

张玉龙 唐 磊 主编

人工晶体

——生长技术、性能与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

人 工 晶 体 ——生长技术、性能与应用

张玉龙 唐 磊 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

人工晶体——生长技术、性能与应用/张玉龙, 唐磊
主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 4
ISBN 7-5025-6791-7

I. 人… II. ①张…②唐… III. 人工合成-晶体-
基本知识 IV. O7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 021862 号

人工晶体——生长技术、性能与应用

张玉龙 唐磊 主编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 林 丹

责任校对: 王京芹

封面设计: 潘 峰

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

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

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 29½ 字数 725 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6791-7/TB·128

定 价: 65.00 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

编写人员

主 编 张玉龙 唐 磊

副主编 齐贵亮 官周国 王喜梅 王化银

主 审 方珍意

参编人员 (按姓氏笔画排列)

王化银	王四清	王敏芳	王喜梅	邓 丽
艾克聪	刘志成	齐贵亮	齐晓声	孙 亮
杨 耘	杨艺竹	杨振强	杨淑丽	李 军
李 萍	李长德	李传清	李迎春	李桂变
李惠元	吴光宁	张广玉	张玉龙	张振英
张喜生	陈 元	陈万社	陈瑞华	庞丽萍
官周国	赵中魁	郝向阳	侯京陵	夏 敏
徐亚洲	郭 斌	高亚平	姬荣斌	韩 辉
程映昭	蔡志勇	潘 辉		

前 言

人工晶体是信息技术发展的原动力，是光学、电子学、计算机、通讯、勘测、探测、传感等设备仪器研制生产的物质基础及核心原材料，是由电子时代转向光子时代的动力源泉，是实现国防信息化的桥梁性材料技术，因而，发达国家特别是军事强国均把人工晶体的生长、应用、测量等技术的研究与开发放到极为重要的位置，投入了巨大的人力与物力。

为普及人工晶体的基础知识，推广人工晶体的研究成果，促进其生长技术与应用技术的进步，在汲取国内外大量文献与信息资料的基础上，我们组织编写了本书，全书主要介绍了激光晶体，闪烁晶体，光学晶体，非线性光学晶体与光折变晶体，单晶光纤，磁光晶体与声光晶体，宝石晶体，压电晶体，人造金刚石，半导体晶体和纳米晶体等人工晶体的生长技术、晶体结构、性能、应用与发展等内容。此书适合于人工晶体研究、应用和教学人员使用，同时还可供电子、光学、声学、计算机、通讯等设备仪器的设计人员以及医学材料研究人员参阅。

本书注重先进性、科学性、实用性和可操作性，本着理论叙述从简，应用技术从繁的原则，在确保信息量丰富，数据量完整可靠，性能较强的基础上，使其结构层次清晰，语言简练，可读性强，且图文并茂，基本上能反映出目前人工晶体研究与应用的现状和关键性技术。若本书的出版能对我国的人工晶体发展起到一定的推动作用，那么作者将感到无比欣慰。

本书在编写过程中得到了中非人工晶体研究院的方珍意副总工程师的大力帮助并审阅了全稿，在此表示衷心的感谢！

由于水平有限，文中错误在所难免，敬请批评指正。

编者

2005年5月

内 容 提 要

本书是国内第一本全面介绍人工晶体各方面知识的图书，书中重点论述了激光晶体、闪烁晶体、声光晶体、磁光晶体、光学晶体、非线性光学晶体、光折变晶体、单晶光纤、宝石晶体、压电晶体、人造金刚石、半导体晶体和纳米晶体等人工晶体的生长技术、结构、性能、应用与发展。

本书内容丰富、技术先进，适合于人工晶体研究、应用、教学人员和电子、光学、声学、计算机、通讯等设备仪器的设计人员以及医学材料研究人员阅读参考。

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 基本概念与范畴	1
1.2 人工晶体的结构与性能	1
1.2.1 基本结构特点	2
1.2.2 相律	6
1.2.3 相图	7
1.3 人工晶体的地位与作用	13
1.3.1 电子材料与人工晶体	13
1.3.2 光电子材料与人工晶体	13
1.3.3 光子材料与人工晶体	14
1.3.4 紫外、深紫外非线性光学晶体	14
1.4 人工晶体的发展	14
1.4.1 简介	14
1.4.2 研制现状	14
1.4.3 展望	23
1.5 人工晶体的应用	24
1.5.1 产业化的人工晶体	24
1.5.2 具有发展前途的人工晶体	26
第 2 章 人工晶体的生长	29
2.1 人工晶体生长的过程	29
2.1.1 简介	29
2.1.2 晶核的形成	29
2.1.3 晶体生长过程和形态	31
2.1.4 完整晶面生长	32
2.1.5 准理想晶面生长	32
2.2 晶体生长的热量输运和质量输运	33
2.2.1 热量输运	33
2.2.2 质量输运	37
2.2.3 界面的稳定性和组分过冷	40
2.3 人工晶体生长方法	44
2.3.1 溶液生长	44
2.3.2 熔体生长	59
2.3.3 气相生长	74
2.3.4 固相生长	76

