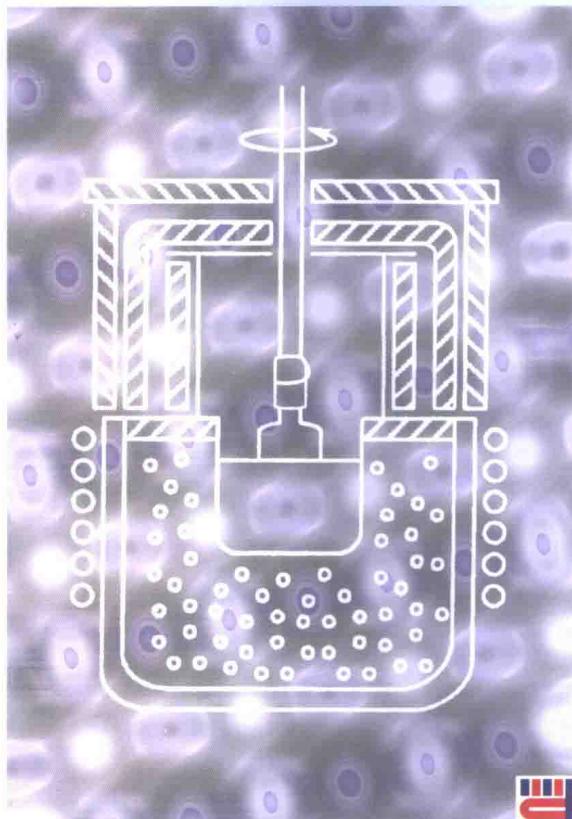


应用物理学丛书

光折变晶体材料科学导论



李铭华
杨春晖 等 著
徐玉恒

科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

光折变晶体材料科学是一门新兴的学科，它在当前的高科技、新材料领域中占有十分重要的地位，其实际应用价值非常巨大，是当前世界各国竞争十分剧烈的领域之一。本书前6章为概论部分，主要论述光折变效应的机理、光折变材料的基本性能、光折变中心、光折变晶体的掺杂、光折变测量；后6章为专题部分，主要介绍铌酸锂、钽酸锂、钨青铜型铌酸盐光折变晶体材料、钙钛矿型光折变晶体钛酸钡和铌酸钾、硅铋族立方氧化物晶体硅酸铋和锗酸铋以及磷酸铋、砷化镓、碲化镓等光折变晶体的生长、结构、性能和应用等。每章末尾还有精选出来的参考文献。

本书可供材料、光信息存储、光通信、光电信息等科学与技术及固体物理、固体化学等的科技人员、工程技术人员参阅，也可作为大专院校有关专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

光折变晶体材料科学导论/李铭华等著。—北京：科学出版社，
2003

(应用物理学丛书/吴自勤，杨国桢主编)

ISBN 7-03-010860-4

I . 光 … II . 李 … III . 光学 - 晶体材料 - 材料科学
IV . TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 068841 号

责任编辑：李义发 / 责任校对：钟 洋

责任印制：安春生 / 封面设计：王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮 政 编 码：100717

<http://www.sciencep.com>

凤 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年2月第 一 版 开本：850×1168 1/32

2003年2月第一次印刷 印张：9 7/8

印数：1—3 000 字数：252 000

定 价：25.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换(环伟))

《应用物理学丛书》出版说明

1978年夏在庐山召开的中国物理学会年会（“十年动乱”结束后的全国物理学界第一次大型学术会议）上，部分与会专家与学者经过充分酝酿和热烈讨论后一致认为，为了迎接科学春天的到来和追赶世界先进科学技术水平，有必要编辑出版一套《实验物理学丛书》，并组成以钱临照院士为主编，王淦昌等5位院士为副主编，王之江、王业宁等26位院士或专家为编委的《实验物理学丛书》编委会。

20年来，这套丛书在钱临照院士的主持下，通过编委们的积极工作（有的编委还亲自撰稿），先后出版了《实验的数据处理》、《X射线衍射貌相学》、《粒子与固体相互作用物理学》、《压电与铁电材料的测量》、《电介质的测量》、《物理技术在考古学中的应用》及《材料科学中的介电谱技术》等20部实验物理学著作。这些著作都是实验、科研和教学的系统总结，出版后受到读者的欢迎和好评，有不少被评为国家级、部级和院校级的优秀科技图书，如《实验的数据处理》一书获国家优秀科技图书一等奖。这套丛书的陆续出版，在社会上引起较大影响，在科研、教学、经济建设和国防建设中发挥了积极的作用。

