

高等学校试用教材

无机非金属材料概论

主编 刘万生

副主编 廖桂华 王传辉

叶国田 杨力远



武汉工业大学出版社

无机非金属材料概论

主 编 刘万生

副主编 廖桂华 王传辉
叶国田 杨力远

武汉工业大学出版社

· 武 汉 ·

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料概论/刘万生主编. —武汉:武汉工业大学出版社, 1996. 12
ISBN 7-5629-1182-7

I . 无… II . 刘… III . 无机材料-概论 IV . TB321

武汉工业大学出版社出版发行
(武昌珞狮路14号 邮编430070)
武汉工业大学出版社印刷厂印刷

各地新华书店经销

* * *

开本: 787×1092 1/16 印张: 11.5 字数: 291 千字

1996年12月第1版 1996年12月第1次印刷

印数: 1—3000

定价: 15.00 元

前　　言

无机非金属材料是材料的主要类别之一,它的研究和开发与经济发展和人民生活密切相关。面临 21 世纪科学技术的发展,无机非金属材料的新材料、新工艺的研究和生产,必将促进其他学科和技术的发展。

《无机非金属材料概论》阐明了材料的组成、性能、制造方法及发展趋势,引导从事这方面研制和生产的同志进一步深入学习,为从事与无机非金属材料相关的机械设计制造、生产自动控制、工厂设计改造、经营销售等专业提供基本知识。

本书概论、第一章和第六章由刘万生撰写;第二章由廖桂华撰写;第三章由王传辉撰写;第四章由叶国田撰写;第五章由杨力远撰写。全书经过多次讨论修改,由刘万生统稿。本书讲义在教学中经过试用,征求了教师和同学的意见,虽经修改但水平有限,不当之处难免,望在今后使用中给予批评指正,能在再版中修正。

本书在编写出版中得到国家建材局领导和武汉工业大学出版社领导和编辑很大的帮助,同时关心本书工作的同事也给予了热心的指导,在此一并表示感谢。

编　者

1996. 6

目 录

绪 言	1
1 非金属矿及人工晶体	4
1.1 非金属矿及其制品	4
1.1.1 石棉	4
1.1.2 石墨	4
1.1.3 石膏	5
1.1.4 滑石	5
1.1.5 云母	5
1.1.6 金刚石	6
1.1.7 其他非金属矿	6
1.2 人工晶体	6
1.2.1 人工晶体的分类	7
1.2.2 人工晶体的生长技术	7
1.2.3 人工晶体的性能及应用	13
1.2.4 人工晶体技术的发展	16
思考题	17
2 陶瓷	18
2.1 陶瓷的概念及分类	18
2.1.1 陶瓷的概念	18
2.1.2 陶瓷的分类	18
2.2 普通陶瓷	19
2.2.1 普通陶瓷的基本生产工艺	19
2.2.2 日用陶瓷	23
2.2.3 建筑陶瓷	25
2.2.4 电瓷	28
2.2.5 化工陶瓷	30
2.3 特种陶瓷	33
2.3.1 特种陶瓷生产的基本工艺过程	33
2.3.2 结构陶瓷	34
2.3.3 功能陶瓷	42
2.3.4 特种陶瓷材料的发展趋势	56
思考题	57
3 玻璃及非晶态材料	58
3.1 定义及分类	58

3.1.1 非晶态材料	58
3.1.2 无机玻璃	58
3.2 平板玻璃的生产及深加工	61
3.2.1 玻璃的成分、原料及其加工	61
3.2.2 平板玻璃的生产工艺	66
3.2.3 平板玻璃的深加工	71
3.3 新型建筑与工业玻璃	73
3.3.1 玻璃马赛克	73
3.3.2 泡沫玻璃	77
3.3.3 玻璃微珠	79
3.3.4 玻璃砖	82
3.4 新型玻璃及新型功能玻璃材料	83
3.4.1 光学玻璃	84
3.4.2 光导纤维	88
3.4.3 光致变色玻璃	92
3.4.4 微晶玻璃	95
3.4.5 生物玻璃	96
思考题	97
4 耐火材料	98
4.1 概述	98
4.1.1 耐火材料的定义与特性	98
4.1.2 耐火材料的分类	98
4.1.3 耐火材料的组成	98
4.2 耐火材料的生产过程	100
4.2.1 耐火材料原料	100
4.2.2 原料加工	103
4.2.3 泥料的制备	104
4.2.4 烧成砖的生产过程	105
4.2.5 熔铸制品的生产过程	106
4.2.6 不定形耐火材料的生产过程	107
4.2.7 隔热耐火材料的生产过程	109
4.3 耐火材料的性质与应用	109
4.3.1 耐火材料的基本性质	109
4.3.2 耐火材料的应用	115
思考题	117
5 胶凝材料和水泥	118
5.1 胶凝材料的定义及分类	118
5.1.1 胶凝材料的定义	118
5.1.2 胶凝材料的分类	118

