

令人瞩目的光折变材料

——钛酸钡晶体

朱 镛

1988年12月6日,中国科学院物理所生长的钛酸钡(BaTiO_3)晶体通过院级鉴定(见封2照片)。不少美、日等国外有关部门已开始向物理所订货。目前,这种晶体在国际市场的价格是每克四千到五千元,即购买一块与指甲差不多大小的晶体,约需化费四千元。为什么如此昂贵的材料还这么抢手呢?其原因在于钛酸钡晶体是具有良好性能的非线性光学材料,无论从基础研究价值上还是应用前景上看,都有极为重要的意义。本文只就与这种材料的光折变性能有关的一些知识作一简介。

难得的优质晶体

提起钛酸钡,人们对它并不陌生,钛酸钡陶瓷是目前应用最广泛和研究较透彻的一种铁电材料。

铁电体是一类介电晶体。我们知道晶体都具有宏观对称性,介电晶体按照对称面(国际符号为 m ,下同)、对称中心(i)、对称轴(n)和对称反轴(\bar{n})等,可分为32种对称类型,也称为32种点群。32种点群的晶体可分为中心对称和非中心对称两大类,非中心对称的又分为极性和非极性两组。在32种点群中,11种有对称中心的晶体和属432点群的晶体是非极性的。其余20种无对称中心的晶体都具有压电性和光的倍频效应。其中的10种点群(即1, 2, 3, 4, 6, m , $mm2$, $3m$, $4mm$ 和 $6mm$)是电极性的。在没有外电场作用时,晶体内存在着电偶极子有规律的排列而产生的电极化,通常称为自发极化。

自发极化与感应极化不同,它是物质本身特殊的内部结构所固有的电极化,不是由外电场作用而产生的。由于温度变化,这类晶体可出现结构上正负电荷重心的相对位移,使晶体的自发极化产生变化,从而在晶体两端产生异号的束缚电荷,因此属这10种点群的晶体都具有热释电性,故又称它们为热释电体。热释电体中有一部份晶体其自发极化方向可随外电场方向而反转的,我们称之为铁电晶体。

其实,在绝大多数铁电晶体中,几乎都不含铁。之所以称为铁电晶体,是因为它与铁磁体在许多物理性质上具有一一对应之处。如电滞迴线对应磁滞迴线,电畴对应磁畴,顺电-铁电相变对应顺磁-铁磁相变,电矩对应磁矩等等。

1942年人们发现了 BaTiO_3 , 它是第一个不含氢

的氧化物铁电体,由于其性能优良,化学上、热学上的稳定性好,工艺简便,很快被用作介电和压电元件。1954年 Remeika 等人首次使用 KF 作助熔剂的熔盐法生长出了在室温下为四方相的钛酸钡单晶。同时,对其介电、压电、热释电和电光等性能的研究与应用,以及有关结晶学、晶格结构动力学等的研究,也取得了很大进展。但在很长一段时间内,晶体生长的工艺问题未能很好解决。

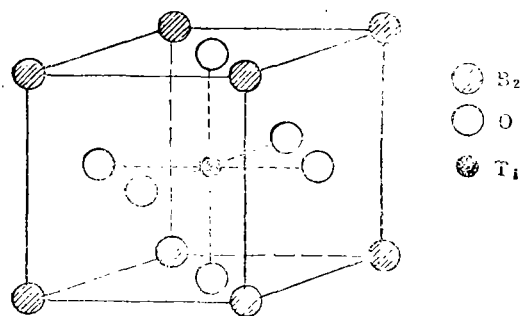


图 1

钛酸钡具有两种基本结构,其熔点为 1618°C 。在 1460°C 以上是没有铁电性的六方相,直到室温仍保持这种亚稳的六方相; 1460°C 以下为钙钛矿型的立方相。对钛酸钡来说,存在三个相变点。在 132°C 左右发生顺电相与铁电相之间的转变,这个温度称为居里温度。图1所示为居里温度以上属立方晶系的顺电相;它的晶胞包含一个钛酸钡的分子单元。在居里温度以下属四方晶系的铁电相,在 13°C 以下,晶体又转变为正交晶系的铁电相;在 -80°C 以下,转变为三方晶系的铁电相。在不同相区内,分子单元中自发极化的取向如图2所示。

