

光电功能晶体材料研究进展

王继扬¹, 吴以成²

(1. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

(2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘 要: 光电功能晶体, 包括激光晶体、非线性光学晶体、电光晶体、介电体超晶格、闪烁晶体和 PMN-PT 弛豫电单晶等, 在高技术发展中具有不可替代的重要作用。近年来, 我国在这些重要晶体材料的生长、基础研究和应用方面都获得了很大成绩。综述了光电功能晶体材料研究和应用的部分进展。在此基础上, 提出进一步发展晶体理论, 扩大理论的应用范围, 注重晶体生长基本理论研究, 发展新的晶体生长方法和技术, 加强晶体生长设备研制, 加强晶体从原料到加工、后处理、检测及镀膜等全过程的结合等建议, 以全面提高我国光电功能晶体研究发展及其产业化水平。

关键词: 功能晶体; 进展; 应用

中图分类号: O734.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2010)10-0001-15

Progress of the Research on Photoelectronic Functional Crystals

WANG Jiyang¹, WU Yicheng²

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

(2. Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: Photoelectronic crystals including laser, Nonlinear optical, electro-optical, dielectric-superlattice, inorganic scintillating crystal and PMN-PT relax-ferroelectric single crystals play a crucial role in the development of high technologies. In recent years, great efforts have been made to the research and applications of these important materials, as well as great achievements have been obtained. In this paper, part of the progress in the field of photoelectronic crystals has been reviewed. Based on the above-mentioned works, proposals have been submitted, such as to promote basic research, to develop novel crystal growth technology, to enhance the combination each steps to whole crystal growth process from raw material preparation, crystal growth, pre-treatments of as-grown crystals.

Key words: functional crystal; progress; application

1 前 言

材料是人类物质文明的基础。材料分类有多种方法, 从应用角度通常可分为结构材料和功能材料。结构材料主要以其力学性质为应用基础, 而功能材料则是其物理、化学或生物功能性质为应用基础。功能晶体是功能材料的重要组成部分, 是光、热、电、磁、力等各种能量形式转换的重要媒介, 在当前高新技术中起着关键和不可替代的作用。近年来, 激光和光电子学的发展进一步促进了功能晶体的发展和应用, 用于光电及其转换

的功能晶体成为材料科学与工程研究领域的一个热点。光电功能晶体的种类很多, 往往可以根据其功能性质来划分, 如光学晶体、激光晶体、非线性光学晶体、电光晶体、压电晶体、闪烁晶体和磁光晶体等。

进入 21 世纪以来, 光电功能晶体材料作为微电子、光电子、通信、航天及现代军事技术等高科技领域中的关键材料受到世界各国的重视。光电功能晶体作为高科技发展的核心材料, 具有不可替代的重要地位。许多先进工业国家纷纷投巨资进行研究, 抢占晶体技术中的制高点。我国光电功能晶体的研究和应用处于国际前沿, 特别是无机非线性光学晶体的研究处于国际领先地位。

光电功能晶体的发展, 正向扩展波段、高功率、短脉冲、复合化和小型化等方向发展, 要求材料在恶劣和复杂的环境下长时期服役, 对功能晶体提出了更高的要求。特别需要获得一些在扩展(新)波段, 如中远红外

收稿日期: 2010-09-15

基金项目: 国家 973 计划项目(2010CB630703)和国家自然科学基金项目(10523001)资助

通信作者: 吴以成, 男, 1946 年生, 中国工程院院士

和敏感波段有特殊功能性质的晶体材料；而且要求晶体向更大、更高质量、及复合化方向和微小型化方向发展，注重功能晶体在高功率和复杂条件下的应用。

从国际范围来看，大尺寸优质钕铝石榴石(YAG)类晶体，包括各种掺杂和同类(如 GGG)晶体仍是激光晶体应用的主流；透明激光陶瓷及微晶玻璃的研究和应用正在深入；同时，为实现小型化，发展了多种微片激光器晶体材料。在从可见到深紫外的波段，目前已经发展了多种非线性光学晶体，基本满足了实用需求，今后工作集中在发展新晶体生长技术，以更低的成本生长更好、更大的晶体。而对于日益增长的中红外非线性激光晶体现在还不能满足需求，则采取了发展直接产生 $2\text{ }\mu\text{m}$ 附近的激光晶体、中远红外非线性光学晶体及拉曼位移激光晶体 3 种途径来解决。在国际上为满足激光聚变装置倍频和电光开关的需求，在发展了大尺寸优质磷酸二氢钾(KDP)和磷酸二氘钾(DKDP)的同时，发展大尺寸三硼酸锂(LBO)和硼酸钙氧钇(YCOB)晶体。闪烁晶体的研究在于优化和提高晶体的性能，扩展应用范围。设计和生长优良综合性能的闪烁晶体仍然是闪烁材料研究的重点。

当前，微结构物理研究内涵越来越丰富，应用背景日益明显。微结构光电功能材料已成为材料科学、凝聚态物理和光电子技术科学的交汇点和新学科的生长点，有重要的学术意义和应用价值。我国以铁电晶体光学超晶格在国际上有重要地位，近年其在理论 and 应用探索两方面都获得重要进展。本文综述了目前在几种重要的功能晶体研究和应用方面的进展。

2 激光晶体

尽管半导体激光器和光纤激光器得到飞速发展，激光晶体仍然是全固态激光器所用的最基本的激光基质材料。到目前为止，已经研究和应用的激光基质晶体从几种增加到几十种，应用最广泛的还是 Nd:YAG(图 1)，Nd:YVO₄(图 2)和 Ti:Al₂O₃(图 3)“三大基础激光晶体”。Nd:YAG 用于高中等功率激光器，Nd:YVO₄ 晶体用于低功率小型全固态激光器，而 Ti:Al₂O₃ 用于可调制谐及超快激光器。我国在 Ce, Nd 双掺及 Cr⁴⁺, Yb 双掺 YAG 晶体研发中作出重大贡献；在 Nd:YVO₄ 批量生产技术的突破促进了 Nd:YVO₄ 晶体的应用，并促进了 Nd:YVO₄/KTP 光胶技术的发展、小型全固态倍频激光器产业化及其广泛应用；Ti:Al₂O₃ 的温梯法生长技术也有一定特色^[1]。

高平均功率密度固体激光器，包括热容激光器在材料加工、医学、军事和科学研究方面有迫切需求。所用



图 1 大尺寸 Nd:YAG 和 YAG 晶体

Fig. 1 Large size Nd:YAG and YAG crystals



图 2 Nd:YVO₄ 晶体

Fig. 2 Nd:YVO₄ crystals

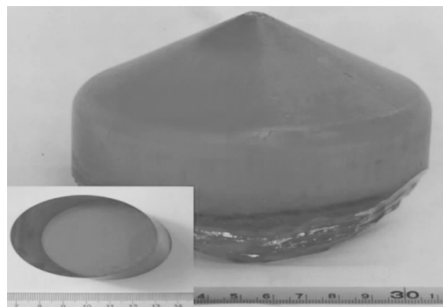


图 3 温梯法生长的 Ti:Al₂O₃ 晶体

Fig. 3 Ti:Al₂O₃ crystal grown by TGT method

激光晶体仍以石榴石(Nd:YAG, Nd:GGG 或 Yb:YAG)型晶体为主，辅以 Nd:YAG 透明陶瓷或 Yb 玻璃光纤。目前，大尺寸 Nd:YAG 晶体生长技术已有重大进展，进一步发展在于消除 Nd:YAG 晶体中普遍存在的中心应力集中区，即“核芯”区，如能获得突破，则其意义重大。中国科学院上海光机所长期从事温度梯度法生长 YAG 类晶体，可以避开晶体生长中的“核芯”问题，所生长的晶体 Nd:YAG 晶体于 2005 年实现大于 2 kW 的输出；同年，清华大学采用 LD 泵浦 Yb:YAG 晶体也获得大于 1 kW 的连续输出；2006 年，中国工程物理研究院采用 LD 泵浦 Nd:YAG 热容激光输出大于 3 kW。此外，各国

也正抓紧研究大尺寸 Nd:GGG 晶体的生长技术,这种晶体一般不存在“核芯”区,并也较易生长大尺寸优质晶体。这种晶体中 Ga_2O_3 为主要原料,成本高,其挥发性也给晶体生长带来困难,中国科学院安徽光机所和山东大学在大尺寸 Nd:GGG 晶体生长方面获得很大进展,山东大学用自制提拉装置成功生长了 70mm,质量达 8 kg 的优质 Nd:GGG 晶体(图 4),所获 Nd:GGG 晶体用 LD 泵浦单片可获 kW 级以上的激光输出。

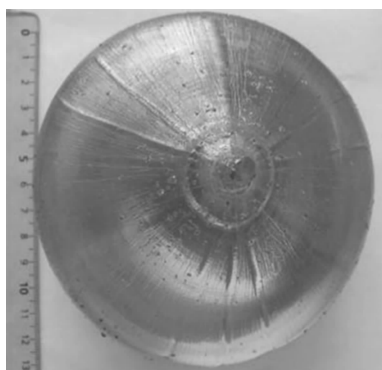


图 4 大尺寸 Nd:GGG 晶体

Fig. 4 Large size Nd:GGG crystal

YVO_4 晶体作为激光晶体从 20 世纪 60 年代以来就吸引了人们的注意,它具有优良的化学稳定性和高激光损伤阈值,是 1 种优良的激光基质材料。LD 泵浦的 $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ 晶体还可以与 LBO, BBO, KTP 等非线性晶体配合使用,可以制成近红外、绿色、蓝色到紫外的全固态激光器。由于其所具有的不可替代的优异性能,成为中、小功率全固态激光器的首选优秀激光晶体材料。

多年来,材料科学家一直试图采用透明陶瓷来代替晶体作为激光工作物质。1995 年,日本电气通信大学^[2]制备了可与单晶媲美的透明 Nd:YAG 陶瓷,2006 年美国劳伦斯-利弗莫尔国家实验室 LD 泵浦 Nd:YAG 透明陶瓷激光输出达到 67 kW^[3]。激光陶瓷相对制作周期短、成本低,可以获得大尺寸和各种形状的材料,成为当前激光材料研究的热点。我国在透明陶瓷研究方面有很好的基础。近年来,中国科学院上海硅酸盐研究所、中国科学院物质结构研究所、东北大学、山东大学、中材人工晶体研究院等开展了 Nd:YAG 陶瓷的研究工作。在粉体材料制备、成型、烧结等各个方面都获得许多经验和进展。国内不少单位已经制备出透明 Nd:YAG 陶瓷材料,实现了有效激光运转,最高激光功率已达到 kW 级。中国科学院理化技术研究所所在 Nd:YAG 陶瓷激光运转方面,特别是关于泵浦源波长与输出关系方面的研究具有特色,并获得良好结果。

