



元件与技术

晶体生长及其材料制备

在许多领域里，晶体生长长期被认为是一种辅助技术。1966年召开了第一次晶体生长的国际会议，并出版了这门学科的杂志，这标志着它作为材料科学的一个分支、一门独立专业的时代的到来。在这个过程中，最重要的因素是对高度完整单晶需要的增加。这些要求又转而依靠固体物理学的进一步研究和由已经获得的结果而产生的商品器件。本文叙述用于生长单晶（特别是光学领域使用的）的原料制备工作的一些方面。

也许是在1902年叙述过光学晶体生长的最先利用——维涅耳法，它合成红宝石和蓝宝石晶体，这也是为提供光谱学元件的光学材料而最先用于生产大单晶商品而研制的方法。这些光学元件，以往通常是从天然晶体中挑选的，但是天然晶体在尺寸上受到限制，并且往往有太多的缺陷，这样，由于光学仪器生产增加，对能控制质量和尺寸的合成光学晶体的需要便变得可观了。

十九世纪二十年代，苏布尼可夫 (Schubnikov) 等人的工作，使得从熔态中生长大的碱卤化合物晶体成为可能。不仅象岩盐这样的天然晶体被人工生长的氯化钠所代替。而且象溴化钾、溴化钠、溴化铷、氯化银、溴化银和掺有铯的卤盐等新型光学材料在以后的20年内也可以利用了。

使用的原料是采用实验室和化学制造厂可能得到的最纯的材料，必要时，还专为晶体生长而制造一些较高级的原料。但是，一般说来，对于碱卤晶体的生长，采用传统的水溶液重结晶纯化技术就行了。因此，第二次世界大战爆发时，人工合成的非激活光学晶体的生产已有了很好的基础。

一般说来，战争加速了发展的步伐。发展了从熔态中生长大氟化钙晶体（好的原料仍然是选择的天然晶体）和从溶态中生长大磷酸二氢铵晶体的方法。后者不是作为光学材料使用，而是根据它的电学性质——加机械应力而产生电压的特性——作为电-机械换能器。

氟化钙提供了关于生长晶体的困难和了解有关基本过程重要性的一个典型例子。从溶液中沉淀而合成的人造氟化钙，其主要缺点是吸收水并和所含的水结合。在加热时（为了使化合物处于熔态，必须这样做），这些水和氟化钙作用，形成氧化钙，并放出氟化氢。在以这些原料生长的光学晶体中，氧化钙引起了小缺陷，这些缺陷使光散射。但是，如果沉淀的氟化钙首先在水氟化氢蒸汽中烤过，水的反应能被抑制，生成的晶体在各方面都比天然晶体优良。但是，首先需要适合生长光学晶体的氟化钙，然后才需

要一种提供适合材料的技术。

相反, 压电磷酸二氢铵则不需要向化学原料供应者提出什么新的要求, 因为这种晶体是在水溶液中生长的。因此, 只要将象重结晶那样已有的纯化程序简单地扩展就能给出满意的原料。为了相同的应用, 即作为电-机械转换材料, 还发展了磷酸二氢钾 (KDP) 和单水硫酸锂单晶材料。

对于不是这样简单的碱卤盐类还存在其他的要求。50年代发展的碘化钠用于辐射测量闪烁晶体以及基于单晶的最早的激活光学元件就是一例。虽然在生长期间, 用碘化铯掺入原料, 但原料必须去除杂质或其量至少要少于百万分之几。这些外来杂质可分成三类: 在抛光晶体中产生物理缺陷的; 引起器件的光淬灭或减小光输出的; 如钾, 由于其天然的放射性而造成高背景读数。

现在所有这些困难都已经解决, 碘化铯晶体的世界产量以吨数计。

在五十年代, 由于光谱学技术迅速进展, 非激活单晶光学材料的范围增加了。碘化铯、溴化铯、氟化钡、氟化铅、氟化镁、氟化镉之类的材料已可以获得。在这个领域中使用的晶体材料现在有时仍然没有改变, 主要发展是在激活光学元件部分。

