

低温相偏硼酸钡 (BBO) 晶体的发现和意义

陈 创 天

(福建物质结构研究所)

即将形成的高技术产业——光电子工业

自六十年代激光问世以来,由于激光束在方向性,相干性,单色性和高储能性等方面具有突出的优点,以及对激光束进行调频,调幅,调相,调偏作用的非线性光学晶体(包括电-光晶体)和光折变晶体的相应发展,已使激光技术在工业,农业,军事,医学等领域中得到了广泛的应用。近些年来更趋活跃,往往在实验室取得成果后的一二年内就能迅速形成产业,转化周期大为缩短。目前,高功率工业激光器与军用激光器的整个世界市场已达 150 亿美元,而且每年以 10% 的速度增长。估计到公元 2000 年左右,在美、日等发达的资本主义国家内,就能完整地建成一门新的高技术产业——光电子工业,主要包括光通讯,光信息处理,存储及全息术,光计算机,激光武器,激光精密加工,激光化学,激光医学,甚至家用的光电子产品等。

激光晶体材料在光电子工业中的重要作用

正像电子元件的集成化给微电子工业带来生命力一样,要真正形成光电子工业,一个重要条件是所有这些光学元件要像半导体元件一样能够集成化。显然,要做到这一点,不可能采用气体或液体作为激光器,调制器以及各种光学接收器的工作物质,因为它们的效率低,体积大,很难小型化,更难集成化。染料激光器虽是目前唯一能在可见光区域给出连续、可调的激光光源,但由于它很难集成化,可以认定不可能在将来的光电子工业中占有重要地位。

相反,固相的激光晶体材料却具有效率高、体积小、特别是能集成化等突出优点,因而强烈地吸引着光电子工业开拓者的视线。近几年来,科学技术先进的各国把研究与探索新型激光、非线性光学晶体以及解决它们集成化等问题作为一个重要的前沿研究课题,花了大笔投资进行应用开发研究。固体激光材料集成化的一个方向是将各种激光,非线性光学晶体制作成纤维单晶(不同于玻璃纤维)。例如,美国斯坦福大学已能把 Na:YAG 和 LiNbO_3 制作成纤维单晶,且初步实现了纤维单晶的激光和谐波输出。按目前的发展速度,估计在五年时间内,就可以在一根直径为 $10\sim 20\mu$ 的纤维单晶内同时实现兆瓦 (MW) 级的激光、变频,调制、开关等基本过程。集成化的另一个方向是制作薄膜元件,美国贝尔实验室近年来开展的由 $\text{GaAs}-\text{AlGaAs}$ 异质结分子束外延薄膜制作光学双稳态元件已经获得成功,它将成为未来光计算机的基本元件。此外,还有相当部分的科学家目前正在以很大的努力来制作有机非线性光学晶体的薄膜。据理论预计,一个相干长度约 $10\sim 20\mu$ 厚的有机非线性光学薄膜单晶,就能获得

相当大的谐波转换效率。因此,一旦这一方法获得成功,那么只要在激光晶体的表面定向涂上一层有机非线性光学薄膜,就能获得所需的谐波输出。总之,随着激光技术的迅猛发展,对激光材料集成化的研究,已从激光“体”材料(晶体)开始走向激光“线”材料(纤维)和激光“面”材料(薄膜),集成化程度也开始有了一定程度的提高,这一切无疑将大大推动和加速整个光电子工业的发展。

