

光电子学与光电子产业专题系列介绍

光-电子晶体材料和器件的发展趋势

邬承就

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

晶体材料和器件是光-电子技术的物质基础。现在已有数十种实用晶体。固体激光正在向全波段、可调谐、全固化和大功率的方向发展;非线性光学除了变频之外,更突出的研究课题是光信息处理和全光学非线性器件的研制。科学技术发展促进材料多样化,如核聚变需要大尺寸的激光材料,光通信、光计算却要求微型化和光电子集成化,要求材料在一维或二维上控制到1—10nm量级。

一、晶体材料和器件的地位

当代,电子学、能源和新材料(“3E”: electronics, energy and exotic materials)是支持工业化社会扩大再生产的三个关键因素。晶体材料和由它们制造成的元器件是光学和光电子学发展的重要物质基础,是现代新型光学技术的关键和核心之一。光学科学和技术发展的每一步都是在具有某些可用材料的条件下开始的。它的发展又促进了包括晶体在内的光学材料的发展。近三、四十年的发展历史尤其能说明上述规律。新兴的光-电子科学与晶体材料关系十分密切,激光、非线性光学和新光学元件离不开晶体材料。30多年来,伴随着光-电子科学技术的发展,晶体材料研究空前活跃。经过“百里挑一”的筛选,目前有数十种晶体在光电子学领域中发挥重要作用。下面列出一些目前主要的实用晶体,未列入的尚未成熟或被淘汰的品种多达所列品种的十至几十倍。

1. 激光晶体

(1) 固定波长激光晶体(数字为波长,单位为 μm ,下同)

0.6943: 红宝石($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$)*.

1.06附近: Nd:YAG, Nd/Cr:GSGG, Nd:YLF, Nd:YAP.

1.08 + 1.34(双波长): Nd:YAP.

0.53(自倍频): NAB, NYAB.

2.08: CTH:YAG(CTH = Cr, Tm, Ho).

2.94: Er:YAG, Er:YAP.

(2) 可调谐激光晶体

Ti:Al₂O₃(0.66—1.20), Cr:BeAl₂O₄(0.71—0.82).

Co:MgF₂(1.75—2.5).

(3) 半导体激光材料

GaAs/GaAlAs(0.75—0.91), InGaAsP(1.1—1.6).

(4) 色心激光晶体

LiF:(含 F₂, F₂⁺, F₂⁻, F₂⁻ 等色心).

2. 非线性光学晶体

(1) 变频晶体

KTP, BBO, LBO, LiNbO₃, MgO:LiNbO₃, α -LAP, 脉, LiIO₃, KDP, KD*P, CDA.

(2) 光折变晶体

BaTiO₃, KNbO₃, Fe:KNbO₃, KNSBN, BSO, BGO.

(3) 电光晶体

LiNbO₃, KD*P.

(4) 磁光晶体

TGG, 水晶, YIG.

(5) 其它(声光、光电导、光弹、光辐射等)晶体

3. 衬底类晶体

- (1) 用于声表面波 (SAW): LiTaO_3 , LiNbO_3 .
- (2) 用于集成电路 (IC): Si , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- (3) 用于光集成 (IO): LiNbO_3 .
- (4) 用于光电子集成(OEIC): Si , LiNbO_3 , GaAs .
- (5) 用于高 T_c 超导薄膜: LaAlO_3 , SrTiO_3 , MgO , ZrO_2 .

4. 红外晶体

ZnSe , ZnS , Ge , Si , CaF_2 , MgF_2 , LiF , BaF_2 , KRS-5 , CsI , NaCl , KCl , KBr .

5. 闪烁晶体

NaI(Tl) , CsI(Tl) , BGO , CdWO_4 , Gd_2SiO_5 .

