

钽铌酸钾功能晶体

周忠祥 田 浩 孟庆鑫 宫德维 申艳青 李 均/著

Potassium Tantalate Niobate
Functional Crystal



科学出版社

钽铌酸钾功能晶体

周忠祥 田 浩 孟庆鑫 著
宫德维 申艳青 李 均



科学出版社

北 京

内 容 简 介

光电功能材料在光学和材料科学中均占有十分重要的地位,其应用潜力巨大,是当前世界各国科学研究竞争十分剧烈的科学领域之一。本书首先论述钽铌酸钾晶体的性能及其掺杂改性,然后着重以掺锂的钽铌酸钾晶体为例,详细介绍晶体的生长、基本性能、压电性能、电光效应、上转换发光特性及在电控全息方面的应用;同时对两种新型光电功能晶体——钽铌酸钾钠晶体和铌酸钾钠晶体在居里温度附近体现出的巨压电性能做详细论述;最后,对基于顺电相钽铌酸钾锂晶体的电控全息器件(包括电控全息光开关、分束器、图像处理等器件)进行了介绍。

本书可供光电信息、材料、光通信、固体物理、物理化学等相关专业高年级本科生、研究生及相关科研人员、工程技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

钽铌酸钾功能晶体/周忠祥等著. —北京:科学出版社, 2018.11

ISBN 978-7-03-059048-0

I. ①钽… II. ①周… III. ①光电材料-功能材料-研究 IV. ①TN204

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 230808 号

责任编辑:杨慎欣 韩海童 / 责任校对:蒋 萍

责任印制:吴兆东 / 封面设计:无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 11 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2018 年 11 月第一次印刷 印张: 20 3/4

字数: 531 000

定价: 148.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

钽铌酸钾 ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, KTN) 是一种优秀的钙钛矿类固溶体。近十年来, 中国、日本等国家的相关大学和研究所突破了 KTN 的生长瓶颈, 获得了高光学质量的大尺寸晶体。KTN 晶体因其优良性能被用于设计光偏转器、电控衍射光开关、光电传感器等光电功能器件, 但是其优异性能的物理根源仍然是物理学研究者关注的重要问题, 属于近年光电功能材料的研究前沿性热点。目前为止, 尚未见有关于 KTN 晶体性能及应用方面的专著类书籍出版。

本书以具有多种性能的 KTN 晶体为研究对象, 详细介绍其可控生长到掺杂改性, 从新型性能调控机制的物理起源到实现晶体的高性能, 从激光与晶体相互作用到应用器件的研制, 并对包含晶体的电光、压电、铁电、发光、结构改性、微纳结构对性能影响等多方面进行更全面地描述。第 1 章在介绍晶体生长的溶液法、熔融法和气相法三种方法之后, 着重介绍 KTN 晶体、钽铌酸钾锂 ($\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, KLTN) 晶体、钽铌酸钾钠 ($\text{K}_{1-y}\text{Na}_y\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x$, KNTN) 晶体、铌酸钾钠 ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, KNN) 晶体的生长, 讨论了生长工艺对晶体生长的影响。第 2 章从第一性原理出发, 解释了原子局域有序与 KTN 的几何结构与光学性能的相互作用机制, 从理论和实验两方面研究 KTN 晶体线性电光效应与二次电光效应。第 3 章讨论居里温度附近 KTN 晶体临界特性, 探究极性纳米微区 (polar nanoregions, PNRs) 的本征特性及其与宏观性能之间的关系成为铁电固溶体研究的重要方向, 为实现铁电材料性能人工调控、新型铁电材料开发、新功能特性的探索提供可行路线。第 4 章讨论 KLTN 晶体基本性能及相变。通过晶体介电、热释电和热膨胀性质, 对 KLTN 晶体相变过程和机理来进行全面表征, 最后给出 KLTN 晶体组分-相变温度相图。第 5 章讨论无铅 KLTN 晶体压电与铁电性能。目前研究和应用最为广泛、占统治地位的含铅压电材料, 给人类社会及生态环境带来严重危害, 关于 KLTN 晶体的热释电、压电和铁电性能研究鲜有报道, 本章将无铅 KLTN 晶体的压电、铁电特性有机结合, 开展 KLTN 晶体压电和铁电特性研究。第 6 章讨论 KLTN 晶体的电光性能。由结构简单的铌酸钾晶体入手, 从简单到复杂, 对 KLTN 晶体线性电光及二次电光性能进行介绍和讨论, 并对电控光折变性能和基于二次电光效应的空间光孤子进行研究, 为器件开发提供理论基础。第 7 章讨论基于顺电相 KLTN 晶体的电控全息器件, 包括基于 KLTN 晶体电控全息光开关、分束器、图像处理和基于折射率梯度可变 KTN 晶体的偏转器件。第 8 章讨论 KLTN 晶体上转换发光性质。通过对稀土掺杂 Er^{3+} 及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 四方钨青铜型 KLTN 单晶的生长、基本物理性质、晶体吸收性能和光致发光性能、上转换荧光性能进行系统研究, 分析其作为激光晶体的可行性。第 9 章讨论新型光电功能材料 KNTN 晶体, 该晶体是 KNN 和 KNT 的固溶体。首先利用第一性原理对 KNTN 晶体性能进行研究; 其次, 研究 KNTN 单晶电学、压电、磁电耦合特性、光学性质和电光性能。第 10 章主要从 KNN 单晶的相结构、电学性能、压电常数演变、巨压电性能等方面进行讨论。KNN 单晶作为无铅压电材料, 相比较陶瓷, 该晶体组分均一, 结构简单, 不存在晶界等不确定因素, 在压电和铁电等方面是对材料的物理机理研究的最佳选择。