2.4 晶体的缺陷与检测	83
2.4.1 晶体缺陷概述	83
2.4.2 晶体缺陷的观察和检测	87
2.5 我国人工晶体生长设备的发展	91
2.5.1 硅单晶生长设备	91
2.5.2 III-V族化合物半导体晶体生长设备	92
2.5.3 激光晶体和非线性光学晶体材料生长设备	93
2.5.4 人工晶体生长设备的展望	94
第3章 激光晶体	96
3.1 简介	96
3.2 掺钕钇铝石榴石——Nd : Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Nd : YAG) 激光晶体	96
3.2.1 简介	96
3.2.2 结构与性能	97
3.2.3 晶体的生长	98
3.3 掺镱钇铝石榴石——Yb : Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (Yb : YAG) 激光晶体	99
3.3.1 简介	99
3.3.2 晶体的制备	100
3.3.3 性能分析	100
3.3.4 应用	102
3.4 掺铒钇铝石榴石——EYAG 激光晶体	102
3.4.1 晶体生长	102
3.4.2 性能分析	103
3.4.3 应用	104
3.5 GGG 系列激光晶体	105
3.5.1 GGG 激光晶体	105
3.5.2 GSGG 激光晶体	106
3.5.3 可调谐的 GSGG 晶体	107
3.5.4 GGG、GSGG 系列晶体的生长	107
3.6 掺钕铍酸钡——Nd ₂ ³⁺ : La ₂ Be ₂ O ₅ (Nd ³⁺ : BEL) 激光晶体	108
3.6.1 简介	108
3.6.2 Nd ³⁺ : BEL 晶体生长和结构分析	108
3.6.3 性能分析	109
3.7 掺钕钨酸铋钾——Nd ³⁺ : KGd(WO ₄) ₂ (Nd : KGW) 激光晶体	110
3.7.1 简介	110
3.7.2 晶体生长	111
3.7.3 激光实验	112
3.7.4 效果	112
3.8 掺钕钨酸铋钠——Nd ³⁺ : NaBi(WO ₄) ₂ (Nd : NBW) 激光晶体	113
3.8.1 简介	113
3.8.2 晶体的制备	113

3.8.3 性能分析	115
3.9 掺铈氟磷酸锶——Nd : Sr ₅ (PO ₄) ₃ F (Nd : SFAP)激光晶体	116
3.9.1 晶体生长	116
3.9.2 性能分析	116
3.9.3 应用	118
3.10 Nd : NaY(WO ₄) ₂ 激光晶体	119
3.10.1 简介	119
3.10.2 晶体生长	119
3.10.3 性能分析	119
3.10.4 应用前景	120
3.11 Nd ³⁺ : Gd _{0.2} Y _{0.8} Al ₃ (BO ₅) ₄ (GYAB) 激光晶体	121
3.11.1 简介	121
3.11.2 晶体生长	121
3.11.3 激光性能	123
3.11.4 结果	124
3.12 Nd ³⁺ : Y _{0.3} Gd _{0.5} VO ₄ 激光晶体	124
3.12.1 简介	124
3.12.2 晶体的制备	124
3.12.3 性能分析	125
3.12.4 效果	126
3.13 掺铈钨酸钪——Yb : NaY(WO ₄) ₂ (Yb : NYW) 激光晶体	126
3.13.1 简介	126
3.13.2 晶体制备	127
3.13.3 晶体生长影响因素分析	127
3.13.4 效果	130
3.14 掺镁铈酸锂激光晶体	130
3.14.1 简介	130
3.14.2 高掺镁 LiNbO ₃ 晶体的生长	130
3.14.3 Mg(5%, 摩尔分数) : LiNbO ₃ 晶体光学性能测试	131
3.14.4 Mg : LiNbO ₃ 晶体抗光折变性能测试	132
3.14.5 Mg(5%, 摩尔分数) : LiNbO ₃ 晶体激光器件的性能和应用	133
3.15 掺铈磷酸钙氧钇 (Ho : GdCOB) 激光晶体	134
3.15.1 简介	134
3.15.2 晶体生长	135
3.15.3 性能分析	135
3.15.4 效果	136
3.16 掺铈磷酸钙氧钇 (Er : GdCOB) 激光晶体	136
3.16.1 简介	136
3.16.2 晶体生长	136
3.16.3 性能分析	137

