



北京工业大学

“211工程”资助出版

新型晶体材料

臧竞存 著



化学工业出版社



北京工业大学
“211工程”资助出版

新型晶体材料

臧竞存 著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是一本有关新型晶体材料的制备、光谱分析和应用的专著。全书主要由三部分组成：第一部分包括晶体材料进展，晶体学基础，晶体结构，相图，晶体生长动力学；第二部分包括材料的光学性能，固体的发光，光谱及其表示，过渡金属离子光谱和稀土离子光谱；第三部分介绍了新型激光晶体，上转换激光晶体，闪烁体和拉曼激光晶体的研究进展。该书为新型晶体材料研究和探索可以提供有益的参考。

本书对于从事晶体生长，固体激光器研制和发光材料研究的研究生与科技工作者有很好的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

新型晶体材料/臧竞存著. —北京：化学工业出版社，

2006.11

ISBN 978-7-5025-9589-0

I. 新… II. 臧… III. 晶体-材料科学

IV. ①O7②TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 131190 号

新型晶体材料

臧竞存 著

责任编辑：仇志刚

责任校对：王素芹

封面设计：尹琳琳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询：(010)64518888

购书传真：(010)64519686

售后服务：(010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷有限责任公司印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 8¼ 字数 216 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9589-0

定 价：25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

总 序

“211 工程”是我国建国以来教育领域唯一的国家重点建设工程，面向 21 世纪重点建设一百所高水平大学，使其成为我国培养高层次人才，解决经济建设、社会发展和科技进步重大问题的基地，形成我国高等学校重点学科的整体优势，增强和完善国家科技创新体系，跟上和占领世界高层次人才培养和科技发展的制高点。

中国高等教育发展迅猛，尤其是 1400 所地方高校已经占全国高校总数的 90%，成为我国高等教育实现大众化的重要力量，成为区域经济和社会发展服务的重要生力军。“211 工程”建设对于我校实现跨越式发展、提高服务北京的能力起到了重大的推动作用。

在北京市委市政府的高度重视和大力支持下，1996 年 12 月我校通过了“211 工程”部门预审，成为北京市属高校唯一进入国家“211 工程”重点建设的百所大学之一，2001 年 6 月以优异成绩通过国家“211 工程”一期建设验收，2002 年 10 月顺利通过国家“211 工程”二期建设可行性论证。我校紧紧抓住这一难得的历史性发展机遇，根据首都经济和社会发展的需要，坚持“科学定位，找准目标，发挥优势，办出特色”的办学方针和“立足北京，融入北京，辐射全国，面向世界”的定位指导思想，以学科建设为龙头，师资队伍建设为关键，重点建设了电子信息、新材料、光机电一体化、城市建设与交通、生物医药、环境与能源、经济与管理类学科，积极发展了人文社会科学类学科，加强了基础类学科，形成了规模、层次及布局合理的学科体系，实现了从工科大学向以工为主，理、工、经、管、文、法相结合的多科性大学转变，从教学型大学向教学研究型大学的转变。

我校现有 9 个博士后科研流动站，6 个一级学科博士学位授权点，25 个二级学科博士学位授权点，55 个硕士学位授权点。教师

中有院士 6 人，博士生导师 150 人，教授 230 人，专任教师中具有博士学位的教师比例达到 30%。我校年科研经费已达到 2.3 亿元，年获得国家自然科学基金资助项目近 40 项，材料学科获全国百篇优秀博士学位论文奖，抗震减灾学科与交通学科 2002 年分别获得国家科技进步二等奖，计算机学科 2003 年获得国家科技进步二等奖，光电子学科在新型高效高亮度半导体发光二极管、新医药与生物工程学科在国家 P3 实验室建设和抗 HIV 药物的研制、环境与能源工程学科在奥运绿色建筑标准与大气环境治理、光学学科在大功率激光器研制、管理科学与工程学科在国家中长期能源规划等方面均取得了特色鲜明的科研成果。

