

晶体学和晶体材料研究的进展

Progress in the Research of Crystal

王皖燕

(中国科学院物理研究所, 博士 北京 100080)

随着计算机技术和激光技术的发展, 人类已经走进了崭新的光电子时代; 而实现这一巨大变化的物质基础不是别的, 正是硅单晶和激光晶体。可以断言, 晶体材料的进一步发展, 必将谱写出人类科技文明的新篇章。

一、人类对晶体的认识过程 及有关晶体的概念

1. 人类对晶体的认识过程^[1]

什么是晶体? 从古至今, 人类一直在孜孜不倦地探索着这个问题。早在石器时代, 人们便发现了各种外形规则的石头, 并把它们做成工具, 从而揭开了探求晶体本质的序幕。之后, 经过长期观察, 人们发现晶体最显著的特点就是具有规则的外形。

1669年, 意大利科学家斯丹诺 (Nicolaus Steno) 发现了晶面角守恒定律, 指出在同一物质的晶体中, 相应晶面之间的夹角是恒定不变的。接着, 法国科学家阿羽依 (Rene Just Haüy) 于1784年提出了著名的晶胞学说, 使人类对晶体的认识迈出了一大步。根据这一学说, 晶胞是构成晶体的最小单位, 晶体是由大量晶胞堆积而成的。

1885年, 这一学说被该国科学家布喇菲 (A. Bravais) 发展成空间点阵学说, 认为组成晶体的原子、分子或离子是按一定的规则排列的, 这种排列形成一定形式的空间点阵结构。1912年, 德国科学家劳厄 (Max von Laue) 对晶体进行了X射线衍射实验, 首次证实了这一学说的正确性, 并因此获得了诺贝尔物理奖。

2. 晶体的概念

具有空间点阵结构的物体就是晶体, 空间点阵结构共有14种。例如, 食盐的主要成份氯化钠 (NaCl) 具有面心立方结构, 是一种常见的晶体。此外, 如封底中的图所示, 许多金属 (如钨、钼、钠、常温下的铁等) 都具有体心立方结构, 因而都属于晶体。

值得注意的是, 在晶体中, 晶莹透明的有很多, 但是, 并不是所有透明的固体都是晶体, 如玻璃就不是晶体。这是因为, 组成玻璃的质点只是在一个

原子附近的范围内作有规则的排列, 而在整个玻璃中并没有形成空间点阵结构。

3. 天然晶体与人工晶体

晶体分成天然晶体和人工晶体。千百年来, 自然界中形成了许多美丽的晶体, 如红宝石、蓝宝石、祖母绿等, 这些晶体叫做天然晶体。

然而, 由于天然晶体出产稀少、价格昂贵, 从19世纪末, 人们开始探索各种方法来生长晶体, 这种由人工方法生长出来的晶体叫人工晶体。到目前为止, 人们已发明了几十种晶体生长方法, 如提拉法、浮区法、焰熔法、坩埚下降法、助熔剂法、水热法、降温法、再结晶法等。利用这些方法, 人们不仅能生长出自然界中已有的晶体, 还能制造出自然界中没有的晶体。从红、橙、黄、绿、蓝、靛、紫到各种混合颜色, 这些人工晶体五彩纷呈, 有的甚至比天然晶体还美丽。封三和封底所示的晶体图大多是由中国科学院物理研究所生产出来的, 它们分别是: 红宝石 ($\text{Cr: Al}_2\text{O}_3$)、橄榄石 (Mg_2SiO_4)、金红石 (TiO_2)、掺铬钆石榴石 (Cr: GGG)、镓酸锂 (Li GaO_2)、铝酸镧 (LaAlO_3)、掺钕钒酸钇 (Nd: YVO_4)、掺镧铜氧化合物 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$)、氮化镓 (GaN) 等。

4. 晶体的共性^[2]

