铌酸锂的耄耋之路:历史与若干进展

高博锋,任梦昕,郑大怀,兀 伟,蔡 卫,孙 军,孔勇发,许京军
(南开大学物理科学学院 & 泰达应用物理研究院,弱光非线性光子学教育部重点实验室,天津 300071)

摘要:铌酸锂集压电、倍频、电光和光折变等特性于一身,被认为是非线性光学的模型晶体,已经表现出巨大的实用价值。铌酸锂在其诞生以来的近百年中,已经在国土安全、医学检测、高能物理、工业探测等领域占据着不可或缺的地位。随着微纳技术的发展,近年来铌酸锂微纳结构中新型光学效应的研究,已经成为国际上竞相争夺的前沿热点之一,相关研究对于产生新型微纳光子学器件具有重要推动作用。本文主要围绕铌酸锂的光学性质综述了其发展历史,同时介绍其在微纳光学领域的研究现状,并对其未来发展进行了展望。

关键词:铌酸锂;研究历史与进展;薄膜;波导调制器;微腔;超构表面
中图分类号:TQ131.11;O734 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-985X(2021)07-1183-17

Long-Lived Lithium Niobate: History and Progress

GAO Bofeng, REN Mengxin, ZHENG Dahuai, WU Wei, CAI Wei, SUN Jun, KONG Yongfa, XU Jingjun
(Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics, Ministry of Education, School of Physics and TEDA Institute of Applied Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Lithium niobate is considered as a model crystal of nonlinear optics, which combines piezoelectric, frequency doubling, electro-optic and photorefractive properties, and has shown great practical utility. Nearly a hundred years since the birth of lithium niobate, it has played an indispensable role in the fields of national security, medical detection, high-energy physics and industrial detection. With the development of micro-nano technology, the study of new optical effects in the microstructure of lithium niobate has become one of international frontier hotspots in recent years, and the related research plays an important role in promoting the generation of new micro-nano photonic devices. This paper summarizes the history of lithium niobate around its optical properties, and introduces its recent research progress particularly in the field of nano-optics, furthermore gives prospects for future developments.

Key words: lithium niobate; history and progress; thin film; waveguide modulator; microcavity; metasurface

0 引 言

铌酸锂是一种性能优异的光电晶体[1-3],是目前发现的居里温度最高(1 210 ℃)的铁电体。在铁电相中,其晶格正负电荷中心分离,表现出很强的自发极化(室温时约0.70 C/m^2)。晶格点群对称性决定了铁电体可自发地具有热释电、压电、电光、双折射、光生伏打、二阶倍频等丰富的光电特性;同时铌酸锂极宽的带隙(~4 eV),使其在可见光至中红外波段(0.4~5 μm)表现出极低的光吸收损耗;另外铌酸锂物理化学性质稳定,能够较为容易地生长高质量大尺寸单晶;铌酸锂具有丰富的缺陷结构,其性能可以通过晶体组分、元素掺杂、价态控制等手段进行有效调控。以上特点使得铌酸锂成为光电领域的全能晶体,被广泛用于声表面波滤

收稿日期:2021-05-14
基金项目:广东省基础与应用基础研究重大项目(2020B0301030009);国家重点研发计划(2017YFA0305100,2017YFA0303800,2019YFA0705000);国家自然科学基金(92050114,91750204,12034010,61775106,11904182,61705116)
作者简介:高博锋(1995—),男,山东省人,博士研究生。E-mail:gao_bofeng@mail.nankai.edu.cn
通信作者:任梦昕,博士,教授。E-mail:ren_mengxin@nankai.edu.cn
孔勇发,博士,教授。E-mail:kongyf@nankai.edu.cn
许京军,博士,教授。E-mail:jjxu@nankai.edu.cn

波器、电光调 Q 开关、光学频率变换器、太赫兹波导等多种光电器件的制备中[4-7]。近年来微纳技术快速发展,微纳尺度表现出的局域效应及其产生的新物理、新效应,为新型铌酸锂光电器件的研发带来了新的发展机遇。目前人们已经在铌酸锂纳米薄膜制备、集成光子电路、超构表面等方面的研究取得突破,为铌酸锂微纳光子学及器件的新应用奠定了基础[8-10]。

本文将从铌酸锂的发展历史、研究现状以及未来展望三个方面进行介绍。

1 历 史

铌酸锂的研究已经接近 100 年。1928 年,正在挪威奥斯陆大学攻读博士学位的矿物学家 Zachariasian,在其博士毕业论文《倍半氧化物和化合物 ABO_3 的晶体结构研究》中对铌酸锂结构特性开展初步研究[11]。1937 年,Sue 等利用熔融 Nb_2O_5 和 Li_2CO_3 的方法,从实验上合成了铌酸锂[12-13],但并未引起广泛关注。铌酸锂正式进入人们视野,要等到 1949 年美国 Bell 实验室的 Matthias 和 Remeika 对其高温铁电特性的研究与报道之后[14]。

在 20 世纪初,人们偶然发现罗息盐($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$)、磷酸盐(如 KH_2PO_4)等材料具有铁电特性,并发现这些材料的压电性能远优于石英与电气石等非铁电材料[15]。虽然当时人们对于铁电特性的来源及其优异压电响应的根源还无法解释,但第二次世界大战中潜艇战需求高涨,磷酸盐铁电体很快就被用于制作高性能反潜声呐,并在二战中发挥了非常重要的作用[16]。1949 年以钛酸钡为代表的钛酸盐(钙钛矿)铁电体被发现,其以高压电系数与不易潮解的优势,直接促使压电材料进入了“铁电”时代。但以上铁电体的居里温度较低(如钛酸钡为 120 ℃左右)[14],在机械加工中,很容易由于温度升高丧失铁电特性,进而丢失压电特性。

之后人们开始寻找具有高居里温度的铁电体。当时人们认为钛酸钡的铁电性来源于其结构中氧八面体的存在,而铌酸锂在化学式上与钛酸钡相似,拥有类似的氧八面体,晶格属于对称性更低的钛铁矿结构(ilmenite),另外人们前期对钙钛矿铁电体的研究经验表明,铌(钽)酸盐(如 $NaNbO_3$ 等)具有更好的铁电表现[15]。于是 1948 年末 Matthias 使用助溶剂法(flux)生长了铌酸锂,并和 Remeika 一起开展了铌酸锂铁电特性研究。虽然得到的晶体尺寸较小,且单晶畴区小,具有明显的带状(生长条纹)结构,但仍明确测量到了铁电体特有的电滞回线与电极化饱和现象。受限于当时的实验条件,并未对铌酸锂的居里温度进行精确表征,但仍发现其远高于 450 ℃,这为高温铁电体的研究开辟了新起点[14,17]。

铌酸锂研究的一个重要突破是 1964 年 Bell 实验室的 Ballman 利用 Czochralski 法成功生长出尺寸达厘米级的铌酸锂晶体[18](几乎同时前苏联的 Fedulov 等使用相同方法也成功生长铌酸锂[19],英国稍晚也掌握了相关技术[20])。虽然观察到压电性,但后续的热电测量、湿法腐蚀、相位匹配倍频实验都显示了所得晶体中存在反平行多畴[21],使得其在很高的温度及电场下,都未观察到电滞回线。当时人们还没有办法实现铁电畴反转,无法将生长的多畴晶体单畴化。1965 年 Bell 实验室的 Nassau 和 Levinstein 找到了一种在高温下使用低电场强度实现铌酸锂单畴化的方法,获得了高质量单晶:他们发现当晶体的温度升高至 1 200 ℃时,铌酸锂的电阻迅速下降,此时施加 1 V/cm 的电场,便可实现畴反转,获得高质量单畴铌酸锂;同时他们确定出铌酸锂的居里温度是 1 210 ℃[22-23]。这种单畴铌酸锂的制备技术为后续的研究提供了重要基础,后续若干年研究中 Bell 实验室所使用的铌酸锂大都是由 Nassau 提供的。

与此同时,人们对于铌酸锂晶格结构的认识也在逐渐深入。Zachariasen 认为铌酸锂点群为 C_{3i}^2,空间群为 $R\bar{3}$[11,24]。这种认知一直持续到 1952 年才改变。这一年英国的 Bailey 通过 X 射线衍射证实了铌酸锂的空间群为 $R3c$,这否定了铌酸锂属于钛铁矿结构,但他未能确定 Nb 相对于 Li、O 的位置,于是他提出了两种晶格模型[25-26]。1963 年, Shiozaki 与 Mitsui 利用多晶铌酸锂粉末中子衍射,再次确认了铌酸锂的空间群为 $R3c$,并提出了新的晶格结构模型[27],但该模型仍不完善。1965 年,Abrahams 等用 X 射线衍射、中子衍射等技术对 Nassau 生长的大尺寸铌酸锂单晶及多晶粉末进行了系统研究,详细测量并计算了其晶格常数与原子占位,建立了新的铁电与顺电相下铌酸锂晶格结构模型,这一模型一直沿用至今[4,28-30]。因为晶格对称性同材料参数张量特性息息相关,对于晶格结构的正确认识,对同期及后续铌酸锂铁电、介电、压电,乃至非线性光学特性的研究至关重要[31]。

由于突破了材料生长工艺,获得了最优的晶格模型,Bell 实验室迅速掌握了铌酸锂研究的主动权,在 1964 年至 1967 年期间,对于铌酸锂开展了一系列的特性研究,如电光、倍频、压电、光折变等,奠定了后来铌

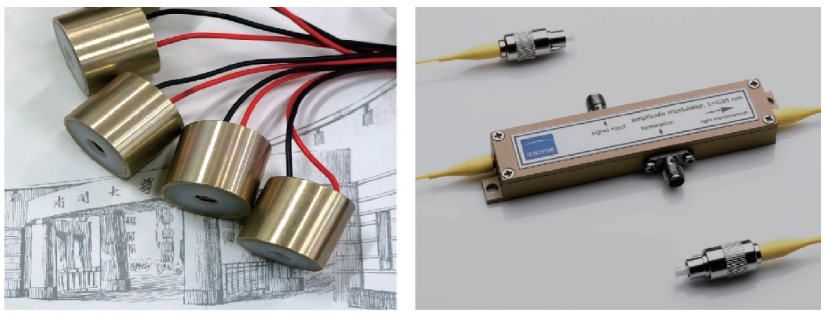
酸锂研究的总体格局与领域划分。我国从 1970 年代开始铌酸锂晶体生长、缺陷、性能及其应用研究[32]。1980 年南开大学与西南技术物理所合作发现高掺镁铌酸锂的高抗光损伤性能,该晶体被国外称为“中国之星”[33];南京大学也突破了周期极化铌酸锂(PPLN)的生长工艺,从实验上实现了准相位匹配[34]。下面就以电光、倍频、压电、光折变等研究领域为代表对铌酸锂的发展历史进行介绍。

