

# 高技术领域的一颗明珠——人工晶体

陈万春

人们都赞赏宝石、水晶和金刚石等天然晶体晶莹透明、百态多态、五光十色。但你若走进一个普通的人工晶体展室，将会发现人工晶体更加色彩斑斓。就拿装饰宝石来说，目前我国不但有用氧化铝为基质合成原料的人造白宝石、蓝宝石、红宝石、金红宝石……，还有以氧化锆为基质的星光宝石，以氧化铍为基质的猫眼宝石。近年来还出现以钷镱石榴石为基质的翠绿宝石。

人类与晶体打交道是从史前时期开始的。我们的祖先蓝田猿人及北京猿人在五十万年前所用的工具就是石英。人造晶体也早就出现，最明显的例子就是食盐。一千年前我国宋代陈大昌所著《演繁露》一书中记载说：“盐已成卤水，暴烈日中，即成方印，洁白可爱，初小渐大，或数十印累累相连”。可见我国是有着从事人工晶体生长悠久历史的国家。

当前，以信息科学、生命科学和材料科学为基础的高技术产业正在迅速发展。在我国“863计划”中人工晶体被定为重要研究发展项目，并成立了国家人工晶体联合研究与发展中心，由此可以看出人工晶体在现代高技术中的重要地位。

人工生长晶体的方法多种多样，分类方法也五花八门。根据晶体材料的合成体系，可划分溶液晶体生长、熔体生长、气相生长和固相生长；根据晶体的尺寸，

梯度，它是提供传播模型的基本依据。不同类型的声速梯度(如等温层、负梯度、负跃进、表面声道、声发声道等)会对声纳的作用距离产生非常大的影响。同一个声纳在夏天(负梯度)的作用距离也许只有冬天(等温层)的一半甚至更少。

**声纳的应用** 声纳的研制首先起源于军事的应用，直到今天最大用户仍是海洋。声纳是发现海洋秘密、利用海洋资源的重要工具。回声测深仪是一种安装在船底的主动声纳，是快速测速的能手。旁视声纳系统可进行海洋、内陆湖泊、河流和运河的勘测工作，在地质研究、矿产资源探查、沉物探测、水下考古、海底电缆和管线定位等方面起了非常重要的作用。声纳在经济建设方面的最大应用是在近海寻找石油。我国近年来采用拖曳式线到阵声纳在渤海、北海、南海、东海找到了丰富的油气构造。

可划分为块状晶体生长，薄膜晶体生长和低维晶体生长等；按照晶体制备的条件，可划分为在高温、高压、超声、强磁场、超净和微重力等条件下的晶体生长；按照晶体的物性和应用范围，可划分为半导体晶体，功能晶体(具有电光、声光、压电、热电……等交叉效应)，超导单晶和装饰晶体的生长。

