

应用物理学丛书

# 光折变晶体材料科学导论

李铭华 杨春晖 徐玉恒 等著

科学出版社

北京

# 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，主要介绍铈酸锂、钽酸锂、钨青铜型铈酸盐光折变晶体材料、钙钛矿型光折变晶体钛酸钡和铈酸钾、硅铋族立方氧化物晶体硅酸铋和锆酸铋以及碲酸铋、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>

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(科印))

## 《应用物理学丛书》编委会

主 编：吴自勤 杨国楨

编 委：(以姓氏笔画为序)

王之江	王业宁	王 琛	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

## 《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射线衍射照相学》、《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  $\text{LiNbO}_3$  晶体和  $\text{LiTaO}_3$  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。

刘学如  
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

# 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 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 电荷载流子的运输 .....	( 15 )
2.2.1 扩散 .....	( 15 )
2.2.2 漂移 .....	( 16 )
2.2.3 光生伏打效应 .....	( 18 )
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 )
<b>第三章 光折变材料的基本性能 .....</b>	<b>( 41 )</b>
§ 3.1 光折变灵敏度 .....	( 41 )
§ 3.2 最大折射率调制度 $\Delta n_{\max}$ .....	( 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 )
<b>第四章 光折变中心 .....</b>	<b>( 57 )</b>
§ 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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> 晶体中的光折变中心 .....	( 79 )
参考文献 .....	( 83 )
<b>第五章 光折变晶体掺杂 .....</b>	<b>( 87 )</b>
§ 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 )
<b>第六章 材料参数的光折变测量 .....</b>		<b>( 112 )</b>
§ 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 )
<b>第七章 铌酸锂晶体和钽酸锂晶体 .....</b>		<b>( 128 )</b>
§ 7.1	铌酸锂晶体和钽酸锂晶体的结构 .....	( 128 )

§ 7.2	铌酸锂晶体和钽酸锂晶体的制备 .....	(129)
7.2.1	同成分铌酸锂晶体的制备 .....	(131)
7.2.2	近化学计量比铌酸锂晶体的制备 .....	(133)
7.2.3	钽酸锂晶体的制备 .....	(137)
7.2.4	[Li]/[Nb]比对铌酸锂晶体性能的影响 .....	(137)
§ 7.3	铌酸锂晶体和钽酸锂晶体的光折变效应及其机理 .....	(143)
7.3.1	铌酸锂晶体的特点 .....	(143)
7.3.2	铌酸锂晶体的光折变效应 .....	(144)
7.3.3	掺杂铌酸锂晶体 .....	(145)
7.3.4	掺杂铌酸锂晶体中杂质离子的占位机理 .....	(147)
§ 7.4	铌酸锂晶体和钽酸锂晶体光折变性能表征 ...	(153)
7.4.1	LiNbO <sub>3</sub> 晶体二波耦合的耦合波方程 .....	(154)
7.4.2	掺杂 LiNbO <sub>3</sub> 晶体的有效载流子浓度 $N_{\text{eff}}$ .....	(155)
7.4.3	光折变响应时间 .....	(158)
7.4.4	信噪比 .....	(160)
7.4.5	掺杂铌酸锂晶体四波混频 .....	(160)
§ 7.5	铌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)
<b>第八章</b>	<b>钨青铜型铌酸盐光折变晶体材料 .....</b>	<b>(192)</b>
§ 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	铌酸锶钡晶体 .....	(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 )
<b>第九章</b>	<b>钙钛矿型光折变晶体钛酸钡和铌酸钾</b> .....	<b>( 227 )</b>
§ 9.1	钛酸钡晶体 .....	( 227 )
9.1.1	BaTiO <sub>3</sub> 晶体结构 .....	( 227 )
9.1.2	BaTiO <sub>3</sub> 晶体生长 .....	( 229 )
9.1.3	BaTiO <sub>3</sub> 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 )
<b>第十章</b>	<b>硅铋族立方氧化物晶体</b> .....	<b>( 252 )</b>
§ 10.1	硅酸铋(Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> ,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)
<b>第十一章</b>	<b>其他的光折变晶体</b>	(282)
§ 11.1	碲酸铋( $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ )	(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( $\text{CdTe}$ )	(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<sup>[1]</sup>:

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.

