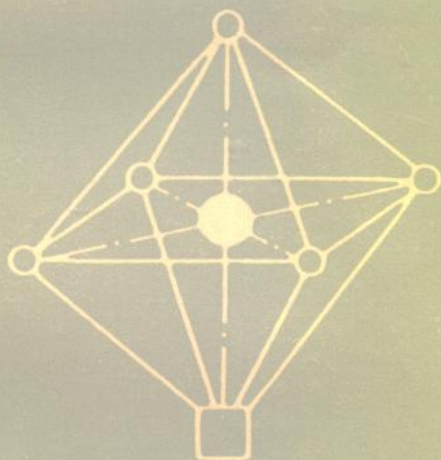


光铁电体

〔苏〕B. M. 福里德金 著



科学出版社

53.817
706

光 铁 电 体

〔苏〕B. M. 福里德金 著

肖定全 译

王以铭 校



科 学 出 版 社

1987

8710556

DULIS/26

内 容 简 介

光铁电体是铁电学的重要分支,也是固体物理学的一个新的研究领域。本书总结了近年来该领域内的主要研究成果。全书共分八章。首先详细地阐述了光铁电现象的热力学理论和微观机制,然后概述了光激发对许多重要材料的物理性质所产生的影响,介绍了许多实验技术和研究方法。书中用较大的篇幅讨论了反常光生伏打效应和光折变效应,以及光折变效应在全息和光存储中的应用。

本书可供高等院校固体物理、电介质物理、压电铁电物理和激光物理等专业的师生阅读,也可供从事压电、热释电、铁电、激光与红外等研究工作的科技人员参考。

Vladimir M. Fridkin
PHOTOFERROELECTRICS
Springer-Verlag, 1979

光 铁 电 体

〔苏〕B. M. 福里德金 著

肖定全 译

王以铭 校

责任编辑 李义发 姚为克

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987年8月第一版 开本: 787×1092 1/32

1987年8月第一次印刷 印张: 6

印数: 0001—1,800 字数: 134,000

统一书号: 13031·3452

本社书号: 5000·13-3

定价: 1.45 元

译 者 的 话

光铁电体是铁电学的重要分支，也是固体物理学的一个新的研究领域。它主要研究光激发下铁电体、热释电体和其它电光晶体中的非平衡的电子过程，以及由此引起的一系列物理效应和这些效应的应用。近年来，这方面的研究取得了很大的进展。到目前为止，关于光铁电现象的专著仅此一本。此书侧重于对物理现象的本质进行理论分析并与实验结果进行比较。书中详细地阐述光铁电现象的热力学理论和微观机制，概述了光激发对许多重要材料（包括铁电体、热释电体和其它电光晶体）的物理特性所产生的影响及其相应的理论研究成果和实验结果，对许多实验技术和研究方法也作了介绍。书中用较大的篇幅讨论了两种重要的光铁电现象——反常光生伏打效应和光折变效应，并介绍了光折变效应在全息和光存储中的应用。书中关于屏蔽现象的两章，叙述得较为简洁，对这方面内容有兴趣的读者可参考B.M. 福里德金教授的另一本著作《铁电半导体》(Ferroelectric Semiconductors, Consultants Bureau, New York, 1980, 俄文英译本)。

在翻译本书的过程中，得到了殷之文先生的关心和指导，并与王永令和陈志雄等同志进行了有益的讨论。许煜寰同志对部分译稿提出过宝贵的意见，王以铭同志对全书进行了认真、详细的校订，谨在此向他们致以深切的谢意。

翻译中，对原书的一些错误，凡已发现的均作了更正，

除必须说明者外，一般未给出译注。此外，编辑了“附录”，供读者查阅部分参考文献。由于译者水平有限，译文中不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

