

光折变铁电晶体研究的国际动向

许煜寰

(中山大学物理系)

摘 要

本文是在瑞士召开的第一届欧洲极性电介质应用学术会议和 1988 年国际铁电体应用学术讨论会的一篇侧记,作者对光折变晶体在材料研究、应用研究和基础研究等方面进行了评述,并结合我国国内研究情况,提出了一些看法。

1988 年 8 月 29 日至 9 月 1 日,在瑞士苏黎世的联邦技术学院举行了第一届欧洲极性电介质应用学术会议及 1988 年铁电体应用国际学术讨论会。各国到会代表 281 人,其中由我国派出的代表 7 人,另有正在国外访问或进修的我国学者 4 人。大会邀请演讲的论文有 26 篇,其余 200 余篇论文均以张贴展讲形式报告。论文的内容涉及铁电体及极性电介质应用的发展近况,以及基础研究、应用基础研究动向。应用方面论文的内容包括光折变应用、电光和非线性光学应用、热电应用、压电应用、微波介质应用、超声应用等;从材料的类型看,有晶体、陶瓷、薄膜、液晶、有机晶体、非晶材料、高分子聚合物、复合材料等。由于过去研究类钙钛矿型铁电体的研究者中不少人参加了高 T_c 超导体的研究,故本次会议也报告了 8 篇有关高 T_c 超导体的论文。

会议中引人注目的是有关光折变研究的论文激增。本来,光折变效应是属于非线性光学的一个部分,在为数众多的铁电体物质中可归入“光铁电体”这一亚类之中。但是,近几年来由于光折变晶体在光电子技术、特别是在光信号处理中有着重要的应用前景,所以已逐渐变成铁电功能材料中的一大类。光折变功能材料可用作光学上的波前畸变补偿、图象信号放大、全息存贮、参量振荡、空间调制、束操纵、光开关、象色变换、相联存贮、卷积/相关、微分/积分

等,在光学人工智能信息处理技术上是关键部件所必需用的材料,因而也是信息、航天、先进防御系统等相关领域中的重要材料。本次会议中,非线性光学方面的论文共约 50 篇,其中 60% 以上是光折变方面的研究论文,故会议把光折变研究单独分出成一部分。会议的东道主(主席)、瑞士苏黎世联邦技术学院量子电子学研究所的 P. Günter 教授在国际上以研究光折变著名。

另一个应注意的动向是压电陶瓷(或复合材料)的压电(或电致伸缩)促动器(Actuator)的研制。看来这方面的应用开发与自动化控制技术发展需求密切相关,估计今后还会有大发展。

一、光折变晶体材料

光折变晶体材料的研究包括晶体生长技术,掺杂和退火对光折变性能的影响,新晶体材料的基础性探索等方面。会议上涉及的光折变晶体主要有钛酸钡、铌酸钾、铌酸锂(以及上述三种掺铁离子的晶体)、铌酸锶钡、铌酸锶钡钾(KNSBN,掺稀土元素或过渡金属离子)、钽铌酸钾。此外,还有个别工作研究了铌酸钡钡、钛酸铋、钛酸锶、硅酸铋、碘酸钾、以及透明铁电陶瓷掺镧的锆钛酸铅。

美国加利福尼亚州的 Hughes 研究所报告

了他们改进了钛酸钡的生长工艺,用提拉法从溶剂中拉出不掺杂的和掺杂的钛酸钡大块单晶,直径为 2cm,具有规则的几何外形,可加工成 1cm 边长的立方体,有关工艺的详细情况没有透露。他们对钛酸钡晶体加热并测量其二波混频增益,发现二波混频增益可由室温保持到 125℃,而响应时间却可以改进两个数量级(例如由室温时的 1s 降至 125℃ 时的 0.01s),并且使光折变灵敏度大为增加。法国 Bourgo-gne 大学的固体物理实验室也拉制出直径达 2.5cm 的圆柱状钛酸钡单晶。他们对不同掺铁离子浓度的五种晶体通过还原气氛下退火工艺的处理,制造出离化的氧缺位浓度,进行详细的实验研究,包括全息记录、电光测量以及二波混频等。他们的结论是:光折变受到 Fe 离子和 O 缺位(包括非化学计量和铁掺入的电学补偿两个来源)两者的影响,提出了“二能级光折变”机制模型进行了计算并作出解释。