在继续考虑这些问题以前, 我们先来看一种具有漫长的单晶生长发展历史的材料是有益的。1951年, 德·森纳拉蒙 (De Senarmont) 指出: 可从热水溶液中将水晶沉淀到一块天然水晶晶体的“种子”板上。主要是因为对于水晶的自然生长条件感到兴趣, 因此不断对水晶晶体的生长进行研究; 但是在无线电传输中作为频率控制的振动石英晶体器件的采用, 也引起了商业上的兴趣。天然晶体的供应非常丰富, 但质量有差异, 需要熟练的选择和切割。因此人们对于天然晶体

的长期可利用性和成本产生了疑问。

一些公司独立地建立起采用水热法生长水晶的工艺。水热法是温度和压力处于临界点上时 (也就是液态和气态能作为两个独立相存在的温度), 从碱水溶液中生长。对于这个过程, 原料适当但质量要求不严的天然水晶晶体的费用是不高的, 所以对合成原料没有什么要求。加入与杂质反应的溶质化合物, 则生长的晶体其质量和纯度都得到改进。加入通常不存在的离子 (象锂), 就会改进晶体的机械或电——机械性能。石英晶体振荡器的使用不断增加, 因而合成水晶逐渐代替天然水晶。

1947年贝耳实验室发明晶体管, 标志着晶体生长新时代的开始。晶体管是依赖于一类介于导体和绝缘体之间的高纯度单晶材料即半导体的电子性质。主要的商业努力是发展新的半导体材料和探索其在器件中的使用。当政府对基础研究的支持迅速增加时, 半导体革命间接地帮助把注意力集中到固体物理学上。在许多情况下, 有趣的现象是对单晶作很好的研究, 使在五十年代制备出许多种单晶材料。例如: 1947年, 采用维涅耳法 (用火焰熔化粉末到晶体的熔融面上生长) 仅生长二种单晶, 但到 1963 年, 已采用这种技术生长出一百种以上的不同单晶材料。

对光学单晶生长的最近的推动是激光作用和微波激射作用的发现。现在, 位于光学波长处的频率和相干性的精密控制已属可能, 在通讯技术上的巨大可能性已很明显。要实现这种可能性, 必须要发展适当的调制、放大、变频等器件。在大多数情况下, 这些器件依赖于优良光学单晶。

生长高光学质量的合成晶体是一项要求非常干净和高纯度化学原料的任务。多年来, 不列颠药材有限公司实验室化学部已将这些

高纯度晶体生长原料供给光学工业。随着激光器的出现,要求对少量的新材料做出鉴定。这些要求不能以商品满足。为了利用公司以前的经验,英帝皇家雷达公司与该公司签订一项研究发展合同,在马耳汶和其他研究中心合伙制备晶体生长所需要的原料。此外,合同还为红外窗的制造提供材料。

对激光晶体的要求比非激活晶体要严格得多。小浓度的散射中心和折射率的小变化可能阻止激光作用,而这些缺陷在非激活晶体中则是允许的。辐射吸收也变得更加重要,因为当激光作用时,光在晶体中多次来回通过,就使得原来单程通过晶体可以忽略的光损耗变得可观了。过渡金属杂质(以电子结构的某些复体来表征的金属)必须保持在最少限度之内,否则它们将产生光跃迁,而影响激光光谱的纯度。

人们容易说,晶体生长的原料仅要求高纯度,然而定义什么叫“高纯度”,而哪些杂质又是有关的,却比较困难。较好的手段是考虑在光学晶体中能由原料引起的一般类型缺陷。在这里,变更的因素是所用的晶体生长方法,因为以相同的原料采用不同方法生长的晶体,其质量也大不相同。

在光学晶体中,两类最普通的缺陷是散射中心和吸收带。前者是不均匀性,它或许是固体,气体或许有时是液体,这些东西或者来自原料中不熔的特殊物质,或是当熔体凝固时,跑出来的杂质。由于晶体折射率(或沿着生长面,或有亚结构)之变化,散射也有可能发生,但通常是由于生长条件的变化。

吸收带是由辐射与特殊杂质相互作用而引起的。这里,纯度是以所需的透射质量来定义的。产生吸收的波长是杂质的特性,在光谱学中也作为识别和定量测量的方法,这

样就简化了减少杂质到允许水平的任务。

对晶体生长的原料,两个极端的要求或许是为斯塔克巴格(Stockbarger)和恰克拉斯基(Czochralski)技术制备原料。前者是由熔体缓慢地凝固,后者是从熔体中起拉晶体。