前 言

近十几年来,无论从理论上还是技术上都已经证明,铁电晶体中非平衡电子过程的研究是相当重要的。光铁电体的研究工作对一般的铁电物理学作出了重要贡献,也为全息光存储方面提供了一类新材料。本书着重阐明光铁电现象的物理意义,并试图总结该领域内的主要研究成果。我对苏联物理学家的的工作特别关心,我的工作也正好一直与他们的工作有较密切的联系。

在此谨向那些协助我编写本书的人们表示衷心的感谢。首先向与我一道工作多年的苏联科学院结晶学研究所的一些研究员和研究生致谢。在工作过程中,我一直与苏联罗斯托夫大学的A. A. Grekov和A. I. Rodin保持着密切的接触。美国贝尔实验室的A. Glass、法国迪京大学的G. Chanussot和G. Godefroy、法国汤姆逊公司的F. Micheron、联邦德国卡尔斯鲁黑大学的W. Ruppel和联邦德国马克斯·普朗克研究所的D. von der Linde等人的讨论对本书也很有裨益。在此,我还要衷心感谢我的亲密同事K. A. Verkhovskaya和L. I. Savina,他们在手稿整理过程中给予我极其宝贵的帮助。

B. M. 福里德金

1979年5月

于莫斯科

目 录

前言	(vi)
第一章 绪论	(1)
第二章 光铁电体的热力学	(3)
§2.1 铁电半导体的自由能	(5)
§2.2 一级相变与二级相变	(8)
§2.3 电子对相变的影响——光铁电现象	(12)
§2.4 禁带宽度的反常性	(16)
§2.5 铁电半导体在居里点附近的电导率	(17)
第三章 光铁电现象的微观理论	(23)
§3.1 铁电相变与软振动模	(23)
§3.2 屏蔽对软振动模的影响	(26)
§3.3 铁电相变与能带间电子-声子相互作用	(31)
§3.4 光激发下杂质中心偶极矩的改变	(36)
§3.5 相子和涨落子	(38)
第四章 自发极化的屏蔽	(45)
§4.1 德拜长度——铁电体的屏蔽长度参量	(46)
§4.2 铁电体中的屏蔽与相界的周期性结构	(53)
第五章 光铁电现象与光激励相变	(60)
§5.1 光铁电现象的热力学	(60)
§5.2 光致相变温度位移与光致滞后效应	(64)
§5.3 电子激发对自发极化的影响	(76)
§5.4 光致形变效应	(78)

§5.5	BaTiO ₃ 的光致瑞利散射	(82)
第六章	铁电体的反常光生伏打效应	(86)
§6.1	铁电体的 APV 效应	(88)
§6.2	电极短路时的光生伏打电流	(96)
§6.3	铁电体的 AP 效应的本质	(108)
6.3.1	杂质中心的非对称性和弗兰克-康登 (Frank-Condon) 弛豫	(108)
6.3.2	光致涨落	(114)
第七章	铁电体的光折变效应	(119)
§7.1	铁电体的 PR 效应的机制	(121)
7.1.1	AP 效应	(125)
7.1.2	电子激发对自发极化的影响	(127)
7.1.3	非平衡载流子的扩散	(131)
7.1.4	外电场中的光电导	(131)
§7.2	光折变全息记录	(132)
§7.3	光折变灵敏度	(137)
§7.4	基于多光子激发的光折变效应	(144)
第八章	屏蔽现象	(149)
§8.1	非平衡载流子对相界屏蔽的影响	(149)
§8.2	屏蔽对开关过程的影响	(155)
8.2.1	SbSI 的光致开关过程	(156)
8.2.2	PLZT 的光致开关过程	(161)
§8.3	光畴效应	(162)
8.3.1	SbSI 和 BaTiO ₃ 的光畴效应	(163)
8.3.2	本征光辐照对 SbSI 和 BaTiO ₃ 的热释电 电流的影响	(168)
§8.4	屏蔽与短路光生电流	(171)
参考文献		(174)