光生载流子在此电场作用下产生迁移运动,这就是光伏打作用.不同的光折变材料,这三种电荷迁移运动各自占的比例不同.电荷迁移的结果造成了正负电荷中心的分离.另一方面,运动着的载流子又可能重新被离子等陷阱中心俘获,还可再吸收光子进行再激发.经过一系列的激发-迁移-俘获-再激发过程,载流子最终离开光照区,在暗区定居下来,此时光激发过程不再进行.这样运动的结果,在晶体内形成了与光强的空间分布相对应的电荷的空间分布.根据泊松方程,这样的空间电荷分布必将产生相应的空间电荷场  $E_{sc}$ ,并通过电光效应,调制晶体的折射率,即在晶体中写入体相位光栅.综上所述,介质产生光折变效应的必要条件是介质对光有吸收,介质中存在可运动的光生载流子,以及有非零的电光系数.

光折变效应有两个显著的特点,其一是光折变效应的大小只与入射光子的能量有关,而与光强无关.对于毫瓦数量级的弱光,只要有足够的时间,同样会产生折射率变化.第二个特点是对光强的非空间定域响应,折射率光栅与入射的光强分布之间存在一个相位差,这个相位差的存在是光束在晶体内发生耦合作用的原因所在,也是许多非线性光学效应产生的根源.

## § 1.2 光折变晶体材料

光折变材料指那些由光致空间电荷场通过线性电光效应引起折射率变化的电光材料.几乎在所有的电光材料中都观察到了光折变效应,人们已先后在无机非金属晶体材料,如铌酸锂( $\text{LiNbO}_3$ )、钽酸锂( $\text{LiTaO}_3$ )、钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )、铌酸钾( $\text{KNbO}_3$ )、钽酸铀钾 $[\text{K}(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]$ 、铌酸钡钠( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{15}$ )、铌酸锶钡( $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ ,  $0.25 < x < 0.75$ )、硅酸铋( $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ )、锗酸铋( $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ )、钛酸铋( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ),陶瓷材料( $\text{Pb}, \text{La}$ )( $\text{Zr}, \text{Ti}$ ) $\text{O}_3$ , 半导体材料砷化镓( $\text{GaAs}$ )、磷化铟( $\text{InP}$ )、碲化镉( $\text{CdTe}$ )以及有机材料 COANP, bisANPDA 等材料中都观察到显著的光致折射率变化.这些材料的光学、电学和结构特性差别都非常大,但它们有几

个共同点,如晶格较易被扭曲,可在光致内电场的作用下发生晶格结构的畸变,并进一步导致折射率改变;晶体内部含有大量缺陷,用于充当电荷载流子的施主和陷阱等。

不同的光折变材料的特性不同,取决于材料的带宽、材料中杂质离子施主和陷阱的能级位置和浓度、以及辐照光源的波长等。光折变晶体是那些没有对称中心的晶体,它们可以大致归为三类。

### 1.2.1 铁电体

铁电体晶体具有较大的电光系数,因此能达到很高的衍射效率,在许多场合下,仅仅因为晶体本身的光吸收,使得衍射效率低于100%。另一方面,铁电晶体具有大的最大折射率变化( $\Delta n$ )和长的暗存储时间,使得它们非常适用于全息存储。铁电晶体的另一个显著特点是存在结构相变,发生在居里点附近,此时材料的许多性能都会发生明显改变。铁电光折变晶体材料的种类如下:

1. 钙钛矿结构晶体 其通式为  $ABO_3$ ,由  $BO_6$  八面体以共顶角方式联结成晶格骨架,一价或二价金属离子 A 则填充在八面体之间的空隙内。典型的钙钛矿结构铁电氧化物晶体包括钛酸钡 ( $BaTiO_3$ ),铌酸钾 ( $KNbO_3$ )和钽铌酸钾 ( $KNb_{1-x}Ta_xO_3$ , KTN)等,其有关的光折变参数列于表 1.1 中<sup>[2]</sup>。

钙钛矿结构光折变晶体的显著特点是,其电光系数大,光折变效应较强,具有广泛的应用。表 1.1 中列出的三种晶体都是人们研究得较多的材料,尤其是  $BaTiO_3$  晶体。这三种晶体的缺点是很难获得大尺寸完全单畴化的晶体,从而限制了它们的应用。

2. 钨青铜结构晶体 其通式为  $(A_1)_2(A_2)_4(B_1)_2(B_2)_8-(C)_4O_{30}$ ,其中由  $(B_1)O_6$  和  $(B_2)O_6$  八面体构成晶格骨架。另外还有三种不同的空隙,即 12 配位的  $(A_1)$ ,15 配位的  $(A_2)$ 和 9 配位的 C 位,  $A_1$ ,  $A_2$  和 C 间隙可以填充不同价态的阳离子,从而形成各种钨青铜结构的化合物。这些阳离子间隙可以被完全填满,也可以保留作为空位,因此具有钨青铜结构的晶体组分变化范围较大,内部缺陷结构复杂,易于掺杂,为其光折变效应的掺杂优化提供了很多

