

铁电晶体铌酸钾

沈德忠

(国家建筑材料工业局人工晶体研究所)

1949年,美国贝尔实验室的 B. T. Matthias 首次报道铌酸钾 (KNbO_3 , 以下简称 KN) 是一种铁电体^[1]。当时正值铁电物理学兴起之时,已发现罗息盐、磷酸二氢钾、钛酸钡等几种晶体具有铁电性。Matthias 根据 KN 与钛酸钡在晶体结构上的相似性,推断 KN 也应具有铁电性。为了证实这一点,他试图按 1877 年法国人 Joly 报道的方法,用 CaF_2 作助熔剂来生长 $\text{KN}^{[2]}$, 但重复多次未成功。后来他改用熔点较低的钾盐 (KF , KCl) 作助熔剂,得到了边长为 1—2 mm 的透明多畴立方晶体。用这些小晶体作介电性质测量,Matthias 观察到了铁电居里转变点,证实了他的推测。这一发现推动了 KN 晶体的生长和特性研究工作。

五十年代至六十年代,人们用多种方法生长 KN,但都未能得到边长大于 2mm 的单畴晶体。由于晶体尺寸不够大,使其特性研究仅局限于晶体结构、相变历程、自发极化、介电习性等物性方面。

1968年,Kurtz 等人用粉末法测出 KN 具有很大的非线性光学系数^[3]。这立即引起人们对获得大尺寸单畴 KN 晶体的极大兴趣。七十年代初期,T. J. Hurst, W. Huber, T. Fukuda 等人用顶部籽晶提拉法和改进的泡生法 (Kyropoulous),成功地长出了尺寸较大的晶体,获得边长大于 8mm 的立方透明单畴 KN 晶块,从而使 KN 的研究范围扩大至压电、热释电、电光、激光倍频、参量振荡、相位共轭以及全息存储等。

KN 是一种钙钛矿型氧化物晶体。熔点为 1050°C 。从熔点降温,要经历三次相变:立方 $\xrightarrow{435^\circ\text{C}}$ 四方 $\xrightarrow{225^\circ\text{C}}$ 正交 $\xrightarrow{-45^\circ\text{C}}$ 三角。在立方相

晶胞中,铌离子位于各面心的氧离子构成的八面体中心,钾离子位于晶胞八个顶角(如图 1)。整个结构中心对称,正负电荷中心相重合,这时没有铁电性。当温度降到 435°C 时,KN 晶胞沿立方单胞某一主晶棱方向伸长,氧八面体发生畸变,这时正负电荷中心不再重合,晶胞内产生电偶极性,这就是 KN 的自发极化现象。自发极化矢量沿晶胞伸长的方向即 $[001]$ 方向。当温度降到 225°C 时,四方相的 KN 晶胞又会沿该相的 (100) 面的一条对角线方向伸长。自发极化矢量沿该面对角线伸长的方向。这时 KN 转变为正交相。室温下的 KN 晶体即属于这一晶相(空间群为 $Bmm2$)。

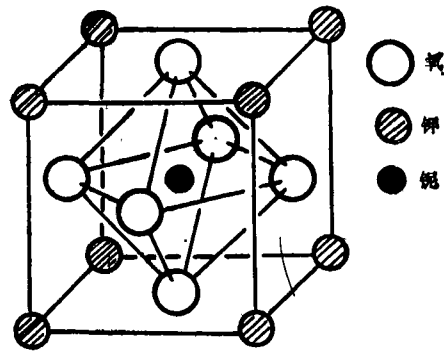


图 1 KN 的立方 ($>435^\circ\text{C}$)或伪立方 ($<435^\circ\text{C}$) 晶胞构造

许多氧化物晶体的铁电性,都是由于晶胞内氧八面体产生严重畸变,致使正负电荷中心不重合而引起的。若用 d^2/n^3 (d ——非线性光学系数, n ——折射率)表征其铁电性解的品质因素,则可通过计算,对含有 Nd-O , Ta-O , Ti-O , I-O 等铁的各种氧八面晶体的铁电性能进行比较。图 2 示出 P. Günter 的计算结果^[4] (图中同时示出其他几种不含氧八面体的

