀土纳米晶体,所述稀土纳米晶体包括 $NaYF_4$ 、 $CaF_2$ 、 $Ba_2LaF_7$ 、 $LaF_3$ 、 $NaGdF_4$ 中的至少一种纳米晶载体和 $Ho^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 中的至少一种,以及 $Yb^{3+}$ 和 $Gd^{3+}$ 稀土离子。

[0039] 作为优选实施例,所述深紫外微腔激光器中,所述微晶玻璃载体与所述稀土纳米晶体的摩尔比为(1~2):(1~5)。本发明实施例深紫外微腔激光器中,所述微晶玻璃载体与所述稀土纳米晶体的摩尔比为(1~2):(1~5),该摩尔比最有利于稀土纳米晶体直接在微晶玻璃中生长形成10~50纳米的晶体,若稀土纳米晶体的摩尔比过高,则在微晶玻璃中稀土纳米晶体容易团聚,分散均匀性差,影响激光器的透光性,透光性差的激光器既不利于激发发光激发稀土离子,也不利于激光器内部光传导,且光损耗大,发光效率低;若稀土纳米晶体的摩尔比过低,则降低了微腔激光器中稀土离子的上转换发光效率。在一些实施例中,所述深紫外微腔激光器中,所述微晶玻璃载体与所述稀土纳米晶体的摩尔比可以是1:1、2:1、1:2、1:3、1:5、2:3或2:5。

[0040] 作为优选实施例,所述稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量为0.1%~15%;所述 $\text{Gd}^{3+}$ 的摩尔百分含量为0~5%。本发明实施例稀土阳离子能够取代纳米晶载体中的阳离子形成稀土纳米晶体,稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量为0.1%~15%;所述 $\text{Gd}^{3+}$ 的摩尔百分含量为0~5%,该摩尔百分含量的各稀土离子,有效确保了微腔激光器能够发射不同期望波段的深紫外光。其中,若 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量过高,则会导致稀土离子间的淬灭,反而降低了上转换发光效率; $\text{Gd}^{3+}$ 含量可提高 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 稀土离子的发光选择性,实现更深紫外激光发射。

[0041] 在一些实施例中,稀土纳米晶体包含有 $\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 稀土离子,其中,稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 的总摩尔百分含量为0.1%~15%。在另一些实施例中,稀土纳米晶体包含有 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Ho}^{3+}$ 稀土离子,其中,稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Ho}^{3+}$ 的摩尔百分含量为0.1%~15%。在另一些实施例中,稀土纳米晶体包含有 $\text{Yb}^{3+}$ 和 $\text{Tm}^{3+}$ 稀土离子,其中,稀土纳米晶体的阳离子中所述 $\text{Yb}^{3+}$ 的摩尔百分含量为10%~80%;所述 $\text{Tm}^{3+}$ 的摩尔百分含量为0.1%~15%。

[0042] 作为优选实施例,所述深紫外微腔激光器为长度为0.5~5微米,直径为20~500纳米的圆柱形。本发明实施例深紫外微腔激光器为长度为0.5~5微米,直径为20~500纳米的圆柱形F-P谐振微腔,将发射光限制在微腔内,降低实现激光发射的阈值,更好的实现深紫外发射。微腔激光器的长度和直径影响深紫外激发的发射,若微腔激光器直径太大或长度太长,则紫外激发光在微腔内易散射,光损失大,能量消耗大,导致激光难发射;若微腔激光器直径太小或长度太短,则紫外激光发射所需的能量阈值越大,越难发射。在一些实施例中,所述深紫外微腔激光器的长度可以是0.5微米、1微米、2微米、3微米、4微米或5微米;直径可以是20纳米,50纳米、100纳米、200纳米、300纳米、400纳米或500纳米的圆柱形。