的可能。

表 1.1 钙钛矿结构有关光折变晶体的光折变参数

材料	BaTiO <sub>3</sub>	KNbO <sub>3</sub>	KTN
居里点/°C	120	225	90
对称性	4 <i>mm</i>	<i>mm</i> 2	4 <i>mm</i>
折射率	$n_o=2.484$ $n_e=2.424$	$n_a=2.333$ $n_b=2.3394$ $n_c=2.212$	$n_o=2.318$ $n_e=2.275$
介电系数	$\epsilon_{11}=3770$ $\epsilon_{33}=135$	$\epsilon_{11}=140$ $\epsilon_{22}=1200$ $\epsilon_{33}=40$	$E_{11}=1600$ $\epsilon_{33}=400$
电光系数 /pm·V <sup>-1</sup>	$\gamma_{13}=19.5$ $\gamma_{33}=97$ $\gamma_{42}=\gamma_{51}=1640$	$\gamma_{13}=28$ $\gamma_{23}=1.3$ $\gamma_{33}=64$ $\gamma_{42}=380$ $\gamma_{51}=105$	$\gamma_{13}=-100$ $\gamma_{42}=2 \times 10^4$ $\gamma_{33}=240$
电荷类型	空穴或电子	电子或空穴	空穴
受主浓度 $N_A/\text{cm}^{-3}$	$10^{16} \sim 10^{18}$	$10^{15} \sim 10^{18}$	$10^{15} \sim 10^{17}$
灵敏度 $S/\text{cm}^2 \cdot \text{J}^{-1}$	0.67	2.2	
电荷迁移率 $\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.5	0.2~0.6	
复合系数 $\gamma_R/\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$5 \times 10^{-8}$	$3.3 \times 10^{-13}$	
$\Sigma$	0.33~0.98		
$\tau_{di}/\text{s}$	67 ( $I_o=0.1 \text{W}/\text{cm}^2$ ) 0.3 ( $I_o=20 \text{W}/\text{cm}^2$ )	$\leq 3 \times 10^{-6}$	
$\tau_R/\text{s}$	$1.0 \times 10^{-9}$		
$\tau_I/\text{s}$	0.3 ( $I_o=0.1 \text{W}/\text{cm}^2$ ) $1.3 \times 10^{-3}$ ( $20 \text{W}/\text{cm}^2$ )	$6.25 \times 10^{-2}$ ( $50 \text{W}/\text{cm}^2$ )	
$\sigma_d/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$6 \times 10^{-12}$	$10^{-2} \sim 10^{-14}$	$7 \times 10^{-11}$
$\sigma_{ph}/\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		$1.4 \times 10^{-5}$ ( $0.1 \text{W}/\text{cm}^2$ )	
$\mu\tau_R/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$	$5 \times 10^{-10}$	$2.3 \times 10^{-10}$ $7.6 \times 10^{-8}$ (还原样品)	$2 \times 10^{-10}$
$L_{ph}/\text{nm}$	$7 \pm 1$	0 (KNbO <sub>3</sub> :Ta)	
$L_D/\text{nm}$	$100 \pm 5$	$150 \pm 7$	$10 \sim 40$
$L_s/\text{nm}$	$0.75 \pm 0.04$	$1.1 \pm 0.05$	

与其他光折变材料相比,钨青铜型材料有以下特点:(1) 电光

系数张量中不为零的元素比钙钛矿型晶体多；(2) 具有简单的畴结构,极化较容易；(3) 具有大的电光效应且可通过晶体组分的调整来改变电光系数的大小(见表 1.2)；(4) 可以制备相变晶界化合物,具有非常大的极化率和电光系数；(5) 结构空位多,易于引入其他的光折变杂质中心以增强其光折变效应。

典型的钨青铜结构光折变晶体包括:铌酸锶钡  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN,  $0.25 < x < 0.75$ ), 钾钠铌酸锶钡  $(K_yNa_{1-y})_a(Sr_xBa_{1-x})_bNb_2O_6$  (KNSBN), 铌酸铅钡  $Pb_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (PBN) 等.表 1.2 列出了这些晶体的光折变参数.这些晶体通常采用熔体生长技术,较易得到大尺寸的单畴晶体。