5.2 水泥的定义和分类	118
5.2.1 水泥的定义	118
5.2.2 水泥的分类	118
5.3 硅酸盐水泥的组成及性质	119
5.3.1 硅酸盐水泥熟料的组成	119
5.3.2 硅酸盐水泥的物理性能	122
5.3.3 五大品种水泥的国家标准	125
5.4 硅酸盐水泥的生产	127
5.4.1 生产硅酸盐水泥的原料与生产方法	127
5.4.2 熟料煅烧过程中物理和化学变化	128
5.4.3 回转窑生产方法	130
5.4.4 立窑生产方法	133
5.5 各类水泥及应用	136
5.5.1 火山灰质硅酸盐水泥	136
5.5.2 粉煤灰硅酸盐水泥	137
5.5.3 矿渣硅酸盐水泥	138
5.5.4 高铝水泥	139
5.5.5 快硬水泥	141
5.5.6 抗硫酸盐水泥	142
5.5.7 油井水泥	143
5.5.8 白色和彩色水泥	144
5.5.9 大坝水泥	145
5.5.10 膨胀水泥	147
5.5.11 砌筑水泥	147
5.5.12 道路水泥	148
5.5.13 耐火水泥	149
5.5.14 耐酸水泥	150
5.6 水泥制品及其耐久性	151
5.6.1 混凝土和砂浆	151
5.6.2 硅酸盐水泥制品的耐久性	152
5.7 水泥工业发展及展望	155
思考题	156
6 复合材料	158
6.1 复合材料概念及分类	158
6.1.1 复合材料的基本概念	158
6.1.2 复合材料分类	158
6.2 复合材料的基本性质	159
6.3 复合材料的成型工艺	161
6.3.1 复合材料的复合原则	161

6.3.2 复合材料的成型工艺	162
6.3.3 选择成型工艺方法的原则	163
6.3.4 复合材料生产过程中质量控制	164
6.3.5 几种常用复合材料成型工艺	165
6.4 复合材料的应用	167
6.4.1 在航天和航空工程上应用	168
6.4.2 在兵器和军械上的应用	168
6.4.3 在造船工业上应用	168
6.4.4 在建筑工业上应用	169
6.4.5 在交通运输和机械工业方面	170
6.4.6 在电器工业方面	170
6.5 先进复合材料	170
6.5.1 先进复合材料的涵义	170
6.5.2 先进复合材料在高技术中的作用	170
6.5.3 先进复合材料的进展和展望	171
思考题	174
参考文献	175

绪言

材料是人类用以制造有用的构件、器件或物品的物质，世界各国对材料分类不尽相同。按材料的组成与结构的特点可分为：金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和复合材料；按材料的使用性能特征可分为：结构材料和功能材料；按材料的用途分为：建筑材料、能源材料、生物材料、航空、航天材料、电子材料和信息材料等。

材料和人类社会的发展密切相关。材料是人类从事生产和生活的物质基础，是人类文明的重要支柱，也是征服自然和改造自然的物质基础。材料的发展由简单到复杂，社会生产力发展和科学技术进步，促进材料的发展和进步，同时材料的发展又会推动社会经济和科学技术的发展，每一种重要的新材料的发现和应用，都把人类支配自然的能力提高到一个新的水平，材料科学技术的每一次重大突破，都会引起生产技术的革命，大大加速社会发展的进程，并给社会生产和人们生活带来巨大的变化。

当前国际公认，材料、能源和信息技术是现代文明的三大支柱。从现代科学技术发展史中可以看到，每一项重大的新技术发现，往往有赖于新材料的发展。例如，半导体材料的出现，对电子工业的发展具有巨大的推动作用。计算机小型化和功能的提高，与锗、硅等半导体材料密切相关。当前几个原子层厚的半导体材料以及其他新型光电子材料的研究进展，将加速整个信息技术革命的进程，在这类材料基础上发展起来的光电子技术，将代表 21 世纪新兴工业的特色。

科学是指关于事物的基本原理和事实的有组织有系统的知识。它的任务是研究关于事物和事实（自然界和社会）的本质和机理，以及探索它们发展的宏观规律，如基础科学和技术科学。

技术指根据生产实践经验和自然科学原理而发展成的各种生产工艺、作业方法、操作技能、设备装置的总和。工程指运用科学原理和技术手段去发展人类社会有用的产品的活动。现代工程具有明确的社会目标，受到多方面的约束，讲究经济效益，进行综合平衡。