[0043] 作为优选实施例,所述深紫外微腔激光器的两端沉积有对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层。本发明实施例深紫外微腔激光器的两端沉积有对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层DBR,在微腔激光器内,受980纳米激发光激发稀土离子实现深紫外激光发射,激发的深紫外光在微腔内不断累积能量,当能量达到激发阈值时实现激光器深紫外发射。本发明实施例通过对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层,反射部分深紫外激发光,当深紫外激发光在激光器中的载流子达到一定阈值后,穿过第一布拉格反射层从微腔激光器中发射出去,更好的

实现深紫外激光发射,提高稀土深紫外上转换发射效率。若反射率过高,则稀土离子激发的深紫外光会被限制在激光器内,不能收集信号,无法实现深紫外激光发射;若反射率过低,则稀土离子激发的深紫外光在激光器内损耗严重,也不利于实现深紫外激光发射。本发明实施例第一布拉格反射层可以是对200~300纳米中某一具体期望波段的反射率为75%~95%。在一些实施例中,所述深紫外微腔激光器的两端沉积有对262纳米波段反射率为75%、80%、85%、90%或95%的第一布拉格反射层。

[0044] 作为更优选实施例,在所述第一布拉格发射层远离所述深紫外微腔激光器腔体的一侧表面还设置有对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。本发明实施例进一步地在第一布拉格发射层远离所述深紫外微腔激光器腔体的一侧表面还设置有对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层,稀土离子受激发光激发后,在发射期望的深紫外光波段的同时,还存在其他波段的光被激发,这些除期望波段光之外的光波段均为非期望波段,如: $Tm^{3+}$ 除了能发射小于200纳米的深紫外光之外,还存在360nm波段的激发光,以及450nm、705nm等非紫外波段的激发光; $Ho^{3+}$ 还存在550nm等非紫外波段的光被激发;另外当期望的激发波段为260nm时,其他如290nm、340nm、360nm、450nm等被激发的光均为非期望波段。然而这些非期望波段的光并非目标深紫外微腔激光器所需要的波段,因此,通过对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层,将这些非期望波段的光限制在激光器内部,通过能力传递的方式将能量传递给深紫外激发光,促进深紫外激发光的载流子达到激发阈值实现深紫外激光发射,避免了非期望波段的光穿透到微腔外造成不必要的能量浪费,提高微腔激光器的上转换激发效率。第二布拉格反射层可以根据实际需要全反射的波段数设置多层。

[0045] 在一些实施例中,在所述第一布拉格发射层远离所述深紫外微腔激光器腔体的一侧表面还设置有对290纳米、340纳米、360纳米、450纳米、550纳米或800纳米波段反射率为100%的第二布拉格反射层,此时,所述第二布拉格反射层有6层,包括对290纳米全反射的布拉格反射层、对340纳米全反射的布拉格反射层、对360纳米全反射的布拉格反射层、450纳米全反射的布拉格反射层、对550纳米全反射的布拉格反射层和对800纳米全反射的布拉格反射层。

[0046] 如附图1所示,在一些实施例中,包括 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2O$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-16NaF$ 、 $30SiO_2-20Al_2O_3-10Bi_2O_3$ 、 $45SiO_2-15Al_2O_3-12Na_2CO_3$ 中的任意一种微晶玻璃载体、生长在所述微晶玻璃载体内部的粒径为10~50纳米的稀土纳米晶体和沉积在两端的布拉格反射层;其中,所述稀土纳米晶体包括 $NaYF_4$ 、 $CaF_2$ 、 $Ba_2LaF_7$ 、 $LaF_3$ 、 $NaGdF_4$ 中的至少一种纳米晶载体和 $Ho^{3+}$ 、 $Tm^{3+}$ 中的至少一种,以及 $Yb^{3+}$ 和 $Gd^{3+}$ 稀土离子;所述布拉格反射层包括沉积在深紫外微腔激光器的两端对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层和沉积在第一布拉格反射层表面的对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。

[0047] 本发明实施例提供的深紫外微腔激光器可以通过下述方法制备获得。

[0048] 本发明实施例还提供了一种深紫外微腔激光器的制备方法,包括以下步骤:

