

# 晶体生长

张霞 主编 侯海军 副主编



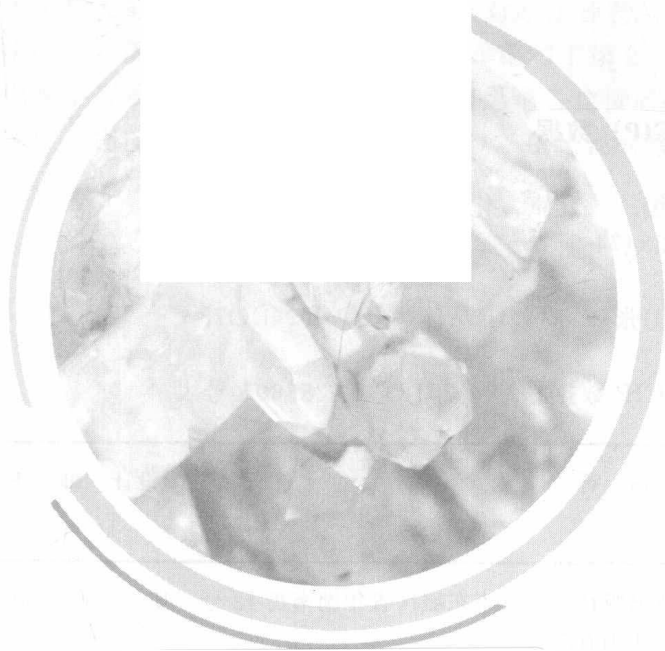
非  
外  
借



化学工业出版社

# 晶体生长

张霞 主编 侯海军 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要介绍了人工晶体生长的理论基础、常用方法、工艺技术和晶体材料的性能检测。本书侧重人工晶体生长的工程应用,较为全面地讲解了气相生长法、溶液生长法、熔体生长法、固相生长法的各项应用技术的生长机制和规律、工艺和控制、关键因素和应用实例。全书由晶体结构的基本概念讲起,围绕工程应用展开理论性、知识性的内容,从晶体如何生长出来到生长出来后的品质检测,体系完整,详略得当。

本书按照高等学校相关专业课程教学要求编写,可供材料物理、材料化学及其他相关专业本科教学使用,也可供人工晶体领域科学研究、应用开发专业人员参考。

# 晶体生长

张霞主编 张霞主编

## 图书在版编目(CIP)数据

晶体生长/张霞主编. —北京:化学工业出版社,2018.12  
ISBN 978-7-122-33474-9

I. ①晶… II. ①张… III. ①晶体生长 IV. ①O78

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第286605号

责任编辑:李玉晖 杨菁  
责任校对:边涛

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张10 $\frac{3}{4}$  字数268千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究



# 前 言

晶体奇妙美丽，有很多用途。自然界中天然形成的晶体或储量不足，或存在缺陷影响晶体的应用。采用各种精巧的设备，设定晶体生长所需的温度、气氛和组分等，通过一系列严格控制的条件，可以人工生长出具有所需高品质的晶体。

自从 1669 年丹麦学者开始研究晶体生长以来，对晶体生长机制的探索经历了多种理论的发展，出现了许多各种各样的生长模型。现代晶体生长技术、晶体生长理论及晶体生长实践相互影响，使人们越来越接近于揭开晶体生长的神秘面纱。

到目前为止，国内外有晶体生长原理方面著作多种。但是这些书籍所述的原理等对本科学生来说学习起来有点力不从心。近年来，编者针对地方本科应用型高校相关工科专业教学对晶体生长知识的需要，进行了大量的专业课程改革尝试。根据相关专业课程教学的要求，我们编写了本书。本书简要介绍了晶体生长的原理，重点讲解了各种晶体生长技术及晶体性能的检测。本书编写参考了相关的国内外文献和书籍，在此对原作者表示衷心的感谢。本书由张霞主编，侯海军副主编。张霞编写了第 1、4 章，侯海军编写了第 2、3 章，温永春编写了第 5 章。鉴于编者知识水平有限，本书中若有不当之处，恳请各位读者批评指正。本书获得江苏省高校品牌专业建设工程项目资助（PPZY2015A025），在此表示感谢。

编者

2019 年 2 月

# 目 录

## 第1章 概述 1

1.1 基本概念 .....	1
1.2 人工晶体的重要性与分类 .....	2
1.2.1 半导体晶体 .....	2
1.2.2 激光晶体 .....	3
1.2.3 非线性光学晶体——变频晶体 .....	4
1.2.4 光折变晶体 .....	5
1.2.5 闪烁晶体 .....	7
1.2.6 电光、磁光、声光调制晶体 .....	7
1.2.7 压电晶体 .....	8
1.2.8 热释电晶体 .....	9
1.2.9 光学晶体 .....	9
1.2.10 宝石晶体 .....	10
1.2.11 超硬晶体 .....	10
1.3 人工晶体的发展和现状 .....	11
1.3.1 中国人工晶体的悠久历史 .....	11
1.3.2 块状晶体 .....	12
1.3.3 薄膜晶体 .....	14
1.3.4 纤维状晶体 .....	14
1.3.5 纳米晶材料与纳米结构 .....	15
1.4 人工晶体的应用 .....	16
参考文献 .....	18