材料科学与工程 材料科学是有关材料成分、组织与工艺流程对于材料性质与用途的影响规律的知识和应用。材料科学包括的内容可以用一个四面体来表示（见图 0-1），即材料科学是研究一种材料的成分（结构）、合成（工艺流程）、性质（性能）与效能及它们之间的关系。材料的性质或性能决定于材料的成分（组分）和结构，而这些又决定了合成与制造工艺。性能好的材料在实际使用条件下一定符合要求，即效能（或使用性能或效果），这就是构成材料科学的四要素。材料科学是一种近年来形成的交叉学科和应用科学，与工程技术的联系至为密切，常把材料科学与工程联系在一起，称之为“材料科学与工程”。近年来又称为“材料科学技术”，说明材料科学与工程技术相互依存，不能断然分开。随着材料的发展，材料的制备技术

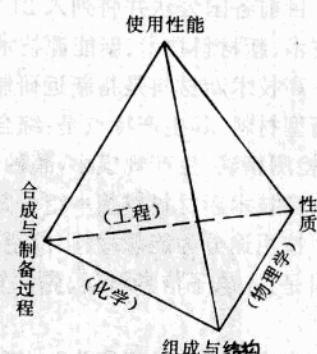


图 0-1 材料科学与工程四要素关系

或工艺流程的开发显得格外重要。

综上所述,材料科学与工程的特点是:①多学科交叉的新兴学科;②材料科学与工程技术有不可分割的关系;③有明确的应用目的和明显的应用背景。材料科学与工程和基础学科及实际应用的关系见图 0-2。

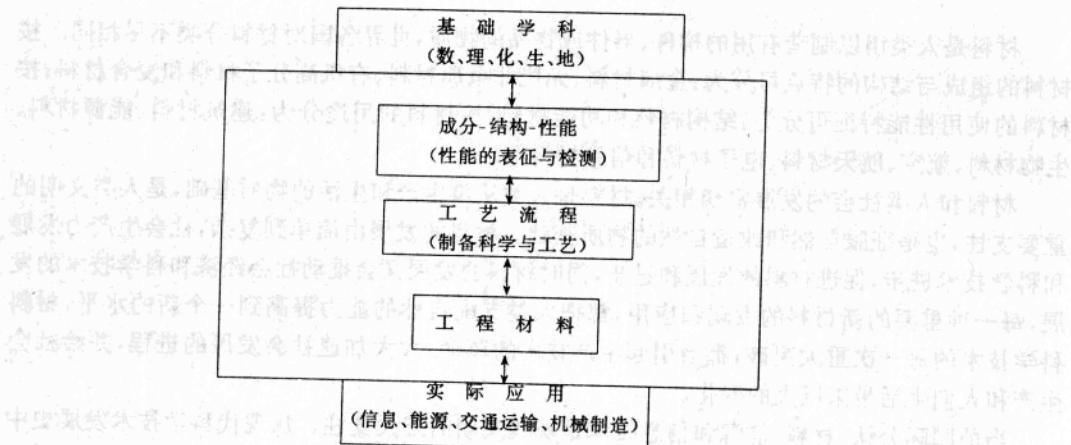


图 0-2 材料科学与工程的范围及其与基础科学和使用间的关系

无机非金属材料包括除金属材料、有机高分子材料以外的几乎所有材料。这类材料有:非金属矿物、无机非金属单晶、非晶态和玻璃、陶瓷、耐火材料、胶凝材料和水泥及部分复合材料等。本书研究和讨论的主要是无机非金属材料,同时简单介绍各种材料的发展趋势。

随着科学技术的发展,出现“高技术新材料”的提法。“高技术”这个词最先出现于 60 年代,目前世界上尚无公认的确切定义,但它的基本涵义是:高技术是在较高水平或最新科学成就的摇篮里孕育滋生的;高技术的概念紧紧地与经济市场联系在一起;高技术活动是技术创新、经济贸易、生产管理等多种社会活动的结合,它的渗透力远远超越了技术范畴本身;高技术是一个具有时空性的动态概念。高技术的主要特征是高效益、高智力、高投入、高竞争、高风险、高智能。

目前各国公认并将列入 21 世纪重点研究和发展的高技术领域有生物技术、信息技术、航天技术、新材料技术、新能源技术和海洋技术等。

高技术新材料是指新近研制成功和正在研制中具有优导特性和功能,能满足高技术需要的新型材料。其生产特点是:综合采用先进科学技术,知识密集,投资大;生产条件特殊,控制精密,检测精确;生产规模小,品种多,更新快,价格高,技术保密性强。

