

纤维晶体生长与应用概况

谭忠恪

李冠告

(山东大学晶体材料研究所) (南开大学物理系)

早在五十年代,人们就对纤维晶体(须晶)发生了兴趣.因为它具有很高的结晶完整性和接近于理论值的机械强度.这些须晶通常是通过气相反应或在水溶液中生长在固体表面上.它也能自发地在金属表面上或在低共熔合金上生长.但在生长过程中,它的直径和长度都无法控制.实验发现这些须晶的许多物理化学性能(如化学动力学性能、缺陷结构等)以及它们的机械性能等都与具有相同组成的块晶不同.

在过去的十年中,纤维光学技术得到迅速的发展.光通信已进入实用化阶段^[1].100km的石英光纤无中继传输获得成功.目前,人们正在研制红外光导纤维,以便进一步减少传输损耗,以实现全球无中继通信.在这种远距离通信中,需要采用纤维晶体制作的各种功能器件.同时与之相应发展起来的传感器技术^[2-5]也对纤维晶体提出了新的要求.于是纤维晶体的研究随之活跃起来.纤维晶体研究的重点是等径控制、晶体取向和改变折射率.由于纤维晶体的生长工艺难度较大,研究者创造了许多新的方法,并成功地生长出诸如 AgBr, Nd:YAG, Al₂O₃, Nb₂O₅, CaSc₂O₄, LiNbO₃ 和 TiC 等纤维晶体.由于它在尺寸上近似一维晶体,所以人们除了制备各种实用的纤维单晶之外,还提出了大量的研究课题,它包括小直径纤维晶体固化行为的研究,从低共熔物形成结晶相的形貌的研究,表面能对铁电畴形成和对结晶缺陷形成的影响的研究等等.

一、纤维晶体的应用

纤维晶体的直径一般在 1—500 μm 范围

物理

内,近似一维晶体.它在光学、电学、磁学和构成器件等方面都有特殊的性能.目前应用研究主要是在光学器件上,如纤维激光器、放大器、起偏器和同步器等.

在非线性光学领域里,单晶纤维被用作调制器、开关、倍频器、混频器和参量振荡器等.在非线性作用的情况下,当泵浦功率一定时,非线性作用效率反比于纤维晶体直径的平方,因此希望纤维的直径要小.一个长度为 5cm、直径为 25 μm 的 LiNbO₃ 纤维晶体的倍频效率比块晶要大 50 倍(从 1.06 μm 倍频至 0.53 μm).在混频实验中,上面尺寸的样品,非线性作用效率是块晶的 200 倍.

另外,在各种器件的应用中,纤维晶体可以很容易地被捆束在一起,形成二维或三维排列,这时它将表现出各向异性的性质.纤维晶体还可以组成各种构型,或安置在一块适当的衬板上,如玻璃、塑料、陶瓷、金属等.如果一束激光晶体纤维安置在一块导热性能好的衬板上,有利于散热,就能容许器件在高功率水平上运行.贝尔实验室制成了 Nd:YAG 纤维晶体激光器^[6],在波长为 1.06 μm 和 1.32—1.34 μm 时,获得 1mW 单横模连续输出.此外, Nd:Y₂O₃ 激光器 分辨率为 mK 数量级的蓝宝石纤维晶体温度计以及铌酸锂纤维晶体做成的非线性光学器件均有报道.

二、纤维晶体生长发展概况

早在 1922 年, Von Gomperz^[7] 发明了一种可以连续提拉纤维晶体的装置.