本书的章节设计、内容规划及编写工作由周忠祥负责, 同时参加编写的人员有田浩 (第

7 章、第 10 章), 孟庆鑫 (第 1 章、第 9 章), 宫德维 (第 6 章、第 8 章), 申艳青 (第 2 章、第 3 章), 李均 (第 4 章、第 5 章), 全书由周忠祥负责统稿。本书是作者近年来开展课题研究成果的汇编和总结, 主要内容来源于本课题组毕业的田浩、宫德维、申艳青、李均、李杨、孙洪国、李磊、杨文龙、李欢、姚博、胡程鹏等十余位博士的学位论文及部分硕士学位论文, 同时特别感谢展凯云博士对 6.4 小节内容的贡献。此外, 还要特别感谢以下基金项目对本书主要研究成果的资助: 国家自然科学基金项目 (项目编号: 11074059、11674079、11204053、50902034、51502054、61205011) 和黑龙江省杰出青年基金项目 (项目编号: JC200710)。同时也感谢在本书出版过程中给予帮助的所有人员。

本书内容紧扣钽铌酸钾晶体的研究前沿, 体系完善、保证科学性的同时又有一定的前瞻性, 作者希冀本书的出版能为国内光电功能材料的发展提供帮助。但近年来钽铌酸钾晶体研究发展很快, 再加上时间仓促, 疏漏与不足之处在所难免, 恳请读者批评指正。

周忠祥

2018 年 7 月

目 录

前言

第 1 章 钽铌酸钾类晶体生长	1
1.1 晶体生长方法	1
1.1.1 溶液法	1
1.1.2 熔融法	3
1.1.3 气相法	6
1.2 KTN 晶体的生长	6
1.2.1 KTN 系晶体的生长合成相图	6
1.2.2 熔体提拉法晶体生长	8
1.3 KLTN 晶体的生长	10
1.3.1 TSSG 法生长 KLTN 单晶	10
1.3.2 KLTN 晶体的内应力释放与单畴化处理	12
1.4 KNTN 晶体的生长	13
1.4.1 KNTN 晶体的原料合成	13
1.4.2 顶部籽晶助溶剂法生长 KNTN 晶体	14
1.4.3 氧空位对 KNTN 生长的影响	15
1.5 KNN 晶体的生长	16
1.5.1 提拉法生长 KNN 晶体	16
1.5.2 KNN 晶体的组分和分凝	18
1.5.3 KNN 晶体形貌研究	19
1.6 生长工艺对晶体生长的影响	22
参考文献	24
第 2 章 KTN 晶体的物理与电光性能	25
2.1 KTN 晶体的第一性原理研究	25
2.1.1 第一性原理简介	25
2.1.2 KTN 几何结构优化	28
2.1.3 KTN 晶体电子结构	30
2.1.4 KTN 晶体的光学性质	36
2.2 KTN 晶体线性电光性能	41
2.2.1 双折射方法测量 KTN 晶体的 γ_{13} 和 γ_{33}	41
2.2.2 半波电压法测量 KTN 晶体的有效电光系数 γ_e	42
2.2.3 交流电压测试法测量 KTN 晶体的切向线性电光系数 γ_{51}	43

2.3 KTN 晶体的二次电光性能	45
2.3.1 二次电光效应	45
2.3.2 KTN 晶体的二次电光系数	49
参考文献	53
第 3 章 居里温度附近 KTN 临界特性	55
3.1 居里温度附近 KTN 晶体的极化演变特性	55
3.1.1 KTN 晶体居里温度以上介电弛豫	55
3.1.2 KTN 晶体居里温度以下异常双电滞回线	57
3.1.3 KTN 晶体四方相中双电滞回线物理机制	59
3.1.4 KTN 晶体居里温度附近极化演变过程表征	60
3.2 PNRs 对 KTN 晶体电光性能的影响	63
3.2.1 KTN 中 PNRs 对电光效应贡献物理机制	63
3.2.2 KTN 居里温度附近电光效应温度响应特性	64
3.2.3 KTN 居里温度附近电光效应频率响应特性	67
3.3 KTN 晶体中 PNRs 增强临界机电耦合特性	72
3.3.1 KTN 居里温度附近巨电致伸缩性能	72
3.3.2 KTN 居里温度附近机电耦合共振	74
3.3.3 KTN 居里温度附近巨电致伸缩效应物理机制	77
3.4 KTN 晶体中极性纳米微区非随机取向特性	78
3.4.1 KTN 晶体居里温度以上的折射率各向异性	79
3.4.2 KTN 中极性纳米微区各向异性取向机理	84
参考文献	86
第 4 章 KLTN 晶体基本性能及相变	87
4.1 KLTN 晶体的基本物理性质	87
4.1.1 KLTN 晶体的结构演变	87
4.1.2 KLTN 晶体折射率色散	90
4.1.3 KLTN 晶体的光谱特性	95
4.2 KLTN 晶体的介电性质	98
4.2.1 KLTN 晶体介电行为	99
4.2.2 KLTN 晶体的介电弛豫性质	110
4.2.3 KLTN 晶体的介电可调谐特性	111
4.2.4 KLTN 晶体介电参数空间分布	114
4.3 KLTN 晶体的热释电性质	116
4.3.1 自发极化随温度及组分变化规律	117
4.3.2 掺杂对热释电效应的优化及分析	119
4.4 KLTN 晶体的热膨胀性质	120
4.4.1 热膨胀形变与零极化温度	121
4.4.2 热膨胀形变的取向特性	125
4.4.3 热膨胀的结构相变	127