根据高平均功率激光器发展的基本思想,发展了微

片(Microchip)或盘片(Disk 或称碟片)激光器。德国科学家利用这一概念,采用 LD 泵浦 Yb:YAG 晶体盘片,获得近 10 kW 的激光。美国科学家将多个盘片激光器组合,以产生 100 kW 乃至更高的激光。国际上使用的盘片激光晶体仍然是石榴石类晶体,如 Nd:YAG, Nd:GGG, Yb:YAG 或激光玻璃。这些材料的激活离子浓度低,LD 射出激光在材料中要经过多次反射后才能达到饱和吸收。因此,要考虑发展高 Nd 浓度的激光晶体,特别是自激活激光晶体以简化激光器结构。NdAl₃(BO₃)₄ (NAB)(图 5)是 1 种典型的自激活激光晶体,具有很高的 Nd^{3+} 浓度而几乎没有荧光猝灭。中国科学院理化技术研究所和山东大学合作,用 885 nm 波长 LD 泵浦面积为 4 mm × 4 mm,厚度为 0.39 mm 的 NAB 晶体微片,获得激光输出功率最高可达 4.64 W,斜率效率为 64%,光-光转换效率 57%。



图 5 四硼酸铝钕晶体

Fig. 5 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal

在超快增益和放大激光晶体中,以 LD 泵浦的 Yb:YAG 晶体(图 6)飞秒(fs)激光输出已达到了数 kW 的水平。但是,由于 Yb:YAG 晶体的发射带窄,并非适合脉冲激光输出的理想材料。中国科学院上海光机所和上海硅酸盐所在掺 Yb 的硅酸钪($\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2\text{SiO}_5$)晶体中实现了连续、调谐、调 Q 和锁模激光输出,并实现了低阈值、宽调谐的超快激光输出^[4]。采用 974 nm 波长的 LD 泵浦,阈值仅为 77 mW,斜效率 86%,获得 97 nm 的宽调谐输出,并实现了连续锁模 343 fs 激光脉冲输出^[5]。在 Yb:LYSO 混晶中获得了从 1 033 nm 到 1 111.1 nm 的宽调谐激光输出,调谐带宽为 81.1 nm;与德国 Jena 大学合作,研制的 $\text{Yb}^{3+}, \text{Na}^+:\text{CaF}_2$ 晶体应用于 LD 泵浦 CPA 超强超短激光系统,实现了脉宽为 192 fs、峰值功率为 1TW 的激光输出^[6],这一工作被认为“对激光聚变领域具有里程碑的意义”^[7]。奥地利维也纳工业大学的科学家采用该晶体实现了低温(143 K)LD 泵浦 fs 激光输出,激光脉冲宽度为(178 ~ 195)fs,重复频率为(1 ~ 20)kHz,脉冲能量为(1 ~ 3) mJ^[8]。山东大学与德国合作,在 Yb:LuVO₄ 晶体中实现了锁模激光输出,脉冲宽

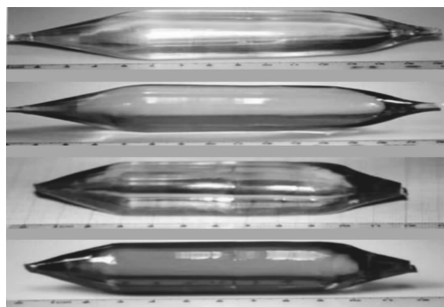


图 6 Yb:YAG 晶体

Fig. 6 Yb:YAG crystal

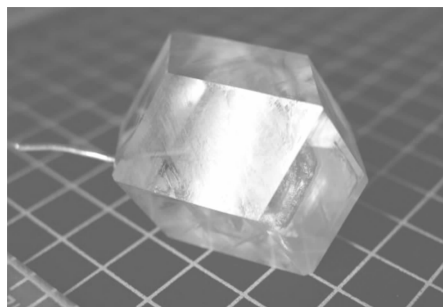


图 8 掺 Yb 四硼酸铝晶体

Fig. 8 Yb:YAl₃(BO₄) crystal

图 9 掺钕 + 硼酸钙镧晶体

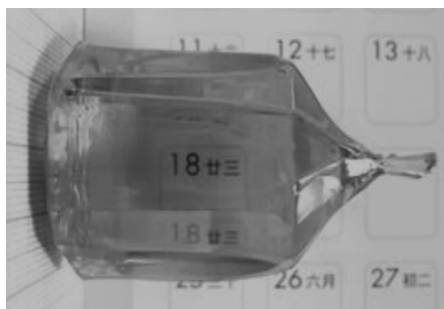
Fig. 9 Nd:La₂CaB₁₀O₁₉ crystal

图 7 钙铈石榴石晶体

Fig. 7 Ca₄(NbGa)_{2-x}Ga₃O₁₂ Crystal

度为 58 fs^[9]。根据提高无序度有利于产生超短脉冲激光的思想, 山东大学生长了掺 Nd 和掺 Yb 的无序结构 Ca₄(NbGa)_{2-x}Ga₃O₁₂, 简称 CNGG(图 7)和 Ca₄LiNb_(1.5+x)Ga_(3.5-2x)O₁₂, (0 < x < 0.75), 简称 CLNGG 晶体。首次在这类掺 Nd 的无序结构晶体中获得了 660 fs 的超短脉冲激光^[10], 在 Nd:CLNGG 晶体中也获得了 900 fs 的超快激光输出^[11]。由于 Nd³⁺ 是应用最为广泛、最为成熟的激活离子, Nd³⁺ 是四能级激光运转, 而 Yb³⁺ 是三能级激光运转, 从激光技术和应用技术来说, Nd³⁺ 激光器较为简单易行。这一研究具有可提供新类型 fs 激光器。在 Nd:CNGG 晶体中还实现了 1 061 nm 和 1 059 nm 的双波长激光输出。通过差频, 在这两种激光之间可能实现 THz 波长的激光输出^[12]。

激光自倍频晶体研究获得了很大进展。山东大学在 Yb:YAB 晶体(图 8)中采用 976 nm LD 泵浦, 实现了 1.1 W 连续绿光输出, 自倍频输出光-光转换效率是 10%^[13]。中科院理化技术研究所发现了 La₂CaB₁₀O₁₉ (LCB)单斜相晶体^[14], 采用 LD 泵浦 8% Nd:LCBO 晶体(图 9)获得大于 100 mW 自倍频输出绿光; 在这晶体中, Nd³⁺ 可分别占据 Ca²⁺ 和 La³⁺ 格位, 泵浦 X 取向晶体时, 获得两种波长激光, 分别对应于 Ca²⁺ 和 La³⁺ 格位的 Nd³⁺ 输出为 1 068.7 nm 和 1 051.4 nm, 两个波长之间频率差大到 4.6 THz^[15]。

稀土硼酸钙氧盐 (RECa₄O(BO₃)₃), 简称 RECOB, RE = Y, Gd) 晶体是上世纪 90 年代后期新发展的一类非线性光学晶体^[16], 掺入 Nd³⁺ 或 Yb³⁺ 激活离子后, 是优良的自倍频激光晶体。山东大学这类晶体的生长、表征、非线性性质及激光自倍频等方面做了许多工作, 测量了这两类晶体有效非线性系数在空间的分布, 并实现了激光自倍频过程^[17]。近期, 采用 LD 泵浦, 在 3 mm × 3 mm × 8 mm 的 Nd:GdCOB 晶体(图 10)中获得超过瓦级连续自倍频绿光输出^[18], 这是迄今为止, 在 Nd 自倍频激光过程中获得的最高输出, 有望在显示等方面获得应用。中科院福建物质结构研究所在四硼酸盐激光晶体及激光自倍频晶体开展了许多工作, 用提拉法生长 Nd³⁺:LaSc₂(BO₃)₄(NLSB) 晶体^[19], 10% at NdNLSB 在 2 W 连续波泵浦下获 0.8 W 自倍频绿光, 斜效率为 44%; 生长的 3% Cr⁴⁺(原子分数):LSB 晶体^[20]有很宽的发射带(780 ~ 1 120 nm), 荧光寿命 17 μs, 是 1 种潜在的可调谐激光晶体, 并用提拉法生长了 Nd³⁺:Li₆Gd(BO₃)₃ 单晶^[21], 实现了 1 056 nm 的激光输出, 斜效率为 13%。

3 非线性光学晶体

光波通过介质时, 极化率非线性响应产生了对于光

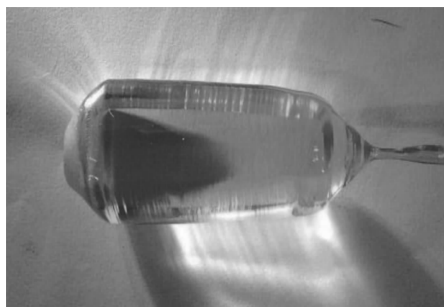


图 10 掺钕硼酸钙氧钇晶体
Fig. 10 Nd:GdCa₄O(BO₃)₃ crystal

波的反作用, 产生了在和频、差频等处的谐波。这种与强光有关的、不同于线性光学现象的效应被称为非线性光学效应, 具有非线性光学效应的晶体称为非线性光学晶体。一般来说, 1 种激光器只能输出 1 种特定波长激光, 依靠非线性光学效应获得多种波长激光是目前最常用的手段。其基础首先是获得性能优良、高质量、大尺寸的晶体。应用最广泛的非线性光学晶体, 是激光频率转换晶体。激光频率转换晶体通常按其频率转换类型称为倍频(包括高阶倍频, 和频及差频)晶体、频率上转换和下转换晶体、光学参量振荡(放大)晶体; 或按频率转换范围称为紫外(深紫外)、可见及红外非线性光学晶体。近年来, 还发展了 THz 非线性光学晶体。

20 世纪 60 ~ 70 年代, 综合性能优良的晶体不多, 特别是一些重要波段没有适当的晶体可用。美国曾在 70 年代后期秘密研制了综合性能优异的磷酸钛氧钾(KTiOPO₄, KTP)晶体, 由水热法生长, 我国首创了熔盐(高温溶液)法批量生长 KTP 晶体的技术, 获得低成本、高质量的晶体, 使这一晶体得到了广泛的应用。

上世纪 80 年代“阴离子基团理论”问世, 我国在非线光学晶体的系统探索、生长和应用研究方面取得了巨大成就。先后发现了偏硼酸钡(BBO)、三硼酸锂(LBO)、硼铝酸钾(KABO)和氟硼铍酸钾(KBBF)等新晶体, BBO 和 LBO 得到了广泛应用, 成为国际上著名的

