

单晶光纤及其在激光技术中的应用

吴路生

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

阐述了单晶光纤的性质、生长方法及其在晶纤激光器、非线性光学、光纤传感器等方面的应用,介绍了国内外发展概况。

一、单晶光纤的特点

单晶光纤也称纤维单晶或晶体纤维,是将晶体材料生长成为纤维状的单晶体,直径在几微米到数百微米。它具有晶体和纤维的双重特性,而且在某些特性上表现得更为突出,现介绍如下。

1. 抗拉强度高

晶体和玻璃的根本区别在于分子在晶体中排列有序、结合力强,而在玻璃中则杂乱无章,这就使得单晶光纤有很高的抗拉强度。例如烧结三氧化二铝的强度在 $(72-0.101) \times 10^6 \text{ lb/in}^2$,而将它生长成单晶光纤后,强度则为 $(0.3-2) \times 10^6 \text{ lb/in}^2$,这样高的抗拉强度对于实际应用是很重要的。

2. 耐高温

一些氧化物晶体的熔点非常高,如 YAG ($\sim 1700^\circ\text{C}$)、宝石类晶体 (2050°C 左右)、氧化锆 (高达 2700°C) 等。这些晶体光纤能在高温下工作,这是普通光纤无法比拟的。

3. 用途更为广泛

单晶纤维可以从各种不同的晶体材料中生长出来,各自具有不同的功能。激光晶体光纤可以制成晶纤激光器;非线性单晶光纤在非线性光学上有很高的应用价值,如倍频、和频、差频、参量振荡等;光折变晶体光纤可以用于光存储、光学相位共轭等;具有光电效应的晶纤在调制器、光开关、传感器等方面大有潜力;高熔点的晶体光纤是高温探测器的核心部件;最后,超

物理

导单晶纤维也将会在高温超导的研究中显示出威力。表 1 列出了部分晶纤的参数和应用范围。

表 1 部分单晶光纤的特性及其应用范围

材 料	熔点($^\circ\text{C}$)	方 向	直径 (μm)	应 用
氧化物				
Nd:YAG	~ 1940	[111],[100]	6—600	激光器
Al_2O_3	2045	a,c	55—600	测温
$\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$	2045	c	200—800	激光器
LiNbO_3	1260	a,c	10—800	电光
Nd: LiNbO_3	1260	c	800	激光器
Li_2GeO_5	1170	a,c	100—600	拉曼器件
$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	1157	[110]	200—600	铁弹体
CaSc_2O_4	2200	a,b,c	100—600	性能评估
Nd: CaSc_2O_4	2200	c	600	激光器
SrSc_2O_4	2200	—	600	性能评估
YIG	1555	[110]	100—600	隔离器
$\text{Eu}:\text{Y}_2\text{O}_3$	2410	c	500—800	激光光谱
Nb_2O_5	1495	—	700—1700	晶相研究
BaTiO_3	1618	c	300—800	铁电体
氟化物				
BaF_2	1280	[110]	200—600	红外传导
CaF_2	1360	[111]	600	红外传导
高熔点金属和半导体				
LaB_6	2715	—	200	阴极灯丝
Nb	2468	—	200	超导体
B_5Si	1850d	—	—	热电
B_3C	~ 2400	—	200	热电