为了总结和交流北京工业大学“211 工程”建设的科研成果，学校设立“211 工程”专项资金，资助出版系列学术专著，这些专著从一个侧面代表了我校教授、学者的学科方向、研究领域、学术成果和教学经验。

展望北工大未来，我们任重而道远。我坚信，只要我们珍惜“211 工程”建设和奥运羽毛球馆建设这两大机遇，构建高层次学科体系，营造优美的大学校园，我校在建设成为国内一流大学的进程中就一定能够为“新北京、新奥运”的宏伟蓝图做出自己应有的贡献。

北京工业大学校长
中国科协副主席
中国工程院院士

左铁镛

2004 年 3 月

前 言

晶体材料在科学技术发展过程中起着十分重要的作用。人类第一次实现激光输出就是利用红宝石单晶作为激光介质而获得成功的。激光以其高亮度、高相干性、高方向性和高单色性等无可比拟的特点，迅速扩展到科学技术的各个领域。激光技术已经在工业、农业、交通运输、通信、医疗、科学研究和国防等领域得到十分广泛的应用。激光在信息的传输、存储和显示方面有着无法替代的作用。激光受控核聚变将为人类解决能源匮乏带来新的希望。固体激光器体积小，结构紧凑，使用方便，光束质量高，稳定易调谐，在激光研究领域占有十分重要的地位。在各种固体激光器中，单晶材料至今仍然占据主导地位，而新型激光晶体的出现往往成为激光技术变革的关键。如掺钛宝石的研制成功使激光波长的调谐范围从650~1300nm，可以取代5种以上的染料，使用方便，稳定。又如掺钕钒酸钇适宜半导体激光二极管抽运，使激光的小型化成为现实，扩大了应用范围。闪烁晶体不仅在高能粒子探测领域发挥着不可替代的作用，而且在核物理探矿、石油勘测、安全检查、核医学等方面获得广泛的应用。新型晶体往往是新的物理效应的载体，因此，新型晶体的探索和研究始终是活跃的课题。本书将为这些研究提供一些有益的经验。

本书第一部分简单介绍了晶体材料进展（第1章），晶体学基础（第2章），晶体结构（第3章），相图（第4章），晶体生长理论（第5章）等基础内容。第二部分介绍了材料的光学性能（第6章），固体的发光（第7章），光谱及其表示（第8章），过渡金属离子光谱（第9章，涉及晶体场理论，田边-营野图），三价稀土离子光谱（第10章），介绍了Judd-Ofelt理论和若干常用稀土离子光谱和计算方法。第三部分是晶体的应用，包括激光晶体（第11

章), 上转换激光晶体 (第 12 章), 闪烁体 (第 13 章), 拉曼激光晶体 (第 14 章)。

本书涉及的研究工作得到国家自然科学基金委、中国科学院化学所光化学重点实验室、中国科学院物理所光物理开放实验室的基金资助。本书在写作出版过程中得到北京工业大学“211 工程”资助出版和化学工业出版社的大力协助。我的同事和合作者武少华、刘燕行、邹玉林、叶建萍、刘玉龙等以及我的学生徐东勇、单秉锐、李晓、谢丽艳等都做了大量的工作, 在此一并表示感谢。

由于作者学识水平有限, 诚望读者对书中不妥之处, 提出宝贵意见。

臧竞存

2006 年 9 月

目 录

第 1 章 晶体材料进展	1
1.1 晶体概论	1
1.2 单晶生长技术	5
1.2.1 提拉法	6
1.2.2 坩埚下降法	11
1.2.3 区熔法	11
1.2.4 焰熔法	12
1.2.5 溶液法	12
1.2.6 水热合成法	12
参考文献	12
第 2 章 晶体学基础	13
2.1 晶体和点阵	13
2.1.1 晶体的基本性质	13
2.1.2 点阵	14
2.1.3 布拉维格子	15
2.2 晶体对称	17
2.3 空间群	18
2.3.1 微观对称要素	19
2.3.2 晶体结构的描述	20
2.3.3 空间群的表示	20
2.4 晶面指数和晶向指数	22
2.4.1 晶面指数	23
2.4.2 晶向指数	23
2.4.3 四轴表示法	24
参考文献	25
第 3 章 晶体结构	26
3.1 晶体结构基础	26