“中国牌”晶体; KBBF 是目前国际上唯一在 Nd 激光器 1.064 μm 六倍频得到实际应用的晶体, 其发现、生长及其应用在国际上产生了重大影响^[22]。在此基础上, 开辟了深紫外激光(DUV)光谱学等新研究领域。

目前, 国际上非线性光学晶体的研制, 仍然是为获得有更高非线性光学系数, 更易获得大块晶体的紫外、深紫外晶体, 特别是三倍频、六倍频晶体。另一方面, 要进一步发展长波长波段的非线性光学晶体, 包括中远红外直至 THz 波段可用的非线性光学晶体。从更广泛的范围来看, 作为广义非线性光学晶体的电光晶体及拉曼位移晶体的探索和研究, 近年来也受到广泛重视。

KBBF 晶体具有优异的非线性光学性质, 阻碍其发展的最大障碍是晶体生长。近年通过高温熔剂温度震荡法控制自发成核的数目, 成功得到厚度超过 3 mm 的 KBBF 单晶(图 11a)。同时, 福建物构所采用水热法生长 KBBF 晶体(图 11b)沿 c 轴厚度超过 6 mm^[23]。研究发现, 水热法 KBBF 晶体的倍频转换效率比熔剂法 KBBF 晶体低 1 ~ 2 个数量级, 而随晶体厚度增加, 转换效率并不增大, 具体原因在研究中。目前有实用价值的仍是熔剂法生长的 KBBF 晶体。2008 年用 14 mm × 6 mm × 2.1 mm KBBF 晶体制成棱镜耦合装置(KBBF-PCD)实现 Nd:YVO₄ 激光六倍频谐波光 177.3 nm 输出功率达 12.95 mW, 转换效率 0.37%^[24]; 在皮秒(ps) Nd:YAG 激光系统中, 177.3 nm 谐波光输出功率高达 34.7 mW, 转换效率 0.82%^[25]。棱镜耦合装置在冷却条件下可长时间稳定使用。还实现了 Ti:Sapphire 激光连续可调四倍频谐波光(波长范围 185 nm ~ 200 nm)瓦级输出^[26]。177.3 nm 光源在一系列先进仪器上得到了应用, 包括超高分辨率光电子能谱仪, 自旋分辨、角分辨光电子能谱仪, 光子能量可调深紫外激光光电子能谱仪, 深紫外激光拉曼光谱仪, 深紫外激光光发射电子显微镜等。利用光电子能谱仪首次直接观察到超导体超导态时库珀电子对的形成, 并观察到超导体 CeRu 的超导带隙, 为超导体机理研究提供了新的数据^[27]。

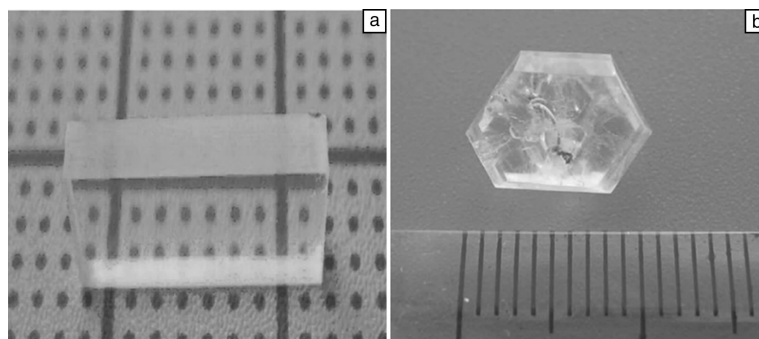


图 11 氟硼铍酸钾晶体: (a) 熔盐法生长的晶体, (b) 水热法生长的晶体

Fig. 11 KBe₂BO₃F₂ (KBBF) crystal: (a) crystal grown by flux method and (b) crystal grown by hydrothermal method

由于 KBBF 非线性光学效应主要来自阴离子基团 ($\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) $_{n \rightarrow \infty}$, 通过阳离子替换得到 $\text{RbBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (RBBF) 和 $\text{CsBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (CBBF) 两种新化合物^[28]。RBBF 属三方晶系, R32 空间群。生长也具有沿 c 轴的层状习性, 目前晶体厚度突破 2 mm。RBBF 晶体截止波长为 160 nm, 其最短倍频波长可达 170 nm, 是 1 种有潜力的 DUV 晶体^[29]。已长出小块 CBBF 单晶, 其紫外截止边在 150 nm 附近。

LBO 晶体通常采用顶部籽晶 (TSSG) 法生长, 由于体系粘度大, 晶体生长缓慢。中科院理化所采用新方法^[30]在 90 d 内生长出 $170 \text{ mm} \times 160 \text{ mm} \times 79 \text{ mm}$, 质量达 1 596 g 的 LBO 晶体, 是国际上现有报道的最大单晶。三硼酸铯 (CsB_3O_5 , CBO) 晶体是 1 种新型紫外非线性光学晶体材料^[31]。对紫外波段三倍频 355 nm, CBO 的有效非线性系数大于 LBO, 有望成为比 LBO 性能更佳的三倍频晶体^[32]。生长出质量为 190 g 的全透明单晶, 三倍频器件尺寸 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 34 \text{ mm}$, 以此获得了 103 W 的 355 nm 激光输出^[33]。

中红外激光光源在成像激光雷达、温室气体检测、毒品稽查及激光制导等方面有重要的应用。红外非线性晶体研究是非线性光学晶体研究的一个热点。

磷锗锌 (ZnGeP_2 , ZGP) (图 12) 是实际应用最多的红外晶体。四川大学生长了 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的晶体, 在 $(2 \sim 12) \mu\text{m}$ 范围内红外透过率大于 55%, 电阻率 $6 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 计算在 $2.05 \mu\text{m}$ 和 $10.6 \mu\text{m}$ 处吸收系数分别为 0.017 cm^{-1} 和 0.21 cm^{-1} ^[34]。哈尔滨工业大学^[35]生长了 $\phi 22 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$ 的 ZGP 单晶, 在 $(0.7 \sim 12) \mu\text{m}$ 的平均透过率达 56%。加工出了 $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的光学参量振荡器件, $2 \mu\text{m}$ 光泵浦产生 $(3.8 \sim 4.5) \mu\text{m}$ 的激光输出。中国工程物理研究院^[36]用 $5.5 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm} \times 18.0 \text{ mm}$ I 类匹配 ($\theta = 55^\circ$, $\phi = 0^\circ$) ZGP 晶体制作重复频率光参量振荡器, 以 5.2 W 的 $2 \mu\text{m}$ 光泵浦获得了 10 mW 中红外输出, $(2 \sim 5) \mu\text{m}$ 的光-光转换效率为 12%, 重复频率为 4 kHz。

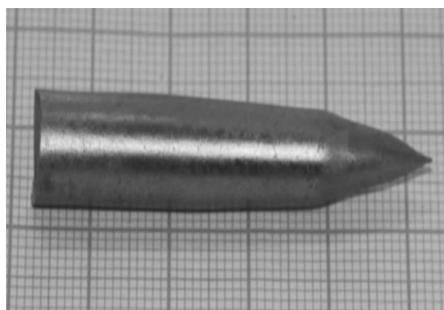


图 12 磷锗锌晶体
Fig. 12 ZnGeP_2 crystal

硫铟锂 (LiInS_2) 晶体 (图 13) 透过波长为 $(0.35 \sim 12.5) \mu\text{m}$, d_{32} ($10.6 \mu\text{m}$) 可达 15.8 pm/V , 其热导率为 AGS 的 5 倍, 抗光损伤阈值比其它红外非线性晶体高出 1~2 个数量级。山东大学创造性地采用高压釜合成大量获得高纯、单相 LIS 多晶料。用布里奇曼法成功生长直径大于 10mm, 长度超过 40 mm 的 LIS 单晶, 从 $(0.39 \sim 12.5) \mu\text{m}$ 波段透明, 主要波段透过率大于 55%。

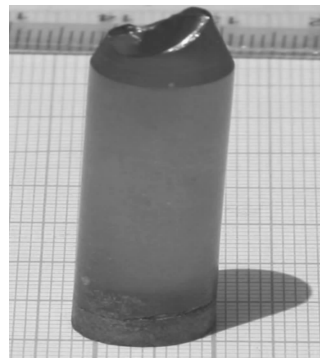


图 13 硫铟锂晶体
Fig. 13 LiInS_2 crystal

在新红外非线性晶体探索中, 武汉大学和中科院理化技术研究所合作, 从对红外晶体光损伤机理认识出发, 在双金属卤化物 MAX_n 中找出 CsCdBr_3 ^[37], $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ ^[38], HgBr_2 ^[39] 和 $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ ^[40] 等新晶体。生长出了 $20 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 CsCdBr_3 单晶, 透过波段为 $(0.3 \sim 20) \mu\text{m}$, 非线性效应约为 3KDPd_{36} 。采用溶液法生长出 $25 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 黄色 $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ 单晶 (图 14), 透过波段为 $(0.5 \sim 25) \mu\text{m}$, 非线性效应与 KTP 晶体相当, 可实现位相匹配。从乙醇中生长了 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的正交 $\text{mm}2$ 点群 HgBr_2 单晶, 透明范围为 $(0.4 \sim 20) \mu\text{m}$, 非线性效应为 11 倍 KDPd_{36} , 可实现相位匹配, 抗光损伤阈值为 0.3 GW/cm^2 。此外, 由于 Sb 具有孤对电子, 也可能形成大的非线性, 该课题组设计的 $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ 晶体 (图 15) 在 $(0.25 \sim 7.8) \mu\text{m}$ 范围透明, 采用溶液蒸发法生长晶体尺寸为 $12 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 激光损伤阈值达 1.3 GW/cm^2 , 是 LIS 阈值的 10 倍。

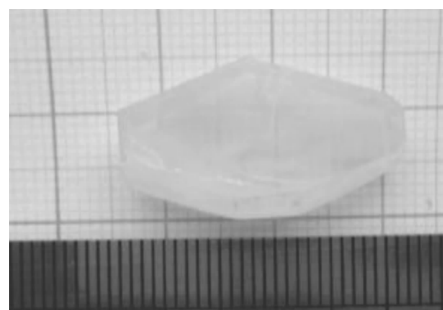


图 14 碘汞铯晶体
Fig. 14 $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ crystal