高技术新材料按基本组分归纳为新型金属材料、先进无机材料、高分子材料和先进复合材料。按用途分为能源材料、航空航天材料、信息材料和生物医用材料。当前最为人们关注的新材料是:光电子信息材料、先进复合材料、先进陶瓷材料、新型金属材料、高性能塑料和超导材料。

先进无机物是用氧化物、氮化物、硅化物以及各种无机非金属化合物经特殊的先进工艺制成的材料。从结晶程度上可以是多晶、单晶、无定形或玻璃体;从形态上包括块体材料、纤维材料和薄膜材料;从用途上包括人们日常生活和各个工业领域,而且与新技术发展联系在一起。

先进无机材料一般包括：先进陶瓷、先进玻璃材料、人工晶体和无机涂层。

1986年3月我国制定了《高技术研究发展计划纲要》，简称“863计划”。这个计划的指导思想是：为缩短我国在高技术领域同世界先进水平的差距，首先在一些重要领域对世界先进水平进行跟踪，力争有所突破。继“863计划”后，1988年我国又制定了一个发展高技术产业的“火炬计划”，促使高技术成果商品化，高技术商品产业化，高技术产业国际化。这两个计划实施后，取得了令人瞩目的成就，在某些领域缩短了我国同世界先进水平的差距，加速了我国高技术的进步和高技术产业化的进程。

材料是现代文明的重要物质基础,材料的使用和发展也是人类文明和进步的标志。目前世界上传统材料已有几十万种,新材料还在以每年约5%的速度继续增长。新材料有些是从传统材料的改进发展而来的。无机非金属材料在材料中占有重要的地位,传统材料和新材料与人民生活、国民经济建设和国防尖端科学技术有着密切关系并产生巨大而深远的影响。

本书着重介绍无机非金属材料的基本性质或新特性,制造方法或主要生产工艺,材料的用途及今后发展趋势,为从事材料、机械、电气、计算机、经济贸易等领域学习的大中专学生或技术人员提供较广材料,为进一步结合专业学习打下基础。

1 非金属矿及人工晶体

1.1 非金属矿及其制品

在地球上蕴藏着丰富的资源,非金属矿的勘探、开采和加工,促进人类社会发展和进步。非金属矿种类很多,本章介绍主要几种非金属矿及制品,其他非金属矿原料在本书有关章节中叙述。

1.1.1 石棉

石棉按矿物组成和化学成分不同,分为蛇纹石石棉(温石棉)和角闪石石棉两大类。

蛇纹石石棉又称纤维石棉、纤维蛇纹石。通常所称石棉多指蛇纹石石棉,化学组成: $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$,浅黄绿色或蓝绿色,常含少量Fe、Al、Ca等机械混入物,单斜晶系,呈层状构造,在高倍电子显微镜下,纤维呈平行排列的极细空心管。未折损纤维轴向的抗张强度可超过3GPa(有机纤维仅为400~800MPa)。

已经探明我国石棉储量达5593万t,建成并投产的有四川、新康和茫崖三大石棉矿。在河北、辽宁、陕西、甘肃、吉林、山西、云南、新疆、山东等地也有许多大、中型石棉矿床分布,部分已经开采并形成生产能力。

石棉矿经开采后,通过破碎、干燥、筛分、选别、计量、检验、包装成为商品,提供给用户。

石棉具有耐高温、防腐蚀、隔热、绝缘、机械强度高等特性,广泛用于机械制造、石油、化工、建筑、国防、交通、航天等部门和科研领域。

石棉经加工后的各种制品广泛被采用,主要有四大类石棉制品。

(1) 石棉纺织制品

石棉纺织品主要有石棉线、石棉绳、石棉布、石棉带、石棉盘根等,用作隔热保温材料、密封填料,其产品基体用作水电解、食盐电解的隔膜材料。

(2) 石棉摩擦材料

石棉摩擦材料有刹车片、离合器片、合成火车闸瓦、石油钻机刹车块等,广泛用于汽车、火车、国防、石油等工业。

(3) 石棉橡胶制品

石棉橡胶制品有高压板、中压板、绝缘板、耐油板和耐酸板等,用于机械、内燃机、原子反应堆、导弹发射装置及航天工业等。

(4) 石棉保温制品

石棉保温制品有石棉粉、石棉板、石棉纸、石棉砖、石棉管等,广泛用于保温、绝热、绝电、衬垫等方面的工业部门。

1.1.2 石墨

石墨是碳的结晶矿物,六方晶系,化学组成为C,含有少量Si、Ca、Mg、Fe等杂质,具有典型层状结构。工业上按其结晶形态又分为晶质石墨和隐晶质石墨。晶质石墨又分为鳞片石墨