1.1　电光特性

激光发明后,人们迅速意识到这种光源在光通信及光路由等方面将具有很高的应用价值,但前提是需要找到一种手段实现激光振幅、相位、频率及传输方向的高速调控。基于机械快门或动镜的调控方法,惯性太大,无法实现高达 MHz 或 GHz 的调制速度。因此,人们提出利用光波与调制电场、磁场和声场的非线性相互作用,实现光波特性的调控。但其中一些非线性相互作用对于光波有较高的损耗,例如自由载流子吸收和 Franz-Keldysh 效应等[35]。人们更多地将研究重心转移到一些无功的电学参量过程,例如电光 Pockels 效应。早在 1906 年 Pockels 等已经对于不同点群对称性材料(如石英、电气石、氯化钾、罗息盐等)的电光效应进行了研究[36],基本掌握了点群对称性与电光性质存在与否的关系。1964 年 Bell 实验室的 Peterson 首次测量了铌酸锂的电光特性,但由于 Ballman 生长的晶体单晶性不好,电光信号不稳定,并且出现了极大的弛豫问题[37]。1966 年 Nassau 等突破了铌酸锂单晶技术后,对于单晶铌酸锂的电光性质又进行了研究[38]。1966 年 Turner 再次对铌酸锂的高频电光特性进行了测量,并成功测量了 633 nm 波长的全部电光张量[39]。1967 年 Kaminow 等基于铌酸锂实现了 4 GHz 的电光调制[40]。至此人们对于铌酸锂电光的性质与应用已经有了基本的认识。

到 1960 年代中期,人们已经发现了几十种电光材料,如 KH_2PO_4 及其同构体、ABO_3 类、AB 型半导体类等。虽然当时对于电光效应的物理根源仍不清楚,但从实际应用角度出发,人们已经建立了一套选择电光材料的标准,比如需要在相应的光波段具有高透性、属于压电类点群以保证线性电光效应的存在、属于立方或单轴晶体以便计算与设计器件、较低的介电损耗以避免热应力并降低调制功率,同时电阻要高以降低空间电荷效应与热效应[41]。在这些标准的限制下,大量的材料被排除在外,比如虽然 $BaTiO_3$ 具有较大的电光系数 r_{51}[42],但其压电系数过大,使其声学共振对电光响应有很大影响[43-44];KH_2PO_4 与 KD_2PO_4 电光效应稍弱,同时材料易潮解,制备后不稳定,其加工也难达到光学级要求,所需电驱动功率较高,只能用于一些对功耗与性能等要求不高的场合[45];钽铌酸钾(KTN)具有较高的二次电光效应,效率高,但是生长高质量大尺寸的 KTN 晶体是一大难题,同时它具有极高的温度敏感性,在大多数应用中温度变化须控制在约 0.01 ℃之内,使用不便[46];而 GaAs、ZnSe、CdS 等半导体由于带隙较窄,只能用于红外区。铌酸锂(及钽酸锂)在稳定性、易加工性、透明性、单晶性、电光强度等方面表现出综合优势,逐渐获得了人们的青睐,一直沿用至今。

目前,铌酸锂是商用块状电光调制器的主要材料之一,已经被广泛用于脉冲激光的 Q 开关(见图 1(a))[47-49];在光纤通信系统中,铌酸锂基电光调制器(见图 1(b))同样占据着绝对优势;而在片上集成光电子领域,由于硅光子技术与传统微电子技术的兼容性,电光调制仍以硅基载流子注入机制为主,但随着人们的带宽需求日益逼近并超过硅基调制器的极限,基于铌酸锂的更高速电光调制技术或迎来机遇。



(a)　　(b)

图 1　铌酸锂电光调制器 (a)脉冲激光器 Q 开关(南开大学提供);(b)光纤耦合的电光调制器[50]

Fig. 1　Lithium niobate electro-optic modulator (a) Q switch for pulsed laser (provided by Nankai University); (b) fiber coupled electro-optic modulator[50]

1.2　倍频特性

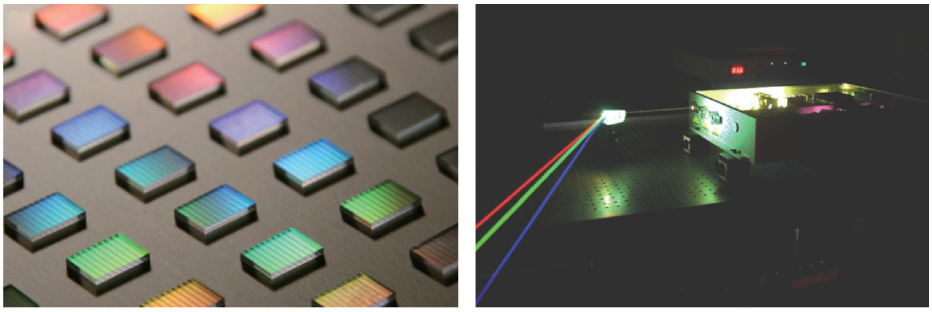
1961 年 Franken 在石英晶体中首次观察到激光的倍频效应后，非线性光学成为一门独立的科学领域快速发展。1962 年，Maker 发明了基于材料双折射的角度相位匹配技术（即临界相位匹配），并以此演化出了用于非线性系数测量的 Maker 条纹法[51]。1962 年，Bloembergen 发表了论文《非线性介质中的光波相互作用》，使用量子力学微扰论描述了非线性光学过程，并构建了三（四）波非线性耦合波方程，这为后续的非线性光学研究奠定了重要的理论基础。同时该文提出了三种相位修正技术（phase correction），其中的一种就是后来的“准相位匹配技术”，这为 PPLN 的出现埋下了伏笔[52]。

在其后的几年中，大量的非线性光学研究集中于寻找高非线性系数的材料。在此大背景下，1964 年 Bell 实验室的 Boyd 等利用 $CaWO_4$:Nd^{3+} 脉冲激光器首次研究了铌酸锂的倍频特性，并利用 Maker 条纹法对于铌酸锂的非线性系数进行了测量，得到 d_{31} 与 d_{22} 分别为 KDP 晶体的 11.9 倍与 6.3 倍，并利用 Kleinman 对称条件估算出 d_{33} 可达 KDP 的 107 倍[21]。与同时期的其他晶体（如石英、ZnO、$NH_4H_2PO_4$ 等）相比，铌酸锂表现出更大的非线性系数。虽然比 GaP、GaAs 的 d_{14} 系数小，但 d_{14} 分量由于偏振配置限制，面外辐射效率低，不便于使用[53]。同时铌酸锂极宽的透明光谱，使其在可见至红外波段倍频应用中的地位得到凸显。

角度相位匹配虽然可以提高倍频效率，但仍受走离效应、光波发散角、入射光有限谱宽等问题限制。为此，1965 年 Miller 提出了利用变温实现铌酸锂倍频相位匹配的方法，该方法后来被称为温度相位匹配技术（或非临界匹配）。由于铌酸锂的铁电响应，其介电常数（双折射）敏感地依赖于温度。通过将晶体加热至 200 ℃左右，Miller 实现了 90°匹配角的完美相位匹配，并获得 5% 左右的倍频效率[54]。在此工作基础上，同年他进一步利用铌酸锂实现了可见光向红外光的下转换参量振荡，这对于获得宽带可调谐相干光源至关重要[55]。1966 年，他又接着将下转换参量振荡输出拓展至可见光波段[56]。

英国国防部在 1965 年掌握晶体生长技术后，也着手研究铌酸锂双折射的变温特性[20,57]。在此基础上，1967 年英国国防部皇家雷达研究所的 Midwinter 等利用温度相位匹配技术首次实现了铌酸锂中的参量上转换（和频）[58]，并于 1968 年首次利用参量上转换将红外图像转换为可见光图像[59-60]。虽然上转换效率较低，但因为在可见光波段具有高性能探测器与相机，可以有效补偿上转换效率不高的不足。这一技术对于红外图像探测具有重要的应用价值，对于红外遥感、红外光谱学、天文学、远距离监测等方面的研究与应用起到了重要推动作用[61-63]。

1970 年代，有关铌酸锂非线性差频的研究也有所开展[64-65]。同时人们开始尝试在实验上实现准相位匹配，比如利用堆叠 GaAs 或铌酸锂薄片[66]，或使用分子束外延技术生长 GaAs-AlGaAs 层状结构[67]，但受限于堆叠层数少或周期控制不精确等问题，效果不佳。1980 年南京大学冯端与闵乃本先生带领课题组在铌酸锂生长过程中通过调整掺杂和偏心旋转来加强生长条纹，生长出了周期性聚片多畴铌酸锂晶体（即周期极化铌酸锂 PPLN），首次从实验上验证了准相位匹配理论，开创了利用周期性铁电畴结构作为一种新型微结构化功能材料的先河[34,68-69]。在此前铌酸锂所有的研究中，受到双折射相位匹配中偏振配置的限制，仅能使用非最大张量元 d_{31}。通过准相位匹配技术，铌酸锂最大的非线性张量元 d_{33} 得到充分利用，倍频效率得到几十倍、几百倍的提升。时至今日，准相位匹配已经成为铌酸锂频率变换器的标准技术（见图 2）。



(a)　(b)

图 2　铌酸锂频率变换器（a）周期性铁电畴结构铌酸锂晶体[70]；（b）高功率三基色激光产生[71]

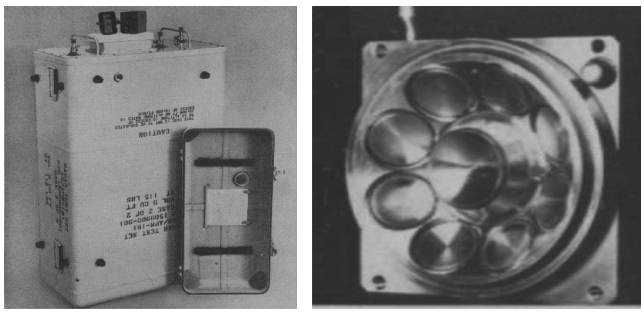
Fig. 2　Optical frequency converter based on lithium niobate (a) lithium niobate crystal with periodic ferroelectric domain structure[70]; (b) high-power red-green-blue laser source[71]

1.3　压电特性

直至今日,压电效应一直都是铁电材料所有物理性质中应用最为广泛的性质之一。早在 1949 年,Matthias 和 Remeika 研究铌酸锂铁电特性的同时,就报道了其具有压电响应[14]。但 1964 年 Ballman 利用提拉法成功生长铌酸锂后,才对其压电系数首次进行测量,当时由于晶体多畴,仅仅得到 30% 的机电耦合效率。突破晶体单畴化技术后,Warner 于 1965 年将这一数值提高至 50%[72]。虽然在当时这一参数是非水溶性晶体中最高的,但并未引起广泛的关注与应用,因为早在 1950 年代性能更为优异的 PZT 压电陶瓷就已经出现[73],并占领了压电材料的主要市场,至今也未能被撼动。

但在 1960—1980 年代,随着美苏冷战深入,军事雷达与电子对抗领域迫切需要微波延迟设备,以实现微波信号的存储处理及敌方雷达诱骗干扰,此时铌酸锂表现出极大的优势。相较于 CdS、石英、$BaTiO_3$、PZT 等[74],铌酸锂更易获得大尺寸单晶,且在液氦至高温下对于 500 MHz ~ 5.5 GHz 的弹性声波都能保持极低的传输损耗[75],同时其具有较大的压电耦合系数,故而自身可同时作为超声换能器与传输线,极大地方便了器件的制备,有效提高了射频延迟线的集成度(见图 3(a))。在 1980 年代,随着无线电技术及彩电技术的普及,铌酸锂作为中频滤波器的主要材料被广泛应用。特别是在当今移动通信崛起的今天,每年有数百吨的铌酸锂 6 英寸(1 英寸 = 2.54 cm)晶圆,80% 最终出现在微波滤波器市场,基于铌酸锂(或钽酸锂)的表面波滤波器在智能手机或卫星接收器领域,仍然占据着很大的市场份额(见图 3(b))。