## 第2章 晶体结构 19

2.1 基本概念 .....	19
----------------	----

2.2	晶体结构分类 .....	21
2.3	金属晶体 .....	21
2.3.1	概述 .....	21
2.3.2	金属单质的晶体结构 .....	21
2.3.3	合金的晶体结构 .....	24
2.4	共价晶体 .....	26
2.4.1	金刚石的晶体结构 .....	26
2.4.2	AB型共价晶体的结构 .....	27
2.4.3	AB <sub>2</sub> 型共价晶体的结构 .....	27
2.5	离子晶体 .....	28
2.5.1	AB型化合物结构 .....	28
2.5.2	AB <sub>2</sub> 型化合物结构 .....	29
2.5.3	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> 型化合物结构 .....	30
2.5.4	其他类型的离子晶体结构 .....	30
2.6	分子晶体 .....	32
2.7	氢键晶体 .....	33
2.8	混合型晶体 .....	33
	参考文献 .....	33

### 第3章 晶体生长理论 34

3.1	相变的基本条件 .....	34
3.1.1	结晶的热力学条件 .....	35
3.1.2	结晶的结构条件 .....	36
3.2	晶核的形成 .....	37
3.3	晶体生长过程和形态 .....	39
3.4	完整晶面生长 .....	40
3.5	准理想晶面生长 .....	41
3.6	晶体生长的热量运输 .....	41
3.6.1	热量运输的基本形式 .....	41
3.6.2	热损耗和稳定温度 .....	41
3.6.3	温场和温度梯度 .....	42
3.6.4	液流效应 .....	43
3.7	质量运输 .....	46
3.7.1	分凝系数 .....	46
3.7.2	溶质分布的均匀化 .....	47
3.7.3	生长层 .....	48
3.8	界面的稳定性 .....	48

参考文献 .....	50
------------	----

## 第 4 章 晶体材料的生长方法 51

4.1 概述 .....	51
4.2 气相生长法 .....	51
4.2.1 物理输运技术 .....	52
4.2.2 化学输运技术 .....	57
4.2.3 化学输运技术的生长装置 .....	60
4.3 溶液生长法 .....	60
4.3.1 概述 .....	60
4.3.2 溶液的分析 .....	61
4.3.3 溶液法晶体生长的影响因素 .....	63
4.3.4 常温条件下从溶液中生长晶体的方法 .....	68
4.3.5 助溶剂法晶体生长 .....	73
4.3.6 水热法晶体生长 .....	79
4.4 熔体生长法 .....	84
4.4.1 概述 .....	84
4.4.2 提拉法 .....	85
4.4.3 Bridgman 法 .....	95
4.4.4 泡生法 .....	105
4.4.5 焰熔法 .....	107
4.4.6 热交换法 .....	110
4.4.7 区熔法 .....	111
4.5 固相生长法 .....	115
4.5.1 固相法基本原理与影响因素 .....	115
4.5.2 自蔓延高温合成技术 .....	116
参考文献 .....	120

## 第 5 章 晶体材料的表征方法 122

5.1 概述 .....	122
5.2 晶体缺陷 .....	123
5.2.1 晶体成分缺陷 .....	123
5.2.2 晶体结构缺陷 .....	125
5.3 晶体性能表征方法 .....	135
5.3.1 晶体结构、缺陷、组织与成分分析 .....	135

5.3.2	晶体物理性能分析 .....	139
5.4	晶体结构衍射分析 .....	147
5.4.1	X射线衍射分析的基本原理 .....	147
5.4.2	电子衍射分析的基本原理 .....	149
5.4.3	单晶体结构缺陷的衍射分析 .....	151
5.5	晶体组织形貌显微分析 .....	155
5.5.1	光学显微分析 .....	155
5.5.2	电子显微分析 .....	157
5.5.3	原子力显微镜及扫描隧道显微镜分析 .....	158
5.5.4	晶体显微分析试样的制备 .....	159
	参考文献 .....	164



### 1.1 基本概念

人工晶体是根据结晶物质的物理化学特性，在认识和掌握一般晶体的生长规律与生长习性的基础上，运用多种单晶生长技术或方法，在特定生长设备中生成或合成出的。

自然界有很多物质都是晶体，比如地上的石头、沙土。沙土的晶面、晶形无法用肉眼观察到，但它却实实在在是由晶体构成的。构成物质的离子、原子或分子在空间作长程有序的排列，形成一定的点阵结构，就是晶体；而内部没有长程有序排列（只有短程有序）的物质就是非晶态固体，如玻璃、石蜡、橡胶等。晶体通常具有规则的外形，棱角分明。

除自然界存在的晶体外，我们还能制备出自然界不存在的、按照一定意图生成并具有应用价值的新型晶体结构。人工晶体是人类认识自然和改造自然能力与智慧的结晶，其中的关键技术是人工晶体的生长或合成技术以及生长设备的研制与制造技术。

人工晶体研究的对象有两种。

一种是用人工的方法合成并生长出自然界已有的晶体，如水晶、云母、金刚石、食盐（ $\text{NaCl}$ ）、红宝石（ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ）、人工合成的胰岛素等。