3.1.1	密堆积	26
3.1.2	离子晶体	28
3.2	基本晶体结构	28
3.2.1	AX 型晶体	28
3.2.2	AX ₂ 型	32
3.2.3	A ₂ X ₃ 型	34
3.3	复合化合物的晶体结构	35
3.3.1	钙钛矿 (CaTiO ₃) 型	35
3.3.2	镁橄榄石	37
3.3.3	白钨矿	37
3.3.4	黑钨矿	37
3.3.5	锆英石	40
3.3.6	石榴石	41
	参考文献	42
第 4 章	相图	43
4.1	相图原理	43
4.1.1	相	43
4.1.2	组分和独立组分数	43
4.1.3	自由度	44
4.1.4	相律	44
4.2	单元相图	44
4.3	二元相图	45
4.3.1	低共熔相图	45
4.3.2	固溶体相图	47
4.3.3	包晶相图	49
4.3.4	固相线以下有晶型转变的相图	50
	参考文献	53
第 5 章	晶体生长动力学	54
5.1	成核	54
5.1.1	均匀成核	54
5.1.2	非均匀成核	55
5.1.3	均匀成核速率	56

5.2 溶质分凝	57
5.2.1 液相内溶质可充分均匀混合, 固相无扩散	58
5.2.2 液相中溶质仅靠扩散混合	58
5.2.3 液相内溶质部分混合	60
5.3 晶体生长过程中的成分过冷	60
5.3.1 成分过冷与热过冷	60
5.3.2 成分过冷的形成条件	61
参考文献	62
第6章 材料的光学性能	63
6.1 光子能量与光谱范围	63
6.2 光折射与色散	63
6.2.1 折射率的复数表示	63
6.2.2 折射与极化	64
6.2.3 色散	66
6.3 反射与散射	68
6.3.1 反射	68
6.3.2 散射	69
6.3.3 光学薄膜	70
6.4 吸收与颜色	71
6.4.1 光吸收现象	71
6.4.2 晶体中的光吸收	72
6.4.3 光吸收与透射的物理本质	72
6.4.4 颜色的起因	74
参考文献	74
第7章 固体的发光	75
7.1 发光的基本概念	75
7.1.1 发光与辐射能级	75
7.1.2 发射光谱	76
7.1.3 激发光谱	76
7.2 级图和位形曲线图	77
7.2.1 能级图与位形坐标引入	77
7.2.2 位形坐标和位形曲线图	77

7.3 发光动力学	79
7.3.1 荧光寿命	80
7.3.2 量子效率	82
7.3.3 荧光与磷光	82
7.4 发光中心与能量传输	83
7.4.1 发光中心	83
7.4.2 晶体发光中的能量传输现象	83
参考文献	87
第8章 光谱及其表示	88
8.1 原子态表示	88
8.2 光谱项	89
8.3 各分支谱线相对强度的定性规律	90
8.4 谱线强度的定量规律	92
8.5 复杂原子的电子组态	93
8.5.1 中心力场近似	94
8.5.2 多电子原子的电子组态	94
8.5.3 动量矩的耦合形式	95
8.5.4 非等效电子组态的谱项和能级	95
参考文献	99
第9章 过渡金属离子光谱	100
9.1 晶体场理论	100
9.1.1 d 轨道分裂	103
9.1.2 高自旋与低自旋	105
9.1.3 配位多面体畸变——姜-泰勒 (Jahn-Teller) 效应	109
9.1.4 关于 Δ 值	111
9.1.5 拉卡 (Racah) 参数	112
9.2 钛离子的光谱特征及激光材料	117
9.2.1 钛宝石的晶体结构	117
9.2.2 Ti^{3+} 离子的光谱特征	117
9.2.3 钛宝石激光晶体 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Ti}^{3+}$)	119
9.3 掺 Cr^{3+} 离子的激光晶体	119
9.3.1 Cr^{3+} 离子的光谱特征	119