如前所述,在室温下具有铁电性的钛酸钡晶体只能在低于 1460°C 条件下生长。用 KF 作助熔剂的熔盐法生长出的钛酸钡单晶,由于受 K^+ 离子污染,其光学品质差,且只能生长厚度小于1毫米的单晶,无法满足非线性光学研究的要求。美国的 Linz 等人在60年代中至70年代初,提出了用过量二氧化钛为熔剂的顶部晶熔剂法来生长钛酸钡单晶,不但解决了高温熔剂离子污染带来的问题,而且可获得品质良好、尺寸足够大的晶体。但由于这种方法工作温度较高,技术上

的难度也较大,因此目前在国际上只有为数极少的几个实验室基本上解决了晶体生长的工艺问题,能获得少量可供光折变现象研究的晶体元件。所以钛酸钡晶体在国际市场上不仅价格昂贵,而且长期供不应求,交货期长达半年,甚至两年。

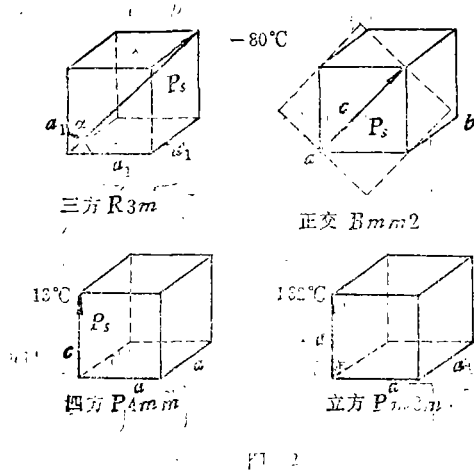


图2 钛酸钡晶体的光折变效应

根据自由能愈低愈稳定的原理,刚制备出来的钛酸钡晶体总处于多电畴状态。

电畴是指在铁电晶体内部,自发极化方向一致的区域,对于四方相的钛酸钡晶体而言,自发极化 P_s 可按 a 、 b 、 c 三轴的正、负六个方向来取向,不同极化方向的相邻电畴的交界处称为畴界,或称之为畴壁。如果晶体仅由一个畴组成,则称为单畴化晶体。显然,在四方相钛酸钡晶体中,相邻电畴的自发极化 P_s 只能相交成 90° 或 180° ,故在其中只可能存在正交的 90° 畴壁和反平行的 180° 畴壁。

钛酸钡晶体的光折变、电光、压电和热释电等物理性能是与晶体内部畴的状态密切相关的。单畴化的程度愈高,晶体表现出的性能就愈好。在垂直于晶体的 c 轴、沿 a 轴的方向上施加压力,可消除晶体中的 90° 畴。升温至晶体的居里温度附近(132°C),沿晶体的 c 轴施加直流电场可消除晶体中的 180° 畴和 90° 畴,获得单畴化的晶体。

六十年代,人们发现一些非线性光学材料在光照下折射率会发生改变,称为光折变效应。当初,人们是因为不希望在线性性和电光晶体中产生的光损伤而发现了光折变现象。由于光照引起折射率的变化限制了一些具有大的非线性系数和电光系数的晶体之实用价值,它导致光通过由这些晶体制成的调制器、信频器后,光束发散和散射。然而,这些缺点在另一方面却有其用途,即可用它作全息记录材料。近十年来,光折变材料及有关物理效应的研究是非线性光学中发展迅速而十分重要的一个领域。利用光折变材料的特殊效

应,能够以简便的装置在室温下以低功率连续激光器来完成多种光学变换过程。在实时光学信号、图象处理、弱光学讯号放大,改善激光光束质量,作为全息记录介质等新技术领域有重要的应用价值。