[0049] S10. 获取微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,高温煅烧处理,得到非晶态玻璃;

[0050] S20. 将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理,冷却得到玻璃光纤;



[0051] S30.对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层,得到深紫外微腔激光器。

[0052] 本发明实施例提供的深紫外微腔激光器的制备方法,将微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体混合后,高温煅烧成非晶态玻璃,使各原料组分熔融混合;然后将非晶态玻璃熔融拉丝后进行高温退火处理,使微晶玻璃载体中析出分布均匀的稀土纳米晶体,冷却得到玻璃光纤;再将玻璃光纤切割成一定长度形成F-P谐振微腔,在切割面上沉积布拉格反射层得到深紫外微腔激光器。本发明实施例提供的深紫外微腔激光器的制备方法,以微晶玻璃为载体材料,稀土离子通过纳米晶载体直接在微晶玻璃载体内部析出稀土纳米晶体,稀土纳米晶体直接在微晶玻璃内部生长析出的方式,使稀土纳米晶体与微晶玻璃载体结合稳定性好,且由于微晶玻璃载体材料具有优异的热稳定性、化学稳定性、机械强度等,从而使得制备的深紫外微腔激光器热化学稳定性好,耐激发性能好,激发效率高,更好的实现深紫外激光发射。

[0053] 具体地,上述步骤S10中,获取微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,高温煅烧处理,得到非晶态玻璃。本发明实施例以微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体为原材料制备微腔激光器,其中,稀土离子前驱体为稀土金属的氧化物,各原材料的作用和特性在前述部分有详细论述在此不再赘述。

[0054] 作为优选实施例,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,在大气氛围,温度为1300℃-1650℃的条件下,高温煅烧1~3小时,使各原材料组分形成混合均匀的非晶体。

[0055] 在一些实施例中,所述稀土离子前驱体包括: $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 的稀土离子的氧化物。在另一些实施例中,所述稀土离子前驱体包括: $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 和/或 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 的稀土离子的氧化物。

[0056] 在一些实施例中,所述纳米晶载体材料包括但不限于 $\text{NaYF}_4$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7$ 、 $\text{LaF}_3$ 、 $\text{NaGdF}_4$ 中的至少一种材料。

[0057] 在一些实施例中,所述微晶玻璃载体材料包括但不限于 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{O}$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-16\text{NaF}$ 、 $30\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $45\text{SiO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3-12\text{Na}_2\text{CO}_3$ 中的任意一种材料。

[0058] 具体地,上述步骤S20中,将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理,冷却得到玻璃光纤。本发明实施例将非晶态玻璃拉丝成光纤后,通过高温退火的方式使非晶态玻璃中稀土和纳米晶载体结合以纳米晶体的形式析出,为稀土受激发光提供必须的基质腔体。

[0059] 作为优选实施例,将所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理的步骤包括:将所述非晶态玻璃熔融拉丝后,在温度为300℃~700℃的条件下退火1~3小时,析出稀土纳米晶体。本发明实施例将所述非晶态玻璃熔融拉丝后,在温度为300℃~700℃的条件下退火1~3小时,使非晶态玻璃中析出分散均匀的稀土纳米晶体。若退火温度过高,不但会额外析出其他的杂质相,而且会导致稀土纳米晶体发生团聚,从而影响微腔激光器的发光效率。若退火温度太低,则达不到稀土纳米晶体的形核温度,无法析出稀土纳米晶体。在一些实施例中,所述非晶态玻璃拉丝后,高温退火处理的步骤包括:将所述非晶态玻璃熔融拉丝后,在温度为300℃、400℃、500℃、600℃或700℃的条件下退火1~3小时,析出稀土纳米晶体。

[0060] 具体地,上述步骤S30中,对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层,得到深紫外微腔激光器。本发明实施例将玻璃光纤切割成一定长度形成F-P谐振微腔,用于实现激光发射,然后在切割面沉积布拉格反射层,通过布拉格反射层使微腔激光器能够更好的发射深紫外光。

