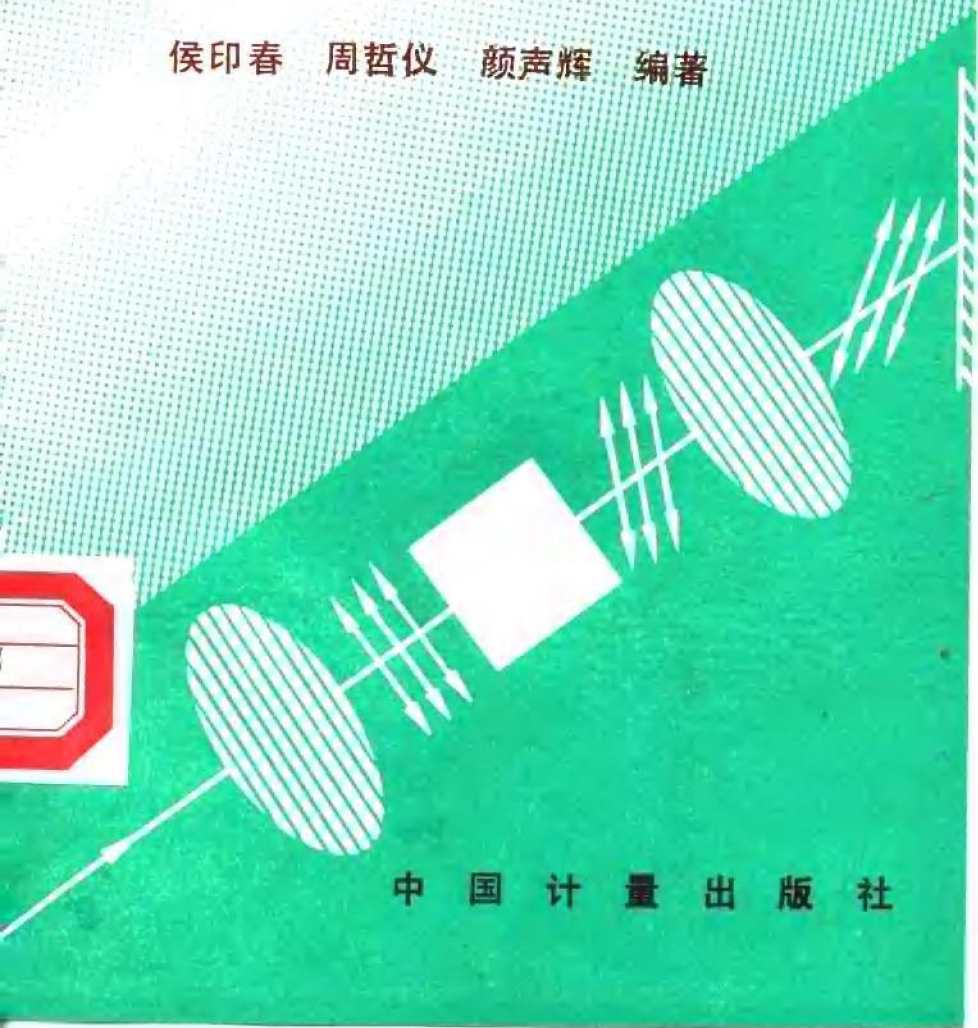


光功能晶体

侯印春 周哲仪 颜声辉 编著



中国计量出版社

内 容 提 要

本书较系统地介绍了结晶学、各类光功能晶体(与各种光现象相关联的无机晶体)及其应用、发展、晶体生长方法等有关内容。重点介绍光学晶体、电光晶体、声光晶体、磁光晶体、激光晶体、非线性晶体、光折变晶体和闪烁晶体等重要光功能晶体的应用和人工合成方法以及性能参数。

本书可供光学专业、晶体专业和其他相关专业的科技人员、高等院校有关专业师生以及业务管理人员阅读、使用。

光 功 能 晶 体

侯印春 周哲仪 颜声辉 编著

责任编辑 陈小林 王晓莹

中国计量出版社出版

北京和平里西街甲2号

中国计量出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 787×1092/32 印张 4.25 字数 93 千字

