

无机功能晶体材料的发展

谭浩然

(上海硅酸盐研究所)

【摘要】 本文扼要地介绍了无机功能晶体材料的发展情况,分析了我国在此领域的优势及与世界先进水平相比的差距,并对今后如何加强我国晶体材料研究工作提出了建议。

功能晶体材料由于具有独特的物理特性,可借以实现电、光、声、热、磁、力等不同能量形式的交互作用和转换,故而是光电技术、激光技术和微电子技术的基础材料。迄今功能晶体材料中绝大部分属无机非金属材料,它们以功能多样和性能稳定见长,其应用已遍及工、农、医、军事和科学技术各领域。其中激光晶体、光频转换晶体、光折变晶体、调制晶体、光波导晶体、压电晶体和闪烁晶体对高技术和国民经济的发展影响尤为重要。本文扼要介绍这些材料的发展情况,分析我国在此领域的优势及与世界先进水平相比的差距,并对今后如何加强我国晶体材料研究工作提出一些建议。关于激光晶体和非线性光学晶体(包括频率转换晶体和光折变晶体)的发展在本刊 1990 年第 3 期中已有专文论述,在此仅就某些新的发展稍加补充。

一、现状与展望

1. 激光晶体

当前激光晶体的发展主要集中于可调谐激光晶体、高平均功率激光晶体和复合功能激光晶体三个方面。

可调谐激光晶体借助过渡金属离子 $d-d$ 跃迁易受晶格场影响的特点而使其激光波长在一定范围内可以调谐。早期工作主要在掺二价过渡金属离子的金红石型和钙钛矿型氧化物上进行,难以获得室温振荡,因此进展迟缓。80 年代发现了掺三价钛或铬的金绿宝石(BeAl_2O_4)、白宝石(Al_2O_3)和镱石榴石($\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ 等)的受激发射在室温下可加以调谐,就迅速成为激光晶体研究的一个热点。其目的是要在某些应用上取代染料激光器,实现激光系统的全固体化。迄今研究最多、进展最快的是 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, 其可调谐范围最宽(680—1050 nm),能覆盖 9 种染料激光器的输出光谱范围,通过倍频还可扩展至可见及紫外波段,不存在染料的退化问题,而且光伤阈值高。近几年由于提高了原料纯度并采取高温退火办法消除了 Ti^{4+} 吸收中心,晶体质量取得了突破,到 1990 年底美国已有两家公司出售 $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶体,8 家公司生产此种可调谐激光器。预期在 90 年代,随着晶体质量进一步改善,损耗进一步下降,该激光器将在空间遥感、医疗、光存储及光谱学等方面获得广泛的应用。

高平均功率固体激光器在材料加工、军用、医学和科研上对其有迫切的需求。80 年代高

功率半导体激光器和板条激光器的出现为固体激光器提供了高效率的泵浦源和结构设计。同时激光晶体发展也提高了晶体的激光效率。随着大尺寸单晶生长技术的进步, Nd:YAG 激光器的功率在不断地提高, 现已能生长直径为 60—90 mm、干涉条纹数每英寸 0.5 条的优质大晶体, 单棒最大输出功率达 565 瓦, 效率达 3.9%。发展工业用大功率固体激光器是尤里卡计划的一项重要内容, 以 1—5 千瓦 Nd:YAG 激光器为目标, 现输出功率已超过 2 千瓦。日本东芝公司的 2.4 千瓦连续 Nd:YAG 激光器最近已投入工业应用。

除 Nd:YAG 外, 已发现钇铝石榴石及其替代型晶体与 YAG 相比可掺入更高浓度的 Nd 离子, 而且较易生长出大晶体; 钼酸镁镧单晶中 La 可大部分被 Nd 所置换, 因而 Nd 含量比 Nd:YAG 约高 6 倍, 并已实现高效率输出; 我国首先生长成功的优质 Nd:YAP 晶体单棒脉冲输出达到 700 瓦。这些新型大功率激光晶体将成为 Nd:YAG 的有力的竞争者。