[0061] 作为优选实施例,对所述玻璃光纤进行切割处理后,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤包括:将所述玻璃光纤切割成圆柱形,在所述玻璃光纤两端的切割面上沉积对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层。本发明实施例将玻璃光纤切割成圆柱形,在所述玻璃光纤两端的切割面上沉积对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层,通过第一布拉格反射层,反射部分深紫外激发光,当深紫外激发光在激光器中的载流子达到一定阈值后,穿过第一布拉格反射层从微腔激光器中发射出去,更好的实现深紫外激光发射。

[0062] 作为优选实施例,在所述玻璃光纤的切割面上沉积布拉格反射层的步骤还包括:在所述第一布拉格反射层远离所述玻璃光纤的一侧表面沉积对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层。本发明实施例还包括在所述第一布拉格反射层远离所述玻璃光纤的一侧表面沉积对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层,通过第二布拉格反射层,将这些非期望波段的光限制在激光器内部,通过能量传递的方式将能量传递给深紫外激发光,促进深紫外激发光的载流子达到激发阈值实现深紫外激光发射,避免了非期望波段的光穿透到微腔外造成不必要的能量浪费,提高微腔激光器上转换激发效率。

[0063] 作为优选实施例,所述深紫外微腔激光器的直径为20~500纳米,长度为0.5~5毫米。本发明实施例将非晶态玻璃拉成直径为20~500纳米的光纤,退火析出稀土纳米晶体后,切割成长度为0.5~5毫米的长度,为实现深紫外激光发射提供F-P谐振微腔,将发射光限制在微腔内,降低实现激光发射的阈值。

[0064] 在一些实施例中,深紫外微腔激光器的制备方法包括步骤:

[0065] S11. 获取微晶玻璃载体材料、纳米晶载体材料和稀土离子前驱体,将所述微晶玻璃载体材料、所述纳米晶载体材料和所述稀土离子前驱体混合后,在大气氛围,温度为1300℃-1650℃的条件下,高温煅烧1~3小时,得到非晶态玻璃;

[0066] S12. 将所述非晶态玻璃拉丝成直径为20~500纳米的光纤,在温度为300℃~700℃的条件下退火1~3小时,析出稀土纳米晶体,冷却得到玻璃光纤;

[0067] S13. 将所述玻璃光纤切割成长度为0.5~5微米的圆柱形,在所述玻璃光纤两端的切割面上沉积对200~300纳米波段反射率为75%~95%的第一布拉格反射层,然后在所述第一布拉格反射层远离所述玻璃光纤的一侧表面沉积对非期望波段反射率为100%的第二布拉格反射层,得到深紫外微腔激光器。

[0068] 为使本发明上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本发明实施例深紫外微腔激光器及其制备方法的进步性能显著的体现,以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

[0069] 实施例1

[0070] 一种深紫外微腔激光器,包括以下制备步骤:

[0071] ①获取 $45\text{SiO}_2 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Ba}_2\text{LaF}_7 - \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Tm}_2\text{O}_3$ 材料,混合后在大气氛围,温度为1550℃的条件下,高温煅烧2小时,得到非晶态玻璃;

[0072] ②在酒精灯上加热20mins使非晶态玻璃变为熔融状态,然后用两个镊子夹住非晶态玻璃的两端,将非晶态玻璃放置在酒精灯上高温加热,直到非晶态玻璃呈熔融态,再两端用镊子拉开,使得中间熔融态的非晶态玻璃形成直径为500微米的光纤;将光纤放到退火炉中进行600℃高温退火处理,析出 $\text{Ba}_2\text{LaF}_7:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ 纳米晶体,然后冷却至室温,得到玻璃光纤;

[0073] ③将玻璃光纤用激光切割至两端光滑的玻璃光纤,光纤长度为2毫米,在切割平滑的玻璃两端喷涂一层布拉格反射层薄膜材料,反射率为85%,用于高反射262nm发光,得到具有高反射262纳米发光的玻璃光纤。