9.3.2	$\text{Cr}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体	120
9.3.3	$\text{Cr}^{3+} : \text{LiSAF}$ 激光晶体	122
9.3.4	掺铬钨酸锌 ($\text{ZnWO}_4 : \text{Cr}^{3+}$)	123
9.4	其他过渡金属离子的激光材料	125
9.4.1	掺钴氟化镁 ($\text{Co} : \text{MgF}_2$)	125
9.4.2	$\text{Cr}^{4+} : \text{YAG}$ 晶体及调 Q 激光	126
9.4.3	掺四价铬的镁橄榄石 ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 : \text{Cr}^{4+}$)	134
	参考文献	137
第 10 章	三价稀土离子光谱	138
10.1	三价稀土离子能级结构	138
10.2	常用稀土离子的光谱特征	141
10.2.1	Nd^{3+} 离子光谱特征	142
10.2.2	Yb^{3+} 离子光谱特征	148
10.2.3	Ho^{3+} 离子光谱特征	154
10.2.4	Er^{3+} 离子光谱特征	158
10.2.5	Tm^{3+} 离子光谱特征	159
10.3	Judd-Ofelt 光谱参数计算	161
10.3.1	Er^{3+} 强度参数 $\Omega\lambda$ 的拟合计算	162
10.3.2	自发辐射几率、能级寿命、荧光分支比等参数的计算	165
	参考文献	169
第 11 章	激光晶体	171
11.1	激光晶体概况	171
11.1.1	高功率激光晶体	171
11.1.2	可调谐激光晶体	172
11.1.3	LD 抽运激光晶体	172
11.1.4	非线性复合功能激光晶体	173
11.1.5	自激活, 上转换和受激拉曼激光晶体	176
11.2	氧化物基质激光晶体	176
11.2.1	$\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 晶体	177
11.2.2	$\text{Nd}^{3+} : \text{YAP}$ 晶体	178
11.2.3	$\text{Nd}^{3+} : \text{GGG}$ 晶体	181
11.2.4	锆酸盐激光晶体	183

11.3 氟化物基质激光晶体	190
参考文献	194
第 12 章 上转换激光晶体	195
12.1 上转换材料的发展历史	196
12.2 上转换发光机理	197
12.3 影响上转换发光强度的因素	199
12.3.1 基质材料的影响	199
12.3.2 敏化发光	200
12.4 上转换发光材料	204
12.4.1 概述	204
12.4.2 氟化物晶体和玻璃	206
12.4.3 氧化物单晶	206
12.5 上转换晶体激光器	210
12.5.1 基质材料	210
12.5.2 单一波长抽运和双波长抽运	211
参考文献	213
第 13 章 闪烁体	214
13.1 闪烁体的主要性能要求	215
13.1.1 发射光谱	215
13.1.2 发光效率	215
13.1.3 发光时间和光衰减时间	215
13.1.4 探测效率和灵敏度	216
13.1.5 能量分辨率	216
13.1.6 温度效应	216
13.2 射线与物质的相互作用	216
13.2.1 带电粒子与物质的相互作用	216
13.2.2 X 和 γ 射线与物质的相互作用	217
13.3 卤化物闪烁体	218
13.3.1 碘化物 NaI (Tl) 和 CsI (Tl)	218
13.3.2 氟化物 BaF ₂ 和 CeF ₃	218
13.4 氧化物闪烁体	219
13.4.1 锗酸铋 (BGO)	219

