

## 十四、无机晶体材料

材料科学，包括晶体材料科学的发展，汇集了材料科学、化学、物理学、工程技术科学以及数学等多学科的努力，形成了一个综合性的体系。新材料的发现和应用，也成了人类文明进步的阶梯。未来的高技术需要新的具有特殊性质的功能材料，在这方面，化学家是大有可为的。

### (一) 优质紫外倍频材料低温相偏硼酸钡 (BBO) 的发现

激光是 60 年代出现的新技术，在以后的 30 年中获得了极大的发展。激光技术的出现不仅使传统的光学技术改观，而且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，已对工业、农业、军事、商业以至人们的生活产生了极大影响。然而，激光技术的每一个发展和应用，都与晶体的非线性光学效应密切相关。这主要是因为激光器件本身只提供了一个高强度的相干光源，只有对该光源进行变频、调幅、调相、调偏（偏振方向）后，激光才能作为信息传递的媒介，以及起到能源作用。目前，这一任务主要是依靠非线性光学（包括电-光）晶体来完成。因此近年来，随着激光技术的广泛发展和应用，非线性光学晶体在这一领域中的地位与日俱增，与此同时，对其性能的要求越来越多样化，对其质量的要求也越来越高。为了适应这一形势，寻找效应更大、质量更好、频谱更宽的新型非线性光学材料，已是当前材料科学的前沿课题之一。

70 年代初期有机非线性光学晶体材料开始得到国内外的广泛重视。苯基衍生物晶体，例如间位一硝基苯胺晶体 (m-NA)，2,4-二硝基苯胺基丙酸甲酯 (MAP) 晶体等都有很大的倍频系数。福建物质结构研究所水溶液晶体生长组也成功地培养出磺基水杨酸二钠晶体，获中国科学院科技进步三等奖。以卢嘉锡为首的福建物质结构研究所的科学家们从  $\text{NaNO}_2$  的线性与非线性光学系数具有很强的各向异性，这一现象又与  $\text{NO}_2^-$  离子可极化的  $\pi$  电子有关，意识到具有共轭  $\pi$  键的阴离子基团容易受到其周围阳离子的诱发，产生出大的偶极矩，对非线性光学性能将起重要作用。尽管不少有机化合物具有共轭结构，但由于它们一般存在着热稳定性和化学稳定性比较差的缺点，并比较了可作为晶体材料的有机和无机化合物的特点。促使他们考虑在无机化合物中寻找具有共轭  $\pi$  键的类苯环又无对称中心一类结构的物质。根据以上学术思想，并参考前苏联晶体化学家鲍基 (B. I. Zhurav) 等人关于硼酸盐晶体结构化学分类的综述性论文，立即确定选出无对称中心、又可能具有类芳香性环形共轭  $\pi$  键结构  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  的硼酸盐体系的化合物，作为探索新型非线性光学材料的研究重点，合成出一系列偏硼酸盐化合物（这些偏硼酸盐的  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  环形阴离子也在后来福建物质结构研究所的簇合物结构化学理论研究中说明其存在着类芳香性），并在  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ， $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$  等体系中获得了倍频系数为 ADP 的 4~5 倍的粉末样品。当时高温相偏硼酸钡的晶体结构已被测定，它虽具有  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  六元环共轭  $\pi$  键基团，但空间群为  $R\bar{3}m$ ，具有对称中心。低温相偏硼酸钡和  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$  体系试样的红外光谱与高温相偏硼酸钡相似，也含有  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  基团分子结构。低

