

中国功能晶体研究进展

王继扬^{1*}, 于浩海¹, 吴以成², Robert Boughton³

摘要: 功能晶体是现代科学技术发展的基础材料之一, 在当前信息时代发挥着重要和关键的作用。本文总结了若干功能晶体的研究进展, 综述了中国功能晶体的现状及重大成就和重要应用, 讨论了功能晶体面临的挑战和机遇, 提出了可能的发展方向。

关键词: 功能材料, 激光晶体, 非线性光学晶体, 闪烁晶体, 弛豫型铁电晶体, 半导体

1 引言

晶体是具有长程有序的固体材料, 功能晶体是力、热、电、磁、光、声等各种能量形式转化的媒介, 是现代科学技术发展的基础材料之一。例如, 众所周知的宝石——金刚石晶体由于其极高的硬度、优越的热学和电导性能, 掺杂后还有半导体性质, 是一种优秀的功能晶体; 单晶硅是集成电路的基础, 推动了计算机及其相关技术的蓬勃发展, 使人类进入了信息时代。功能晶体的人工制备始于1900年法国科研工作者生长人工红宝石(刚玉)晶体用于制造手表轴承。人工晶体是针对特定需求而专门生长的高纯度和高度完整性单晶体, 在现代科学技术中, 人工晶体起着关键作用。

根据主要效应和应用, 功能晶体可分成: 激光晶体、非线性光学晶体、电光晶体、压电晶体、热释电晶体和闪烁晶体等。此外, 大多数半导体晶也具有功能效应, 属于功能晶体。目前, 功能晶体在众多先进光电子和微电子设备起到了不可或缺的作用。

激光是20世纪四大发明之一, 激光晶体是其核心和物质基础, 标志着激光器的发展历程。1960年, Maiman以红宝石晶体($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)为激光介质, 发明了首台激光器, 标志着激光的产生[1]; 20世纪70年代, 掺钕钇铝石榴石($\text{Nd}:\text{YAG}$)激光晶体首次实现激光输出, 推动了中高功率激光的发展; 20世纪80年代, 钛宝石($\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$)激光晶体的发展奠定了可调谐激光器(范围为660~1100 nm)和超快、超强激光器的基础。20世纪80年代晚期, 激光二极管的商业化促进了全固态激光器的迅速发展; 20世纪90年代, 掺钕钒酸钇($\text{Nd}:\text{YVO}_4$)晶体生长瓶颈的克服, 促进了高效、紧凑全固态激光器和激光技术的广泛应用。

通常情况下, 一种激光器仅发射一种或数种具有特定波长的激光, 不同的应用和需求需要不同波长的激光。非线性光学晶体可通过非线性光学效应产生不同波长激光。非线性光学效应是指当激光通过非线性光学介质时, 会诱发非线性光学介质的非线性极化, 从而产生非线性谐波, 如倍频、差频、和频、光参量振荡和光参量产生等。具有非线性光学效应的晶体称为非线性光学晶体。

本文概述了中国功能晶体的最新研究进展, 涉及激光晶体、非线性光学晶体(包括深紫外、可见、红外以及太赫兹波段等)、闪烁晶体、弛豫铁电体和宽禁带半导体晶体等, 并讨论了可能的发展方向。

2 功能晶体现状

2.1 激光晶体

激光晶体是可以通过电泵浦或者光泵浦实现激光输

¹ State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; ² Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; ³ Department of Physics and Astronomy, Bowling Green State University, Bowling Green, OH 43403-0001, USA

* Correspondence author. E-mail: jywang@sdu.edu.cn

Received 22 June 2015; received in revised form 28 June 2015; accepted 30 June 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(2): 192-210

引用本文: Jiyang Wang, Haohai Yu, Yicheng Wu, Robert Boughton. Recent Developments in Functional Crystals in China. Engineering, DOI 10.15302/J-ENG-2015053

出的功能晶体材料，是全固态激光器的核心。激光晶体通常由激光基质晶体和激活离子组成。通常，激活离子包括稀土离子、过渡金属离子和色心等。自1960年在红宝石(Cr:Al₂O₃)晶体中实现激光输出以来，人们发现并发展了约350种基质材料和超过20种激活离子，实现了超过70个波长的有效激光输出。按照基质材料来分，激光晶体大体可分为三类：氧化物晶体(如Al₂O₃、Y₃Al₅O₁₂、YAlO₃、Y₂O₃、Sc₂O₃)、氟化物晶体(如CaF₂、BaF₂、SrF₂、LaF₃、MgF₂、LiYF₄、LiCAF、LiSAF)和金属含氧盐晶体(如Ca₅(PO₄)₃F、Y₂SiO₅、YVO₄、YAl₃(BO₃)₄、CaWO₄)等。目前应用最广泛的激光晶体是Nd:YAG、Nd:YVO₄和Ti:Al₂O₃，这三类晶体被称为三大基础激光晶体。其中，Nd:YAG主要用于中、大功率激光中；Nd:YVO₄在低功率、高效激光中占主要地位；钛宝石应用于宽调谐和超快脉冲激光领域。近年来，针对特定需求或性能提升，人们还开发了许多新型激光晶体，满足了不断增长的全固态激光器和相关高技术行业的需求。

2.1.1 石榴石激光晶体

石榴石是一种天然矿物，是研究最早的晶体材料之一。从结构上说，石榴石晶体属于立方晶系，通式为A₃B₂C₃O₁₂，其中，A为Y、Gd、Lu、La等原子，占十二面体格位；B为Sc、Al、Ga、Fe等原子，占八面体格位；C是Al、Ga、Fe等原子，占四面体格位；其中钕铝石榴石(YAG)、钕镓石榴石(YGG)和钆镓石榴石(GGG)是石榴石激光晶体的代表，而钕铝石榴石是应用最广泛的

激光晶体。

钕铝石榴石晶体的Y—O键长为0.245 nm，在该晶体中，Y³⁺和其他稀土离子具有相似的半径，位于十二面体上的Y³⁺可以被Nd³⁺、Er³⁺、Tm³⁺、Ho³⁺和Yb³⁺等激光激活离子(三价稀土阳离子)替代，成为激光晶体。同时，八面体格位上的离子也可以被三价金属敏化离子(如Cr³⁺、V³⁺、Mn³⁺和Fe³⁺等)取代。目前，Nd³⁺:YAG、(Nd³⁺、Ce³⁺):YAG、(Nd³⁺、Ce³⁺):Tb³⁺:YAG和(Nd³⁺、Ce³⁺):Cr³⁺:YAG已经商品化，并得到广泛应用。通常来说，石榴石结构晶体具有优良的热机械性能和激光特性，适合高功率激光的应用，但钕掺杂晶体掺杂浓度较低且吸收峰较窄，在激光二极管泵浦激光应用中具有一定局限性。表1列出了钕铝石榴石晶体的物理、化学和热特性[2]。

Geusic等[3]于1964年首次报道了Nd:YAG晶体的激光输出，此后，该系列晶体及其激光器吸引了广泛的研究兴趣，推动了该系列晶体的研究和应用，目前，千瓦级Nd:YAG激光器已经商品化并在工业加工应用中展现了优势[4]。最近十年来，随着高功率热容量激光器的研究，Nd:YAG又一次成为研究焦点。Nd:YAG晶体与高功率热容量激光晶体掺钕钆镓石榴石(Nd:GGG)晶体相比，其理论激光输出要高出三分之一，而热透镜效应仅是Nd:GGG晶体的一半[5]。

大口径、高性能Nd:YAG晶体是高平均功率固态激光器的关键材料，并且在工业、科研和军事领域展现出许多独特用途和良好的应用前景。在军事方面，大功率激光技术的发展带来了军用武器的革命，输出功率为

表 1. 钕铝石榴石的物理、化学和热特性

Property	Detail	Concentration of Nd ³⁺ (at.%)
Formula	Y ₃ A ₅ O ₁₂	—
Relative molecular mass	593.7	—
Mohr hardness	8-8.5	—
Melting point	1950 °C	—
Density	4.55 g·cm ⁻³	—
Thermal conductivity	0.14 W·cm ⁻³ ·K ⁻¹	0.725
Specific heat capacity	371.79 J·(mol·K) ⁻¹	0.725
Thermal diffusivity	0.05 cm ² ·s ⁻¹	0.725
Thermal expansion coefficient	6.9×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	0.725
Refractive index	1.823	0.725
dn/dT	7.3×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	0.725
Dielectric constant	ε ₀ = 11.7, ε _∞ = 3.65	0.725
Color	Pure YAG is colorless, and Nd ³⁺ -doped YAG is purple	—
Optical homogeneity	Related to the crystal diameter with a general value of 0.2 in ⁻¹	0.9
Chemical stability	Insoluble in sulfuric, phosphoric, nitric and hydrofluoric acid at room temperature; soluble in phosphoric acid at temperatures over 250 °C	—

100 kW 的大功率固态激光器已经开始得到实用。Nd:YAG 晶体的研究和生产主要集中在美国和中国。在美国, II-VI 公司和 Northrop Grumman Synoptic 公司专注于 Nd:YAG 激光晶体的制备, 其晶体质量和加工水平处于世界领先地位; 具体来说, 新型凸界面生长技术已经用于晶体生长, 晶体直径已经达到 150 mm, 光学均匀性已达到每英寸 0.1λ (波长为 250~300 nm), 并实现了掺杂浓度小于 10% 不同组分掺杂。在中国, 北京光电技术有限公司和成都东骏激光股份有限公司是这一领域最知名的公司。这两家公司也将凸界面生长技术用于 Nd:YAG 晶体生产, 并获得了直径为 100 mm、长度为 200~230 mm 的晶体。此外, 成都东骏激光股份有限公司已经成功开发了生长直径为 50 mm、长度为 160 mm 的无“核” Nd:YAG 晶体的平面界面技术。图 1 为 Nd:YAG 晶体和加工的 Nd:YAG 板条。

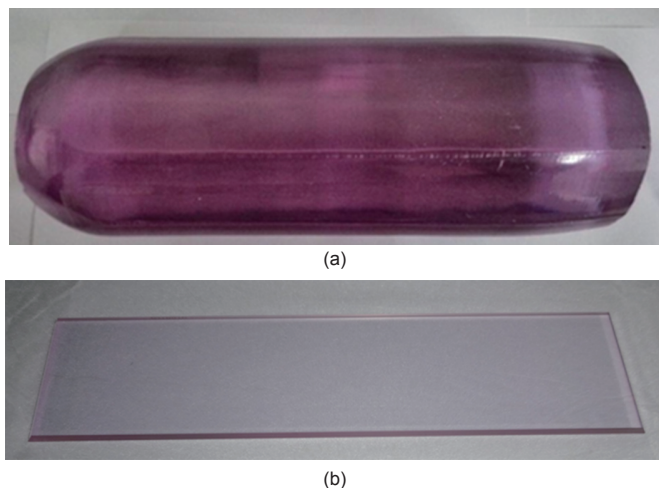


图 1. (a) 成都东骏激光股份有限公司生长的 Nd:YAG 晶体和 (b) Nd:YAG 板条。

除掺钕晶体外, 掺镱钇铝石榴石 (Yb:YAG) 由于具有高量子效率, 在高效大功率激光领域展现出了优势, 被认为是研制大功率激光器的一种重要途径 [5-8]。自 20 世纪 90 年代早期以来, 多家国际知名研究机构已开展关于 Yb:YAG 晶体及其激光应用和器件的研究。1991 年, 美国麻省理工学院 (MIT) 林肯实验室在室温下以铷镉神激光二极管作为泵浦源成功研制出第一台 Yb:YAG 激光器, 其输出功率为 12 mW; 2004 年, 美国休斯研究实验室以 Yb:YAG 盘片方式, 实现激光输出功率达 4.4 kW, 并在最近实现了功率超过 5 kW 的激光输出; 2004 年, 德国通快 (Trumpf) 公司也实现了 4 kW 的 Yb:YAG 盘片激光器, 并表明, 单盘可实现功率超过 10 kW 的激光输出。2013 年, 新加坡国家实验室实现了 1.1 kW 近衍射极限单片 Yb:YAG 激光器, 这是目前单片激光器的最高输

出功率 [9]。在中国, 清华大学也实现了功率为 1 kW 的 Yb:YAG 激光输出。锁模激光方面, 国际最短 Yb:YAG 锁模激光的脉冲宽度为 136 fs, 其输出功率为 3 W。2014 年, 马克斯·普朗克量子光学研究所 (Max-Planck Institute of Quantum Optics) 实现了自锁模 Yb:YAG 晶体 270 W 锁模激光输出, 其峰值功率为 28 MW, 这是迄今为止自锁模激光中实现的最高峰值功率 [10]。