自然界已有的晶体中有些质量不好；有些质量虽好，但自然界中存量少。

如我国水晶因过度开采在 20 世纪 70 年代供应紧张，后来通过水晶的人工合成研究来进行弥补。目前我国人工合成水晶的产量非常大，达几千吨。

日本侵华时曾破坏性地大量开采我国的云母矿，造成了我国后来天然云母的匮乏，也是通过人工合成云母来缓解。

天然金刚石价格较为昂贵，我国产量少。目前人工合成金刚石已十分便利，人工合成金刚石虽比天然的小，但已能满足一般性的需求。金刚石是自然界中硬度最大的物质，“没有金刚钻，不揽瓷器活”，人工合成金刚石广泛用于各种切割工具。过去人工合成金刚石的产量美国位居世界第一，日本其次，我国居第三位。现在我国产量居世界第一，每年 5 亿克拉（但人均产量还是低的）。

世界上第一台激光器的工作物质是红宝石。天然红宝石色彩丰富，常用于制作各种首饰。但因为含有包裹体，天然红宝石在科学研究中的应用价值不大，只有无包裹体的人工红宝石才能用于科学研究。

胰岛素从人体内提取的量非常的少，而人工合成可以生长出大量的胰岛素供医药等使用。

人工晶体研究的另一内容就是用人工的方法合成并生长出自然界没有的晶体，如单质的 Si 与 Ge、化合物的  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{KTiOPO}_4$  等无机晶体，以及有机晶体青霉素、硝基

苯胺等。Si是半导体工业的基础，自然界中没有单质的硅存在，人工合成硅单晶主要是从二氧化硅中制备。 $Y_3Al_5O_{12}$ 是目前经常使用的激光器的工作物质，掺Nd的 $Y_3Al_5O_{12}$ 激光器能发射1064nm的激光。 $KTiOPO_4$ ，简称为KTP，是一种性能优良的非线性光学晶体。这类化合物在自然界中都不存在，人们一般通过先合成后制备的方法来生长出单晶。

人工晶体是近代晶体学的重要分支学科，是材料科学的重要组成部分及其研究探索发展的前沿领域，属于新材料之范畴。人工晶体的学科基础是化学、凝聚态物理、电子学与光学等。人工晶体学科的创立与发展是化学家、物理学家、晶体生长专家和光电工程技术专家等通力合作的结果和集体智慧的结晶。它的应用涉及电子学、微电子学、光学、光电子学、声学、磁学以及医学等许多重要的学科领域。在人类已进入以计算机为先导的信息科学时代的今天，人工晶体的研究与发展更展示出其重大的价值和深远的意义。

工程用人工晶体主要包括：激光晶体、闪烁晶体、光学晶体、线性光学晶体、光折变晶体、声光晶体、磁光晶体、单晶光纤、宝石晶体、压电晶体、金刚石超硬晶体、半导体晶体和纳米人工晶体等。

## 1.2 人工晶体的重要性及分类

人类发展的历史就是一部人类对材料的使用发展史。在原始社会，人类只会使用简单材料如木头、石头等作工具。慢慢发展，人类学会了使用青铜器、铁器等。材料的不断更新，促进着人类社会的不断发展与变革。人们常常用材料来划分历史时期，如“石器时代”“青铜器时代”“铁器时代”等，可见材料在人类发展过程中的重要性。人工晶体的研制与使用，同样在科技领域内起到了关键的作用。

用压电水晶制作的谐振器应用于发报机，在第一次世界大战时已出现，二战时被普遍采用，它开创了现代通信新时代。

硅单晶及集成技术的成功，把人类带入方兴未艾的现代计算机时代。计算机的运算速度越来越快，量子计算机、光子计算机等采用新运算方式的计算机也将出现，硅单晶在计算机中的重大贡献不容置疑。

1960年，红宝石( $Al_2O_3:Cr^{3+}$ )晶体中首次实现激光输出，标志着光电子时代的来临。1990年代钷酸钇晶体( $YVO_4:Nd$ )出现，固体激光的发展进入全固态激光新时期。

伴随着科学技术的飞速发展，当今社会已全面进入以计算机、网络和通信等光技术为代表的信息时代，光子将逐渐取代电子成为新的重要信息载体。作为信息功能材料主体的电子、光电子、光子材料是新材料中最活跃的领域。随着晶体生长技术和理论的逐渐完善，以及研究领域的不断拓宽，人工晶体在现代科技发展中起的作用也将越来越重要。

### 1.2.1 半导体晶体

电子材料主要包括半导体材料、光学材料、超导材料和磁性材料等，其中半导体材料是主体，而且大部分材料是人工晶体。半导体是指电阻率介于典型的金属和典型的绝缘体之间的一类物质，其电阻率在 $10^7 \sim 10^{-2} \Omega/cm$ 之间。最常见的半导体晶体是化学元素周期表上第IV主族的硅(Si)和锗(Ge)，此外还有III-V族的砷化镓(GaAs)、锑化铟(InSb)和II-VI族的硒化锌(ZnSe)等。半导体材料又分为芯片材料、基板材料、封装材料、光刻材