改革开放以来，我国在各个方面发生了翻天覆地的变化，经济体制由计划经济逐步转向社会主义市场经济，科学技术和教育也得到了空前的发展。为了适应社会主义市场经济的需要和满足社会的需求，我们决定对原丛书的出版宗旨、选题方向做相应的调整，重新组建编委会，并将原丛书更名为《应用物理学丛书》，使新丛书能在“科教兴国”和将科学技术转化为生产力的伟大实践中发挥更大的作用。

《应用物理学丛书》的出版宗旨和选题方向如下：

1. 密切联系当前科研、教学和生产的实际需要，介绍应用物理学各领域的基本原理、实验方法、仪器设备及其在相关领域中的应用，并兼顾有关交叉学科。

.2. 反映国内外最新的实验研究与技术水平和发展方向，并注重实用性。

3. 以大专院校师生以及科研单位、国防部门、工矿企业的科研人员为对象，理论与实践紧密联系。

这套丛书将按照“精而准，系统化”的原则，力求保持并发展原《实验物理学丛书》已形成的风格和特色，多出书、出好书。

需要强调的是，《应用物理学丛书》将优先出版那些有助于将科学技术转化为生产力以及对社会和国民经济建设有重大作用和应用前景的著作。

我们坚信，在编委们的共同努力下，在广大科研和教学人员的积极参与和大力支持下，《应用物理学丛书》的出版将对我国科学技术和教育事业的持续发展发挥积极的作用！

编委会

序　　言

自从 1966 年 Askin 等人在 LiNbO_3 晶体和 LiTaO_3 晶体中首先发现光折变效应以来，作为非线性光学的重要分支——光折变非线性光学，得到了人们愈来愈多的关注，并在光学信息处理、自泵浦相位共轭、三维全息存储、相关识别、光互联等许多领域获得了广泛应用。

光折变非线性光学领域的研究是沿两条途径发展的，一是研制高性能高质量的光折变材料，另一条途径是研究光折变晶体的各种非线性特性及其在光学存储、光学信息处理和光计算机中的应用。研制高性能光折变晶体可以通过寻找新型晶体材料或在已发现具有光折变效应的晶体中进行各种元素的掺杂改性来实现。

随着光折变非线性光学研究和应用领域的不断深入和扩展，以及电子计算机等科学技术的飞速发展，对光折变晶体材料质量和品种的要求越来越高，需求量迅速增加；新的、高性能的光折变晶体材料不断涌现；光折变晶体材料的结构、生长和性能的研究不断深入；光折变晶体材料的改性工作取得重大进展。因此，很需要一部有助于从事光折变非线性光学及其材料研究的人员加强理论基础、提高科学水平的有关光折变晶体材料的书籍，该书的出版正好迎合了时代的要求和满足有关读者的急需。

几位作者多年来从事光折变晶体材料的研究工作，博览了大量的科学文献。该书概括了近年来光折变非线性光学和光折变晶体材料的研究成果，反映了这个领域的全貌和发展动态，系统地论述了光折变晶体材料的结构、生长、性能和应用，尤其是详细论述了晶体材料的光折变性能和机制，以及多种光折变性能优良的晶体材料的生长工艺、掺杂改性及其在各个领域中的应用。该

书是晶体材料和非线性光折变光学两个学科的结合，它的出版将对相关领域的研究工作起到指导作用。

刘学初
2002年5月

前　　言

光折变晶体材料科学是一门在晶体材料的基础上发展起来的新兴学科，它与物理光学、化学、结晶学和材料学等学科密切相关，并结合了晶体生长技术和光电子工程等领域的成果，既涉及现代理论研究，又具有巨大的实际应用价值，因此从它诞生之日起，就引起了人们的浓厚兴趣，一直是热门的重要前沿研究课题之一。

经过几十年的探索和研究，同时吸收和借鉴了相关领域的研究成果，光折变晶体材料科学的发展取得了重大的进展。人们已经发现了大量的光折变材料，并且从被动地试探现有的材料是否具有光折变效应发展到有目的的合成、制备、以及控制、改善材料的性能。光折变新现象、新效应持续地被发现和报道，光折变晶体材料向着更大尺寸、更高品质的目标不断地进步。利用光折变晶体材料，人们已经实现了，并且仍在不停地探索不同的光学信息处理、运算器件和系统。