附录 部分参考文献的俄、英文检索.....	(179)
索引.....	(182)

第一章 绪 论

自从Valasek在约六十年前发现罗息盐的铁电性以来，人们一直把铁电学当作电介质物理的传统的分支之一。它在晶格动力学、量子电子学和非线性光学中都有着重要的应用。

铁电体中电子过程的研究开始于Vul^[1,1]对钛酸钡铁电性质的研究。此后，人们相继研究了钛酸钡和其它钙钛矿型铁电半导体的本征和非本征光吸收、能带结构、电导与光电导、载流子迁移率及输运机制等。1962年，Merz等人^[1,2,1,3]发现了具有高度光敏性的 $A^{\text{VB}}B^{\text{VI}}C^{\text{VII}}$ 型光电导铁电体（如SbSI），这是一个很重要的进展。

现在，人们已经认识了许多铁电半导体（有些是光敏的，有些是非光敏的），其中包括禁带宽的材料（如铌酸锂、钽酸锂、铌酸锶钡和 $A_2^{\text{VB}}B_3^{\text{VI}}$ 型化合物）和禁带窄的半导体（如 $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ 型化合物）。人们还发现了一系列非正规铁电半导体（improper ferroelectric semiconductors）* 和光敏性铁电体， $\text{Sb}_5\text{O}_7\text{I}$ 就是其中的一例。

由于铁电体的能带结构不清楚，能级特性难以确定，熔合复杂，载流子迁移率一般较低，所以把铁电体作为非线性半导体意义不大。最富有成果的途径是研究电子（特别是非平衡电子）以及电子激发对相变和铁电性质的影响。近年来，人们已经发现并研究了许多这类现象。

* 有人把“improper ferroelectrics”译为“非本征铁电体”。——译者注

非平衡电导对铁电体和电光晶体的双折射的影响——光折变效应 (photorefractive effect) 是一个重要的光铁电现象。该效应已用于三维位相全息术。在位相全息应用中, 某些光铁电材料的灵敏度和分辨率可与卤化银媲美。光折变效应的研究导致了发现铁电体的一种新的电荷输运机制——反常光生伏打效应 (anomalous photovoltaic effect)。均匀的光铁电晶体也许有可能用来制作太阳能转换器。

本书的目的是要概述光铁电现象, 对在近年来出版的许多综合性著作^[1.4—1.14]中所包括的铁电物理学的有关分支, 避而不谈。例如, 与光铁电现象密切相关的能带结构、光吸收与电吸收等内容均不写入本书。这些内容在文献^[1.14]中已作了一定程度的阐述。本书也不打算系统地叙述光铁电现象的应用, 因为仅光折变效应的应用, 就值得单独撰写一部专著。

由于目前该学科尚未形成完整的理论, 而本书又是在该学科迅速发展的时期中写的, 因此本书存在一定的局限性。作者甚至不想对该学科作全面的论述, 所以本书不可避免地会有某些片面性。作者以为, 这既是本书的优点, 也是本书的不足之处。

第二章光铁电体的热力学是本书讨论的出发点, 即基于铁电相变的唯象理论, 讨论非平衡电子对铁电体的性质的影响。第三章介绍光铁电现象的微观理论。第四章论述非平衡载流子对自发极化的屏蔽。第五章讨论光铁电现象的实验结果, 包括光致居里点位移, 光畴效应以及非平衡电子对自发极化的影响等内容。第六章叙述铁电体反常光生伏打效应的研究结果。该效应可能有助于制作新的能量转换元件。第七章介绍铁电体的光折变效应及其在三维全息记录中的应用。第八章概述铁电体中非平衡载流子对屏蔽现象的影响的实验结果。