由于具有周期性的空间点阵结构, 晶体具有下列共同性质: 均一性, 即晶体不同部位的宏观性质相同; 各向异性, 即晶体在不同方向上具有不同的物理性质; 自限性, 即晶体能自发地形成规则的几何外形; 对称性, 即晶体在某些特定方向上的物理化学性质完全相同; 具有固定熔点; 内能最小。

5. 晶体学

除了对晶体的结构、生长和一般性质的研究, 人们还探索了有关晶体的其它问题, 从而形成了晶体学这门学科。其主要研究内容包括5个部分: 晶体生长、晶体的几何结构、晶体结构分析、晶体化学及晶体物理。其中, 晶体生长是研究人工培育晶体的方法和规律, 是晶体学研究的重要基础; 晶体的几何结构是研究晶体外形的几何理论及内部质点的排列规律, 属于晶体学研究的经典理论部分, 但是, 近年来5次等旋转对称性的发现, 对这一经典

理论提出了挑战；晶体结构分析是收集大量与晶体结构有关的衍射数据、探明具体晶体结构及 X 射线结构分析方法的；晶体化学主要研究化学成分与晶体结构及性质之间的关系；晶体物理则是研究晶体的物理性质，如光学性质、电学性质、磁学性质、力学性质、声学性质和热学性质等。

二、晶体的性能、应用及进展^[2]

一位物理学家说过：“晶体是晶体生长工作者送给物理学家的最好的礼物。”这是因为，当物质以晶体状态存在时，它将表现出其它物质状态所没有的优异的物理性能，因而是人类研究固态物质的结构和性能的重要基础。此外，由于能够实现电、磁、光、声和力的相互作用和转换，晶体还是电子器件、半导体器件、固体激光器件及各种光学仪器等工业的重要材料，被广泛地应用于通信、摄影、宇航、医学、地质学、气象学、建筑学、军事技术等领域。

按功能来分，晶体有 20 种之多，如半导体晶体、磁光晶体、激光晶体、电光晶体、声光晶体、非线性光学晶体、压电晶体、热释电晶体、铁电晶体、闪烁晶体、绝缘晶体、敏感晶体、光色晶体、超导体以及多功能晶体等。以下简单介绍其中重要的几种。

1. 半导体晶体

半导体晶体是半导体工业的主要基础材料，从应用的广泛性和重要性来看，它在晶体中占有头等重要地位。

半导体晶体是从 20 世纪 50 年代开始发展起来的。第一代半导体晶体是锗（Ge）单晶和硅单晶（Si）。由它们制成的各种二极管、三极管、场效应管、可控硅及大功率管等器件，在无线电子工业上有着极其广泛的用途。它们的发展使得集成电路从只包括十几个单元电路飞速发展到含有成千上万个元件的超大规模集成电路，从而极大地促进了电子产品的微小型化，大大提高了工作的可靠性，同时又降低了成本，进而促进了集成电路在空间研究、核武器、导弹、雷达、电子计算机、军事通信装备及民用等方面的广泛应用。

目前，除了向大直径、高纯度、高均匀度及无缺陷方向发展的硅单晶之外，人们又研究了第二代半导体晶体——Ⅲ—V 族化合物，如（GaAs）、磷化镓（GaP）等单晶。近来，为了满足对更高性能的需求，已发展到三元或多元化合物等半导体晶体。

在半导体晶体材料中，特别值得一提的是氮化镓（GaN）晶体。由于它具有很宽的禁带宽度（室温下为 3.4eV），因而是蓝绿光发光二极管（LED）、激光二极管（LD）及高功率集成电路的理想材料，近年来在全世界范围内掀起了研究热潮，成为炙手可热的研究焦点。目前，中国科学院物理研究所在该晶体的生长方面独辟蹊径，首次利用熔盐法生长出 3mm×4mm 的片状晶体（见封底图）。一旦该晶体的

质量得到进一步的提高，它将在发光器件、光通讯系统、CD 机、全色打印、高分辨率激光打印、大屏幕全色显示系统、超薄电视等方面得到广泛的应用。

2. 激光晶体

激光晶体是激光的工作物质，经泵浦之后能发出激光，所以叫做激光晶体。1960 年，美国科学家 Maiman 以红宝石晶体作为工作物质，成功地研制出世界上第一台激光器，取得了举世瞩目的重大科学成就。