13.4.2 钨酸盐闪烁体	219
13.5 高温稀土闪烁体	221
参考文献	222
第 14 章 受激拉曼散射与拉曼激光晶体	223
14.1 自发拉曼散射及其配置	224
14.2 材料的受激拉曼散射 (SRS) 特性	224
14.3 拉曼介质的性能评价因素	226
14.4 拉曼激光晶体的研究进展	230
14.4.1 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 晶体	230
14.4.2 白钨矿型晶体	231
14.4.3 黑钨矿型	238
14.4.4 双钨酸盐型晶体	240
14.4.5 锆英石型晶体	241
参考文献	242
附录 稀土离子的约化矩阵元	244

晶体材料进展

1.1 晶体概论

物质是由原子构成的。原子周期性排列就是晶体。世界上的矿物绝大多数都是晶体。结晶的物质也都是晶体。这些晶体往往是许多细小晶粒组合成的多晶体。如果整个晶体是一个完整的单一结构,就称为单晶。自然界中单晶是很稀少的,如金刚石,又称为钻石,就是由碳构成的单晶。红宝石也是一种单晶,它的化学成分是掺有微量 Cr_2O_3 的 Al_2O_3 , 结构为刚玉。由于原子排列的方式不同,所以单晶都有规则外形,并且在不同方向显示出不同物理性质,晶体的这种特性称为各向异性。随着科学技术的发展,人们已经可以制备出一系列单晶材料,其中硅单晶的研制成功已经极大地改变了我们的社会生活。我们说的晶体材料一般是指人工合成的晶体,也是单晶体。单晶体对于现代社会的重要性无论怎样讲也不过分,单晶在电子技术中起着中心作用,没有单晶就没有现代的信息社会。21 世纪的人工晶体已成为信息时代的重要基石。单晶也是发展高技术的物质基础。根据产量和用途,可以大致分为以下几类。

(1) 半导体单晶 半导体单晶中最重要的是单晶硅。单晶硅是大规模集成电路的基础材料,全球的半导体器件 98% 以上是用硅材料制作的,在硅材料中直拉单晶占 85%。正是由于硅材料和微电子技术的发展和应用才带来了信息社会。21 世纪信息产业的产值将超过汽车和钢铁工业,而跃居世界第一大产业。大规模集成电路不仅是信息产业的基础,也已经渗透到工业各个部门,成为提升和改

造原有工艺设备的基础装备。随着微电子技术的发展,集成电路的发展趋势是集成度越来越高,单片集成度已超过千万个元器件。因此,对单晶硅的直径要求愈来愈大,直径 8 英寸的硅片可出芯片 200 个,硅片直径增加 2 英寸,芯片产量可增加 1 倍,晶片成本降低 34%。生产高质量大直径硅单晶成为技术制高点。2002 年,我国成功研制出 18 英寸的直拉硅单晶,长度达到 450mm,对推动半导体工业和信息产业发展起了重大作用。用于集成电路的单晶硅,世界上年产已达到 1 万余吨。硅单晶还是研制太阳能电池的主要材料,随着石油、煤等不可再生矿物能源资源的大量消耗,以及由此带来日益严重的环境压力,合理利用太阳能成为人们优先考虑的问题。用于太阳能电池的硅单晶每年以高于 30% 的速度增长。我国生产的太阳电池,采用了中子嬗变技术,单晶硅年产达 400 余吨。