二、单晶纤维的发展概况

由于单晶纤维有着诸多优点,因此激励着人们不断去研究和发展。单晶纤维的研究始于

1922年, Von Gomperz^[1]发明了导模法生长金属单晶纤维。到60年代这类方法已经成熟。1967年, LaBelle和Mlavsky^[2]用改进的射频加热提拉法生长出了白宝石光纤,直径为50—500 μm ,并且证实了单晶纤维的高强度。1972年, Haggerty^[3]引入了激光加热机制,从而使激光加热基座(LHPG)法迅速发展起来,称得上引起单晶纤维的革命性变化。1975年, Burris和Stone^[4]生长了Nd:YAG光纤,直径为50 μm ,并获得了室温连续激光运转。1977年, Burris和Coldren^[5]成功地制备了白宝石包层的红宝石光纤,于第二年首次实现了红宝石光纤激光器的室温连续运转^[6],这可谓是一次成功的尝试。1980年, Mimura^[7]等人采用毛细管连续引出法,生长出了KBS-5光纤, Bridges^[8]等人发明了加压毛细管馈送法,生长出红外光导纤维AgBr。R. S. Feigelson^[9]在80年代中期先后对这些工作系统地进行了阐述。此后,各种单晶光纤不断出现,如非线性晶纤、光折变晶纤、传导晶纤、超导纤维和激光晶纤等。尤其是各种掺杂的激光晶纤更是数不胜数,如Nd:La五磷酸盐, Nd:CaSc₂O₄, Nd:YAP, Ti:Al₂O₃, Cr:MgSiO₄, Tm:YAG等,其中Nd:CaSc₂O₄最为引人注目。早在1964年,人们就用粉末研究过它的性质,但由于其熔点高达2200 $^{\circ}\text{C}$,一直未能获得晶体。Kway和Feigelson^[9]用激光加热基座法只花了三个小时就生长出了纤维单晶,并由Digonnet等人实现了1.08 μm 的激光输出,这无疑又是一项出色的工作,证明了LHPG法在生长高熔点晶纤方面有巨大优势。1991年, B. M. Tissue^[10]等人用这种方法系统地研究了各种掺杂的激光基质材料的生长及其特性。近几年来,随着超导热的兴起,人们对超导单晶纤维也倍加重视,已有不少生长方面的报道^[11]。

我国从80年代中期开始,这一领域得到了迅速发展,先后在清华大学、浙江大学、南开大学、中国科学院安徽光学精密机械研究所开展了这方面的研究,主要采用的方法是激光加热基座法。中国科学院福建物质结构研究所也开

展了一些有机晶纤的生长工作。这些单位已经在激光单晶光纤,非线性晶纤、超导纤维以及高温晶纤等方面作了大量研究工作。其中清华大学生长的系列掺杂YAP光纤以及二极管泵浦的Nd:YAP晶纤激光器^[12],中国科学院安徽光学精密机械研究所的钛宝石光纤及可调谐钛宝石晶纤激光器^[13],还有浙江大学、清华大学的LBO晶纤^[14]和南开大学生长的BSO晶纤及其传感器的研究^[15]等工作都具有较高的学术水平。

三、单晶光纤的生长方法

单晶光纤的生长方法很多,分类也各有不同,但最常用的有三类:导模法、毛细管固化法和基座法,下面分别作一简单介绍。

1. 导模法

这类方法一般都有一个容器,原料放入容器后加热熔化,熔体从一个带有小孔的模子中引出,馈入籽晶后进行定向生长。调整模子的孔径、温度梯度、生长速率等参数,可以控制光纤的直径。其基本原理如图1所示。

随着光纤生长的需要,人们不断地对这类方法进行改进。上面提到的加压毛细管馈送法

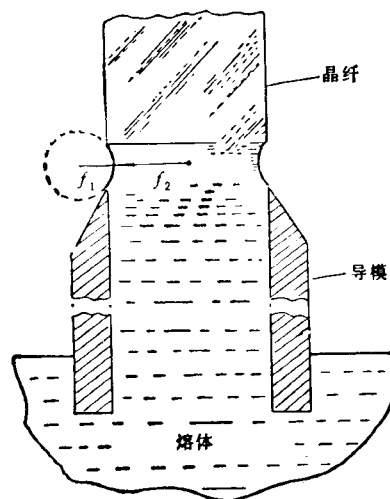


图1 导模法生长单晶光纤的示意图^[9]

和毛细管连续引出法,后来的 μ -CZ法,以及最

近报道的一些新方法等，主要是在熔体的引出途径、模子的形状等方面作了改进，但归根到底，它们仍属于导模法。

这类方法的主要优点是能连续生长长光纤，并能改变模子的形状生长出特殊截面的光纤，是目前生长单晶光纤的主要方法之一。但它受容器材料的限制，难以生长熔点超过 2100℃ 的晶纤，而且难以避免污染问题。