2.1.2 钛宝石激光晶体

钛宝石 ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) 晶体具有较宽的发射 (660~1200 nm) 和吸收光谱、优越的热、光、物理和机械特性等。理论上, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体可以实现 3.3 fs 锁模脉冲, 是理想的锁模激光晶体, 同时, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 由于具有优异的热机械性能, 又是重要的振荡和放大用大功率可调谐和超短脉冲激光介质, 在 GW 甚至 PW 脉冲激光中具有重要应用前景。

1982 年, Moulton 首次报告了可调谐 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光输出, 引起了 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体的研究热潮, 目前, $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 被认为是在 PW 激光器和超快高能激光驱动系统 [11-15] 中革命性的材料。劳伦斯利弗莫尔国家实验室 (LLNL) 致力于实现 1.5 PW 超高输出功率和 $3 \times 10^{20} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 聚焦激光强度的 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光输出。2012 年, 韩国先进光子学研究所 (Advanced Photonics Research Institute) 也报告了 1.5 PW $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光, 所用的 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体直径为 100 mm [16]。2013 年, 中国科学院上海光学精密机械研究所利用直径为 100 mm 的 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 实现了峰值功率为 2 PW 的激光输出, 这是迄今为止获得的最大峰值功率 [15]。为进一步提高激光功率, 必须增大 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体的直径。例如, 一个 5~10 PW 激光系统所需的晶体直径为 200 mm。大直径优质 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光晶体的研发已成为限制超高功率脉冲激光的瓶颈 [17-19]。

$\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体生长方法包括热交换、提拉法 (Czochralski)、泡生法 (Kyropoulos) 和温梯法等。2010 年, 美国 CSI 公司以热交换法获得了直径为 208 mm 的优质 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 随后直径为 175 mm 的 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 激光器件面世 [18]。2011 年, 法国科学家采用泡生法生长了直径为 100 mm 的优质 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体 [19]。在中国, 上海光学精密机械研究所利用温梯法生长了 $\phi 120 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$ $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 通过高温退火处理后, 掺杂浓度从 0.02 at.% 提升到 0.52 at.%, 其 490 nm 处峰值吸收系数达到 9.0 cm^{-1} , 品质因子 (FOM) 值达到 300 [20]。2014 年, 上海光学精密机械研究所的研究人员又利用热交换法生长了直径超过 200 mm 的 $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ 晶体, 并制备了 $\phi 157 \text{ mm} \times 27 \text{ mm}$ 的晶体器件, 如图 2 所示。

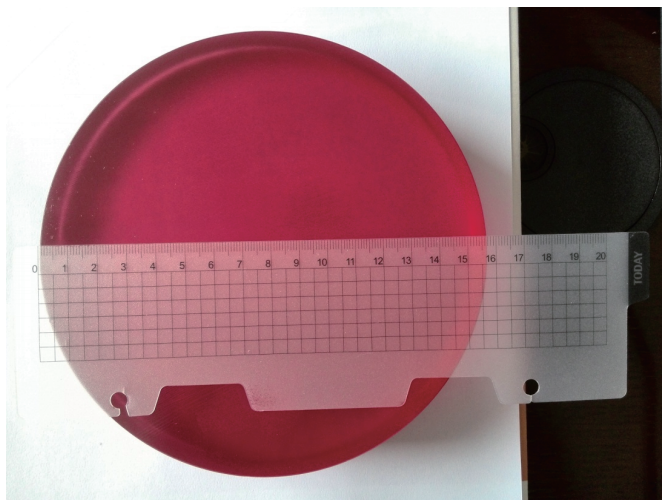


图2. 上海光学精密机械研究所生长的 $\phi 157\text{ mm} \times 27\text{ mm}$ 钛宝石晶体。

2.1.3 稀土倍半氧化物激光晶体

稀土倍半氧化物晶体(包括氧化钇、氧化钬和氧化镱等)具有立方结构和高热导率。例如,氧化钇晶体的热导率为 $12.8\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ [21], 高于目前大功率激光用YAG晶体($9.8\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 或 $11\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$) [22, 23]。此外,氧化钇晶体还具有低声子能量(小于 400 cm^{-1} , 而YAG的声子能量为 700 cm^{-1}) [22, 23] 和高熔点(超过 $2400\text{ }^\circ\text{C}$)。这些特性使得该系列晶体成为潜在的高功率激光材料。1964年, Hoskins [24] 在低温条件下实现了掺钕氧化钇晶体的受激辐射, 此后受限于高熔点, 该晶体的研究和应用一直停滞不前。1999年, Huber团队基于晶体生长技术的改进, 获得了高质量倍半氧化物晶体, 报道了倍半氧化物激光晶体的基本物理特性, 并通过与YAG晶体的比较展现了该系列晶体的优势 [25]。此外, 钕掺杂系列晶体可以在 966 nm 、 $1.08\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.49\text{ }\mu\text{m}$ 波长发射, 使其在雷达和人眼安全激光系统等方面展现了重要的应用前景 [26]。倍半氧化物能够为 Yb^{3+} 提供合适的内部晶体场 [27]。在 Yb^{3+} 掺杂倍半氧化物晶体方面, 2004年, Klopp等 [28] 首次报道了脉冲宽度为 230 fs 、输出功率为 0.54 W 的飞秒锁模掺钕氧化钬激光; 2007年, Petermann等 [21] 实现了 32.6 W 掺钕氧化镱激光输出, 其斜度效率达到 80% 、可调谐范围为 90 nm ; 2009年, Baer等 [29] 实现了输出功率为 63 W 、脉冲宽度为 535 fs 的掺钕氧化镱激光, 同时实现了连续输出功率高达 149 W 的激光; 2010年, Baer等 [30] 在不放大的情况下, 实现了最大输出功率为 141 W 、脉冲宽度为 738 fs 、峰值功率为 2.8 MW 的锁模掺钕氧化镱激光。

2011年, 基于倍半氧化物晶体的生长习性和研究历史, 山东大学采用光学浮区法生长了该系列高熔点激光晶体, 掺钕氧化镱晶体如图3所示; 并对掺钕氧化镱晶

体的基本物理特性进行了研究, 涉及晶体结构、分凝系数、热力学特性(热扩散系数、比热容和热导率等)和光谱特征等, 并利用Judd-Ofelt (J-O) 理论计算了晶体的光谱参数, 实现了 $0.95\text{ }\mu\text{m}$ 激光 143 mW 连续激光输出和 2.81 W 双波长(1076 nm 和 1080 nm) 激光输出 [31], 该方面的研究还在继续。



图3. 光学浮区法生成的掺钕氧化镱晶体。

2.1.4 锆石结构的钒酸盐激光晶体

具有锆石结构的钒酸盐晶体包括钒酸钇 [32]、钒酸钆 [33]、钒酸镱 [34]、钒酸钬 [35] 及其混晶 [36, 37], 属于四方晶系, 其空间群为 $I4_1/amd$, 钒酸钇是该系列中研究最广泛的晶体。除作为激光基质材料外, 该系列晶体具有较大双折射率(双折射率为 $\Delta n = 0.2054\sim 0.2225$ 在 $0.63\sim 1.30\text{ }\mu\text{m}$) 和较宽透过波段($0.45\sim 4.8\text{ }\mu\text{m}$) 使其成为重要的双折射晶体。稀土 Nd^{3+} 掺杂后, 该系列晶体具有较大的发射截面和与商用GaAlAs激光二极管发射匹配的吸收系数, 成为中小功率激光器的首选 [32]。

锆石结构钒酸盐晶体的热导率较低($\sim 5\text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$)、各向异性严重(如沿 a 和 c 轴的热膨胀系数分布分别为 $a = 4.4310\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $c = 11.410\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), 在缺氧的气氛中生长时 V^{5+} 易还原成较低价态, 因此, 该系列晶体的生长困难 [38–40]。直到20世纪90年代早期, 钒酸盐生长方法获得重要突破, 如优化的提拉法、光学浮区法、顶部籽晶法等, 使得大尺寸、高质量的钒酸盐晶体获得商品化 [41]。图4所示为提拉法生长的钒酸钇晶体。在小功率领域, Nd:YVO_4 晶体与磷酸氧钛钾(KTiPO_4 或KTP) 晶体的结合, 进一步推动了低功率绿光激光器的发展和商品化; 在中高功率激光领域, Nd:YVO_4 连续激光在波长为 $1.06\text{ }\mu\text{m}$ 时, 最大输出功率为 110 W 、光-光转换效率为 44% [42], 在 $1.34\text{ }\mu\text{m}$ 激光下的输出功率为 43.6 W [43]; 在脉冲激光方面, 主动电光和被动Q开关 Nd:YVO_4 激光

的脉冲宽度分别为 115 ps 和 50 ps [44, 45], 最大锁模输出功率为 105 W (脉冲宽度为 8.4 ps) [46]。



图 4. 提拉法生成的掺钕钷酸钷晶体。

掺钕钷酸钷晶体首先由俄国和德国科学家生长成功 [33], 其荧光寿命为 90 μs , 发射截面较大 (在 1.06 μm 波长下为 $7.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$), 同时该晶体热导率较高 ($11.7 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 与 YAG 相当、为 YVO_4 晶体的两倍)。掺钕钷酸钷晶体的光谱和激光特性表明该晶体适合在中高功率激光下应用。2002 年, 法国人采用助熔剂法制备了掺钕钷酸钷晶体 [34], 该晶体具有大的发射截面 (在 1.06 μm 波长下为 $14.6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$) [34]。2003 年, 山东大学首次采用提拉法生长了高质量掺钕钷酸钷晶体 [47, 48], 并实现了高效激光输出。近年来, 为了增加钷酸盐晶体的吸收和发射光谱宽度, 增大其能量存储能力, 又生长了系列钷酸盐混晶, 并通过激光实验证明该系列晶体是重要的脉冲激光材料 [36, 37]。

2.1.5. 稀土钙氧硼酸盐激光晶体

稀土钙氧硼酸盐晶体包括 $\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (YCOB)、 $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB) 等, 其空间群为 Cm , 可用提拉法生长。该系列晶体的结构决定其具有非线性光学效应, 且其非线性系数与偏硼酸钡和三硼酸锂相当, 因此在研究早期, 该系列晶体主要作为非线性光学晶体进行探索 [49], 实现了倍频和三次谐波的有效输出 [50–53]。同时, 该系列晶体还是重要的激光基质材料, 可实现 Nd、Yb 或其他活性离子的掺杂。结合其非线性光学特性,

该系列晶体成为重要的自倍频材料 [50]。Ye 等 [51] 以 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 激光器作为泵浦源实现了输出功率达 404 mW 的激光输出; Aka 等 [54] 生长了掺钕钷酸钷晶体并实现了其激光输出, 最大输出功率为 1.9 W。掺入 Yb^{3+} 后, 该系列晶体成为重要的激光材料, 适合铟砷化镓激光二极管泵浦从而实现全固态激光, 目前, 当使用激光二极管进行泵浦时, 在掺钕钷酸钷激光器中获得的最高持续波功率为 101 W [55]; 而基于其优异的光谱特性, 该系列晶体已分别实现可饱和吸收镜锁模 35 fs 和自锁模 90 fs 的激光输出 [56]。

在自倍频领域, 山东大学根据自倍频低对称性的特点, 找到了该系列晶体的有效非线性系数的空间分布, 并发现其最大非线性系数 d_{eff} 不在主平面内 (其值是主平面内的最大线性系数的三倍) [57]。基于激光和倍频效应的最佳耦合, 掺钕钷酸钷晶体实现了 3.01 W 自倍频绿光输出 [58], 使其在激光显示以及小功率绿光激光市场方面更具竞争力, 目前已经实现了该系列晶体的产业化, 取得了重要的社会效益和经济效益。图 5 所示为掺钕钷酸钷晶体。



图 5. 掺钕钷酸钷晶体。

2.2 非线性光学晶体

光波在介质中传播时, 会引起介质的极化, 通常条件下, 该极化与光波的振幅成正比, 称为线性光学; 而在强光下, 该极化与光波振幅的高次方有关, 此效应称为非线性光学。非线性极化会产生与入射光不同频率的光波, 如频率为入射光频率一倍的倍频, 且非线性极化与光的功率有关, 因此非线性光学是拓展激光波长和实现激光调制的重要技术 [59, 60]。能产生非线性效应的晶体称为非线性光学晶体, 大尺寸、高质量非线性光学晶体是非线性光学的基础。

20世纪70年代后期,杜邦(Du Pont)公司采用水热法生长了具有优良非线性光学性能的KTP晶体,该晶体适用于从可见到近紫外光区的非线性频率转换,但水热法晶体生长在晶体质量、尺寸、周期、成本等方面均具有众多限制。20世纪80年代,山东大学和北京人工晶体研究所采用助熔剂法成功生长了大尺寸、高质量KTP晶体,开启了该晶体在非线性光学领域的广泛应用。自20世纪80年代以来,以陈创天(C. T. Chen)等发展的阴离子基团理论为指导,我国又发展了系列非线性光学晶体,包括偏硼酸钡(β -BaB₂O₄)、三硼酸锂(LiB₃O₅)和氟硼酸铍钾(K₂Be₂BO₃F)晶体等,其中,偏硼酸钡和三硼酸锂自20世纪80年代后期便已得到商业化,而氟硼酸铍钾是唯一可用于钎激光器产生六次谐波的深紫外非线性光学晶体。