4.4.4 自发极化强度与动态极化强度	129
4.5 KLTN 晶体的相变特性	131
4.5.1 KLTN 晶体的组分相图	131
4.5.2 KLTN 晶体的相变机制	132
参考文献	134
第 5 章 无铅 KLTN 晶体压电与铁电性能	135
5.1 无铅压电晶体研究进展	135
5.2 压电性能测量原理与方法	136
5.2.1 压电参数测量方法	136
5.2.2 压电振子	136
5.3 无铅 KLTN 晶体的压电性能	137
5.3.1 横向长度振动模式	137
5.3.2 厚度伸缩振动模式	139
5.3.3 纵向长度伸缩振动模式	140
5.3.4 厚度切变振动模式	141
5.3.5 KLTN 晶体压电参数空间分布	142
5.3.6 压电性能的优化	144
5.4 无铅晶体 KLTN 的铁电性能	146
5.4.1 铁电参数测量方法	146
5.4.2 无铅晶体 KLTN 的偶极取向特性	147
5.4.3 组分和掺杂对剩余极化和矫顽场的影响	149
5.4.4 无铅晶体 KLTN 的自发极化特性及机理分析	152
5.5 无铅晶体 KLTN 的电致伸缩特性	153
5.5.1 电致伸缩效应的概念	153
5.5.2 电致伸缩系数的测量方法	154
5.5.3 无铅晶体 KLTN 的电致伸缩性能	155
参考文献	158
第 6 章 KLTN 晶体的电光性能	159
6.1 KLTN 的线性电光效应	159
6.1.1 有效电光系数 γ_e 的频率依赖特性	159
6.1.2 γ_{13} 和 γ_{33} 的频率依赖特性及压电修正	163
6.1.3 切向线性电光系数 γ_{51} 及机理分析	167
6.1.4 KLTN 晶体电光系数的空间分布	169
6.2 顺电相 KLTN 的二次电光性能	172
6.3 KLTN 晶体基于二次电光效应的光折变性能	175
6.3.1 光折变特征参量	175
6.3.2 二波耦合原理与实验光路	176
6.3.3 KLTN 的电控光折变性能	177

6.4 基于 KLTN 晶体二次电光效应的空间光孤子	183
6.4.1 亮空间光孤子	183
6.4.2 全息空间光孤子	188
参考文献	190
第 7 章 基于顺电相 KLTN 晶体的电控全息器件	192
7.1 基于 KLTN 晶体电控全息光开关	192
7.1.1 光开关原理	192
7.1.2 光开关实施方案	193
7.1.3 多波长选择功能光开关	194
7.2 基于 KLTN 晶体电控全息衍射分束器	201
7.2.1 电控二次电光效应 Bragg 衍射分束器	201
7.2.2 电控全息 Raman-Nath 衍射分束器	204
7.3 基于 KLTN 晶体的电控全息图像处理	210
7.4 基于 KTN 晶体的可变折射率梯度器件	212
7.4.1 梯度电光系数 KTN 晶体的设计	213
7.4.2 晶体等径生长理论	215
7.4.3 等径 KTN、KNN 晶体性能表征	218
7.4.4 组分梯度 KTN 晶体的组分与电光系数分布	219
7.4.5 基于梯度电光系数 KTN 晶体的电光偏转应用	222
参考文献	223
第 8 章 KLTN 晶体上转换发光性质	224
8.1 掺铒 KLTN 晶体的吸收光谱特性	224
8.1.1 吸收光谱	224
8.1.2 光谱参数计算	226
8.2 掺铒及铒镱双掺 KLTN 晶体上转换发光	229
8.2.1 800 nm 激光激发上转换发光性能	229
8.2.2 980 nm 激光激发上转换发光性能	235
8.3 掺铒及铒镱双掺 KLTN 陶瓷	240
8.3.1 Er^{3+} 掺杂及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺 KLTN 陶瓷制备及表征	241
8.3.2 Er^{3+} 掺杂及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 双掺 KLTN 陶瓷的发光性能	245
8.3.3 稀土离子在 KLTN 晶格中的占位	251
参考文献	252
第 9 章 新型光电功能材料 KNTN	253
9.1 KNTN 晶体的结构优化和光学性质	253
9.1.1 KNTN 的几何结构优化(晶体与表面)	253
9.1.2 KNTN 晶体与表面的电子结构	254
9.1.3 KNTN 晶体与表面的光学性质	256
9.1.4 KNTN 陶瓷的结构与基本性质	259