2. 毛细管固化法

这种方法的基本思想是将很细的毛细管捆成一束，一端插入熔化的材料中，利用毛细现象使溶液充满毛细管，然后在温度场中通过改变温度梯度使溶液单方向结晶而固化成单晶光纤。

这类方法主要技术要点是毛细管的选取及温度场的设计。其优点是技术简单、可以制备细直径乃至单模晶纤、一次可获得多根光纤。然而它只能制成短的光纤，无法连续生长，而且纤芯的熔点受毛细管的限制，所以这类方法只用于生长某些有机非线性晶纤。

3. 基座法^[6]

基座法也叫浮区熔法，是将块状晶体加工成或用粉末晶体压制成小棒，称作源棒。源棒竖直安装在送料装置上，顶端通过局部加热形成小的熔区，浮在源棒顶端。送入籽晶后定向提拉而成为单晶光纤。加热方式有电阻加热、感应加热、电火花加热和激光加热等。

最常用的方法是激光加热基座法(LHPG)，图 2 为该法生长晶纤的示意图。其优点是：(1) 激光直接照射熔区，而且熔区温度可以很高，这样既无污染问题，又能生长出高温光纤；(2) 熔

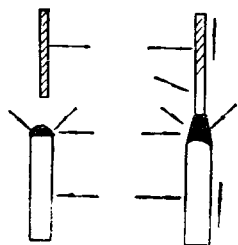


图 2 激光加热基座法生长单晶光纤示意图

区小，温度梯度大，故生长速率快；(3) 用料少，成本低，是探索新晶体的方便、经济而快速的手段；(4) 整个过程可以采用计算机控制，自动化程度高。

除了这三类方法外，还有气相生长法、气相—液相—固相生长法、溶液生长法等。但这些方法目前使用极少，这里就不一一介绍了。

四、晶纤在激光技术中的应用

晶纤的应用范围很广，由于篇幅有限，这里仅就几种主要应用作一简单介绍。

1. 晶纤激光器

晶纤激光器与普通直腔激光器相比，只是把激光晶体换成单晶光纤。但这样一换，谐振腔就不仅是两个反射镜，而且还有光纤的侧面。图 3 中表示外腔式结构，如果把膜直接镀在光纤端面上，就成为封闭腔或称为全内腔。

晶纤激光器一般都采用激光纵向泵浦方式运转。其主要优点是：(1) 效率高，阈值低。例如 Nd:YAG 晶纤的斜率效率达 31%，阈值低至 0.3—0.5mW；(2) 线宽窄；(3) 易实现单模运

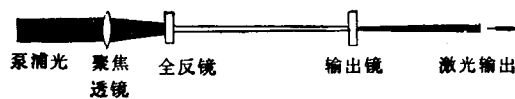


图 3 外腔式晶纤激光器

转；(4) 能使某些低温晶体在室温下连续运转，如上述红宝石晶纤；(5) 调谐范围宽，如掺钛宝石、掺铬硅酸镁等；(6) 结构紧凑，便于实现微型化和全固化。

此外，目前人们正在探索用晶体光纤实现室温激光上转换的可能性。

2. 晶纤倍频器

非线性晶纤应用最多的是倍频。由于倍频效率与基波功率密度以及介质长度的平方成正比，块状晶体中只有焦点处功率密度较高，而晶纤则将光封闭传输，在一个相当长的距离内均保持高功率水平，所以其转换效率大大提高。例如用一根 $\phi 25\mu\text{m} \times 50\text{mm}$ 的 LiNbO_3 光纤作倍频器，效率比块状晶体大 50 倍。这是非常诱

人的^[9]。尤其是一些有机晶纤,具有很高的非线性系数,对于二极管激光器的蓝绿光倍频很重要,一旦实用,则会极大地促进光存储等应用的发展。非线性晶纤的其他应用已有较多的文章论述,这里就不一一介绍了。