料和多种电子化学材料。其中最重要的是作为集成电路衬底材料的硅单晶。

移动电话的兴起,促进了电子材料中的另一类 RF 半导体的发展。主要是 GaAs、InP 及其多元固溶体 AlGaAs、GaInP、SiGe 等。半导体的带隙越宽,发射的光波的波长越短。常用的发光半导体为 GaAs、InP 等。目前发展的 GaN 半导体带隙宽,可发射蓝光,是半导体研究中的热门领域。手机的飞速发展也刺激了压电晶体材料的发展。大尺寸铌酸锂单晶供不应求,同时也刺激了有望用于 SAW 器件的新压电晶体材料的研发,涌现了 Langsite 系列晶体。一种重要的压电材料水晶是经久不衰的电子材料,一直是电子工业的支柱。此外它还是重要的光学材料。目前世界采用水热法合成的人工水晶年产量已超过 3000t,生产水晶的高压釜已发展到 800mm×11m。单晶仍是今天电子材料的主角。

电子迁移率是衡量半导体运算速度的标志,其数值越大,半导体的运算速度就越高。硅的电子迁移率比锗大,但它在半导体中并不是最大的。如果把硅的运算速度比作时速为 60km 的汽车,砷化镓就是时速为 300km 的高速火车,而锑化铟则是时速为 3000km 的火箭。虽然硅的运算速度不高,但比砷化镓、锑化铟易于生长,所以半导体工业中使用最多的还是硅单晶。

## 1.2.2 激光晶体

简单地讲,激光晶体就是在光或电激励下可以产生激光的晶体,由发光中心和基质晶体组成。最早使用的激光晶体是掺铬的红宝石晶体 ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ),现在用得最多的是掺钕的钇铝石榴石 ( $\text{YAG}:\text{Nd}$ )。20 世纪 60 年代初出现的激光和激光科学技术,推动了光电子技术和产业的发展,激光材料的研究在单晶、玻璃、光纤和陶瓷等四个方面全方位展开。有微纳米级晶界、完整性好、制作工艺简单的微晶激光陶瓷和结构紧凑、散热好、成本低的激光光纤,表现出比占据激光晶体首位达 40 年之久的  $\text{YAG}:\text{Nd}$  更强的应用潜力。激光材料也已从最初的几种基质材料发展到数十种,受到各国政府、科学界和企业界的高度重视。

图 1-1 为固体激光器示意图,它主要由闪光灯、激光工作物质(较多使用的是激光

晶体)和反射镜腔片组成。反射镜表面镀有薄膜,一片为全反射镜,另一片为透射反射镜,两片镜片组成光学谐振腔。当激光晶体受到氙灯泵浦后,物质内原子受到光激发跃迁为激发态。只要有一个原子产生自发辐射,则这一辐射光将诱发邻近原子产生受激辐射。不垂直于反射镜的受激辐射将穿过工作物质边界外泄消失,只有垂直于反射镜的受激辐射被反射镜反射折回,重新通过激活介质并被放大。经多次反复振荡,最终形成强大的受激辐射光,即激光。

目前使用最多的激光晶体有  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$  和  $\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$  等。主要激光晶体及其基本性能参数见表 1-1。

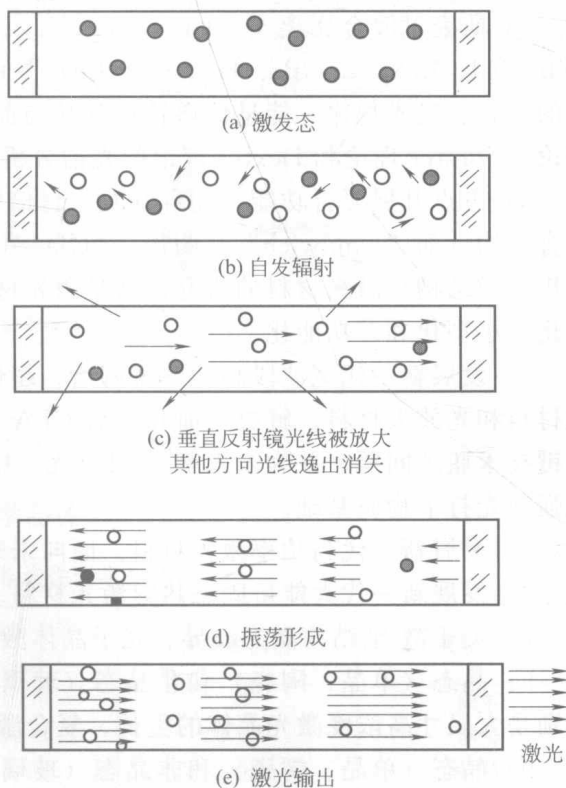


图 1-1 固体激光器示意图

表 1-1 主要激光晶体及其基本性能参数

晶体	激光波长/nm	泵浦波长/nm	激光跃迁
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$	694.3	360~450	${}^2\text{E} \rightarrow {}^1\text{A}_2$
$\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$	946 1064.15	400~900 500~900	${}^1\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{9/2}$
$\text{YVO}_4:\text{Nd}^{3+}$	1066.4	808.5	${}^1\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{11/2}$
$\text{YAG}:\text{Yb}^{3+}$	1030	940,970	${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$
$\text{GGG}:\text{Nd}^{3+}$	1062	808	${}^1\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^1\text{I}_{11/2}$