目前，人们已研制出数百种激光晶体。其中，最常用的有红宝石（Cr:Al₂O₃）、钛宝石（Ti:Al₂O₃）、掺钕钕铝石榴石（Nd:Y₃Al₅O₁₂）、掺镱氟化钙（Dy:CaF₂）、掺钕钕酸钇（Nd:YVO₄）（见封底图）、四硼酸铝钕（NdAl₃(BO₃)₄）等晶体。

近年来，由于新的激光晶体的不断出现以及非线性倍频、差频、参量振荡等技术的发展，利用激光晶体得到的激光已涉及紫外、可见光到红外谱区，并被成功地应用于军事技术、宇宙探索、医学、化学等众多领域。例如，在各种材料的加工上，晶体产生的激光大显身手，特别是对于超硬材料的加工，它具有无可比拟的优越性。比如，同样是在金刚石上打一个孔，用传统方法需要两小时以上的时间，而用晶体产生的激光，连 0.1 秒的时间都不用。此外，用激光进行焊接，可以高密度地把很多电子元件组装在一起，并能够大大提高电路的工作可靠性，从而大幅度地减小电子设备的体积。激光晶体还可以制成激光测距仪和激光高度计，进行高精度的测量。令人兴奋的是，法国天文台利用具有红宝石晶体的装置，首次实现了对同一颗人造卫星的跟踪观察实验，精确地测定了这颗卫星到地面的距离。

在医学上，激光晶体更是得到了巧妙的应用。^[3]它发出的激光通过可以自由弯曲的光导管进行传送，在出口端装有透镜和外科医生用的手柄。经过透镜，激光被聚焦成直径仅有几埃的微小斑点，变成一把无形却又十分灵巧的手术刀，不但能够彻底杀菌，而且可以快速地切断组织，甚至可以切断一个细胞。对于极其精细的眼科手术，掺钕的激光晶体是最合适不过的了。这种晶体可以产生近 3μm 波长的激光，由于水对该激光的强烈吸收，导致它进入生物组织后，只有几微米短的穿透深度，因此，这种激光是十分安全的，不会使患者产生任何痛苦。由于用这种激光可以快速而精确地进行切割，手术时间极短，因而避免了眼球的不自觉运动对手术的干扰，保证了手术的顺利进行。

此外，激光电视、激光彩色立体电影、激光摄影、激光计算机等都将是激动人心的激光晶体的新用途。

3. 非线性光学晶体

光通过晶体进行传播时，会引起晶体的电极化。当光强不太大时，晶体的电极化强度与光频电

场之间呈线性关系,其非线性关系可以被忽略;但是,当光强很大时,如激光通过晶体进行传播时,电极化强度与光频电场之间的非线性关系变得十分显著而不能忽略,这种与光强有关的光学效应称为非线性光学效应,具有这种效应的晶体就称为非线性光学晶体。

非线性光学晶体与激光紧密相连,是实现激光的频率转换、调制、偏转和Q开关等技术的键材料。当前,直接利用激光晶体获得的激光波段有限,从紫外到红外谱区,尚有激光空白波段。而利用非线性光学晶体,可将激光晶体直接输出的激光转换成新波段的激光,从而开辟新的激光光源,拓展激光晶体的应用范围。

常用的非线性光学晶体有碘酸锂(α -LiIO₃) (见封底图)、铌酸钡钠(Ba₂NaNb₃O₁₅)、磷酸二氘钾(KD₂PO₄)、偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)、三硼酸锂(LiB₃O₃)等。其中,偏硼酸钡和三硼酸锂晶体是我国于20世纪80年代首先研制成功的,具有非线性光学系数大、激光损伤阈值高的突出优点,是优秀的激光频率转换晶体材料,在国际上引起了很大的反响。