“BBO”晶体的发现及其在发展激光技术中的价值

国际上,非线性光学晶体研究是从六十年代开始的。经过二十多年的努力,已发现了一批有实用价值的晶体,基本上解决了可见光区的倍频转换问题,但在紫外区及远红外区还缺少优良的非线性光学晶体。我国对于激光、非线性光学晶体的研究几乎是与国际上同期起步的。自1960年激光发现以来,我院的福建物质结构所,北京物理所,上海硅酸盐所以及山东大学等单位相继研制成 KDP、ADP、Nd:YAG, KD^*P $LiNbO_3$ 、 $LiTaO_3$ 等多种激光,非线性光学晶体。较长时间的工作积累,使得我国晶体材料的研究水平有了很大的提高,不但拥有较大数量的研究队伍,而且也有相当雄厚的研究实力,为研究工作的进一步深入和发展打下了良好的基础。然而,许多年来我们的研究方式总是别人发现一个,我们跟着研制出一个。1974年时,曾在福州召开了全国第三届晶体生长和材料学术会议,当时任福建物质结构研究所所长卢嘉锡教授主持了这次会议。经过全面讨论分析,到会的科学家们一致确认,那时我国的晶体材料研究是这样的一个水平:即对于国外已有的晶体材料,我们能很快地研制成功,在质量方面也能达到(甚至超过)与他们同等的水平,但我们还不能独立地研制、发现新型的晶体材料,也就是说我们的整个研究工作还仅处于“仿制”阶段。总是走别人走过的路终归是被动的。而且,与会的科学家们清楚地看到,随着激光技术的进一步发展及推广应用、对非线性光学晶体材料性能的要求越来越多样化,对其质量的要求也越来越高。为了适应这种形势,寻找效应更大,质量更好,频率更宽(扩展到紫外与红外)的新型非线性光学材料,已是当前材料科学的前沿课题。因此,大会呼吁我国年轻一代晶体材料工作者,要下决心打破我国晶体工作停留在“仿制”水平上的被动局面,积极开展新型激光晶体材料的探索研究,立志创造出“中国牌”的新型激光晶体。

福建物构所注重发挥结构化学所长,始终坚持晶体宏观性能与微观结构间相互关系的研究。自1966年以来,该所即开始从事晶体非线性光学效应的微观机理理论研究工作,经过十几年的努力,提出了“晶体非线性光学的离子基团理论”,正确地阐明了非线性光学晶体中主要作用基团及其在晶体结构里的取向排列等微观结构因素与宏观非线性光学效应之间的相互关系,详细地讨论了凡具有大的非线性光学效应晶体所应具备的微观结构条件,为新材料的探索提供了重要依据。1974年福州晶体会议之后,在创立“中国牌”新型激光晶体这一深谋远虑的思想引导下,结构所组织了相当规模的科研力量,以“晶体非线性光学效应离子基团理论”等理论研究成果为指导,采用理论与实践相结合,物理与化学互相渗透,宏观性能与微观结构紧密联系的研究方法,有目的的开展了寻找新型非线性光学晶体的探索与研究。近十年来,经过结构选型,材料合成,物化及相图分析,晶体培养,晶体结构和性能测试等大量试验研究工作,终于研制出完全由我们首创的新型非线性光学材料——低温相偏硼酸钡(BBO)晶体,并于

1984年3月通过院级鉴定,当时的结论是:“低温相偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)是中国科学院福建物质结构研究所第一次找到并培养成功的具有实用价值的新型非线性光学晶体材料。此项研究工作具有国际先进水平。所采用的研究方法在国际上也是先进的。BBO晶体在可见光波段高功率脉冲激光的倍频器件以及紫外区的倍频,和频器件中将可能有广泛的应用前景。在高功率的激光热释电探测器件中将具有实际应用可能。因此,它是我国在研究新晶体材料工作上的重要成就”。在鉴定会后的二年时间里,我们又适时地开展国际应用及开发合作,在美、日、德等较我国先进的激光技术条件下测试得到的所有表征 BBO 晶体非线性光学性能的数据均高于原国内的测试数据,进一步肯定了晶体的优良性能。同时,通过国际合作还开拓了该晶体在激光技术中的新应用,从而更提高了 BBO 晶体自身的价值。有关 BBO 晶体的技术指标以及与其它常用的著名非线性光学晶体性能比较,详见下表。