斯塔克巴格技术通常使用非常低的生长速率,因此不溶解的杂质可充分地排除。散射中心常常是比重比熔体小,或者小到足以保持悬浮,因此可再从长出的晶体中有效地排除。将生长的晶体切去上部(包含轻杂质),重新生长下部,就能够将质量大大改进。然而,此种改进总必须考虑到经济上的限制,因为所需要的时间和设备,比起采用较纯原料就能生产出合乎要求的晶体的费用要高。

晶体生长的恰克拉斯基技术提出更加严格的要求。生长速率较高,因此杂质的排除不太有效,发生固有过冷(非结晶物质之凝固)的可能性较大。浮到熔体表面的散射中心也更可能包含在晶体中。但是此种技术比较灵活,允许直接观察,并在生长期间控制生长条件。这些因素使得它特别适合新的和实验性的材料生长。

因此人们能看到,激光晶体向原料供应者提出了许多大得多的纯化问题。另外,激光晶体是耐熔、不溶材料,因此更进一步增加这些问题。

对于材料的纯化,通常存在着广阔的选择余地。两个极端的程序将是:或以预先纯化的元素去制备所需的化合物,而不需下一步的纯化;或者从市场上买作其他用途的现成结晶料,然后提纯到所要求的标准。一般说来,提纯的最后阶段的条件应与在其后的晶体生长过程中使用的条件相同。因此,对于从熔态中生长的晶体,区域提纯为其最后

阶段。而对于气相生长,则应使用某些蒸汽传输方法。

已成功地发展出许多激光基质晶体(象包含发射元素铬的矾土)。但是目前出现了不用固体激光器,而采用液体和气体激光器的倾向。然而就单晶材料而言,现在甚至还以较大的努力去研究有用的电-光材料。这些材

料是用于光调制、谐波滤波器和激光工作的其他附件。用于这些目的的晶体,不需要耐熔或不溶材料。目前这方面的研究遍及广泛的稀有化合物,每种都存在它自己的问题,但所有的都要提供相同光学完整性的精确标准。

译自 Garnsworthy C., *New Scientist*, 1967 (June 16), 34, №549, 652~654

光泵效率的试验与计算

英帝通用电气公司对影响光泵激光器泵浦效率的各种因素进行了试验。试验采用普通的椭圆聚光腔,闪光灯与激光晶体分别置于两焦点处。测定并计算了泵浦情况,考虑了以下几个因素:在管壁内从电能到辐射能的转换;腔的几何形状;晶体吸收的能量;

未被吸收的光对闪光灯的影响。作者的结论是:激光器的总体效率受到再转换时灯管内在辐射效率低的限制。灯管的辐射效率如可增至90%,则总效率可增至9%。

译自 *Laser Focus*, 1968(Sept.), 3, №17, 12

连续激光器的频移范围增宽

美帝贝耳电话实验室的杜圭(M. A. Duquay)和汉森(J. W. Hansen)已取得连续运转激光器的最大光频移动,这是迄今电-光技术所未能作到的事情。他们成功地获得了连续运转激光器的精密光频调谐,范围达 ± 45 千兆赫。尽管其它技术也能在较大范围内获得调谐移动,但这种方法的特点却在于能获

得连续脉冲激光束的频移,且调节的精度极高。这种技术的一种应用可能是制造激光多路通讯系统。另一种应用可能是进行复谱展实验,以便探讨物质中的原子、分子质点的性质和构成。

译自 *Laser Weekly*, 1967(Dec.25), 1, №14, 2

以空心球进行激光输出能量的绝对测量

英帝约克大学的研究者采用独特设计的空心球进行激光输出能量的绝对测量。以短焦距透镜将激光聚焦在空心球壁的小孔上。空心球由单根缠结绝缘导线构成。球壁必须

不漏光,作为一个黑体,于是球的电阻变化就是入射能量的量度。这种装置的校准可用已知的电流脉冲加热来实现。

译自 *Laser Focus*, 1967(Nov.), 3, №21, 10