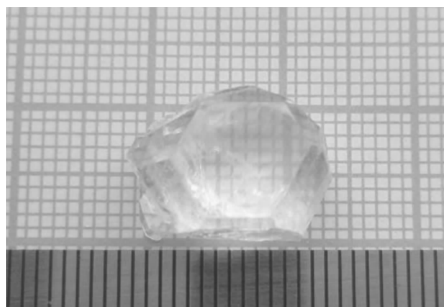


图 15 氟锑酸钠晶体

Fig. 15 $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$ crystal

钼酸碲钼 ($\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$, BTM) 是单斜晶系的新氧化物红外非线性晶体。山东大学^[41]用熔盐法生长的 $40\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 单晶(图 16), 透明范围 $(0.5 \sim 5.3)\mu\text{m}$, 用马克条纹法测得 $d_{31} = 10.18$, $d_{24} = 3.64$, $d_{15} = 1.91\text{ pm/V}$ 。主平面上最大有效非线性系数 $d_{\text{eff}} = 10.36\text{ pm/V}$, 在主要波段上可实现 I 类和 II 类位相匹配。中科院福建物构所报道了 1 种新红外非线性晶体 BaGa_4S_7 ^[42](图 17), 透明范围 $(0.36 \sim 3)\mu\text{m}$, 测得粉末倍频效应与 LiInS_2 相当, 具有较高的激光损伤阈值。

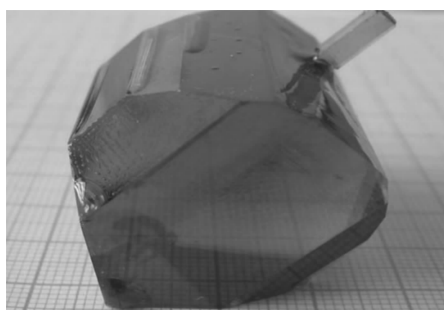


图 16 钼酸碲钼晶体

Fig. 16 $\text{BaTeMo}_2\text{O}_9$ crystal

图 17 硫镓钼晶体

Fig. 17 BaGa_4S_7 crystal

4 电光晶体

电光效应是晶体折射率随外加电场而发生变化的现象。其中折射率与外电场成正比的改变称为线性电光效

应或普克尔(Pockels)效应; 与外电场的二次方成正比的改变称为二次电光效应或克尔(Kerr)效应^[43]。尽管电光效应引起晶体折射率的变化一般不大, 但已足以改变光在晶体中传播的特性, 可以通过外场实现电信号互相转换或光电相互控制、相互调制的目的。

自上世纪 60 年代激光发现到现在, 综合性能优良的电光晶体不多。长期以来, 实用的电光晶体只有磷酸二氘钾(KD_2PO_4 , DKDP)和铌酸锂(LiNbO_3 , LN)晶体两种; 近年来又发展了偏硼酸钡($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, BBO)及磷酸钛氧铷(RbTiOPO_4 , RTP)两种晶体。目前的电光晶体可以基本满足传统光调制和激光器件的基本需要, 随着激光及光通信技术的快速发展, 对电光晶体提出了许多新的需求。

人们一直在期望找到性能更优的晶体制作电光 Q 开关。BBO 是 1985 年由我国科学家^[44]发现的第 1 个“中国牌”晶体, 属三方晶系、3m 点群, 透光波段宽 $(189\text{ nm} \sim 3.5\mu\text{m})$, 线性电光系数 v_{22} 为 2.2 pm/V ^[45], $6\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 半波电压 $V_{\lambda/4}$ 为 7.7 kV , 光损伤阈值达 50 GW/cm^2 ($@1064\text{ nm}$)^[46]。采用横向效应制作电光 Q 开关, 特别适用于高功率密度的全固态激光器, 目前生长晶体长度很难超过 20 mm 。D. Nickel 等人^[47]和 G. D. Goodno 等人^[48]分别采用两次通过晶体和采用减小 BBO 晶体截面积的方法降低了晶体的半波电压。C. Stolzenburg 等^[49]在 $\text{Yb}:\text{YAG}$ 微片激光器中, 采用 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的 BBO 晶体作为电光 Q 开关, 以 7 mm 长 I 类型相位匹配 LBO 晶体倍频, 获得最高输出为 102 W 的 515 nm 倍频绿光输出。BBO 晶体是继 DKDP 和 LN 晶体后又 1 种优良的电光晶体, 可以用于制作电光 Q 开关, 目前已有商用 BBO 晶体电光 Q 开关器件, 适用于高平均功率高频率应用。其主要问题仍在于很难生长 z 向超过 20 mm 的高质量 BBO 晶体, 成本高, 难以普遍采用。

磷酸钛氧钾(KTiOPO_4 , KTP)和 RTP 都是优良的非线性光学晶体。我国在国际上首先发展了熔盐法生长 KTP 晶体技术, 使这种晶体成为应用最普遍的一种倍频晶体。KTP 和 RTP 属正交晶系, $\text{mm}2$ 点群, 透过波段为 $(0.35 \sim 4.5)\mu\text{m}$ (KTP)和 $(0.35 \sim 5.1)\mu\text{m}$ (RTP), KTP 和 RTP 的电光系数 v_{23} 分别为 15.7 pm/V 和 17.5 pm/V , v_{33} 分别为 36.3 pm/V 和 40.5 pm/V ^[50]。KTP 晶体在电光应用时加电压后易形成击穿; 在强激光照射下还易出现灰迹, 限制了晶体的电光应用。RTP 晶体 z 向电导率低, 抗光损伤阈值高, 不易产生灰迹, 常用于制作电光 Q 开关, 成为一种新的电光晶体材料, 已有商用 RTP 晶体电光 Q 开关。近年来, 关于 KTP 和

RTP 晶体电光 Q 开关的制作及应用的报道不多,有不少文章,特别是以色列晶体生长工作者系列报道了用作电光 Q 开关的 KTP 和 RTP 高质量晶体的生长。2001 年, M. Roth 等^[51]报道采用顶端籽晶助熔剂提拉法生长电光器件的 KTP 晶体。2004 年报道了在顶端籽晶法中采用不同 $[Rb]/[P]$ 原子比 (1.25 ~ 2) 的自助熔剂体系并以不同的溶质浓度 (0.55 ~ 1.1 gRTP/g 熔剂) 生长了一系列 RTP 晶体^[52], 表明 RTP 晶体和 KTP 晶体相似, 晶体的化学计量比组分与其熔剂的化学组分密切相关。2008 年, M. Tseitlin 等^[53]报道了生长高阻抗 RTP 晶体的结果, 可生长质量为 330 g 的单畴 RTP 单晶, 采用较快的提拉速度, 较慢的降温速度生长出几乎恒定 (100) 截面的晶体, 适于 RTP 电光开关应用。晶体的电导率与晶体的化学计量比组分相关, 以此法生长的 RTP 晶体可承受电光应用时施加的电压而无电流溢漏或击穿。2009 年, M. Roth 和 M. Tseitlin^[54]总结了大尺寸高光学质量晶体生长技术。根据应用需要采用 $[100]$ 方向籽晶, $K_6P_4O_{13}$ 或 $Rb_4P_4O_{13}$ 组分熔剂体系中生长 KTP 和 RTP 晶体, 特别是 RTP 晶体适用于制作电光 Q 开关。在熔剂体系内加入 PbO , 有利于降低熔剂粘度, 提高熔剂溶解度, 有效降低晶体中的氧空位, 从而有效防止灰迹的产生。由于存在着自然双折射及由温度变化引起的双折射率变化, 必须采用两块尺寸相同、质量相同的 RTP 晶体, 旋转 90° 构置, 用于补偿自然双折射和消除温度变化的双折射, 由 x 方向籽晶生长的 RTP 晶体对于这一应用十分有利。当前, 高质量 KTP 和 RTP 晶体为实际应用所急需, 但在我国所大量生产的晶体仍多应用于抗光损伤要求较低的倍频应用。必须进一步重视大尺寸、高光学质量 RTP 晶体的生长及其产业化。

硅酸镓铟 ($La_3Ga_5SiO_{14}$, LGS) 是 1 种具有激光、压电和电光等多功能的人工晶体。从晶体物理看, 具有压电性质的晶体都同时具有电光和非线性。有一些点群 (如 32) 的晶体还具有旋光性。从制作电光 Q 开关考虑, 旋光性会使入射光偏振面旋转, 使电光开关设计复杂化。LGS 属 32 点群, 紫外吸收边为 242 nm, 有旋光性。采用干涉法测得 LGS 晶体的电光系数 $v_{11} = 2.3$ pm/V 和 $v_{41} = 1.8$ pm/V, 利用横向电光效应制作电光 Q 开关时, 当 $\lambda = 1.064$ μm 、 $l/d = 1:1$ 时, 其半波电压 V_π 约为 17 000 V, 令其纵横比在 4:1 ~ 5:1 之间, 如尺寸 10 mm \times 10 mm \times 40 mm ($x \times y \times z$), 可使其半波电压降到 (3 000 ~ 4 000) V。在相同条件下测得 DKDP, LGS, $LiNbO_3$ 晶体的抗光损伤阈值分别为 3 260, 950, 100 MW/cm²。LGS 电光 Q 开关沿晶体 z 方向通光, 沿 x 方向施加电场, 利用晶体的横向电光效应实现 LGS 晶体

的调 Q 功能。考虑到 LGS 晶体具有旋光性, 利用线偏振光往返两次通过晶体, 可以克服晶体旋光性对通光的影响。LGS 晶体电光 Q 开关激光实验性能测量与 DKDP 晶体电光 Q 开关相当。其插入损耗为 1.92%, 在激光器本振输出能量为 520 mJ 时, 输出达 359 mJ; 在激光器本振输出能量为 350 mJ, 重复率 5 次/s 的状态下, 工作 2 h 未发现损伤。随着 LGS 晶体质量的提高和电光 Q 开关电源制作技术的发展, 用于全固态激光器的高功率高重复频率 LGS 晶体电光 Q 开关得到发展。用高功率高重复频率 LGS 晶体电光 Q 开关进行试验, 最高频率可以达到 50 kHz, 最高输出可以达到 7.5 W, 脉宽为 46 ns, 连续输出可以达到近 10 W。用双端面泵浦模式, 激光输出还可以进一步增加, 最高频率可达 50 kHz, 最高输出可以达到 12.5 W, 脉宽也为 46 ns, 连续输出可以达到 13.2 W。加之 LGS 晶体 (图 18) 有很高的抗光损伤阈值和温度稳定性, 由此可见 LGS 晶体电光 Q 开关将有很广阔的应用前景^[55]。