BBO 晶体技术性能与其它常用优秀非线性光学晶体特性的比较

性能 晶体	透光波段 (单位: μm)	倍频系数 (单位: $d_{36}(\text{A DP})$)	可相匹配范围 (单位: μM)	损伤阈值 (单位 G W/cm^2)	温度谐振 半宽度	物化特性
β -BaB ₂ O ₄ (BBO)	0.190—3.50	$d_{11} = 4.1$	0.20—1.50	1.06 μ : 14~15 (1ns) 0.53 μ : 10 (250ps)	55℃	不潮解 机械性能好 商品尺寸: 10×10×8mm ³
KTiOPO ₄ (KTP)	0.35—4.50	$d_{31} \pm 13.46$ $d_{32} = 10.38$	0.53—2.0	1.06 μ : 9—13 (1ns) 0.53 μ : ?	25℃	不潮解 机械性能好,但生长困难 商品尺寸: 5×5×4mm ³
KD ₂ PO ₄ (KD*P)	0.20—1.50	$d_{36} = 0.92$	0.35—0.75	1.06 μ : 6.0 (1ns) 0.53 μ : 3.0 (250ps)	6.7℃	潮解 机械性能差 商品尺寸: 40×40×20mm ³
Urea	0.21—1.40	$d_{14} = 2.98$	0.24—0.53	1.06 μ : 5.0 0.53 μ : 3.0	?	易潮解 机械性能很差 商品尺寸: 10×10×10mm ³

由上表可清楚地看到,对于 BBO 晶体,除了它的倍频系数比 KTP 晶体稍低外,其余表征非线性光学晶体性能的指标,例如可相匹配范围光损伤阈值、热稳定性、高功率条件下的谐波转换效率等等,均超过了所有其它原来常用的非线性光学晶体。尤其可贵的是, BBO 晶体填补了非线性光学晶体在紫外区的空白,使得 3000—2000 Å 波段范围内有了一种稳定可靠的非线性光学材料,是目前能得到最短谐波输出的晶体。此外,还由于 BBO 晶体的相匹配范围宽,只要使用少数几块 BBO 晶体,就能够得到从可见到 2000 Å 附近紫外区的谐波输出。而 KTP 晶体谐波转换范围窄,晶体生长工艺难度大、价格较高,所以从综合指标来讲, BBO 晶体仍优于 KTP 晶体。因此,美国一家著名的激光晶体公司认为,由于 BBO 晶体的发现及推出,至少可取代 50% 的原来在激光技术中已形成产品的常用非线性光学晶体。

BBO 晶体在国际上引起的反响

在 1984 年 6 月召开的第 13 届国际量子电子学会议上,我们首次公布了有关 BBO 晶体

的新发现;在 1986 年 6 月召开的第 14 届国际量子电子学会议上,我们又进一步宣布了最近两年内得到的有关 BBO 晶体的全面综合测试数据以及在激光技术中已经实现的种种应用。两次学术报告,引起了各国科学家的高度重视。美国惊呼,在这一领域内他们已落后于中国了。为此,美国国防部在各有关研究部门(大学、公司、……)投入 500 万美元的经费用于仿制 BBO 晶体,美国国家航空和航天管理局,美海军部等军事部门均准备采用 BBO 晶体,各民用激光技术部门更是推崇这一晶体了。总之,目前在美国,西欧、日本已经掀起了一股研制 BBO 晶体以及应用 BBO 晶体的热潮。美国斯坦福大学著名的激光与非线性光学专家 Byer 教授认为:在西方,这股热潮将可能持续 4—5 年时间。与此同时,美、日、德、英、法等国家的厂商公司还纷纷来人来函,要求与福建物构所签订合同,在西方推销 BBO 晶体。根据相当保守的估计,BBO 晶体的出售每年至少可为国家创汇 100 万美元以上。