3. 全息数据存贮

全息数据存贮器件对于大容量(超过千兆位)和超高速数据传送(每秒千兆比特以上)的应用极有吸引力。图4为实验装置图。存储元件是一组SBN晶纤列阵。用一束相干光照明空间调制器SLM,将带有信息的电信号转换成光信号入射到记录介质上,和另一束经过相位编码的参考光叠加在一起。信号光和参考光一起在介质上扫描,于是就记录下带有相位编码的全息图。用CCD阵列接收,并根据适当位相编码的参考光便可将全息图读出。这一系统具有极高的转换速率,而且采用的是电光或声光扫描,装置非常牢固可靠。

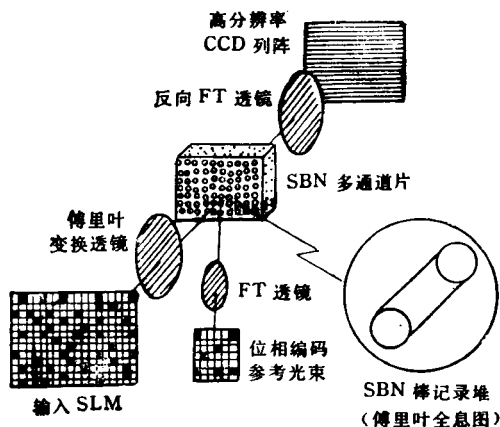


图4 由一个SBN晶纤列阵构成的全息数据存贮系统^[17]

光折变晶纤的其他应用还有光互连、相关记忆、相位共轭、光纤传感等,可参阅文献[17]。

4. 高温探测器

高温晶纤可应用于1800℃以上的高温测量,如冶炼中炉温连续测量,飞机及火箭尾气温度的测量等,传统手法已经无能为力,而高温晶纤却可以大显身手。图5是白宝石晶纤测温的原理图。其核心部件是一根白宝石光纤,头部镀有黑体材料,尾部与普通传输光纤相联接。当

探头插入高温区后,黑体产生的光辐射经光纤传导送入光电接收及信号处理系统,根据辐射强度或频谱变化即可测出辐射温度。这种方法的特点是精度高(可达0.01%),分辨率高(0.00002℃),响应快,可连续测量等^[18]。

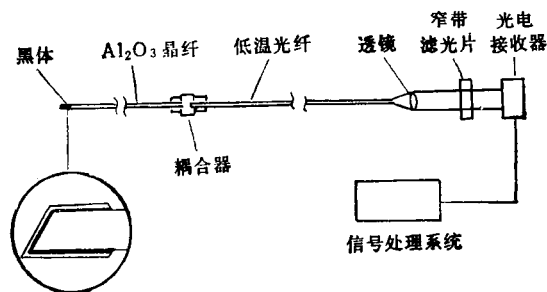


图5 光纤高温探测器

5. 红外激光传导

CO₂激光器在激光加工和激光医疗上有着广泛的应用,而10.6μm激光的传输却一直靠导光关节进行,体积大,价格高,使用不便。然而晶体光纤将有可能使这一局面得到彻底改观。一些卤化物,如AgBr, CsI, CsBr等有良好的红外透过性能,这些晶体光纤的CO₂激光传输功率已达几十瓦。值得注意的是最近兴起的空芯光纤^[19]。一些氧化物晶体在10.6μm处的折射率小于空气,它们的空芯光纤具有和可见玻璃光纤类似的性质,它们既可以传输很高的功率(目前白宝石空芯光纤已达800W),又能传输信息,对于人体内脏的激光医疗和诊断技术将有重要意义,相信不久将会在这类仪器中出现它们的身影。

单晶光纤及其应用是一个正在蓬勃发展的领域,在诸多方面都已显示出它的优越性。然而,还有很多问题需要人们去研究,例如晶纤本身质量的提高,单模晶纤的制备,以及实用型器件的发展等问题。预计今后的发展趋势是,除了克服上述困难外,还会在新型材料的晶纤、特殊形状和结构的晶纤、新生长方法的研究、新应用的研究等诸方面不断向前发展。