第二章 光铁电体的热力学

现在人们认为固体中的相变与某个晶格振动模的非稳定性有关，特别是铁电相变与布里渊区中心的非稳定光学模（“软模”）相联系。尽管电子谱以及电子-声子相互作用的研究工作直到最近才引起人们的重视，但到目前为止已积累了大量有关电子（特别是非平衡电子）对铁电相变和远低于居里点的温度下铁电体性质的影响等方面的实验资料。非平衡电子对铁电相变及铁电体性质的影响具有重要的实验意义。文献中，把因非平衡电子的影响所引起的相变称为光激励相变（photostimulated phase transition），而把与非平衡电子（或一般地称电子激发）对铁电性质的影响有关的现象叫做光铁电性^[2.1—2.4]。因此，我们采用光铁电体这一术语来表示这样一类晶体，当它们受到本征或非本征谱区的光激发时，其铁电性质（或各种与自发极化有关的性质）将发生变化。

虽然在所有发生相变的半导体中，都可能出现光激励相变，但研究光铁电体具有这样的优点：可以把光铁电现象与铁电体的基本唯象参量，诸如居里-外斯常数、自发极化、热容量突变和其它可以独立测量的参量联系起来。

在固体（尤其是铁电体）中光激励相变的存在具有十分重要的意义。当人们考虑晶体相变的机制时，通常忽略电子子系统对晶体的总自由能的贡献，假设相变与晶体中电子的激发无关。为了说明作出这一假设的原因，我们考虑吉布斯-亥姆霍兹方程

$$F = E + T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad (2.1)$$

式中 F 为自由能, E 为内能. 积分后, 得

$$F = -T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT. \quad (2.2)$$

内能 E 与热容量 C_V 的关系为

$$E(T) = E(0) + \int_0^T C_V(T) dT. \quad (2.3)$$

把式 (2.3) 代入式 (2.2), 得到自由能的表达式为

$$F = E(0) + T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_V(\tau) d\tau. \quad (2.4)$$

方程 (2.4) 表明, 晶体的自由能完全由热容量与温度的函数关系决定, 因而电子对自由能的贡献的大小由电子热容量 C_V^e 与晶格热容量 C_V^L 之比决定.

在德拜温度以上, 对非简并的半导体或电介质来说, 该比值的一般表达式为

$$\frac{C_V^e}{C_V^L} = \frac{N_c}{n_0} \ll 1, \quad (2.5)$$

式中 $N_c = (2\pi m^* kT / \hbar^2)^{3/2}$ 是导带中电子或满带中空穴的态密度, m^* 是电子或空穴的有效质量, n_0 是每立方厘米中的原子数. 对于金属, 该比值为

$$\frac{C_V^e}{C_V^L} \sim \frac{kT}{E_F} \ll 1, \quad (2.6)$$

式中费密能级 E_F 约为几个 eV 的数量级, 室温下 $kT \approx 0.025$ eV. 因此, 在德拜温度以上, 无论对金属或半导体来说, 电子对晶体自由能的贡献均可忽略. 这样看起来, 似乎只有在接近 $T = 0$ 时, 电子对晶体自由能的贡献才可能变得较

大, 当 T 接近于 0 时, C_V 按 T^3 定律趋于零.

但是, 除了绝对零度附近的温度范围外, 当接近相变时, 电子子系统对晶体自由能也可能有很大的贡献. 这是因为电子不是对热容量本身, 而是对相变过程中出现的热容量的反常部分有很大的贡献. 这一结论首先是在文献[2.5]中根据朗道 (Landau)、京茨堡 (Ginsburg) 和德冯希尔 (Devonshire) 的唯象理论针对铁电相变提出的, 并在文献[2.6, 2.7]中得到了发展. 随后, 人们又研究了电子激发对特性不同的其它相变的影响. 在本章中, 我们根据铁电相变的唯象理论, 分析光铁电现象以及电子对铁电体性质的影响.