寻找和生长具有更好质量、更大尺寸以及优良非线性光学特性的晶体是本领域研究的重点和热点,特别是能在深紫外、中红外或远红外光谱区甚至太赫兹频率领域实用的非线性光学晶体是研究的重中之重,同时,拉曼频移和电光晶体也是该领域研究的热点。

2.2.1 三硼酸锂晶体

三硼酸锂(LiB₃O₅或LBO)晶体是主要用于紫外和可见波段的非线性光学晶体,该晶体属于正交晶系,负双轴晶,具有C_{2v}-mm2点群(PG)、Pna2₁空间群(SG),密度为2.47 g·cm⁻³,晶胞参数: $a = 0.84473 \text{ nm}$, $b = 0.73788 \text{ nm}$, $c = 0.51395 \text{ nm}$, $Z = 4$,该晶体中非线性光学效应的起源为B₃O₇基团,其透过范围为160 nm~2.6 μm ,其双折射值约为10⁻⁶。二次和三次谐波的I类和类相位匹配(PM)可通过钎激光实现。LBO的有效非线性光学系数

大(是磷酸二氢钾非线性光学系数 d_{36} 的三倍),可通过温度调节实现非临界相位匹配($T_{\text{PM}} = 112 \text{ }^\circ\text{C}$),同时,该晶体具有较高光损伤阈值,稳定性好,不潮湿,硬度中等(摩氏硬度6~7),易于切割、研磨和加工。

通常采用助熔剂法生长大尺寸、高质量三硼酸锂晶体,该晶体是产生光学参量啁啾脉冲放大(OPCPA)的备选材料。2007年以前,俄罗斯科学家曾生长了国际最大的三硼酸锂晶体,其质量为570 g;2007年,中国科学院理化技术研究所胡章贵课题组通过优化生长工艺,改进助熔剂系统,首次获得了重达1116.8 g的晶体[61, 62],此后又报道了尺寸为170 mm×160 mm×79 mm、质量为1596 g的晶体[61, 62],最近在生长技术突破的前提下,又获得超过5000 g的晶体,并加工出尺寸为50 mm×50 mm的器件,用于OPCPA系统获得了0.61 PW的光学参量啁啾脉冲;为满足系统需求,最近又得到了尺寸更大的晶体器件(边缘长度为80 mm),相关后续实验正在进行。可以预见,不久的将来,随着三硼酸锂晶体生长技术的改进,我们会获得更大尺寸(直径超过200 mm)的三硼酸锂器件,以期支撑和推动PW激光甚至EW激光技术的发展。大尺寸三硼酸锂晶体如图6所示。

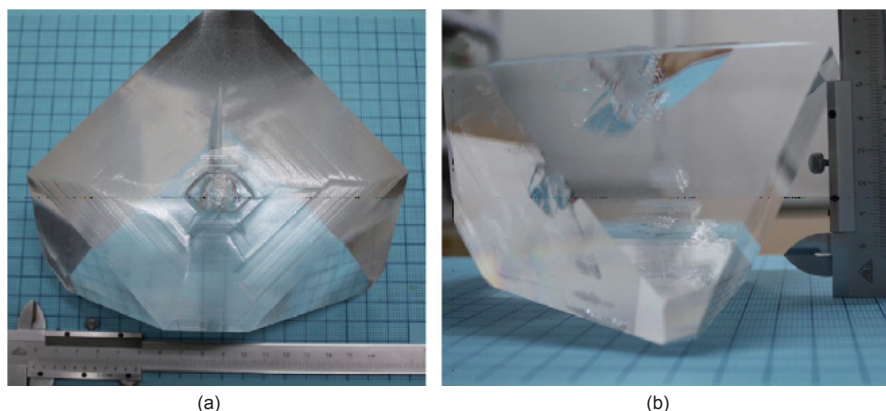


图6. 胡章贵课题组生长的三硼酸锂晶体,尺寸为160 mm×150 mm×77 mm,质量为1988 g。

2.2.2 偏硼酸钡晶体

偏硼酸钡(β -BaB₂O₄或BBO)为低温相硼酸钡晶体,是我国于20世纪80年代首次发现的紫外非线性光学晶体,属于三方晶系,具有C_{3v}-3m点群和R3C空间群,晶胞参数为 $a = b = 1.2532 \text{ nm}$, $c = 1.2717 \text{ nm}$, $a = b = 90^\circ$, $g = 120^\circ$ 和 $Z = 6$,晶体密度为3.85 g·cm⁻³,摩氏硬度为4,该晶体的BO₃平面基团是其非线性光学效应的来源[63],偏硼酸钡为负单轴晶,双折射大,透过范围为189 nm~3.5 μm ,相位匹配范围为0.205~1.50 μm ,可实现二次、三次和四次谐波,目前获得的最短波长为213 nm,其非线性系数 d_{11} 是磷酸二氢钾非线性光学系数 d_{36} 的4.1倍,机械性能优良,光损伤阈值高,可适应极端温度,并具有较大电光系数[63, 64]。

偏硼酸钡晶体可用助熔剂法或顶部籽晶溶液法生长,图7为尺寸为55 mm的偏硼酸钡晶体。助熔剂法对偏硼酸钡晶体的生长至关重要,大尺寸、高质量晶体通常采用含有氧化钠或氟化钠的助熔剂生长[64]。

偏硼酸钡晶体主要用于频率变换,包括倍频、光参量振荡等。自20世纪80年代后期以来,该晶体已经作为一种高科技产品得到商业化,而我国是生产该晶体及其器件的最大生产地。

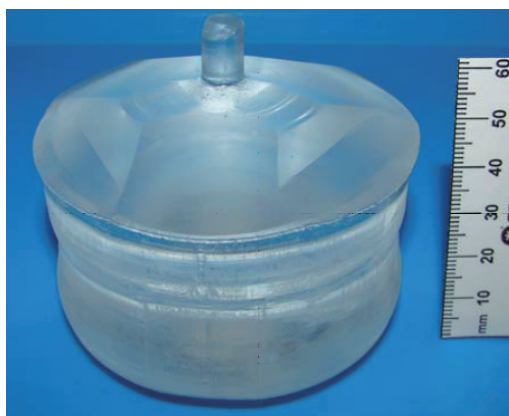


图 7. 氟化钠助熔剂生长的偏硼酸钡晶体，尺寸为 55 mm，生长方向为 c 向 [64]。

2.2.3 氟硼酸铍钾晶体

氟硼酸铍钾 ($K_2Be_2BO_3F$ 或 KBBF) 晶体属于三方晶系，点群 32，晶胞参数为： $a = 0.4472$ nm 和 $c = 1.8744$ nm，沿 [001] 方向易解离，透射范围为 155 nm~3.7 μ m，非线性光学系数 d_{11} 在 1.0642 μ m 处为 0.49 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 。以阴离子基团理论为指导，经过多年生长工艺探索，包括晶体发现、原料合成、结构确定、晶体生长、器件设计以及激光实验，基于氟硼酸铍钾晶体的非线性激光已经打破了深紫外“壁垒”，并证明该晶体是目前唯一可通过倍频实现深紫外输出的可用非线性晶体。

氟硼酸铍钾具有优良的非线性光学特性，适用于深紫外区域，但其层状结构决定的层状生长习性是获得大尺寸、高质量晶体的瓶颈。2001 年，利用氟化钾 (KF) 和氧化硼助熔剂体系，首次生长了尺寸为 20 mm \times 20 mm \times 1.8 mm 的氟硼酸铍钾晶体，采用耦合棱镜法首次制成了深紫外非线性器件；近年来，晶体生长技术获得重要突破，晶体质量、尺寸都得到较大提高，目前，所获得最大尺寸晶体的截面为 30 mm \times 20 mm、厚度为 4 mm，如图 8(a) 所示。同时，水热法晶体生长也可生长该类晶体，其厚度可达到 6 mm，如图 8(b) 所示 [65, 66]，但水热法生长的氟硼酸铍钾晶体倍频效率较助熔剂法生长的晶体小 1 到 2 个数量级，通过结构研究发现，这种低效率现象主要是由于水热法生长晶体中存在氟硼酸铍钾晶体的中心对称构型晶体引起的。

棱镜耦合 (KBBF-PCD) 技术解决了该类晶体厚度薄、难沿相位匹配方向切割的难题，并实现了高光束质量的高效率深紫外激光有效输出。2003 年我们首次在该晶体中实现 177.3 nm 的掺钕激光的六次谐波，打破了深紫外“壁垒”；2008 年，我们以 14 mm \times 6 mm \times 2.1 mm 氟硼酸铍钾晶体实现了 12.95 mW、波长为 177.3 nm 的六次谐波，效率为 0.37 % [67]；在皮秒 (ps) 激光系统

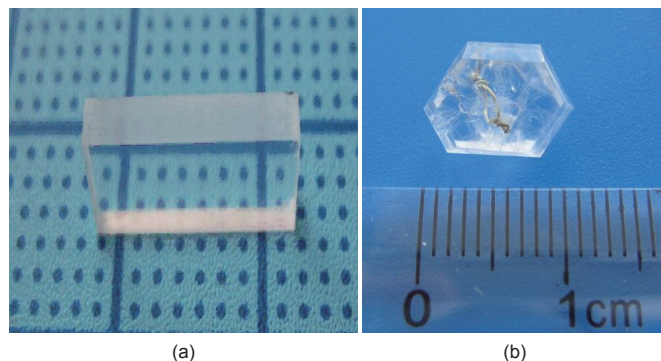


图 8. 氟硼酸铍钾晶体。(a) 助熔剂生长；(b) 热水法生长 [65]。

中，177.3 nm 的六次谐波输出功率可达 34.7 mW [68]；最近，钛宝石激光器产生的四次谐波激光已到瓦级，且输出波长在 185~200 nm 可调 [69]。目前，基于该晶体和相应激光技术的突破，已经实现了包括纳秒、皮秒和飞秒脉冲激光、准连续波输出、二极管泵浦全固态激光的深紫外激光器，并实现了重大仪器的研发，包括高分辨率光电子能光谱仪、自旋分辨和角分辨光电子能光谱仪、可调谐声子能量深紫外线激光光电子能光谱仪、深紫外线激光拉曼光谱仪和深紫外线激光声子发射电子探测器，推动了相关学科的发展。采用研发的光电子能光谱仪能直接观测到超导带隙，为确定超导机制提供了新的证据 [70]。

氟硼酸铍钾的非线性光学特性主要来自阴离子基 ($Be_2BO_3F_2$) $_n$ ，通过阳离子置换也发展了系列深紫外晶体，如 $RbBe_2BO_3F_2$ (RBBF) 和 $CsBe_2BO_3F_2$ (CBBF) 等 [71]。其中，RBBF 的晶体厚度已达到约 2 mm，其吸收截止边为 160 nm，理论相位匹配值为 170 nm，目前已实现输出波长范围为 175~232.5 nm 波段可调谐激光，输出功率大于 1 mW，在 202.5 nm 波长下，最大输出功率为 43.3 mW，相应结果证明 RBBF 也是重要的深紫外非线性光学晶体 [72, 73]；而 CBBF 的紫外吸收边为 150 nm，相应晶体生长工艺和器件研究正在进行中。

2.2.4 磷化锗锌晶体

中红外波段激光在光电对抗、激光雷达、二氧化碳检测和药物检测等众多领域有重要需求，红外非线性晶体是产生中红外波段的重要材料，对其研究具有重要意义。

磷化锗锌 ($ZnGeP_2$ 或 ZGP) 晶体是 3~5 μ m 红外波段目前综合性能最佳的非线性光学晶体 [74, 75]。自 20 世纪 80 年代末以来，由于工业以及军事应用的迫切需求，磷化锗锌晶体已吸引了众多关注。由于磷具有挥发性，磷化锗锌晶体的热膨胀各向异性强，因此大尺寸磷化锗

锌晶体的生长一直是本领域的重要挑战 [76, 77]。

哈尔滨工业大学雷作涛等报道了 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 磷化镉晶体, 这种晶体的透过波段为 $2 \sim 12 \mu\text{m}$, 透过率高于 55%, 在 $2.05 \mu\text{m}$ 和 $10.6 \mu\text{m}$ 波段吸收系数分别为 0.017 cm^{-1} 和 0.21 cm^{-1} [78], 最近他们又生长了尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 的磷化镉单晶, 并且设计了系列晶体器件用于红外光参量振荡 (OPO), 使 $3.8 \sim 4.5 \mu\text{m}$ 的激光输出功率达到 30 W [78]。在原料制备方面, 该研究小组设计了水平双温度区熔炉, 用以制备化学计量磷化镉多晶料, 单次可合成 500 g 高纯度单相磷化镉; 在晶体生长方面, 他们利用布里奇曼法稳定生长 $\phi 50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 的大尺寸无开裂磷化镉晶体, 同时, 通过微凹界面控制, 降低了生长缺陷密度。图 9 为生长的磷化镉晶体和红外光学器件。