另一种著名的晶体是磷酸钛氧钾晶体(KTiOPO₄),它是迄今为止综合性能最优异的非线性光学晶体,被公认为1.064 μ m和1.32 μ m激光倍频的首选材料,它可以把1.064 μ m的红外激光转换成0.53 μ m的绿色激光。由于绿光不仅能够用于医疗、激光测距,还能够进行水下摄影和水中通信等,因此,磷酸钛氧钾晶体得到了广泛的应用。

4. 压电晶体

当晶体受到外力作用时,晶体会发生极化,并形成表面电荷,这种现象称为正压电效应;反之,当晶体受到外加电场作用时,晶体会产生形变,这种现象称为逆压电效应。具有压电效应的晶体则称为压电晶体,它只存在于没有对称中心的晶类中。

最早发现的压电晶体是水晶(α -SiO₂)。它具有频率稳定的特性,是一种理想的压电材料,可用来制造谐振器、滤波器、换能器、光偏转器、声表面波器件及各种热敏、气敏、光敏和化学敏器件等。它还被广泛地应用于人们的日常生活中,如石英表、电子钟、彩色电视机、立体声收音机及录音机等。

近年来,人们又研制出许多新的压电晶体,如钙钛矿型结构的铌酸锂(LiNbO₃)、钽酸钾(KTaO₃)等,钨青铜型结构的铌酸钡钠(Ba₂NaNb₃O₁₅)、铌酸钾锂(K_{1-x}LiNbO₃)等以及层状结构的锗酸铋(Bi₁₂GeO₂₀)等。利用这些晶体的压电效应,可制成各种器件,广泛地用于军事上和民用工业,如血压计、呼吸心音测定器、压电键盘、延迟线、振荡器、放大器、压电泵、超声换能器、压电变压器等。

5. 闪烁晶体

这种晶体在X射线激发下会产生荧光,形成闪

烁现象。最早得到应用的闪烁晶体是掺铯碘化钠(Tl:NaI)晶体。该晶体的发光波长在可见光区,闪烁效率高,又易于生长大尺寸单晶,在核科学和核工业上得到广泛的应用。

20世纪80年代初,中科院上海硅酸盐研究所采用坩埚下降法成功地生长了大尺寸锗酸铋(Bi₄Ge₃O₁₂)单晶。由于这种晶体阻挡高能射线能力强、分辨率高,因而特别适合于高能粒子和高能射线的探测,在基本粒子、空间物理和高能物理等研究领域有广泛的应用,并已十分成功地用于欧洲核子研究中心L3正负电子对撞机的电磁量能器上。

此后,BaF₂晶体成为又一新型闪烁材料。除了在高能物理中应用之外,该晶体在低能物理方面已用于正电子湮没谱仪,使谱仪的分辨率和计数效率均得到很大的提高。此外,它还可用于检查隐藏的爆炸物、石油探测、放射性矿物探测、正电子发射层析照相(简称PET)等方面,具有良好的应用前景。

6. 声光晶体

当光波和声波同时射到晶体上时,声波和光波之间将会产生相互作用,从而可用于控制光束,如使光束发生偏转、使光强和频率发生变化等,这种晶体称为声光晶体,如钼酸铅(PbMoO₄)、二氧化碲(TeO₂)、硫代砷酸砷(Tl₃AsS₄)等。利用这些晶体,人们可制成各种声光器件,如声光偏转器、声光调Q开关、声表面波器件等,从而把这些晶体广泛地用于激光雷达、电视及大屏幕显示器的扫描、光子计算机的光存储器及激光通信等方面。

7. 光折变晶体^[4]

光折变晶体是众多晶体中最奇妙的一种晶体。当外界微弱的激光照到这种晶体上时,晶体中的载流子被激发,在晶体中迁移并重新被捕获,使得晶体内部产生空间电荷场,然后,通过电光效应,空间电荷场改变晶体中折射率的空间分布,形成折射率光栅,从而产生光折变效应。