复合功能激光晶体由于其本身亦具有非线性光学性质, 因而在受激发射的同时也可实现自倍频、自锁模等多种功能, 可用以制成紧凑、高效率、低成本的蓝绿光波段的微小型激光器。在这方面, Nd:Mg:LiNbO₃ 和 Nd₂Y_{1-x}Al₃(BO₃)₄ (NYAB) 可作为成功的例子, 但均面临如何提高倍频输出以便获得实用的问题。为此, 在晶体材料上尚须降低激光振荡阈值并减少对倍频光的吸收损耗。

2. 光频转换晶体

被誉为中国牌的 BBO 和 LBO 新型紫外倍频晶体, 现用助熔剂法已分别生长出直径 120 × 28 mm、重 1 kg 和 35 × 30 × 15 mm 的优质大单晶。我国用助熔剂法已生长出最大尺寸达 0 × 50 × 27 mm 的 KTP 单晶并实现了批量生产; 国外边长 30 mm 的 KTP 晶体亦已投产。关于 KTP 的研究今后将朝着提高质量(特别是抗光伤阈值)、降低成本和扩大应用(如光波导应用)的方向发展。

3. 光折变晶体

这是另一种非线性光学晶体, 专指在光照下能够吸收光子而发生电荷转移从而形成空间电荷场, 再通过本身电光效应使其折射率改变的晶体。这种晶体只需使用低功率激光即可在室温下进行多种光信息处理, 其中包括近期可望实现的图象复原和实时光图象识别, 光信息处理中的实时指令、控制及传输光计算机组件及实时合成阵列雷达处理器等。主要晶体材料有 BaTiO₃、KNbO₃、LiNbO₃、Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ (SBN) 系列、Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) 等, 近来的发展主要在晶体生长及掺质作用方面。我国生长的 24 × 24 × 10 mm 宏观完整的 BaTiO₃ 晶体、40 × 40 × 15 mm 的 Fe:KNbO₃ 晶体和 45 × 45 × 180 mm 的 BSO 晶体的材料水平和使用性能均居于国际前列。

4. 光调制晶体

利用晶体的声光、电光和磁光效应对激光进行调制、偏转和开关的光调制晶体在激光技术中是关键材料之一。其中尤以声光晶体应用最为广泛, 使用范围已遍及激光照排、印字、传真、数据记录、流速和振动的精确测量、雷达信号和天文射电的频谱分析、电子对抗和快速光谱分析等。迄今为止, 常用的声光晶体不外氧化碲和钼酸铅, 仅美国已有 13 家公司生产其器件, 在国际上已形成可观的市场。然而, 这些氧化物晶体的使用波长不大于 4 微米。鉴于远红外区激光雷达高分辨率声光扫描器、可调声光滤光器、侦察卫星成像系统、声光斩波器声光器件的重要意义, 人们在 70 年代就已开始寻找优异的远红外声光材料, 现已发现卤化亚汞系统、具

有黄铜矿结构的 III—V 族化合物系统和含铊或银的五族硫化物。其中氯化亚汞透光范围最宽,自 0.36 至 20 微米,已生长成功直径约 25 mm 的单晶;铊化砷 (Tl₃AsSe₃) 在 1—16 微米范围内透光。这两种材料的声光优值均比氧化物高,已显示出良好的发展前景。最近,铊化砷单晶及可调滤光器已进入生产阶段,首先用于燃烧气体的分析和监控。

5. 光波导晶体

光波导晶体是光纤技术和光集成技术发展所必需的材料。光波导器件经历了 20 年的发展,现已进入应用阶段,并成为光电技术的重要组成部分,主要应用领域为光纤通信和光纤传感。光波导器件在波分复用、时分复用和相干光通信等光纤通信新技术上应用,可实现高速度、高效率、大容量、高可靠性和低成本的信息传输;在光纤传感上应用则使系统具有小型化、结构牢固、性能稳定和成本低廉等优点。迄今用于制备光波导器件的晶体材料主要有铌酸锂和碲化镓,前者以其优异的电光性能和损耗特性以及材料较易获得、光波导工艺简单等特点而占有压倒的优势。据报道,美国用于光波导材料及器件研究与发展的费用中 90% 是投入发展铌酸锂技术的。从 80 年代中开始,各发达国家都在组织铌酸锂光波导材料与器件的研究与开发工作。目前,国外已有 6 家公司生产铌酸锂光波导器件,预计到 2000 年仅用于光纤通信的调制器、滤波器和开关三类产品在美国的市场,将从 1990 年的 800 万美元迅速增加到 12 亿美元,其发展速度之快,在当今的晶体材料及器件中是少有的。