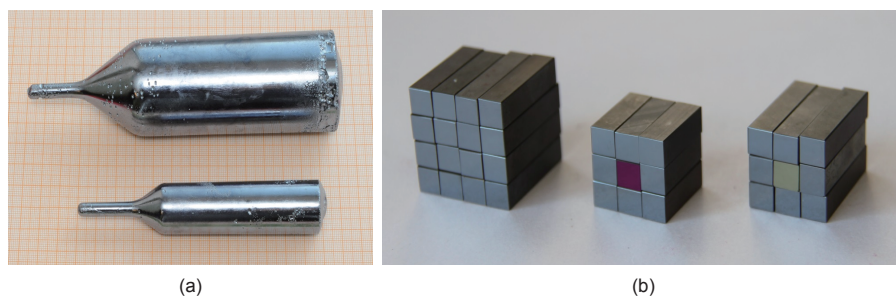


图 9. $\phi 50 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ 磷化镉晶体和红外光学器件。

2.2.5 硫铟锂和硒铟锂晶体

硫铟锂 (LiInS_2 或 LIS) 是近年研究的新型红外非线性光学晶体, 属于正交晶系, 点群为 $\text{mm}2$, 其晶胞参数为 $a = 0.6890 \text{ nm}$ 、 $b = 0.8053 \text{ nm}$ 、 $c = 0.6478 \text{ nm}$, 密度为 $3.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 莫尔硬度为 $3 \sim 4$, 熔点约为 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, 透过波段为 $0.34 \sim 13.2 \mu\text{m}$, 热导率大于 $6 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$, 非线性系数为 $d_{31} = 7.2 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{32} = 5.7 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{33} = -16 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (波长为 $2.3 \mu\text{m}$ 时), 光损伤阈值为 $100 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (波长为 $1.064 \mu\text{m}$, 10 ns 、 10 Hz)。

硒铟锂 (LiInSe_2 或 LISe) 是硫铟锂的同系物, 也属于正交晶系, 晶胞参数为 $a = 0.71971 \text{ nm}$ 、 $b = 0.84116 \text{ nm}$ 、 $c = 0.67926 \text{ nm}$, 透过波段为 $0.46 \sim 14 \mu\text{m}$, 非线性光学系数 $d_{31} = 10.4 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{32} = 7.8 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 。热导率是硫镓银的五倍, 光损伤阈值比大多数其他红外非线性光学晶体高 1 到 2 个数量级。

山东大学陶绪堂课题组通过改进晶体生长技术, 以布里奇曼法, 成功生长了大尺寸硫铟锂和硒铟锂晶体 [79], 其中硫铟锂尺寸已达到 $\phi 16 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 硒铟锂晶体尺寸达到 $\phi 12 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, 并确定了其 Sellmire 方程, 计算获得该系列晶体在 XY 平面 ($\theta = 90^\circ$) 可实现 A 类相位匹配。目前, 采用差频技术已经在硫铟锂晶体中实现了 1064.2 nm 和 1535.8 nm 差频的 $3.466 \mu\text{m}$ 激光输出, 其输出能量为 $80 \sim 100 \mu\text{J}$, 效率约为 0.2% 。

2.2.6 钼酸碲钡晶体

钼酸碲钡 ($\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ 或 BTM) 晶体也是近几年研发的新型红外光学晶体, 属于单斜晶系, 点群为 $\text{P}2$, 物理化学性能稳定, 非线性光学系数为 $d_{31} = 10.18 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{24} = 3.64 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{15} = 1.91 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 主平面内最大有效非线

性系数为 $d_{\text{eff}} = 10.36 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 可实现 A 类和 B 类相位匹配。以熔剂法已生长了尺寸为 $40 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的高质量晶体, 其在 $5.3 \mu\text{m}$ 波段的透过率为 50% 。在该类晶体生长过程中, 还发现了其他相存在, 即 α -钼酸碲钡 (α -BTM), 该晶体属于正交晶系, 点群为 $\text{mm}2$, 空间群为 $\text{Pca}2_1$, 其晶胞参数为 $a = 14.8683(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.66360(10) \text{ \AA}$ 、 $c = 17.6849(3) \text{ \AA}$ 、 $Z = 8$, 其有效非线性光学系数是 β -钼酸碲钡的 $1/12$, 即为 0.2 倍的磷酸二氢钾晶体的 d_{36} 。 β -钼酸碲钡和 α -钼酸碲钡纯相可分别在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $590 \text{ }^\circ\text{C}$ 下合成, 随合成温度增长, 如从 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 增至 $570 \text{ }^\circ\text{C}$, β 相可逐渐转变为 α 相 [80]。

同时该系列晶体还是优秀的拉曼激光晶体, 利用 20 mm 、 Z 向 β -钼酸碲钡晶体可实现 1064 nm 激光的 921 cm^{-1} 和 905.7 cm^{-1} 频率位移, 实现受激拉曼激光, 其一阶拉曼激光的输出功率达到 1.9 W 。

2.2.7 太赫兹波段非线性光学晶体的生长和激光性能

太赫兹波长激光具有重要的实用前景, 对其研究可推动该波段激光的进展, 具有重要意义, 有机非线性晶体是该波段的重要突破口。

2.2.8 DAST 晶体

DAST 晶体是有机离子非线性晶体, 其化学式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$; 即 4-(4-二甲氨基苯乙烯基) 甲基吡啶对甲苯磺酸盐, 缩写为 DAST, 属于单斜晶系, 点群为 m , 空间群为 Cc , 晶胞参数为 $a = 10.365 \text{ \AA}$ 、 $b = 11.322 \text{ \AA}$ 、 $c = 17.893 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 92.24^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$ 、 $Z = 4$, 非线性系数为 $d_{11} (1318 \text{ nm}) = 1010 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{11} (1542 \text{ nm}) = 290 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $d_{26} (1542 \text{ nm}) = 39 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 电光系数为 $r_{11} (720 \text{ nm}) = 92 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $r_{11} (1313 \text{ nm}) =$

$53 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 、 $r_{11} (1535 \text{ nm}) = 47 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ，熔点为 $256 \text{ }^\circ\text{C}$ 。目前已用降温法在溶液中生长了尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的高质量 DAST 晶体 (图 10)，可实现 $0.3\sim 16 \text{ THz}$ 输出，目前已经实现 2.71 THz 输出，其最大输出能量为 0.75 nJ ，效率接近 10^{-6} 。

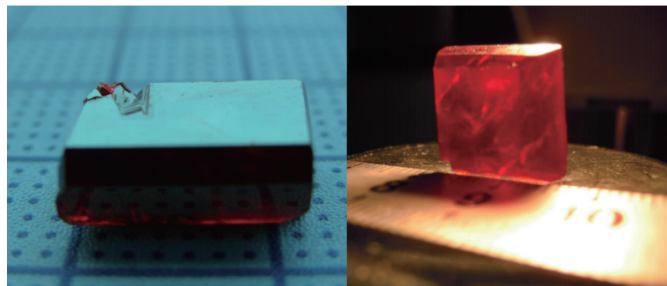


图 10. 生长的 DAST 晶体。

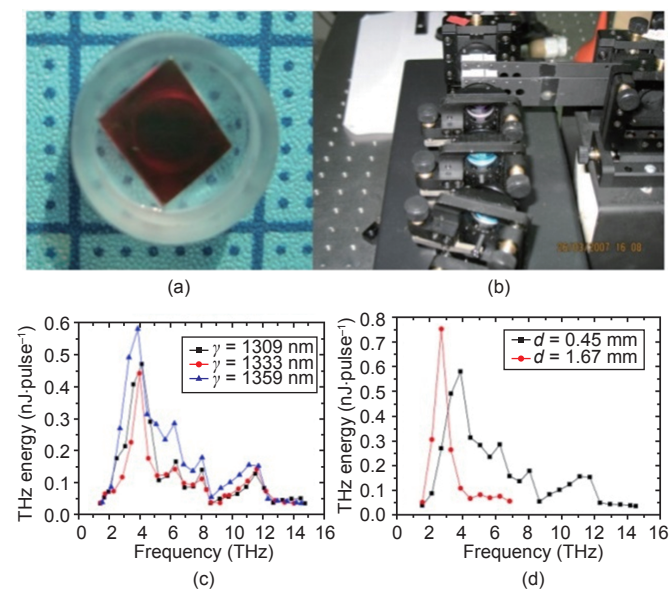


图 11. 以 DAST 实现的太赫兹输出 [81]。

2.2.9 DSTMS 晶体

DSTMS 的化学式为 $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ，化学名称为 4-(4-二甲氨基苯乙烯基) 甲基吡啶 2, 4, 6-三甲基苯磺酸盐，属于单斜晶系，点群为 m ，空间群为 Cc ，晶胞参数为 $a = 10.266 \text{ } \text{Å}$ 、 $b = 12.279 \text{ } \text{Å}$ 、 $c = 17.963 \text{ } \text{Å}$ 、 $\alpha = 90^\circ$ 、 $\beta = 93.04^\circ$ 、 $\gamma = 90^\circ$ 、 $Z = 4$ ，可用降温法生长，其溶剂为甲醇，降温速率为每天 $0.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ，六天可获得尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的晶体。通过热分析，确定其熔化温度为 $257.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ，分解温度为 $327.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可实现 $0.88\sim 19.27 \text{ THz}$ 可调谐太赫兹发射，其最大输出能量为 85.3 nJ (在 3.80 THz 下)，相应峰值功率为 17.9 W ，效率为 3.6% [81]。

2.2.10 OH1 晶体

OH1 的化学式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ ，化学名称为 2-(3-(4-

羟基苯乙炔基)-5,5-二甲基环己基-2-烯亚基) 丙二腈，属于正交晶系，点群为 $mm2$ ，空间群为 $Pna2_1$ ，晶胞参数为 $a = 15.4408 \text{ } \text{Å}$ 、 $b = 10.9939 \text{ } \text{Å}$ 、 $c = 9.5709 \text{ } \text{Å}$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 、 $Z = 4$ ，非线性系数 d_{33} 为 $120 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ ，不溶于水。在太赫兹波段，该晶体可替代 DAST 晶体，可在甲醇溶液中采用降温法获得厘米级 OH1，其降温速率为每天 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ，目前已获得尺寸为 $11 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的高质量 OH1 晶体，如图 12 所示 [82]，通过 X 射线摇摆曲线测试了该晶体的质量，并通过压痕测量确定了 $[100]$ 和 $[111]$ 面的硬度分别为 0.67 GPa 和 0.5 GPa ，其在 $800\sim 1400 \text{ nm}$ 范围内的透过率约为 60% ，在 $1400\sim 2600 \text{ nm}$ 波段透过率为 $40\%\sim 70\%$ 并存在数个吸收峰，在 $4 \text{ } \mu\text{m}$ 至 $6 \text{ } \mu\text{m}$ 之间存在透明区域。以钛宝石激光器作为泵浦源，通过光整流的技术，实现了 $0.83\sim 3.13 \text{ THz}$ 的可调谐输出，其最佳泵浦波长约为 1350 nm ，在 1 THz 波段区域，OH1 晶体明显优于 DAST 晶体 [83]。

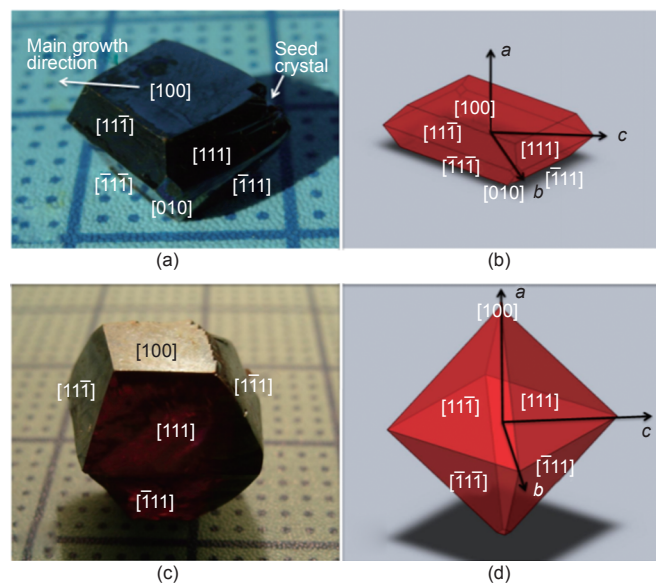


图 12. OH1 晶体 [82]。

2.2.11 BaGa₄S₇ 和 BaGa₄Se₇ 晶体

BaGa_4S_7 和 BaGa_4Se_7 晶体是两种硫族晶体，有望在中红外和远红外波段得到实用。 BaGa_4S_7 (BGS) 属于正交晶系，点群为 $mm2$ ，空间群为 $Pna2_1$ ，透过波段为 350 nm 至 $13.7 \text{ } \mu\text{m}$ ，1983 年，叶宁等以坩埚下降法生长了长为 30 mm 、直径为 12 英寸 的 BGS 晶体，并确定了该晶体的非线性光学特性，证明了其中红外波段的应用前景 [84]，其非线性光学系数为 $d_{31} = 5.1 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 和 $d_{22} = 5.7 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (约是 LiInS_2 晶体的 1.2 倍)， $3 \text{ } \mu\text{m}$ 和 $5 \text{ } \mu\text{m}$ 波段光损伤阈值分别为 $105 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $4.3 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，可实现 $3\sim 5 \text{ } \mu\text{m}$ 波段光参量振荡相位匹配范围，而在