光折变效应的特点是,在弱光作用下就可表现出明显的效应。例如,在自泵浦相位共轭实验中,一束毫瓦级的激光与光折变晶体作用就可以产生相位共轭波,使畸变得无法辨认的图像清晰如初。由于折射率光栅在空间上是非局域的,它在波矢方向相对于干涉条纹有一定的空间相移,因而能使光束之间实现能量转换。如两波耦合实验中,当一束弱信号光和一束强光在光折变晶体中相互作用时,弱信号光可以增强1000倍。

此外,凭借着光折变效应,光折变晶体还具有以下特殊的性能:可以在3cm³的体积中存储5000幅不同的图像,并可以迅速显示其中任意一幅;可以精密地探测出小得只有10⁻⁷米的距离改变;可以滤去静止不变的图像,专门跟踪刚发生的图像改

(下转第57页)

运、销范围,建设一批以动力煤的洗选、型煤、配煤、水煤浆、筛分、粉碎等加工技术的组合为核心,以商品煤的配送及售后服务为配套,以市场信息为运行指导,按燃煤用户的需求,提供质量优良的加工煤产品的综合加工配送的一体化工程。通过该工程的实施,形成适应市场经济运行的现代化煤炭产、供、销新格局,实现煤炭企业调整产业结构、提高经济效益和持续稳定发展的目标。

2. 全过程二氧化硫(SO₂)减排工程

全过程 SO₂ 减排工程是指在全国推广和应用各种治理或减少 SO₂ 排放的技术,实现 SO₂ 污染的有效治理。

全过程 SO₂ 减排工程的内容包括:逐步关闭含硫大于 3% 的煤矿;根据煤的技术特性,结合用户(电力、工业及民用)燃煤设备的规模及特点,通过技术与经济分析,制定优化方案,分别采用洗选脱硫、燃烧中固硫、烟气脱硫等洁净煤技术,以最小的投入达到减排、治理 SO₂ 污染的目的;研究制定合理可行的 SO₂ 排放指标及排污收费政策,形成采用洁净煤技术的激励机制。

3. 中小型燃煤工业锅炉技术改造更新工程

中小型燃煤工业锅炉技术改造更新工程是指在全国范围内,分区域、分层次进行技术改造和设备更新,通过 8~10 年的时间,使我国锅炉生产和应用达到世界先进水平。

该工程内容有:结合国家实施的动力煤优质化加工工程,工业锅炉优先采购、燃用硫分小于 0.7% 的优质煤,层燃锅炉燃用筛选块煤、固硫型煤;对容

量大于 35 吨/时的锅炉,推广应用先进的循环流化床锅炉;对于容量小于 20 吨/时的小型锅炉,有计划地逐步用先进煤粉炉等技术更新换代;培训提高锅炉运行管理和操作的能力;禁用和取缔生产效率低、污染严重的落后锅炉;尽快组织先进小型煤粉锅炉的技术引进和国产化开发,加速实现我国锅炉装备生产技术的提高和创新。

上述 3 项洁净煤技术工程的实施和完成,在全国均将有非常显著的经济效益和社会意义,关系着我国能源技术和能源产业的技术创新发展,对全面推动和提高我国能源技术水平、改善环境有着深远的影响;但各工程的发展均涉及几乎所有工业行业和社会的各个方面。为了克服目前在管理、技术、经济、政策法规等方面存在的障碍,切实推进此项工作,特提出如下实施建议。

1. 由有关政府部门牵头成立国家级洁净煤技术重点工程领导机构,负责统筹规划、政策制定、宏观协调工作。

2. 将以上 3 项工程作为国家级洁净煤技术的重点工程,尽快启动实施。

3. 实施中,要在国家级管理机构的指导下,依托中介机构进行规划或计划研究、政策研究、示范项目协调管理、国际合作等工作。

4. 整个工程的实施和管理中,要以市场机制为基础、以企业为主体、以经济效益和社会效益为动力,通过工程示范,积累经验,在“十五”期间取得实质性进展,为今后能源工业和能源技术的持续发展打下良好的基础。 (责任编辑 蔡德诚)