和块状石墨。隐晶质石墨又称无定形石墨。

我国石墨储量为 1.39 亿 t。鳞片状晶质石墨原产于黑龙江、山东及内蒙古，其中黑龙江的柳毛矿床是世界罕见的特大型晶质石墨矿床；在山西、河北、江西、广东、陕西、河南、四川、湖北、新疆及云南等地也有大、中型矿床分布。隐晶质石墨多产于湖南、吉林等地。品种齐全、质量优良的中国石墨产品在国际市场中久享盛誉。

石墨开采后经破碎、脱水、烘干、筛分、包装成初级产品。

石墨具有导电、导热、润滑、可塑、耐高温和化学稳定等特性，经加工广泛用于冶金、机械、石油、化工、核工业、航天工业等部门。

根据工业部门对石墨含碳量和粒度的不同要求，对浮选生产出的精矿（鳞片石墨）或直接开采出来的原料（隐晶质石墨）进行提高含碳量和粒度的再加工。石墨采用化学处理新工艺，可获得含碳量达 99.99% 的高纯石墨，满足于电刷、碳棒等制品的需要。石墨经过立式悬辊粉碎机和高速粉碎机，生产出 200 目、325 目、400 目的石墨粉。采用气流喷射磨生产出 $10\sim15\mu\text{m}$ 的石墨粉称为催化剂微粒石墨，它是生产化肥催化剂的关键材料。

以石墨为主要原料，再加入其他辅助材料制备不同的石墨制品。如石墨乳，按用途可以分锻造石墨乳、彩电管石墨乳、酸素石墨乳，作为润滑剂、脱模剂、涂敷材料等，广泛用于机械加工、电子工业等。利用石墨的膨胀性能，研制出各种膨胀石墨，如膨胀石墨板材、膨胀石墨填料环、网状铁心垫圈、膨胀石墨波纹带、不锈钢缠绕式密封垫圈、石墨润滑带等。还有用于冶金的粉状、颗粒状石墨保护渣。

1.1.3 石膏

石膏又称二水石膏、生石膏，化学组成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，是一种具有广泛用途的非金属矿物，品种很多，有纤维石膏、透明石膏、雪花石膏、普通石膏、泥质石膏和硬石膏等。煅烧后得到烧石膏（或称熟石膏）。

我国石膏储量为 447 亿 t，分布在湖北、山西、甘肃、宁夏、陕西、四川、云南、湖南、江苏、广东等地。以湖北应城为主要产地的纤维石膏及透明石膏的质量最优。

我国石膏资源丰富，储量居世界首位。作为工业原料，主要用于水泥缓凝剂、石膏建筑材料制品和胶结材料。还用于陶瓷模型、工艺美术、造纸、油漆、橡胶、医药、食品等方面的填充剂和塑造模型。

1.1.4 滑石

滑石也是一种工业原料，化学组成 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ， $\text{MgO}=31.7\%$ ， $\text{SiO}_2=65.3\%$ ， $\text{H}_2\text{O}=4.8\%$ ，单斜晶系，晶体呈六方或菱形板状，经加工成滑石粉。我国滑石储量为 1.7 亿 t，辽宁半岛、山东半岛及广西北部是中国三大滑石矿产基地，江西、湖南、四川、陕西、新疆及甘肃等地也有滑石矿床分布。

滑石用于造纸业、油毡、涂料、日用化工、电缆、医药、纺织、塑料、陶瓷业等，也是我国非金属矿出口产品之一。

1.1.5 云母

云母是具有页片构造的云母族矿物的总称，是含有钾、镁、锂、铝等元素的铝硅酸盐。化学成分比较复杂，其化学式可表达为： $\text{R}^{1+}\text{R}_3^{2+}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 或 $\text{R}^{1+}\text{R}_2^{3+}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ，式中 $\text{R}^{1+}=\text{K}^{1+}$ ； $\text{R}^{2+}=\text{Mg}^{2+}、\text{Fe}^{2+}、\text{Mn}^{2+}$ ； $\text{R}^{3+}=\text{Al}^{3+}、\text{Fe}^{3+}、\text{Mn}^{3+}$ 。云母按化学成分可分为白云母（又称钾云母）、金云母（镁云母）、锂云母等。

中国云母资源分布很广,遍及全国,规模最大和最有名的是:四川的丹巴云母矿、内蒙古的土贵乌拉云母矿和新疆的阿勒泰云母矿,它们是中国云母矿山的三大生产基地。

工业上常用的白云母、金云母具有电阻率高、耐热、抗酸碱、机械强度高和可剥分成透明薄片的良好性能,是电机、电子、航空、国防等工业部门需用的重要绝缘材料。

80年代后电子、电器、飞机制造工业等所用优质大片云母,相继为云母纸、人工合成云母所代替,大片天然云母耗量逐年下降。

云母纸生产技术经过几代产品的发展,已经达到国外同类产品性能,它代替大片云母,同时也解决大片云母供应不足,使电机、电子工业和云母矿等部门发生了一系列变化。云母矿山改为以开采碎片云母、生产云母纸为主,使天然云母的利用更趋合理。