2 μm 泵浦下, 其非临界相位匹配可实现 9.6 μm 输出。

BaGa₄Se₇ (BGSe) 是 BGS 同系列晶体, 但为单斜晶系, 点群为 *m*, 空间群为 *Pc*, 可用坩埚下降法生长, 具有更加稳定的晶体结构, 非线性效应更强 [85], 该晶体的研究正在进行。

2.3 电光晶体

电光效应是晶体折射率随外加电场而变化的现象。折射率的改变与外加电场成正比的效应称为线性电光 (EO) 效应或泡克耳斯 (Pockels) 效应; 折射率的改变与外加电场的平方成正比的效应称为二次电光效应或克尔 (Kerr) 效应。基于该效应, 外加电场可实现光电信号的转化和相互调制, 实现对光场的调节, 达到脉冲激光输出的效果。具有上述效应的晶体称为电光晶体。

自激光器发明以来, 综合性能优良的电光晶体不多, 可实用的电光晶体仅有磷酸二氢钾 (KD₂PO₄ 或 KDP) 和铌酸锂 (LiNbO₃ 或 LN)。近年来, 随着晶体生长技术和器件制备技术的发展, 也出现了偏硼酸钡 (β -BaB₂O₄ 或 BBO) 和磷酸钛氧铷 (RbTiOPO₄ 或 RTP) 等电光晶体, 在某些领域得到了应用。而激光技术和光通信的迅猛发展, 又对电光晶体提出了更高的要求, 因此电光晶体的发展和研究成为光学材料领域的重要课题。

电光晶体是电光 Q 开关的基础, 偏硼酸钡晶体是我国发现的具有代表性的“中国牌”晶体, 除具有非线性频率变换外, 还是重要的电光晶体, 其线性电光系数 γ_{22} 为 2.2 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 晶体尺寸为 6 mm × 6 mm × 20 mm 时, 可实现半波电压 $V_{\lambda/2}$ 为 7.7 kV, 1064 nm 波段的光损伤阈值高达 50 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 可使用横向电光效应, 适合高平均功率和高重复频率脉冲激光 [86]。但该晶体的生长依然是其研究和应用的瓶颈, 沿 Z 轴生长大尺寸偏硼酸钡晶体依然是本领域的难题, 目前虽有 Z 方向长度超过 200 mm 的偏硼酸钡晶体报道, 但成本依然较高, 限制了其在激光器中的广泛应用。针对其半波电压高的问题, Goodno 等曾用双次传播和降低晶体截面的技术降低了偏硼酸钡晶体的半波电压 [87]。目前, Stolzenburg 等以 6 mm × 6 mm × 20 mm 的偏硼酸钡晶体作为电光 Q 开关的 Yb:YAG 微片激光实现了 102 W 三硼酸锂晶体 515 nm 倍频输出 [88]。

磷酸氧钛钾 (KTiOPO₄ 或 KTP) 和磷酸钛氧铷 (RbTiOPO₄ 或 RTP) 是优秀的电光和非线性光学晶体。在透过波段 0.35~4.5 μm (KTP) 和 0.35~5.1 μm (RTP) 内, 其电光系数分别为: γ_{23} 为 15.7 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (KTP) 和 17.5 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (RTP), γ_{33} 为 36.3 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (KTP) 和 40.5 $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$ (RTP)。在施加

高强度电场时, KTP 容易被击穿并出现灰迹; RTP 晶体 Z 轴方向上电导率低, 具有较高光损伤阈值, 不易产生灰迹, 已制成商用电光 Q 开关。近几年 KTP 和 RTP 晶体 Q 开关设计和应用的研究较多, 其中以色列在该领域占有重要地位。2001 年, Roth 报道了顶部籽晶熔盐法生长的 KTP 晶体并将其用于电光开关 [89]。2005 年, Roth 又报道了在顶部籽晶法中采用不同 [Rb]/[P] 原子比值 (1.25~2) 的自助熔剂体系下, 采用不同溶质浓度 (0.55~1.1 g RTP/g 溶剂) 生长了一系列 RTP 晶体, 证明 RTP 晶体与 KTP 晶体相似 [90], 其晶体的化学计量比组分与溶剂的化学组分密切相关。2008 年, Tseitlin 等 [91] 生长了高阻抗 RTP 晶体, 并获得了重达 330 g 的单畴 RTP 晶体。研究表明, RTP 可承受高强度电场, 适用于电光开关应用 [91]。2010 年, Roth 和 Tseitlin [92] 总结了大尺寸、高光学质量 RTP 晶体的生长技术。对晶体生长来说, K₆P₄O₁₃ 或 Rb₄P₄O₁₃ 熔剂可分别用于生长高质量的 KTP 和 RTP 晶体, 而在熔剂中加入 PbO 能够降低熔剂黏度, 提高溶解度, 同时可有效降低晶体中的氧空位, 有效防止灰迹的产生。在具体应用中, 为了弥补自然双折射及温度双折射的影响, 必须将两块旋转 90° 晶体同时使用。

硅酸镓镧 (La₃Ga₃SiO₁₄ 或 LGS) 是具有激光、压电和电光等多功能的晶体, 晶体点群为 32, 紫外吸收边为 242 nm, 有旋光性。从制作电光 Q 开关考虑, 旋光性会使入射光偏振方向发生旋转, 使相应激光器的设计复杂化。图 13 所示为 LGS 晶体。其电光系数为 $\gamma_{11} = 2.3 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 和 $\gamma_{41} = 1.8 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$, 可使用横向电光效应制作电光 Q 开关。当 $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, 纵横比为 1:1 时, 其半波电压 V_{π} 约为 17 000 V, 而当纵横比在 4:1~5:1 时,

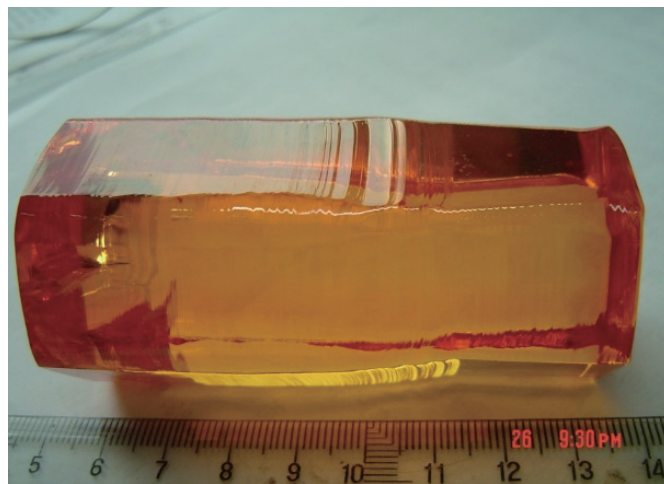


图 13. 山东大学生长的硅酸镓镧光学晶体。

如电光开关尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ ($X \times Y \times Z$) 时, 其半波电压可降到 $3000\sim 4000\text{ V}$ 。在相同条件下, 磷酸二氘钾、硅酸镱镧和铈酸锂晶体的光损伤阈值分别为 $260\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $950\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $100\text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ [93]。以硅酸镱镧和磷酸二氘钾作为电光晶体进行比较试验, 发现两种 Q 开关激光性能相当, 其插入损耗为 1.92% , 在泵浦能量为 520 mJ 时, 输出能量达 359 mJ 。随着硅酸镱镧晶体质量的提高和电光 Q 开关制作技术的发展, 可用于全固态激光器的高功率、高重复频率硅酸镱镧晶体电光 Q 开关得到了重要发展, 已实现最高频率为 50 kHz 、最高输出功率为 7.5 W 、脉宽为 46 ns 的激光输出; 在双端泵浦下, 激光输出功率可进一步提高到 12.5 W 。加之硅酸镱镧晶体有较高光损伤阈值, 其电光 Q 开关具有广阔的应用前景。除在近红外波段的应用外, 2012 年又将硅酸镱镧晶体电光 Q 开关分别应用于 $2.09\text{ }\mu\text{m}$ [94] 和 $2.79\text{ }\mu\text{m}$ [95] 波段, 实现能量分别为 520 mJ 和 216 mJ 的脉冲激光输出。

2.4 闪烁晶体

闪烁晶体是可在高能辐射下发出荧光(闪烁)的晶体, 已在核医学、高能物理学(如正负电子对撞机)、核物理学、空间物理学、地质勘探、爆炸物检测等领域得到广泛应用, 其中大型粒子加速器的建成促使闪烁晶体在全世界范围内得到应用, X 射线计算机断层成像(X-CT)和正电子发射断层扫描(PET)也推动了闪烁晶体的发展, 并在与其相关产业产生了较高商业利润; 近年来, 核医学诊断和医药的不断发展使得闪烁晶体的研发步入了一个新的发展阶段, 具有高发光效率、高分辨率、快速反应和高辐射损伤阈值的新闪烁晶体是本领域发展的重点。无机闪烁晶体的闪烁特性具有密度高、

稳定性高等特点, 是闪烁晶体家族的重要成员。典型的闪烁晶体包括锗酸铋($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ 或 BGO)、钨酸铅(PbWO_4 或 PWO)、碘化钠(NaI:Tl)、碘化铯(CsI:Tl)、氟化钡(BaF_2) 和铝酸钇($\text{YAlO}_3\text{:Ce}$)。在过去的三十年中, 中国生产的系列高质量闪烁晶体已经广泛用于很多大型国际设施, 并取得良好效果, 例如, L3 装备上使用的锗酸铋晶体, 欧洲核子研究组织(CERN)的大型强子对撞机(LHC)上使用的钨酸铅晶体, 日本高能加速器研究机构(KEK) Belle 实验和美国斯坦福直线加速器中心(SLAC)斯坦福直线加速对撞机上使用的 CsI(CI)晶体等。

锗酸铋晶体是综合性能优秀的闪烁晶体, 其闪烁荧光峰值在 480 nm 左右, 属绿光波段。由于锗酸铋晶体具有高效原子排布和高密度, 锗酸铋晶体是优秀的 γ -射线吸收体, 已用于高能 γ -射线检测。同时, 最近的研究表明, 锗酸铋闪烁晶体在油气测井中也具有重要的应用前景。近年来, 锗酸铋晶体已经在核医学和高能实验物理学中得到了广泛应用, 如计算机断层成像(CT)和欧洲核子研究组织的 L3 试验等, 其中欧洲核子研究组织的 L3 实验使用了 12 吨 锗酸铋晶体。锗酸铋闪烁晶体在中国已实现商业化, 我国的相关研究为国际工程与科学的发展做出了贡献。图 14(a) 为中国科学院上海硅酸盐研究所生产的高质量锗酸铋晶体的圆柱形(直径为 76 mm , 长为 300 mm) 和矩形样品($40\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 200\text{ mm}$)。



图 14. 高能物理学中用的 (a) 锗酸铋和 (b) 钨酸铅晶体。

锗酸铋晶体的衰减时间较长, 但原料成本较高。硅酸铋($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 或 BSO)晶体具有良好的机械性能, 化学稳定性好, 反应快, 是新型的闪烁晶体, 可部分替代锗酸铋晶体的应用。目前, 科学家们又发现 RE_2SiO_5 (其中 R 为稀土元素) 晶体如 Lu_2SiO_5 (LSO)、 Gd_2SiO_5 (GSO) 和 Y_2SiO_5 (YSO) 等具有良好的闪烁特性, 该类晶体被称为第三代闪烁体 [92]。

钨酸铅(图 14(b))密度高($8.28\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、有效原子序数($Z_{\text{eff}}=73$)、衰减快($6/30\text{ ns}$), 其最短辐射长度为 0.9 cm , Moliere 半径为 2.19 cm , 且仅在剂量超过 105 Gy 时才会出现辐射伤害, 也是重要的闪烁晶体。尽管钨酸铅闪烁体的光输出略低于 NaI:Tl 闪烁体(约为 0.5%), 但仍是电磁量能器(ECAL)、CMS 光子探测器及欧洲核子研究委员会(CERN)的 ALICE 实验中使用的的重要闪烁体, 也被选为美国费米国立加速器实验室 BTeV 实验的备选材料。基于其高密度和快衰减特性, 该类晶体也可用于核医学诊断。