本书比较系统地论述了光折变晶体材料的结构、生长、性能和应用，以及它们之间的关系，将光折变效应和光折变材料有机地结合在一起，具有较强的针对性和实用性。本书前六章为概论部分，其中第二章讨论光折变效应的机理，并介绍了几种电荷输运模型；第三章讨论光折变材料的基本性能参数，并且针对全息光存储应用着重论述了光折变晶体应该具备的条件；第四章和第五章重点讨论光折变晶体中的掺杂行为及其对光折变效应的增强作用，这一部分内容对晶体材料性能的改进具有重要意义，也是作者所在课题组几十年来努力探索的研究课题；第六章介绍常用的光折变晶体材料性能参数的测试方法。本书后五章为专题部分，分别介绍了研究得最为深入广泛的几种光折变晶体，如铌酸

锂、钛酸钡、铌酸钾、铌酸锶钡（钾钠铌酸锶钡）、铌酸铅钡、硅酸铋、锗酸铋、碲酸铋、砷化镓、碲化镉等，论述了这些晶体材料的生长制备、结构、性能及其应用。

需要指出的是，光折变晶体材料和光折变效应的研究领域中还存在着一些尚未完全阐明的令人困扰的问题，本书给出的是一些比较成熟的结论，但也不能排除这些研究结果会有进一步发展。

本书第一章至第六章由李铭华撰写，第七章由甄西合撰写，第八章由徐悟生撰写，第九章由杨春晖撰写，第十章由徐玉恒撰写，第十一章由郑威撰写。全书由哈尔滨工业大学光电信息中心长江学者王彪教授统审，刘景和博导作序，高惠德教授、王锐教授、赵业权教授对部分章节进行审阅并提出宝贵意见，在此，著者表示衷心感谢。由于作者水平有限，撰写错误在所难免，敬请读者批评指正。

此外，还要特别强调的是，本书的顺利出版是得到了各方面的大力支持，特别是下列单位和项目的资助：

中国科学院科学出版基金；

国家自然科学基金（50202005）；

山东大学晶体材料国家重点实验室；

国家重点基础研究项目 973（G19990330）；

哈尔滨工业大学出版基金；

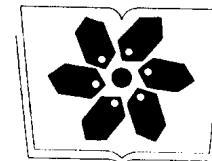
国家杰出青年基金；

国家教育部长江学者奖励计划；

国家（863 计划）项目“超大容量快速光学存储材料及器件的研制”。

在此，对上述单位再次表示衷心致谢。

著 者



中国科学院科学出版基金资助出版

7

199

43

n.

200

74

lett

(11

19

327

1.

《应用物理学丛书》编委会

主 编：吴自勤 杨国桢

编 委：(以姓氏笔画为序)

王之江 王业宁 王 璞 叶朝辉

华中一 肖定全 张泰永 冼鼎昌

姜承烈 莫 党 阎守胜 章 综

目 录

《应用物理学丛书》出版说明	(i)
序言	(iii)
前言	(iv)
第一章 概述	(1)
§ 1.1 光折变效应	(1)
§ 1.2 光折变晶体材料	(2)
1.2.1 铁电体	(3)
1.2.2 硅铋族立方氧化物晶体	(6)
1.2.3 半导体光折变材料	(7)
§ 1.3 ^l 光折变材料的发展	(8)
§ 1.4 光折变材料的应用	(9)
1.4.1 光存储	(9)
1.4.2 图像放大	(10)
1.4.3 实时和动态干涉计量	(10)
1.4.4 光折变材料的选择	(10)
参考文献	(11)
第二章 光折变效应的机理	(13)
§ 2.1 光激发电荷载流子的产生	(14)
§ 2.2 电荷载流子的输运	(15)
2.2.1 扩散	(15)
2.2.2 漂移	(16)
2.2.3 光生伏打效应	(17)
2.2.4 电荷输运方程	(20)
§ 2.3 光折变效应基本方程	(21)
§ 2.4 光致空间电荷场	(23)