表 1.2 钨青铜结构晶体 SBN, KNSBN, PBN 的光折变参数<sup>[2~4]</sup>

材料	SBN ;60	SBN ;75	KNSBN	PBN
居里点/°C	78	56	175	300~400
折射率	$n_o=2.36,$ $n_e=2.33$		$n_o=2.35,$ $n_e=2.36$	$n_e=2.27,$ $n_o=2.41$
(波长/nm)	(514)		(514)	(633)
介电常数	$\epsilon_{11}=470,$ $\epsilon_{33}=880$	$\epsilon_{11}=500,$ $\epsilon_{33}=3000$	$\epsilon_{11}=700,$ $\epsilon_{33}=170$	
电光系数 /pm·V <sup>-1</sup>	$\gamma_{13}=47,$ $\gamma_{33}=235$ $\gamma_{42}=30$	$\gamma_{13}=50,$ $\gamma_{33}=1400$ $\gamma_{42}=42$	$\gamma_{33}=170$ $\gamma_{42}=350$	$\gamma_{13}=32,$ $\gamma_{33}=160$ $\gamma_{51}=1600$
电荷类型	电子	电子		电子
受主浓度/cm <sup>-3</sup>	$10^{16} \sim 10^{17}$	$\sim 10^{16}$	$10^{16} \sim 10^{17}$	
载流子迁移率和 寿命之积/cm <sup>2</sup> ·V <sup>-1</sup>	$(1.7 \sim 5.6) \times 10^{-10}$	$1.7 \times 10^{-10}$		
暗电导/Ω <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>	$(0.14 \sim 2.65) \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-11}$		

3. 类钙钛矿结构晶体 LiNbO<sub>3</sub> 和 LiTaO<sub>3</sub> 也具有由 BO<sub>6</sub> 氧八面体组成的 ABO<sub>3</sub> 晶格,但与钙钛矿结构不同的是这些氧八面体是通过共用氧三角平面,沿三重极轴 c 连接起来.从极轴看去阳离子的排列次序为 Nb(Ta)、空位、Li、Nb(Ta)、空位、Li、… .LiNb-O<sub>3</sub>

和  $\text{LiTaO}_3$  两种晶体均采用提拉法从熔体中生长,且居里温度分别高达  $1210^\circ\text{C}$  和  $665^\circ\text{C}$ 。与其他铁电光折变晶体相比,这两种晶体更易于获得大尺寸高质量的单畴单晶,且不必担心在长期使用过程中退化。在  $\text{LiNbO}_3$  晶体中通常掺入 Fe 杂质以增强其光折变性能, $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$  晶体也是目前最通用的光折变三维全息记录材料。表 1.3 列出了  $\text{LiNbO}_3$  和  $\text{LiTaO}_3$  晶体的部分光折变参数。

表 1.3  $\text{LiNbO}_3$  和  $\text{LiTaO}_3$  晶体的有关光折变参数

材料	$\text{LiNbO}_3$	$\text{LiTaO}_3$
折射率	$n_o=2.323$ $n_e=2.234$ ( $\lambda=532\text{nm}$ )	$n_o=2.1834$ $n_e=2.1878$ ( $\lambda=600\text{nm}$ )
介电常数	$\epsilon_{11}=\epsilon_{22}=78$ $\epsilon_{33}=32$	$\epsilon_{11}=\epsilon_{22}=51$ $\epsilon_{33}=45$
电光系数 $/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	$\gamma_{13}=10$ , $\gamma_{33}=33$ $\gamma_{22}=6.8$ , $\gamma_{51}=32$	$\gamma_{13}=7$ , $\gamma_{33}=30$ $\gamma_{22}=1$ , $\gamma_{51}=20$
$N_A/\text{cm}^{-3}$	$6\times 10^{16}$	
$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	0.8	
$\gamma_R/\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$10^{-13}$	
$\tau_R/\text{s}$	0.013	

## 1.2.2 硅铋族立方氧化物晶体

这类材料主要包括硅酸铋  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), 锗酸铋  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  (BGO), 它们都具有顺电电光和光导特性。晶体属立方结构,  $\bar{4}3m$  对称点群, 无外加电场时晶体为各向同性, 在外电场作用下表现出双折射。与铁电氧化物晶体相比, 这类晶体具有较强的旋光系数, 在光折变应用时必须考虑晶体对光束偏振性的影响。这类晶体的应用一般采用两种不同的光路配置, 一种是光栅矢量平行于晶体  $[001]$  面, 以获得最大的光衍射效率, 常用于记录全息图。另一种是光栅矢量垂直于晶体  $[001]$  面, 对应着最大的光束耦合作用, 常用

于相干光放大和光学相位共轭<sup>[5]</sup>.表 1.4 列出了 BSO 和 BGO 晶体的光折变参数,与铁电氧化物光折变晶体相比,这两种晶体的电光系数虽然较小,光折变效应也较弱,但由于它们是光电导材料,因此具有很快光折变响应速度.如果采用外加直流或交流电场等方法,也可以增强这些晶体的光折变效应,以满足实际应用的需要.