迄今为止,对光折变效应的基本物理过程已有了较好的理解。当晶体被均匀光照时,来自带隙中能带上的载流子(如电子、空穴)被光所激发。被激发的载流子经由扩散、漂移而迁移,在迁移过程中,它们可能再次被捕获,再次被光照所激发,直到迁移至晶体中较暗的区域。重新分布的空间电荷在材料内建立了内电场,此内电场经由电光效应使晶体内对应区域的折射率发生了变化。

在光折变材料中,钛酸钡的光折变特性在非线性光学研究中受到了广泛的重视,是因为它有一个很大的电光系数($r_{41} = r_{31} = 1640\text{pm/V}$),因此导致它有很高的自泵浦位相共轭反射率。在很低的激光输入功率下(毫瓦量级),就能观察到很强的光折变效应。同时它有较高的激光破坏阈值等特性,所以被认为是目前最好的光折变材料之一。但目前对其光折变效应起源的详细过程,仍是很不清楚的。

有用的自泵浦位相共轭效应

近年来,人们对钛酸钡晶体的自泵浦位相共轭效应非常感兴趣。当光照射在非线性介质上,输出光波的位相是输入光波位相的复共轭,这种过程称为位相共轭。也就是说,这种过程把输入光波的位相颠倒了。在非线性光学中,有四个相互作用的电磁场参与的非线性过程叫四波混频。简并的四波混频通过具有相同

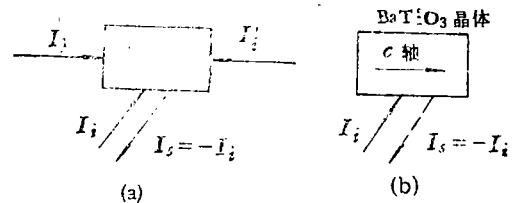


图3

频率 ω 的四个波可产生位相共轭光波。如图 3(a) 所示,其中 I_1 、 I_1^* 为泵浦波, I_i 为物波, $I_i^* = -I_i$ 是产生的共轭波。由于这种过程总是满足位相匹配条件,因此,这方法一提出后,就受到极大的重视。而钛酸钡晶体的位相共轭效应可不需要 I_1 与 I_1^* 二束泵浦波,只需入射的物波 I_i 与钛酸钡晶体的 c 轴成一定的角,就可获得 I_i 的共轭波 I_i^* ,此效应即自泵浦位相共轭效应(图 3(b))。

利用这种效应,钛酸钡晶体可作为位相共轭反射镜,它与普通反射镜不同,它们的差别在图 4 中示意地表示。图中 0 为一点光源,实线表入射光波,虚线表反

时光波。图 4(a) 中, 共轭波 I_r 沿入射波 I_i 反方向传播, 而且在空间具有相同的波阵面。这样, I_r 沿 I_i 的反方向传播, 并将会聚在点光源 O 所在的位置, 如图中虚线所示。图 4(b) 为入射光波在普通反射镜上反射的情况。此时反射波为一发散的光束。

位相共轭反射镜这一现象在光学信息, 图象的实时处理中有很重要的应用价值。如果位相共轭的输出波相对于相应的输入波反向传播, 那么可用它来补偿光波或图象在传播过程中引起的位相畸变。如图 5 中所表明的那样, 入射光波通过畸变介质后, 波前遭到畸变。与普通的反射镜不同, 位相共轭反射镜使入射光