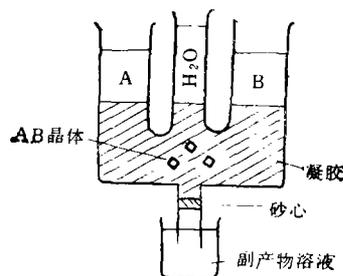


图1 U型双管凝胶生长实验装置

人工晶体多半由熔体达到一定的过冷或溶液达到一定的过饱和而得。以下介绍几种最基本的晶体生长方法。

## 1. 从溶液中生长晶体

从溶液中生长晶体的结晶驱动力由方程表示：

$$\Delta G = -kT \ln \alpha$$

式中  $G$  为吉普斯自由能、 $k$  为玻耳兹曼常数， $T$  为生长

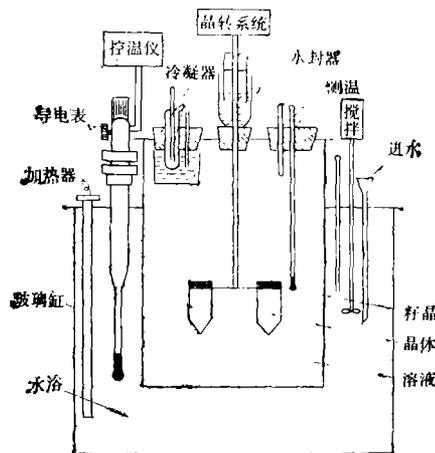


图2 用蒸发法生长  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的实验装置

温度,  $\alpha$  为过饱和度比,  $\alpha = c/c_0$ ,  $c$  和  $c_0$  分别为溶液的实际浓度和平衡浓度, 对于不同的结晶体系, 其热力学固-液平衡曲线不同, 亚稳区也多种多样。技术上要解决的问题是如何获得合适的过饱和度, 使生长过程保持稳定。

### (1) 凝胶法

凝胶法是以凝胶作为扩散介质, 使正负离子在凝胶中进行化学反应, 形成晶核, 并不断生长。

图 1 是 U 型双管扩散凝胶生长实验装置。A、B 二管分别注入含正负离子的过饱和溶液, 正、负离子通过凝胶扩散, 在扩散区成核和生长。凝胶法的特点是设备简单, 在室温或较低温度下可获得晶体, 但晶体尺寸受限制。

### (2) 蒸发法

溶液蒸发法的基本原理是生长过程中不断蒸发溶剂, 以补充溶液浓度的降低, 保持体系热力学驱动力的恒定。图 2 是用蒸发法生长  $\alpha$ -磷酸锂晶体的实验装置。用两个特殊玻璃容器构成双壁玻璃结晶器控温和结晶系统。外结晶器盛水, 用电阻加热, 使系统控制在恒定生长温度。内结晶器盛  $\alpha$ -磷酸锂过饱和溶液, 溶液上空安置一冷凝系统; 水蒸汽凝结于积水杯中, 连续抽取积水, 使溶液不断浓缩。只要适当控制抽水速率, 即可得到平界面稳态生长。为使温度场和浓度场分布均匀, 内外结晶器内均设搅拌系统。

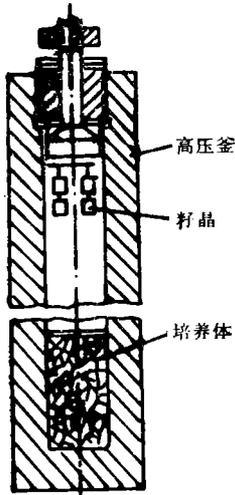


图 3 水热法生长晶体设备示意图

### (3) 水热法

水热法是在高温高压的过饱和水溶液中进行结晶的方法。晶体生长在特制的高压釜内进行。图 3 是水热法生长晶体装置示意图。培养晶体的原料放在高压釜较热的底部, 籽晶悬挂在温度较冷的上部。高压釜内填装溶剂介质, 由于容器内上、下部溶液之间的温度差而产生的对流, 将高温区的饱和溶液带至籽晶区形成过饱和而结晶。水热法广泛应用于人工水晶的生长。

### (4) 助熔剂法

助熔剂法, 又称熔盐法, 因其生长温度较高, 所以又称为高温溶液生长法。它是将晶体的原成分, 在高温下溶解于低熔点助熔剂内, 形成均匀的饱和溶液, 然后通过缓慢降温或其它办法, 形成过饱和溶液, 使晶体析出。