总之,单晶光纤作为晶体和光学纤维两者的优化组合,将会显示出它的强大生命力。

作者感谢李冠告同志为本文提供参考资料。

- [1] E.Von Gomperz, *Z. Phys.*, **8**(1922), 184.
[2] H.E. LaBelle Jr. and A.I. Mlavsky, *Nature*, **216**(1967), 547.
[3] J.S. Haggerty, Production of Fibers by a Floating Zone Fiber Drawing Technique, Final Report NASA-CR-120948 (May 1972).
[4] C.A. Burris and J.Stone, *Appl. Phys. Lett.*, **26**(1975), 318.
[5] C.A. Burris and L.A. Coldren, *Appl. Phys. Lett.*, **31**(1977), 383.
[6] C.A. Burris and J. Stone, *J. Appl. Phys.*, **49**(1978), 3118.
[7] Y.Mimura et al., *Jap J. Appl. Phys.*, **19**(1980), L269.
[8] T.J. Bridges, J.S. Hasiak and A.R. Strnad, *Opt Lett.*, **5**(1980), 185.
[9] R.S. Feigelson, *Crystal Growth of Electronic Materials*, edited by E. Kaldis, Elsevier Science Publishers B.V., (1985), 127.
[10] B.M. Tissue, *J. Crystal Growth*, **109**(1991), 323.
[11] Lu. Z, L. V. Moulton and R. S. Feiglson, *J. Crystal Growth*, **106**(1990),732.
[12] 霍玉晶等,激光与红外,**21**(1991),43.
[13] in *Laser Focus World*, **29**(1993),9.
[14] Ji Yangyang et al., *J. Crystal Growth*, **112**(1991), 283.
[15] 董孝义等,中国激光,**18**(1991),595.
[16] J. S. Haggerty et al., United States Patent 3944640, March 16, (1976).
[17] Lambertus Hesselink, *Opt. & Photonics News*, **4**(1993), 9.
[18] J.R. Cooper, *Photonics Spectra*, **11**(1985),71.
[19] J.A. Harrington, *Proc. SPIE*, **1591**(1992),2.

机械合金化合金相形成机制的研究现状

刘方新

(中国科学技术大学基础物理中心、结构分析开放实验室,合肥 230026)

董远达

(上海工业大学材料科学与工程系,上海 200072)

机械合金化是制备难熔金属的非晶合金、不互溶金属的过饱和固溶体和纳米多晶的新方法。简单综述了机械合金化过程中合金相形成的机制。除了亚稳平衡下的层扩散机制外,在机械合金化过程中多晶型约束以及自助放热反应也会控制相的形成和产生。

机械合金化 (mechanical alloying) 原是一种用高能球磨制备固态粉末 (如弥散强化合金) 的方法^[1]。近年来,人们用这种方法将两种纯元素的金属粉末混合物制成了各种平衡的和亚稳的合金体系,包括难熔金属的非晶合金、不互溶金属的过饱和固溶体以及纳米多晶体系^[2]。

过去,人们通常用快速凝固法制取非晶合金。后来人们发现,非晶合金还可以用其他方法合成,机械合金化就是其中一种。早在1979年,有人用这种方法将两种纯元素的金属粉末混合物制成了非晶合金粉末,当时并未引起人们的重视,直到1985年 Schwarz 等人^[3]用热

力学方法预测了 Ni-Ti 二元系的机械合金化非晶形成能力,人们这才对用机械合金化方法合成非晶重新产生兴趣。机械合金化非晶合金具有很多优点^[4]:例如,可以得到均匀的单相非晶体;可以由非晶粉末制得块状非晶体;可以合成用快速凝固技术无法制得的非晶合金;工艺的重复性好等。大量的二元系合金可以用机械合金化制成非晶合金。三元系的机械合金化非晶的研究也有不少报道。

控制固溶范围可以优化材料性能。过去多用热蒸发、熔体急冷及共溅射法扩展某些体系的固溶范围。前两种方法设备复杂、耗能高,而且不能用于难熔金属及液态不互溶金属体系;