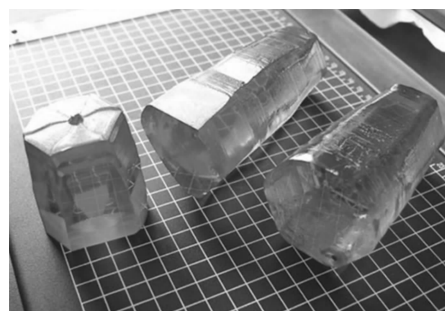


图 18 光学级硅酸镓铟晶体

Fig. 18 Optical quality $LaGa_5SiO_{12}$ crystal

目前, 关于电光晶体的研究, 要借助非线性光学晶体研究模式, 从微观结构出发, 寻找有利于高电光效应产生的基团和结构, 探索新的电光晶体; 根据宏观对称性对晶体电光应用的制约, 研究可以获得优良电光晶体的对称点群; 同时, 考虑功能晶体的交互和复合效应, 参考 LGS 晶体结果, 在有旋光性的晶体中寻找新的电光晶体。这些工作都在进行中, 已有一些初步进展。

5 光学超晶格

光学超晶格, 也称准位相匹配材料, 基本原理来自准位相匹配 (QPM) 理论^[56], 也可称为非线性光子晶体^[57]。将微结构引入可制成光学超晶格的材料很多, 包括铁电晶体 $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ 和 $KTiOPO_4$; 半导体晶体 GaAs, GaP 和石英晶体等^[58]。目前主要工作集中于铁电晶体 $LiNbO_3$, $LiTaO_3$ 和 $KTiOPO_4$, 用铁电晶体制备光学超晶格有多种方法, 目前常用的是室温极化法^[59]。

与双折射位相匹配相比, 准位相匹配可通过微结构设计, 在材料整个透明波段实现倍频、差频和参量振荡过程等。利用准位相匹配使不能用于双折射位相匹配频率转换的晶体(如 LiTaO_3) 实现位相匹配, 可大大提高非线性光学过程效率, 并可实现多个非线性参量过程的耦合, 通过微结构的设计实现对参量波波前的裁剪。

南京大学将准周期引入光学超晶格, 提出了通过多重准位相匹配来实现耦合参量过程的设想。利用准周期光学超晶格可以将两个或更多个光参量过程集成在一块晶体里。准周期光学超晶格提供的两个不同倒格矢使倍频及和频过程能同时满足准位相匹配条件, 两个参量过程耦合在一起, 可称为耦合参量过程。利用 Fibonacci 准周期光学超晶格实验验证了直接三倍频^[60], 在特殊设计制备的光学超晶格中产生了三基色^[61-62]。

近年来, 激光二极管泵浦全固态激光器成为激光领域的研究热点。这类激光器光束质量好、线宽窄、发散小、寿命长。但由于材料局限, 输出波段主要在近红外区, 而高技术发展需求不同波段实用化激光器。南京大学用化学计量比 LiTaO_3 超晶格作激光频率转换器件, 制备了红、绿、蓝单色以及红绿蓝三基色(准白光)激光器样机, 达到瓦级输出。第 1 种方案是^[63]使用掺 Nd^{3+} 的双波长(1 342 nm 和 1 064 nm)激光器为基波光源, 用一块光学超晶格可同时实现 1 342 nm 倍频和三倍频及 1 064 nm 倍频得到红光、蓝光和绿光。通过调节晶体温度等来调节三色光间能量分配, 由此研制了功率大于 1 W 的全固态三基色原型准白光激光器(图 19)。第 2 种方案是^[64]以 532 nm 绿光为泵浦光输入光学超晶格, 通过 OPO 产生 633 nm 的信号光(红光)和 3 342 nm 的闲置光。再由泵浦光与闲置光和频产生 459 nm 的蓝光, 获得了大于 1 W 的白光, 转换效率大于 30%。

在信息科学领域, 光子是继电子后又一个更为优秀的信息载体。南京大学提出了将惠更斯原理用于光学超晶格设计制备非线性光学器件的新方案^[65]。以倍频光的聚焦为例, 基频光在光学超晶格中传播时, 将其波前的每一点既看作是基频光的次波源、也看作是倍频波的波源。通过适当设计光学超晶格的微结构, 可使一块光学超晶格材料同时完成多个功能。如将倍频、偏转与聚焦集于一身。在方案中, 设计的结构已不再具有周期性, 而是根据聚焦不同, 分别为聚焦为 1 个聚焦点、2 个聚焦点和 10 个聚焦点的光学超晶格图案。随着基波在超晶格内传播, 倍频逐渐增强并开始聚焦。在光学超晶格外, 倍频光聚焦为两个斑点。为解释倍频聚焦的现象, 提出了局域准位相匹配的概念。通过对光学超晶格微结构特殊设计对倍频波波前进行调控, 即在实现倍频

的同时控制其传播方向, 从而实现多个功能的集成。该方法在任何区域都能够同时实现倍频、偏转和聚焦三个功能。在整个过程中只利用了非线性光学效应, 无需利用电光效应。利用这个方法, 有可能使器件更紧凑和小型化。

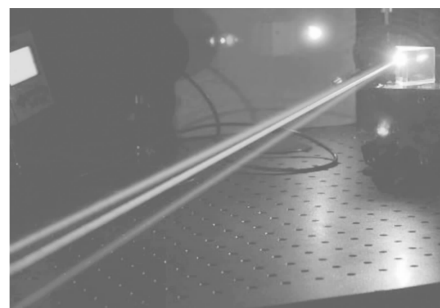


图 19 从光学超晶格晶体中射出的红(660 nm), 绿(532 nm), 蓝(440 nm)激光

Fig. 19 Red(660 nm), green(532 nm) and blue(440 nm) lasers emitted simultaneously from optical superlattice

晶体内部缺陷或其它非均匀性会造成光的散射, 包括弹性散射和非弹性散射。当非线性过程涉及弹性散射光时, 光学超晶格能够将弱弹性信号显著增强。其原理是微弱的弹性散射光和人射光之间可以实现和频, 在准位相匹配条件下, 这种和频能以很高的效率完成。在一块六角极化的二维光学超晶格中观察到了不同空间分布的锥形二次谐波束^[66], 在投影屏上或是单环或是出现成对环, 取决于参与准位相匹配的倒格矢与基波共线不共线。这种明亮的锥形谐波束直接将红外波段的弹性光转换成可见光, 其强弱正比于散射光的强度。利用这种方法测得了弹性散射在钽酸锂晶体中的分布, 这为晶体质量和微结构的表征提供了一种有效方法, 在一维准周期光学超晶格中也观察到了这种现象^[67]。锥形光束可用在光学微操纵、光信息处理、光学加工、量子光学等领域。实验发现了光学超晶格中拉曼散射的准位相匹配增强效应^[68], 与声子极化激元有关的拉曼散射信号被增强了 5~6 个数量级, 高阶(最高达 11 阶)拉曼散射也达到可探测的强度, 形成频率间隔可调的梳形拉曼光谱。该结果可用于研制新型拉曼激光器。

波导结构中非线性倍频过程是获得短波长新相干光源的重要途径。在波导中, 如果基波的传播速度比倍频波在衬底中的传播速度大, 那就可以产生以一定角度辐射到衬底中的倍频波。在这种情况下, 基波是导模, 倍频波是辐射模。这类似粒子物理中的 Cerenkov 辐射, 被称为 Cerenkov 倍频。这是非共线耦合的, 基波和倍频波都是导模, 被限制在波导中传播。1997 年, Vaya 等^[69]从理论上研究了一维光学超晶格中的 Cerenkov 倍频, 引

入准位相匹配, 提出 QPM Cerenkov 波导倍频新方案。南京大学^[70]将一维理论推广到二维光学超晶格中的倍频和和频产生。由于二维光学超晶格中有共线和非共线的倒格矢, Cerenkov 倍频光会沿不同方向辐射出来。实验研究了六角点阵结构二维钽酸锂光学超晶格平面波导倍频, 对 1 064 nm 基波光, 观察到多束倍频绿光辐射 (图 20)。由于对辐射角没有限制, 位相匹配可有多种方式, 可以是加一个倒格矢的, 也可以是不加倒格矢的或是减一个倒格矢的。对和频过程的研究显示了更丰富的 Cerenkov 辐射现象^[71]。在和频过程中, 入射光包含两个频率不同的基波, 在非线性过程中, 除了分别各自产生倍频波外, 还会产生和频。当入射基波波长分别为 1 064 nm 和 1 319 nm 时, 观察到一棵彩色的“圣诞树”。非线性 Cerenkov 辐射涉及波导光学、非线性光学、Cerenkov 辐射 3 个领域, 是个全新的方向, 有可能成为提供连续光源和纠缠光源的新技术, 有重要的科学意义和应用前景。

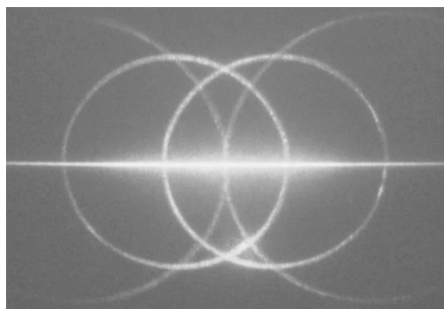


图 20 光学超晶格中弹性散射导致的锥形倍频光束

Fig. 20 Cerenkov pattern induced from the elastic scattering from optical superlattice

6 闪烁晶体

高能射线通过时可以激发出荧光脉冲(闪烁光)的晶体称为闪烁晶体, 可用于 X 射线、 γ 射线、中子及其他高能粒子的探测。

无机闪烁晶体具有密度高、稳定和性能优良等显著特点, 已经成为闪烁材料的发展主体。常用的闪烁晶体有: 碘化钠 ($\text{NaI}:\text{Tl}$), 碘化铯 ($\text{CsI}:\text{Tl}$), 氟化钡 (BaF_2), 锗酸铋 ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), 钨酸铅 (PbWO_4), 铝酸钇 ($\text{YAlO}_3:\text{Ce}$) 等。

闪烁晶体由于具有能探测各种射线的能力, 被广泛应用于高能物理、核物理、放射医学、地质勘探、防爆检测等领域, 已经成为人工晶体家族中的一个重要分支。在世界范围内陆续兴建的大型粒子加速器促成了闪烁晶体的大量应用。而在 20 世纪 70 年代初, X 射线断层扫描相机(XCT)和正电子断层扫描相机(PET)的出现

及其快速普及, 更使闪烁晶体成为当今人工晶体材料领域中少数几种有重大经济效益的主流晶体之一。特别是在核医学诊断应用的推动下, 闪烁晶体材料的发展进入了一个新的重要阶段。随着分子医学成像技术、高能物理工程以及各种极端条件下射线探测技术的发展, 寻找和研究具有高阻挡射线本领、高发光效率、高分辨率、高响应速度和高耐辐射的新型闪烁体的研究正方兴未艾。