1.1.6 金刚石

金刚石是自然界中硬度最大的矿物,化学组成C,与石墨同是碳的同质多象变体。纯净的金刚石无色透明,常含Si、Mg、Ca、Fe、Al、Cr及Ti等元素,含杂质时呈蓝、黄、棕、褐、黑等颜色。

金刚石按用途可分为:装饰用金刚石和工业用金刚石。工业上主要利用金刚石具有特殊的高硬度性能,作为拉丝模及高级磨削切削钻具材料,用于地质勘探、矿山开采、石油、冶金、机械、电气、电子、航空、精密仪器、国防工业和空间技术等部门。利用Ia型金刚石的良好导热性能作为固体微波器、集成电路及激光器件的散热片;利用Ib型金刚石的良好半导体性能制作金刚石整流器、高温晶体管和电阻温度计等半导体器件。I型金刚石是相当纯的和结晶完整的一类金刚石,分为a与b两大区类。Ia型金刚石含杂质氮少于0.001%;Ib型金刚石是一种极纯的金刚石,特点是具有半导体性质,自然界尤为少见。

我国虽在几省发现金刚石资源,但不很理想,已经开采的金刚石矿资源条件不好,品位低,成本较高。

1.1.7 其他非金属矿

非金属矿品种很多,常用或很有发展前途的非金属矿有:高岭土、膨润土、珍珠岩、硅灰石、叶蜡石、硅藻土、浮石、萤石、重晶石、蛭石、长石、蓝晶石、海泡石、霞石正长岩、麦饭石等。

1.2 人工晶体

人工晶体又称合成晶体。由于天然单晶矿物无论在品种、数量和质量上都不能满足日益增长的需要,促进了人工合成单晶的迅速发展。

人工晶体发展初期是上世纪中叶到本世纪初,Verneuil采用焰熔法生长红宝石,开创了人工晶体代替天然晶体的先例。到本世纪40年代,采用熔体生长和提拉法对不少晶体的人工合成进行研究。二次大战期间,对水热合成压电水晶、绝缘材料云母的合成进行了大量的研究。50年代,固体物理等基础学科的研究进展和技术进步,推动人工晶体的生成技术和理论研究的全面发展,这时期的重要成就是:高温和高压下人造金刚石的成功,大量半导体单晶的合成,如用提拉法和区熔技术制备和提纯锗和硅单晶,为半导体研究和应用以及微电子技术的发展开辟了广阔的前景。1960年在红宝石晶体上首次实现了光的受激发射,开始了激光和光电子技术的新纪元,此后激光晶体、非线性光学晶体和化合物半导体晶体有了很大发展。目前在各技术领域中应用的晶体,几乎都是人工晶体,预计人工晶体在20世纪末即将形成的光电子工业中

发挥重大作用。

1.2.1 人工晶体的分类

按化学分类可分为无机晶体和有机晶体；按生长方法可分为水溶性晶体和高温晶体；按物理性质可分为半导体晶体、压电晶体、铁电晶体、激光晶体、非线性光学晶体、电光晶体、磁光晶体、闪烁晶体等。通常采用按其物性分类，某些晶体具有多种功能和应用，所以同一晶体可以有不同的归类。

常见的一些重要人工晶体，绝大多数是无机晶体，其现状和发展趋势见表 1-1。

表 1-1

几类重要的人工晶体

分 类	晶 体 实 例
半导体晶体	Ge, Si
激光晶体	Nd : YAG, Nd : YAP, Nd : Cr : GSGG Ti : Al ₂ O ₃ , Cr : BeAl ₂ O ₄ , Nd : LiYF ₄ , NYAB, Nd : LaMgAl ₁₁ O ₁₉ (LMA)
非线性光学晶体 (光频转换晶体)	BBO, KTP, LBO, MgO : LiNbO ₃
(光折变晶体)	BaTiO ₃ , Fe : KNbO ₃ , KNSBN, Bi ₁₂ SiO ₂₀ (BSO)
压电晶体	水晶, LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , Li ₂ B ₄ O ₇ , AlPO ₄
电光、声光、磁光 (调制)晶体	LiNbO ₃ , PbMoO ₄ , TeO ₂ , YIG
光学晶体	KRS-5, MgF ₂ , BaF ₂ , CaF ₂
闪烁晶体	NaI(Tl), BGO, CsI, BaF ₂
热释电晶体	TGS 系列
超硬晶体宝石	金刚石, 立方氮化硼, 彩色宝石, 立方氧化锆