在激光材料的基础研究和应用基础研究方面，中长期主要研究趋势和目标将会集中在如下几方面：

1) 发展在原子、分子和基团尺度上，激光材料（单晶、玻璃、光纤、陶瓷）的组成、结构设计和制备的科学研究。

2) 研究过渡金属离子（ $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ ）、重金属离子（Bi、Mn、V）、稀土离子（Yb、Nd、Er、Tm、Pr、Ho、Ce、Eu）等重要激活离子在单晶、玻璃态、纳米晶等基质中的价态、发光规律、能量传递转移及其与晶格相互作用的机理；全量子理论、Judd-Ofelt 理论、Forster 理论和 Dexter 理论的光谱分析和数据处理。

3) 重点开展复合功能（如自调 Q、自倍频、自拉曼频移和敏化、上转换、退激活）和复合结构（如“Sandwich”三明治、“Glass-Ceramic”玻璃陶瓷、有机-无机复合结构、光电集成微结构）激光材料的研究，这是激光材料的一个重要发展方向，其特点是全固化、集成化、小型化和多功能化。

4) 发展新一代宽波段高功率可调谐、超快（PS、FS、AS）、超强（TW、PW）激光增益材料和光放大材料。解决当前和今后 CPA 和 OPCPA 技术、光孤子通信技术等发展中的关键技术瓶颈问题，并为未来紫外-可见光、中红外和远红外等宽波段高功率可调谐、超快、超强激光打下物质基础。

5) 发展新一代高功率激光材料。面向未来先进激光制造、激光显示等民用、工业领域。

6) 发展新一代大能量固态热容激光材料。瞄准未来“新概念”武器，即激光武器。

7) 关于微-纳结构激光波导、光子晶体激光光纤材料的理论与应用的交叉基础研究。

8) 晶态（单晶、陶瓷）和非晶态（玻璃、光纤）激光材料的生长、制备技术的突破，特别是大尺寸高浓度激光晶体的生长、复合激光材料的制备。

9) 晶态（单晶、陶瓷）和非晶态（玻璃、光纤）激光材料的微观缺陷（包括点缺陷）及其形成机理，以及在 LD 高泵浦功率密度下（有别于以往灯泵）对材料热性能、发光性能和激光性能的影响。

10) 与器件紧密结合，研究其激光性能和激活损伤的微观机理。

### 1.2.3 非线性光学晶体——变频晶体

非线性晶体具有非线性光学效应，它可使激光的波长发生变化。激光晶体辐射的激光波长多为红外光，通过非线性晶体变频后能变为可见光。非线性晶体拓宽了激光波段，可使激光得到更有效的应用。比如红外激光经非线性晶体倍频后成为绿光，绿光可用于水下通信、光盘存储等方面。

非线性光学晶体最主要的用途就是对激光的倍频作用，产生二次谐波。二次谐波的发生有两种情形，一种是激光腔外倍频，一种是腔内倍频。国际上首次发现的激光倍频效应实验采用的就是腔外倍频，如图 1-2 所示。

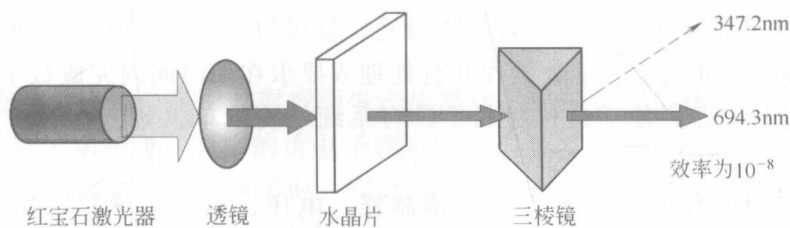


图 1-2 二次谐波发生示意图-腔外倍频

1966 年 Franken 首次将红宝石晶体所产生的激光束入射到石英晶体，实验过程中发现两束出射光，一束是原来入射的红宝石激光，其波长为 694.3nm；而另一束就是倍频光，其波长为 347.2nm。当时，红宝石激光倍频的效率很低，只有  $10^{-8}$ 。图 1-3 是激光腔内倍频实验装置简图。使用 KTP 晶体倍频 YAG:Nd 发出的红外激光，产生 530nm 的绿光，效率已接近 100%。

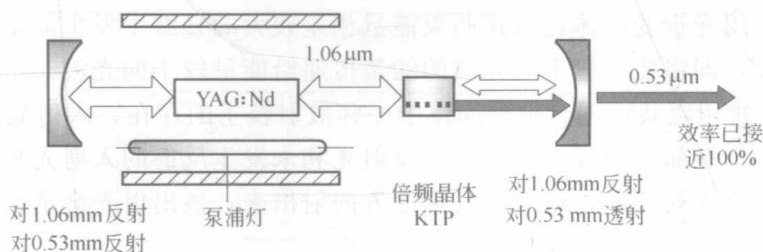


图 1-3 二次谐波发生示意图-腔内倍频

表 1-2 中列出了一些比较常用的非线性光学晶体。

表 1-2 常用的非线性光学晶体

晶体	透光波段	最大非线性系数 ( $\text{pm/V}$ )	光损伤阈值	潮解情况
$\text{KD}_2\text{PO}_4$ (KDP)	178nm~1.45 $\mu\text{m}$	$d_{36}=0.39$	16	潮解
$\text{LiNbO}_3$ (LN)	0.4~2.9 $\mu\text{m}$	$d_{33}=34.45$	2~3	潮解
$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)	189 nm ~3.5 $\mu\text{m}$	$d_{11}=1.88$	10	弱潮解
$\text{LiBO}_3$ (LBO)	160nm~2.6 $\mu\text{m}$	$d_{32}=1.24$	26	微潮解
$\text{KNbO}_3$ (KN)	380nm~5.2 $\mu\text{m}$	$d_{33}=21$	0.25	不潮解
$\text{KTiOPO}_4$ (KTP)	350nm~4.5 $\mu\text{m}$	$d_{33}=12$	2.2	不潮解