闪烁晶体是我国的优势研究领域, 20 多年来积极参与了国际竞争, “中国造”的闪烁晶体源源不断地送往多项国际工程, 如欧洲核子物理中心(CERN)正负电子对撞机中的 BGO 晶体, 日本 Belle 实验和美国 Bahar 实验中的 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 晶体等, 为我国赢得了良好的国际声誉, 并获得巨大的经济效益^[72]。

锗酸铋晶体(BGO)(图 21)是应用最多的重要闪烁晶体, 应用于高能物理和核医学成像装置, CERN 建造的大型正负电子对撞机中 BGO 晶体的用量高达 12 000 根(1.5 m^3), 是我国晶体产业走向国际化的里程碑。但 BGO 晶体衰减时间较长和原料昂贵等制约了该材料的生产和使用。硅酸铋($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$, BSO)晶体^[73]具有良好的机械和化学稳定性, 是一种很有发展前途的新型快记时闪烁晶体, 有希望对 BGO 晶体形成补充。被称为第 3 代闪烁体的 Ce 掺杂稀土正硅酸盐系列晶体 RE_2SiO_5 具有优良的闪烁性能^[74], 如 Lu_2SiO_5 (LSO), Gd_2SiO_5 (GSO), Y_2SiO_5 (YSO) 等在高能物理, 核医学, 石油勘探等领域有良好应用前景。

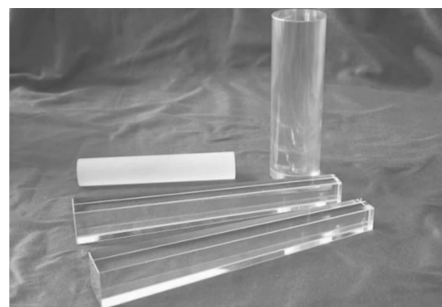


图 21 锗酸铋晶体

Fig. 21 $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ crystal

继 BGO 闪烁晶体在高能物理和医学诊断的应用方面取得巨大成功和良好的国际信誉之后, 我国最近在新一代钨酸铅(PWO)闪烁晶体(图 22)的制备工艺和基础研究方面取得重大进展^[75]。欧洲核子研究中心(CERN)力邀我国参加世界最大的强子对撞机 LHC 中关键的端帽部分 PWO 晶体的投标, 并主动提出把这一合作提升为国家层面的合作。然而, PWO 晶体光产额低的缺点

限制了它的高能物理领域以外的应用。 CdWO_4 (CWO) 晶体是优良闪烁探测器材料,也是安全检查和医学成像首选材料,在低温探测方面被选作证实宇宙中存在弱相互作用的重粒子(WIMP)的目标材料以及探索暗物质的低温量热器材料^[76],但晶体较难生长。目前,采用下降法能成功生长 $\phi 40 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的 CdWO_4 晶体,但常含有杂质离子,影响晶体闪烁性能,尚待进一步改进。钨酸铈(ZnWO_4)单晶在检测 2β 衰变、暗物质和 α 、 β 衰变等方面有潜在应用^[77]。目前可生长 $\phi 50 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 晶体。



图 22 钨酸铅晶体

Fig. 22 PbWO_4 crystal

BaF_2 晶体从真空紫外至红外的高透光,是衰减速度最快的闪烁晶体。掺 Ce 的 La 系 LaCl_3 , LaBr_3 , LuBr_3 , RbGd_2Br_7 和 LuI_3 等闪烁晶体具有比 NaI:Tl 还高的发光效率、更短衰减时间,在医学成像技术中具有巨大应用前景。铝酸盐晶体中目前研究较多的闪烁晶体为 YAP:Ce , LuAP:Ce , GdAP:Ce , YAG:Ce 等晶体。 YAG:Ce 晶体的光输出随温度变化非常小,可适用于石油测井和高温极端条件应用领域,在高时间分辨医学设备中的质子探测器中也有较大应用前景,上海光机所在 2009 年采用提拉法已生长出高质量 YAP 晶体^[78]。 YAG:Ce 晶体可应用于轻带电粒子的检测,医学成像, γ 照相,正电子发射断层扫描(PET)和电脑断层扫描仪(CT)。我国已采用温度梯度法生长出约 $\phi 100 \text{ mm}$ 高质量 YAG:Ce 晶体^[79],很可能在轻电子检测方面取代 CsI:Tl 和 BGO 晶体。

但是应清醒地看到,我国的闪烁晶体研究,特别在新材料探索方面与国际水平仍有很大的距离,这就对我国今后生产的此类晶体进入欧美市场设置了专利壁垒。因此,面对激烈的国际竞争,加强原创性研究能力,发展具有自主知识产权的新型闪烁晶体已经成为我国基础研究方面的当务之急。

7 PMN-PT 弛豫铁电单晶

铁电/压电单晶对国民经济有非常重要的作用,用

压电单晶制造的各种谐振器、换能器、滤波器、声表面波器件,被广泛地应用于高技术产品和人们的日常生活中。最近成为研究热点的铁电功能材料 $(1-x)x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) 弛豫铁电单晶其 d_{33} 和 k_{33} 分别可以达到 $2\,500 \text{ pC/N}$ 和 92% 以上,最大应变变量要比 PZT 陶瓷 ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$) 高出一个数量级,达到 1.7% 。正如 Sciences 所介绍的,弛豫铁电单晶的出现是铁电领域 50 年来的“一次激动人心的突破”^[80]。研究结果表明,弛豫铁电单晶具有优异的压电性能,完全可以替代传统的压电陶瓷,制备出新一代高性能的医用超声换能器、水声换能器、以及固体压电驱动器等。同时,优异的压电性能将使得机电能量转换器件的性能可以发生革命性的变化。预计未来 20 年内,PMNT 单晶将在医用 B 超换能器,海军声纳等各种换能器,以及飞机机翼姿态控制,机器人等各种驱动器中得到广泛的应用。近年来,还发现弛豫铁电单晶还有非常好的电光、声光、和热释电效应,在电光、声光、红外探测器件方面都有很大应用前景,而且几种性能的组合又可以发展出各种新颖的复合功能器件。弛豫铁电单晶这些新效应的发现已经引起国际上一些高技术公司的极大兴趣。

中国科学院上海硅酸盐研究所 1997 年用 Bridgman 方法生长出了大尺寸的 PMNT 单晶(图 23)^[81]后,立即引起了国内外研究机构和高技术公司的极大兴趣,美国 GE、Siemens 和 Philips 公司,日本 Toshiba 公司等利用弛豫铁电单晶材料替换传统的压电陶瓷材料,研制了新一代的医用 B 超探头。

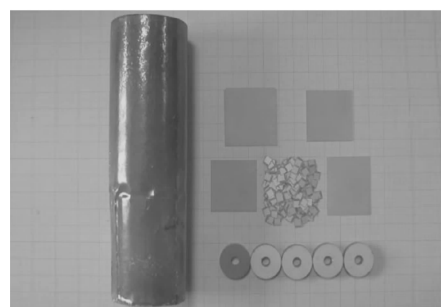


图 23 铌镁酸铅-钛酸铅晶体

Fig. 23 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})-\text{PbTiO}_3$ crystal

美、日等国的研究单位和公司纷纷看好弛豫铁电单晶在高技术领域中的应用前景,近年来已投入了大量研究经费,开展了弛豫铁电单晶的制备、结构特征以及应用方面的研究。系统地组织了对弛豫铁电单晶从基础理论、制备研究以及器件应用(包括医用 B 超探头、军用声纳等)多方面的研究项目,大大促进了在该领域的研究和开发步伐。目前,国内中科院上海硅酸盐所,西安交通大学,中材人工晶体研究院和中科院福建物构所等

都开展了这类晶体的生长和应用研究。

在过去 10 年中, 铁电弛豫体单晶的研究和应用取得了长足的进步。我国中科院上海硅酸盐研究所在这方面作出了许多贡献。目前, 不仅生长了多种单晶, 制成了一系列原型器件, 有一些已获得应用。目前国际上有关弛豫铁电单晶在水声换能器, 医用超声换能器, 大应变驱动器等高性能压电器件方面的应用正在全面展开, 并且已经有了一些商品化的高性能压电器件的面世。上海硅酸盐研究所制备出了一些高性能的 PMNT 单晶医用换能器, 压电变压器和超声马达的原型器件^[82-83], 并和相关单位合作研制了水声换能器。

在新的铁电弛豫体单晶研究中, 与 PMN-PT 同类的钙钛矿结构 $B_1A_2O_3$ - $PbTiO_3$ ($B_1 = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Sc^{3+}, In^{2+}, Yb^{3+}, A_2 = Nb^{5+}, Ta^{5+}$) 晶体得到了广泛研究。除了 PMN-PT 外, PZN-PT 晶体^[84]也有高的压电系数, 很大的机电耦合系数和介电常数。中科院上海硅酸盐所采用改进的布里奇曼法在以 PbO 为主的助熔剂体系中, 生长了 $\phi 30\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的焦绿石相的 PZN(91)-PT(9) 单晶^[85]。

由于 PMN-PT 等晶体的居里点较低 (PMN-PT 约为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, PZN-PT 约为 $170\text{ }^\circ\text{C}$), 矫顽场相对也低, 加以退极化温度甚至更低, 也影响了这类材料在高温铁电/压电器件方面的应用。因此, 近年来, 人们十分重视高居里点铁电弛豫单晶体的研究, 发展了一系列新体系, 如 $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PYN-PT)^[86], $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ (PIN-PT) (图 24)^[87] 和 $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})$ - $PbTiO_3$ (PSN-PT)^[88] 体系, 这一类材料的居里点都有较大提高。但是晶体生长和控制体系中, 材料组分及均匀性都比较困难。

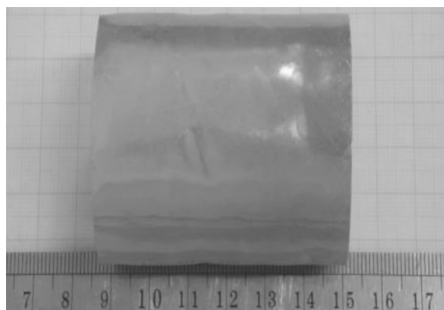


图 24 铌钽酸铅-钛酸铅晶体

Fig. 24 $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ - $PbTiO_3$ crystal

在两元体系的基础上, 开始研究三元铁电弛豫体单晶的生长及其性质。由于采用三元体系, 可以更好地调节晶体的组分及其特性, 同时也增加了单晶生长的难度。目前研究的体系有 PIN-PMN-PT^[89], PSN-PMN-PT^[90] 等。初步研究结果表明, 其居里点有所提高, 压

电性质也有进一步改善。如所生长的 PIN-PMN-PT^[91] 单晶, 直径为 45 mm , 长度可达 100 mm , 测得其居里点和退极化温度甚高, 其压电性质和矫顽场也得到提高, 温度变化对其影响较小, 性质稳定。在今后, 高居里点的弛豫铁电单晶研究将是研究重点之一。