另外一方面,铌酸锂的高温铁电性质,为其在极端领域的应用奠定了不可替代的地位[76]。比如用于制备快中子增殖反应堆的超声成像换能器。快速反应堆中一般采用液态金属作为冷却剂,其温度可达 600 ~ 883 ℃,液态金属不透明且具有导电性,其他的光学、电学探测方法均无法实现堆芯的成像与监测,超声成像成为唯一手段。早在 1970 年代,美国能源部就资助“液态钠冷却快中子反应堆项目”,计划发展一种用于定期监测和维护反应堆堆芯的超声系统。在该项目的促使下,德国、日本、立陶宛、比利时等国家也纷纷开展了相关研究。由于铌酸锂具有极高的居里温度,在高温下仍然可保持压电特性,被上述国家用来制备高温超声换能器,监测快中子增殖反应堆状态[77]。另外,在地质开采、空间探索等领域的岩石或者地表的钻探中,同样会面临高温挑战。比如,在对较深的油气田、地热井进行钻探,以及空间探索中对地表温度较高的金星、水星表面进行钻探采样时,环境温度往往高于 300 ℃,对钻探设备构成了挑战。美国 NASA 喷气推进实验室的 Bar-Cohen 等使用铌酸锂晶体实现了压电驱动的岩石打孔钻探机,通过压电驱动器产生超声机械振动,冲击钻探刀头,对岩石进行破碎,实验证明其可以在高达 500 ℃的环境中有效工作[78-80]。



(a)　　(b)

图 3　声波延迟线与换能器 (a)1967 年研制的声波延迟线(红色器件)与同时期微波电缆延迟线对比[81];(b)德国制造的用于钠冷快堆检测的铌酸锂阵列超声换能器[77]

Fig. 3　Acoustic wave delay line and transducer (a) comparison between acoustic wave delay line (red elements) developed in 1967 and contemporaneous microwave cable delay line[81]; (b) array of lithium niobate ultrasonic transducer (made in Germany) for core-imaging of liquid metal fast reactors[77]

1.4　光折变特性

光折变特性在铌酸锂的众多非线性光学特性中,属于较年轻的一员,由 Bell 实验室的 Ashkin 在 1966 年首先发现[82],在其后几十年中,人们开展了光折变机制及其特性调控的持续研究,这也是人们对铌酸锂晶格

特性、载流子输运、能带结构、缺陷特点、掺杂占位等微观性质进行全面深入理解的过程。

1966 年,诺贝尔物理学奖获得者 Ashkin 在使用铌酸锂进行倍频实验时,意外地发现晶体的折射率在光辐照下发生变化,破坏了倍频相位匹配条件,降低了倍频转换效率。当时把这种不期望的效应称为“光损伤”(optical damage)。这种“光损伤”在光辐照停止后仍能保留相当长的时间。Ashkin 认为“虽然效应本身很有趣,但对于铌酸锂非线性光学器件非常有害”[82]。两年后, Chen 反其道而行,成功利用这种“光损伤”实现了光全息存储,为这种“有害”的效应指出了“有益”的应用方向[83]。Chen 进一步研究了这种效应的物理机制,并于 1969 年提出了光激发载流子迁移模型:光生载流子通过浓度扩散或晶格自发极化场迁移,到达暗区后被受主俘获,使正负电荷分离,并形成空间电场,然后通过电光效应,在晶体内形成相应的折射率变化[84-85]。在此基础上,1979 年 Kukhtarev 等建立了带输运模型(band transport model),并给出了光折变效应的动力学方程组,成功定量描述了效应稳态与动态演化特性[86]。由于这种“光损伤”可以通过均匀辐照或加热的方法被完全擦洗,使晶体恢复初态,人们将它改称为“光折变效应”,以区别于永久性的光损伤。不同于其他非线性光学效应需要高功率光场的激发,光折变效应是一种“弱光非线性效应”。即使利用很弱的光束照射晶体,只要经过足够长的时间,实现载流子迁移和俘获的积累,就会显示出可观的非线性响应,这使得光折变效应引起了人们极大的关注和研究兴趣。在几十年的铌酸锂光折变研究中,可以大体分为两个不同的方向,一个是抑制光折变,提高铌酸锂的抗光损伤能力;而另一个是增强光折变,提高饱和衍射效率和响应速度。

铌酸锂抗光折变能力的提高主要是通过向晶格中引入掺杂离子来实现的。在所有的抗光折变掺杂离子中以镁最为著名。起初人们向铌酸锂晶体中掺入少量镁来减少晶体的生长条纹,提高晶格质量[87]。后来人们发现镁离子的引入可以有效降低“光损伤”的擦除温度,而且提高倍频相位匹配温度[88]。这样只需控制镁的含量,使倍频相位匹配温度提高至光折变擦除温度以上,就可以在获得高倍频效率的同时消除光折变的影响。为此人们对于掺镁浓度及晶体生长条件开展了长期的研究,但始终无法克服高镁掺杂浓度所伴随的晶格质量下降的问题[88]。1980 年,南开大学与西南技术物理所开展合作研究,突破了高掺镁铌酸锂的生长技术,并发现掺镁量大于 4.6%(摩尔分数,下同)浓度阈值时,其抗光折变能力可以提高两个量级以上,引起国内外学者广泛关注,该晶体也被国外誉为“中国之星”[33]。这一突破开创了晶体应用的新局面,比如掺镁抗光折变晶体现在已经被商用于调 Q 开关与光学倍频器等非线性器件;另外这种晶体被用于制作钛扩散集成波导电光调制器,并已于 20 世纪 80 年代投入市场,广泛使用于光纤通信系统中。除了镁之外,1990 年至 1994 年期间,Volk[89]、Yamamoto[90]、孔勇发[91]等又分别发现了锌、钪、铟等三种二价、三价抗光折变掺杂。后续地,孔勇发等进一步发展了四价铪[92-93]、锆[94-95]、锡[96]等的抗光折变掺杂。与早期的二价、三价掺杂元素相比,在达到同样的抗光折变能力时,四价元素的掺杂量更少;尤其是掺锆铌酸锂晶体,掺锆 2.0% 的抗光折变能力远高于掺镁 6.5% 的晶体。掺杂量的降低有益于生长高质量单晶,为高性能铌酸锂器件的制备奠定了基础,同时也填补了紫外波段缺乏抗光折变晶体的空白[9]。

另一方面,在 1968 年 Chen 报道了铌酸锂全息实验后,人们意识到这种弱光非线性效应在光信息处理与存储中具有重要的应用价值。在 1960 至 1990 年代,随着信息科学技术的发展,当时的磁带、磁盘以及光盘已经不能满足人们日益高速增长的数据存储需求。全息存储容量与光波长倒数的三次方成正比,理论极限可以达到 10^{12} bit/cm^3[97],远远高于传统的一维、二维存储器。人们开展了系列研究,并发展了角度[98]、空间[99]、相位[100]、波长[101]等编码技术,将信息编码至不同的维度,提高存储密度。人们发现,光折变全息总受到光感应光散射(即光扇形效应)的噪声影响[102]。南开大学许京军、张光寅课题组发现光感应光散射的辐照光斑尺寸效应[103-104]和光爬行效应[105],为光扇现象的起因提供了直接的实验证据,并将其成功应用于全息光散射理论分析,实现了噪音抑制,成功将存储容量提高至 10 Tbit/cm^{2}以上,比当时二维盘片的容量高一千倍,成功研制了三维全息海量存储器原型机。2000 年许京军等[106]进一步发现了高掺镁铌酸锂晶体紫外光折变增强效应,打破了国际上“镁是抗光折变元素”概念的绝对化。能够在波长更短的紫外波段实现光折变,意味着全息光栅的尺寸可以更小、更精细。Lamarque 等[107]采用南开大学所提供的高掺镁铌酸锂晶体作为紫外光折变晶体,用二波耦合光放大实现了可编程的二维激光打标。遗憾的是,在 21 世纪初,由于巨磁阻效应的应用,极大提升了机械硬盘的存储容量,使得光全息存储器逐渐淡出人们视野。但最近几年中,由

于云计算等互联网技术的快速发展,数据中心对于海量数据吞吐的需求陡增,光全息存储技术以其大容量、高带宽等优点再次得到人们的关注,被认为是解决新型云网络信息存取问题的可行手段之一[108]。另外,近年来虚拟现实与人机交互等技术的发展,对三维立体显示的需求增加。可实时擦写的光折变全息技术是实现三维动态显示的重要手段之一[109]。这要求光折变材料具备高的全息衍射效率、短的响应时间及快的擦除速度等特点,但长久以来,一直缺乏同时满足以上要求的材料。南开大学孔勇发、许京军课题组针对以上需求,研发了钼镁[110]、铋镁[111]双掺等新型铌酸锂晶体,极大提高了光折变灵敏度与响应速度,实现了刷新速率达 30 Hz 的实时全息显示[112],如图 4 所示。

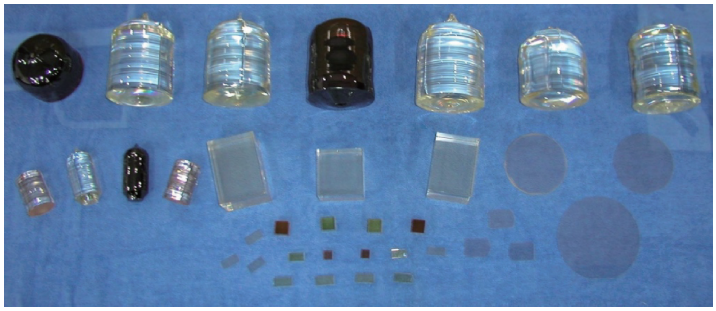


图 4　多种不同掺杂的铌酸锂晶体(南开大学提供)

Fig. 4　A variety of lithium niobate crystals with different doping elements (provided by Nankai University)

2　现　　状

近年来,随着微纳技术的快速发展,铌酸锂微纳光子学方面的研究引起了广泛关注。本部分将以这方面的进展为代表介绍铌酸锂的研究现状。

在激光发明后,关于如何利用光子实现信息的互联与处理引起了人们的极大兴趣。为了降低光信息系统的尺寸与制造成本,受到微电子集成技术的启发,1969 年 Bell 实验室的 Miller 首先提出了集成光学的概念[113]。铌(或钽)酸锂以其低的光吸收损耗、高电光系数、高非线性、高电阻(降低电光调制所需功率)等特性,被认为是制备光集成芯片的理想衬底材料。1973 年至 1982 年期间,人们分别发明了锂离子外扩散[114]、钛离子内扩散[115]、质子交换[116]等技术,成功制备了铌酸锂光波导。这些技术目前已经成为制备商用铌酸锂波导的主要技术。然而利用以上技术制备的波导,芯层与包层折射率差小,对光的束缚能力弱,模场面积大(一般在 10 μm 量级),而且弯曲半径较小时光场泄露损耗大,影响了光器件的集成度。为了解决以上问题,1998 年哥伦比亚大学的 Levy 等采用离子刀技术(ion slicing 或称 smart cut),成功制备了 9 μm 厚的铌酸锂薄膜,并利用环氧树脂键合至硅和砷化镓衬底上(现在被称为绝缘体上铌酸锂(LNOI))[117]。但由于环氧树脂不耐高温,人们无法通过高温退火降低离子刀切割过程中引入的晶格损伤,所获得的薄膜光学特性远差于块状材料。2004 年,Rabiei 和 Gunter 成功使用 SiO_2 作为键合层实现了 LNOI 薄膜的制备,并通过高温退火使薄膜具有与块状单晶相比拟的光学性质[118]。2010 年,胡卉等成功将“Smart Cut”技术应用于晶圆级铌酸锂薄膜的制备中,得到了直径为 3 英寸的高品质单晶薄膜晶圆,为后续商用化奠定了坚实的基础[119-120]。