§ 2.1 铁电半导体的自由能

铁电半导体中的载流子浓度较高, 因而在接近相变温度时, 在晶体自由能的表达式中需计入电子子系统的自由能. 首先, 我们假定除了在居里点附近外, 电子子系统的自由能 F_2 在任何温度下都小于晶格自由能 F_1 , 并假定相变本身与晶格振动的不稳定性相联系 (否则将出现如氧化钒中发生的纯电子性相变). 其次, 我们仅限于讨论正规铁电体 (proper ferroelectrics)*). 根据文献[2.8], 这类铁电体的晶格自由能 F_1 在接近居里点时, 可以展开为自发极化 P 的偶次幂级数. 最后, 我们假定晶体只在自发极化轴 (c 轴) 方向上发生极化, 不考虑介电性质的各向异性.

晶体的自由能 F 可表示为顺电相的晶格自由能 F_0 、铁电相的晶格自由能 F_1 和电子子系统的自由能 F_2 之和^(2.5—2.7), 即

•) 有人把 “proper ferroelectrics” 译为 “本征铁电体”. — 译者注

$$F = F_0 + F_1 + F_2, \quad (2.7)$$

式中

$$F_0(T) = F(P = 0, \sigma_k = 0, N_i = 0), \quad (2.8)$$

$$F_1 = \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6 - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k s_{ik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k \gamma_k \sigma_k, \quad (2.9)$$

$$F_2 = \sum_i N_i E_i(T, P, \sigma_k). \quad (2.10)$$

式中 α 、 β 和 γ 是自由能按极化 P 展开后，展式中的已知系数^[1.13, 2.9, 2.10]， σ_k 是机械应力张量的分量， $s_{ik} = s_{ik}^P = \partial^2 F_1 / \partial \sigma_i \partial \sigma_k$ 是弹性常数张量的分量， $\gamma_k = \partial^3 F_1 / \partial P^2 \partial \sigma_k$ 是电致伸缩张量的分量。在电子子系统的自由能表达式(2.10)中，求和遍及所有的电子能级，这些能级用标号 i 给出； E_i 和 N_i 分别表示电子能级的能量和晶体中相应能级的电子（或空穴）的浓度。在式(2.10)中，暂不包括自由能的组态部分，在

式(2.9)中假定极化均匀，并忽略了相关项。一般情况下，需对式(2.9)再补以泊松方程（参见第四章）。式(2.10)仅仅描述自由电子和空穴对自由能的贡献，对这些电子或空穴来说，电子态对极化 P 的空间分布的影响可以忽略不计。所以严格地说，式(2.10)不能用于深的局域化电子能级（参见第三章）。

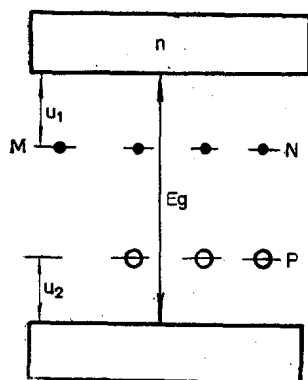


图2.1 铁电半导体的能带图。

下面我们具体地考虑 n 型铁电半导体，其能带图示于图

2.1. 假定禁带宽度为 E_g , 自由电子浓度为 n 的晶体只有一种电子陷阱 (陷阱能级 u_1 , 陷阱浓度 M , 陷阱能级上的电子浓度 N) 和一种空穴陷阱 (陷阱能级 u_2 , 该能级上的空穴浓度 p)。若忽略复合能级的贡献, 并假定 $N, p \gg n$ (在高阻半导体中通常如此), 则自由能 F_2 可表示为

$$\begin{aligned} F_2 &= nE_g + N(E_g - u_1) - pu_2 \\ &\simeq N(E_g - u_1 - u_2) \\ &\equiv N\tilde{E}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