1.2.2 人工晶体的生长技术

1.2.2.1 晶体生长技术的分类

晶体的人工生长技术近几十年取得了飞速发展和巨大进步，人们不仅合成几乎所有天然晶体，而且还能合成大量自然界没有的新晶体，大大促进了高新技术的发展。人工晶体生长技术如下页所列。

1.2.2.2 人工晶体生长方法的简述

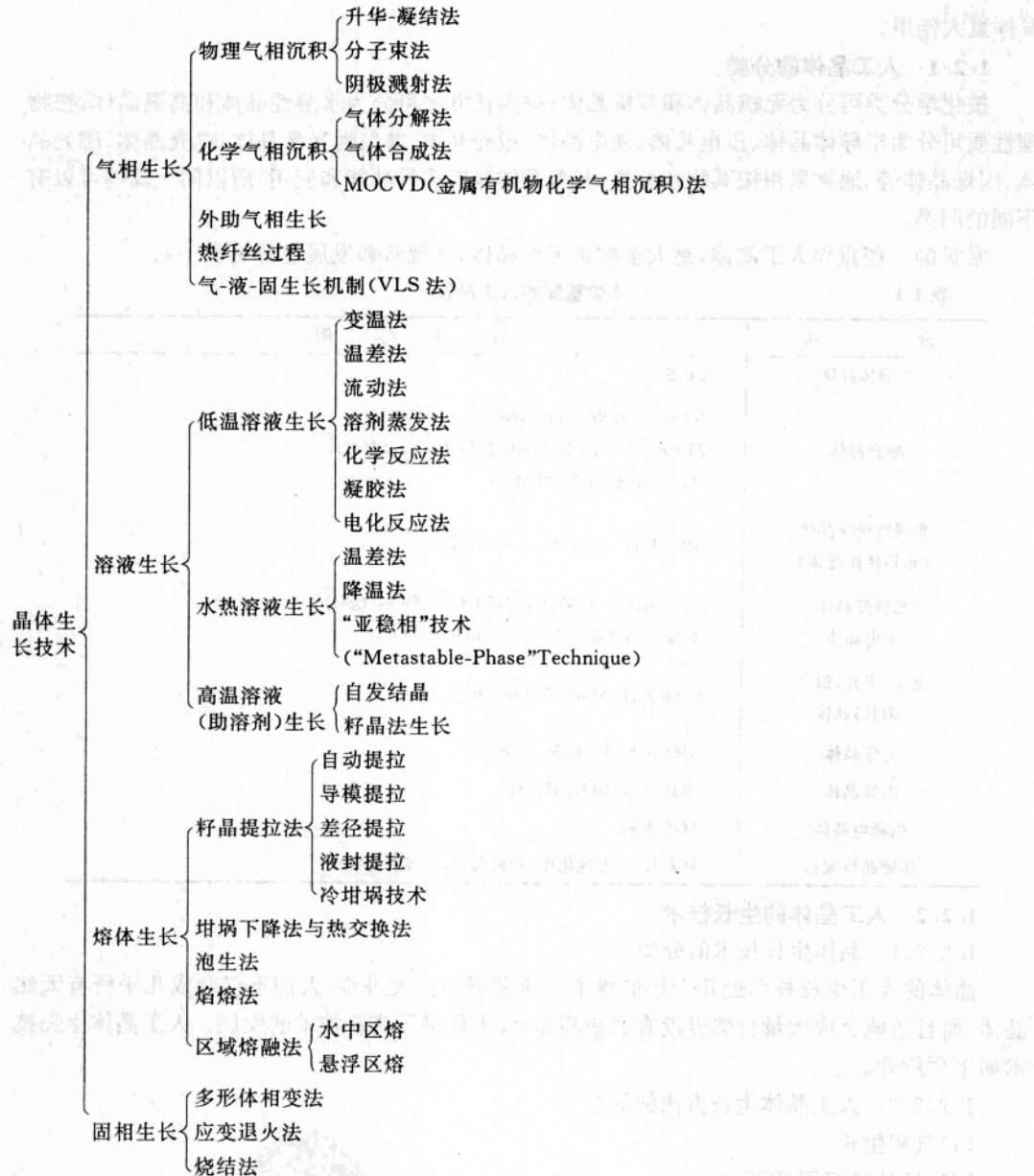
(1) 气相生长

① 物理气相沉积(PVD)