9.2 KNTN 单晶的基本结构	265
9.3 KNTN 晶体的电学性能	265
9.3.1 KNTN 晶体的介电性质	265
9.3.2 压电常数	268
9.3.3 铁电性质	270
9.3.4 KNTN 陶瓷的压电性能及磁电耦合特性	270
9.3.5 KNTN 陶瓷多型相变附近的压电性能	276
9.4 KNTN 晶体的光学性质	277
9.4.1 KNTN 晶体的折射率色散	277
9.4.2 KNTN 晶体的吸收光谱	279
9.5 KNTN 晶体的电光性能及其应用	280
9.5.1 KNTN 晶体线性电光系数	280
9.5.2 KNTN 晶体二次电光系数	281
参考文献	285
第 10 章 KNN 单晶性能研究	286
10.1 KNN 晶体的相结构	286
10.2 KNN 单晶电学性能	287
10.2.1 KNN 晶体的介电性能	288
10.2.2 KNN 晶体的铁电性能	290
10.2.3 KNN 晶体基本压电性能	293
10.2.4 KNN 晶体的全矩阵参数	294
10.3 KNN 晶体的压电常数演变	301
10.3.1 KNN 单晶压电性能的演变	301
10.3.2 KNN 单晶极化前自发极化变化机制	303
10.3.3 KNN 单晶电畴结构的表征	305
10.3.4 KNN 晶体的大应变研究	308
10.4 KNN 晶体的巨压电性能	313
10.4.1 $K_{0.40}Na_{0.60}NbO_3$ 晶体的压电和介电性能的研究	314
10.4.2 内应力对电畴和结构影响的研究	315
参考文献	320

钽铌酸钾类晶体生长

■ 1.1 晶体生长方法

一定配比的物质在相应温度、压力、浓度、介质、酸碱度等条件下由气相、液相、固相转化，形成特定线度尺寸晶体的过程称为晶体生长。晶体生长是基于物质在相关物相中化学势间准平衡关系的合理维持。晶体生长的方法有很多，主要分为溶液法、熔融法和气相法^[1, 2]。

1.1.1 溶液法

溶液法分为常温溶液法和高温溶液法。

1. 常温溶液法

常温溶液法是指将原料（溶质）溶解在溶剂中，采取适当的措施使得溶液过饱和状态，使晶体在其中生长的方法。根据工艺的区别，常温溶液法又可分为降温法、流动法、电解溶剂法和蒸发法。本节以最常用的降温法为例，详细说明一下常温溶液法。

降温法的基本原理是利用物质较大的正溶解度温度系数，在晶体生长过程中逐渐降低温度，使析出的溶质不断在晶体上生长。受到蒸发等条件的限制，降温法更适合生长溶解度温度系数较大的物质，物质的溶解度温度系数应大于 $1.5\text{g}/^\circ\text{C}$ （100g 溶液中）。降温法的起始温度应控制在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ ，降温区间以 $15\sim 20^\circ\text{C}$ 为宜。这种方法的关键是控制降温速度，保证溶液始终处于亚稳区内，并维持适宜的过饱和度。一般来说，在生长初期降温速度要小些，生长后期则应适当提高降温速度。

在降温过程中，要随时监控溶液的过饱和度。晶体生长过程中，生长涡流的强弱、晶面相对大小的变化、次要面的出现和消失、晶面花纹的形状等生长现象的出现，往往是溶液过饱和度偏高或偏低以及晶体均匀性将遭破坏的信号。因此，可以利用这些现象来评估过饱和度，调整降温速度。

常温溶液法生长晶体具有以下优点。

（1）晶体可在远低于其熔点的温度下生长。有些晶体在温度低于熔点时就会出现分解，或发生非预期晶型转变，也有些晶体在熔化过程中会出现很高的蒸气压，影响生长质量和安全。常温溶液法中溶液的引入，使晶体在较低的温度下生长，可以有效地避免上述问题。此外，低温生长降低了热源和生长容器的要求，同时能够降低生长成本。

(2) 降低黏度。有些晶体在熔化状态时黏度很大，冷却时不能形成晶体而成为玻璃体，溶液法采用低黏度的溶剂即可避免这一问题。

(3) 容易长成大块的、均匀性良好的晶体，并且有较完整的外形。

(4) 在多数情况下，可直接观察晶体生长过程，便于对晶体生长动力学进行研究。

常温溶液法的缺点有：溶液的使用，使得参与生长过程的物质组分增多，影响晶体生长因素比较复杂，生长速度较慢，周期长（一般需要数十天乃至一年以上）。另外，溶液法生长晶体对控温精度要求比较高。

2. 高温溶液法

高温溶液法又称为助溶剂法，是生长晶体的一种重要方法。高温下从溶液或者熔融盐溶剂中生长晶体，可以使溶质相在远低于其熔点的温度下进行生长。高温溶液法又可分为缓冷法和水热法。

缓冷法是指在高温下，当晶体材料全部熔融于助溶剂中之后，通过缓慢降温冷却，使晶体从饱和熔体中自发成核并逐渐成长的方法。缓冷法所使用的设备简单、价廉，因而应用最为广泛。但因为自发成核过程中，可能出现多个晶核，所以不宜生长大尺寸的单晶。缓冷法晶体生长装置示意图，如图 1.1 所示。