(上接第 28 页)

变;甚至还可以模拟人脑的联想思维能力。因此,这种晶体一经发现,便引起了人们的极大兴趣。

目前,有应用价值的光折变晶体有钛酸钡(BaTiO₃)、铌酸钾(KNbO₃)、铌酸锂(LiNbO₃)、铌酸锶钡(Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆)系列、硅酸铋(Bi₁₂SiO₂₀)等晶体。其中,掺铈钛酸钡(Ce:BaTiO₃)是由中国科学院物理研究所于 90 年代在国际上首次研制成功的。它的优异性能,使光折变晶体在理论研究和实用化方面取得突破性进展。当前,光折变晶体已发展成一种新颖的功能晶体,在光的图像和信息处理、相位共轭、全息存储、光通讯和光计算机神经网络等方面展示着良好的应用前景。

三、晶体研究的发展趋势

随着人们对晶体认识的不断深入,晶体研究的方向也逐步地发生着变化,其总的发展趋势是:从晶态转向非晶态;从体单晶转向薄膜晶体;从通常的晶格转向超晶格;从单一功能转向多功能;从体性质转向表面性质;从无机扩展到有机,等等。

此外,鉴于充分认识到晶体结构—性能关系的重要性,人们已经开始利用分子设计来探索各种新型晶体。而且,随着光子晶体和纳米晶体的出现和发展,人类对晶体的认识更是有了新的飞跃。可以相信,在不久的将来,晶体的品种将会更多、性能将会更优异、应用范围也将会越来越广。

总之,晶体不仅是美丽的,而且也是有用的。它蕴涵着丰富的内容,是人类宝贵的财富。但迄今为止,人们对它的认识犹如冰山之一角,还有许多未知领域等待着我们去探索。

参考文献

- [1]姚连增,俞文海著,晶体世界,科学出版社,1992
- [2]张克从,近代晶体学基础,科学出版社,1987
- [3]金华电机厂技术资料室译,激光和它的未来,国防工业出版社,1971
- [4]闵乃本主编,探索新晶体——光电功能材料的结构、性能、分子设计及制备过程的研究,湖南科学技术出版社,1998

(责任编辑 肖庆山)

晶体学和晶体材料

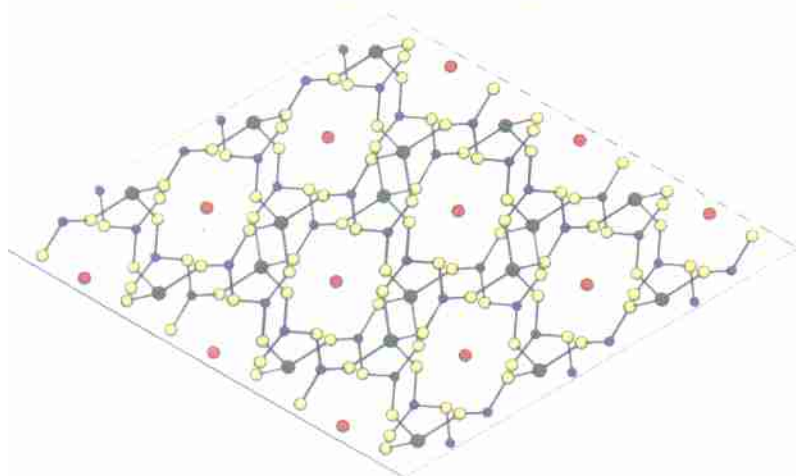
(见王皖燕文)