3.16.4 效果	137
3.17 掺镨硼酸钙氧钐 (Pr : GdCOB) 激光晶体	138
3.17.1 简介	138
3.17.2 晶体生长	138
3.17.3 性能分析	138
3.17.4 应用	139
3.18 掺镨镱和铽的硼酸钙氧钐激光晶体	139
3.18.1 简介	139
3.18.2 晶体生长	139
3.18.3 性能分析	140
3.18.4 应用	141
3.19 锆酸盐激光晶体	141
3.19.1 锆酸盐的结构特点	141
3.19.2 几种锆酸盐激光晶体	142
3.20 氟化物激光晶体	145
3.20.1 简介	145
3.20.2 晶体性能	145
3.20.3 晶体的制备	147
3.20.4 应用前景	151
3.21 祖母绿激光晶体	152
3.21.1 简介	152
3.21.2 制备方法	152
3.21.3 结构与性能分析	154
3.21.4 应用前景	154
3.22 固体可调谐激光晶体	154
3.22.1 Ti : Al ₂ O ₃	155
3.22.2 Ti ³⁺ 或 Cr ³⁺ : BeAl ₂ O ₄	155
3.22.3 石榴石晶体	156
3.22.4 掺铬镁橄榄石 (Cr : Mg ₂ SiO ₄)	156
3.22.5 Tm : LiYF ₄ 晶体 (YLF)	157
3.22.6 Cr ³⁺ : LiCaAlF ₆ / Cr ³⁺ : LiSrAlF ₆	158
3.23 其他激光晶体	158
3.23.1 Nd : Ca ₃ (Nb, Ga) ₂ Ga ₃ O ₁₂ 晶体	158
3.23.2 Nd : YAlO ₃ 晶体	159
3.23.3 Nd : LaMgAl ₁₁ O ₁₉ 晶体	159
3.23.4 Nd : YVO ₄ 和 Nd : GdVO ₄ 晶体	159
3.23.5 Nd : Ca ₅ (PO ₄) ₃ F 和 Nd : Sr ₅ (VO ₄) ₃ F 晶体	160
3.23.6 Nd : YLiF ₄ 、Nd : GdLiF ₄ 及 Nd : YKF ₄ 晶体	160
3.23.7 Nd : LiNbO ₃ 和 Nd : MgO · LiNbO ₃ 晶体	161
3.23.8 Nd : YAl ₃ (BO ₃) ₄ 和 Nd : LaSc ₃ (BO ₃) ₄ 晶体	161

3.24 激光晶体研究方向	162
3.24.1 探索和重新评价适用于激光二极管泵浦的激光晶体	162
3.24.2 可调谐激光晶体	165
3.24.3 新波段激光晶体	167
3.24.4 高功率连续和高平均功率的激光晶体	169
第4章 闪烁晶体	171
4.1 概述	171
4.1.1 简介	171
4.1.2 闪烁体的基本特性	171
4.1.3 闪烁晶体的辐照损伤	173
4.1.4 闪烁晶体的应用	175
4.2 闪烁晶体生长技术	178
4.2.1 提拉法 (Czochralski method)	178
4.2.2 下降法 (Bridgman-stockbarger method)	179
4.2.3 热交换法 (Heat exchange method)	180
4.2.4 浮区法 (Floating zone method)	181
4.2.5 区熔法 (Zone melting method)	181
4.2.6 泡生法 (Kyropoulos method)	181
4.2.7 高温溶液法 (High temperature solution method)	181
4.3 硅酸镧闪烁晶体 ($\text{Ce} : \text{Lu}_2\text{SiO}_3$)	182
4.3.1 简介	182
4.3.2 LSO 的晶体结构和闪烁性能	182
4.3.3 闪烁机理研究	183
4.3.4 晶体生长	185
4.3.5 问题与对策	188
4.3.6 应用前景	189
4.3.7 掺铈硅酸镧	189
4.4 钨酸铅 (PWO) 闪烁晶体	192
4.4.1 简介	192
4.4.2 PWO 晶体的基本性质	192
4.4.3 PWO 晶体的发光机制	193
4.4.4 PWO 闪烁晶体的基本特性	194
4.4.5 PWO 晶体的辐照硬度	195
4.4.6 掺杂效应	196
4.4.7 批量生产的大尺寸 PWO 晶体闪烁性能的统计分析	197
4.4.8 应用前景	197
4.5 Ln_2SiO_5 闪烁晶体	198
4.5.1 简介	198
4.5.2 晶体结构	198
4.5.3 Ce^{3+} 荧光机理	198