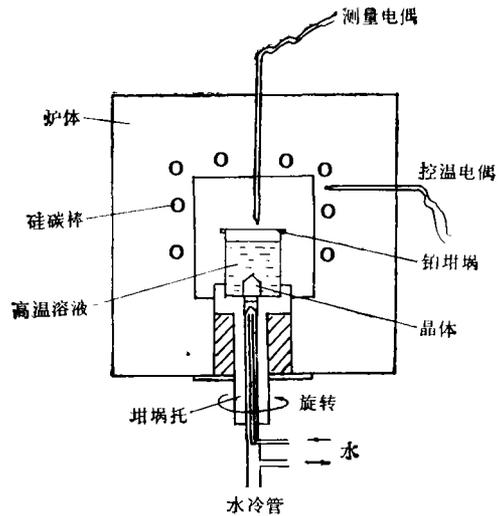


图 4 助熔剂法晶体生长设备示意图

## 2. 从熔体中生长晶体

从熔体中生长晶体的结晶驱动力由

$$\Delta G = - \left( \frac{L}{T_c} \right) \Delta T$$

表示。

式中  $L$  为结晶潜热,  $T_c$  是固-液平衡温度,

$$\Delta T = T_c - T$$

是过冷度,  $T$  是实际结晶温度。  $\Delta T$  是结晶过程中最重要的生长参数, 结晶系统的过冷度, 决定晶体生长速率。熔体生长的方法很多, 根据熔区的特点来分类, 可以分为正常凝固法和区域熔化法两大类。前者的特点是在晶体生长时, 除籽晶外, 全部材料均处于熔态。在生长过程中, 材料体系由晶体和熔体两部分组成。后者的特点是固体材料只有某一区域处于熔态, 材料体系由晶体、熔体和多晶三部分组成。体系中

存在着两个固-液界面, 一个界面上发生结晶过程, 而另一个界面上发生多晶原料的熔化过程。

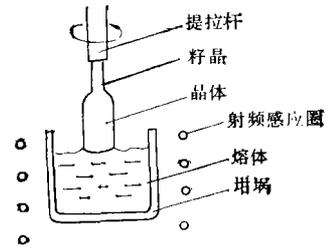


图 5 提拉法晶体生长示意图

### (1) 提拉法

提拉法又称恰克拉拉斯克方法, 有些书上翻译成引上法。提拉法的设备如图 5 所示。原料装入坩埚中, 并被加热到熔点以上。坩埚上方设置具有旋转和升降功能的提拉杆, 籽晶固定在籽晶杆下端。降低提拉杆, 使籽晶插入熔体之中, 然后缓慢向上提拉和旋转籽晶杆, 同时缓慢降低加热功率, 由于固液界面附近的熔

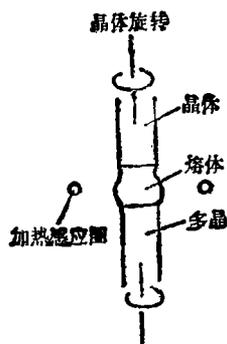


图6 浮区法晶体生长示意图

体维持一定的过冷度，熔体沿籽晶结晶，籽晶就逐渐生长。钇铝石榴石、钷钽石榴石和铈酸锂等晶体都是用这种方法生长。

### (2) 浮区法

浮区法晶体生长装置如图6所示。在生长的晶体和多晶原料棒之间有一段熔融区，该熔区由表面张力所支持。熔区自上而下移动，以完成结晶过程。该方法的主要优点是不需要坩埚，从而