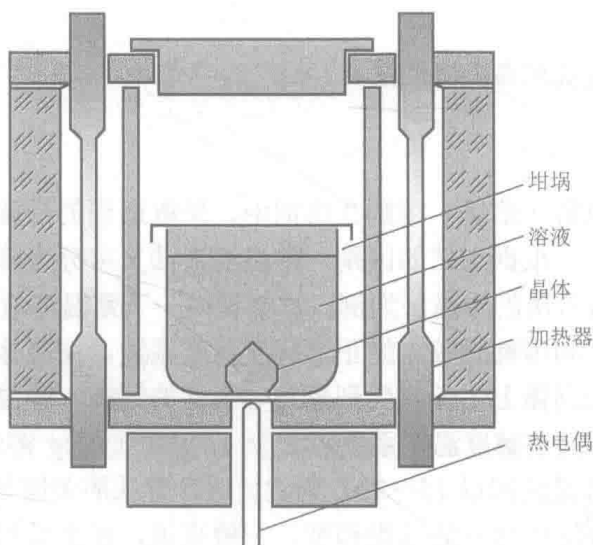
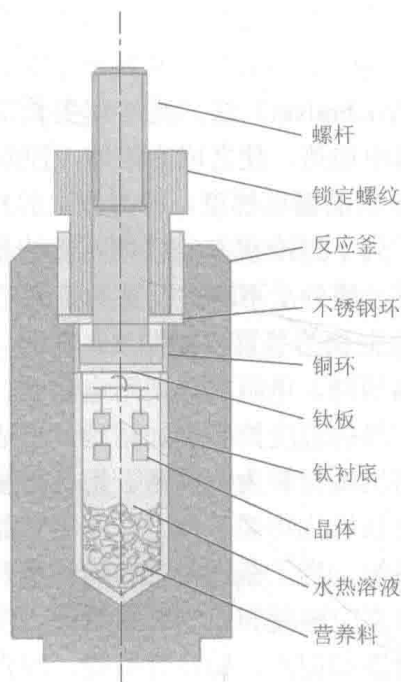


图 1.1 缓冷法晶体生长装置示意图^[1]

缓冷法生长单晶最关键的技术是控制过饱和度和成核数。缓冷生长中，减少晶核数的有效方法有温度振动法和局部过冷法。在自发成核前，引入籽晶可以实现真正的单核生长，克服通常缓冷法不宜生长大尺寸单晶的不足。

水热法又称高压溶液法，是利用高温高压的水溶液使那些在大气条件下不溶或难溶于水的物质通过溶解或反应生成该物质的溶解产物，并达到一定的过饱和度而进行结晶和生长的方法。水热法晶体生长装置示意图，如图 1.2 所示。

图 1.2 水热法晶体生长装置示意图^[1]

水热法生长过程是在压力与气氛可以控制的封闭系统中进行的。这种方法的生长温度比熔融法和熔盐法低很多，生长区基本处于恒温 and 等浓度状态，温度梯度小，属于稀薄相生长，溶液黏度低。此方法适合生长那些熔化后会分解、熔体蒸气压较大、高温易升华或者只有在特殊气氛才能稳定的晶体。生长出来的晶体热应力小、宏观缺陷少、均匀性和纯度高。同时，这种方法存在理论分析困难、重现性较差、难于实时观察、参量调节困难等缺点。

总的来说，高温溶液法具有很强的适用性，许多难熔的化合物、在熔点极易挥发的材料、由于变价而分解释放出气体的材料、非同成分熔融化合物等，只要能找到适当的助溶剂或助溶剂组合，都能通过助溶剂法生长出单晶。这种方法非常适合生长高熔点、存在低温相变、存在高蒸气压成分的晶体的制备。

高温溶液法的缺点是许多助溶剂都有不同程度的毒性，其挥发物还经常腐蚀或污染炉体，晶体生长的速度慢、生长周期长，很难生长出大尺寸的晶体。

1.1.2 熔融法

熔融法是将生长晶体的原料熔化，在一定条件下使之凝固，变成单晶，是制备大单晶和特定形状的单晶最常用的一种方法。现代技术应用中所需要的单晶材料，大部分是用熔融法生长制备出来的，如单晶硅、氮化镓、铌酸锂、掺铈的钇铝石榴石等，这种方法生长的许多晶体品种已开始进行工业化生产。与其他方法相比，熔融法通常具有生长快、晶体的纯度和完整性高等优点。生长的单晶不仅适用于基础理论研究，也可以用来制作器件。

熔融法主要包含原料熔化和熔体凝固两大步骤，熔体必须在受控制的条件下实现定向凝固，生长过程是通过固液界面的移动来完成的。熔融法又分为：提拉法、坩埚下降法、泡生法、水平区熔法、焰熔法、浮区法等。本节主要以提拉法和坩埚下降法为例，介绍一下熔融法。

1. 提拉法

提拉法又名丘克拉斯基（Czochralski）法，是熔体生长中最常见的一种方法。具体做法是：将生长晶体的原料放在坩埚中加热，使之成为熔体，控制生长炉内的温度分布（温场），使得熔体和籽晶/晶体的温度有一定的温度梯度。籽晶杆上的籽晶与熔体接触后表面就会发生熔融，此时提拉并转动籽晶杆，处于过冷状态的熔体就会结晶于籽晶上。随着籽晶的提拉和旋转，籽晶和熔体的交界面上原子或分子不断进行重新排列，逐渐凝固而生长出单晶体。