4.5.4	晶体生长	199
4.5.5	晶体的闪烁性能及应用	200
4.5.6	有待研究的问题	201
4.6	BGO 闪烁晶体	202
4.6.1	简介	202
4.6.2	BGO 晶体的基本性能	203
4.6.3	BGO 晶体的应用	204
4.6.4	影响 BGO 性能的主要因素	205
4.7	Ce : Gd ₂ SiO ₅ 闪烁晶体	205
4.7.1	简介	205
4.7.2	晶体生长	206
4.7.3	晶体性能	206
4.7.4	应用	206
4.8	NBW 闪烁晶体	207
4.8.1	简介	207
4.8.2	制备	207
4.8.3	性能测试与分析	208
4.8.4	效果	209
4.9	Ce : YAG 闪烁晶体	210
4.9.1	简介	210
4.9.2	晶体的制备	210
4.9.3	TGT-Ce : YAG 闪烁晶体的光谱特性	211
4.9.4	效果	212
第 5 章	光学晶体、非线性光学晶体与光折变晶体	213
5.1	光学晶体	213
5.1.1	简介	213
5.1.2	碱卤化合物光学晶体	213
5.1.3	金属铈和卤素的化合物光学晶体	216
5.1.4	碱土-卤族化合物光学晶体	217
5.1.5	氧化物光学晶体	218
5.2	非线性光学晶体	219
5.2.1	简介	219
5.2.2	三硼酸锂 (LBO) 非线性光学晶体	220
5.2.3	硼酸氧钙钆 (GdCOB) 非线性光学晶体	223
5.2.4	MnHg(SCN) ₄ 非线性光学晶体	225
5.2.5	RCOB 非线性光学晶体	227
5.3	光折变晶体	229
5.3.1	简介	229
5.3.2	主要光折变晶体的类型与特点	230
5.3.3	铁电氧化物晶体	230

5.3.4 非铁电立方氧化物晶体	233
5.3.5 光折变晶体的制备	235
5.3.6 光折变晶体研究方向	241
第6章 单晶光纤	243
6.1 概述	243
6.1.1 简介	243
6.1.2 单晶光纤的特点	243
6.1.3 单晶纤维的发展	244
6.1.4 单晶光纤的生长方法	245
6.1.5 晶纤在激光技术中的应用	246
6.2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶光纤	248
6.2.1 超细粉末的制备	248
6.2.2 单晶纤维的生长及结果	248
6.2.3 制备过程中的注意事项	249
6.2.4 效果	250
6.3 氯化钾单晶光纤	250
6.3.1 制备方法	250
6.3.2 性能分析	251
6.3.3 效果	252
6.4 AgCl 单晶光纤	252
6.4.1 制备方法	252
6.4.2 注意事项	253
6.5 蓝宝石单晶光纤	254
6.5.1 简介	254
6.5.2 蓝宝石单晶光纤的制备	255
6.5.3 性能分析	256
6.6 铌酸锂单晶光纤	260
6.6.1 简介	260
6.6.2 光纤制备与色层	260
6.6.3 晶纤损耗测量	261
第7章 磁光晶体与声光晶体	263
7.1 磁光晶体	263
7.1.1 简介	263
7.1.2 磁光晶体的生长方法	263
7.1.3 磁光晶体的结构与性能	265
7.1.4 激光晶体的实际应用	265
7.2 声光晶体	271
7.2.1 简介	271
7.2.2 PbBr_2 晶体	272
7.2.3 Hg_2Cl_2 晶体	274