BSO 和 BGO 晶体采用提拉法生长,易于获得大尺寸高质量的晶体(见表 1.4).

表 1.4 BSO, BGO, BTO, Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 光折变参数

材料	BSO	BGO
折射率	2.650 2.615 2.530	2.6
$\lambda/\text{nm}$	(515) (633)	
介电系数	56	48
$\gamma_{41}/\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$	4.25 3.81	3.67 3.29
( $\lambda/\text{nm}$ )	(850)	(850)
旋光系数/ $(^\circ/\text{mm})$	45 22 11	20.5 9.5
$\lambda/\text{nm}$	(633) (850)	(850)
$N_A/(\text{cm}^{-3})$	$10^{16}$	
$\mu/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.24(室温)	
$\mu\tau_R/\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}$	$10^{-7}$	$0.84\times 10^{-7}$
$\sigma/\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$10^{-18}$	$10^{-14}$

### 1.2.3 半导体光折变材料

半导体光折变材料具有大的电荷迁移率、高的光电导和很快的响应速度,但它们的电光系数很小,必须借助于外加电场来得到较大的空间电荷场<sup>[6]</sup>.这类材料的光谱响应波段在红外区的  $0.95\sim 1.35\ \mu\text{m}$  处,且载流子的迁移率、寿命以及迁移特征长度等性能参数都与外加电场有关,例如 GaAs 中外加交流电场时会大

大降低电荷迁移率与寿命之积  $\mu\tau_R$ , 在 CdTe 中当外加电场强度超过 13 kV/cm 时也会导致电荷迁移率下降等<sup>[7~9]</sup>。

掺杂对半导体材料的光折变效应同样具有增强作用, 常见的块状掺杂半导体晶体包括 GaAs:Cr, InP:Fe, CdTe:Fe, CdTe:V 等。另外, 半导体量子阱结构(如 AlGaAs/GaAs<sup>[10]</sup>), 通过斯塔克(Stark)量子限制效应使得光折变效应大大增强。

除了上述几类光折变晶体之外, 有机聚合物材料也是近年来发展迅速的一类新型光折变材料。与无机材料相比, 有机聚合物光折变材料最大的特点是具有较小的介电系数, 较大的品质因素, 成分和性能的均匀性高, 种类繁多却更容易制备和掺杂并可以制成薄膜。正是由于它们在上应用上具有无机晶体无法比拟的优越性, 有机聚合物在相对短暂的时间内成为最具有吸引力的光折变材料之一。此外, 高度透明的电光陶瓷如 PLZT 等也具有光折变效应。

### § 1.3 光折变材料的发展

1966 年, 贝尔(Bell)实验室首次在 LiNbO<sub>3</sub> 晶体的激光倍频实验中发现了光折变效应<sup>[11]</sup>, 当时把这种由于折射率的不均匀改变导致的光束散射和畸变称为“光损伤”。后来人们认识到这种“光损伤”在暗处可保留相当长的时间, 而在强的均匀光照下或在 200℃ 以上加热情况下又可被擦除而恢复原状。因此, Chen 等人<sup>[12, 13]</sup>提出将这种性质用于全息光学记录, 从此光折变效应的研究工作迅速地在世界范围内开展起来。

20 世纪 70 年代以来, 人们对光折变效应进行了深入的理论研究。1979 年, Kukharev 等人<sup>[14]</sup>提出了带运输模型, 被公认为是描述光折变效应的理论基础。该模型给出了一组动力学方程, 较全面地分析了光折变效应的微观过程, 能很好地解释许多光折变现象。稍后, Feinberg 等人<sup>[15]</sup>也提出了另一种光折变理论模型, 即跳跃模型, 把电荷的迁移看作是从一个陷阱位置向另一个陷阱位置的跳跃过程, 该模型也能很好地解释稳态光折变现象。由于光折变

掺杂晶体研究的进展,相应的理论模型也不断出现<sup>[16, 17]</sup>,这些模型一般用于描述含单个或多个光折变中心的晶体中的电荷输运过程和稳态空间电荷场.在理论研究的同时,光折变材料的发展也是十分迅速的,可归纳为以下几个方面<sup>[18]</sup>:

(1) 获得大尺寸高质量的晶体.包括寻找合适的原料成分和晶体生长方法,探索最佳的工艺条件,如生长工艺,退火工艺和极化等.以铌酸锂晶体的生长为例,采用提拉法最多只能从固液同成分配比( $\text{Li}/\text{Nb}=48.6/51.4$ )的熔体中得到直径超过 120 nm 的高质量富铌  $\text{LiNbO}_3$  晶体.如果要获得理想化学配比的晶体,则必须对提拉法加以改进,采用双坩埚连续供料技术<sup>[19]</sup>,或改用助熔剂法<sup>[20]</sup>.