提拉炉是用来进行晶体提拉生长的装置，如图 1.3 所示，一般由五部分组成：①加热系统，主要有电阻加热和感应加热两种。电阻加热使用电阻丝、硅碳棒等，系统成本低，可制成复杂形状的加热器。而感应加热的温度控制更加精确，更适合低温生长，但成本和运转费用高。②坩埚和籽晶夹，常用的坩埚材料为铂、铱、钼、石墨、二氧化硅或其他高熔点氧化物。其中铂、铱和钼主要用于生长氧化物类晶体。籽晶用籽晶夹来固定。籽晶应选用无位错或位错密度低的单晶。③传动系统，为了获得稳定的旋转和升降，传动系统由籽晶杆和升降系统组成。④气氛控制系统，由真空装置和充气装置组成。⑤后加热器，可用高熔点氧化物如氧化铝、陶瓷或金属反射器如钼片、铂片等制成，通常放在坩埚的上部，生长的晶体逐渐进入后加热器，生长完毕后就在后加热器中冷却至室温。

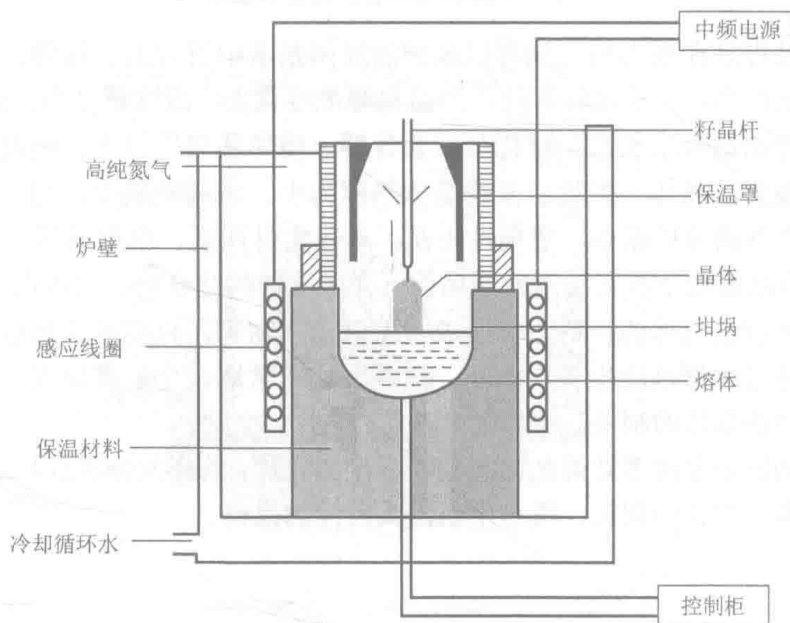


图 1.3 提拉炉结构示意图^[2]

提拉法生长晶体的过程大致分为多晶料烧结、提拉晶体以及晶体出炉几个步骤。

(1) 多晶料烧结。

采用提拉法生长晶体，多晶料的制备是必不可少的一步。多晶料烧结制备，主要包括称料、混料、烧料、压料、二次烧结、物相判定等几个步骤。按照化学反应成分比，并根据原料特性考虑是否需要过量，将各化学药品称量出来。为了使各成分之间反应完全，药品配好之后，需要长时间搅拌，使它们混合均匀。将混好的原料按照一定的升温方式，在特定的温度下进行烧结。经过一定时间，就可以反应完全，生成多晶料。将烧结的多晶料研磨，再通过油压机压成紧密的块体。一般来说，仅仅经过一次烧结并不能使得原料之间反应完全，应

该再进行二次烧结以形成较纯净的多晶料，有时候可能需要多次烧结。对于烧结的多晶料，特别是新晶体，最好用 X 射线粉末衍射或其他手段进行检验，以确定其成分。经过以上步骤，基本上就可以得到可以用于晶体生长的多晶料了。

(2) 提拉晶体。

准备好籽晶和晶体生长的多晶料，就可以进行晶体提拉生长了。晶体生长一般包括装炉、上籽晶、化料、下种、提拉五个步骤。首先将制备的原料多晶料装填在坩埚内，放入提拉炉，并用保温材料密封。将籽晶装在籽晶杆上，并将籽晶杆固定在提拉杆上。将多晶料经过一定的升温过程升温到特定的温度，使得多晶料熔融，并保持一个合适的温场（温度梯度）。降低提拉杆使籽晶接触熔体液面，旋转、提拉提拉杆，晶体在籽晶上慢慢生长成大块晶体。

(3) 晶体出炉。

晶体生长完成后，经过合适的降温步骤，炉温降至室温，就可以把晶体取出，完成出炉过程了。

提拉法被广泛应用于生长光学晶体，如铌酸锂 (LiNbO_3)、铌酸钾锂 ($\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{NbO}_3$, KLN)、钽酸钾锂 ($\text{K}_{1-y}\text{Li}_y\text{TaO}_3$, KLT)、蓝宝石、红宝石、钇铝石榴石 (yttrium aluminum garnet, YAG) 和钆镓石榴石 (gadolinium gallium garnet, GGG) 等。提拉法具有便于观察生长过程、防止坩埚壁上寄生成核、生长速率快并且能够定向生长出优质单晶等优点。但该方法中常采用高温难熔的氧化物（如氧化锆、氧化铝等）作为保温材料，对坩埚有氧化作用，容易对熔体造成污染，在晶体中形成包裹物等缺陷。