第 8 章 宝石晶体	277
8.1 蓝宝石晶体	277
8.1.1 简介	277
8.1.2 晶体生长	277
8.1.3 晶体生长工艺	278
8.1.4 蓝宝石晶体的缺陷	287
8.1.5 蓝宝石晶体的质量检验	293
8.2 红宝石晶体	295
8.2.1 简介	295
8.2.2 温梯法生长红宝石晶体	295
8.2.3 水热法生长红宝石晶体	297
8.3 白宝石晶体	299
8.3.1 简介	299
8.3.2 生长方法	299
8.3.3 性能分析	300
8.3.4 效果	301
第 9 章 压电晶体	302
9.1 简介	302
9.2 硅酸镓钨 ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, LGS) 压电晶体	302
9.2.1 简介	302
9.2.2 结构与特性分析	303
9.2.3 晶体生长	307
9.2.4 压电性能及 SAW 应用	309
9.3 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PO}_4$ 压电晶体	310
9.3.1 晶体生长	310
9.3.2 性能分析	311
9.3.3 效果	312
9.4 压电晶体的应用	312
9.4.1 石英压电晶体及其传感器	312
9.4.2 压电传感器在溶液化学中的应用	313
9.4.3 电化学石英晶体微天平 (EQCM)	315
9.4.4 压电生物传感器	317
9.4.5 新型压电传感器	318
第 10 章 人造金刚石	320
10.1 简介	320
10.2 人造金刚石的合成技术	320
10.2.1 静压 (态) 法	320
10.2.2 燃烧焰法	326
10.2.3 人造金刚石合成工艺参数的选择与调整	328
10.2.4 人造金刚石提纯	330

10.3 人造金刚石的结构与性能	333
10.3.1 分类	333
10.3.2 结构特征及其对性能的影响	334
10.3.3 人造金刚石的性能	336
10.4 质量评定	348
10.4.1 简介	348
10.4.2 人造金刚石产品实物质量特性指标	349
10.4.3 人造金刚石产品实物质量评定	350
10.5 人造金刚石的应用	351
10.5.1 在地质钻探中的应用	351
10.5.2 在刀具中的应用	354
第11章 半导体晶体	356
11.1 第一代半导体晶体——硅单晶	356
11.1.1 简介	356
11.1.2 单晶生长与质量控制	356
11.1.3 性能分析	358
11.1.4 硅单晶的应用与技术发展	361
11.2 第二代半导体晶体——砷化镓单晶	361
11.2.1 生长方法	362
11.2.2 砷化镓晶体的特性	365
11.2.3 应用与技术发展	366
11.3 第三代半导体晶体碳化硅与氮化镓晶体	367
11.3.1 简介	367
11.3.2 晶体结构与材料特性	367
11.3.3 晶体的生长	368
11.3.4 器件工艺	371
11.3.5 器件水平及应用	373
11.3.6 发展	375
11.4 晶态氧化物半导体材料 (COS)	376
11.4.1 简介	376
11.4.2 COS的材料和结构	377
11.4.3 COS的物理特性	379
11.4.4 应用与展望	380
11.5 硫系非晶态半导体材料	382
11.5.1 简介	382
11.5.2 矢量效应和标量效应	383
11.5.3 硫系非晶态半导体材料的独特结构与特性	386
11.5.4 应用展望	387
11.6 低维半导体材料	387
11.6.1 简介	387

11.6.2	量子点材料	388
11.6.3	量子线材料	389
11.6.4	量子阱材料	391
第12章	纳米晶体	392
12.1	简介	392
12.1.1	分类	392
12.1.2	制备技术	392
12.1.3	应用	393
12.2	结构与特性	393
12.2.1	结构	393
12.2.2	性能特性	396
12.2.3	纳米晶体的评价技术	405
12.2.4	纳米晶体结构与性能的模拟研究	409
12.3	钛酸钡 (BaTiO_3) 纳米晶体	413
12.3.1	简介	413
12.3.2	制备方法	413
12.3.3	性能	414
12.3.4	效果	416
12.4	锂铁氧体纳米晶体	416
12.4.1	简介	416
12.4.2	制备方法	416
12.4.3	形貌尺寸与磁性能	416
12.5	铁酸钴 (CoFe_2O_4) 纳米晶体	418
12.5.1	简介	418
12.5.2	制备方法	418
12.5.3	性能分析	419
12.5.4	效果	419
12.6	SnO_2 与 ZnO 纳米晶体	419
12.6.1	简介	419
12.6.2	样品	420
12.6.3	性能分析	420
12.6.4	效果	421
12.7	$\text{CdS}_{0.1}\text{Se}_{0.9}$ 纳米晶体	422
12.7.1	简介	422
12.7.2	晶体生长	422
12.7.3	性能分析	422
12.8	纳米晶体化学太阳能电池	423
12.8.1	简介	423
12.8.2	纳米晶体化学太阳能电池的结构	423
12.8.3	纳米晶体化学太阳能电池工作原理	424

12.8.4 应用前景	426
12.9 半导体纳米晶体	427
12.9.1 简介	427
12.9.2 半导体纳米结构的制备技术	427
12.9.3 结构与性能特征	431
12.9.4 半导体纳米晶体的应用研究	433
主要参考文献	446