二、激光晶体的发展

激光首先是用红宝石 ($\text{Cr}:\text{Al}_2\text{O}_3$) 晶体实现的。30 年后的今天, 激光器的种类繁多, 包括气体、液体和固体类型。但是, 应用最广泛的仍然是固体激光器。它在国际激光市场销售额中占第二位, 仅次于 CO_2 激光器。固体激光器的发展依赖于三方面的进展: (1) 材料的基础研究——新品种晶体的提出和筛选; (2) 高质量晶体生长技术的突破; (3) 激光器的设计思想和配套的元部件、光机电综合技术的进步。关键是晶体材料, 它是激光工作物质。晶体研究的难度和代价很高。从红宝石晶体研究开始, 经过对近百种晶体的筛选, 综合晶体的性能、生长、成本等各种因素后, 才得到为数不多的上述较好的品种。一般情况下, 一种新晶体从发现到商品化, 大约需要经历 5—10 年的时间。

从 70 年代末开始, 在激光应用研究投向激光光谱、激光化学和激光同位素分离等重大领域的背景下, 固体激光研究方向转向可调谐和新波长。经过十多年的努力, 取得了重大进展^[1]。在可调谐晶体方面, 继金绿宝石 ($\text{Cr}:\text{BeAl}_2\text{O}_4$) 之后, 发现 30 多种晶体可以产生可调谐激光, 其中包括具有优良性能的掺钛宝石、掺钽宝石 ($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$) 是最引人瞩目的新型可调

谐激光晶体^[2]。它可以在室温下工作, 可在 660—1200nm 范围内调谐, 用多种激光泵浦或用闪光灯泵浦均已成功, 实现了脉冲和连续运转。1989 年, 钛宝石晶体和数种型式的激光器开始商品化^[3]。钛宝石被称为正在兴起的激光“明星”, 有人将它的地位和发展情况同 1968 年时的钕铝石榴石 ($\text{Nd}:\text{YAG}$) 相比拟。预料在 3—5 年内, 钛宝石为主的固体可调谐激光器将会在实验室、医疗、工业、军事和空间科学技术领域逐步推广使用, 部分取代染料激光器, 并拓展新用途。在新波长激光晶体研究方面, 80 年代研制成功一批有前途的新波长红外激光晶体, 如掺 Er 或 Ho 的 YAG, 对短波长激光晶体的探索也在加紧进行。从过去的经验规律看, 大约五年左右有一种优质的新晶体成熟。在 90 年代, 人们期望蓝绿波段的激光晶体能获得成功, 这是最困难而又最迫切的任务。此外, 预期在十年内, 用于材料加工、军事激光对抗的一批新型大能量高功率固体激光器可能实用化。

今后, 固体激光研究的主要目标^[4]可概括为四大方面, 达到目标的技术路线已大体明确。

1. 可调谐

实现从紫外到红外全波段或分段调谐, 着重于满足遥感、空间、军事、同位素分离和光化学等应用领域的需要。

2. 新波长

重点突破水下通信所需的蓝绿波段 ($0.455\mu\text{m}$, $0.459\mu\text{m}$, $0.529\mu\text{m}$ 等), 军用激光对抗的可见和红外波段 ($0.5\text{—}0.9\mu\text{m}$, $1.5\text{—}5.2\mu\text{m}$), 对人眼安全的红外波段 ($1.5\text{—}2.1\mu\text{m}$) 和医疗波段 (如治癌用的 $0.625\text{—}0.635\mu\text{m}$ 波段等)。

实现上述两方面目标的办法在于研究各种过渡金属和 La 系离子在各种不同基质中的光谱和物理化学性质, 研制出新材料。

3. 高效率/高功率

努力实现热核聚变 (需要 2—10MJ)、军用激光对抗 ($1\text{—}10\text{J}$ /脉冲) 和材料加工 (千瓦级) 等要求的大能量高功率激光。提高激光效率的办法包括: (1) 增加掺杂浓度; (2) 敏化; (3) 减

少泵浦灯引起的损耗和激发态吸收;(4)改变工作温度(低温或高温)。

4. 高可靠性/长使用寿命

努力达到陆地(要求使用 10^9 次脉冲,或千小时)和空间(使用 10^{10} 次脉冲,或五万小时)的使用期限。采取的措施包括:(1)改进泵灯质量;(2)其他方式泵浦,如二极管激光泵浦(全固体化方案)。

总之,未来固体激光发展的方向和趋势是:全波段、可调谐、全固体化和大功率。

三、非线性光学晶体的发展

非线性光学是光-电子科学中的一个重要部分,它是紧跟激光之后而产生和发展起来的新的科学技术。它的发展促进了优质非线性光学晶体的诞生和发展。其中,最重要的是用于变频和用于光信息处理的两类晶体。