铌酸锂晶体硬度高、物理性质稳定、化学性质不活泼,这对于器件实用化来说是优势,然而这也为铌酸锂的微纳加工带来极大挑战。近年来人们发展了干法刻蚀和激光直写等新型铌酸锂微纳制备技术。在干法刻蚀中,人们首先利用电子束曝光或紫外光刻工艺将光刻胶(如 HSQ 等)或硬掩模(如 Cr、Ni、SiO_2 等)图形化,然后利用等离子体刻蚀技术,将掩模层图形转移至铌酸锂层,实现波导加工。利用该技术 2017 年哈佛大学 Loncar 课题组成功制备了传输损耗仅为 2.7 dB/m 的波导[121]。2019 年,该课题组利用相同的工艺流程,将波导的制备推广到了可见光波段,得到了传输损耗约为 6 dB/m 的波导[122]。2018 年,华东师范大学程亚课题组提出了飞秒激光直写辅助化学机械抛光的波导制备技术。该技术首先利用飞秒激光对 Cr 掩膜进行图形化,然后利用化学机械抛光的方法将该图形转移至铌酸锂层,获得了损耗低至 2.7 dB/m 的光波导[123-124]。由于 LNOI 中顶层铌酸锂薄膜与中间绝缘层间具有较大的折射率差(约 0.7),极大提高了光场束缚能力,模

场尺寸可下降至 1 μm 量级[125]，为高集成铌酸锂光波导的制备提供了全新的材料平台，促进了铌酸锂集成光子学在近几年的蓬勃发展。最近有多篇综述对于相关进展进行了详细介绍[9-10,126-134]，本文仅以波导电光调制器、光学微腔、超构表面为例介绍近年来该领域取得的部分代表性成果。

2.1　波导电光调制器

由于离子扩散或质子交换波导的模式面积大，为了减小电光调制电极对光的吸收损耗，电极需要保持较大间距。此时，为了在较低的调制电压下获得足够的调制相位积累，波导长度往往比较长。但由于铌酸锂的光波与微波介电常数色散特性不同，群速度失配严重，这极大限制了波导长度，同时也阻碍着调制频率的提高。2018 年，哈佛大学 Loncar 课题组利用干法刻蚀 LNOI 脊形波导实现了驱动电压可与 CMOS 电路相兼容的超高速 LNOI 片上电光调制器，成功解决了传统技术的问题。该工作通过优化设计铌酸锂和 SiO_2 层的厚度来实现光波和微波之间的群速度匹配，实现了半波电压为 1.4 V 的电光调制器，其电极长度为 20 mm，3 dB带宽可达 45 GHz，器件的整体插损 <0.5 dB。当进一步将电极长度缩短至 5 mm，器件的 3 dB 带宽可提高至 100 GHz(见图 5(a))[135]。几乎同时，中山大学蔡鑫伦、余思远课题组，实现了硅基混合集成铌酸锂电光调制器，其调制带宽 >70 GHz，插损为 2.5 dB，品质因数为 2.2 V·cm。该调制器包含双层波导结构，硅波导负责光的传输，而铌酸锂波导负责光的调制，硅波导中的模式可高效耦合至铌酸锂波导，从而实现有效调制(见图 5(b))[136]。2019 年，Wu 等利用飞秒激光直写辅助化学机械抛光技术在同一块 LNOI 晶片上制备了多个级联的马赫曾德干涉仪波导，实现了基于电光效应的多功能可重构光子芯片。该芯片包含了 7 个马赫曾德干涉仪，4 个电光相移器以及一个微电极阵列，这些结构的整体尺寸为 6.5 cm × 0.2 cm。该芯片分别演示了高消光比(~28 dB)分束器、1×6 光开关以及 3×3 均衡干涉仪功能，展示了基于低损耗波导实现规模化光子集成回路的可行性(见图 5(c))[137]。然而以上电光调制器的长度仍然在毫米和厘米量级，难以实现高密度集成。2020 年，罗切斯特大学 Li 等制备了铌酸锂光子晶体波导，实现了尺寸在波长量级的电光调制器，其调制带宽为 17.5 GHz，调谐效率可达 16.0 pm·V^{-1}，电光模式体积仅为 0.58 μm^3，为实现低能耗高密度集成光子回路提供了技术基础(见图 5(d))[138]。

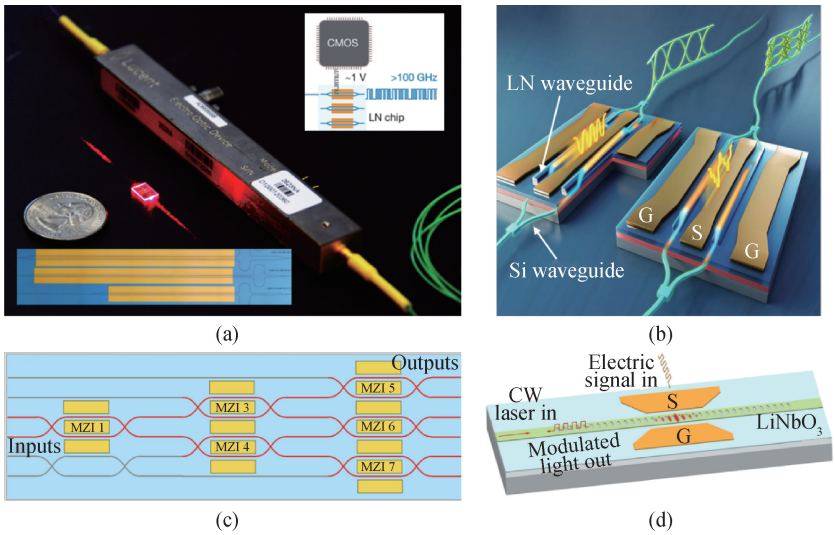


图 5　基于 LNOI 的波导电光调制器 (a)可兼容 CMOS 驱动电压的片上电光调制器[135]；(b)硅/铌酸锂异质结构电光调制器[136]；(c)可重构多功能集成光子芯片[137]；(d)基于铌酸锂光子晶体的小尺寸电光调制器[138]

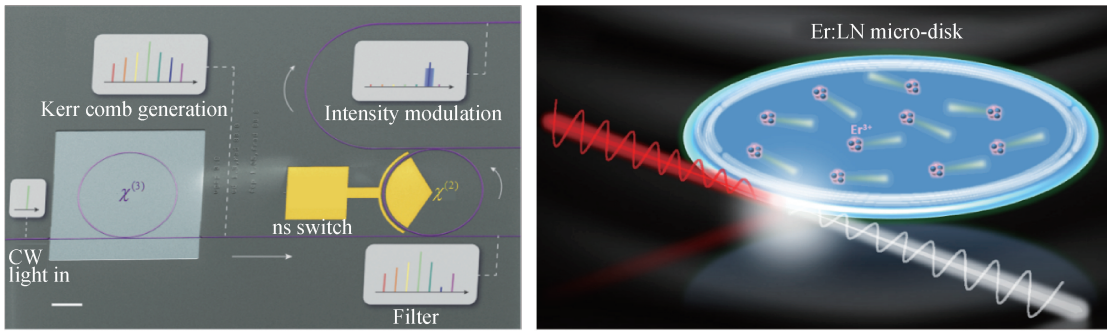
Fig. 5　Waveguide electro-optic modulator based on LNOI (a) on-chip electro-optic modulator compatible with CMOS driving voltage[135]; (b) silicon/lithium niobate heterostructure electro-optic modulator[136]; (c) reconfigurable multifunctional photonic integrated chip[137]; (d) small-sized electro-optic modulator based on lithium niobate photonic crystal[138]

2.2　光学微腔

光学微腔是一种能够把光场限制在微米尺度区域的光学谐振腔。它利用光在介电常数不连续界面上的

反射、散射或衍射,把光能量局限在很小的区域内来回振荡,具有模式体积小、品质因子高等特点,能够极大地延长腔内光子寿命,增强光与物质的相互作用,在窄带滤波、低阈值激光、非线性频率转换、高灵敏度光学传感以及量子光学等方面发挥着重要的作用,是集成光路中的重要功能单元[139-142]。2015 年,华东师范大学程亚课题组利用飞秒激光直写辅以聚焦离子束刻蚀的方法成功制备了铌酸锂微盘腔,在 1 550 nm 波长处,其品质因子为 2.5×10^5[143]。同年南开大学薄方课题组利用紫外光刻与干法刻蚀相结合的方法也成功制备了铌酸锂微盘腔,品质因子可达 1.19×10^6[144]。2019 年,上海交通大学陈险峰课题组成功制备了品质因子达 10^5 量级的双层微盘腔[145]。

最近,随着铌酸锂微纳加工技术的不断进步,微腔品质因子得到不断提高,这使得非线性频率转换、光频梳、激光光源等许多光子学功能得以实现。比如,2019 年程亚课题组将微盘腔品质因子提升至 9.61×10^6,并利用自然准相位匹配机制,实现了效率达 9.9%/mW 的二次谐波与 1.05%/mW^2 的级联三次谐波产生。同年,哈佛大学王骋等利用品质因子达 10^6 量级的微环谐振腔,成功实现了铌酸锂三阶克尔光频梳(见图 6(a))[146],其产生的 TE 模式频梳谱覆盖 1 400 ~ 2 100 nm 波段。通过将电光可调的分插滤波器(add-drop filter)与频梳产生器集成在同一块芯片上,该器件同时实现了对频梳的可调滤波与强度调制,滤波抑制比达 47 dB,调制速率可达 500 Mbit/s。然而基于克尔效应产生光频梳的物理过程比较复杂,稳定性较差,且难于对谱宽实现调控。为了解决以上问题,人们已经成功利用二阶电光相位调制来产生光频梳。虽然这种方法稳定性高、可控性优异,然而先前报道的电光频梳由于非线性相互作用弱,且缺乏色散控制,使得频梳谱宽仅有几个纳米。为此,哈佛大学张勉等制备了品质因子达 10^6 量级的 LNOI 微跑道环腔增大了电光效应强度,成功实现了超过 900 线的宽谱电光频梳,谱宽超过 80 nm,覆盖了整个 L 波段和部分 C、U 波段。除此之外,通过同时使用两个不同频率的微波信号驱动该器件,研究人员在一个微环上实现了同时含有两种脉冲重复频率的“双光梳”,其脉冲重复频率之差可以在 10 Hz 到 100 MHz 的范围内连续可调[147]。另一方面,铌酸锂微腔激光器的研究也在最近取得突破。通过掺杂稀土元素,铌酸锂可作为增益介质实现激光辐射。陈险峰课题组、薄方课题组、程亚课题组等相继成功制备掺铒 LNOI 微盘腔,利用 980 nm 激光作为泵浦光,利用 Er^{3+} 的 $^4I_{13/2}$ 能级向 $^4I_{15/2}$ 能级的辐射跃迁,实现了 1 550 nm 通讯波段的片上可集成激光光源,相关结果可在光纤通信中有重要应用(见图 6(b))[148-151]。