8 结 语

当前, 光电功能晶体的探索、生长、表征及其应用是我国具有国际领先水平的领域之一。自上世纪 50 年代从跟踪仿制起步, 从 70 年代开始, 逐步走上了自主研究具有特色光电功能晶体的道路, 凝聚了以材料科学、凝聚态物理和固态化学等学科的优秀人才组成的研究队伍, 拼搏进取, 取得了一系列为世人瞩目的成果。从材料的应用性能出发, 通过分子设计, 探索新的非线性光学晶体, 发展新的晶体生长方法、改进晶体生长和后处理技术, 获得可供工程应用的闪烁晶体产品。在过去的半个多世纪历程中, 功能晶体的研究与应用相结合, 完成了从原始创新到高技术产业的全过程, 并引领新的研究领域和高技术的发展。

从材料本身发展及高技术产业对于晶体的要求来看, 光电功能晶体有很大的发展前景。近年来国际上十分重视光电功能晶体的基础研究, 并特别重视与产业尤其是与半导体产业的结合, 为低碳和节能服务, 在 GaN 和 ZnO 等晶体生长方面有很大突破。我国在功能晶体探索和发展方向的优势是局部的, 国际上光电功能晶体竞争激烈, 我们必须认清形势, 致力于进一步发展我国特色和优势的光电功能晶体材料。

在光电功能晶体研究方面, 亟待解决和发展的科学问题包括: 进一步发展晶体理论, 扩大理论的应用范围; 注重晶体生长基本理论研究, 发展新的晶体生长方法和技术, 加强晶体生长设备研制, 加强晶体从原料到加工、后处理、检测及镀膜等全过程的结合。全面提高我国光电功能晶体研究发展及其产业化水平。

参考文献 References

- [1] Xu Jun (徐 军). *Advance in Laser Material Science and Technology* (激光材料科学与技术前沿) [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2007.
- [2] Ikesue A. Fabrication and Optical Properties of High Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for the Solid State Lasers [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, 78(4): 1 033 - 1 040.
- [3] Amie H. Transparent Ceramic Spark Laser Advances [J]. *Science and Technology Review*, 2006(4): 10 - 17.

- [4] Xue Yinghong(薛迎红), Wang Qingyue(王清月), Chai Lu(柴路). 激光二极管抽运新型 Yb: GSO 晶体实现激光运转[J]. *Chinese Journal of Lasers* (中国激光), 2005, 32: 928.
- [5] Li Wenxue. Diode-Pumped Yb: GSO Femtosecond Laser[J]. *Optics Express*, 2007, 15: 2 354 – 2 359.
- [6] Mathias Siebold. Terawatt Diode-Pumped Yb: CaF₂ Laser[J]. *Optics Letters*, 2008, 33: 2 770 – 2 772.
- [7] Jacqueline Hewett. Direct Diode-Pumped Laser Produces Terawatt Power [EB/OL]. (2008 – 12 – 05). [2010 – 08 – 27]. www.optics.org.
- [8] Pugzlys A. Multi-mJ, 200-fs, Cw-Pumped, Cryogenically Cooled, Yb, Na:CaF₂ Amplifier[J]. *Optics Letters*, 2009, 34: 2 075 – 2 077.
- [9] Simon Rivier. Passively Mode-Locked Yb:LuVO₄ Oscillator[J]. *Optics Express*, 2006, 14(24): 11 668 – 11 671.
- [10] Xie G Q. Dual-Wavelength Synchronously Mode-Locked Nd:CNCG laser[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(16): 1 872 – 1 874.
- [11] Xie G Q. Subpicosecond Pulse Generation from a Nd: CLNGG Disordered Crystal Laser[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(1): 103 – 105.
- [12] Yu H H. High-Power Dual-Wavelength Laser with Disordered Nd: CNCG Crystals[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(2): 151 – 153.
- [13] Jiang H D. Thermal and Laser Properties of Yb: YAl₃(BO₃)₄ Crystal[J]. *Crystal Growth*, 2003, 250: 458 – 462.
- [14] Wu Y C. A New Lanthanum and Calcium Borate La₂CaB₁₀O₁₉ [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13: 753.
- [15] Brenier A. Diode Pumped Laser Properties of Nd³⁺ Doped La₂CaB₁₀O₁₉ Crystal Including Two-Frequency Generation with 4.6 THz Separation [J]. *Optics Express*, 2009, 17(21): 18 730 – 18 737.
- [16] Aka G. A New Non-Linear and Neodymium Laser Self-Frequency Doubling Crystal with Congruent Melting: Ca₄GdO(BO₃)₃ (GdCOB)[J]. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 1996, 33: 727.
- [17] Wang Jiyang. Research on Growth and Self-Frequency Doubling of Nd: ReCOB(Re = Y or Gd) Crystals[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2000, 40(1): 17 – 31.
- [18] Wang Jiyang, Zhang Huaijin, Wang Zengping. et al. Watt-Level Self-Frequency-Doubling Lasers [J]. *Optics Express*, 2010, 18(11): 11 058.
- [19] Wang Guofu(王国富). LD 泵浦激光晶体材料的新进展[J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1998, 27(4): 390 – 395.
- [20] Long Xifa(龙西法), Lin Zhoubin(林周斌), Hu Zushu(胡祖树), et al. 掺铬高温硼磷酸镧的光谱研究[J]. *Journal of Rare Earths* (中国稀土学报), 2002, 20(6): 567 – 569.
- [21] Gong X. Polarized Spectral Analysis of Nd³⁺ Ions in Li₆Gd(BO₃)₃ Biaxial Crystal[J]. *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*, 2006, 23(10): 2 059 – 2 065.
- [22] Cyranoski D. China's Crystal Cache[J]. *Nature*, 2009, 457(19): 953 – 956.
- [23] Ye N, Tang D. Hydrothermal Growth of KBBF Crystals[J]. *J Crys Growth*, 2006, 293: 233 – 235.
- [24] Wang G L, Wang X Y, Zhou Y, et al. 12.95 mW Sixth Harmonic Generation with KBe₂BO₃F₂ Crystal[J]. *Appl Phys B*, 2008, 91(1): 95.
- [25] Chen C T, Wang G L, Wang X Y, et al. Deep-UV Nonlinear Optical Crystal KBe₂BO₃F₂ Discovery, Growth, Optical Properties and Applications[J]. *Appl Phys B*, 2009, 97(1): 9 – 25.
- [26] Kanai T, Wang X Y, Adachi S, et al. Watt-Level Tunable Deep Ultraviolet Light Source by a KBBF Prism-Coupled Device[J]. *Opt Lett*, 2009, 17(10): 8 696.
- [27] Liu G D, Wang G L, Zhu Yu. et al. Development of a Vacuum Ultraviolet Laser-Based Angle-Resolved Photoemission System with a Superhigh Energy Resolution Better than 1 meV [J]. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79: 023 105.
- [28] Wem Xiaohong(温小红). *Synthesis, Growth and Properties of New Nonlinear Optical Crystal MBBF(M = Na, K, Rb, Cs)* (新型非线性光学晶体 MBBF(M = Na, K, Rb, Cs)的合成, 生长与性能研究) [D]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, 2006.
- [29] Chen C T, Luo S Y, Wang X Y, et al. Deep UV Nonlinear Optical Crystal RbBe₂(BO₃)F₂ [J]. *J Opt Soc Am B*, 2009, 26(8): 1 519 – 1 525.
- [30] Hu Zhanggui(胡章贵), Zhao Ying(赵 营). *A Method and Its Apparatus for the Large Sizenonlinear Optical Crystal Growth by Combination of Crucible and Seed Crystal* (坩埚与籽晶联动生长大尺寸非线性光学晶体的方法及装置): CN101503819 [P]. 2009 – 08 – 12.
- [31] Wu Y C, Sasaki T, Nakai S. CsB₃O₅-A New Nonlinear Optical Crystal[J]. *Applied Physics Letters*, 1993, 62: 2 614 – 2 615.
- [32] Wu Y C, Chang F, Fu P Z, et al. High-Average-Power Third Harmonic Generation at 355 nm with CsB₃O₅ Crystal [J]. *Chin Phys Lett*. 2005, 22(6): 1 426 – 1 428.
- [33] Rajesh D, Yoshimura M. UV Laser – Induced Damage Tolerance Measurements of CsB₃O₅ Crystals and Its Application for UV Light Generation[J]. *Optical Materials*, 2008, 31(2): 461 – 463.
- [34] Zhao Xin(赵 欣), Zhu Shifu(朱世富), Zhao Beijun(赵北君), et al. ZnGeP₂ 的多晶合成与单晶生长研究[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2009, 25(1): 99 – 103.
- [35] Yang Chunhui(杨春晖), Wang Meng(王 猛), Xia Shixing(夏士兴), et al. ZnGeP₂ 晶体的合成与生长[J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 2009, 38(3): 113 – 115.
- [36] Lu Yanhua(鲁燕华), Wang Weimin(王卫民), Peng Yuefeng(彭跃峰), et al. 磷锗锌光学参量振荡器技术研究[J]. *High Power Laser and Particle Beams* (强激光与粒子束), 2006, 18