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷

印数 1—2000

ISBN 7-5026-0409-X/TB·330

定价 2.90 元

编者的话

1987年7月上海市科委下达“光功能晶体在高技术中地位”咨询性软课题。按课题任务要求，课题组编写了“光功能晶体”、“光功能晶体在高技术中的地位”和“上海光功能晶体发展模式”三份材料。本书为前二份材料之综合。书中尽量采用通俗语言，重点介绍各类光功能晶体及应用的一般概念，尽可能给出各种晶体的有用数据。本书如能对从事晶体生长及其他有关专业的科技人员、有关专业的大学师生以及各类管理人员有所帮助，编者将感到不胜荣幸。

“光功能晶体在高技术中地位”课题由中国科学院上海光学精密机械研究所和中国科学院上海硅酸盐研究所共同承担。主要成员有：侯印春、周哲仪、颜声辉、沈雅芳、谢幼玉、钟鹤裕、徐力、朱洪滨、高瑞昌、戴玉珍。

王克武、潘守夔、张红武、仲维卓、贾寿泉、徐观峰、范世骝、刘建民、黄庚辰、徐良瑛、陈福生、邱剑华、洪远珍、唐鼎元、范福昌、刘加民等同志为本书提供了有用的资料。干福熹、何崇蕃、张克从、张红武、仲维卓、王克武、苏根博、翁臻培、方书淦、李胜华、郭存济、邱剑华、白凤周、张其标、乐嘉明等同志对本书内容提出修改和评议意见。编者在此深表谢意。

由于时间仓促，限于编者水平，书中必然有许多不当之处，敬请各位读者指正。

目 录

第一章 晶体	(1)
第二章 光功能晶体	(6)
2.1 光学晶体	(7)
2.1.1 重要的光学晶体	(8)
2.1.2 重要的人造宝石晶体	(14)
2.2 电光晶体	(21)
2.2.1 电光晶体的应用	(22)
2.2.2 电光晶体简单介绍	(23)
2.3 声光晶体	(28)
2.3.1 声光晶体的应用	(28)
2.3.2 声光晶体的选择与发展	(33)
2.4 磁光晶体	(38)
2.4.1 磁光晶体的应用	(39)
2.4.2 磁光晶体的选择	(41)
2.5 激光晶体	(45)
2.5.1 激光晶体的应用与发展动态	(47)
2.5.2 激光晶体研究	(60)
2.6 非线性晶体	(71)
2.6.1 非线性光学晶体的应用	(74)
2.6.2 非线性光学晶体的研制及发展	(78)
2.7 光折变晶体	(87)
2.7.1 光折变材料的应用原理	(87)
2.7.2 光折变晶体的应用	(90)
2.7.3 光折变晶体研究	(92)

2.8	闪烁晶体	(96)
2.8.1	闪烁晶体的应用	(98)
2.8.2	重要的闪烁晶体	(99)
第三章	晶体生长	(107)
3.1	溶液法	(108)
3.1.1	水溶液法	(108)
3.1.2	水热法	(109)
3.1.3	助熔剂法	(110)
3.2	熔融法	(112)
3.2.1	提拉法	(113)
3.2.2	坩埚相对移动法	(114)
3.2.3	区熔法	(115)
3.2.4	导模法	(116)
3.2.5	基座法	(116)
3.2.6	冷坩埚法	(116)
3.2.7	焰熔法	(117)
3.3	气相法	(118)

第一章 晶体

史前时期晶体就以其美丽的外形、迷人的色彩引起人们的极大兴趣，把它作为装饰的珍品。直到目前为止，在五光十色、琳琅满目的珠宝市场上，晶体仍占有相当重要的位置。随着固体物理学的发展，晶体更发挥了其“多才多艺”的特殊功能。可以说，从日常生活到高、精、尖的科学技术，我们都离不开晶体。那么什么是晶体呢？打一个比方，要是把水泥、黄砂、砖头等按一定的空间结构作有秩序的堆积，那么就成为一个建筑物，房子就是黄砂、水泥、砖头在空间作有序排列的结果。与此相似，构成物质的原子、离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。晶体又分单晶和多晶，一块材料由一个晶体组成，为单晶材料。一块材料由许多小单晶组成，为多晶材料。所谓长程有序就是由一些相同的质点（基元）在空间有规则地作周期性的无限分布，即至少在微米量级的范围内是有序的排列。这些质点代表原子、离子、分子或者其集团的重心。它们所构成的空间图形称为空间点阵。由于晶体的这种结构，使它在与其他物质相互作用时，产生各种各样的特殊效应，可以制成各种电、磁、光、热与力等敏感功能器件。在熔化过程中，这些长程有序的解体对应一定的熔点，所以晶体有固定的熔点，而非晶态固体（如玻璃、石蜡、橡胶等），其内部没有长程有序的排列（只有短程有序），因而非晶态固体没有固定的熔点。发育良好的单晶体，外形最显著的特征是晶面有规则的配置，这也是其内部排列有序的反映。晶面本身的大小形状是受结晶生长时外界条件影响的，不是晶体品种的特征因素。如氯化钠晶体的外形可以是立方体或八面体，也可能是立方体和八面体的混合体。那末晶体