(2) 掺杂或组元替代.目的是在晶体中引入光折变缺陷中心,增强晶体的光折变效应.目前这方面的工作还主要依靠实验摸索.

(3) 光折变新材料的探索.光折变效应首先在铁电氧化物晶体上被发现,然后相关的研究工作又相继扩展到立方硅铋族氧化物晶体、半导体晶体、有机聚合物、液晶等其他材料上.为了满足不断提高的应用需求,探索光折变新材料的工作将会继续进行下去.

(4) 系统的物理和物化分析表征.包括晶体的成分、结构、光学、介电、电光、以及光折变性能等,还有掺杂离子的缺陷结构和作用机理,以及氧化、还原和退火处理对掺杂离子和光折变效应的影响等等.

## § 1.4 光折变材料的应用

光折变材料的应用领域十分广泛,本节仅简要介绍与光束耦合作用有关的几种光折变材料的应用.

### 1.4.1 光存储

全息信息存储是光折变材料最吸引人的应用之一,其原理是利用光折变折射率光栅记录和读取全息图.与普通全息光栅不同,

在光折变材料中全息图的记录和读取过程中存在光束之间的能量转移.全息存储所需要的材料性能,如衍射效率、灵敏度和响应速度等,主要依赖于材料本身的性质,而且可以通过掺杂等手段加以改善.另外,人们还发展了折射率光栅的定影技术来长期保存晶体内存储的信息,如畴反转技术<sup>[21, 22]</sup>、热定影技术<sup>[23]</sup>等.由于这些技术要求在晶体上施加外电场或加热,为实验操作带来了不便,近年来又发展了双光子全息存储<sup>[24, 25]</sup>,即利用第二束光束来控制记录的信息不被擦除.

多重存储技术可实现在同一块光折变晶体上记录多幅全息图,其实现方法包括角度多路曝光和使用多波长记录光等.在多重存储应用中需要额外考虑的因素是各全息图之间的串扰光学关联存储,具有利用部分信息再现全部存储信息的能力.采用光折变晶体相位共轭技术,可以实现光学关联存储,且结构简单、处理能力强.

#### 1.4.2 图像放大

光束在光折变晶体中,由于耦合作用可以产生非常大的能量转移,利用这种特性可以实现弱信号的放大.在实际应用中光折变晶体的放大倍数和信噪比是两个最根本的性能指标.

#### 1.4.3 实时和动态干涉计量

动态干涉计量可以通过观察两束光的干涉条纹来测量物体的结构缺陷或振动情况.利用光折变晶体实现实时和动态干涉计量,对携有物体信息的信号光同时还有放大功能,在显微观察、动态记录等方面有重要应用.此外利用光折变材料还可以实现光学逻辑和加减运算、图像的反转和边缘增强、光互联、光束导向等应用.

#### 1.4.4 光折变材料的选择

不同的应用技术要求光折变材料具有不同的性能,如有时要求衍射效率高,有时又要求响应速度快等.表 1.5 列出了若干光折

变晶体的基本性能和应用领域。

表 1.5 若干光折变晶体的基本性能和应用领域<sup>[2]</sup>

材料	性 能				应用
	响应时间	光强(波长)	增益系数 /cm <sup>-1</sup>	四波混频 反射率/%	
Bi <sub>12</sub> (Si,Ge,Ti)O <sub>20</sub>	10ms~1s	10~100mW/cm <sup>2</sup> (514mm)	2~10	1~30	光放大相位共轭干涉计量,无散斑成像,光学卷积和相关,空间光调制等
GaAs,InP	10ms	10~100mW/cm <sup>2</sup> (1.06mm)	1~6	0.1~1	近红外和红外波段的相位共轭,光放大高速信息处理
LiNbO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , SBN, KNSBN, KTN,KNbO <sub>3</sub> 等	1~10s	10~100mW/cm <sup>2</sup> (514mm)	10~30	1~1000	全息存储,相位共轭光放大干涉仪,相位共轭激光器,图像处理,光学逻辑运算,光通信等