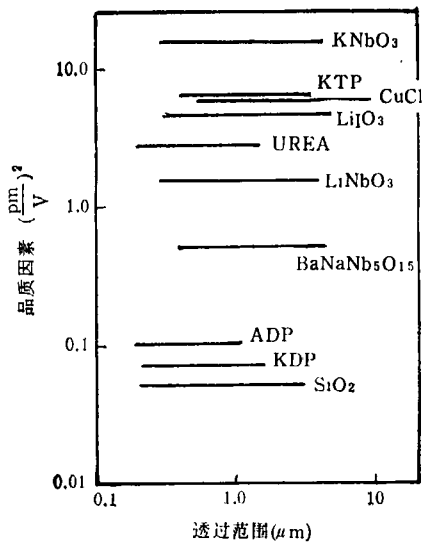


图2 一些铁电晶体的品质因素 d^2/n^3 及其透过范围

d^2/n^3 值)。从图2可见,KN名列前茅。

由于KN具有很强的铁电性,因此在非线性光学领域有很多应用。例如,在激光倍频方面,已用KN单畴晶体进行YAG: Nd 1.064 \rightarrow 0.53 μm 的内腔倍频转换,转换率达100% (温度匹配181 $^{\circ}\text{C}$)^[5]。KN至今仍是半导体GaAlAs激光器0.86 μm 的最佳倍频材料,因为它可以对此波段进行90 $^{\circ}$ 相位匹配。

用KN可作成高峰值脉冲功率(达12MW)和高平均输出功率(770 mW)的参量振荡器,调谐范围为0.88—1.35 μm 。因为不掺杂的KN晶体的光损伤阈值比铌酸锂大一个数量级,故用KN作成的参量振荡器可在高得多的功率下工作。在保持泵浦功率始终为24MW、复重频率为10pps的条件下,KN参量振荡器连续工作七个小时以上,振荡输出或光学质量均未发现降低^[6]。

KN不但具有很强的铁电性,还有很强的电光特性。其电光系数 $\Gamma_{41}^T = 380 \times 10^{-12} \text{m/V}^{[7]}$,在铁电体中仅次于钛酸钡,据此可作出半波电压只有16V的电光调制器($\lambda = 0.4579 \mu\text{m}$),用通常的晶体管或集成电路就可以驱动。

近年来,利用晶体的电光特性记录全息信息的研究工作已广泛开展。将电光晶体在具有干涉花样的光照下曝光,电子或空穴受到激励

并转移到其它位置。结果,在晶体中产生空间电荷场,该场通过电光效应调制晶体的折射率(光致折射率变化效应),能将干涉花样记录下来。用一定强度的均匀光照射晶体,即可将记录下来的花样擦除,使晶体恢复到初始状态。许多铁电体如LiTaO₃, BaTiO₃, SBN以及非铁电晶体KTN, Bi₁₂SiO₂₀, Bi₁₂GeO₂₀等都有这种特性。而KN作为体全息存贮材料,又有它突出之点。铁掺杂并还原的KN晶体,其光敏感性可随施加的外电场而显著地变化。通过调节外加电场强度,KN的记录和擦除灵敏度可比掺铁的LiNbO₃大三个数量级,达到Bi₁₂SiO₂₀和Bi₁₂GeO₂₀相同的数值(后两者的灵敏度与卤化银干板相当,为电光晶体中的最高者)。KN的光导率很大,载流子的漂移长度可以和可见光全息图的条纹间距相比,故全息条纹的形成时间很短,为毫秒数量级(一般氧化物晶体的为数秒级),铁掺杂并还原的KN晶体在强度为1W/cm²的光照下,全息图形成的速度比纯LiNbO₃快10⁴倍,而且没有LiNbO₃那样的“疲劳”现象^[8],因此可将快速变化的全息信息实现实时全息存贮。

当两束强度相等,传播方向相反的光通过掺杂的KN晶体时,光束与从晶面反射回来的反射波相干涉,产生干涉条纹。而光致折射率变化效应在晶体中产生的记录花样与干涉条纹之间存在一定的相位差,从而在这两束光之间引起能量转移(光束耦合)。适当调整系统参数,可使其中一束光的透过率比另一束光大一倍。这种由于两束强度相等、传播方向相反的光通过掺杂的KN晶体后产生的透过率不对称性,可以用来制造用于环形激光器或激光陀螺的光二极管^[9]。

当两束相交成某一角度、强度不等的光射到掺杂的KN晶体上时,同样会产生上述的光束耦合现象。适当调整系统参数,可以使强光束的能量转移到弱光束上去,从而使弱光束得到放大。若弱光束带有光信息,则这种效应就象光学三极管一样将光信号放大。现在用掺铁并还原的KN晶体,已成功地将弱光束的信号