与光波导器件发展相适应,国外从 1986 年始有波导级铌酸锂晶体面世,其主要指标为组分均匀性、折射率均匀性和结构完整性。要求 3 英寸直径的晶体同成分组成波动范围 ± 0.02 克分子百分率,相应折射率波动小于 ± 0.0002 。如此高的均匀性要求与声学级铌酸锂的组成波动 ± 0.2 甚至 ± 0.3 克分子百分率相比,实非后者所能同日而语的。

6. 压电晶体

压电晶体作为谐振器、滤波器、换能器材料已有长久的历史,迄今仍是现代电子技术不可或缺的重要材料。70 年代兴起的声表面波技术又把这种材料推到前所未有的重要地位。目前这方面的材料主要有铌酸锂、钽酸锂和锗酸铋 (Bi₁₂GeO₂₀),全世界年产量约达 100 吨,用它们制成的声表面波滤波器和振荡器已广泛用于卫星通信、雷达、移动电话、传真机、小型计算机等现代电子设备和传感技术上,器件的世界产值 1985 年达 1 亿美元,预计 1995 年将达 10 亿美元。80 年代研制成功的新的压电晶体四硼酸锂 (Li₂B₄O₇) 具有优异的综合性能,属非铁电晶体因而不需极化处理,加上熔点低、比重轻、成本低,可望在许多用途上代替现有的压电材料。我国用坩埚下降法已生长成功 3 英寸直径的四硼酸锂完整大单晶,材料水平在国际上居于领先地位。另一种新压电晶体为磷酸铝 (AlPO₄),需用水热法生长,要实用化尚须改进制备工艺,使其性能与价格达到具有竞争力的水平。

7. 闪烁晶体

70 年代以后,核医学、高能物理、核物理工程的发展要求具有高阻挡射线本领、高发光效率、高分辨率、高响应速率的闪烁晶体。锗酸铋 (BGO) 以其优异的闪烁性能受到了重视。80 年代初我国采用坩埚下降法在国际上首先实现了优质 BGO 大单晶 (35 × 35 × 270 mm) 的工业化生产,为欧洲核研究中心提供了 12000 根、总重 12 吨这样的大单晶,从而打破了掺铊碘化钠长期统治闪烁晶体领域的局面。随着高能核物理技术的发展,新一代的高能加速器要求闪烁晶体具有更高的耐辐照损伤能力,更快的响应时间和更高的能量分辨率。在这些方面,

氟化钡优于 BGO, 已被选定为美国超级超导对撞机的探测材料, 其需求量将远远超出过去对 BGO 的需求量。此外, 钨酸锌 (ZnWO_4) 和氟化铈 (CeF_3) 的光输出性能还优于氟化钡, 也值得重视。

此外, 还有其它一些重要晶体, 如红外探测晶体、光学晶体、纤维和薄膜材料等, 本文因篇幅所限就不一一介绍了。

二、优势, 差距与建议

在无机功能晶体领域中我国在国际上被公认为在以下两个方面占有优势:

1. 关于新型非线性光学晶体的探索和研究, 已形成了从结构理论、物理化学乃至晶体生长和物性研究方面具有系统研究、开发能力的多学科结合的研究队伍, 尤其在无机紫外倍频晶体方面已被公认居于国际领先地位。

2. 在生长工艺方面已拥有一支相当庞大的经验丰富的队伍, 由于采用了具有特色的生长工艺并掌握了某些技术诀窍, 不少难以生长的晶体材料的制备、生长水平居于国际前列。

但从总体上来看, 与当前国际水平相比主要有以下几方面的差距:

1. 晶体生长和晶体材料的基础研究十分薄弱, 目前普遍存在急功近利的倾向, 长远性的、基础性的研究工作比较缺乏, 故而显得后劲不足。

2. 生长和控制设备落后。我国晶体生长目前更多的是依赖操作者的技艺, 而这种优势是不能维持很久的, 这同国外已普遍采用微机精确控制生长过程的情况相比, 存在明显的差距。