外形中有没有受内部结构决定，而不受外界条件影响的主要因素存在呢？晶面间的夹角就是晶体品种的特征因素，这就是晶面角守恒定律：属于同一品种的晶体，两个对应晶面或晶棱（即晶面的交线）间的夹角恒定不变。

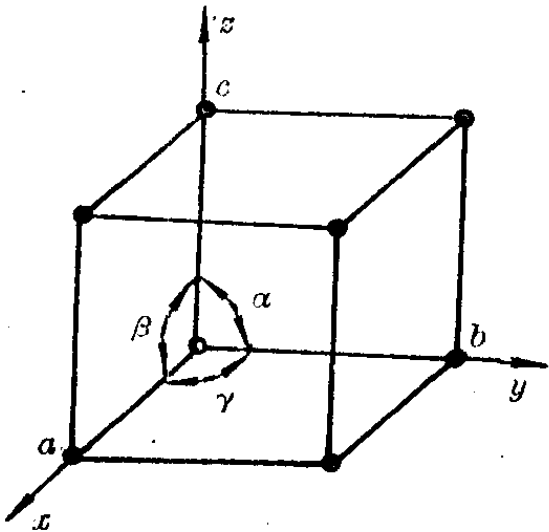
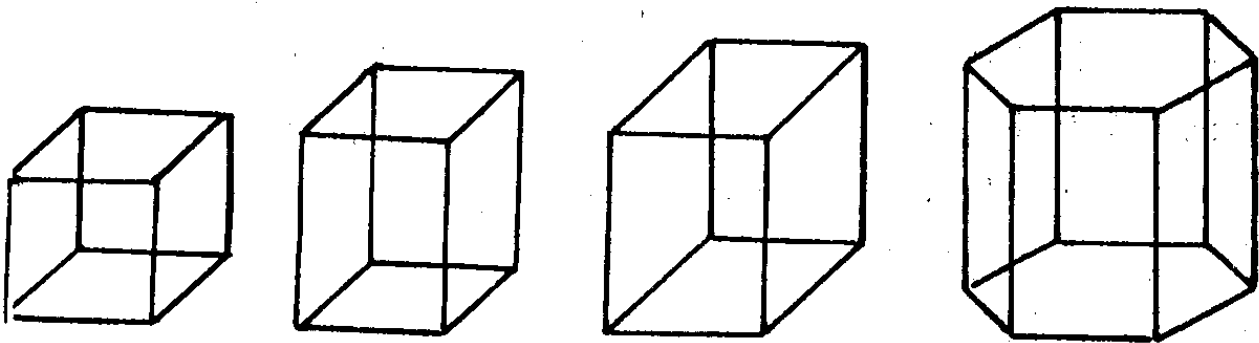


图 1.1 晶胞参数



1.立方晶系
(等轴晶系)

$$a=b=c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$$

2.四方晶系
(正方晶系)

$$a=b\neq c$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$$

3.正交晶系
(斜方晶系)

$$a\neq b\neq c$$

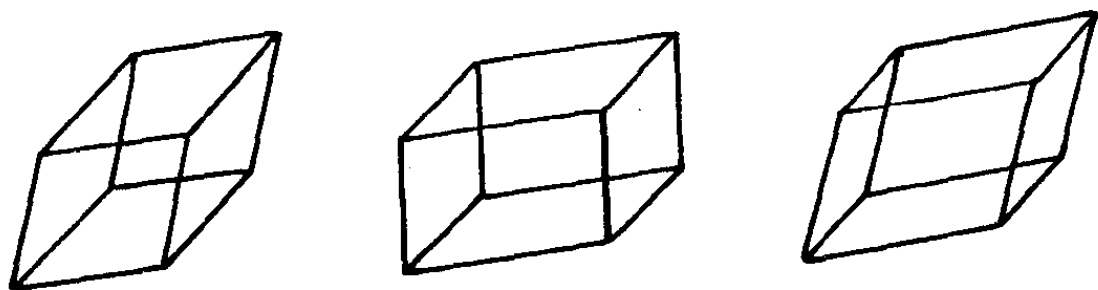
$$\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$$