可避免坩埚污染。半导体晶体以及熔点极高的材料，常用此方法生长。近年来随着空间技术的发展，该方法在微重力晶体生长学科领域，具有潜在效益。

### 3. 从汽相中生长晶体

从汽相中生长晶体的结晶驱动力由

$$\Delta G = kT \ln \frac{p}{p_0}$$

表示。

表1 介电—弹—磁晶体的应用实例

技术装置	利用现象	人工晶体
光发生	固体激光器	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Y}_2\text{Al}_2\text{O}_{11}:\text{Nd}^{3+}$ , $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}:\text{Nd}$
	色心激光器	$\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ , $\text{KCl}:\text{Li}$ , $\text{RbCl}:\text{Li}$
	喇曼激光器	$\text{ZnSb}$ , $\text{ZnAs}$ , $\text{CdS}$
光频变换	非线性光学效应	$\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ , $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , $\alpha\text{-LiIO}_3$ , $\text{KDP}$
	反斯托克斯效应	$\text{NaYF}_4:\text{Yb/Er}$
光调制, 光偏转	电光效应	$\text{KD}_2\text{PO}_4$ , $\text{LiTaO}_3$ , $\text{CsD}_2\text{AsO}_4$
	声光效应	$\alpha\text{-LiIO}_3$ , $\text{LiNbO}_3$ , $\text{PbMoO}_4$
	应力光学效应	$\text{CaF}_2$
	电磁光效应	$(\text{NH}_4\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$
	热光效应	$\text{TiO}_2$ , $\text{LiNbO}_3$
光记录	光色效应	$\text{KBr}$ , $\text{CaTiO}_3:\text{F}$ , $\text{CaF}_2:\text{La/Fu}$
	光双色效应	$\text{NaF}:\text{Ag}$ , $\text{Li}$ ; $\text{KCl}:\text{Na}$ , $\text{Li}$
	光折射率效应	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{KNbO}_3:\text{Fe}$
光回路	棱镜, 透镜	$\text{LiF}$ , $\text{CaF}_2$ , $\text{BaF}_2$
	滤光器	$\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaF}$
	单晶光纤	$\text{AgBr}$ , $\text{CsI}$ , $\text{KCl}$
	光波导	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$
	光偏振	$\text{CaCO}_3$ , $\text{NaCO}_3$
	相位补偿	$\text{SiO}_2$
光运算 光检测 光开关	光学双稳态	$\text{LiTaO}_3$ , $\text{LiNbO}_3$
	热电效应	$\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , $\text{LiTaO}_3$
	电光效应	$\text{BiSi}_3\text{O}_{10}$ , $\text{Sr}_{0.73}\text{Ba}_{0.27}(\text{NbO}_3)_2$

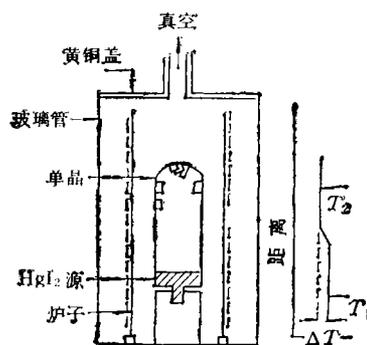


图7 用净态升华法从汽相中生长晶体略图

式中  $p_0$  和  $p$  分别是汽—固平衡蒸汽压和实际蒸汽压。图7是用净态升华法从汽相中生长  $\alpha\text{-HgI}_2$  单晶体的略图。固相  $\text{HgI}_2$  原材料置于结晶安瓿底部(高温区), 升华气体

运输到安瓿顶部(低温区), 在安瓿上壁成核并生长, 最后凝结成块状单晶。

近年来薄膜单晶的研究发展很快。分子束外延晶体生长。化学汽相沉积(CVD)和金属有机化学汽相沉淀(MOCVD)是重要的晶体生长技术。

人工晶体作为高技术领域的一颗明珠, 在当代科学技术从微电子学扩展至光电子学的进程, 起了关键作用。下表是介电—弹—磁晶体在光电子学技术中的应用实例。

从表中可清楚地看出: 现代光电子技术的每一个部件都离不开人工晶体。它不仅自身晶莹透明, 光洁无瑕, 是博人喜爱的珍珠, 而且在高技术应用领域也是一颗闪光的明珠。

## 华东师大物理系人手一册 《现代物理知识》

编者按: 继中国科学院数学学部集体订阅本刊后, 华东师范大学物理系决定从今年起为全系老师、研究生全年订阅《现代物理知识》, 我们认为这种做法很好, 值得推广。希望更多的单位能这样做。

在科学技术飞速发展的今天, 为了让全系教师、研究生及时了解现代物理学的新发展、新成果、新技术、新动态, 开阔视野, 交流信息, 丰富知识, 华东师大物理系领导决定, 明年起全年订阅《现代物理知识》, 向全系教师、工程师、研究生赠阅。消息传开, 全系上下纷纷赞扬系领导这一明智决策, 认为这一投资实属必要, 也十分及时。《现代物理知识》选材精致, 知识新颖, 内容丰富, 信息量大, 早已成为我系不少师生喜爱的读物。现在人手一册, 成为我们十分方便的重要参考读物, 必将有利于促进我系的教学科研工作。

(本刊通讯员黄影芳)