除了硅单晶以外,砷化镓是应用最多的半导体材料。砷化镓 GaAs 的能带宽,是制备耐高温、高电压和高频工作器件的原料,同时也是制备发光二极管和激光二极管的重要材料。1997 年,德国学者 Schlotter 等用蓝光二极管 GaN/6H-SiC 芯片作为光源(最强发射波长 430nm),将掺三价铈离子的石榴石 $Y_3Al_5O_{12} : Ce^{3+}$ 作为荧光粉,涂在发射蓝光的二极管上,制备出白光发射二极管(LED)。这种荧光粉是一种荧光下转换材料,材料吸收部分蓝光发出黄光,再根据补色原理,复合发出白光。据此,科学家提出固体白光照明。固体白光照明的优点是多方面的。首先是节能,它的耗电只有同等照明亮度的白炽灯的 1/8,日光灯的 1/2。如果全国一半照明采用白光 LED,一年可节省一个三峡电站的发电量。由于节能,就可以少建发电站,大大降低 CO_2 的排放量,因为我国供电目前仍然是以火力发电为主。使用白光照明有利于环保,除了节能可减少烧煤造成的环境破坏外,还可以避免日光灯的汞污染。固体白光光源属于绿色照明,无频闪,无红外紫外辐射,光色度纯,这是其他光源无法比拟的。另外,白光 LED 具有小型化、长寿命、平面化、可设计性强等特点,能够与建筑环境协调。LED 使用低电压,易与太阳能电池连接。作为衬底材料的碳化硅单晶成为研究的重点。由于氧化锌 ZnO 是一种 II-VI 族直接宽带隙半导体材料(室

温下 $E_g = 3.37\text{eV}$), 激子束缚能约为 60meV , 其禁带宽度对应紫外光的波长, 是开发蓝光、蓝绿光、紫外光等多种发光器件的首选材料, 也是研制白光 LED 的基础材料, 因此, 体材料氧化锌单晶的制备成为研究的热点。

(2) 金刚石 天然金刚石极为稀少, 但是由于它具有其他材料无法替代的优异性能, 在科学研究和工业生产中的重要作用, 使得人工合成金刚石发展迅速。从 1953 年起, 美国 GIE 公司工业成功合成金刚石起, 50 年间金刚石工业已成为一个产业部门。金刚石的硬度最高, 是机械工业中的主要磨料, 金刚石的使用量可以反映一个国家机械工业的水平。金刚石也广泛用于制造石油地质钻探的钻头, 具有极大的经济效益。金刚石的热导率很高, 用来作高速计算机的芯片, 大大提高集成密度和运算速度。金刚石的透光性能也是最好的。2002 年我国金刚石产量达 20 亿克拉, 占世界第一位, 2003 年估测到 30 亿克拉, 成为世界产量大国。

(3) 水晶 水晶即石英, 是十分重要的压电晶体, 广泛用于彩电、移动通信、计算机、录像机和各种遥控器等电子工业的元器件的制造。由于石英的频率稳定, 成为钟表业的核心元件。水晶还具有优异的光学性能, 用于制造各种光学透镜、棱镜、偏振片和滤波片等, 在光通信和数码相机等领域发挥重要作用, 人造石英晶体已形成仅次于单晶硅和人造金刚石的晶体产业。我国年产人造水晶 2500t 左右。

(4) 激光晶体 激光晶体是固体激光器的工作介质。人类第一次实现激光运转就是使用的红宝石激光晶体。目前实现激光运转的激光晶体超过 200 多种, 最常用的是掺钕石榴石 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 。激光晶体由激活离子和基质组成。钕离子光谱线丰富, 其中形成的 $1.06\mu\text{m}$ 波长激光抽运阈值低, 光效率高, 成为研究最多的激活离子。 YAG 热导率高, 物理化学性能优异, 成为最好的基质晶体。 $\text{Nd}:\text{YAG}$ 是应用最广泛的激光晶体, 占全部固体激光器的 80% 以上。随着二极管抽运技术的发展, 新型激光晶体不断涌现。其中掺钕钒酸钇和钒酸钪在中、小功率激光器中应用越来越多。由于 Yb^{3+} 离子的 4f 电子有 13 个, 光谱跃迁只能在基态能级 $^2\text{F}_{7/2}$ 和激发态能级 $^2\text{F}_{5/2}$ 之间进行, 避免了激发态吸收和其他的交叉弛豫造成的