钨酸镉(CdWO_4 或 CWO)为另一种具有高密度($7.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、短辐射长度(1.06 cm)、高发光效率、高分辨率、大 X 射线吸收和高损伤阈值的闪烁

晶体，特别适合在低温条件下应用。早期研究发现，其前驱体 CdO 挥发明显，影响了高质量的 CWO 晶体的生长。近年来，随着晶体生长技术的提高，已可通过布里奇曼法生长尺寸为 $\phi 40 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的高质量 CWO 晶体，使其得到广泛应用，并被选为宇宙重粒子的检测材料，旨在证明粒子间存在微弱的相互作用 (WIMP) [96]。钨酸铈 (ZnWO_4) 具有高密度和高发光效率，可用于检测 α 、 β 、 2β 衰减和暗物质 [97]，目前，尺寸大于 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的钨酸铈晶体已通过布里奇曼法生长。

铝酸盐晶体，包括 LuAP:Ce、GdAP:Ce、YAG:Ce 和 YAP:Ce 等，具有温度稳定性高的优势，可用于石油勘探和其他高温系统。YAP:Ce 输出光强大 (四倍于钨酸铈)，衰减时间短 (27 ns)，是重要的新型闪烁晶体，其密度为 $5.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，主发光高峰在 366 nm，符合光电探测器的要求，低有效原子序数 ($Z_{\text{eff}} = 39$) 使其可有效监测 γ 射线和软 X 射线。大于 $\phi 100 \text{ mm}$ 的 YAP:Ce 晶体可采用熔液法和温梯法生长 [98]。

近年来，也涌现了如 Ce:Lu_{1.6}Y_{0.4}SiO₅ (Ce:LYSO)、LaBr₃ 之类的新型闪烁晶体，并展现出潜在的应用前景。其中，硅酸钪晶体 (LYSO) 具有高光输出、高密度、快衰减和高能量分辨率的优势，在核物理和核医学等系列急需提高时空分辨率和能量分辨率的辐射检测中成为了理想的备选材料，目前已通过提拉法获得 $\phi 60 \text{ mm} \times 110 \text{ mm}$ 的 LYSO 晶体。表 2 为钨酸铈与硅酸钪晶体的性能对比，可看出，硅酸钪晶体在某些方面具有一定的优势。掺铈溴化镧 (Ce:LaBr₃) 属于 P6₃/m 空间群，熔点为 772 °C，可实现 3 % 的高能量分辨率，可用于非破坏性检测各种辐射，在众多领域特别是反恐领域具有广阔应用前景。该晶体可用改进的布里奇曼方法在完全干燥的条件下使用石英坩埚生长 [99, 100]。

表 2. 钨酸铈与硅酸钪晶体属性的对比

Properties	BGO	LYSO
Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7.13	7.3
Melting point (°C)	1050	2047
Index of refraction	2.15	1.82
Radiation length (cm)	1.10	1.16
Attenuation (cm^{-1})	0.96	0.87
Decay constant (ns)	300	50
Light yield (%) NaI (NI)	25	75
Photofraction (%)	40	30
Energy resolution (511 keV, %)	16	20
Radioactivity	No	Yes

2.5 弛豫铁电单晶体

铁电体 / 压电晶体是精密仪器制造、传感器、转换器

和谐振器的关键材料，被广泛应用于信息技术、先进制造、资源和环境保护、医疗诊断、航空航天和防卫等众多领域，特别是可满足电机设备需求的新型铁电体 / 压电材料更是本领域的急需 [101, 102]。

20 世纪 60 年代 Smolensky 发现了弛豫铁电体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) [103]。1997 年，Park 和 Shrout 从 PbO 中生长了弛豫铁电单晶体 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PZN-PT 或 PZNT) 和 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT 或 PMNT) [104]，并发现这两类晶体呈现出高密度压电特性 ($d_{33} > 2000 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$, $k_{33} = 92 \%$ ，远远高出常见的钨酸铈系材料： $d_{33} = 600 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$ 和 $k_{33} = 70 \%$) [105]。这一发现被认为是本领域近五十年来最重要的突破 [106]，引起国内外广泛关注，其中美国海军研究院 (ONR) 曾拨款约 1 亿美元用于 PMNT 单晶体生长和其相应设备研制，目前晶体已用于 EO 和 IR 波段声光探测器 [107–111]，而弛豫铁电体不同效应的复合也为开发多功能材料和器件提供了可能性 [112, 113]。

近十年来，我国以中国科学院上海硅酸盐研究所为代表的研究机构推动了弛豫铁电单晶的研究和应用，其基础为大尺寸和高质量的晶体，其目标是取代传统的压电换能器 (PZT) 陶瓷，应用于下一代的高性能装置，如超声换能器和传感器等。

该类材料的高温相不稳定，晶体生长过程易出现杂相，使其生长极为困难。基于高温下铈钨酸铅 - 钨酸铈和铈钨酸铅 - 钨酸铈的相稳定性的研究，人们发现铈钨酸铅 - 钨酸铈的钙钛矿相在高温下能够稳定存在。铈钨酸铅 - 钨酸铈可以通过助熔剂法获得。人们通过晶体生长技术的改进以及对该系列材料相图的研究，突破了弛豫铁电单晶体的生长瓶颈，通过应用改进的布里奇曼法已可从助熔剂中获得了尺寸为 $\phi 80 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$ 的大尺寸、高质量铈钨酸铅 - 钨酸铈单晶体。

铈钨酸铅 - 钨酸铈的电学特性和机械特性与压电换能器陶瓷大不相同，目前已进行了大量研究，探索其压电来源，从而优化晶体特性。最近研究发现，铈钨酸铅 - 钨酸铈晶体还具有超高热电响应和电光特性。人们可以通过优化该类晶体的综合特性，设计和制造新型超声换能器、磁电传感器和红外探测器，也可促进弛豫铁电晶体应用于下一代电学装置。目前，通过研究其结构与性能间关系，科学家找到了其优异压电性能的来源，并发现添加 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PIN) 可有效改变铈钨酸铅 - 钨酸铈的特性，从而获得了大尺寸高居里温度的 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PIN-PMN-PT 或 PIMNT) 晶体。PIMNT 晶体除具有优异的压电特性外，还有较高的居里温度 (T_c 190 °C)、相变温度 (T_H 110 °C) 和矫顽磁场

($E_c \approx 520 \text{ V}\cdot\text{mm}^{-1}$)。掺锰可以降低铌镁酸铅-钛酸铅的介电损耗(从 0.3 % 降至 0.05 %)。科学家通过 X 射线精细结构分析 (EXAFS) 揭示了介电损耗降低的机理, 相关研究也可以降低器件在红外传感和磁传感中介电损耗引起的噪声, 从而有效提高传感器的探测能力。

在 PMN-26 %PT 晶体还具有高达 $15.3 \times 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 的超高热电系数, 该值比压电换能器陶瓷高四倍。由于铁电畴尺寸的减小, 热电系数将随着钛酸铅含量的减少而降低, 从而在自发极化方向出现较大热电系数和较小介电常数。研究还发现掺锰 PMN-26 %PT 晶体的热电优值从 $15.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ 增加至 $40.2 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$, 远高于钽酸锂 (LT) 晶体的 $12.6 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ 和压电换能器陶瓷的 $1.17 \times 10^{-5} \text{ Pa}^{-1/2}$ 。相关研究证明掺锰铌镁酸铅-钛酸铅晶体在无制冷红外探测器领域具有广泛应用前景。

最近还发现铌镁酸铅-钛酸铅晶体具有优异线性电光效应(泡克尔斯效应)和二阶电光效应(克尔效应)。PMN-33 %PT 晶体的线性电光系数为 $182 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ 对应半波电压为 202 V, 较传统 LiNbO_3 晶体高一个数量级。PMN- x PT 晶体在 $x = 0.08$ 的组分范围内发现其二阶电光系数 ($r_{11}-r_{12}$) 为 $8.19 \times 10^{-16} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$, 远大于掺镧锆钛酸铅陶瓷的 $2.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2\cdot\text{V}^{-2}$ 。相关研究证明, 铌镁酸铅-钛酸铅晶体可能在下一代电光器件中(如用于高速光通信的光开关和光衰减器)具有重要的应用。

铌镁酸铅-钛酸铅晶体还有优秀的磁学特性, 可用于压电变压器的异质结构磁电 (ME) 复合结构。其磁电系数高达 $57.3 \text{ V}\cdot\text{Oe}^{-1}$, 是传统磁电复合结构的 50 倍。目前, 基于该效应已制作出基于铌镁酸铅-钛酸铅的 64-像素超声换能器, 其带宽比压电换能器高 20 %; 也已研制了掺锰铌镁酸铅-钛酸铅热电红外传感器, 其探测能力为 $2.2 \times 10^9 \text{ cmHz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$, 该值比 LiTaO_3 红外传感器高三倍。相关研究为弛豫铁电晶体在下一代磁电传感器、超声换能器和热电红外探测器等方面的应用奠定了基础。

高 T_c 和 T_r 的弛豫铁电晶体是本领域未来研究的热点和重点, 如具有高 T_c 和 T_r ($T_c > 180 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_r > 110 \text{ }^\circ\text{C}$) 的 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}y\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-}z\text{PbTiO}_3$ (PIMNT) 可应用于高灵敏度和高能量密度压电换能器 [114]。相关研究正在进行。

2.6 碳化硅晶体

以硅 (Si) 和砷化镓 (GaAs) 为代表第一代和第二代半导体晶体的广泛应用促进了微电子和光电子行业的快速发展, 相应半导体装置仅适用于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下。碳化硅具有多种晶型, 常见的有 β 和 α 碳化硅两种, 其中,

β 碳化硅具有立方结构, 在大约 $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下形成; α 碳化硅具有六方结构, 在这一体系存在着百余种不同多型体(如 4H、15R、6H 等)。高温下, β 碳化硅可以缓慢转化为 α 碳化硅。4H 碳化硅可在 $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下生长, 而 15R 和 6H 碳化硅需在 $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上生长。6H 碳化硅晶体在 $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上也具有较高稳定性, 在工业中可广泛应用。

由于碳化硅的晶格参数与氮化镓的晶格参数完全匹配, 碳化硅成为激光二极管 (LD) 和发光二极管 (LED) 的衬底材料之一, 但价格相对较高。近几年, 随着蓝宝石晶体行业的迅猛发展, 已成为氮化镓衬底的主要材料。目前, 基于其宽带隙(硅带隙的 3 倍)、高热导率(硅热导率的 3.3 倍, 砷化镓热导率的 10 倍)、大迁移率(硅迁移率的 2.5 倍)和高损伤阈值(硅损伤阈值的 10 倍, 砷化镓损伤阈值的 5 倍), 碳化硅已广泛应用于电子和电学行业, 特别是在高温应用领域。

过去二十年, 我国在碳化硅晶体生长及器件应用方面取得巨大突破。目前, 已经采用物理气相沉积 (PVD) 技术获得了直径为 6 英寸 (约 150 mm) 的高质量碳化硅晶体 (见图 15)。而 4 英寸的碳化硅单晶体和“开盒即用”晶片在我国也已实现商品化。缺陷 (尤其是微管缺陷) 是碳化硅应用的主要瓶颈之一。2009 年, 山东大学报道了可通过温场设计和优化生长工艺消除微管缺陷, 同时降低 6H 碳化硅晶体的温度场, 也可以减少其他缺陷 (如沿 $[1\sim 100]$ 移位和小角晶界) [115]。以碳化硅为衬底, 人们已制造出二维电子迁移率为 $1800 \text{ cm}^2\cdot(\text{Vs})^{-1}$ 且输出功率为 $5.5 \text{ W}\cdot\text{mm}^{-1}$ 的高质量 GaN/AlGaN 高电子迁移率晶体管 (HEMT) 器件。



图 15. 中国科学院物理研究所制备的直径为 6 英寸 (约 150 mm) 的碳化硅晶体。

3 讨论和结论

功能晶体, 特别是光电功能晶体的研究和应用与全固态激光息息相关。目前, 玻璃、光纤、陶瓷、激光二极管、液晶和纳米材料的蓬勃发展, 已在某些特定领域

挑战了传统功能晶体的垄断地位。半导体单晶是重要的功能晶体，而单晶硅是具有代表性的材料。单晶硅在现代信息时代具有重要作用，目前人们又发现单晶硅具有多种新用途，如太阳能行业等。作为功能晶体，硅还在不同领域展现了重要的作用，已经成为高科技产业的关键材料。