对于给定的材料,还可以通过掺杂和退火等多种技术来改善其性能参数,也可以通过施加外电场等技术来增强其光折变效应。目前,在光折变晶体应用上的最大限制还是材料本身的光学质量。

### 参 考 文 献

[1] Pepper D M, Feinberg T, Kukhtarev V. Sci. Amer., 1990(62): 263  
 [2] 岳学锋, 邵宗书著. 光折变材料及其应用. 济南: 山东科学技术出版社, 1994  
 [3] Lee M, Feigelson R S. J. Crystal Growth, 1998(193): 355  
 [4] Lee M, Feigelson R S, Liu A, Hesselink L. J. Appl. Phys., 1998(83): 5967  
 [5] Maniloff E S, Johnson K M, Wagner K. J. Opt. Soc. Am. B, 1992(9): 1673  
 [6] Nolte D, Melloch M. MRS Bulletin, 1994(3): 44  
 [7] Strait J, Glass A M. Appl. Opt., 1986(25): 338  
 [8] Valley G C, Smirl A L. IEEE J. Quant. Electr., 1998(QE24): 304

- [9] Rana R S, Nolte D D, Steldt R, Monberg E M. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992(9): 1614
- [10] Wang Q N, Nolte D D. *Appl. Phys. Lett.*, 1991(59): 256
- [11] Ashkin A, Bord G D, Dziedzic J M, Smith R G, Ballman A A, Levin Stein J J, Nassau K. *Appl. Phys. Lett.*, 1966(9): 72
- [12] Chen F S, Lamacehia J T, Fraser D B. *Appl. Phys. Lett.*, 1968(13): 223
- [13] Thaxter J B. *Appl. Phys. Lett.*, 1969(15): 210
- [14] Kukhtarev N V, Markov V B, Odulov S G, Soskin M S, Vinetskii V L. *Ferroelectrics*, 1979(22): 949
- [15] Feinberg J, Heirnan D, Tanguay A R, Hellwarth Jr R W. *J. Appl. Phys.*, 1980(51): 1297
- [16] Bashaw M C, Ma T P, Barker P C. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992(9): 1666
- [17] Bashaw M C, Jeganthan M, Hesselink L. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994(11): 1743
- [18] 姜彦岛. *硅酸盐学报*, 1992(20):181
- [19] Kan S, Sakamoto M, Kano Y O, Hoshikawa K, Fukada T. *J. Crystal Growth*, 1993(128): 915
- [20] Malovichko G I, Gracher V G, Yurchenko L P, Proshko V Ya, Kokanyan E P, Gabrielyan V T. *Phys. Status. Solidi(a)*, 1992(133): K29
- [21] Mieheron F, Bismth G. *Appl. Phys. Lett*, 1972(20): 79
- [22] Thaxter J B, Kerstgan M. *Appl. Opt.*, 1974(13): 913
- [23] Amodei J J, Staebler D L. *Appl. Phys. Lett.*, 1991(18): 540
- [24] Guenther H, Wiffmann G, Macfarlane R M, Neurgoahkar R R. *Opt. Lett.*, 1997(22): 1305
- [25] Lande D, Orlov S S, Kella A A, Hesselink L. *Opt. Lett.*, 1997(22): 1722

## 第二章 光折变效应的机理

自 20 世纪 60 年代美国贝尔实验室的科学家们在  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{LiTaO}_3$  及 KTN(钽铌酸钾)晶体中发现了光折变效应,并利用这种效应实现了全息存储之后,人们对光折变效应机理及其应用的研究获得了卓有成效的成绩.迄今为止,光折变效应的研究者们普遍认为光折变效应可归纳成如下 3 个过程:

(1) 非均匀光照射具有施主杂质中心、结构空位、自陷电子以及色心等本征和非本征缺陷的光折变材料后,产生光激发自由电荷载流子(电子或空穴),自由电荷载流子因浓度梯度或外场,经扩散、漂移以及光生伏打效应定向移动,在迁移过程中它们可能被陷阱中心所捕获,又能重新被激发,可发生多次这样的循环,直至它们最终移出光的照明区域并在暗区被俘获,从而产生空间调制的分离电荷分布.

(2) 被离化的施主中心和被捕获的电荷之间产生调制的空间电荷场,晶体的内电场强度可达  $10^4 \text{ V/cm}$ .这一量级的电场已足以使晶格产生微小的畸变(约 0.01% 的量级).

(3) 空间电荷场通过线性电光效应导致晶体折射率的空间调制.

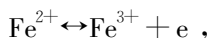
光折变效应是一种非局域效应,即折射率改变大的地方不是光辐照强的地方,光场与折射率的分布是非同相的,而且可以在毫瓦级弱激光作用下表现出来.