1960 年, Ganle 和 Pastore^[8] 研究了表面张

力在单晶提拉中的作用,并生长出纤维单晶。

1967年, LaBelle 和 Mlavsky^[9] 使用改进了的 Czochralski 方法,用红外线加热器生长出直径为 50—500 μm 蓝宝石纤维单晶,生长速度高达 150mm/min。单晶沿 c 轴生长。纤维的平均抗拉强度为 $3 \times 10^3 \text{lb/in}^2$ 。气相生长的蓝宝石纤维晶体,其抗拉强度高达 $1-2 \times 10^6 \text{lb/in}^2$ 。这一数据已接近理论值。1971年,他们又声称长出了几百呎长的蓝宝石纤维,其直径为 100 μm ,生长速度为 200mm/min。

1972年, Haggerty^[10] 用四束激光加热浮区生长纤维晶体设备,生长出了 Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiC 和 TiBr 等纤维单晶。

用激光加热生长纤维晶体的想法是 Gasson^[11] 最先提出来的。他用此法生长出高熔点氧化物 Al_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 和 MgAl_2O_4 等。

早些时候,人们主要是对研究纤维晶体的机械强度感兴趣。到了七十年代初,人们为了寻找光学损耗低的玻璃纤维,以便用于光通信和制作其他光学器件,这时人们才开始了对纤维晶体的研究探索。

1975年, Burrus 和 Stone^[12] 生长出 Nd:YAG 纤维单晶,其直径为 50 μm ,长度为 1—10 mm。用它制成的激光器在室温下得到了连续激光输出。后来他们又生长出红宝石纤维晶体,其外面裹了一层蓝宝石。

1978年以前,纤维晶体生长并未在晶体生长工作者中引起应有的重视。在 1978年 Goodman^[13] 讨论了纤维晶体光学器件的潜在用途以后,才把纤维晶体的生长和研究推向了一个新阶段。一些新的生长单晶纤维的方法陆续报道出来。Mimura^[14] 设计了连续毛细管抽拉装置(见图1),并生长出 KRS-5 纤维单晶。Bridges^[15] 设计了压力毛细管进料生长方法(见图2),生长出了 AgBr, CsI 和 CsBr 等纤维晶体。

美国斯坦福大学和贝尔实验室成功地利用激光加热小基座法生长出纤维晶体。这种方法比上述几种方法具有更多的优点:它升温迅速,使用方便,具有多功能;它不要使用坩埚,从

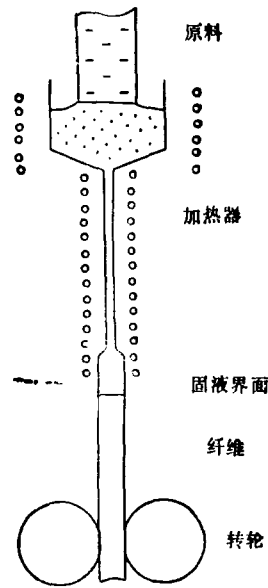


图1 毛细管抽拉法生长 KRS-5 纤维晶体

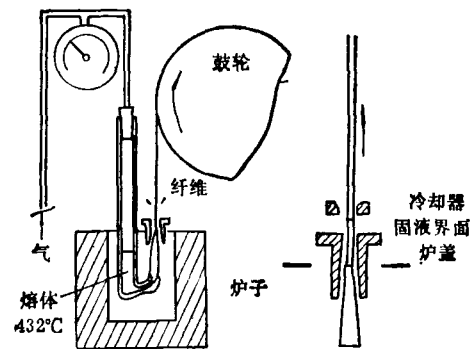


图2 压力毛细管进料提拉纤维单晶

而减少了污染;熔区的形状、晶体的缺陷、内部界面的形状和熔体对流情况都可以在生长过程中用双目显微镜直接观察;因为晶体很小,所以需要的材料也很少,这一点尤其是对那些稀有贵重材料来说是很有意义的。用这种方法生长出来的晶体,还可以通过激光退火来改变其纯度、组成和表面结构。此方法同其它纤维晶体生长方法一样,生长速度快,因而有可能用来制备大量的亚稳态材料^[16]。

激光加热小基座法是使用一只约 50W 连续 CO_2 激光器为加热源,辐射波长为 10.6 μm 。激光加热光路系统见图3。激光束经过一个抛物面反射镜系统聚焦在原料棒的顶端,形成熔