非线性光学晶体在性质上各有千秋，如 KDP 晶体易于生长，KTP 的非线性系数高， $\text{AgGaSe}_2$  晶体的透光波段宽，而 CLBO 具有优良的紫外激光倍频性能等。

## 1.2.4 光折变晶体

在一定强度激光的照射下，折射率会发生变化的晶体，叫光致折射率变化晶体，简称光折变晶体。这种介质通常可吸收外来光子而产生介质内部电荷迁移（漂移、扩散、跳跃等）。

这一电荷分布的改变形成一个空间电荷场，通过电光效应使折射率受到调制。因此，产生光折变效应的必要条件是介质对光有吸收作用；介质中存在着可移动的电荷和非零的电光系数。

光折变晶体的研究受到重视主要有列因素。

① 使用这种材料只要用低功率的连续激光，就可以在室温下进行多种不同光信号的处理和运算，尤其是对在大量光学数据作并行处理或要求在短时间内完成数字计算机尚难以胜任的计算量方面的工作。使用这种材料，具有系统结构简单、紧凑、结实可靠、成本低等优点。

② 使用这种材料能制成多种空间光调制器，电压、电场传感器，光开关等实时处理器件。

③ 光折变材料的光学非线性非常高，实验中可以产生许多新过程和新现象。

例如：两束光波入射到晶体中产生干涉，干涉光场分布为周期的光强分布，形成空间电荷光栅。当光波射到光栅上时，会发生发射，这就是所谓的“四波混频”。

如图 1-4 所示，当两束光波入射到光折变晶体一段时间后，将其中的一束光波（如入射光 2）遮住。此时在普通情况下，如光波照射到玻璃中，原来出射方向上将不会有光波。而光折变晶体在入射光的作用下形成光栅，入射光 1 发生衍射，在入射光 2 的出射方向上仍可看到光波传播。利用光折变晶体还可在两束能量相差较大的光波中发生能量转移，对能量较小的光波进行放大，即将能量较多的光波的能量传递给能量较小的光波。

图 1-5 为自泵浦相位共轭图。由于晶体中一些散射粒子的存在，入射到晶体中的光波的传播方向发生改变，在晶体内部发生反射，反射光和未发生反射的入射光相交产生光折变效应，形成光栅，原来入射光通过衍射后会从原方向射出来，该出射光会消除原入射光的波前畸变。

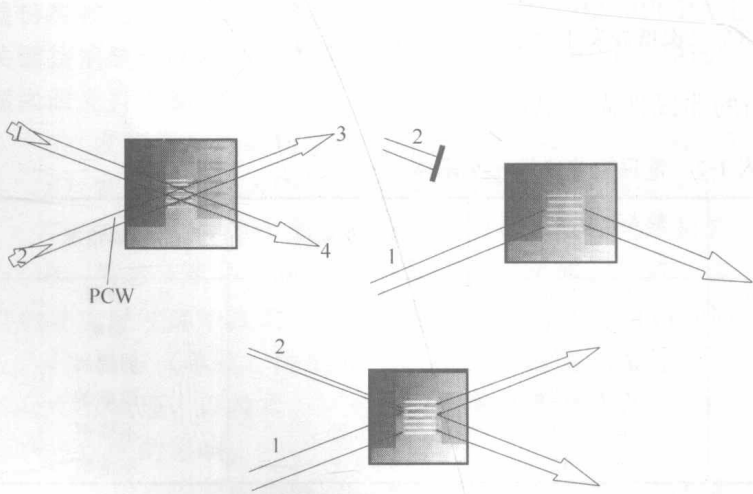


图 1-4 光折变原理及能量转移原理

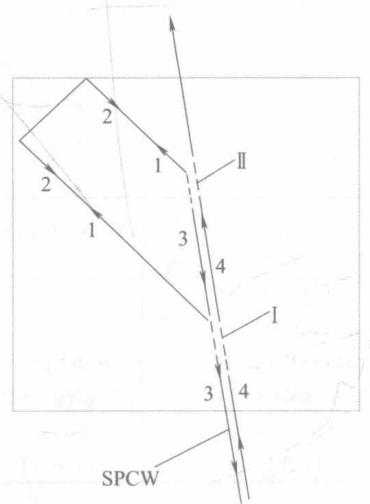


图 1-5 自泵浦相位共轭图

光折变晶体制成的各种器件，仍停留在模型运转阶段，未能转化成商品器件。影响光折变晶体实用化的主要因素在于光折变晶体的响应速度慢，噪声较大，尚不能满足当今信息处理的需求。