大尺寸和高质量是晶体的主要目标，相应的需求也促进了晶体生长技术的发展。功能晶体正朝着“复合化”“功能器件一体化”的方向发展，以满足全固态激光“拓展波长”“超快”“超强”的发展趋势。在激光晶体领域，高质量、大尺寸和高热导率的激光晶体已引起了广泛关注；在非线性晶体领域，除深紫外激光晶体外，红外乃至太赫兹波段的非线性光学晶体也越来越引起人们的关注。新型闪烁晶体、压电晶体、铁电晶体、电光晶体和其他功能晶体也是国际科技界研究的重点。

从20世纪80年代起，非线性光学晶体迅猛发展并实现了商品化，开启了相应的晶体和器件市场，使非线性光学晶体得到广泛应用。最近，闪烁晶体的成功应用展现出良好的发展势头；激光自倍频晶体研究的突破也推动了该类晶体的商品化；铁电铌镁酸铅-钛酸铅晶体和相关弛豫铁电体的发展和应用也是该功能晶体发展的重要方向。未来几年，我们将继续探索晶体结构和功能之间的关系，发展晶体设计模型，寻找和设计新功能晶体，拓展功能材料学科。晶体生长技术和设备的革新也是本领域发展的关键。晶体生长不是单一的过程，涉及原料制备、晶体后处理、晶体切割、加工以及器件应用多个环节，每一环节均影响晶体的质量和应用，而晶体物理性能的测试和评估更是器件应用的关键。相关研究复杂而任重道远。

晶体结构和组分是晶体功能的来源，晶体生长和设计理论是晶体探索和指导，晶体生长方法和设备的革新是获得大尺寸、高质量晶体的基础。相关研究也涉及相关领域的革新和发展，如晶体原材料的制备、加工技术和工艺、涂层等；而与半导体行业的结合，也可能对节能减排具有重要意义。晶体在高科技领域起着关键核心作用，晶体事业的发展关系到国计民生。

目前，相关研究应注重以下五个方面：

- (1) 晶体结构和晶体特性之间的关系，功能效应的来源；
- (2) 功能晶体的设计和计算机模拟；
- (3) 晶体生长动力学过程；
- (4) 晶体生长条件与晶体质量的关系；
- (5) 晶体多功能间的耦合和交互研究。

致谢

本论文得到国家自然科学基金(NSFC)(51372139)的支持，撰写过程中得到了包括周世斌、杭寅、胡章贵、张国春、杨春晖、叶宁、罗豪魁和任国浩等众多同行的帮助和建议，对此我们深表谢意。

Compliance with ethics guidelines

Jiyang Wang, Haohai Yu, Yicheng Wu, and Robert Boughton declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

1. T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 1960, 187(4736): 493–494
2. W. Koechner. *Solid-State Lasers Engineering*. W. Sun, Z. W. Jiang, G. X. Cheng, trans. Beijing: Science Press, 2002 (in Chinese)
3. J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert. Laser oscillations in Nd-doped yttrium aluminum, yttrium gallium and gadolinium garnets. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4(10): 182–184
4. A. Kruusing. Underwater and water-assisted laser processing: Part 2—Etching, cutting and rarely used methods. *Opt. Lasers Eng.*, 2004, 41(2): 329–352
5. B. Jiang, Z. Zhao, G. Zhao, J. Xu. Thin disk solid state lasers and heat capacity solid state lasers. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, 43(3): 3–8 (in Chinese)
6. A. Heller. Efficiently changing the color of laser light. *S&TR*, 2006-10-19. <https://str.lnl.gov/str/Oct06/Ebbers.html>
7. H. Yin, P. Deng, F. Gan. Defects in YAG:Yb crystals. *J. Appl. Phys.*, 1998, 83(7): 3825–3828
8. J. Dong, A. Shirakawa, K. Ueda, J. Xu, P. Deng. Efficient laser oscillation of Yb:Y₃Al₅O₁₂ single crystal grown by temperature gradient technique. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(16): 161115
9. Y. H. Peng, Y. X. Lim, J. Cheng, Y. Guo, Y. Y. Cheah, K. S. Lai. Near fundamental mode 1.1 kW Yb:YAG thin-disk laser. *Opt. Lett.*, 2013, 38(10): 1709–1711
10. J. Brons, et al. Energy scaling of Kerr-lens mode-locked thin-disk oscillators. *Opt. Lett.*, 2014, 39(22): 6442–6445.
11. X. Liang, et al. Parasitic lasing suppression in high gain femtosecond petawatt Ti:sapphire amplifier. *Opt. Express*, 2007, 15(23): 15335–15341
12. V. Yanovsky, et al. Ultra-high intensity-300-TW laser at 0.1 Hz repetition rate. *Opt. Express*, 2008, 16(3): 2109–2114
13. Z. Wang, C. Liu, Z. Shen, Q. Zhang, H. Teng, Z. Wei. High-contrast 1.16 PW Ti:sapphire laser system combined with a doubled chirped-pulse amplification scheme and a femtosecond optical-parametric amplifier. *Opt. Lett.*, 2011, 36(16): 3194–3196
14. T. J. Yu, S. K. Lee, J. H. Sung, J. W. Yoon, T. M. Jeong, J. Lee. Generation of high-contrast, 30 fs, 1.5 PW laser pulses from chirped-pulse amplification Ti:sapphire laser. *Opt. Express*, 2012, 20(10): 10807–10815
15. Y. Chu, et al. High-contrast 2.0 Petawatt Ti:sapphire laser system. *Opt. Express*, 2013, 21(24): 29231–29239
16. V. Chvykov, K. Krushelnick. Large aperture multi-pass amplifiers for high peak power lasers. *Opt. Commun.*, 2012, 285(8): 2134–2136
17. H. Kiriya, et al. Temporal contrast enhancement of petawatt-class laser pulses.

- Opt. Lett.*, 2012, 37(16): 3363–3365
18. D. B. Joyce, F. Schmid. Progress in the growth of large scale Ti:sapphire crystals by the heat exchanger method (HEM) for petawatt class lasers. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(8): 1138–1141
 19. A. Nehari, et al. Ti-doped sapphire (Al_2O_3) single crystals grown by the Kyropoulos technique and optical characterizations. *Cryst. Growth Des.*, 2011, 11(2): 445–448
 20. S. F. Shao, et al. Research progress in numerical simulation for crystal growth by czochralski method. *J. Synth. Cryst.*, 2005, 34(4): 687–692 (in Chinese)
 21. R. Peters, C. Kränkel, K. Petermann, G. Huber. Broadly tunable high-power Yb:Lu₂O₃ thin disk laser with 80% slope efficiency. *Opt. Express*, 2007, 15(11): 7075–7082
 22. N. S. Prasad, et al. Recent progress in the development of neodymium-doped ceramic yttria. *IEEE J. Sel. Top. Quant.*, 2007, 13(3): 831–837
 23. G. Boulon, et al. Search of optimized trivalent ytterbium doped-inorganic crystals for laser applications. *J. Alloy. Compd.*, 2002, 341(1–2): 2–7
 24. R. H. Hoskins, B. H. Soffer. Stimulated emission from Y₂O₃:Nd³⁺. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4(1): 22–23
 25. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, E. Heumann, K. Petermann, G. Huber. Efficient laser operation of Nd:Sc₂O₃ at 966 nm, 1082 nm and 1486 nm. In: *OSA Trends in Optics and Photonics Vol.26 Advanced Solid-State lasers (Optical Society of America, 1999)*. Boston, MA, US, 1999: 249–251
 26. L. Fornasiero, E. Mix, V. Peters, K. Petermann, G. Huber. New oxide crystals for solid state lasers. *Cryst. Res. Technol.*, 1999, 34(2): 255–260
 27. K. Petermann, et al. Highly Yb-doped oxides for thin-disc lasers. *J. Cryst. Growth*, 2005, 275(1–2): 135–140
 28. P. Klopp, V. Petrov, U. Griebner, K. Petermann, V. Peters, G. Erbert. Highly efficient mode-locked Yb:Sc₂O₃ laser. *Opt. Lett.*, 2004, 29(4): 391–393
 29. C. R. E. Baer, et al. Femtosecond Yb:Lu₂O₃ thin disk laser with 63 W of average power. *Opt. Lett.*, 2009, 34(18): 2823–2825
 30. C. R. E. Baer, et al. Femtosecond thin-disk laser with 141 W of average power. *Opt. Lett.*, 2010, 35(13): 2302–2304
 31. L. Hao, et al. Spectroscopy and laser performance of Nd:Lu₂O₃ crystal. *Opt. Express*, 2011, 19(18): 17774–17779
 32. J. R. O'Conner. Unusual crystal-field energy levels and efficient laser properties of YVO₄:Nd. *Appl. Phys. Lett.*, 1966, 9(11): 407–409
 33. P. A. Studenikin, A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, P. A. Popov, I. A. Shcherbakov. GdVO₄ as a new medium for solid-state lasers: Some optical and thermal properties of crystals doped with Cd³⁺, Tm³⁺, and Er³⁺ ions. *Quantum Electron.*, 1995, 25(12): 1162–1165
 34. C. Maunier, J. L. Doualan, R. Moncorgé, A. Speghini, M. Bettinelli, E. Cavalli. Growth, spectroscopic characterization, and laser performance of Nd:LuVO₄, a new infrared laser material that is suitable for diode pumping. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2002, 19(8): 1794–1800
 35. B. Yao, et al. Crystal growth and laser performance of neodymium-doped scandium orthovanadate. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(5): 720–723
 36. J. Liu, et al. Pulse energy enhancement in passive Q-switching operation with a class of Nd:Gd_{1-x}Y_xVO₄ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(7): 1289–1291
 37. H. Yu, et al. Enhancement of passive Q-switching performance with mixed Nd:Lu_xGd_{1-x}VO₄ laser crystals. *Opt. Lett.*, 2007, 32(15): 2152–2154
 38. P. P. Yaney, L. G. DeShazer. Spectroscopic studies and analysis of the laser states of Nd³⁺ in YVO₄. *J. Opt. Soc. Am.*, 1976, 66(12): 1405–1414
 39. W. Li, E. Shi, W. Zhong, Z. Yin. Anion coordination polyhedron growth unit theory mode and crystal morphology. *J. Synth. Cryst.*, 1999, 28(2): 117–125 (in Chinese)
 40. M. Wei, G. Li, Y. Zhu, X. Wu, Z. Yu, S. Teng. Raw material synthesis of yttrium vanadate crystals (Nd³⁺:YVO₄:YVO₄). *J. Synth. Cryst.*, 1998, 27(2): 178–181 (in Chinese)
 41. X. Meng, L. Zhu, H. Zhang, C. Wang, Y. T. Chow, M. Lu. Growth, morphology and laser performance of Nd:YVO₄ crystal. *J. Cryst. Growth*, 1999, 200(1–2): 199–203
 42. P. Shi, D. Li, H. Zhang, Y. Wang, K. Du. An 110 W Nd:YVO₄ slab laser with high beam quality output. *Opt. Commun.*, 2004, 229(1–6): 349–354
 43. L. Cui, et al. 880 nm laser-diode end-pumped Nd:YVO₄ slab laser at 1342 nm. *Laser Phys.*, 2011, 21(1): 105–107
 44. J. J. Zayhowski, C. Dill III. Coupled-cavity electro-optically Q-switched Nd:YVO₄ microchip lasers. *Opt. Lett.*, 1995, 20(7): 716–718
 45. D. Nodop, J. Limpert, R. Hohmuth, W. Richter, M. Guina, A. Tünnermann. High-pulse-energy passively Q-switched quasi-monolithic microchip lasers operating in the sub-100-ps pulse regime. *Opt. Lett.*, 2007, 32(15): 2115–2117
 46. H. Lin, J. Li, X. Liang. 105 W, <10 ps, TEM₀₀ laser output based on an in-band pumped Nd:YVO₄ Innoslab amplifier. *Opt. Lett.*, 2012, 37(13): 2634–2636
 47. H. Zhang, et al. Growth of new laser crystal Nd:LuVO₄ by the Czochralski method. *J. Cryst. Growth*, 2003, 256(3–4): 292–297
 48. J. Liu, et al. Continuous-wave and pulsed laser performance of Nd:LuVO₄ crystal. *Opt. Lett.*, 2004, 29(2): 168–170
 49. W. K. Jang, Q. Ye, J. Eichenholz, M. C. Richardson, B. H. T. Chai. Second harmonic generation in Yb doped YCa₄O(BO₃)₃. *Opt. Commun.*, 1998, 155(4–6): 332–334
 50. D. Vivien, F. Mongel, G. Aka, A. Kahn-Harari, D. Pelenc. Neodymium-activated Ca₄GdB₃O₁₀ (Nd:GdCOB): A multifunctional material exhibiting both laser and nonlinear optical properties. *Laser Phys.*, 1998, 8(3): 759–763
 51. Q. Ye, B. H. T. Chai. Crystal growth of YCa₄O(BO₃)₃ and its orientation. *J. Cryst. Growth*, 1999, 197(1–2): 228–235
 52. Z. Wang, K. Fu, X. Xu, X. Sun, H. Jiang, R. Song, J. Liu, J. Wang, Y. Liu, J. Wei, Z. Shao. The optimum configuration for the third-harmonic generation of 1.064 μm in a YCOB crystal. *Appl. Phys. B*, 2001, 72(7): 839–842
 53. P. Yuan, G. Xie, D. Zhang, H. Zhong, L. Qian. High-contrast near-IR short pulses generated by a mid-IR optical parametric chirped-pulse amplifier with frequency doubling. *Opt. Lett.*, 2010, 35(11): 1878–1880
 54. G. Aka, et al. Linear- and nonlinear-optical properties of a new gadolinium calcium oxoborate crystal, Ca₄GdO(BO₃)₃. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, 14(9): 2238–2247
 55. O. H. Heckl, et al. Continuous-wave and modelocked Yb:YCOB thin disk laser: First demonstration and future prospects. *Opt. Express*, 2010, 18(18): 19201–19208
 56. A. Yoshida, et al. Diode-pumped mode-locked Yb:YCOB laser generating 35 fs pulses. *Opt. Lett.*, 2011, 36(22): 4425–4427
 57. J. Y. Wang, H. H. Yu, H. J. Zhang, J. Li, N. Zong, Z. Y. Xu. Progress on the research and potential applications of self-frequency doubling crystals. *Progress in Phys.*, 2011, 31(2): 91–110 (in Chinese)
 58. H. Yu, et al. Efficient high-power self-frequency-doubling Nd:GdCOB laser at 545 and 530 nm. *Opt. Lett.*, 2011, 36(19): 3852–3854
 59. T. Hahn. *The International Tables for Crystallography*. Myrtle Beach, SC: Springer Press, 1983
 60. G. Zhang, G. Lan, Y. Wang. *Lattice Vibrational Spectroscopy*. Beijing: Higher Education Press, 2001 (in Chinese)
 61. Z. Hu, Y. Zhao. A method and its apparatus for the large size nonlinear optical crystal growth by combination of crucible and seed crystal: CN, 101503819. 2009-08-12 (in Chinese)
 62. C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You. A new type of ultraviolet SHG crystals—β-BaB₂O₄. *Sci. Sin. Ser. B*, 1985, 28(4): 235–243
 63. D. N. Nikogosyan. Beta barium borate (BBO). *Appl. Phys. A-Mater*, 1991, 52(6): 359–368
 64. D. Perlov, S. Livneh, P. Czechowicz, A. Goldgirsh, D. Loiacono. Progress in growth of large β-BaB₂O₄ single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 2011, 46(7): 651–654
 65. N. Ye, D. Tang. Hydrothermal growth of KBe₂BO₃F₂ crystals. *J. Cryst. Growth*,