(a)　　(b)

图 6　基于 LNOI 的光学微腔 (a)LNOI 微环腔克尔光频梳及其电光可调分插滤波[146];(b)掺铒铌酸锂微盘腔激光器[149]

Fig. 6　Optical microcavity based on LNOI (a) Kerr comb generation and electrically tunable add-drop filter based on LNOI microring resonator[146]; (b) erbium-doped lithium niobate micro-disk laser[149]

2.3　超构表面

超构表面是一种新型的亚波长人工微纳结构材料,它通过人工基元及其序构的设计,可获得远超天然材料的光场调控能力,实现对于电磁波相位、幅度和偏振态的灵活控制[152]。超构表面的厚度仅在波长量级甚至更薄,具有优异的微纳光学集成功能,为研制小尺寸光学器件提供了全新的设计原理。近些年来超构表面研究获得广泛关注,并实现了诸如超透镜、超薄波片、全息片等新型光学器件,人们针对超构表面的研究已经从线性光学扩展到非线性光学领域[153-154],从经典光学延伸到量子光学领域[155],表现出了极大的应用前景。基于表面等离激元的金属超构表面通常损耗比较大,尤其是在可见光波段,极大限制了其向实际应用的转

化。为此，人们将关注点移向了基于米氏共振的电介质超构表面。这类超构表面通常由损耗低、折射率高以及具有高非线性系数的电介质或半导体材料构成，例如 Si、GaAs、TiO_2 等。Si 基超表面[156-158]因制备方式与 CMOS 工艺高度兼容，而受到广泛关注，但 Si 具有中心反演对称性，缺乏倍频、电光等二阶非线性效应；GaAs 带隙较窄，不适用于可见光应用，且受其对称性限制，其二阶非线性激发与面外辐射效率低[159-160]；TiO_2 在可见光波段损耗低，但其不具有电光、声光等效应，难以实现性能动态可控的超构表面元件[161-162]。

铌酸锂晶体同时兼具高透明、电光、声光、热光、光折变等特性，是实现高效介质超构表面的理想基质材料。2018 年，南开大学任梦昕、许京军课题组理论上设计出铌酸锂纳米柱梯度超构表面，展示了优异的波前分束操控功能[163]。2019 年该课题组攻克了铌酸锂纳米超构表面的加工难题，利用聚焦离子束刻蚀技术，采用了新型“高能轰击 + 低能清扫”的工艺，改善了加工过程中离子束对晶格的损伤问题，成功制备了亚波长铌酸锂纳米光栅超构表面，并展现出了优异的共振频谱滤波特性和结构色特性（见图 7（a））[164]。后续地，针对铌酸锂微纳结构厚度远小于非线性相干长度，而传统方法（如 Maker 条纹法）无法对其非线性系数进行精确测量的问题，该课题组发明了一种新的二阶非线性测量技术（命名为 PolariSH），成功实现了铌酸锂纳米薄膜非线性极化率张量的完备测量[165]。在此基础上，该课题组进一步利用铌酸锂超构表面实现了光学倍频的共振增强及光谱调控，相比于无结构铌酸锂薄膜，转换效率最大可增强 5 倍（见图 7（b））[166-167]。德国耶拿大学 Fedotova 等研究了铌酸锂超构表面在 1 550 nm 波段的共振倍频增强及偏振依赖特性（见图 7（c））[168]。同年澳大利亚国立大学的 Carletti 等利用聚焦离子束刻蚀技术基于块状铌酸锂材料实现了纳米柱非线性超构表面的加工，同样在实验上观察到结构磁偶极子共振对倍频效应的显著增强[169]。2020 年，南京大学李涛课题组将超构表面与铌酸锂平板波导相集成，利用纳米光栅超构表面提供的倒格矢相位匹配，将自由空间中的基频光直接转换为波导模式的倍频光，并展示了光束聚焦以及艾里光束产生等功能[170]，为相关超构表面器件的多功能集成提供了新的设计思路（见图 7（d））。

铌酸锂材料的带隙约为 4 eV，其低损耗特性能够一直延伸至近紫外波段[171-172]。2019 年，Timpu 等[173]利用溶剂热合成法制备得到了尺寸大小在 200 ~ 300 nm 左右的铌酸锂纳米立方体，这些铌酸锂纳米立方体能够在近紫外波段产生有效的线性和非线性散射。实验结果表明，在 360 nm 波长处其倍频转换效率可达

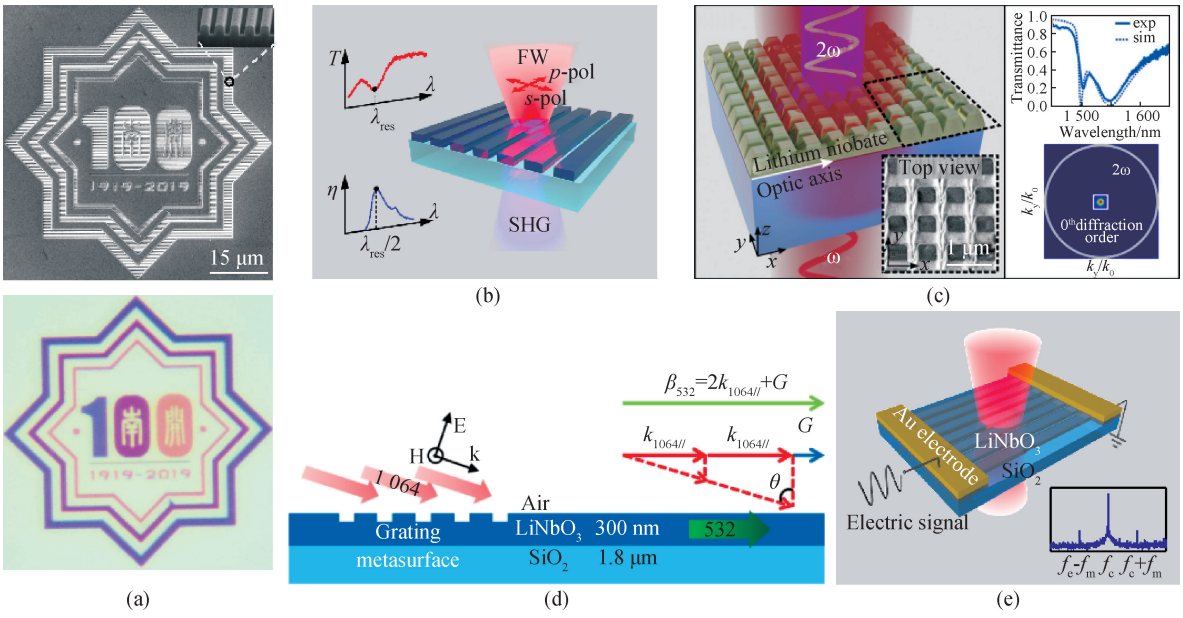


图 7　铌酸锂超构表面（a）铌酸锂结构色超构表面，上图为电镜照片，下图为光镜照片[164]；（b ~ d）铌酸锂超构表面对光学倍频的调控[166-168,170]；（e）电光铌酸锂超构表面及其对光波的相位调控[174]

Fig. 7　Lithium niobate metasurfaces（a）structural color from the lithium niobate metasurfaces, up panel is SEM image, down panel is optical photograph[164]; （b ~ d）control of second harmonic signal by the lithium niobate metasurfaces[166-168,170]; （e）phase modulation of transmitted light by the electro-optic lithium niobate metasurface[174]

7.6×10^{-7} W^{-1},相比于体块铌酸锂增强了 7 个数量级。值得一提的是,任梦昕[167]和 Carletti[169]等在 400 nm 波长位置附近也观察到了倍频增强现象。可以期待随着对铌酸锂微纳光子学研究的不断深入,能够充分发挥铌酸锂的低损耗优势,实现高效的紫外倍频器件。

近期南开大学高博锋等在实验上研究了铌酸锂共振超构表面的电光调制特性(见图 7(e))。铌酸锂纳米光栅超构表面在斜入射条件下可以产生连续谱中的准束缚态(Q-BIC)共振模式。研究人员利用该共振模式的高 Q 特性,增强光场与铌酸锂间的非线性电光相互作用,实现了对透射光相位的动态调控,且调制效果明显优于相同厚度的无结构薄膜,验证了利用铌酸锂超构表面实现新型微纳电光调制的可行性[174]。

3　结语与展望

铌酸锂晶体集多种优异光电性能于一身,在光电材料中十分难得。经过近百年的发展,铌酸锂在国土安全、医学检测、高能物理、工业探测等领域已经占据着不可或缺的地位。我国也已经在晶体制备、特性调控、器件研发等方面形成了老中青结合的稳定研究力量,并已经逐渐培育出上中下游产业链。随着微电子、光电子技术的飞速崛起,铌酸锂材料及其相关核心器件的需求或迎来急剧爆发期,为了确保我国在铌酸锂研究及应用方面的既有优势、并在未来占据更高的战略位置,有必要在以下几个方面开展工作,提前布局:

首先,在原料获取方面。据《世界矿产资源年评》,锂与铌在自然界中丰度较大,在所有化学元素中分列第 27 与 33 位,在地壳中的自然储量分别约为 1 100 万吨与 420 万吨。据中国《矿产资源工业要求手册》(2010),中国的锂矿资源丰富,已经形成新疆、四川、江西三大生产基地,生产能力折合成碳酸锂达 2 万吨以上,同时西藏、青海盐湖锂矿也在开发中。而且近年来随着新能源战略部署的深入,锂电池需求量增大,锂资源的开发与利用得到持续关注,这或将同时带动铌酸锂原料产业发展。而另一方面,铌矿石则主要分布于巴西和加拿大等国,二者自 1950 年以来一直是铌精矿的最大产国。世界最大的两个矿藏分别位于巴西的米纳斯吉拉斯州(巴西矿冶公司)与戈亚斯州(属英美资源),二者总产量占世界的 75%。截至 2013 年,巴西矿冶公司控制了世界 85% 的铌生产。而中国在铌方面的储量处于劣势,已探明的铌矿主要分布于内蒙古、新疆、江西等地,且与钽矿伴生。为了在未来稳固我国在铌酸锂方面的战略位置,有必要进行新矿勘探,并与原料产国保持紧密的合作。

其次,亟须建立统一可行的晶体标准规范,改变目前不同厂家、不同批次所获得的晶体质量不均的现状。比如,目前铌酸锂晶体的生长包括提拉法、梯度生长法、导模法等多种方法,所获得的铌酸锂质量不一,缺陷水平不同,其机械、光学、电学等性质出现较大波动,影响产线化、规模化使用。未来有必要参考微电子行业发展经验,针对铌酸锂的生长工艺、晶体尺寸、缺陷水平、掺杂种类、晶体平整度、表面颗粒和表面金属、检验方法、检验规则以及标志、包装、运输、贮存等内容制定标准,提高晶体生长质量及稳定性,进而在国际尖端市场占有一席之地。