2. 坩埚下降法

坩埚下降法，又称垂直布里奇曼法 (vertical Bridgman method)，是从熔体中生长晶体的一种方法，基本原理如图 1.4 所示。将晶体生长的原料装入合适的容器（通常称为坩埚或安瓿）中，在具有单向温度梯度的晶炉内进行生长。坩埚下降法的晶体生长炉通常采用管式结构，并分为 3 个区域，即加热区、梯度区和冷却区。加热区的温度高于晶体的熔点，冷却区的温度低于晶体熔点，梯度区的温度逐渐由加热区温度过渡到冷却区温度，形成一维的温度梯度。温度梯度形成的结晶前沿过冷是维持晶体生长的驱动力。首先将坩埚置于加热区进行熔化，并在一定的过热度下恒温一段时间，获得均匀的过热熔体。然后通过炉体的运动或坩

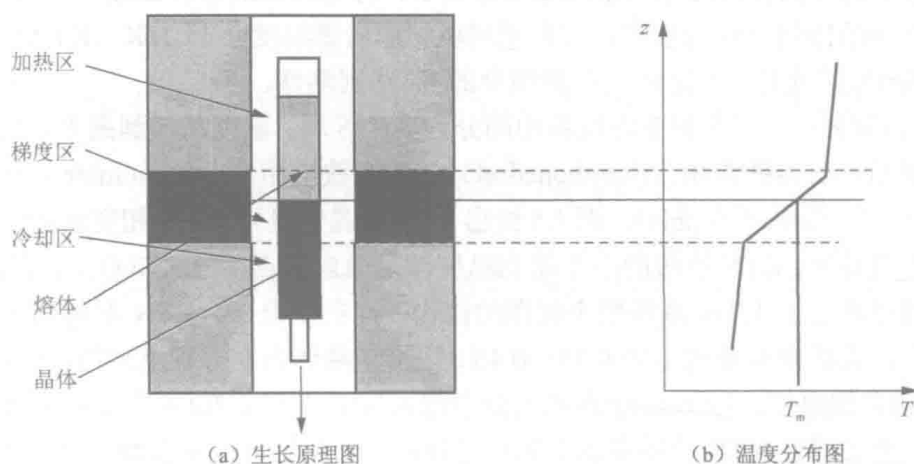


图 1.4 坩埚下降法晶体生长基本原理及温度分布^[3]

坩的移动使坩由加热区穿过梯度区向冷却区运动。坩进入梯度区后熔体发生定向冷却,首先达到低于熔点温度的部分发生结晶,并且随着坩的连续运动而冷却,结晶界面沿着与其运动相反的方向定向生长,实现晶体生长过程的连续进行。使用尖底坩可以成功得到单晶,也可以在坩底部放置籽晶。对于挥发性材料要使用密闭坩。此法主要用于生长碱金属和碱土金属的卤化物晶体。其优点有:首先,坩封闭,可生长原料中具有挥发性物质的晶体;其次,原料成分易控制,可用于培养籽晶,也可生长大尺寸单晶;最后,由于该法生长的晶体留在坩内,可以一炉同时生长几块晶体,易于实现工艺自动化。该方法的缺点是:无法生长负膨胀系数的材料,坩的使用容易形成应力和污染,不易于观察晶体生长情况^[3]。

1.1.3 气相法

所谓气相法生长晶体,就是将拟生长的晶体材料通过升华、蒸发、分解等过程转化为气相,然后在适当条件下使它成为饱和蒸气,经冷凝结晶而生长成晶体。气相法主要可以分为两种:物理气相沉积法(physical vapor deposition, PVD)和化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)。物理气相沉积法是指利用升华-凝缩法、分子束外延法、阴极溅射法等物理凝聚的方法将多晶原料经过气相转化为单晶体的过程。化学气相沉积则是通过化学传输法、气体分解法、气体合成法等化学过程将多晶原料经过气相转化为单晶体的方法。

气相法晶体生长的特点是生长的晶体纯度高、完整性好,但是,这种方法晶体生长速度慢,生长过程中很难控制温度梯度、过饱和比、携带气体的流速等因素。目前,气相法主要用于晶须生长和外延薄膜的生长(包括同质外延和异质外延)。由于本书中涉及的钽铌酸钾类晶体并未采用气相法生长,因此我们不再详细论述这种方法。