3. 一些对我国高技术发展有重要的影响而且量大面广、在国际市场上有迫切需求的基础晶体材料(例如 Nd:YAG、 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 、大直径波导级铌酸锂等)的水平还处于劣势。

对这些差距我们应有足够的认识, 并须及时采取措施, 努力加以补救。否则, 差距将越来越大, 甚至在个别材料品种上已有的优势也将逐渐丧失, 对我国高技术和国民经济的发展也势必产生不利的影响。

为了在总体上能逐步缩小我国无机功能晶体材料同国际水平的差距, 建议在宏观决策上采取以下措施:

1. 加强对无机功能晶体材料领域的投入, 促进基础和应用基础研究的发展。

我国非线性光学晶体的成果是经过 20 多年的科研积累才取得的。BGO 晶体生长之所以能迅速获得成功就是依赖于过去在坩埚下降法上的积累和对 BGO 提拉法生长的多年研究工作基础。鉴于晶体材料有可观的增收创汇能力, 建议在政策上做出规定, 使晶体材料的增收创汇中有相当的比例能转化为对晶体材料研究的投入, 或作为国家投入的补充而用于有关实验室的建议。“七五”期间我国无机功能晶体材料的出口创汇总额估计约达 1300 万美元, 如有适当一部分转化为科研投入, 其数额也是可观的。这一问题实质上也是在科研体制改革中如何使研究单位能够建立良性循环的自我发展机制的问题。

2. 在发展新晶体的同时也要重视晶体基础材料的发展。

一些需求量大、应用面广的功能晶体往往是发展高技术的基础材料, 它们在现代科学技术中所起的作用, 至少在可预见的将来是不可替代的, 例如 YAG 和铌酸锂。这些基础材料不

发展起来,相关的技术就难以发展,最后势必影响整个科学技术的发展。从全局来看,我国晶体基础材料与世界水平比较还有相当大的差距,亟待加强研究以迎头赶上。晶体基础材料由于量大面广,适宜于建立规模生产,可获得十分可观的经济效益。

新晶体具备某种新的功能,可以开辟新的应用领域,但在多数情况下它并非是已有材料的替代者,而是一个补充者。简单地认为某种新晶体的出现将必然代替同类的其它已有的晶体,是不符合实际情况的。以无机非线性光学晶体材料为例,据国外调查,迄今为止其应用几乎全属实验研究性质,只有少量在商业性激光系统上找到出路。1990年美国非线性光学晶体销售总额约25.5百万美元,我国出口的BBO、LBO只占其中的百分之几,主要非线性光学晶体还是铌酸锂和ADP一类水溶性晶体。

功能晶体材料的应用十分广泛,牵涉到高技术和国民经济的不同领域。因此在讨论功能晶体材料的发展时,需要考虑不同晶体材料的协调,不宜过份偏重于某一晶体品种。在我国科研投入总量十分有限的情况下以大量的投资发展单一晶体品种,就势必削弱对其它重要晶体材料的支持,这样做不利于整个功能晶体材料和相关科学技术的发展。

3. 在重视晶体探索的同时,更要重视晶体生长制备科学技术的研究。

新晶体探索关系到晶体材料及科学技术的发展,无疑应当重视。但是,新晶体是否能成材,在很大程度上取决于能否生长出可用的晶体及其使用效益。须知在过去30年来,实验室已发现的激光晶体不下一二百种,但迄今能发展成为材料并获得应用和形成产业的只有YAG和少量红宝石等。自1880年发现压电效应以来,压电晶体累计已有800多种,但至今唱主角的不外水晶、铌酸锂和钽酸锂几种。不少新晶体之所以不能成为材料,并非其性能不佳,而是因为其生长技术长期未获解决。铌酸钡钠、铌酸锶钡、磷酸铝即是例子。

我国晶体材料研究长期忽略生长制备科学技术的研究工作。70年代以前这方面的工作已感缺乏,进入80年代与新晶体探索相比更显落后。事实上不仅新晶体探索研究会有独创性成果,晶体生长制备科学技术的成果也会有独创性,而在我国当前情况下,后者更具有普遍意义,也更需要得到经费上的支持。