光折变材料的光学、电学以及结构特性变化非常大,但不管是绝缘体、半导体或是有机材料,它们有共同特点,就是晶格较易被扭曲,晶格有缺陷.这些缺陷主要是杂质原子(或离子)占据晶格格位,或在本征原子附近附着杂质离子,也可能是晶格结构某处原子的空位缺陷(如氧空位)、自陷电子以及色心、还有晶体内的本征晶

格缺陷,如半导体砷化镓晶体中砷原子取代镓原子以及同等的晶格处的多余的砷原子造成的缺陷.晶体内这种缺陷的密度在百万分之一( $10^{-6}$ )的数量级即可有效地表现出光折变效应.实际上晶体的每一个缺陷都可以成为多余电荷的来源,对于不同的材料,它们是电子或是空穴,或二者并存.

## § 2.1 光激发电荷载流子的产生

晶体中的杂质、缺陷和空位是光激发载流子的主要来源.从能级结构来看,它们在晶体的禁带中形成局域能级,充当施主与受主心的角色.因此,晶体中杂质成分与掺杂浓度对光折变效应至关重要.例如,在  $\text{LiNbO}_3$  晶体内掺有少量的可变价的 Fe 杂质,它们将以  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的形式进入晶体的点阵.在光辐照下,作为施主的  $\text{Fe}^{2+}$  被光致电离成  $\text{Fe}^{3+}$ ,而激发至导带中的电子迁移到暗区,被作为陷阱的  $\text{Fe}^{3+}$  俘获又形成  $\text{Fe}^{2+}$  离子,从而导致空间电荷分离,即



这种光致电荷分离过程,使得晶体内的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  两种杂质离子按光强分布重新改变它们的浓度及其分布的过程,从而在晶体内建立起空间调制电荷场.

如果假定晶体内光激发的载流子为电子,晶体内施主中心的密度为  $N_D$ ,电离的施主中心的密度为  $N_D^+$ ,那么在光照条件下电子从施主中心被激发的速率为

$$g = (N_D - N_D^+)(sI + \beta), \quad (2.1)$$

式中  $sI$  为光激发电子的速率; $s$  为光激发截面或光激发常数; $\beta$  为热激发速率.

类光栅型周期分布的激发特别适合实验上光折变效应的观察.在这种情况下,晶体内光强的空间调制引起晶体内电子与离化的施主杂质浓度的相同的调制,因此,最初时刻电子的负电荷与离化的施主杂质的负电荷与正电荷互相补偿,没有净的空间电荷,所

以晶体内也无电场形成;但由于自由电荷载流子(如电子)浓度的空间调制分布而引起扩散、外场引起漂移以及光生伏打效应引起光电流,它们构成三种使自由载流子迁移的动力学因素.

## § 2.2 电荷载流子的输运

在光折变材料中有三种不同机制影响光激发自由载流子的迁移、扩散、漂移和光生伏打效应.

### 2.2.1 扩散

如图 2.1 所示,在正弦型分布光场的激发下产生的电离施主  $N_D^+$  和自由电荷载流子开始呈现与光强相似的浓度分布.假设自由电荷载流子是以电子作为例子,在线性激发下,光强较强的位置比在光强弱的暗处产生密度相对高的电子,由于电子浓度分布的不均匀性,而引起扩散,这种扩散迁移使得在弱光区积累多余的电子,而在强光区留下多余的电离施主的正电荷.此外,与电离施主浓度分布的空间振幅相比,由于电子扩散、迁移,使电子浓度分布的空间振幅相对减小,这样的振幅差异引起空间电荷分布以光强相位的方式调制.电场方向是从正电荷指向负电荷的,在电荷分布密度大的区域电场强度小(如图 2.1 的 1 和 2 处),而在其中间区域由于电荷密度小使得空间电场反而大.于是由扩散机制建立的晶体内的空间电荷场  $E_{sc}$  相对于光强  $I(z)$  位移  $1/4$  周期  $\lambda/4$  的相位差.

晶体内电场是逐步建立并增强,随着扩散电子浓度分布的进一步发展,使空间电荷场  $E_{sc}$  逐渐增强,因此必须考虑空间电荷场  $E_{sc}$  对扩散的抑制作用.如果电荷的扩散占主导地位,会继续扩散乃至达到电子密度的均匀分布;如果空间电荷场对电子运动占主导地位,则电场阻碍电子分布的进一步均匀化,会使电荷密度的调制分布状态保持下来.可见扩散场对光折变效应有着重要的影响.