另外,为了推动铌酸锂研究向消费光电子产业的转化,不得不考虑成本因素。从目前的发展水平看,光电混合集成仍将是未来几十年的主要技术路线。铌酸锂可支持波长更短的可见光传输,理论上可比硅光电子器件具有更高的载波带宽,且目前的研究结果已经表明铌酸锂可获得比硅光器件高得多的调制速度,铌酸锂光电子技术或迎来机遇。但受限于铌酸锂加工工艺不成熟且折射率不如硅大,其器件尺寸仍然较大,集成度仍然较低,这将严重提高单位面积内的信息比特成本。同时铌酸锂与当前硅基微电子工艺尚不能完全兼容,其加工成本尚高。为解决该问题,有必要继续完善铌酸锂加工工艺,突破铌酸锂与当前微电子的工艺鸿沟,实现与微电子工艺的兼容。同时发展新的光信息处理与计算理论,结合超构表面、纳米波导、光学神经网络等先进技术,进行合理的器件设计,发挥铌酸锂的特性极限,提高信息处理带宽,使得在相同面积内得到更加高效的信息处理能力,降低比特成本。

最后,仍有一些关键光电子器件问题需要解决,比如基于铌酸锂的电泵浦光源与探测器。在可见的未来,电能仍是信息产生与储存的主要方式。因此发展基于铌酸锂的光源与探测器,实现信息在光子与电子间的转化,仍然是构建铌酸锂光子器件体系所必须的关键环节。但由于铌酸锂是间接带隙材料,其带隙跃迁发光效率极低,使得铌酸锂本身无法通过电注入实现电向光的转化;同时铌酸锂的带隙极宽,这赋予铌酸锂极低光损耗的同时,也意味着铌酸锂无法通过光子的有效吸收从而实现光电探测。为了解决以上问题,需要发

展新型纳米技术,发展新型掺杂科学,实现铌酸锂的能带结构的改性,获得铌酸锂的电注入发光与光电探测。

铌酸锂已过耄耋,将迎百年,随着微纳材料科学、加工制备工艺及新型器件科学等的发展与完善,铌酸锂这个“老”晶体必将在未来对人们产生“新”影响。

参 考 文 献

[1] 刘思敏,郭 儒,许京军. 光折变非线性光学及其应用[M]. 北京:科学出版社,2004.
LIU S M, GUO R, XU J J. Photorefractive nonlinear optics and its applications [M]. Beijing: Science Press, 2004(in Chinese).

[2] 孔勇发,许京军,张光寅,等. 多功能光电材料:铌酸锂晶体[M]. 北京:科学出版社,2005.
KONG Y F, XU J J, ZHANG G Y, et al. Multifunctional optoelectronic material: lithium niobate crystal[M]. Beijing: Science Press, 2005(in Chinese).

[3] VOLK T, WÖHLECKE M. Lithium niobate: defects, photorefraction and ferroelectric switching[M]. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008

[4] WEIS R S, GAYLORD T K. Lithium niobate: summary of physical properties and crystal structure[J]. Applied Physics A, 1985, 37(4): 191-203.

[5] KONG Y F, LIU S G, XU J J. Recent advances in the photorefraction of doped lithium niobate crystals[J]. Materials, 2012, 5(10): 1954-1971.

[6] 孙 军,郝永鑫,张 玲,等. 铌酸锂晶体及其应用概述[J]. 人工晶体学报,2020,49(6):947-964.
SUN J, HAO Y X, ZHANG L, et al. Brief review of lithium niobate crystal and its applications[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2020, 49(6): 947-964(in Chinese).

[7] LU Y, ZHANG Q, WU Q, et al. Giant enhancement of THz-frequency optical nonlinearity by phonon polariton inionic crystals[J]. Nature Communications, 2021, 12: 3183.

[8] POBERAJ G, HU H, SOHLER W, et al. Lithium niobate on insulator (LNOI) for micro-photonic devices[J]. Laser & Photonics Reviews, 2012, 6(4): 488-503.

[9] KONG Y F, BO F, WANG W W, et al. Recent progress in lithium niobate: optical damage, defect simulation, and on-chip devices[J]. Advanced Materials, 2020, 32(3): 1806452.

[10] LIN J T, BO F, CHENG Y, et al. Advances in on-chip photonic devices based on lithium niobate on insulator[J]. Photonics Research, 2020, 8(12): 1910-1936.

[11] ZACHARIASEN W H. Untersuchungen über Die Kristallstrukturen von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3[J]. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 1929, 51(1): 123.

[12] SRINIVASAN N R. Studies on niobium and tantalum[J]. Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A, 1950, 31(5): 300-316.

[13] SÁNCHEZ-DENA O, FIERRO-RUIZ C D, VILLALOBOS-MENDOZA S D, et al. Lithium niobate single crystals and powders reviewed—part I[J]. Crystals, 2020, 10(11): 973.

[14] MATTHIAS B T, REMEIKA J P. Ferroelectricity in the ilmenite structure[J]. Physical Review, 1949, 76(12): 1886-1887.

[15] MATTHIAS B T. Ferroelectricity[J]. Science, 1951, 113(2943): 591-596.

[16] 莱因斯,格拉斯. 铁电体及有关材料的原理和应用[M]. 钟维烈,译. 北京:科学出版社,1989.
LINES M E, GLASS A M. Principles and applications of Ferroelectrics and related materials[M]. Translated: Zhong W L. Beijing: Science Press, 1989.

[17] OHLWILER R W. High temperature ferroelectric materials[R]. PN, 1964.

[18] BALLMAN A A. Growth of piezoelectric and ferroelectric materials by the CzochraIski technique[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1965, 48(2): 112-113.

[19] FEDULOV S A, SHAPIRO I, LADYZHENSKI P B. Application of Czochralski method for growth of $LiNbO_3$, $LiTaO_3$, and $NaNbO_3$ single crystals[J]. Kristallografiya, 1965, 10(2): 268-9.

[20] WARNER J, ROBERTSON D S, HULME K F. The temperature dependence of optical birefringence in lithium niobate[J]. Physics Letters, 1966, 20(2): 163-164.

[21] BOYD G D, MILLER R C, NASSAU K, et al. $LiNbO_3$: an efficient phase matchable nonlinear optical material[J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(11): 234-236.

[22] NASSAU K, LEVINSTEIN H J, LOIACONO G M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1965, 6(11): 228-229.

[23] NASSAU K, LEVINSTEIN H J. Ferroelectric behavior of lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1965, 7(3): 69-70.

[24] WYCKOFF R W G. Crystal structures[M]. New York: Interscience, 1951.

[25] MEGAW H D. Ferroelectricity and crystal structure. Ⅱ[J]. Acta Crystallographica, 1954, 7(2): 187-194.

[26] SPEAKMAN J C, ABRAHAMS S C, MEGAW H D. Crystallography[J]. Annual Reports on the Progress of Chemistry, 1956, 53: 383.

[27] SHIOZAKI Y, MITSUI T. Powder neutron diffraction study of $LiNbO_3$ [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(8): 1057-1061.

[28] ABRAHAMS S C, REDDY J M, BERNSTEIN J L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24 ℃[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, 27(6/7): 997-1012.

[29] ABRAHAMS S C, HAMILTON W C, REDDY J M. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24 ℃[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, 27(6/7): 1013-1018.

[30] ABRAHAMS S C, LEVINSTEIN H J, REDDY J M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1 200 ℃[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1966, 27(6/7): 1019-1026.

[31] NYE J F. Physical properties of crystals (Clarendon Press, Oxford, 1957)[M]. Oxford: Clarendon Press, 1957

[32] 铌酸锂晶体的生长[J].压电与声光,1971(1):45-53.
Growth of $LiNbO_3$ crystal [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 1971(1): 45-53(in Chinese).

[33] ZHONG G G, JIN J, WU Z K. Measurements of optically induced refractive-index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO[J]. 11th International Quantum Electronics Conference, 1980: 631.

[34] FENG D, MING N B, HONG J F, et al. Enhancement of second-harmonic generation in $LiNbO_3$ crystals with periodic laminar ferroelectric domains[J]. Applied Physics Letters, 1980, 37(7): 607-609.

[35] HAMAGUCHI C, Quantum Structures. InBasic Semiconductor Physics[M]. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2001: 307-399.

[36] POCKELS F C A. Lehrbuch der kristalloptik[M]. BG Teubner, 1906

[37] PETERSON G E, BALLMAN A A, LENZO P V, et al. Electro-optic properties of $LiNbO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(3): 62-64.

[38] LENZO P V, SPENCER E G, NASSAU K. Electro-optic coefficients in single-domain ferroelectric lithium niobate[J]. JOSA, 1966, 56(5): 633-635.

[39] TURNER E H. High-frequency electro-optic coefficients of lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1966, 8(11): 303-304.

[40] KAMINOW I P, SHARPLESS W M. Performance of $LiTaO_3$ and $LiNbO_3$ light modulators at 4 GHz[J]. Applied Optics, 1967, 6(2): 351-352.

[41] KAMINOW I P, TURNER E H. Electrooptic light modulators[J]. Applied Optics, 1966, 5(10): 1612-1628.

[42] BERLINCOURT D A, CURRAN D R, JAFFE H. Piezoelectric and piezomagnetic materials and their function in transducers[M]//Physical Acoustics. Amsterdam: Elsevier, 1964: 169-270.

[43] KAMINOW I P. Barium titanate light phase modulator[J]. Applied Physics Letters, 1965, 7(5): 123-125.

[44] KAMINOW I P. Barium titanate light modulator. Ⅱ[J]. Applied Physics Letters, 1966, 8(11): 305-307.

[45] HIRSCHMANN E. Electro-optic and magneto-optic modulators[R]. Washington D. C.: NASA, 1967.

[46] BASS J C. A review of electro-optic beam deflection techniques[J]. Radio and Electronic Engineer,1968, 34(6): 345-352.

[47] SHANG J F, SUN J, LI Q L, et al. Single-block pulse-on electro-optic Q-switch made of $LiNbO_3$[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 4651.

[48] SHANG J F, SUN J, LI Q L, et al. High-repetition-rate $LiNbO_3$ electro-optic Q-switched Nd:YVO_4 laser[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(5): 0514001.

[49] 李清连,孙　军,吴　婧,等.系列铌酸锂晶体在电光调 Q 激光系统中的激光损伤性能研究[J].人工晶体学报,2019,48(9):1615-1620.
LI Q L, SUN J, WU J, et al. Laser damage of a series of lithium niobate crystals under Q-switched laser system[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(9): 1615-1620(in Chinese).

[50] Integrated optical amplitude modulator: modulate light with high frequencies [OL]. https://www. jenoptik. com/products/optoelectronic-systems/light-modulation/integrated-optical-modulators-fiber-coupled/amplitude-modulator

[51] MAKER P D, TERHUNE R W, NISENOFF M, et al. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics[J]. Physical Review Letters, 1962, 8(1): 21-22.

[52] ARMSTRONG J A, BLOEMBERGEN N, DUCUING J, et al. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric[J]. Physical Review, 1962, 127(6): 1918-1939.

[53] MILLER R C. Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals[J]. Applied Physics Letters, 1964, 5(1): 17-19.

[54] MILLER R C, BOYD G D, SAVAGE A. Nonlinear optical interactions in $LiNbO_3$ without double refraction[J]. Applied Physics Letters, 1965, 6(4): 77-79.

[55] GIORDMAINE J A, MILLER R C. Tunable coherent parametric oscillation in $LiNbO_3$ at optical frequencies[J]. Physical Review Letters, 1965, 14(24): 973-976.

[56] GIORDMAINE J A, MILLER R C. Optical parametric oscillation in the visible spectrum[J]. Applied Physics Letters, 1966, 9(8): 298-300.

[57] HOBDEN M V, WARNER J. The temperature dependence of the refractive indices of pure lithium niobate[J]. Physics Letters, 1966, 22(3): 243-244.

[58] MIDWINTER J E, WARNER J. Up-conversion of near infrared to visible radiation in lithium-meta-niobate[J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38(2): 519-523.

[59] MIDWINTER J E. Image conversion from 1.6 μm to the visible in lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1968, 12(3): 68-70.
[60] MIDWINTER J. Parametric infrared image converters[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1968, 4(11): 716-720.
[61] ANDREWS R. Wide angular aperture image up-conversion[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1969, 5(11): 548-550.
[62] MIDWINTER J E. Infrared up conversion in lithium-niobate with large bandwidth and solid acceptance angle[J]. Applied Physics Letters, 1969, 14(1): 29-32.
[63] ABBAS M M, KOSTIUK T, OGILVIE K W. Infraredupconversion for astronomical applications[J]. Applied Optics, 1976, 15(4): 961-970.
[64] FARIES D W. Far-infrared generation by nonlinear optical interaction[D]. Berkeley: University of California Berkeley, 1969.
[65] AUSTON D H, GLASS A M, LEFUR P. Tunable far-infrared generation by difference frequency mixing of dye lasers in reduced (black) lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1973, 23(1): 47-48.
[66] THOMPSON D E, MCMULLEN J D, ANDERSON D B. Second-harmonic generation in GaAs "stack of plates" using high-power CO_2 laser radiation[J]. Applied Physics Letters, 1976, 29(2): 113-115.
[67] DEWEY C F, HOCKER L O. Enhanced nonlinear optical effects in rotationally twinned crystals[J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(8): 442-444.
[68] 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(5339): 843-846.
[69] WEI D Z, WANG C W, WANG H J, et al. Experimental demonstration of a three-dimensional lithium niobate nonlinear photonic crystal[J]. Nature Photonics, 2018, 12(10): 596-600.
[70] Covesion Ltd. SHG crystals[EB/OL]. (2020-10-09)[2021-04-26]https://www.covesion.com/en/products/mgoppln-crystals/shg-crystals.
[71] 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$LiTaO_3$ superlattice[J]. Optics Letters, 2008, 33(4): 408-410.
[72] WARNER A. New piezoelectric materials[C]//19th Annual Symposium on Frequency Control. April 20-22, 1965, Atlantic City, NJ, USA. IEEE, 1965: 5-21.
[73] JAFFE H. Piezoelectric ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1958, 41(11): 494-498.
[74] BRIENZA M J, DEMARIA A J. Laser-induced microwave sound by surface heating[J]. Applied Physics Letters, 1967, 11(2): 44-46.
[75] WEN C P, MAYO R F. Acoustic attenuation of single-domain lithium niobate[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1966, ED-13(8/9): 678.
[76] FRASER D B, WARNER A W. Lithium niobate: a high-temperature piezoelectric transducer material[J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37(10): 3853-3854.
[77] GRIFFIN J W, PETERS T J, POSAKONY G J, et al. Under-sodium viewing: a review of ultrasonic imaging technology for liquid metal fast reactors[R]. Office of Scientific and Technical Information (OSTI), 2009.
[78] BAO X Q, SCOTT J, BOUDREAU K, et al. High temperature piezoelectric drill[C]//Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2009. San Diego, California, USA. SPIE, 2009.
[79] BAO X Q, BAR-COHEN Y, SCOTT J, et al. Ultrasonic/sonic drill for high temperature application[C]//Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2010. San Diego, California, USA. SPIE, 2010.
[80] BAO X Q, BAR-COHEN Y, SHERRIT S, et al. High temperature piezoelectric drill[C]//Sensors and Smart Structures Technologies for Civil, Mechanical, and Aerospace Systems 2012. San Diego, California. SPIE, 2012.
[81] DAMON R W. Solid-state microwave delay lines[J]. IEEE Spectrum, 1967, 4(6): 87-92.
[82] ASHKIN A, BOYD G D, DZIEDZIC J M, et al. Optically-induced refractive index inhomogeneities in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1966, 9(1): 72-74.
[83] CHEN F S, LAMACCHIA J T, FRASER D B. Holographic storage in lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 1968, 13(7): 223-225.
[84] CHEN F S. Optically induced change of refractive indices in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$[J]. Journal of Applied Physics, 1969, 40(8): 3389-3396.
[85] HALL T J, JAURA R, CONNORS L M, et al. The photorefractive effect—a review[J]. Progress in Quantum Electronics, 1985, 10(2): 77-146.
[86] KUKHTAREV N V, MARKOV V B, ODULOV S G, et al. Holographic storage in electrooptic crystals. i. steady state[J]. Ferroelectrics, 1978, 22(1): 949-960.
[87] BOYD G D, BOND W L, CARTER H L. Refractive index as a function of temperature in $LiNbO_3$[J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38(4): 1941-1943.
[88] BYER R L, PARK Y K, FEIGELSON R S, et al. Efficient second-harmonic generation of Nd:YAG laser radiation using warm phasematching $LiNbO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1981, 39(1): 17-19.
[89] VOLK T R, PRYALKIN V I, RUBININA N M. Optical-damage-resistant $LiNbO_3$:Zn crystal[J]. Optics Letters, 1990, 15(18): 996-998.
[90] YAMAMOTO J K, KITAMURA K, IYI N, et al. Increased optical damage resistance in Sc_2O_3-doped $LiNbO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1992, 61(18): 2156-2158.

[91] KONG Y F, WEN J K, WANG H F. New doped lithium niobate crystal with high resistance to photorefraction: $LiNbO_3$:In[J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(3): 280-281.

[92] YAN W B, SHI L H, CHEN H J, et al. Investigations on the UV photorefractivity of $LiNbO_3$:Hf[J]. Optics Letters, 2010, 35(4): 601-603.

[93] 李树奇,刘士国,孔勇发,等. 四价掺杂铌酸锂晶体抗光折变性能研究[J]. 人工晶体学报,2006,35(3):474-477.
LI S Q, LIU S G, KONG Y F, et al. Optical damage resistance in $LiNbO_3$ crystals doped with tetravalent ions[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2006, 35(3): 474-477(in Chinese).

[94] KONG Y F, LIU S G, ZHAO Y J, et al. Highly optical damage resistant crystal:zirconium-oxide-doped lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(8): 081908.

[95] LIU F C, KONG Y F, LI W, et al. High resistance against ultraviolet photorefraction in zirconium-doped lithium niobate crystals[J]. Optics Letters,2009, 35(1): 10.

[96] XIN F F, ZHANG G Q, GE X Y, et al. Ultraviolet band edge photorefractivity in $LiNbO_3$:Sn crystals[J]. Optics Letters, 2011, 36(16): 3163-3165.

[97] AMODEI J J, PHILLIPS W, STAEBLER D L. Improved electrooptic materials and fixing techniques for holographic recording[J]. Applied Optics, 1972, 11(2): 390.

[98] GAYLORD T K, TITTEL F K. Angular selectivity of lithium niobate volume holograms[J]. Journal of Applied Physics, 1973, 44(10): 4771-4773.

[99] WHITE J O, CRONIN-GOLOMB M, FISCHER B, et al. Coherent oscillation by self-induced gratings in the photorefractive crystal $BaTiO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1982, 40(6): 450-452.

[100] CRONIN-GOLOMB M, FISCHER B, WHITE J O, et al. Passive phase conjugate mirror based on self-induced oscillation in an optical ring cavity [J]. Applied Physics Letters, 1983, 42(11): 919-921.

[101] KURZ H. Wavelength dependence of the photorefractive process in doped $LiNbO_3$[J]. Ferroelectrics, 1974, 8(1): 437-439.

[102] MAGNUSSON R, GAYLORD T K. Laser scattering induced holograms in lithium niobate[J]. Applied Optics, 1974, 13(7):1545_1-1548.

[103] ZHANG G Y, LI Q X, HO P P, et al. Dependence of specklon size on the laser beam size via photo-induced light scattering in $LiNbO_3$:Fe[J]. Applied Optics, 1986, 25(17): 2955-2959.

[104] ZHANG G,LIU S, WU Z, et al. Degenerate stimulated parametric scattering in $LiNbO_3$:Fe[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1987, 4(6): 882.

[105] LIU S M, XU J J, ZHANG G Y, et al. Light-climbing effect in $LiNbO_3$:Fe crystal[J]. Applied Optics, 1994, 33(6): 997-999.

[106] XU J J, ZHANG G Y, LI F F, et al. Enhancement of ultraviolet photorefraction in highly magnesium-doped lithium niobate crystals[J]. Optics Letters, 2000, 25(2): 129-131.

[107] LAMARQUE T, NICOLAUS R, LOISEAUX B, et al. Programmable 2D laser marking device based on a pulsed UV image coherent amplifier [C]//Proc SPIE 5063, Fourth International Symposium on Laser Precision Microfabrication, 2003, 5063: 386-388.

[108] Microsoft Research Lab. Optics for the cloud[OL]. (2021-03-03)[2021-04-26]https://www.microsoft.com/en-us/research/group/optics-for-the-cloud.

[109] TAY S,BLANCHE P A, VOORAKARANAM R, et al. An updatable holographic three-dimensional display[J]. Nature, 2008, 451(7179): 694-698.

[110] TIAN T, KONG Y F, LIU S G, et al. Fast UV-Vis photorefractive response of Zr and Mg codoped $LiNbO_3$:Mo[J]. Optics Express, 2013, 21(9): 10460-10466.

[111] ZHENG D H, KONG Y F, LIU S G, et al. The simultaneous enhancement of photorefraction and optical damage resistance in MgO and Bi_2O_3 co-doped $LiNbO_3$ crystals[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20308.

[112] ZHENG D H, WANG W W, WANG S L, et al. Real-time dynamic holographic display realized by bismuth and magnesium co-doped lithium niobate[J]. Applied Physics Letters, 2019, 114(24): 241903.

[113] MILLER S E. Integrated optics: an introduction[J]. The Bell System Technical Journal, 1969, 48(7): 2059-2069.

[114] KAMINOW I P, CARRUTHERS J R. Optical waveguiding layers in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1973, 22(7): 326-328.

[115] OHMACHI Y, NODA J. Electro-optic light modulator with branched ridge waveguide[J]. Applied Physics Letters, 1975, 27(10): 544-546.

[116] JACKEL J L, RICE C E, VESELKA J J. Proton exchange for high-index waveguides in $LiNbO_3$[J]. Applied Physics Letters, 1982, 41(7): 607-608.

[117] LEVY M, OSGOOD R M, LIU R, et al. Fabrication of single-crystal lithium niobate films by crystal ion slicing[J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(16): 2293-2295.