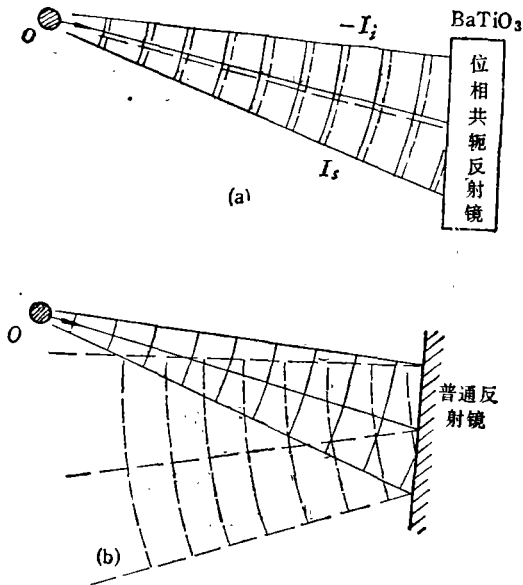


图 4

波的波前畸变在反射后被颠倒了。于是, 当此位相共轭光波反射回来再通过此畸变介质后, 原来的波前畸变就完全消除, 如图 5(b) 所示。由于位相共轭光波有消除波前畸变的效能, 因此可用它来恢复畸变的象。最早指出这一现象的费因伯格 (J. Feinberg) 教授曾生动地展示了经畸变处理过的他自己喂养的 7 只猫的照片, 图象中甚至连猫的胡须都清晰可辨。位相共轭镜也因此得了一个别名: “猫镜”。

其它应用前景

对弱光学信号的放大, 也引起了人们很大的兴趣。如前所述, 光照在钛酸钡晶体中形成了空间电荷电场, 进而引起了折射率的改变, 在晶体内形成一个折射率光栅。经分析可知, 形成的空间电荷电场与入射光波之间存在 $\pi/2$ 的位相差。由于存在这一位相差, 使得当两束相干光入射到钛酸钡晶体上时, 在这两束光之间可发生能量交换。当二束光相对于钛酸钡晶体晶轴

的取向确定时, 这两束光之间能量传递的方向也是确定的, 这就是二波耦合效应。在无泵浦光波 I_p 同时入射到晶体上时, 如果只有很弱的信号光波 I_s , 透过晶体的信号光波仍很弱。但若泵浦光也同时入射至晶体上时, 就会将泵浦光的一部份能量转移至信号光波上去。对钛酸钡而言, 在入射光为 $1W/cm^2$ 的情况下, 转移能量的时间约为 0.5 秒。利用这一效应就可以实

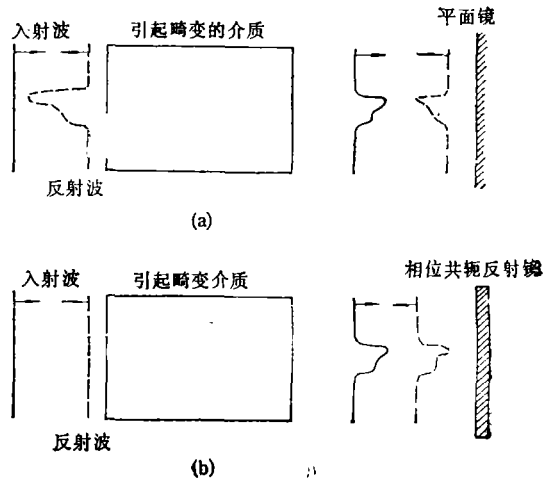


图 5

现弱光强信号放大。

有关钛酸钡晶体其它的许多有意义的和潜在的重要应用, 这里不再赘述, 有兴趣的读者可进一步参看有关资料。

综上所述, 四方相的钛酸钡晶体是一种光折变性能很好的材料。它在非线性光学及相关的技术领域中有重要的研究价值和广泛的应用前景。为了提高晶体的成品率, 消除晶体中不均匀分布的细小包裹物, 还需进一步改进晶体的生长工艺和生长条件。为了提高其光折变性能, 国内外的研究工作者正在研究掺入少量杂质元素来改善晶体。可以预期, 不久人们将获得结构完整、性能更好的晶体。

(上接第 32 页)

进一步开发。几年前作者和同事们开展了固体电解质, $\beta-Al_2O_3$, 在金属防腐中的应用研究, 首次把固体电解质引入金属防腐领域。研究结果得到国内外同行的承认。由于我国科学工作者的努力, 我国固态离子学的研究已在国际上受到很大的重视。1990年将在北京召开第三届亚洲固态离子学会议。由此可见我国这门学科的研究在国际上的地位。为了使这门新兴学科获得更大进展和为我国四化建设服务, 我们还应付出更大努力向高峰攀登。