表1 KN晶体的部分参数

名称	数值	条件
空间群	$Bmm2$	室温
晶格常数	$a = 5.697 \text{ \AA} \quad b = 3.971 \text{ \AA} \quad c = 5.722 \text{ \AA}$	室温
电光系数	$\Gamma_{42} = 380 \times 10^{-12} \text{ m/V}$	$\lambda = 633 \text{ nm} \quad T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$
压电系数	$g_{13} = 0.152 \text{ m}^2/\text{V} \quad d_{13} = 21.5 \times 10^{-11} \text{ C/N}$	
折射率	$n \sim 2.2$	
透光范围	$0.35 \sim 5 \mu\text{m}$	
居里温度	$435 \text{ }^\circ\text{C}$	
SHG参数	参见附图: KN晶体对 $1.06 \sim 0.53 \mu\text{m}$ 倍频的室温相位匹配子午面投影图	室温

放大了三十倍而无明显的畸变^[10]。

通过一种叫做退化四波混合的光路,用掺铁并还原的KN晶体使畸变的波前得到修复(相位共轲),如图3所示。两束反相传播的泵浦光 R_1 和 R_2 , 和带有信号的弱光束 S_3 在KN晶体上,相互作用,产生第四个波 S_4 , 这个波与 S_3 复合共轲。若 S_3 因某种原因产生了畸变(例如光路中透镜表面不平), S_4 可以去掉所产生的畸变,使光信息回复到原来的形状^[10]。

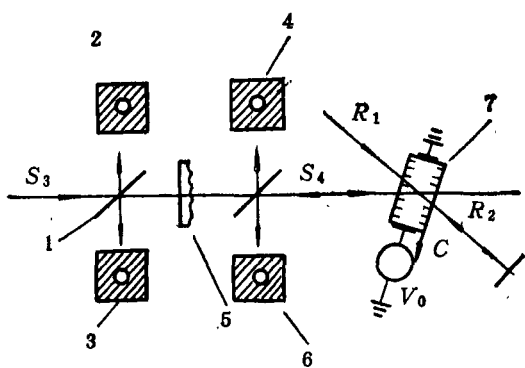


图3 使用掺杂KN晶体在退化四波混合光路中校正相畸变的实验装置

- 1.分束器; 2.输出光斑; 3.从畸变面后背面反射的光斑;
- 4.畸变光斑; 5.畸变面; 6.反射光斑; 7.掺铁KN晶体

有关KN晶体的性能请参阅表1及图4。

KN晶体虽具有上述各种优良性能和重要的应用价值,但要制造出光学品质合格的大尺寸单畴KN晶体却不容易。

生长KN晶体的最大困难在于开裂。如前所述,KN晶体从长成温度降到室温要经历两

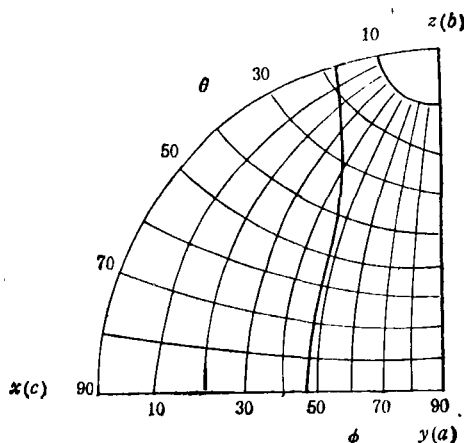


图4 KN晶体对 $1.06 \sim 0.53 \mu\text{m}$ 倍频的室温相位匹配子午面投影图

次相变。在从立方相转到四方相对,其自发极化矢量可沿晶胞 a, b, c 轴中任何一个方向,而且这种取向过程在自发相变时是个随机的,即整块晶体中的自发极化矢量只有极其微小的几率沿同一个方向取向。在大多数情况下,局部区域的自发极化矢量取向相同,整个晶体是由许多自发极化矢量取向互不相同的小区域(称为畴)构成KN晶体在经历第一个相变后,便转变为多畴晶体。当温度降到 $225 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,KN从四方相转变到正交相,自发极化矢量沿晶胞中伸长了的面对角线方向取向(共有十二种可能的取向),相变时,晶胞的哪一条面对角线伸长,也是随机的,而且这个随机过程是在上一次相变时产生的随机过程的结果上进行的。所以,当KN晶体通过第二个相变温度后,便形成了