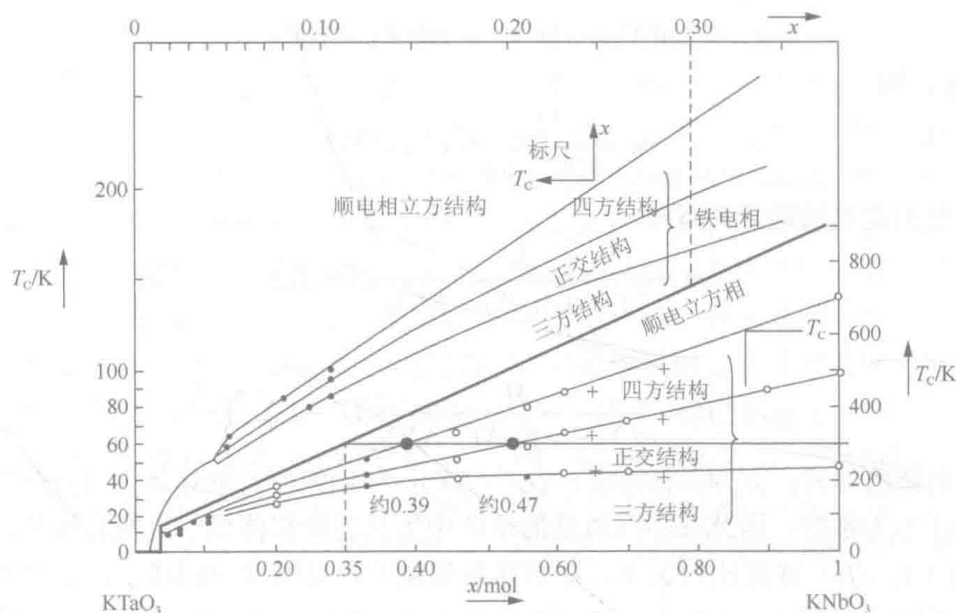
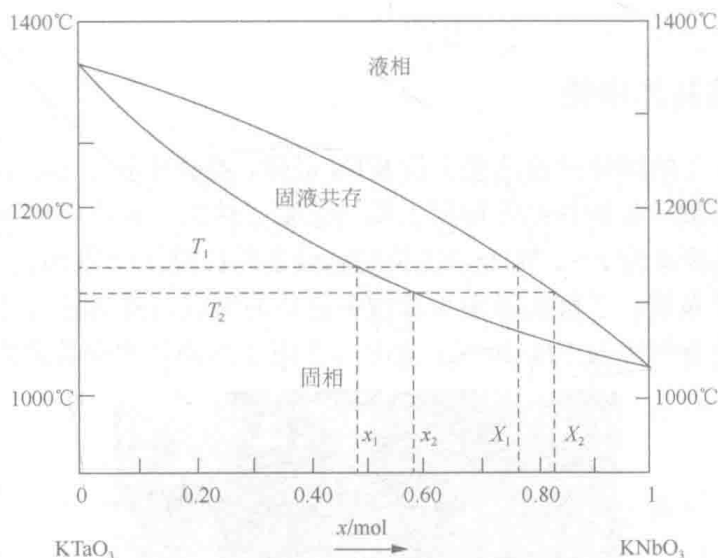
1.2 KTN 晶体的生长

1.2.1 KTN 系晶体的生长合成相图

铌酸钾(KNbO_3)和钽酸钾(KTaO_3)都属 ABO_3 钙钛矿结构,但是它们拥有迥然不同的居里温度。基于两种化合物的单元格尺寸相差较小,再加上钽酸盐和铌酸盐同构的自然本性,两种金属盐之间的固溶就成为现实,这样就可以制作居里温度介于 13K (KTaO_3 居里温度)和 688K (KNbO_3 居里温度)之间的任意组分的 KTN 固溶体。

在 KTN 固溶体中,三个相变温度将相图分为四个区域。温度从低到高上升时,晶体的晶相按照顺序经历:三方铁电相(rhombohedral)→正交铁电相(orthorhombic)→四方铁电相(tetragonal)→立方顺电相(cubic)。图 1.5 给出了 KTN 晶体组分随各个相变温度的关系^[4]。

从图中可以看出,KTN 系统的三个相变温度都是源自端点组分 KNbO_3 ,正是因为 KNbO_3 自身的相变特点决定了 KTN 系统整个相图的结构。而在室温下,KTN 晶体随组分不同以不同的结构存在:铌的摩尔分数 x 为 0.35~0.40 时 KTN 晶体为立方顺电结构; x 为 0.39~0.47 时,KTN 为四方铁电相;当 $x>0.47$ 直到组分全部为 KNbO_3 时,KTN 在室温下都以正交结构存在。因此,为了研究 KTN 体系室温下的铁电性能,可将铌的摩尔分数控制在 $0.39 \leq x < 1$ 生长合适组分的 KTN 晶体。图 1.6 为 Reisman 等^[5]先后通过微分热量和电阻分析描绘出的 KTN 系统的生长合成相图。

图 1.5 KTN 体系组分相图^[4]图 1.6 KTN 系统生长相图^[5]

王旭平^[6]对 KTN 晶体合成相图的固相和液相线进行拟合, 得到固液相组分与平衡温度的表达式如下。

$$\text{固相线: } T = -102.4x^3 + 383x^2 - 596.3x + 1352 \quad (1.1)$$

$$\text{液相线: } T = -132.2X^3 + 11.5X^2 - 198.5X + 1352 \quad (1.2)$$

式中, x 和 X 分别表示固相和液相时的铌摩尔分数, K。因此, 由温度波动引起的组分变化为

$$\Delta x = \frac{dx}{dT} \Delta T \quad (1.3)$$

式 (1.3) 再结合图 1.6 可以看出, 在 KTN 富铌区域, 晶体或熔体中铌的摩尔分数越大, 由温度波动引起的组分变化也就越大。所以我们在生长富铌 KTN 晶体的时候应该更加重视晶体生长的不均匀性。

晶体生长完成前后, 晶体和熔体中铌的摩尔分数 (分别用 m 和 M 表示) 的变化应满足: