



# 晶体材料的发展与任务

张 绶 庆

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

## 一、晶体材料与晶体生长技术的发展

自然界出产的结晶物质具有各种各样的性质，人们很早即在生产斗争和科学实验中利用。我们的祖先早在公元前两千多年以前，即利用了具有铁磁性的磁铁矿制成了指南车，开创了人类历史上使用结晶物质制造技术器具的先例。其他如利用具有硬度高的石榴石和金刚石作钻磨、雕琢器具或工具的磨料，利用方解石的光双折射性制成偏光镜等例子有很多，不胜枚举。人们在使用结晶物质作为各种技术用材料的初期，主要是利用天然产矿物单晶，利用的性质也局限于诸如硬度、光性等天然性质。自然界的矿物以完整的单晶状态出产为数甚少，其中罕见的被人们视之为珍贵的宝石。生产和科学技术的发展，需要质地纯洁结构完整的单晶体作材料日益增多。天然资源不论在质量、数量和品种上均满足不了需要，因此不得不以人工方法进行合成或培育。正如恩格斯所指出的：“**社会方面一旦发生了技术上的需要，则这种需要就会比十数所大学更加把科学推向前进**”<sup>1)</sup>。晶体材料与晶体生长技术在技术的需要推动下逐渐有了发展。以具有压电效应的水晶为例，它是无线电技术上制造振荡器和滤波器不可缺少的材料。在无线电技术发展的初期，完全是取自自然界的矿产，随着无线电通讯和雷达等电子技术的发展，需要量急剧增加，同时质量要求也愈来愈严格，自然界出产的有限资源满足不了需要，于是发展了以热液法培育人工水晶。人造金刚石合成云母等人工晶体的发展也是这样。

**“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。”**<sup>2)</sup>在技术需要的推动下，人们通过科学实验的实践，对晶体的形成规律、对称性、组成、结构与性能关系的认识逐步深入，为人工合成具有预期性能的晶体提供了线索。于是不仅补天然产量之不足用人工方法培育了各种矿物晶体，并进一步有所前进，培育出了许多种自然界不出产的具有各种特性的新晶体。特别是最近二十多年来在各种新技术发展推动下，新晶体的品种日新月异有增加。今天，各种技术上使用的晶体材料几乎全部已由人工方法培育代替了当初依靠

天然矿产的状况。

晶体材料需要的增多和有关科学技术的发展正在促进以取得技术用晶体材料为研究目的的一门新的科学技术领域——技术晶体学的形成。下面拟就晶体材料在技术上的作用、存在的问题和研究任务谈一些看法。

## 二、晶体材料在技术上的作用

单晶体作为材料在技术上应用，是随着人们对晶体各种性质的认识深化而逐步扩大的。关于晶体的性质，人们起先只是对自然状态矿物的天然性质，如光性、磁性、硬度等有所了解，因此晶体的这些性质很早即已被利用。人们对客观事物的认识是一步又一步地由低级向高级发展的，即由浅入深，由片面到更多的方面。对晶体的认识也是一样，随着认识的深化推动了晶体物理学和固体物理学的发展。对晶表现出的各种各样性质，也由它的宏观对称性深入到原子排列的结构以至原子、电子和各种缺陷运动规律的微观现象进行了研究，于是晶体的应用也由当初单纯利用天然性质的状况向着更加有效的应用方向发展。由图 1 表示的不同物理过程在晶体中相互作用呈现的各种物理效应可以看出，晶体作为功能性的材料在技术上是广泛用途的。所以科学技术的发展，也为晶体材料的品种和数量的不断增加提供了条件。在附录中按年代列出了人工生长的晶体材料主要品种（金属、半金属等未列入）。从表中可见，自 1900 年用人工方法生长出红宝石供作技术用材料使用以来，人工方法合成或生长的晶体种类有了很大发展。这些晶体中在工业上大量生产的有红宝石、白宝石、水晶、金刚石、硅、锗等少数几种，其余多是小批量生产或研制的品种。从晶体的种类看有：半导体、磁性体、铁电体、压电体、电绝缘体、热绝缘体、光学晶体、闪烁晶体、超硬晶体、激光晶体等。特

1) 恩格斯《致亨·施塔尔肯堡》，《马克思恩格斯书简》大字本，人民出版社，(1963)，90。

2) 转摘自《周恩来总理在第三届全国人民代表大会第一次会议上的政府工作报告》，1964年12月31日《人民日报》。

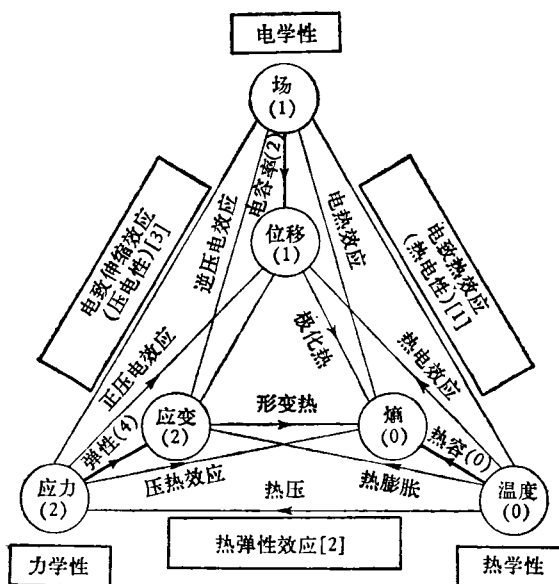


图1 晶体的热学、电学和力学性能之间的关系  
 ( ) 中的数字表示物理变量的张量阶数  
 [ ] 中的数字表示物理效应的张量阶数

特别是 60 年代以后,由于激光技术的发展有力地推动了新品种晶体的研制。有些晶体,人工合成或生长方法虽早经研究成功,或因生长技术不成熟,或因未找到适当用途,是在经过了一段时间之后才投入生产或有了

用途的。如水晶的热液法生长,早在 1905 年即已取得初步的研究结果,直到第二次世界大战之后,研究解决了生长技术上的实际问题,才实现了工业规模的大量生产。氟金云母的情况也是如此。钨酸钙是较早以人工方法生长出来的一种荧光晶体,但在激光技术出现后才有了技术用途。还有些晶体,由于技术的发展而有了新的用途。如红宝石原先只作为硬质材料用于手表轴承,后来在激光技术上又被用作激光工作物质。类似的例子其他还有一些不一列举。

晶体材料一般是指以单晶状态使用的固体结晶物质,它同其他种固体材料所不同的明显特征,是其组成原子或分子在它的整个体积内呈连续的有序排列,在不同物理过程作用下表现出的物理性质或物理效应,同多晶体的陶瓷和非晶态的玻璃相比,既敏感而又表现出明显的各向异性,同时晶体的生长比陶瓷和玻璃的制造也要困难得多,所以晶体材料的使用必须考虑到能充分发挥出这一特点的用途上。如在陶瓷或玻璃制品能满足需要的情况下并不需要使用晶体材料。电子技术上用的半导体材料和激光技术上用的一些功能性材料,是靠其晶格排列的规律性显示出其功能性的,则必须要用单晶状态的晶体。

由于晶体材料的特殊性,它的用途主要是在各种新技术上用作制造元件或功能器件。如在光学技术上用于制造各种光学元件,在原子能技术上用于探测放射性的闪烁计数器元件,在电子技术上用于振荡器、滤波器、半导体晶体管等功能器件和检测器件,在激光

表1 光电子技术用晶体材料

器 件	晶 体 品 种	晶 体 实 例
光源、发光	基质晶体(半导体)	红宝石, YAG, $YAlO_3$ , $NdP_2O_7$ , $(Ga, Al)As$ , $Ga(As, P)$ , $GaP$ , $GaAs-(Ga, Al)As$
	电光晶体	KDP, ADP, $LiNbO_3$ , $LiTaO_3$ , BSN, BNN, $GMO$ , $La_2Ti_2O_7$
调制	声光晶体	水晶, $TcO_2$ , $PbMoO_4$ , $Pb_2MoO_5$ , $Bi_2SiO_{20}$ , PGV
偏转	磁光晶体	$EuO$ , $EuSe$ , $YFeO_3$ , $R_1Me_2O_{12}$ ( $R$ =稀土元素, $Me=Fe, Al, Ga$ 等)
组页	非线性光学晶体	水晶, $KD^*P$ , $CO^*A$ , $HIO_3$ , $LiIO_3$ , $LiNbO_3$ , $KNbO_3$ , BNN, $Ag_3AsS_3$
倍频	压电晶体	水晶, KDP, ADP, $ZnO$ , $LiNbO_3$ , $LiTaO_3$
传感	光色晶体	$KBr$ , $KI$ , $KCl$ , $CaF_2$ , $SrTiO_3$
存储		

YAG— $Y_3Al_5O_{12}$ ; KOP— $KH_2PO_4$ ; ADP— $NH_4H_2PO_4$   
 BSN— $(Ba, Sr)Nb_2O_5$ ; BNN— $Ba_2NaNb_3O_{15}$ ; GMO— $Gd_2(MoO_4)_3$   
 PGV— $Pb_2(GeO_4) \cdot (VO_4)$ ;  $KD^*P$ — $KD_2^*PO_4$ ;  $CD^*A$ — $CsD_2^*AsO_4$

技术上用于激光振荡工作物质、调制和偏转器件等,在声表面波技术上用于换能器和声表面波器件,在信息处理技术上用于信息的处理和存储,在红外技术上用于反射、透射元件和传感器件。此外,人造红宝石、蓝宝石在钟表、仪表工业上用于制造轴承,合成云母在电气工业上用作绝缘材料、介电材料,金刚石则是石油、地质钻探、硬质材料加工不可缺少的超硬质材料。

由上面列举的例子可见,晶体材料已在各种技术上起着很重要的作用。有些新技术需要的晶体材料是各种各样的,如最近迅速发展的光电子学技术如表1所示由光源、倍频、调制、偏转以至存储各种器件,绝大部分是用晶体材料制成的。如无晶体材料为基础很难想象这门技术会得到迅速的发展。

### 三、晶体材料存在的问题

今天各种技术上使用的晶体材料几乎全部是以人工方法生长的。要使生长出的晶体达到预定的技术指标,加工成元件或器件,一是要能稳定重复生长出一定的尺寸和形状,二是要保证质量的均匀完整,三是要具有高效能的技术应用特性。但从目前的水平来看,多数晶体材料尚未能达到这些要求。从材料的角度来看,晶体材料是一种新型的材料,还有许多科学问题和技术问题有待研究解决。

要稳定重复生长出一定大小质量均匀的有用晶体,必须了解晶体生长规律,找出合理的生长方法和具备适用的生长设备。晶体生长规律或生长理论的研究,不论是从指导晶体的生长实践,或从科学研究的角度来看,都是重要的问题。关于晶体生长机制的研究,是自上一世纪的末叶以热力学原理进行的解释为开端,本世纪三十年代到五十年代之间提出了分子动力学理论和螺旋位错生长理论,已经历了三个时期,但还不是成熟完善的。这一方面是因为已有这些理论,是对不同物质在不同条件下生长进行观察提出的,情形千差万别,很难概括出有普遍意义的理论。另一方面,因为晶体生长是一门新的科学技术领域,经验和资料的积累还不多,又缺乏深入系统的科学实验。所以直到目前晶体的人工生长还多是依靠经验性的技巧,缺乏严密的科学性。

晶体可由气相、液相和固相任一状态出发进行生长,按形成晶体物质的状态、性质、组分和希望培育出的形状、大小,生长方法也有各种各样,目前已有的生长方法不下几十种之多。这些方法中,有些已在工业上用于实用晶体材料的生长,有些是用于生长实验用样品的小晶体,有些是处在探索阶段尚无实际意义。但不管用那一种方法,为要稳定重复生长出有用晶体,必须要严格控制影响晶体生长过程的各种条件和因素,希望能直接观察晶体在生长过程中的变化情况,以便

于控制。为此则需要有精确完善的生长设备。现有的晶体生长设备,不管是控制系统、监视系统和精确度方面均还不完善或存在着问题,生长操作受人因素支配相当大,要做到稳定重复生长还有一定困难。

晶体材料是一种精密材料,晶体的组成、结构和缺陷在很大程度上影响着晶体的各种物理性能如电学、光学、磁学性能等。对制造功能器件用的晶体材料来说,它的组成和结构的微小变化即会影响到器件的性能。人工生长的晶体不是完整无缺的,其中包含有各式各样的缺陷。了解这些缺陷的发生原因和存在状态不仅对于指导晶体生长实践非常必要,并且在制成元器件时对晶体材料的合理利用也是很重要的。关于晶体缺陷的观测技术近二十年来发展很快。为检验晶体的质量,指导生长实践起了很重要的作用。

晶体材料有时单根据它的生长质量还不能说明问题,还需要对所利用的物理性能或物理效应等技术性能指标,以至实际使用的性能进行测试。目前对技术性能指标的测试方法没有统一的准标,是有待解决的问题。

改进生长技术提高晶体质量充分挖掘已有晶体的潜力,扩大其用途,是发展晶体材料的一个重要方面,但这还不能满足技术发展对晶体材料日益增长的需要,还必须设法寻找新的晶体扩大其品种。例如激光晶体工作物质,1960年首先用红宝石振荡出激光之后,在过去十多年里为改善红宝石晶体质量曾做了不少努力,但其振荡效率的提高程度并不理想,在这同时为探索性能好的其他种晶体激光工作物质,做了大量工作,找到了性能较好的钽铝石榴石晶体。此外如光电

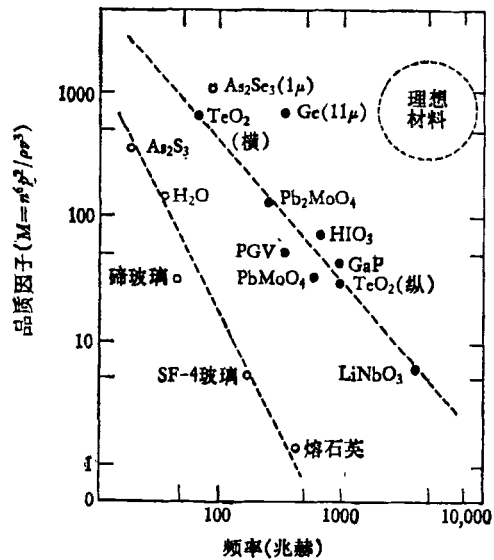


图2 声光材料品质因数与声频的关系  
○液体、玻璃态材料; ●晶体材料

晶体, 声光晶体的情况也是如此。由前列的表 1 中所示光电子学使用晶体的发展情况可以看出, 品种虽是逐年有所增加或更新, 但直到目前为止已有的晶体对发展这门技术还不是令人满意的。以声光晶体为例, 已有晶体, 如图 2 所示, 它的性能指数与声频之间成负的直线关系, 即晶体的性能指数随声频增大而下降。其他如倍频晶体, 调制晶体和存储晶体也都同样存在着寻找性能更好晶体的问题。所以开展新晶体的探索研究也是发展晶体材料必不可少的一环。就晶体材料的全局来看, 这个环节是最薄弱也是难度较大的一个问题。

#### 四、晶体材料的科研任务

科学技术发展对晶体材料必然会提出更多更高的要求, 但是从晶体材料的现状来看还远满足不了这种需要。为了改变这种状况, 在晶体材料的科研、生产方面还要做更多的努力。从上面谈到的晶体材料存在的问题可以看出, 为要达到这个目的, 在科研工作方面有如下三个方面的任务:

1. 晶体生长理论和生长方法的研究;
2. 晶体测试与应用的研究;
3. 晶体组成、结构与性能关系的研究及新晶体的探索。

这三方面的工作不是孤立的, 它们之间既有分工又有联系。图 3 表示这三者的关系。图中三者相交的部分是各方面均有关的共同性工作。

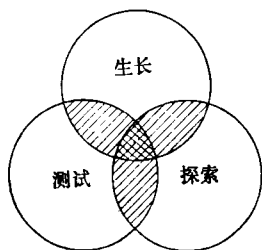


图 3 晶体材料三个方面工作的关系

##### 1. 晶体生长理论和生长方法的研究

晶体生长理论研究的目的是阐明晶体在各种生长条件下的生长机制, 为指导晶体生长实践提供依据。为此可从两方面入手进行研究: 一是从微观角度出发了解质点附着在晶体表面上发育长大的机制, 二是从宏观现象出发了解热传输、溶质扩散及其他非可逆过程对晶体生长形态及缺陷形成的作用。晶体生长理论的研究, 在初期着重从微观现象的角度出发探讨了晶体的生长机制。随后又转向于重视实验事实的观察, 从宏观现象出发进行了探讨。晶体生长理论的研究不能停留在解释某些生长现象, 更重要的是要能用于指

导生长实践, 所以要在广泛实践的基础上阐明各种物理的、化学的和物理化学过程与晶体生长质量的关系, 找出其间的规律性为指导生长操作服务。

现有的晶体有许多是由熔体以引上法生长的。熔体引上法生长的晶体质量, 受熔体的温度波动、温度分布、固液界面形状、熔体流动性、杂质分布等许多因素的影响。这些因素之间又互为影响, 互相制约, 呈现错综复杂的关系。因此, 主要是应通过实践注意观察各种工艺因素与生长质量的关系, 找出其间的规律性。当然仅靠生长实践的观察还不够, 为了深刻认识问题的实质, 尚需对一些基本参数进行必要的测定, 如熔体粘度、热学和热力学参数等。为了说明问题还需要设计一些模拟试验进行分析。

对多组分的晶体来说, 熔体组成与生长出来的晶体质量密切相关。为了生长出质量均匀的晶体, 熔体组成须是该晶体的一致熔化组成。各种化合物的一致熔化组成通常可由有关系统的相图查出。对缺乏相图资料的系统, 可通过实验确定。在利用已有的相图时要注意其是否正确。有些晶体的实际生长经验表明, 已有的相图往往是不正确的。如  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长, 起初根据 1958 年发表的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  相图, 取  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$  的化学计量比为一致熔化组成, 生长出的晶体质量总不稳定。1968 年的研究表明, 原有相图不精确,  $\text{LiNbO}_3$  的一致熔化组成不是化学计量比, 而是  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 48.6\%:51.4\%$  分子。在此一致熔化组成点的两侧存在有共熔区。原认为是一致熔化组成的化学计量比, 实际是固溶体区域 (见图 4)。按真实一致熔化组成生长出的晶体较化学计量比组成生长出的, 光学质量大有改善, 双折射波动约减低了两个数量级, 由  $3 \times 10^{-4}$ /厘米降至  $4 \times 10^{-6}$ /厘米。以后的研究还表明,  $\text{LiTaO}_3$  也存在类似情况。

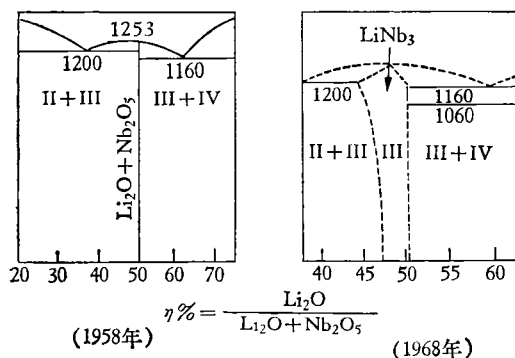


图 4  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  相图

晶体的生长技术近年来已有不少改进, 由原来完全依靠经验行事的技巧逐渐在向有规律可循的技术发展, 但就其总的情况而言, 晶体生长同其他较成熟的技术相比, 不论是稳定性、重复性或自动化程度都还处于

落后状态。因此晶体生长技术的改进也是一个重要的问题。

为了实现晶体的稳定重复生长和自动化生长,首先需要解决生长过程的检测和生长条件的控制问题。对熔体引上法生长已采用了电视监视和激光检测生长层液面形状变化控制生长的方法,效果良好。自动化方面已有利用数控机全自动化控制熔法生长单晶的报导,对熔体引上法已研究成功用电子计算机控制等生长的方法。

生长晶体选择能均匀、稳定、易控、高效和无害加热的热源,是一个重要问题。前一时期,对利用等离子体火焰、光成象和激光束加热生长高温氧化物晶体的问题进行了研究。这些热源的优点是温度高,不含有害杂质,但缺点是难于控制,用于长时间加热和保持稳定的温度场,有一定困难。据报导,已用经过改进的卤灯成象加热单晶炉生长出了 $YFeO_3$ 、 $LaTi_2O_7$ 等,但均还不够理想,因此希望能研究出更为合理的加热方法。

对于高熔点晶体的生长,坩埚材料和沾污是一个麻烦的问题,所以对不使用坩埚生长高质量晶体的方法要引起重视。

热液法和熔剂法是两种适于生长多种晶体的生长方法。热液法在目前除用于生长人工水晶外,很少用于其他实用晶体的生长。熔剂法基本只用作实验手段生长小样品,尚未用于实用晶体的生长。从这两种方法具有的优点来看,均还有潜力可以发挥,是有待于今后研究发掘的。

用胶体物质作溶媒的乳胶生长法,对难溶于水又不易由熔体或气相生长出晶体的物质来说,是一种有效的生长方法,而且设备简单,近来又引起人们的注意。

新技术上用的各种晶体越来越多地以薄膜状态使用。如电子技术上用的器件由于外延技术和集成电路的发展,使用薄膜单晶已很普遍。所以薄膜单晶生长技术的研究也颇为重要。对单组分薄膜单晶的生长,如半导体材料的硅和锗,已有较成熟的经验,但对复合组分的薄膜单晶的生长还缺乏经验,需要加强这方面的研究。

## 2. 晶体测试

对技术用晶体材料来说,晶体测试有两个目的:一是检定晶体的生长质量,一是为晶体的应用提供技术资料。晶体材料的性能受组成、结构、缺陷的影响较之多晶体的陶瓷远为敏感,所以对生长出的晶体必须进行完整性的检查以判断质量的优劣。完整性的检查包括宏观的外形、表面形貌、裂纹、气泡、条纹、包裹物、镶嵌、应力分布、成分变化和微观的晶格结构、晶格缺陷、超点阵结构、微气孔、微裂纹、微量杂质、非化学计量性等。宏观检查主要是利用光学方法以各种显微镜进行观察。微观检定是利用x射线技术、电子显微镜和各

种探针、波谱等鉴别物质精细结构的手段和工具。新技术上用的晶体材料多是利用其与结构敏感性有关的各种物理效应,所以对这类用途的晶体,检查其微观精细结构和微细变化尤属必要。如有些铁电晶体由高对称性的高温相转变为低温相时,只是双晶面上的原子排列状态发生变化,外形仍保持着原来的高温相,这时如不对双晶面上的微小区域变化做微观的检定,便得出正确的判断。又如由两种固溶成分组成的晶体,随着温度下降溶解度减小出现的脱溶结构,和某些晶体中容易形成的超点阵结构,以及氧化物晶体在生长过程中因温度的微小起伏引起的成分细小变化等,都必须要用微区探测方法进行检定。此外,对晶体中含有的微量杂质,有的不仅要知道它的含量,而且还需了解它的存在状态。这时不能依靠组成分析的方法,而要利用能谱分析或共振波谱的方法进行检定。

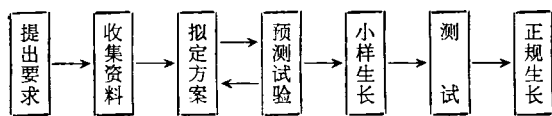
晶体材料的技术性能测试,目的是为晶体材料的实际应用提供技术数据,包括热、电、光、磁、声等各项物理性能测试,及在它们的作用下产生的各种物理效应,如光电效应、声光效应、磁光效应等的测试。技术性能的测试方法,有些可利用陶瓷、玻璃和金属等材料已有的成熟经验,有些要根据晶体材料的特点设计适当的方法。对无经验可参考的测试项目,还要对测试方法本身进行必要的研究。此外,为了使晶体材料合理应用或扩大其应用范围,还要开展应用的研究。对于新探索出的尚无实际应用经验的新晶体,在进行应用的研究时,还需试制成一定的器件为开辟应用做出样板。

## 3. 晶体组成、结构与性能关系的研究及新晶体探索

如前述,技术发展对晶体材料不断提出新的要求,为此,一方面要研究改进生长技术,使已有晶体能稳定重复生长,保证质量提供需要,另一方面还要开展新晶体的探索研究,寻找性能更好的新晶体满足技术发展的需要。如光调制用的电光晶体,最近几年内相继研究出了一些新品种,但还没有找到适于高频调制、半波电压低、消光比高的性能全面满意的晶体。

晶体表现出的各种各样性能是由它的特定组成和特定结构所决定的,这里所说的结构是包括原子在空间排列的几何结构和电子分布状态、微观缺陷等精细结构。关于晶体的组成、结构与性能的关系,由于结晶化学、晶体物理学、晶体结构分析和固体物理学等的发展,已积累了不少资料。要在此基础上结合技术的需要开展必要的研究。如前述的声光晶体和电光晶体可见,现有的品种均还不理想,而要突破这一关,不能单纯依据现有的途径,要在了解、总结晶体的组成、结构与性能关系规律的基础上提出新的设想,方有助于寻找性能有大幅度改善的或具有某种新物理效应的晶体。

新晶体的探索可按下列步骤进行:



根据已有晶体材料研制的经验,可依照如下的途径进行探索。

(1) 对结构与性能已知的晶体,可依照结晶化学规律进行离子取代或元素置换,在同类构形的晶体中找出性能较好的其他种组成的晶体,这是最常用的一种方法。现有的技术晶体中有不少是通过这种方法找到或扩大品种的。如钙钛矿型结构、钨青铜型结构的铁电晶体和石榴石型结构的磁性晶体等都属于此例。

(2) 根据晶体要求的性能选择可满足此要求的成分为组成来合成适用的晶体。这时着重考虑的是晶体的组成成分,结构类型则不是首要的。如声光晶体的品质因子为:  $M = n^4 p^2 / \rho v^3$  ( $n$ —折射率;  $p$ —光弹性系数;  $\rho$ —密度;  $v$ —声速)。由此可见,选择折射率高、声速慢的成分为它的组成可得到性能好的。而一般极化率高和熔点低的成分有利于满足这一要求。因此在组成中含有 Pb、Te、I 等成分的晶体可能具有良好的品质因子。现有性能较好的声光晶体,如  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{PbMoO}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{MoO}_7$ ,  $\text{Pb}_3(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$  等,多是以此为指针找到的。

(3) 通过固溶和掺杂来改善或调整晶体的性能。这种方法是金属材料的合金上惯用的一种方法。由两种或两种以上性能互异的组成固溶,取长补短可得到性能较好的新材料。如  $\text{KTaO}_3$  和  $\text{KNbO}_3$  两种相同构型的铁电晶体,居里点高低悬殊 ( $\text{KTaO}_3$  为 40K,  $\text{KNbO}_3$  为 693K)。如将两者按适当比率固溶,改变其  $\text{Ta:Nb}$  比,可得到居里点在室温附近的新晶体  $\text{KTN}$ , 它的性能比两者都优越。在组成中掺入少量杂质可赋予晶体以某种新的性能或用途,这也是扩大晶体品种的一项途径。在现有的晶体材料中有不少这种例子,如激光工作物质用的红宝石、钨酸钙和光色晶体的氟化钙、钛酸锶,以及全息记录介质用的铈酸锂等均可归入这种例子。

(4) 以固体物理学理论为指导,按原子或原子团的特性和它们之间相互作用呈现的关系合成具有预定性能的新晶体。近代物理学的研究表明,这一途径是完全可能的,因为某种原子或原子团以某种方式排列呈现出何种性能可根据量子力学和统计力学原理加以预测,因此如将某些原子或原子团适当地组合起来可能合成出具有预定性能的新材料。这种方法在金属合金和有机高分子的合成方面已在开始应用。对晶体材料来说经验还少,有待于研究发展。

附录: 人工生长的主要技术晶体

年份	晶体名称	生长方法	用途
1900	红宝石、白宝石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	熔熔法	硬质材料,激光工作物质
1905	水晶 ( $\text{SiO}_2$ )	热液法	压电材料
1919	罗谢耳盐	水溶液法	压电材料
1925	岩盐 ( $\text{NaCl}$ )	坩埚下降法	光学材料
1925	溴化钾 ( $\text{KBr}$ )	坩埚下降法	光学材料
1927	氟化锂 ( $\text{LiF}$ )	温度梯度法	光学材料
1927	硝酸钠 ( $\text{NaNO}_3$ )	温度梯度法	光学材料
1930	氯化钾 ( $\text{KCl}$ )	坩埚下降法	光学材料
1930	碘化钾 ( $\text{KI}$ )	坩埚下降法	光学材料
1937	磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	水溶液法	压电材料,电光材料
1945	压电水晶 ( $\text{SiO}_2$ )	热液法	压电材料,电光材料
1945	尖晶石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ )	熔熔法	硬质材料,衬底材料
1948	磷酸二氢铵 ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )	水溶液法	压电材料,电光材料
1948	碘化钠 ( $\text{NaI}$ )	坩埚下降法	光学材料
1948	掺铈碘化钠 ( $\text{NaI:Tl}$ )	坩埚下降法	闪烁材料
1949	萤石 ( $\text{CaF}_2$ )	坩埚下降法	光学材料
1949	钨酸钙 ( $\text{CaWO}_4$ )	坩埚下降法	荧光材料
1949	金红石 ( $\text{TiO}_2$ )	坩埚下降法	红外材料,微波放大材料
1949	硫酸锂 ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	水溶液法	压电材料
1949	碘酸 ( $\text{HIO}_3$ )	水溶液法	光学材料,电光材料
1949	掺铈碘化钾 ( $\text{KI:Tl}$ )	坩埚下降法	闪烁材料
1950	锗 ( $\text{Ge}$ )	引上法,区熔法	半导体材料
1952	硅 ( $\text{Si}$ )	引上法,区熔法	半导体材料

附录：人工生长的主要技术晶体(续)

年 份	晶 体 名 称	生 长 方 法	用 途
1952	硫化镉 (CdS)	升华法	光导材料,整流材料
1953	铋化锑 (InSb)	引上法	半导体材料
1954	钛酸钡 (BaTiO <sub>3</sub> )	熔剂法	铁电材料
1955	金刚石 (C)	高温高压法	硬质材料
1955	钛酸锶 (SrTiO <sub>3</sub> )	焰熔法	红外材料
1955	碳化硅 (SiC)	升华法	半导体材料,电发光材料
1956	正铁酸钇 (YFeO <sub>3</sub> )	熔剂法	磁性材料
1956	硫酸三甘肽 (TGS)	水溶液法	压电材料
1956	硫酸铝胍 (GASH)	水溶液法	压电材料
1957	砷化镓 (GaAs)	液封引上法	半导体材料
1957	立方氮化硼 (BN)	高温高压法	硬质材料
1958	铁氧体 (MO·3Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	焰熔法	磁性材料
1958	氟化镁 (MgF <sub>2</sub> )	坩埚下降法	红外材料
1958	钇铁石榴石 (Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> )	熔剂法	磁性材料
1958	硫化锌 (ZnS)	热液法	萤光材料
1959	氟金云母 (KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub> )	坩埚下降法	电绝缘材料
1959	碲镉汞 (Cd <sub>x</sub> Hg <sub>1-x</sub> Te)	坩埚下降法	半导体材料
1960	掺钨钨酸钙 (CaWO <sub>4</sub> :Nd)	引上法	激光工作物质
1962	磷化镓 (GaP)	高压引上法	半导体材料
1964	铁酸镍 (NiFeO <sub>3</sub> )	成象加热法	磁性材料
1965	钇铝石榴石 (Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Nd)	引上法	激光工作物质
1965	铌酸锂 (LiNbO <sub>3</sub> )	引上法	非线性光学材料,压电材料
1965	氧化锌 (ZnO)	热液法	压电半导体材料
1966	钒酸钇 (YVO <sub>4</sub> :Nd)	引上法	激光工作物质
1967	钼酸钷 [Gd <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	引上法	铁电铁弹性材料
1967	铌酸锶钡 [(Ba,Sr)Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]	引上法	电光材料
1967	钼酸锂 (LiTaO <sub>3</sub> )	引上法	电光材料,压电材料
1968	氟磷酸钙 [Ca <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F:Nd]	引上法	激光工作物质
1968	铌酸钡钠 (Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>3</sub> O <sub>15</sub> )	引上法	非线性光学材料
1969	氧化碲 (TeO <sub>2</sub> )	引上法	声光材料
1969	碘酸锂 (LiIO <sub>3</sub> )	引上法	非线性光学材料
1969	钼酸钷 (YAlO <sub>3</sub> :Nd)	引上法	激光工作物质
1969	氧硅灰石 [CaY <sub>4-x</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> O:Nd <sub>x</sub> ]	引上法	激光工作物质
1969	钼酸铅 (PbMoO <sub>4</sub> )	引上法	声光材料
1970	锗酸铋 (Bi <sub>12</sub> GeO <sub>20</sub> )	引上法	声表面波材料
1970	钼酸二钨 (Pb <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> )	引上法	声光材料
1971	硫氧化镧 (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S:Nd)	高压坩埚法	激光工作物质
1971	锗钒酸铅 [Pb <sub>3</sub> (GeO <sub>4</sub> )(VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]	引上法	声光材料
1972	焦钛酸镧 (La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	红外区熔法	电光材料
1972	超磷酸钆 (NdP <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )	引上法	激光工作物质

(上接 273 页)

两个因素：一是不同粮食品种的干物质的相对介电常数(介质的介电常数与自由空间的介电常数之比叫做相对介电常数),和介质损耗角有差异所引起的;一是粮食颗粒形状不同,圆形的、长圆形的或多角形的粮

食,它们的界面上所引起的反射不同。

粮食颗粒的大小对测量也有影响,一般小粒粮,如小麦、稻谷、高粱等测试误差较小,重复性很好。而玉米等颗粒较大的品种,重复性误差较大,但其测量精度还可达到±0.3%以内。