式中 $\tilde{E}$ 代表 $E_g - u_1 - u_2$ 。导出上式时利用了电中性条件 $p = n + N$ 。若进一步假设函数 F_2 具有与函数 F_1 相同的对称性, 则在接近相变温度时, 可把能量 $\tilde{E}$ 按 P 和 σ_k 展为如下级数:

$$\begin{aligned} \tilde{E}(T, P, \sigma_k) &= \tilde{E}_0(T) + \frac{1}{2} \left(\tilde{E}_P^{\text{I}} \right)_0 P^2 + \frac{1}{4} \left(\tilde{E}_P^{\text{II}} \right)_0 P^4 \\ &+ \frac{1}{6} \left(\tilde{E}_P^{\text{III}} \right)_0 P^6 + \sum_k \tilde{E}_k' \sigma_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_i \tilde{E}_{ki}'' \sigma_k \sigma_i \\ &+ P^2 \sum_k \tilde{E}_k''' \sigma_k, \end{aligned} \quad (2.12)$$

式中用了下述记号:

$$\begin{aligned} \left(\tilde{E}_P^{\text{I}} \right)_0 &= \left(\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial P^2} \right)_0 = a, \quad \left(\tilde{E}_P^{\text{II}} \right)_0 = \left(\frac{\partial^4 \tilde{E}}{\partial P^4} \right)_0 = b, \\ \left(\tilde{E}_P^{\text{III}} \right)_0 &= \left(\frac{\partial^6 \tilde{E}}{\partial P^6} \right)_0 = c, \quad \tilde{E}_k' = \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial \sigma_k} \right)_0, \\ \tilde{E}_{ki}'' &= \left(\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial \sigma_k \partial \sigma_i} \right)_0, \quad \tilde{E}_k''' = \left(\frac{\partial^3 \tilde{E}}{\partial P^2 \partial \sigma_k} \right)_0. \end{aligned} \quad (2.13)$$

由式 (2.7—2.13) 便可得出铁电半导体的自由能表达式为

$$F(T, P, \sigma_k, N) = F_{0N} + \frac{1}{2} \alpha_N P^2 + \frac{1}{4} \beta_N P^4 + \frac{1}{6} \gamma_N P^6 \\ + N \sum_k \tilde{E}'_k \sigma_k - \frac{1}{2} \sum_i \sum_k s_{Nik} \sigma_i \sigma_k - P^2 \sum_k \gamma_{Nk} \sigma_k, \quad (2.14)$$

其中各系数定义为

$$F_{0N} = F_0 + N \tilde{E}_0, \quad \alpha_N = \alpha + aN, \\ \beta_N = \beta + bN, \quad \gamma_N = \gamma + cN, \quad (2.15) \\ \gamma_{Nk} = \gamma_k + \tilde{E}'_k N, \quad s_{Nik} = s_{ik} - \tilde{E}'_{ik} N.$$

对方程 (2.14) 必须再补充两个状态方程

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \mathcal{E} = \alpha_N P + \beta_N P^3 + \gamma_N P^5 - 2P \sum_k \gamma_{Nk} \sigma_k, \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \sigma_k} = -u_k = N \tilde{E}'_k - \frac{1}{2} \sum_i s_{Nik} \sigma_i - P^2 \gamma_{Nk}, \quad (2.17)$$

式中 $\mathcal{E}$ 是电场, u_k 是形变张量的分量。

§ 2.2 一级相变与二级相变

在着手分析方程组 (2.14, 2.16, 2.17) 和电子对相变和晶体铁电性质的影响之前, 我们简要回顾一下铁电体热力学理论的主要结果 [1.13, 2.8—2.11]。为简化起见, 假定 $N = \mathcal{E} = 0$, $\sigma_k = 0$ 。下面, 我们分别讨论一级相变与二级相变的情形。

对二级相变, 可以证明 [1.13, 2.9], 在自由能的表达式 (2.14) 中, P^6 以及 P 的更高次幂的项均可忽略, 因此, 只需考虑表达式

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4. \quad (2.18)$$

热平衡条件要求自由能取极小值, 即

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 = 0, \quad (2.19)$$