其基本原理是用物理凝聚的方法将多晶原料经过气相转化为单晶体，常用方法有三种。图 1-1 简要说明升华-凝结法：(a) 为闭管体系，原料在热区被加热升华，然后在冷区凝结为晶体；(b) 为开管体系，热区升华的分子被惰性气体(载体)带到冷区凝结成晶体。Ca、Zn、CaS、SiC 等均可此法制得晶体。

② 化学气相沉积(CVD)

化学气相沉积过程伴有化学反应，常用有四种方法。图 1-2 是气体分解法示意图，将挥发性的化合物引入结晶区，在气态还原剂或其他因素作用下，化合物被分解，析出结晶物质在衬



底上生长。如单晶硅可按下式反应生长：



③气-液-固生长法(VLS 法)

这种方法在薄片生长、大块晶体生长及外延膜生长都有应用。图 1-3 以硅晶体生长说明其原理：将一颗金粒放在单晶硅衬底上，加热时，金与硅在 370℃以上即可形成低共熔合金，在硅面上产生一个 Si 在 Au 中的溶液滴，将混合气体 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 引入液滴，在其表面发生还原反应，被还原出的 Si 使液滴中 Si 的浓度变大以致饱和，过量的 Si 将沉积在衬底上，随着上述过

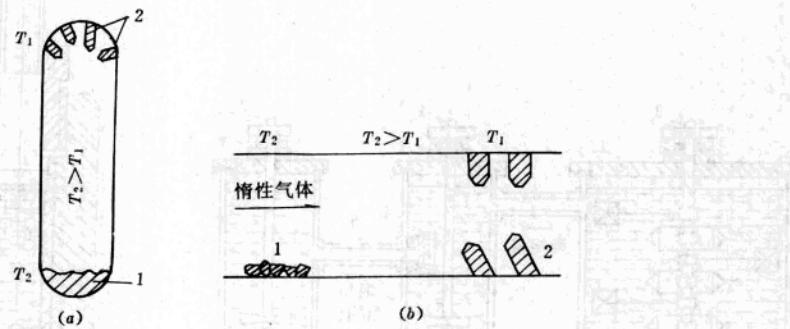


图 1-1 升华-凝结法示意图

1—原料；2—晶体

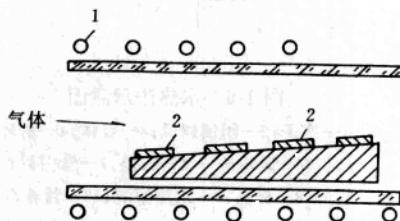


图 1-2 气体分解法示意图

1—加热器；2—衬底

程的进行，沉积的 Si 逐渐加厚。

(2) 溶液生长

基本原理是：所需制备晶体的原料作为溶质形成过饱和溶液，逐渐发生结晶过程使晶体长大。该方法生长的晶体其光学均匀性较好，但生长速率较低。

① 低温溶液生长

A、变温法 变温法分降温法和升温法两种。具有较大正溶解温度系数的材料用降温法，负系数的用升温法。图 1-4 是变温法装置的示意图，基本原理是在饱和溶液中放入晶种，以一定速率降低溶液温度，使溶液饱和，析出结晶营养料使晶体生长。由于晶体生长过程中不加原料，晶体的尺寸受到限制。要生长更大晶体，可采用流动法。

B、流动法 流动法生长晶体的装置示意见图 1-5，由三个槽（生长槽 I、饱和槽 II 和过热槽 III）构成，饱和槽 II 的温度高于生长槽 I，饱和溶液经过滤由槽 II 进入槽 III，过热后用泵

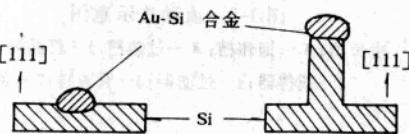


图 1-3 气-液-固生长法示意图

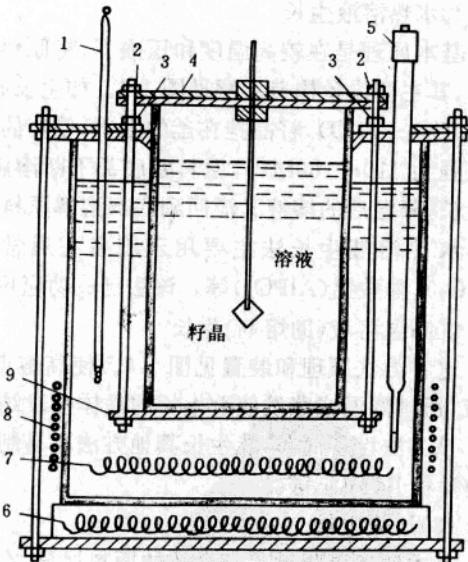


图 1-4 变温法示意图

1—温度计；2、3—固定螺丝；4—罩板；
5—导电表；6、7、8—加热器；9—固定支架