4.六方晶系
(六角晶系)

$$a=b\neq c$$

$$\alpha=\beta=90^{\circ}$$

$$\gamma=120^{\circ}$$



5.三方晶系
(菱形晶系)

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$$

$$\neq 90^\circ$$

6.单斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta > 90^\circ$$

7.三斜晶系

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha \neq \beta \neq \gamma$$

图 1.2 七大晶系

如果把空间点阵中的各个点用直线连接起来，可以作出许多平行的直线族和平行的晶面族，成为网格，叫做晶格。取晶格中具有最小体积并与宏观晶体有同样对称性的平行六面体代表整个空间点阵的几何特征，这就是晶胞。晶胞中三条相交于一点的棱线称为晶轴，用 X 、 Y 、 Z 轴来表示（或用 a 、 b 、 c 轴来表示）；沿 X 、 Y 、 Z 轴方向上的单位晶胞矢量用 a 、 b 、 c 来表示；三轴间的夹角分别用 α 、 β 、 γ 来表示，那末 a 、 b 、 c 、 α 、 β 、 γ 就是表示晶胞特征的六个参数（图 1.1）。这些点在空间的分布可以有 14 种空间点阵，即 14 种布喇菲原胞，或者 32 种点群，这 32 种点群又可进一步分为 230 个空间群。最简单的可将晶体分为七大晶系，即立方（等轴）晶系、四方（正方）晶系、六方（六角）晶系、三方（菱形）晶系、斜方（正