[0074] ④在具有高反射262纳米发光的玻璃光纤的两端喷涂五层布拉格反射层薄膜材料,分别用于全反射290nm,340nm,360nm,450nm,470nm发光,得到深紫外微腔激光器。

[0075] 进一步的,为了验证本发明实施例制备的进步性,本发明实施例进行了光谱测试。

[0076] 本发明对实施例制备的深紫外微腔激光器,在980纳米激发光密度分别为2 mJ/cm<sup>2</sup>,3 mJ/cm<sup>2</sup>,4 mJ/cm<sup>2</sup>和5 mJ/cm<sup>2</sup>条件下激发,激光发射光谱图如附图2所示(从上往下980nm的激发光密度依次为2 mJ/cm<sup>2</sup>,3 mJ/cm<sup>2</sup>,4mJ/cm<sup>2</sup>和5mJ/cm<sup>2</sup>),由激光光谱图2可知,实施例1制备的深紫外微腔激光器能够实现262纳米的上转换激光发射,发射的半峰宽能够达到0.21纳米,上转换激发效率高。

[0077] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

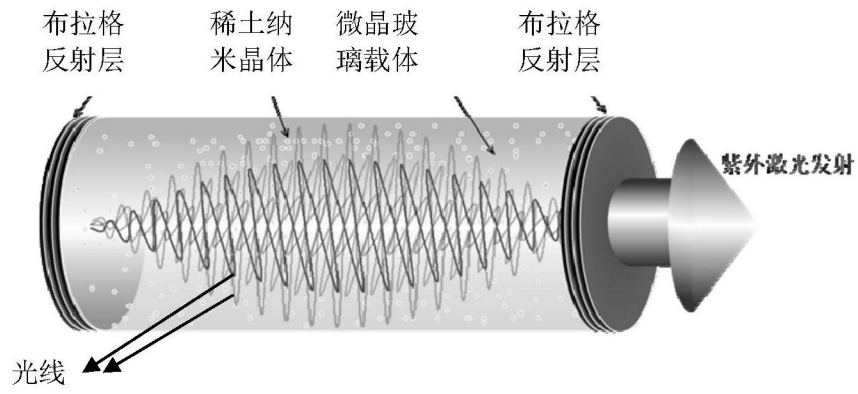


图1

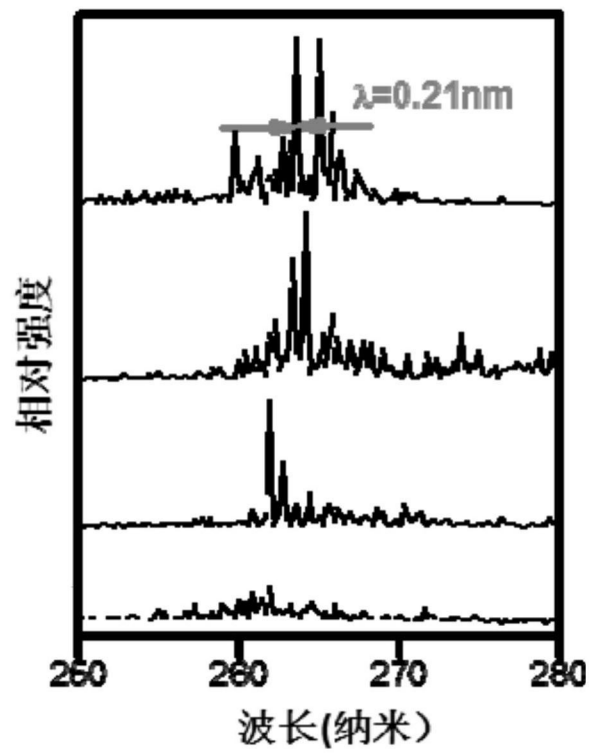


图2