光折变晶体可分为三类：

① 铁电氧化物，如钙钛矿结构的  $BaTiO_3$ （简称为 BTO），钛铁矿型的  $LiNbO_3$  (LN)、

$\text{KNbO}_3$  (KN), 钨青铜型结构的  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN)、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) 等。

② 非铁电晶体, 软铋矿的  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO)、 $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO) 和  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  等。

③ 化合物半导体材料 GaAs、InP、CdTe、CdS、CdSe 等。

## 1.2.5 闪烁晶体

闪烁晶体又称荧光晶体, 是由放射线激发产生高效发光的荧光晶体。当其受到 X 射线、 $\gamma$  射线或其他荷电粒子辐照时, 其中的价电子就会因受到激发而进入激发态, 即由价带进入导带。当电子由导带自发跃迁返回价带时, 多余的能量即以荧光形式发射出来, 从而产生荧光。闪烁晶体在核医学 (例如 VCT、PET)、高能物理、核技术、空间物理及石油勘探等领域具有广泛的应用。

在闪烁晶体各项性能参数中, 密度、光输出与响应时间等比较重要。由于入射的是高能粒子, 晶体的密度越大越好, 如此需求的晶体厚度就会变小, 从而易于生长。目前使用较多闪烁晶体的是 BGO (即锗酸铋, 分子式为  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ ), CsI,  $\text{PbWO}_4$  等。一些闪烁晶体及其性能见表 1-3。

表 1-3 一些闪烁晶体及其性能

晶体	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	最大辐射 折射率	辐射长度 / $\text{cm}$	辐射波长 / $\text{nm}$	退光时间 / $\text{ns}$
$\text{BaF}_2$	4.84	1280	1.57	2.1	225(快) 310(慢)	0.6(快) 620(慢)
BGO	7.13	1050	2.15	1.1	480	300
$\text{NaI}(\text{Ti})$	3.67	651	1.85	2.6	410	250
CsI	451	621	1.74		540	1000
$\text{ZnWO}_4$	7.79	1100			480	
GSO	6.71	1950	1.90		430	60

为了进行高能粒子的研究, 国际上建造了越来越多的对撞机与加速器, 其中需要闪烁晶体作靶以捕捉高能粒子的踪迹。20 世纪 80 年代初欧洲核子研究中心 (CERN) 建设正负电子对撞机, 丁肇中教授领导的合作组需要十几吨的 BGO 闪烁晶体作靶, 为此在世界范围内进行了招标。中国科学院上海硅酸盐研究所生长的 BGO 晶体因尺寸大、质量优而战胜法、日、美等国成功夺标, 从而使我国几乎独占了这一方面应用的国际市场, 也为中国的人工晶体赢得了声誉。

## 1.2.6 电光、磁光、声光调制晶体

(1) 电光晶体 在电场作用下, 某些晶体的折射率会发生变化, 利用这种性质, 可对入射到晶体中的光束的强度、相位以及光束的出射方向进行控制, 此种晶体称为电光晶体。

电光晶体最重要的用途是作光调制器。如图 1-6 所示, 电光晶体放在两片正交偏振片之间, 在检偏振片的前面插入一片  $\lambda/4$  波片。当激光通过时, 加在晶体上的交变电压使折射率发生变化, 通过晶体的偏振光发生相位差, 引起出射光强度变化。这样, 只要将电信号加到电光晶体上, 激光便被调制成载有信息的调制光。

铌酸锂晶体虽价格较便宜, 但因损伤阈值低, 限制了其使用。 $\text{KD}_2\text{PO}_4$  (磷酸二氘钾) 晶体虽然电光品质因数较低, 但易于生长, 可得到较大尺寸的单晶, 所以使用最多。当前

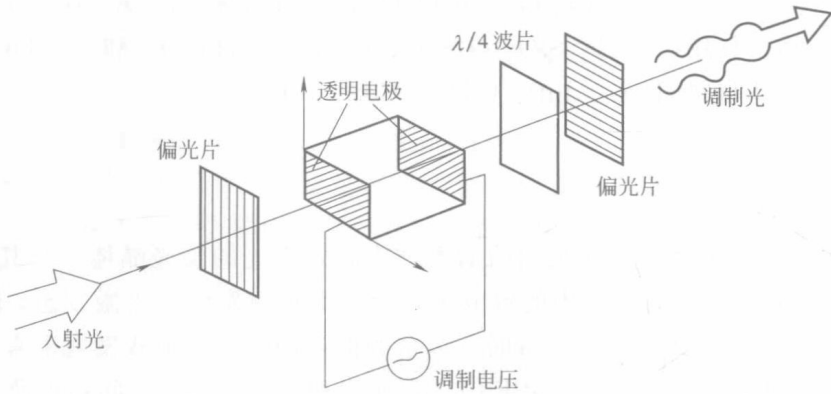


图 1-6 电光晶体的光调制方式

KTP 的电光性能已被开发，得到很好的应用。

(2) 磁光晶体 当偏振光被具有磁性的晶体反射或透射后，其偏振状态会发生改变，偏振面会偏转，这些磁性晶体称为磁光晶体。

光纤激光器中，半导体激光器发出的激光大部分进入光纤，有一小部分不可避免地要在光纤前端发生反射。反射光会破坏激光器的稳定性，形成噪声。因此，光纤激光器的光纤前端都装有磁光晶体制作的光隔离器，以达到反射光与激光器隔离的目的。