交) 晶系, 单斜晶系和三斜晶系 (图 1.2)。

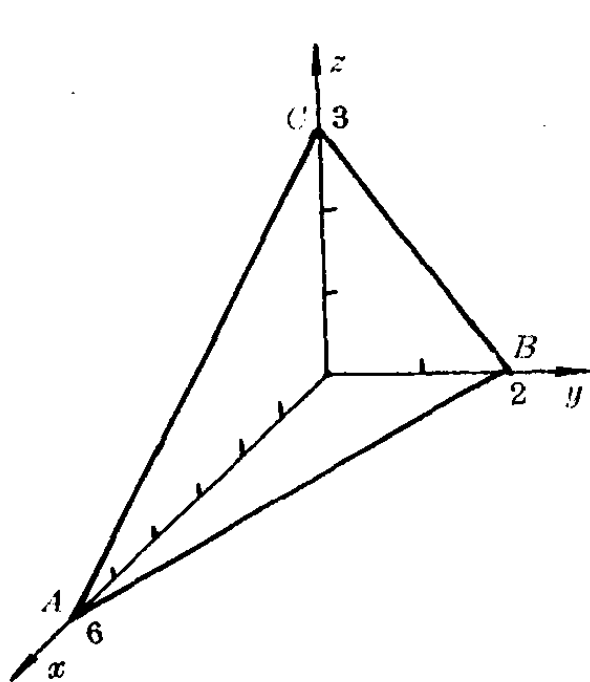


图 1.3 (1 3 2) 面

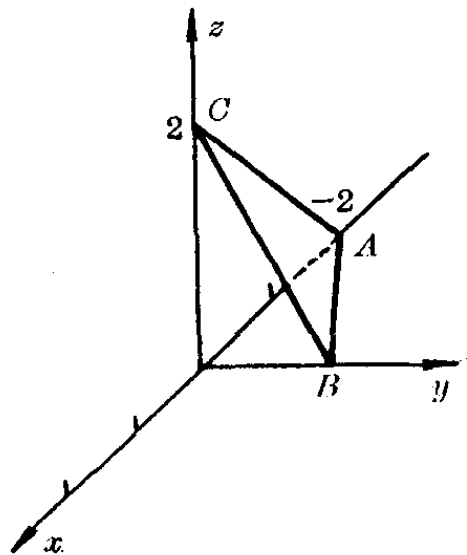


图 1.4 ($\bar{1}$ 2 1) 面

晶面的特点是由其取向来决定的, 晶面的取向称为晶向。不同晶向的晶体其物理性质不同, 这就是晶体的各向异性。例如, 沿不同晶向生长晶体, 其生长速度、光学质量和外形都是有差别的。因此, 确定晶向显然是很重要的。众所周知, 要描写一个平面的方位, 一种方法就是在一个坐标系中表示出这平面在坐标轴上的截距。对于描写晶面方位的情形, 也基本上是一样的。把晶面在晶轴上截距的倒数化为一组互质有理数, 就是表示晶面方向的指数, 叫做面指数或叫密勒指数, 通常是写在圆括号里表示。如图 1.3, 晶面 ABC 在 XYZ 轴上的截距是 6、2、3 (截距是用晶胞在 XYZ 轴向上的长度加以度量的), 其倒数是 $1/6$ 、 $1/2$ 、 $1/3$ 。为表示方便起见, 将它们乘以最

小公倍数 6，即得其互质有理数 1、3、2，所以此面为 $(1\ 3\ 2)$ 面，如果截距是负的，则将其负号写在数字的上面。如图 1.4， $A\ B\ C$ 面的截距为 $-2, 1, 2$ ，则标为 $(\bar{1}\ 2\ 1)$ 。如果晶面不与某晶轴相交，则其截距是 ∞ ，倒数是 0。

除六角晶系外，其他晶系可以用三个指数表示其晶面取向，而六角晶系则需要用四个指数表示其晶面取向。图 1.5 标出了六角晶系各晶面的面指数。

用大致类似的方法可以确定晶棱和晶体内某一方向的密勒指数，晶体方向的密勒指数写在尖括号内，如 $\langle 132 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 方向。具有相同密勒指数的晶面与晶向，在立方晶系中两者相互垂直。在其它晶系中，则可能斜交。