激光变频包括倍频、和频、差频、拉曼频移、光参量振荡与放大等,已经成为改变激光波长、填补频率空白和使激光变为可以调谐的重要手段,在实用技术中起重要作用。产生变频的关键是非线性晶体。30年来,经过对数十种晶体的筛选,历经几次更新换代。最近几年研制成功并迅速推广使用的KTP, BBO, LBO等一批高性能非线性晶体,使激光变频向高效率、小型化、短波长和高功率等方面迈进了一大步。显然,寻找更高性能晶体的研究需要进行下去,其主要目标是:(1)扩大透光波段,向紫外和红外两端发展;(2)提高转换效率;(3)提高损伤阈值;(4)提高实际输出功率。

从80年代起,光电信息方面的非线性光学研究变得日益重要。用于信息处理和传输方面的高性能“全光学”非线性器件正在成为新技术的关键。这一方面的研究内容多而新,例如非线性光波导器件、瞬时器件、双稳器件、相位共轭器件以及空间光调制器件等。它们关系到光信息处理、光计算等重要技术,是未来技术的一个重要分支。它们的关键材料是光折变(光致折射率改变)晶体。由于研究历史较短,目前这

类晶体品种少,性能离实用要求较远。BaTiO₃, KNbO₃等晶体性能较好,但是生长困难,尤其难以获得大尺寸晶体;BSO, BGO等晶体可以生长大尺寸,但性能较差。

高性能非线性晶体的研制工作正在沿着无机晶体和有机晶体两个方向进行。发展的目标是找寻新材料和新方法,使很小尺寸材料的二级和三级非线性增强,并能对低光功率密度发生响应。可以预料,90年代及未来的非线性晶体和器件的研究将日益重要。

四、大尺寸晶体的需求和发展

激光的特点之一是可以造成极高的光功率密度。这种强光的谱线宽度可能很窄,脉冲时间可以极短。这些特性使激光可以用于材料加工,可能应用于核聚变、同位素分离或许还有可能应用于定向能武器的研制等。这些高技术应用对材料提出了大尺寸要求。估算出来的所需尺寸是很惊人的,比目前使用的晶体尺寸和已经生长出来的晶体要大得多(见表1)。生长特大尺寸晶体是长远而艰巨的研究课题,它具有高技术和高投资的特点:(1)高技术设备和高生长工艺;(2)高投资、高成本:生长设备每台 10^3 — 10^6 元,贵金属元件每公斤 10^5 元,高纯原料每公斤 10^3 — 10^2 元。诚然,特大晶体可能引起的技术进步和带来的经济效益是难以估量的。可以相信,随着科学技术的发展,人类会不断创造出自然界不存在的东西,各种新功能的大尺寸晶体会不断地被制造出来。

五、微型化和集成化

光学和光电子学的另一个发展方向是向“小”发展,正在逐步形成微型光学和集成光电子学。这是光纤通信,信息处理,光计算和高精度、高可靠性光学传感及测量仪器发展的必由之路。这方面的发展有赖于理论探索、新材料供应和新器件制造三方面结合,共同努力。需要发展表面处理、精细加工和外延生长等综合

表 1 大尺寸晶体的需求与现状

| | 应用项目及材料 | 单 位 | 尺 寸 |
|------------|---|------------------------|----------------------------------|
| 大能量要求尺寸 | 惯性约束系统(核聚变) (Nd:YAG, GSGG, 玻璃) | 每系统 (cm ³) | 10—100×10 ⁴ |
| | 激光分离同位素 (Cr:BeAl ₂ O ₄ , Ti:Al ₂ O ₃) | 孔 径 (cm ²) | 10 ³ |
| | 自由电子振荡器增益元件 | 每系统 (cm ³) | 10 ³ —10 ⁴ |
| | | 每 个 (cm ³) | 140 |
| 目前使用尺寸 | 大型板状激光器 ^[6] (玻璃, Cr/Nd:GSGG) | 体 积 (cm ³) | 19×9.6×0.5 |
| | LiNbO ₃ , Q 开关 | 孔 径 (cm ²) | 70×25 |
| | 自由电子振荡器增益元件 ^[9] | 孔 径 (cm ²) | 10×1 |
| | 一般使用的 Nd:YAG, 红宝石棒 | 每 个 (cm ³) | 25 |
| | | (cm ³) | 1—10 |
| 目前最大晶体(毛坯) | Cr/Nd:GSGG ^[7] | (cm ³) | φ13×20.5 |
| | LiNbO ₃ ^[4] | (cm ³) | φ13×10.0 |
| | Ti:Al ₂ O ₃ (提拉法) ^[8] | (cm ³) | φ10×35.5 |
| | 白宝石(热交换法) ^[9] | (cm ³) | φ30.5×? |
| | 光学级硅单晶 ^[9] | (cm ³) | φ38.0×? |