目前使用较多的磁光晶体是钇铁石榴石 ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ，简称 YIG)，但 YIG 晶体无法用于可见波段，为此人们探索了其他一些新的磁光晶体。

(3) 声光晶体 当超声波通过某些晶体时，晶体内会产生弹性应力，使晶体折射率发生周期性变化，形成超声光栅，光通过时就会发生衍射，此种晶体叫声光晶体。

利用声光晶体可以制作声光偏转器、声光调制器、声光滤波器等，声光器件在信息处理方面也有重要应用，如脉冲压缩、光学相关器和射频频谱分析等。

金刚石是比较好的声光晶体，但因价格昂贵，使用较少。目前所用的声光晶体中最重要的是  $TeO_2$  和  $PbMoO_4$ ，激光打印机中用于偏转激光束的晶体使用的就是  $TeO_2$ 。这两种晶体主要有中国科学院上海硅酸盐所研究，他们可生长出大尺寸高质量单晶，产品出口日本、美国等。

### 1.2.7 压电晶体

当对某些晶体挤压或拉伸时，该晶体的两端会产生不同的电荷，这种晶体叫压电晶体。这样产生的电荷的量非常少，但却是仪器可以检测到的，并能够加以利用。手表中用于稳定频率的谐振子就是用水晶这种压电晶体制作的。

压电晶体只有按照一定的方向切割，才具有压电效应。切割方向不同，对晶体的压电效应影响很大。如果在特定方向的压电晶片上镀上电极，加上交流电，则压电晶片会作周期性的伸长或缩短，产生振荡，如同人唱起歌来一样。水晶并不是压电效应最好的，但价格较便宜，稳定性与机械强度很好，至今仍是用量最多的一种压电晶体。人工合成水晶主要是在高压釜中生长，一次可以生长大批的水晶。

压电晶体的性能参数中耦合系数、压电常数等比较重要。例如耦合系数，表示当一定的电压加在晶片上时，电能转化为振动声能的百分比。水晶的耦合系数比较小，在表 1-4 中铌酸锂晶体的耦合系数最高，其他晶体的耦合系数也不是太好。



表 1-4 一些重要的压电晶体及其性能参数

晶体	耦合系数 $k/\%$ (不同切割方式)	压电常数 $d$ $/(10^{-12}\text{C/N})$	密度 $/(g/cm^3)$	相对介电常数
水晶	10(X)	2.3	2.65	4.6
	14(Y)	-4.6		
	8.8(AT)	-3.4		
LiNbO <sub>3</sub>	17(Z, 伸缩)	6( $d_{33}$ )	4.7	30
	68(X, 切变)	68( $d_{15}$ )		84
CdS	26( $k_{33}$ )	10.3( $d_{33}$ )	4.82	10.3
	19( $k_{15}$ )	-5.2( $d_{31}$ )		9.35
ZnO	41( $k_{33}$ )	10.6( $d_{33}$ )	5.68	11.0
	31( $k_{15}$ )	-5.0( $d_{31}$ )		9.26

### 1.2.8 热释电晶体

在温度变化时,某些晶体由于结构上的非对称性,能在某一结晶学方向上引起正负电荷重心的相对位移,改变其自发极化状态,从而在该方向两边产生数量相等、符号相反的束缚电荷,具有这种性质的晶体称为热释电晶体。

热释电晶体一个重要的用途就是制作火车轮轴的温度测量系统。火车的车轮安装不当和超负荷运转时都会产生大量的热量,易造成事故。热释电晶体可将产生的热量转化为电信号,检测电信号的大小就可以知道轮轴的温度,判断是否达到了使用的极限以进行控制。

目前使用较多的热释电晶体是 TGS (硫酸三甘氨酸) 与 LiTaO<sub>3</sub> (钽酸锂)。火车轮轴的温度测量系统中使用的热释电晶体就是 LiTaO<sub>3</sub>。

### 1.2.9 光学晶体

有宽的光谱透过能力的晶体,称为光学晶体。主要用作光学仪器中的各种光学窗口、棱镜透镜、滤光和偏光元件等。如氟化钙可用作导弹的头罩,能够搜集导弹欲攻击目标发出的红外线,因此可以追踪攻击目标。

相对于玻璃,光学晶体有如下特点。

- ① 各种晶体的折射率和色散的变化范围比较广,可以满足各种不同应用条件的需要。
- ② 大多数晶体具有较高的熔点。
- ③ 具有双折射性能。
- ④ 可显示电光效应、磁光效应和声光效应。

一些重要的光学晶体及其性能参数见表 1-5。

表 1-5 一些重要的光学晶体及其性能参数

晶体	透光范围 $/\mu\text{m}$	熔点 $/^\circ\text{C}$	克氏硬度 $/(kg/mm^2)$	折射率 ( $5\mu\text{m}$ 处)	热膨胀系数 $/( \times 10^{-6}/^\circ\text{C})$	体吸收系数 $/\text{cm}^{-1}$
KCl	0.2~30	776	8.0	1.46	37.4	
AgCl	0.4~28	455	9.5	1.96	30	$8 \times 10^{-5}$ (10.6 $\mu\text{m}$ 处)