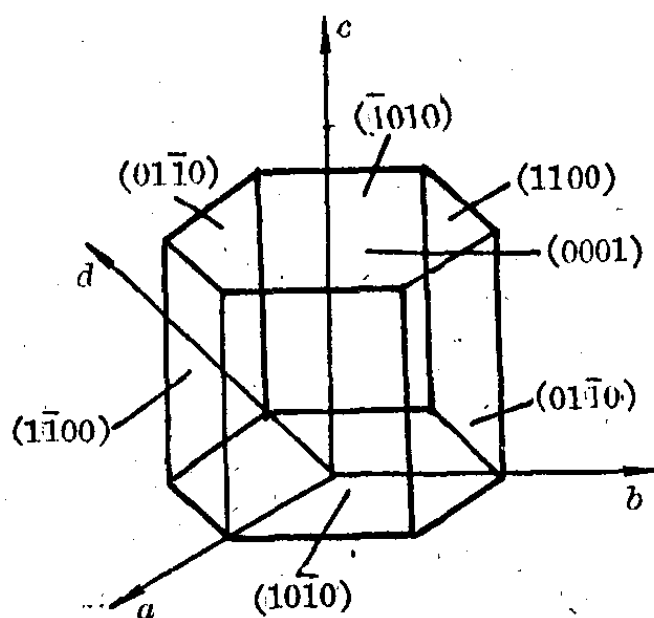


图 1.5 六角晶系外表面的面指数

第二章 光功能晶体

晶体材料与其他材料相比,其应用发展的历史要短得多。晶体材料应用初期,主要是利用天然矿物晶体,所应用材料的性质也属单一的物理性质,如硬度、光性等等。因为自然界以完整的单晶态形成的材料为数稀少,远远不能满足人们的需求,因此人们开始了以人工方法进行晶体材料的生长和合成。经过长期的生产实践以及科学实验,人们逐步了解了晶体形态、结构、组成和物理性质之间的关系,同时也为人工合成新材料积累了必要的知识,促进了人工生长晶体的研究。如今,凡自然界存在的天然矿物晶体,几乎都可以用人工方法合成,其质量大大超过天然晶体,并且还能人工合成出很多自然界不存在的新晶体。随着现代科学技术的发展,对晶体材料的要求也不断提高,促进了一些高性能晶体材料的研制。从而使晶体材料作为一种产业,在材料科学领域和国民经济及高技术领域中占有一定的位置,并且这种趋势还在不断发展。1902年用人工方法生长的红宝石和白宝石^[1],并在工业上作为材料使用,可以认为是人工晶体材料的先导。此后相继对多种晶体进行了人工生长研究。起初生产及应用较多的晶体仅有红宝石、白宝石、水晶、金刚石、硅、锗等为数不多的几种。近年来,从材料的应用和人工生长的角度出发对晶体学的研究颇为活跃。有些人工晶体已成了新技术上必不可少的重要材料,且又出现了数种形成生产能力的新晶体。如光学晶体水晶;激光晶体YAG、闪烁晶体BGO、非线性光学晶体KTP、BBO、LN和LT以及人造宝石等。目前虽然晶体新材料的研制已经取得了明显进展,但与当今技术发展的需要还有很大差距。晶体品种、质量、尺寸本身也有很多不如入意的地方,有些晶体目前

还处在实验室研究阶段，尚未在质和量的方面满足工业及高技术领域发展的要求，因此，亟待加以发展。

晶体的种类繁多，性能各异，本文只对与光现象相关联的无机晶体，称之为“光功能晶体”作简单介绍，叙述其种类、应用及人工合成方法。重要的光功能晶体有：光学晶体、电光晶体、声光晶体、磁光晶体、激光晶体、非线性晶体、光折变晶体和闪烁晶体。上述晶体牵涉到简单光学现象，光与电、声、磁等相互作用，与强光有关的非线性效应、光的受激发射以及光—光转换。

2.1. 光学晶体

光学晶体主要指那些用于光学回路中的晶体。主要用于光学仪器中的透过窗口、棱镜、透镜、滤光和偏光元件及相位补偿镜等，在光学回路中主要用在光的发射、处理和接收部分。另一类值得注意的光学晶体是近年来发展的纤维晶体和光波导用晶体，在光学回路中主要用在光的传输、变换和分支等。

应该指出，在上述所有的应用方面，主要还是由光学玻璃和玻璃光纤所占领。光学晶体只是在玻璃力不能及的边缘地区或特殊场合才能找到其用武之地。光学玻璃的光学均匀性好，易于大规模生产，价格便宜，这些是人工晶体所望尘莫及的。

光学晶体的应用，就透光波段来说，主要在紫外和红外波段，例如，紫外、红外窗口、传输 CO_2 激光的红外光纤等。由于一些晶体，如 Al_2O_3 晶体，其熔点高、导热好、机械强度高，因而被应用于高速飞行物的窗口或防弹窗口等特殊场合，如飞机、导弹和卫星等。有些晶体的折射率和色散比玻璃大得多，从而在一些特殊应用中，晶体光学元件比玻璃小，性能更优越，而折射率和色散大又正是人造宝石所要求的，人工晶体

在珠宝市场上比玻璃明显占有更重要的地位。

2.1.1.重要的光学晶体

光学晶体主要有金属卤化物晶体，特别是氟化物晶体，以及高温氧化物晶体。表 2.1 为重要光学晶体的透过范围和物理化学性质。

氟化物晶体有较宽的透射光谱，氟化物族的透光范围从远紫外直到中红外。 LiF 和 MgF_2 是优良的紫外透过材料。 LiF 透射波长 $0.11\sim 6.5\mu\text{m}$ ，反射损耗小，是优良的紫外窗口材料，同时又是 X 光荧光的分光材料。 MgF_2 是另一种优良的紫外透射材料， MgF_2 晶体机械强度高，几乎不溶于水，可谓氟化物族中之佼佼者。但晶体易解理，难于生长。

在红外波段，直到 $10\mu\text{m}$ 之内，可以说是碱土氟化物的天下，主要的晶体有 CaF_2 、 BaF_2 ，而在更长波段，则需要碱金属氟化物，如 NaF 等。实际上，在 $10\mu\text{m}$ 以上的中红外到远红外，氟化物及其他卤族化合物，如氯、溴、碘化合物，这类金属卤族化合物透过波长可达 $40\mu\text{m}$ 以上。其中 KCl 、 NaCl ，由于采用了先进的生长工艺（反应气氛法）^[2]，在中红外区的吸收系数可降至 10^{-4}cm^{-1} ，已成为 CO_2 激光的重要输出窗口材料。金属卤化物易于生长，但多数溶于水，特别是碱金属卤族化合物，很容易潮解，限制了其应用范围。