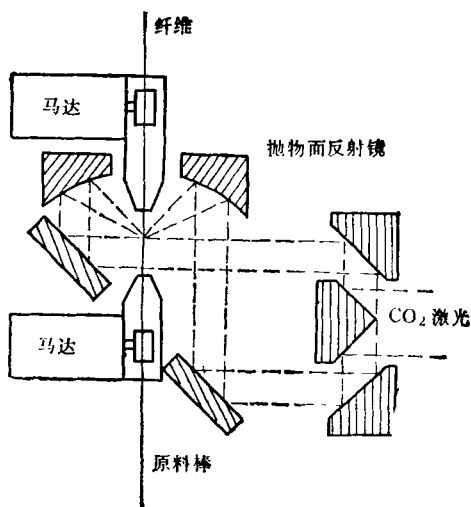


图3 激光加热小基座法生长纤维单晶光路简图

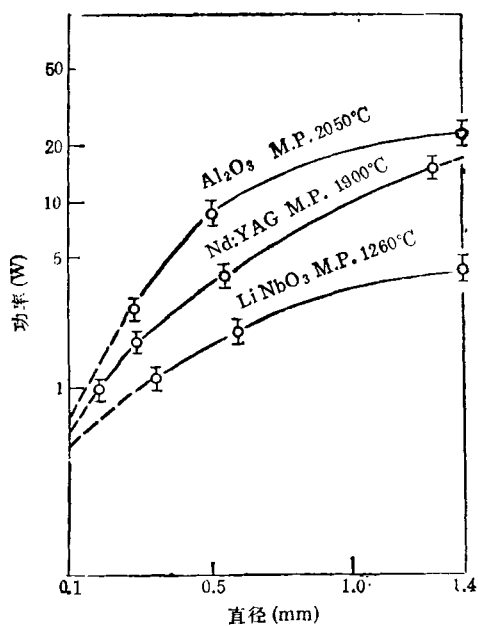


图4 CO₂激光熔化氧化物情况

区。原料棒和纤维晶体都可以旋转。它们被封在一只玻璃柜内。生长速度可以在0.1—100 mm/min 范围内调整。整个装置放在防震台上。用双目显微镜从互相正交的两个方向上进

行观察，也可以接上电视摄像机用电视机进行监视。

经过使用证明，这台装置可以熔融直径为1 mm 以下的任何氧化物材料棒(见图4)。氧化物和氟化物对10.6 μm 辐射能够有效地吸收。所以CO₂激光器对这些材料极为适宜。

目前我国也有许多高等院校和科研机关正在从事这方面的研究。

归纳起来，生长纤维晶体生长的方法有以下七种，即气相生长法、气-液-固生长法、溶液生长法、限定外形生长法、浮区生长或小基座生长法、毛细管进料熔融生长(抽或挤压)法和毛细管中固化法。

- [1] 熊政军, 红外技术, 7(1985), 257。
- [2] В. И. Бусурин и др. Квантовая Электроника, 12(1985), 901.
- [3] 章竹君, 化学通报, No. 10(1984), 9.
- [4] 李应康(译), 红外技术, 7(1985)193。
- [5] 卢文全, 光通信技术, No. 9(1985), 15.
- [6] J. Stone et al., J. O. S. A. (A), 2-13 (1985), 28.
- [7] E. Von Gomperz, Z. Phys., 8(1922), 184.
- [8] G. K. Ganlé and J. R. Pastore, in Metallurgy of Elemental and Compound Semiconductors (Interscience Publishers, New York, 1960), 201.
- [9] H. E. LaBelle Jr. and A. I. Mlavsky, Nature, 216 (1967), 574.
- [10] J. S. Haggerty, Production of Fibers by a Floating Zone Fiber Drawing Technique, Final Report NASA-CR-120948, (May 1972).
- [11] D. G. Gasson and B. Cockayne, J. Mater. Sci., 5(1970), 100.
- [12] C. A. Burrus and J. Stone, Appl. Phys. Lett., 26(1975), 318.
- [13] C. H. L. Goodman, Sol.-St. Electron Dev., 2 (1978), 129.
- [14] Y. Mimura et al., Jap. J. Appl. Phys., 19 (1980), L 269.
- [15] T. J. Bridges et al., Opt. Lett., 5(1980), 185.
- [16] 谭忠格, 硅酸盐学报, 15-2(1987)。