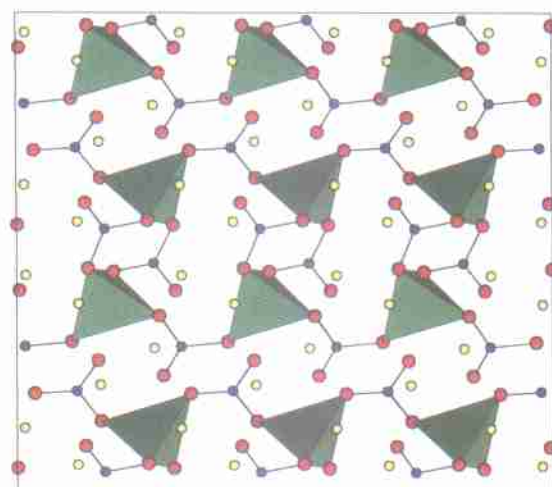
上排从左至右分别是红宝石($\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$)、橄榄石(Mg_2SiO_4)、金红石(TiO_2)、掺铬钆镱石榴石(Cr:GGG)、镱酸锂(LiGaO_2)等人工晶体



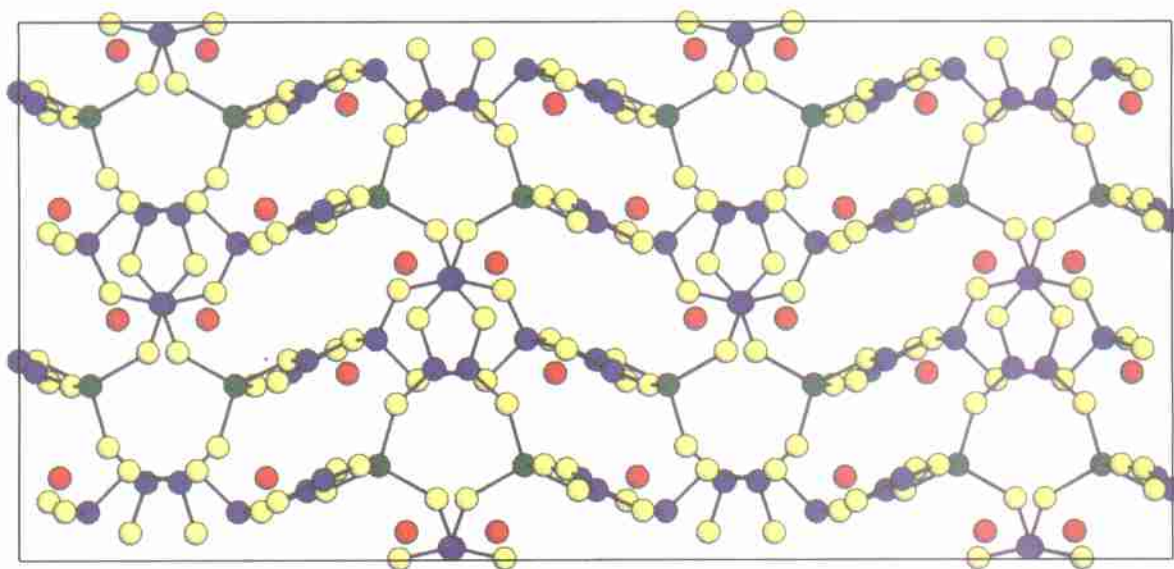
铝酸镧(LaAlO_3)晶体



硼酸锂铝 LiAlB_2O_5 晶体结构



硼酸锂铝 $\text{Li}_3\text{AlB}_2\text{O}_6$ 晶体结构



硼酸锂铝 $\text{Li}_2\text{AlB}_5\text{O}_{10}$ 晶体结构

天然晶体



钙铝榴石，立方晶系。产于Alpe Sanlera, Val d'Ala, Piémont.



白云石，立方晶系。产于Joplin, Missouri, États-Unis.



赤铜矿，立方晶系。产于Cornouailles, Angleterre.