某些半导体材料如 Ge 、 GaAs 等，以及某些硫族化合物如 ZnS 、 ZnSe 等，也是中红外的优良透过材料，这类化合物机械强度高，不潮解，是高功率 CO_2 激光的优良输出窗口材料，缺点是表面反射大，透过率受到限制。

有些金属卤化物晶体，可塑性好，可透过中红外波段，是 CO_2 激光传能光纤的候选材料^[3]。已研制成功 KRS-5

($\text{TlBr}+\text{TlI}$ 混晶) 多晶和单晶光纤^[4], 用于传输 CO_2 激光, 制成激光手术刀和激光加工机样机^[5]。表 2.2 给出重要的红外晶体的性质。

在氧化物窗口材料中, 最重要的是 Al_2O_3 单晶。 Al_2O_3 熔点高 (2050°C), 机械强度高, 硬度仅次于金刚石, 导热性好, 物理化学性质稳定。在一些特定环境中, 如空间技术, 诸如导弹、卫星和超音速飞机等, 在高速飞行时, 要求窗口材料能经受大气摩擦, 尘埃的袭击。窗口材料必须能承受高、低温度的激烈变化, 而且要有很强的抗冲击能力。 Al_2O_3 晶体往往能满足上述要求。最近 Al_2O_3 单晶作为永不磨损型各式钟表表面, 有可能进入千家万户, 有很大的潜在市场。水晶是另一种重要的氧化物光学晶体, 它不但广泛应用于棱镜、透镜和补偿镜, 而且在计时、计频、通信、广播和导航设备中广泛应用, 另外, 压电水晶在传感器方面也有重要应用。还有一些氧化物晶体, 由于具有高折射率和色散, 所制成的光学元件比其他材料体积小、性能优越, 因而被应用于精密光学仪器和现代光电子产业中, 这类晶体有 TiO_2 、 SrTiO_3 等。

1902 年 Verneuil 用火焰法生长成功红宝石和白宝石晶体, 可看成是人工晶体的先导。除 Al_2O_3 晶体外, 氟化物也是最早人工合成的实用晶体。1936 年用下降法生长氟化钙获得成功。目前用下降法和泡生法均可以生长 $\phi 100\text{mm}$ 以上单晶, 可满足各种光学仪器和红外装置的要求。为了提高其他卤族晶体 (氯、溴、碘化合物) 的红外透过率, 在晶体生长中, 已普遍采用旨在去除含氧阴离子团杂质的反应气氛法 (RAP)。为了提高晶体的机械性能, 加大晶片尺寸, 发展了单晶热压、热锻工艺。热锻多晶具有与单晶相仿的透过率, 但机械强度有几倍的提高^[6], 扩大了氟化物和其他金属卤化物晶体的应用范

表 2.1 重要光学晶体及其性质

材 料	透光范围 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	比热 ($\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$)	解理面	晶体 结构	折射率 ($5\mu\text{m}$ 处)	knoop 硬度 (kg/mm^2)	热胀 系数 ($\times 10^{-4}$ $^{\circ}\text{C}$)	杨氏 模量 ($\times 10^4$ psi)**	溶解度 (g/100g H_2O)	体吸收系数 (cm^{-1})
LiF	0.11~6.5	843		(100)	NaCl 型						
NaF	0.13~12	980		(100)	NaCl 型						
NaCl	0.2~18	801	0.204 (0°C)	(100)	NaCl 型						
NaBr	0.21~30	755		(100)							
KCl	0.2~30	776	0.162 (0°C)	(100)	NaCl 型	1.46	8.0	36.0	4.3	34.3	8×10^{-4} (10.6 μm)
KBr	0.5~40	730	0.104 (0°C)	(100)	NaCl 型						
KI	0.5~55	723	0.75 (-3°C)	(100)	NaCl 型						
CsBr	0.25~80	636	0.063 (20°C)	无	CsCl 型	1.66	19.5	46.0	2.3	124.3	$< 10^{-3}$ (10.6 μm)
CsI	0.4~28	621	0.048 (20°C)	无	CsCl 型	1.72		50.0	0.77		$< 10^{-3}$ (10.6 μm)
AgCl	0.4~28	455	0.0848 (0°C)	无	NaCl 型	1.96	9.5	30.0	0.02	1.5×10^{-4}	5×10^{-3} (10.6 μm)