§ 2.5 其他电荷输运模型	(30)
2.5.1 电子-空穴竞争模型	(31)
2.5.2 双中心电荷输运模型	(33)
2.5.3 三价态电荷输运模型	(36)
参考文献	(39)
第三章 光折变材料的基本性能	(41)
§ 3.1 光折变灵敏度	(41)
§ 3.2 最大折射率调制度 Δn_{\max}	(44)
§ 3.3 响应时间	(45)
§ 3.4 光谱响应范围	(46)
§ 3.5 空间分辨率	(46)
§ 3.6 晶体的尺寸和光学质量	(47)
§ 3.7 光折变晶体全息存储器的基本性能要求	(47)
参考文献	(55)
第四章 光折变中心	(58)
§ 4.1 缺陷中心的形成	(58)
§ 4.2 光折变中心的表征	(61)
4.2.1 光学表征方法	(62)
4.2.2 其他测试技术	(71)
§ 4.3 BaTiO ₃ 晶体中的光折变中心	(74)
4.3.1 热力学缺陷平衡模型	(75)
§ 4.4 LiNbO ₃ 晶体中的光折变中心	(79)
参考文献	(83)
第五章 光折变晶体掺杂	(87)
§ 5.1 掺杂离子的选择	(88)
§ 5.2 掺杂浓度	(89)
§ 5.3 掺杂离子的占位、价态和能级	(90)
5.3.1 离子占位	(90)
5.3.2 氧化态	(93)
§ 5.4 双掺杂光折变晶体	(94)

5.4.1	两种掺杂光折变中心	(94)
5.4.2	另一种掺杂离子的辅助作用	(95)
5.4.3	两种掺杂离子之间的相互作用	(96)
§ 5.5	掺杂晶体的生长	(97)
5.5.1	掺杂离子进入晶体	(97)
5.5.2	掺杂引起的晶体缺陷	(99)
5.5.3	掺杂晶体的结晶形貌	(102)
5.5.4	掺杂晶体居里温度的变化	(102)
§ 5.6	氧化和还原处理	(104)
5.6.1	处理方法	(104)
5.6.2	有氧空位参与的化学平衡	(106)
5.6.3	反应机理	(107)
§ 5.7	掺杂和氧化、还原处理对光折变效应的影响	
		(108)
参考文献		(110)
第六章 材料参数的光折变测量		(112)
§ 6.1	有效陷阱密度	(112)
§ 6.2	迁移率、载流子寿命和电子-空穴竞争因子	(115)
6.2.1	二波耦合技术	(115)
6.2.2	透射光电流法	(118)
6.2.3	全息平移时间法	(119)
6.2.4	高频法	(119)
6.2.5	感生光电流法	(121)
6.2.6	光脉冲法	(121)
6.2.7	屏蔽电荷法	(122)
§ 6.3	载流子类型	(122)
§ 6.4	电光系数	(123)
参考文献		(125)
第七章 钮酸锂晶体和钽酸锂晶体		(128)
§ 7.1	钮酸锂晶体和钽酸锂晶体的结构	(128)

§ 7.2 锶酸锂晶体和钽酸锂晶体的制备	(129)
7.2.1 同成分锶酸锂晶体的制备	(131)
7.2.2 近化学计量比锶酸锂晶体的制备	(133)
7.2.3 钽酸锂晶体的制备	(137)
7.2.4 $[Li]/[Nb]$ 比对锶酸锂晶体性能的影响	(137)
§ 7.3 锶酸锂晶体和钽酸锂晶体的光折变效应及其机理	(143)
7.3.1 锶酸锂晶体的特点	(143)
7.3.2 锶酸锂晶体的光折变效应	(144)
7.3.3 掺杂锶酸锂晶体	(145)
7.3.4 掺杂锶酸锂晶体中杂质离子的占位机理	(147)
§ 7.4 锶酸锂晶体和钽酸锂晶体光折变性能表征	(153)
7.4.1 $LiNbO_3$ 晶体二波耦合的耦合波方程	(154)
7.4.2 掺杂 $LiNbO_3$ 晶体的有效载流子浓度 N_{eff}	(155)
7.4.3 光折变响应时间	(158)
7.4.4 信噪比	(160)
7.4.5 掺杂锶酸锂晶体四波混频	(160)
§ 7.5 锶酸锂晶体在光学信息处理领域中的应用	(163)
7.5.1 实时全息关联存储	(163)
7.5.2 光学体全息存储	(166)
参考文献	(184)
第八章 钨青铜型铌酸盐光折变晶体材料	(192)
§ 8.1 钨青铜型铌酸盐晶体的结构	(192)
8.1.1 SBN 晶体的结构	(193)
8.1.2 KNSBN 晶体的结构	(194)
8.1.3 KLN 晶体的结构	(194)
8.1.4 PBN 晶体的结构	(195)
8.1.5 BNN 晶体的结构	(195)
§ 8.2 锶酸锶钡晶体	(195)
8.2.1 SBN 晶体的生长	(196)