由于 BBO 晶体在激光科学和技术领域内占有如此不寻常的地位,因此 BBO 晶体的发现,已被国际公认为是中国对这一学科领域的重要贡献。

利用优势,不失时机地跟踪国际高技术发展

虽然我国激光晶体材料的研制进入了国际前沿,并能为国际上已经形成激光工业的国家提供高质量的晶体材料(在我国,除了 BBO 晶体外,还有 KTP, Urea, NAB、Nd:YAP 等晶体也逐步进入国际激光晶体市场)。然而,由于我国还没有相应的激光工业,因此我们的晶体材料能够被某些资本主义国家消化吸收,很快形成生产力,目前却不能、看来短时期内也难以被国内的工业所吸收,这实在是一件应该引起高度重视的事。以 BBO 晶体为例,该晶体自 1984 年 3 月通过院级鉴定、宣布这一新的优良非线性晶体被研制成功以来,尽管有关科研单位在开发利用方面与我们积极协作,密切配合,尽了很大的努力,终因受生产工艺和技术等各方面条件的限制未能形成器件,更谈不上制成成套的商品化仪器了。可是,从 1985 年 12 月到 1986 年 5 月这短短的半年时间内,经我们与美、日有关部门合作及开发应用,BBO 晶体便很快形成了商品化的器件,且已可创每年 100 万美元以上的外汇收入。相比之下,可清楚地看出,目前我国工业吸收科技成果的能力与发达国家相比差距是多么大!同样,我院的几个主要从事激光科学技术研究的单位,已完全掌握了研制类似美国 Quantra Ray 公司 DCR 型激光器的技术,但由于国内与此相配套的工业太落后,所以这些科学技术成果同样不能及时转化成生产力。

更为严重的情况是,目前国际上各科技先进的国家正积极从事晶体材料的集成化(纤维单晶,薄膜)研究,竞相为未来的光电子工业打基础,然而我国在这一领域内,几乎还是空白。到目前为止,我国还没有一台纤维单晶生长的设备,而美国斯坦福大学,在我所提供 BBO 晶体及派出研究人员参加的基础上,仅化了三个月的时间就拉制出 BBO 晶体的纤维单晶,目前正准备对这一纤维单晶的非线性光学性能开展测试工作。估计不必花很长时间,他们就能在 BBO 纤维单晶上实现 2、3、4、5 倍频,甚至进一步实现光参量放大,从而得到从可见到紫外连续可调的相干光输出。面对如此严峻的现实,我们深切感到,假如再不急起直追,我国将会再一次重复电子工业落后的严重局面。我们不妨回顾一下历史,六十年代初,在林兰英教授的领导下第一次拉制出单晶硅以后的数年时间里,我们的硅单晶研制工作实际上已走在日本的前面。可

惜后来出现了十年动乱,使得集成化研究没有跟上,结果到 1976 年动乱结束时,我们的半导体工业已大大落后于日本等国了。这几年,为了缩小差距,化费了巨大的力量和代价,步履十分艰难!如今,在激光晶体的探索和研究方面,我们的研究思想和方法正确,研究队伍也具有相当规模,研究水平已跃居国际前沿;可是,从形成光电工业来说,我国可以说还未曾起步。如若让这种状况再续下去,就将大大延误我们跟踪国际高技术发展的时机。一旦到本世纪末,当西方一些国家已形成光电子工业后,我们再去追赶就将重蹈电子工业的复辙,十分被动和困难了,说不定我们又将会花费巨额的外汇进口大量的光电子产品。因此,现在的问题,是目前花几亿人民币来支持发展未来二十年内将形成的光电子工业所需要的基础及应用研究还是将来花几百亿美元去购买西方的光电子工业产品?为了不重复走电子工业的老路,特别是为了不使我们中国成为一个总是进口高技术的二流国家,建议我国的有关部门要不失时机地提高对有关项目的投资强度,以期为我国光电子工业的兴起与发展奠定必要的基础。