- (8): 1 261 – 1 264.
- [37] Ren P, Qin J. A Novel Nonlinear Optical Crystal for the IR Region: Noncentrosymmetrically Crystalline CsCdBr₃ and Its Properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2003, 42(1): 8 – 10.
- [38] Zhang G. Synthesis, Characterization, and Growth of Cs₂Hg₃I₈: A New Second – Order Nonlinear Optical Material[J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(8): 2 946 – 2 949.
- [39] Liu T. Mercury Bromide (HgBr₂): A Promising Nonlinear Optical Material in IR Region with a High Laser Damage Threshold[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(9): 091 102 – 091 104.
- [40] Zhang G. *Appl Phys Lett*[J], 2009, 95: 261 104 – 261 106.
- [41] Zhang W G. Bulk Growth and Characterization of a Novel Nonlinear Optical Crystal BaTeMo₂O₉ [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(1): 304 – 307.
- [42] Xinsong Lin, Ge Zhang, Ning Ye. Growth and Characterization of BaGa₄S₇: A New Crystal for Mid-IR Nonlinear Optics[J]. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(2): 1 186 – 1 189.
- [43] Ma Ruzhang(马如璋), Jiang Minhua(蒋民华), Xu Zuxiong(徐祖雄). *Introduction to Functional Materials Science(功能材料科学概论)*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999.
- [44] Chen C, Wu B, Jiang A. *et al.* A New Type Ultraviolet SHG Crystals β – BaB₂O₄ [J]. *Scientia Sinica B*, 1985, 28(3): 235 – 243.
- [45] Ebbes C A. Linear Electro-Optic Effect in β -BaB₂O₄ [J]. *Appl Phys Lett*, 1988, 52(23): 1 948 – 1 949.
- [46] Nakatani H, Bosenberg W R, Cheng L K. Laser-Induced Damage in Beta Barium Metaborate[J]. *Appl Phys Lett*, 1988, 53: 2 587 – 2 589.
- [47] Nickel D, Stolzenburg C, Beyett A, *et al.* 200 kHz Electro-Optic Switch for Ultrafast Laser System[J]. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76: 033 111 – 7.
- [48] Goodno G D, Guo Z, Miller R J D, *et al.* Investigation of β -BaB₂O₄ as a Q Switch for High Power Applications [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(13): 1 575 – 1 577.
- [49] Stolzenburg C, Giesen A. Cavity-Dumped Intracavity Frequency Doubled Yb:YAG Thin Disk Laser with 100 W Average Power[J]. *Optics Letters*, 2007, 32(9): 1 123 – 1 125.
- [50] Nikogosyan D N. *Nonlinear Optical Crystal(非线性光学晶体)* [M]//Translated by Wang Jiyang(王继扬). Beijing: Higher Education Press, 2009.
- [51] Roth M, Angert N, Tseitlin M. *et al.* On the Optical Quality of KTP Crystals for Nonlinear Optical and Electro-Optic Applications [J]. *Optical Materials*, 2001, 16: 131 – 136.
- [52] Roth M, Angert N, Tseitlin M. *et al.* Ferroelectric Phase Transition Temperature of Self-Flux-Grown RbTiOPO₄ Crystals [J]. *Optical Materials*, 2004, 26: 465 – 470.
- [53] Tseitlin M, Mojaev E, Roth M. Growth of High Resistivity RbTiOPO₄ Crystals[J]. *J Crystal Growth*, 2008, 310: 1 923 – 1 933.
- [54] Roth M, Tseitlin M. Growth of Larger Size High Optical Quality KTP-Type Crystals[J]. *J Crystals Growth*, 2009, 312(8): 1 059 – 1 064.
- [55] Wang Jiyang(王继扬), Yin Xin(尹鑫), Zhang Shaojun(张少军), *et al.* 硅酸镓钽单晶的生长、性质及电光应用的研究[J]. *Progress in Physics(物理学进展)*, 2007, 27(3): 344 – 360.
- [56] Armstrong J A, Bloembergen N, Ducuing J P, *et al.* Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric[J]. *Physical Review*, 1962, 127: 1 918 – 1 939.
- [57] Berger V. Nonlinear Photonic Crystals [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81: 4 136 – 4 139.
- [58] Ishizuki H, Taira T. High Energy Quasi-Phase Matched Optical Parametric Oscillation Using Mg-doped Congruent LiTaO₃ Crystal [J]. *Optics Express*, 2009, 18: 253 – 258.
- [59] Zhu S N, Zhu Y Y, Zhang Z Y, *et al.* LiTaO₃ Crystal Periodically Poled by Applying an External Pulsed Field[J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 77: 5 481 – 5 483.
- [60] Zhu S N, Zhu Y Y, Ming N B. Quasi-Phase-Matched Third Harmonic Generation in a Quasi-Periodic Optical Superlattice [J]. *Science*, 1997, 278: 843 – 846.
- [61] Ren T W, He J L, Zhang C. *et al.* Simultaneous Generation of Three Primary Colours Using Aperiodically Poled LiTaO₃ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16: 3 289 – 3 294.
- [62] Li H X, Fan Y X, Xu P. *et al.* 530-mW Quasi-White-Light Generation Using All-Solid-State Laser Technique [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96: 7 756 – 7 758.
- [63] Hu X P, Zhao G, Yan Z, *et al.* High-Power Red-Green-Blue Laser Light Source Based on Intermittent Oscillating Dual-Wavelength Nd:YAG Laser with a Cascaded LiTaO₃ Superlattice[J]. *Optics Letters*, 2008, 33: 408 – 410.
- [64] Gao Z D, Zhu S N, Yu Tu S, *et al.* Monolithic Red-Green-Blue Laser Light Source Based on Cascaded Wavelength Conversion in Periodically Poled Stoichiometric Lithium Tantalate[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 181 101 (1 – 3).
- [65] Qin Y Q, Zhang C, Zhu Y Y, *et al.* Wave-Front Engineering by Huygens-Fresnel Principle for Nonlinear Optical Interactions in Domain Engineered Structures [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 063 902(1 – 4).
- [66] Xu P, Ji S H, Zhu S N, *et al.* Conical Second Harmonic Generation in a Two – Dimensional $\chi(2)$ Photonic Crystal: A Hexagonally Poled LiTaO₃ Crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93: 133 904 (1 – 4).
- [67] Xie Z D, Zhao G, Xu P, *et al.* Study of Optical Elastic Scattering in a Quasiperiodically Poled LiTaO₃ Crystal[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101: 056 104(1 – 3).
- [68] Xu P, Zhu S N, Yu X Q, *et al.* Experimental Studies of Enhanced Raman Scattering from a Hexagonally Poled LiTaO₃ Crystals

- tal[J]. *Physical Review B*, 2005, 72: 064 307(1-5).
- [69] Thyagarajan K, Vaya M, Kumar A. Coupled Mode Analysis to Study Cascading in the QPM Cerenkov Regime in Waveguides [J]. *Optics Communications*, 1997, 140: 316-322.
- [70] Zhang Y, Qi Z, Wang W. Quasi-Phase-Matched Cerenkov Second - Harmonic Generation in a Hexagonally Poled LiTaO₃ Waveguide [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89: 171 113.
- [71] Zhang Y, Gao Z D, Qi Z, *et al.* Nonlinear Cerenkov Radiation in Nonlinear Photonic Crystal Waveguides [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 163 904(1-4).
- [72] Liao Jingying(廖晶莹), Ye Chongzhi(叶崇志), Yang Peizhi(杨培志), *et al.* 锗酸铋闪烁晶体的研究综述 [J]. *Chemistry Research(化学研究)*, 2004, 15(4): 52-58.
- [73] Zhang Zhengguang(张争光), Wang Xiufeng(王秀峰). 硅酸铋(BSO)闪烁晶体的研究综述 [J]. *Ceramic(陶瓷)*, 2009(9): 33-38.
- [74] Zhou Juan(周娟), Hua Wangxiang(华王祥), Xu Jiayue(徐家跃). 新型闪烁晶体 Ln₂SiO₅ 的研究进展 [J]. *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*, 2002, 17(6): 1 105-1 111.
- [75] Borisevich A, Fedorov A, Hofstaetter A, *et al.* Lead Tungstate Scintillation Crystal with Increased Light Yield for the PANDA Electromagnetic Calorimeter [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2005, 537(1-2): 101-104.
- [76] Michael Kiefer, Franz Pröbst, Godehard Angloher. Glued CaWO₄ Detectors for the CRESST-II Experiment [J]. *Optical Materials*, 2009, 31(10): 1 410-1 414.
- [77] Kraus H, Danevich F A, Henry S, *et al.* ZnWO₄ Scintillators for Cryogenic Dark Matter Experiments [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2009, 600(3): 594-598.
- [78] Chen Jianyu, Zhao Guangjun, Cao Dunhua, *et al.* Color Center of YAlO₃ with Cation Vacancies [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(2): 468-470.
- [79] Yang Xinbo, Li Hongjun, Bi Qunyu, *et al.* Growth of Large-Sized Ce:Y₃Al₅O₁₂ (Ce:YAG) Scintillation Crystal by the Temperature Gradient Technique (TGT) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(14): 3 692-2 696.
- [80] Service R E. Sharp Changing Crystals Get Shifter [J]. *Science*, 1997, 275: 1 878.
- [81] Luo Haosu, Xu Guisheng, Xu Huiqing, *et al.* Compositional Homogeneity and Electrical Properties of Lead Magnesium Niobate Titanate Single Crystals Grown by a Modified Bridgman Technique [J]. *Jpn J Appl Phys*, Part-1, 2000, 39(9B): 5 581-5 585.
- [82] Luo Laihui, Zhu Hua, Zhao Chunsheng, *et al.* Cylinder-Shaped Ultrasonic Motors 4.8 mm in Diameter Using Electroactive Piezoelectric Materials [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(5): 052 904(1-3).
- [83] Laihui Luo, Dan Zhou, Yanxue Tang, *et al.* Effects of Mn Doping on Dielectric and Piezoelectric Properties of 0.71Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.29 PbTiO₃ Single Crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(10): 102 907(1-3).
- [84] Luo H S, Xu G S, Wang P C, *et al.* PMN-PT Ferroelectric Relaxor Crystal and Its Ultrasonic Transducer [J]. *Ferroelectrics*, 1999, 231(1-4): 685-690.
- [85] Xu J Y, Fan S J, Lu B L, *et al.* Seeded Growth of Relaxor Ferroelectric Single Crystals Pb[(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.91}]Ti_{0.09}O₃ by Vertical Bridgman Method [J]. *Jpn J Appl Phys Part 1-Regul Pap Short Notes Rev Pap*, 2002, 41(11B): 7 000-7 002.
- [86] Zhang S J, Rhee S, Randall C A, *et al.* Dielectric and Piezoelectric Properties of High Curie Temperature Single Crystals in the Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_{3-x}PbTiO₃ Solid Solution Series [J]. *Jpn J Appl Phys Part 1-Regul Pap Short Notes Rev Pap*, 2002, 41(2A): 722-726.
- [87] Guo Y P, Luo H S, He T H, *et al.* Peculiar Properties of a High Curie Temperature Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-PbTiO₃ Single Crystal Grown by the Modified Bridgman Technique [J]. *Solid State Commun*, 2002, 123(9): 417-420.
- [88] Bing Y H, Ye Z G. Effects of Chemical Compositions on the Growth of Relaxor Ferroelectric Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{1-x}Ti_xO₃ Single Crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2003, 250(1-2): 118-125.
- [89] Tian J, Han P D, Huang X L, *et al.* Improved Stability for Piezoelectric Crystals Grown in the Lead Indium Niobate-Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate System [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 222 903-222 905.
- [90] Guo Y P, Xu H Q, Luo H S, *et al.* Growth and Electrical Properties of Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ternary Single Crystal by a Modified Bridgman Technique [J]. *J Cryst Growth*, 2001, 226(1): 111-116.
- [91] Xu G S, Chen K, Yang D F, *et al.* Growth and Electrical Properties of Large Size Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Crystals Prepared by the Vertical Bridgman Technique [J]. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 032 901-032 903.