8.2.2	SBN 晶体的光折变性能	(202)
8.2.3	SBN 晶体在光折变方面的应用	(207)
§ 8.3	铌酸锶钡钾钠晶体	(210)
8.3.1	KNSBN 晶体的生长	(210)
8.3.2	KNSBN 晶体的光折变性能	(212)
8.3.3	KNSBN 晶体在光折变方面的应用	(214)
§ 8.4	铌酸钾锂晶体	(218)
8.4.1	KLN 晶体的生长	(218)
8.4.2	KLN 晶体的光折变性能	(220)
§ 8.5	铌酸铅钡晶体	(221)
8.5.1	PBN 晶体的生长	(221)
8.5.2	PBN 晶体的光折变性能	(223)
参考文献		(223)
第九章 钙钛矿型光折变晶体钛酸钡和铌酸钾		(227)
§ 9.1	钛酸钡晶体	(227)
9.1.1	BaTiO ₃ 晶体结构	(227)
9.1.2	BaTiO ₃ 晶体生长	(229)
9.1.3	BaTiO ₃ 晶体光折变特性	(232)
§ 9.2	铌酸钾晶体和钽铌酸钾晶体	(245)
9.2.1	铌酸钾晶体	(245)
9.2.2	钽铌酸钾晶体	(247)
参考文献		(250)
第十章 硅铋族立方氯化物晶体		(252)
§ 10.1	硅酸铋(Bi ₁₂ SiO ₂₀ , BSO)晶体	(252)
10.1.1	引言	(252)
10.1.2	BSO 晶体和掺杂 BSO 晶体的生长	(255)
10.1.3	BSO 晶体和掺杂 BSO 晶体光折变性能及其应用	(259)
10.1.4	基于光折变二波耦合相位变化的实时光学逻辑运算	(262)

10.1.5	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 晶体的二波耦合中光波相位变化	(265)
10.1.6	逻辑运算实验结果	(266)
10.1.7	BSO 晶体四波混频相位共轭效应	(270)
§ 10.2	锗酸铋($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, BGO)	(274)
10.2.1	引言	(274)
10.2.2	BGO 晶体和掺杂 BGO 晶体的生长	(274)
10.2.3	BGO 晶体与掺杂 BGO 晶体的光折变效应的研究	(277)
参考文献		(279)
第十一章 其他的光折变晶体		(282)
§ 11.1	碲酸铋(Bi_2TeO_5)	(282)
11.1.1	BTO 单晶的生长	(282)
11.1.2	BTO 晶体的特性	(284)
§ 11.2	砷化镓(GaAs)	(288)
11.2.1	GaAs 单晶的生长	(288)
11.2.2	GaAs 晶体的光折变性能	(292)
§ 11.3	碲化镉(CdTe)	(294)
11.3.1	碲化镉晶体的生长	(294)
11.3.2	碲化镉晶体的光折变效应与应用	(296)
参考文献		(299)

第一章 概 述

在广义上,光折变材料是指那些由光照引起了折射率变化的材料,光折变效应又特指这样的折射率变化:由于电荷载流子被激发,通过迁移被重新俘获,造成电荷的重新分布,建立起内电场,并由于电光效应使材料的折射率受到调制.自1966年光折变效应被人们认识以来,几十年来相关的研究不断深入,其应用范围不断扩大,形成了非线性光学的一个重要分支——光折变非线性光学.作为物质基础,光折变材料的研究和发展,是光折变非线性光学学科发展的关键因素.本章简要地介绍光折变效应、光折变晶体材料的发展及其应用领域.

§ 1.1 光折变效应

光致折射率变化效应,简称光折变效应,是指电光材料的折射率在空间调制光强或非均匀光强的辐照下,发生了相应的变化.具体过程可概括如下^[1]:

光照之前,晶体中的电子被束缚在价带中,不能自由运动,在空间调制光或非均匀光的辐照下,光照区内的电子被激发出来,进入相邻的导带,同时在价带中留下空穴.导带中的电子和价带中的空穴都可以自由地运动,这就是所谓的光生载流子.载流子在晶体中的运动形式有三种:(1)由于晶体各部分受光照射的强度不同,因此光生载流子的浓度存在梯度分布,造成了载流子的扩散运动;(2)电荷在外加电场或晶体内电场的作用下产生漂移运动,内电场是由于晶体内正负电荷中心的分离造成的;(3)对于铁电晶体,其晶胞结构的不对称导致了一个自发电极矩.经单畴化处理后的晶体,每个晶胞的自发电极矩取向一致,相当于一个宏观的内电场.