[118] RABIEI P, GUNTER P. Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding[J]. Applied Physics Letters, 2004, 85(20): 4603-4605.

[119] HU H, GUI L, RICKEN R, et al. Towards nonlinear photonic wires in lithium niobate[C]//SPIE OPTO. Proc SPIE 7604, Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XIV, San Francisco, California, USA. 2010, 7604: 76040R.

[120] 李青云,朱厚彬,张洪湖,等. 铌酸锂单晶薄膜材料[J]. 人工晶体学报,2021,50(4):716-723.
LI Q Y, ZHU H B, ZHANG H H, et al. Single-crystal lithium niobate thin films[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2021, 50(4): 716-723(in Chinese).

[121] ZHANG M, WANG C, CHENG R, et al. Monolithic ultra-high-Q lithium niobate microring resonator[J]. Optica, 2017, 4(12): 1536-1537.

[122] DESIATOV B, SHAMS-ANSARI A, ZHANG M, et al. Ultra-low-loss integrated visible photonics usingthin-film lithium niobate[J]. Optica, 2019, 6(3): 380-384.

[123] WU R B, ZHANG J H, YAO N, et al. Lithium niobate micro-disk resonators of quality factors above 10^7[J]. Optics Letters, 2018, 43(17): 4116-4119.

[124] WU R B, WANG M, XU J, et al. Long low-loss-litium niobate on insulator waveguides with sub-nanometer surface roughness[J]. Nanomaterials, 2018, 8(11): 910.

[125] RABIEI P, STEIER W H. Lithium niobate ridge waveguides and modulators fabricated using smart guide[J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(16): 161115.

[126] BOES A, CORCORAN B, CHANG L, et al. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits[J]. Laser & Photonics Reviews, 2018, 12(4): 1700256.

[127] HONARDOOST A, ABDELSALAM K, FATHPOUR S. Rejuvenating a versatile photonic material: thin-film lithium niobate[J]. Laser & Photonics Reviews, 2020, 14(9): 2000088.

[128] SUN D H, ZHANG Y W, WANG D Z, et al. Microstructure and domain engineering of lithium niobate crystal films for integrated photonic applications[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 197.

[129] QI Y F, LI Y. Integrated lithium niobate photonics[J]. Nanophotonics, 2020, 9(6): 1287-1320.

[130] 程 亚. 铌酸锂集成光路:孕育自主产业链的前沿基础研究[J]. 物理,2020,49(5):277-284.
CHENG Y. Photonic integrated circuits on lithium niobate: today's fundamental research for tomorrow's industry[J]. Physics, 2020, 49(5): 277-284(in Chinese).

[131] 李庚霖,贾曰辰,陈 峰. 绝缘体上铌酸锂薄膜片上光子学器件的研究进展[J]. 物理学报,2020,69(15):157801.
LI G L, JIA Y C, CHEN F. Research progress of photonics devices on lithium-niobate-on-insulator thin films[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(15): 157801(in Chinese).

[132] JIA Y C, WANG L, CHEN F. Ion-cut lithium niobate on insulator technology: recent advances and perspectives[J]. Applied Physics Reviews, 2021, 8(1): 011307.

[133] ZHENG Y L, CHEN X F. Nonlinear wave mixing in lithium niobate thin film[J]. Advances in Physics: X, 2021, 6(1): 1889402.

[134] 陈险峰,郑远林,刘海港,等. 非线性频率转换新原理新平台与新应用研究[J]. 光学学报,2021,41(1):0119001.
CHEN X F, ZHENG Y L, LIU H G, et al. New principle, platform, and application of nonlinear frequency conversion[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0119001(in Chinese).

[135] WANG C, ZHANG M, CHEN X, et al. Integrated lithium niobate electro-optic modulators operating at CMOS-compatible voltages[J]. Nature, 2018, 562(7725): 101-104.

[136] HE M B, XU M Y, REN Y X, et al. High-performance hybrid silicon and lithium niobate Mach-Zehnder modulators for 100 Gbit · s^{-1} and beyond[J]. Nature Photonics, 2019, 13(5): 359-364.

[137] WU R B, LIN J T, WANG M, et al. Fabrication of a multifunctional photonic integrated chip on lithium niobate on insulator using femtosecond laser-assisted chemomechanicalpolish[J]. Optics Letters, 2019, 44(19): 4698-4701.

[138] LI M X, LING J W, HE Y, et al. Lithium niobate photonic-crystal electro-optic modulator[J]. Nature Communications, 2020, 11: 4123.

[139] JIANG X F, XIAO Y F, ZOU C L, et al. Highly unidirectional emission and ultralow-threshold lasing from on-chip ultrahigh-Q microcavities[J]. Advanced Materials, 2012, 24(35): OP260-OP264.

[140] CHEN W, KAYA ÖZDEMIR Ş, ZHAO G, et al. Exceptional points enhance sensing in an optical microcavity[J]. Nature, 2017, 548(7666): 192-196.

[141] ZHANG X Y, CAO Q T, WANG Z, et al. Symmetry-breaking-induced nonlinear optics at a microcavity surface[J]. Nature Photonics, 2019, 13(1): 21-24.

[142] XIAO Y F, ZOU C, GONG Q, et al. Ultra-high-Q optical microcavities[M]. World Scientific, 2020.

[143] LIN J T, XU Y X, FANG Z W, et al. Fabrication of high-Q lithium niobate microresonators using femtosecond laser micromachining[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 8072.

[144] WANG J, BO F, WAN S, et al. High-Q lithium niobate microdisk resonators on a chip for efficient electro-opticmodulation[J]. Optics Express, 2015, 23(18): 23072-23078.

[145] ZHENG Y, FANG Z, LIU S, et al. High-Q exterior whispering-gallery modes in a double-layer crystalline microdisk resonator[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(25): 253902.

[146] WANG C, ZHANG M, YU M J, et al. Monolithic lithium niobate photonic circuits for Kerr frequency comb generation and modulation[J].

Nature Communications, 2019, 10: 978.
[147] ZHANG M, BUSCAINO B, WANG C, et al. Broadband electro-optic frequency comb generation in a lithium niobate microring resonator[J]. Nature, 2019, 568(7752): 373-377.
[148] WANG Z, FANG Z W, LIU Z X, et al. On-chip tunable microdisk laser fabricated on Er^{3+}-doped lithium niobate on insulator[J]. Optics Letters, 2021, 46(2): 380-383.
[149] LIU Y A, YAN X S, WU J W, et al. On-chip erbium-doped lithium niobate microcavity laser[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2020, 64(3): 234262.
[150] LUO Q, HAO Z Z, YANG C, et al. Microdisk lasers on an erbium-doped lithium-niobite chip[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy,2020, 64(3): 234263.
[151] YIN D F, ZHOU Y, LIU Z X, et al. Electro-optically tunable microring laser monolithically integrated on lithium niobate on insulator[J]. Optics Letters, 2021, 46(9): 2127-2130.
[152] YU N F, GENEVET P, KATS M A, et al. Light propagation with phase discontinuities: generalized laws of reflection and refraction[J]. Science, 2011, 334(6054): 333-337.
[153] REN M X, CAI W, XU J J. Tailorable dynamics in nonlinear optical metasurfaces[J]. Advanced Materials, 2020, 32(3): 1806317.
[154] 邓俊鸿,李贵新. 非线性光学超构表面[J]. 物理学报,2017,66(14):147803.
DENG J H, LI G X. Nonlinear photonic metasurfaces[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(14): 147803(in Chinese).
[155] 李　林,程　亚,祝世宁. 浅谈超构表面在量子光学中的应用[J]. 物理, 2021, 50(5): 308-316.
Li L, Cheng Y, Zhu S N. Application of super structured surface in quantum optics[J]. Physics, 2021, 50(5): 308-316(in Chinese).
[156] YANG Y M, KRAVCHENKO I I, BRIGGS D P, et al. All-dielectric metasurface analogue of electromagnetically induced transparency[J]. Nature Communications, 2014, 5: 5753.
[157] LIU H Z, GUO C, VAMPA G, et al. Enhanced high-harmonic generation from an all-dielectric metasurface[J]. Nature Physics, 2018, 14(10): 1006-1010.
[158] GAO Y S, FAN Y B, WANG Y J, et al. Nonlinearholographic all-dielectric metasurfaces[J]. Nano Letters, 2018, 18(12): 8054-8061.
[159] VABISHCHEVICH P P, LIU S, SINCLAIR M B, et al. Enhanced second-harmonic generationin broken symmetry Ⅲ-V semiconductor metasurfaces driven by fano resonance[J]. 2018: FW3G.1.
[160] LIU S, VABISHCHEVICH P P, VASKIN A, et al. An all-dielectric metasurface as a broadband optical frequency mixer[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2507.
[161] SUN S, ZHOU Z, ZHANG C, et al. All-dielectric full-color printing with TiO_2 metasurfaces[J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 4445-4452.
[162] SEMMLINGER M, ZHANG M, TSENG M L, et al. Generating third harmonic vacuum ultraviolet light with a TiO_2 metasurface[J]. Nano Letters, 2019, 19(12): 8972-8978.
[163] ZHANG D, REN M X, WU W, et al. Nanoscale beam splitters based on gradient metasurfaces[J]. Optics Letters, 2018, 43(2): 267-270.
[164] GAO B F, REN M X, WU W, et al. Lithium niobate metasurfaces[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(5): 1800312.
[165] MA J J, CHEN J X, REN M X, et al. Second-harmonic generation and its nonlinear depolarization from lithium niobate thin films[J]. Optics Letters, 2020, 45(1): 145-148.
[166] MA J J,REN M X, WU W, et al. Resonantly tunable second harmonic generation from lithium niobate metasurfaces[EB/OL]. 2020.
[167] MA J J, XIE F, CHEN W J, et al. Nonlinear lithium niobate metasurfaces for second harmonic generation[J]. Laser & Photonics Reviews, 2021, 15(5): 2000521.
[168] FEDOTOVA A, YOUNESI M, SAUTTER J, et al. Second-harmonic generation in resonant nonlinear metasurfaces based on lithium niobate[J]. Nano Letters, 2020, 20(12): 8608-8614.
[169] CARLETTI L, ZILLI A, MOIA F, et al. Steering and encoding the polarization of the second harmonic in the visible with a monolithic $LiNbO_3$ metasurface[J]. ACS Photonics, 2021, 8(3): 731-737.
[170] FANG B, LI H M, ZHU S N, et al. Second-harmonic generation and manipulation in lithium niobate slab waveguides by grating metasurfaces [J]. Photonics Research, 2020, 8(8): 1296-1300.
[171] KIM K H, RIM W S. Anapole resonances facilitated by high-index contrast between substrate and dielectric nanodisk enhance vacuum ultraviolet generation[J]. ACS Photonics, 2018, 5(12): 4769-4775.
[172] LI Y, HUANG Z J, SUI Z, et al. Optical anapole mode in nanostructured lithium niobate for enhancing second harmonic generation[J]. Nanophotonics, 2020, 9(11): 3575-3585.
[173] TIMPU F, SENDRA J, RENAUT C, et al. Lithium niobate nanocubes as linear and nonlinear ultravioletMie resonators[J]. ACS Photonics, 2019, 6(2): 545-552.
[174] GAO B F, REN M X, WU W, et al. Electro-optic lithium niobate metasurfaces[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2021, 64(4): 1-6.