表2 主要国家的KN晶体生长进展情况

年份	国别	作者	方法	长出的晶体尺寸 (mm ³)	相应的体积	单畴晶体尺寸 (mm ³)	相应的体积
1958	美国	Miller	TS* + Ky**	25×25×25	15625		
1963	苏联	Timofeeva	TS	25×25×9	5625	2×2×1	4
1971	美国	Hurst	TS	10×10×20	2000		
1972	日本	Fukuda	IKy***	40×40×15	24000	8×8×8	512
1974	瑞士	Flückinger and Arend	TS	60×15×15	13500	20×10×10	2000
1978	中国	人工晶体研究所	IKy	42×45×13	24570	32×9×8****	2304

* TS——顶部籽晶法。 ** Ky——泡生法。 *** IKy——改进泡生法。 **** 人工晶体研究所的 32×9×8 mm³ 的单畴晶体是 1984 年才制得的。

异常复杂的畴结构。由于不同畴之间的交界处(畴壁)离子所受的力不同,所以产生畴壁应力,这些畴壁应力往往使室温出炉的KN晶体严重开裂。

当前比较成功地长出大尺寸透明KN晶体的方法有两种:提拉法和泡生法。从缓解KN晶体开裂这一点来说,泡生法比提拉法好些。这是因为提拉法要求晶体和熔体的接触面——因临界面处有一定的温度梯度。要满足这个条件,生长炉内势必要有较大的温差,这会使KN相变时形成的畴变得更加复杂,使晶体严重开裂。而泡生法生长晶体时,是将晶体泡在熔体中生长,要求熔体内和液面以上的温度梯度尽可能地小。这就有利于KN相变时形成较为简单的畴结构,缓解晶体的开裂。

KN的所有应用,都要求晶体是单畴结构的。但是室温出炉的KN晶体都是多畴结构的,故需在一定的强度的直流电强和重力作用下将多畴极化为单畴结构。过去要求用来极化的KN晶体必须是不带裂纹的,而实际上很少有几块生成态的KN晶体没有裂纹,这就大大限制了KN晶体的利用率。近来发现,并不是所有带裂纹的晶体都不能极化为单畴。KN的开裂可分为两种情况。一种是十分严重的开裂,其裂纹呈不规则的扭曲形状。被这些裂纹分割的晶体各个部分呈深浅不同的乳白色。无论怎样改变极化条件,也不能把这种裂纹去掉。另一种类型的裂纹比较有规则,它们在晶体中相互平行排列,与晶体自然棱边成45°角,裂

纹在晶体中相互交叉成90°,整个晶体色调相同。在一定的温度和重力作用下,随着极化电场强度的增加,这些裂纹会逐渐消失,最后整块晶体变成完整的单畴晶体^[11]。

表2列出KN晶体生长的主要进展情况。从表2所列生成态KN晶体的尺寸和单畴晶块的大小来看,我国在KN晶体生长方面处于国际领先水平。但在KN晶体的应用方面,则还很落后,只在激光倍频中做了一些初步实验。KN晶体的广泛应用,取决于能否提供批量的优质单畴晶块。这首先仍然是晶体生长工作者的任务。

国家建筑材料工业局人工晶体研究所的蒋达娅同志收集了有关KN的性能资料并绘图,北京航空学院的徐淦和航天部第三研究院某研究所的覃衡宇为本文提供了有关KN应用方面的资料,特在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **75**(1949), 1771.
- [2] Joly, *Ann Sci. de l'ecole Norm.*, Sup. Paris, **6**(1877), 164.
- [3] S. K. Kurtz and J. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**(1968), 3789.
- [4] P. Günter, *Ferroelectrics*, **24**(1980), 35.
- [5] V. Uematsu and T. Fukuda, *Japan J. Appl. Phys.*, **12**(1973), 841.
- [6] K. Kato, *IEEE J. Quant. Electr.*, **QE-18-4**(1982), 451.
- [7] P. Günter, *Optics Communications*, **11-3**(1974), 285.
- [8] A. Krumins and P. Günter, *Appl. Phys.*, **19**(1979), 153.
- [9] M. Z. Zha and P. Günter, *Optics Letter*, **10-4**(1985), 184.
- [10] P. Günter, *Ferroelectrics*, **40**(1982), 43.
- [11] 沈德忠, *硅酸盐学报*, **14-3**(1986), 263.