技术,所涉及的材料有半导体、氧化物和有机材料。作为基础材料包括高质量的晶体基片(如 LiNbO₃, GaAs, Si 等),各种石英和单晶光学纤维,自聚焦(折射率梯度分布)透镜等。值得注意的进展是单晶纤维近几年发展很快。已经成功地生长出多种激光(如 Nd:YAG)和非线性光学(如 MgO:LiNbO₃, LBO)的晶体光纤^[10]。用二极管激光泵浦的 Nd:YAG 纤维已产生激光,通过 MgO:LiNbO₃ 纤维的激光已实现倍频。这些结果显示了微小型化的一个新进步。除了低维晶体外,另一突出热点是正在研究更细的结晶,如 nm 量级的半导体量子阱。量子阱激光器和探测器发展很快。

六、我国的优势和努力方向

我国在晶体生长方面有相当大的优势:(1)历史长,规模大,形成了教学—研究—生产—应用的完整体系。经过 30 多年的发展,全国有几十个研究单位从事晶体生长的研究与开发工作,包括中国科学院、产业部门、省市地方单位和高等学校,门类也比较齐全。(2)我国自己研制生产的晶体材料基本能满足国内发展需要,而且有若干品种出口,例如 BGO, BBO, BSO, KTP, BaTiO₃, LBO 等晶体。(3)我国在若干

无机非线性晶体方面已处于国际领先地位,如 BBO, LBO, BaTiO₃ 等。(4)我国晶体材料研究队伍大,潜力更大,科技人员的坚韧苦干精神为世界公认。

但是,我国在器件研究、生产和应用方面,还不能适应科学技术发展的需要,同先进工业国家相比,差距还较大。面对迅速发展的大趋势和剧烈的国际竞争,为了长远的发展,值得考虑以下共同性问题。

(1) 材料和器件研究应同时并举。晶体材料是基础,要发挥人力与资源优势,生产多品种高质量晶体。元器件和材料应相互促进,加强元器件原理性基础研究和攻关,带动更广泛的技术进步,促进整机研究,向“深加工”延伸。

(2) 抓技术攻关,同时抓原理性基础研究和应用推广,保持优势又紧紧跟踪新动向。

(3) 加强统一领导,组织协调和交流。

(4) 发展壮大队伍,发挥潜力。有领导地开拓工作面,远近结合,基础与应用结合,重点与一般结合。完全可以相信,我国光-电子晶体材料和器件的发展将更加迅速。

以激光问世为标志的新型光学和光电子学是一门蓬勃发展的现代科学和技术。晶体材料和器件的发展同它紧密相关。材料和器件是这

门现代科学的物质基础和关键。经过 30 年的发展,目前已有数十种晶体可供使用,但尚不能满足需要。新技术不断对材料提出新的更高要求,促进材料多样化,包括多功能、多品种、特大尺寸、微型化和集成化等。单晶纤维、纳米(nm)量级半导体量子阱和光电子集成都是起步不久的新领域。晶体材料和器件的研究任重而道远,大有可为。

- [1] 郭承就,物理,19-9(1990),519.
[2] 郭承就,物理,17-9(1988),518.