- 2006, 293(2): 233–235
66. C. T. Chen. Recent advances in deep and vacuum-UV harmonic generation with KBBF crystal. *Opt. Mater.*, 2004, 26(4), 425–429
 67. G. Wang, et al. 12.95 mW sixth harmonic generation with $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal. *Appl. Phys. B-Lasers. O.*, 2008, 91(1): 95–97
 68. C. T. Chen, G. L. Wang, X. Y. Wang, Z. Y. Xu. Deep-UV nonlinear optical crystal $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ —Discovery, growth, optical properties and applications. *Appl. Phys. B-Lasers. O.*, 2009, 97(1): 9–25
 69. T. Kanai, X. Wang, S. Adachi, S. Watanabe, C. Chen. Watt-level tunable deep ultraviolet light source by a KBBF prism-coupled device. *Opt. Express*, 2009, 17(10): 8696–8703
 70. G. Liu, et al. Development of a vacuum ultraviolet laser-based angle-resolved photoemission system with a superhigh energy resolution better than 1 meV. *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, 79(2): 023105
 71. X. Wen. *Theoretical and Experimental Study of Electrically Driven Traveling-Wave Thermoacoustic Refrigerator in Room Temperature Range*. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, 2006 (in Chinese)
 72. C. Chen, et al. Deep UV nonlinear optical crystal: $\text{RbBe}_2(\text{BO}_3)\text{F}_2$. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 2009, 26(8): 1519–1525
 73. H. Dai, C. Chen. Realization methods of laser jamming in helicopter with mid-infrared lasers. *Jour. Sichuan Ordnance*, 2011, 32(1): 114–116 (in Chinese)
 74. D. Sandy. *Electronic Warfare Handbook 2008*. Berkshire: The Shephard Press Ltd., 2008
 75. G. A. Verozubova, A. I. Gribenyukov, Y. P. Mironov. Two-temperature synthesis of ZnGeP_2 . *Inorg. Mater.*, 2007, 43(10): 1040–1045
 76. K. T. Zawilski, P. G. Schunemann, S. D. Setzler, T. M. Pollak. Large aperture single crystal ZnGeP_2 for high-energy applications. *J. Cryst. Growth*, 2008, 310(7–9): 1891–1896
 77. G. A. Verozubova, A. I. Gribenyukov. Growth of ZnGeP_2 crystals from melt. *Crystrallogr. Rep.*, 2008, 53(1): 158–163
 78. Z. Lei, C. Zhu, C. Xu, B. Yao, C. Yang. Growth of crack-free ZnGeP_2 large single crystals for high-power mid-infrared OPO applications. *J. Cryst. Growth*, 2014, 389: 23–29
 79. S. Wang, et al. Crystal growth and piezoelectric, elastic and dielectric properties of novel LiInS_2 crystal. *J. Cryst. Growth*, 2013, 362: 308–311
 80. Q. Yu, Z. Gao, S. Zhang, W. Zhang, S. Wang, X. Tao. Second order nonlinear properties of monoclinic single crystal $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$. *J. Appl. Phys.*, 2012, 111(1): 013506
 81. J. Cheng, et al. Synthesis and growth of ZnGeP_2 crystals: Prevention of non-stoichiometry. *J. Cryst. Growth*, 2013, 362: 125–129
 82. Y. Li, Z. Wu, X. Zhang, L. Wang, J. Zhang, Y. Wu. Crystal growth and terahertz wave generation of organic NLO crystals: OH1. *J. Cryst. Growth*, 2014, 402: 53–59
 83. Y. Li, J. Zhang, G. Zhang, L. Wu, P. Fu, Y. Wu. Growth and characterization of DSTMS crystals. *J. Cryst. Growth*, 2011, 327(1): 127–132
 84. X. Lin, G. Zhang, N. Ye. Growth and characterization of BaGa_4S_7 : A new crystal for mid-IR nonlinear optics. *Cryst. Growth Des.*, 2009, 9(2): 1186–1189
 85. J. Yao, et al. BaGa_4Se_7 : A new congruent-melting IR nonlinear optical material. *Inorg. Chem.*, 2010, 49(20): 9212–9216
 86. C. Stolzenburg, W. Schüle, I. Zawischa, A. Killi, D. Sutter. 700 W intracavity-frequency doubled Yb:YAG thin-disk laser at 100 kHz repetition rate. In: W. A. Clarkson, N. Hodgson, R. K. Shori, eds. *Proceedings of SPIE 7578, Solid State Lasers XIX: Technology and Devices*. San Francisco, CA, USA, 2010: 75780A
 87. G. D. Goodno, et al. Investigation of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ as a Q switch for high power applications. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66(13): 1575–1577
 88. C. Stolzenburg, A. Giesen, F. Butze, P. Heist, G. Hollemann. Cavity-dumped intracavity-frequency-doubled Yb:YAG thin disk laser with 100 W average power. *Opt. Lett.*, 2007, 32(9): 1123–1125
 89. M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin. Growth-dependent properties of KTP crystals and PPKTP structures. *J. Mater. Sci-Mater. El.*, 2001, 12(8): 429–436
 90. M. Roth, M. Tseitlin, N. Angert. Oxide crystals for electro-optic Q-switching of lasers. *Glass Phys. Chem.*, 2005, 31(1): 86–95
 91. Yu. V. Shaldin, S. Matyjasik, M. Tseitlin, M. Roth. Specific features of the pyroelectric properties of actual RbTiOPO_4 single crystals in the temperature range 4.2–300 K. *Phys. Solid State*, 2008, 50(7): 1315–1312
 92. M. Roth, M. Tseitlin. Growth of large size high optical quality KTP-type crystals. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(8): 1059–1064
 93. J. Y. Wang, et al. Progress of the electro-optic crystal research and the symmetry dependence of electro-optic effect. *Progress in Phys.*, 2012, 32(1): 33–56 (in Chinese)
 94. L. Wang, X. Cai, J. Yang, X. Wu, H. Jiang, J. Wang. 520 mJ langasite electro-optically Q-switched Cr, Tm, Ho:YAG laser. *Opt. Lett.*, 2012, 37(11): 1986–1988
 95. L. Wang, et al. 2.79 m high peak power LGS electro-optically Q-switched Cr, Er:YSGG laser. *Opt. Lett.*, 2013, 38(12): 2150–2152
 96. M. Kiefer, F. Röbst, G. Angloher, I. Bavykina, D. Hauff, W. Seidel. Glued CaWO_4 detectors for the CRESST-II experiment. *Opt. Mater.*, 2009, 31(10): 1410–1414
 97. H. Kraus, et al. ZnWO_4 scintillators for cryogenic dark matter experiments. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2009, 600(3): 594–598
 98. J. Chen, G. Zhao, D. Cao, S. Zhou. Color center of YAlO_3 with cation vacancies. *Curr. Appl. Phys.*, 2010, 10(2): 468–470
 99. Q. Gui, C. Zhang, M. Zhang, L. Hang, Z. Fang, Y. Ge. Study on crystal growth and scintillation properties of large-size CeCl_3 doped LaBr_3 crystal. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2011, 31(11): 1195–1197, 1249 (in Chinese)
 100. Y. Zhang, M. Luo. Study on temperature characteristics of LaBr_3 detector. *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2013, 33(2): 188–190 (in Chinese)
 101. Z. Ye. Relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$: Properties and present understanding. *Ferroelectrics*, 1996, 184(1): 193–208
 102. D. Viehland. Symmetry-adaptive ferroelectric mesostates in oriented $\text{Pb}(\text{Bi}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystals. *J. Appl. Phys.*, 2000, 88(8): 4794–4806
 103. G. A. Smolensky. Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition. *J. Phys. Soc. Jpn*, 1970, 28(Suppl.): 26–37
 104. S. E. Park, T. R. Shrout. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(4): 1804–1811
 105. K. Saitoh, Y. Ishimaru, H. Fuke, Y. Enomoto. A model analysis for current-voltage characteristics of superconducting weak links. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36(Part 2, No. 3A): L272–L275
 106. L. Liu, et al. Dielectric, ferroelectric, and pyroelectric characterization of Mn-doped $0.74\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.26\text{PbTiO}_3$ crystals for infrared detection applications. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(19): 192903
 107. A. Borisevich, et al. Lead tungstate scintillation crystal with increased light yield for the PANDA electromagnetic calorimeter. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 2005, 537(1–2): 101–104
 108. S. Saitoh, M. Izumi, Y. Yamashita, S. Shimanuki, M. Kawachi, T. Kobayashi. Piezoelectric single crystal, ultrasonic probe, and array-type ultrasonic probe: US, 5402791A, 1995-04-04
 109. B. Ren, S. W. Or, X. Zhao, H. Luo. Energy harvesting using a modified rectangular cymbal transducer based on $0.71\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.29\text{PbTiO}_3$ single crystal. *J. Appl. Phys.*, 2010, 107(3): 034501
 110. N. Neumann, M. Es-Souni, H. Luo. Application of PMN-PT in pyroelectric detectors. In: *Proceedings of the 18th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*. Xi'an, China, 2009: 1–3
 111. Y. Wang, S. W. Or, H. L. W. Chan, X. Zhao, H. Luo. Magnetolectric effect from mechanically mediated torsional magnetic force effect in NdFeB magnets and shear piezoelectric effect in $0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.3\text{PbTiO}_3$ single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(12): 123510
 112. H. Luo, G. Xu, H. Xu, P. Wang, Z. Yin. Compositional homogeneity and electrical

- properties of lead magnesium niobate titanate single crystals grown by a modified bridgman technique. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, 39(Part 1, No. 9B): 5581–5585
113. P. Yu, et al. Growth and pyroelectric properties of high Curie temperature relaxor-based ferroelectric $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ ternary single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(25): 252907
114. B. Gao, G. L. Yu, J. B. Li. Numerical simulation and experimental study on two-dimensional solid/fluid phononic crystals. *J. Synth. Cryst.*, 2010, 39(3): 680–686
115. Y. Gao, et al. Evolution and structure of low-angle grain boundaries in 6H-SiC single crystals grown by sublimation method. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(20): 2909–2913