温相偏硼酸钡粉末衍射图谱的指标化结果，被认为其空间群是  $C2/c$ 。因而在  $BaB_2O_4 - Na_2B_2O_4$  体系中具有强倍频效应的物质被误认为是“偏硼酸钡钠”。随后经  $BaB_2O_4$ 、 $BaB_2O_4 - Na_2O$  体系相平衡关系和偏硼酸钡相变的研究，确定了具有强倍频性能的物质是低温相偏硼酸钡，而不是所谓的“偏硼酸钡钠”，偏硼酸钡的相变温度是  $920^\circ C$ ，钠盐是助熔剂，与偏硼酸钡形成共晶体系。分别用适量的  $Na_2O$  和  $Na_2B_2O_4$  为助熔剂，培养出了  $2 \times 4 \times 6mm^3$  和  $2 \times 4 \times 8mm^3$  单晶体，并解决了低温相偏硼酸钡单晶体的生长方法。应用所培养的单晶体测定低温偏硼酸钡的晶体结构，其空间群为  $R_3$ （后经修正为  $R_3c$ ，纠正了文献有关低温相偏硼酸钡空间群具有对称中心的错误报导。同时用熔盐法培养出大块  $76 \times 15mm$ （中心厚度）单晶体，测定了其非线性光学性能，确定了 BBO 是优质的紫外倍频晶体，1983 年底通过了中国科学院组织的成果鉴定。1984 年获中国科学院科技进步特等奖。

与目前激光技术领域常用的紫外非线性光学晶体相比，BBO 晶体是迄今为止能输出最短相干光波长、倍频效应最大、抗光损伤能力很高、调谐温度半宽度最宽的紫外非线性光学晶体。由于 BBO 晶体具有上述四个特点，目前它已被国际公认为是应用价值最好的紫外倍频、和频晶体。此外，BBO 晶体也是激光光参量振荡器的优良材料，目前已可得到从  $0.201-2.6 \mu m$  的连续可调且有相当功率输出的相干光源，因而甚有希望取代染料激光器。由于 BBO 晶体具有如此突出的优点，在目前国际上重视的一些光学实验中，BBO 晶体正起着重要的作用，并被美国《激光和电光》杂志 (Laser & Optonics) 评为 1987 年 10 大激光高技术产品中的第 4 名。目前每年创汇约 130 万美元。

## （二）高技术晶体材料—BGO 的发现

BGO 是  $Bi_2O_3-GeO_2$  系化合物的总称锗酸铋的缩写，目前又往往特指其中的一种化合物  $Bi_4Ge_3O_{12}$ 。这种 BGO 是一种闪烁晶体，无色透明。当一定能量的电子、 $\alpha$  射线或重带电粒子进入 BGO 时，它能发出蓝绿色的荧光，记录荧光的强度和位置，就能计算出入射电子、 $\alpha$  射线等的能量和位置。这就是 BGO 的“眼睛”作用，即可用作高能粒子的“探测器”。

BGO 成为性能优异的新一代闪烁晶体材料，首先应归功于 BGO 发光性质的发现。

科学上的重要发现，往往是打破常规的。70 年代初，在美国 Raytheon 公司研究部工作的科学家 M.J.Weber 和 R.R.Monchamp 把 BGO 作为固体激光工作物质研究它的光谱性质，另外一些研究部门有兴趣于 X 射线增强屏和闪烁材料。当时 Weber 建立了一台 X 射线激发荧光光谱仪。按常规， $Bi^{3+}$  离子是各种磷光体的激活剂，但  $Bi^{3+}$  在磷光体中的浓度很低（约百分之几）， $Bi^{3+}$  离子的浓度高了，就会因离子间的相互作用产生非辐射衰减，形成荧光淬灭。每  $cm^3$  的 BGO 中含有  $1.38 \times 10^{22}$  个  $Bi^{3+}$ ，浓度如此之高，会有荧光现象吗？Weber 毅然用 BGO 作为实验。他兴奋地发现，在光和 X 射线辐照下，BGO 在室温下有很强的发光性质。结合着 BGO 具有高有效原子数（即对射线的高阻挡本领）和其他优良的物理化学性质，又不潮解，他预言了 BGO 作为新一代闪烁体的应用前景，揭开了 BGO 在高能物理、核物理、核医学、核工业和石油勘探等方面广泛应用的新篇章。如果 Weber 墨守成规，不去测量 BGO 的发光

性质，这个有重要意义的发现岂不失之交臂？