(上接第 100 页)

串列式静电加速器上研制一条 AMS 分析管线,准备开展黄河流域人类及地质环境变迁过程的研究工作。

在海洋科学中,人们使用 AMS 技术分析海水或海洋沉积物中以及极地冰层中某些宇宙成因核素如 ^{32}Si , ^{10}Be 等,来研究海水的流动规律、深海海水的循环周期、海底沉积速度、海洋的形成年代以及极地冰层的年代。我国地质矿产部南海地质调查指挥综合研究所与中国原子能科学研究院合作,用 13MV 串列式静电加速器成功地分析了南太平洋海底锰结核中的 ^{40}Be 。

在地质科学中,人们使用 AMS 技术分析岩样中 ^{10}Be 来对地质剖面进行更仔细的分层。

在材料科学中,人们采用 AMS 技术对痕量元素的分析来研究材料特性的变化。

在天体物理学中,人们采用 AMS 技术分析陨石、月球样品和某些矿物样品,来研究不同时期宇宙射线强度的变化。

在核物理学中,AMS 技术也有极其重要的作用。它可以用来精确地测量某些长寿命核的半衰期,尤其象 $^{82}\text{Se}(\beta\beta)^{82}\text{Kr}$, $^{76}\text{Ge}(\beta\beta)^{76}\text{Se}$ 等核的双 β 衰变半衰期,估计其值在 10^{19} 年范围。而 ^{32}Si , ^{44}Ti , ^{60}Fe 等核的半衰期已经采用 AMS 技术进行了测量并取得了较好的结果,从而改进了原有的核数据。AMS 技术还可以用来测量某些核反应的反应截面,特别是产生宇宙成因核素的那些核反应的反应截面以及某些阈能附近的核反应截面。如 $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}(n,\gamma)^{129}\text{I}$,

- [3] Y. A. Carls, *Laser Focus World*, 25-9(1989), 73.
[4] N. P. Barnes, *SPIE*, 609(1986), 198.
[5] S. Musikant, *Laser Focus World*, 25-1 (1989), 140.
[6] G. T. Forrest, *Laser Focus World*, 25-3 (1989), 23.
[7] S. E. Stokowski et al., *IEEE J. Quant. Electron.*, QE-24-6(1988), 934.
[8] 同[3].
[9] Crystal Systems 公司商品广告,オプトロニクス, No. 10 (1987), 插页.
[10] 霍玉晶等,激光与红外,20-4(1990),17.

$^{27}\text{Al}(p, pn)^{26}\text{Al}$, $^9\text{Be}(n, \gamma)^{10}\text{Be}$ 等反应截面。此外,人们正采用 AMS 技术,开展近代物理学中某些重要前沿课题的研究,如寻找夸克、超重元素和谋求解决“太阳中微子失踪”问题等。

- [1] G. M. Raisbeck et al., *Nature*, 257(1978), 731.
[2] R. McCorkell et al., *Science*, 158(1967), 1690.
[3] R. A. Muller, *Science*, 196(1977), 489.
[4] R. A. Muller et al., *Science*, 196(1977), 521.
[5] A. Z. Schwarzschild et al., *Bulletin of the American Physical Society*, 22(1977), 94.
[6] C. L. Bennett et al., *Science*, 198(1977), 508.
[7] D. E. Nelson et al., *Science*, 198(1977), 507.
[8] K. H. Purser et al., *Rev. Phys. Appl.*, 12(1977), 1487.
[9] H. E. Gove et al. eds, Proc. 1st Conf. on Radiocarbon Dating with Accelerator, Univ. of Rochester USA, (1978)
[10] W. Henning et al. eds., Proc. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry. Argonne National laboratory USA, (1981).
[11] W. Wölfli et al. eds., Proc. Third Inter. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Zürich, Switzerland, (1984); *Nucl. Instr. & Meth.*, 233(B5) (1984), 91—446.
[12] H. E. Gove et al. eds, Proc. Fourth Inter. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Niagara-on-the-lake, Ontario, Canada. (1987); *Nucl. Instr. & Meth.*, B29 (1987), 1—455.
[13] M. Suter et al, *IEEE Transaction on Nuclear Science*, NS-30-2(1983), 1528.
[14] K. W. Allen, *Nucl. Instr. & Meth.*, B35(1988), 273.
[15] W. Kutschera et al., *Nucl. Instr. & Meth.*, B5(1984), 430.
[16] E. Nolte et al., *Nucl. Instr. & Meth.*, 201(1982), 281.
[17] H. R. Andrews et al., *Nucl. Instr. & Meth.*, B5 (1984), 134.
[18] G. M. Raisbeck et al, Proc. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Argonne National Laboratory USA, (1981), 23.
[19] M. S. Thomsen et al, *Nucl. Instr. & Meth.*, B31 (1988), 425.
[20] K. H. Purser et al., *Nucl. Instr. & Meth.*, B35(1988), 284.