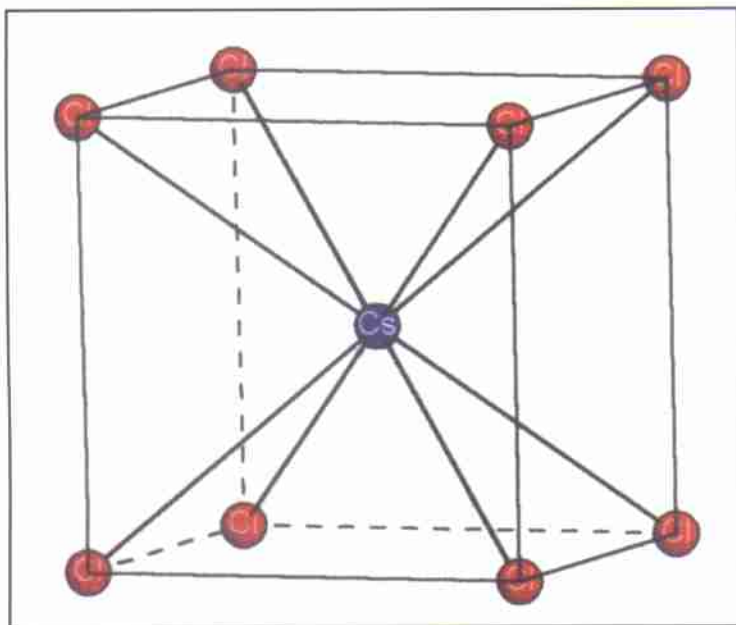


磷氯铅矿，六方晶系。产于Pribam, Bohême.

(本期全部彩图均由王皖燕提供)

晶体学和晶体材料

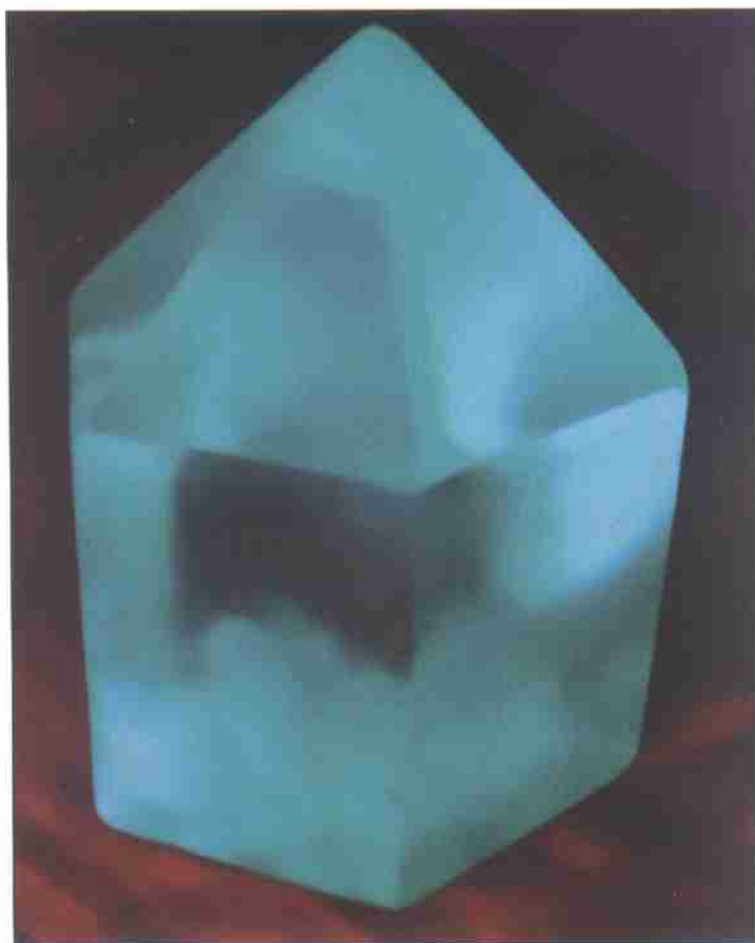
(见王皖燕文)



体心立方结构



掺钕钒酸钇 (Nd:YVO_4) 晶体



碘酸锂 ($\alpha\text{-LiIO}_3$) 晶体



氮化镓 (GaN) 晶体



超导晶体 ($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$)

邮发代号 2-872