* $1 \text{ cal} \approx 4.19 \text{ J}$

** $1 \text{ psi} = 6894.76 \text{ Pa}$

续表2.1

材 料	透光范围 (μm)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	比热 ($\text{cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	解理面	晶体 结构	折射率 ($5\mu\text{m}$ 处)	knoop 硬度 (kg/mm^2)	热胀 系数 ($\times 10^{-6}$ $/^{\circ}\text{C}$)	杨氏 模量 ($\times 10^6$ psi)	溶解度 ($\text{g}/100\text{g}$ H_2O)	体吸收系数 (cm^{-1})
AgBr	0.45~40	434	0.070	无	NaCl 型	2.00	9.5	35.0	0.02	8.4×10^{-6}	5×10^{-1} (10.6 μm)
CaF ₂	0.13~9	1360	0.204 (0 $^{\circ}\text{C}$)	(111)	萤石型	1.40	163.0	18.4	11.0	0.17	1.7×10^{-4} (3.8 μm)
BaF ₂	0.15~11.5	1280		(111)	氧化 锡型	1.46	82.0	18.4	7.7	.	$< 10^{-3}$ (4 μm)
MgF ₂	0.12~8.5	1255		平行于 a 或 c 轴							
MgO	0.2~8.5	2800	0.209 (0 $^{\circ}\text{C}$)		CsCl 型						
TlCl	0.5~30	430	0.052 (0 $^{\circ}\text{C}$)	无	CsCl 型						
TlBr	0.5~40	460	0.045 (0 $^{\circ}\text{C}$)	无	CsCl 型	2.35	11.9	51.0	4.3	4.8×10^{-2}	1×10^{-3} (10.6 μm)
KRS-5	0.5~40	415		无	CsCl 型	2.38	38.0	61.0	2.3	5.0×10^{-2}	7×10^{-4} (10.6 μm)
KRS-6	0.25~30	424	0.0482 (20 $^{\circ}\text{C}$)	无	CsCl 型						
Al ₂ O ₃	0.14~6	2050	181.3	无	六方	1.61	2000	5.3	50.0		1×10^{-4} (4 μm)

表 2.2 红外透过晶体的性质

材料	透过范围 (μm)	吸收系数 $\beta(\text{cm}^{-1})$		折射率 n ($10.5\mu\text{m}$)	应力光学 系数 χ ($\times 10^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$)	热导 k ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)	线膨胀系数 α ($\times 10^{-6}$ / $^{\circ}\text{C}$)	抗张强度	杨氏模量 ($\times 10^6\text{psi}$)	硬度 (kg/mm^2)
		$10.6\mu\text{m}$	$5.25\mu\text{m}$							
Ge	1.8~23	1.2×10^{-2}	1.8×10^{-3}	4.02	317	0.59	5.7	9.31	10.3	700
CdTe	0.9~30	2.5×10^{-4} (1×10^{-7})	4.9×10^{-4}	2.69	117	0.06	5.9	3.1	2.3	49
GaAs	0.9~18	5×10^{-3}	9.4×10^{-3}	3.30	160	0.48	5.7	13.8	8.48	750
ZnSe	0.5~20	4×10^{-4} (2×10^{-4})	1.6×10^{-3}	2.43	67	0.18	8.0	5.52	6.0	150
NaCl	0.2~18	1.3×10^{-3} (1.3×10^{-3})		1.52	-0.6	0.065	44	0.39	4.0	15
KCl	0.2~24	7×10^{-5} (7×10^{-5})	1.5×10^{-5}	1.47	-5	0.065	36	0.44	3.0	7
KBr	0.2~30	1.5×10^{-5} (2×10^{-7})	2.1×10^{-4}	1.54	-3.6	0.048	42	0.33	2.7	6
KRS-5	0.5~40	5×10^{-4} (5×10^{-7})	2.0×10^{-4}	2.56		0.0055	58	2.6	1.6	40

* 括号内为理论值