瑞士苏黎世联邦技术学院量子电子学研究所的 P. Günter 等人对铌酸钾光折变的研究被国际公认是领先的。他们采用从 52.53mol% 的 K_2O 和 47.48mol% 的 Nb_2O_5 熔体中直接提拉 $KNbO_3$ 单晶。籽晶取向用 [110] 方向,以 0.15—0.3mm/h 的拉速生长,四至五天即可生长出呈梨形(最大尺寸为 $15 \times 20 \times 40\text{mm}^3$) 的透明的单晶。这以后的处理工艺(包括还原退火、单畴化等)亦已成熟。目前他们正向瑞士一家公司进行技术转让,准备批量生产。最近,他们又发展了一种电化学方法还原晶体,用以控制掺入晶体中的铁离子价态的改变,从而使铌酸钾有十分快(ms 级)的光折变响应时间和较高的光折变灵敏度。目前,他们投入相当力量进行铌酸钾光折变应用开发研究(见本文下一部分的介绍)。

利用掺铁的铌酸锂($LiNbO_3$)的光折变效应作全息记录已有多数,各国对此研究也较为普遍。目前对 $LiNbO_3$ 光折变的研究主要是研究掺杂效果(除掺 Fe 之外,还有掺 Mg, 掺 Ce, Fe 和 Mg 双掺, Mg 和 Nb 双掺,以及改变 Li/Nb 比例等)。会议上,对 $LiNbO_3$ 掺杂效应

的研究以西德的 Oshabrück 大学的论文较多,他们研究的结果认为:全息记录的灵敏度仅取决于 Fe^{2+} 的浓度,而 Fe^{3+} 的浓度、Li/Nb 比率以及 Mg 的掺入量等均与之无关。这也已经由光生伏特的实验所证实(例如含 Mg 量为 4.7 mol% 的铌酸锂晶体,光电导可增加了四倍,但同时折射率变化的饱和值也下降了四倍)。他们还进行了各方面的基础性研究。由于铌酸锂晶体的生长工艺研究日益深入,已经有可能人为地控制生长出类超晶格材料。我国南京大学冯端教授在大会特邀报告上报告了用施加周期性交流电场生长出掺钇的 $LiNbO_3$ 和 $LiTaO_3$,具有周期性层状畴结构的晶体,这些晶体有优异的非线性光学性能。

铌酸锶钡钾钠(KNSBN)和铌酸锶钡(SBN)都属于钙钛矿结构的铁电体,由于它们的电光效应十分大,自发极化强,双折射比较大,从理论上推算它们的光折变效应有可能会比钛酸钡和铌酸钾都要强,所以逐渐引起人们的注意。KNSBN 是我国独创的人工晶体,目前只有我国中山大学、山东大学和美国的 Rockwell 公司在研究。研究 SBN 晶体的国家比较多。这次会议上报告了 KNSBN 的成分比以及掺杂(稀土或过渡金属元素)对光折变灵敏度和响应时间的影响。铌酸锶钙钠(SCNN)晶体也是属于这一类型的。已经做出的一些实验如相位共轭、二波混频等,证实了通过适当的掺杂(掺 Nd, Ce 等)可以显现出比未掺杂的晶体更加优良的光折变性能。我国山东大学报告了在 SBN 晶体中掺铜,可克服电滞回线的蜕化现象。

美国德克萨斯州 A&M 大学报告了钽铌酸钾(KTN)单晶体的生长和介电性质,他们用温度梯度输运法成功地生长出含 Nb 量 0.19 到 0.35 的 $10 \times 15 \times 15\text{mm}^3$ 的单晶,具有均匀的化学计量成分。

二、光折变的应用研究

利用铁电晶体的光折变效应可制造出各种

应用器件,本次会议在应用和器件的研究方面反映出不少进展,其中瑞士苏黎世高等理工学院的量子电子学研究所对铌酸钾光折变器件方面的研究是值得注意的。他们发表的近期工作有:(1)利用他们新发展的电化学还原方法还原的铌酸钾晶体,已制成光折变的非相干/相干光学变换器(简称 PICOC)。用各向异性自衍射技术实现了图象变换,将白光图象变为激光束,分辨本领达到每毫米 10 线对。(2)将铌酸钾的光折变放大器插在有光快门的反馈回路内,实现了由光折变晶体反馈的非线性向列型液晶的光学双稳态。(3)利用光折变铌酸钾晶体中的各向异性布喇格衍射做成光学可寻址的光纤连接线。由于各向异性布喇格衍射可以改变读出光束的偏振状态,所以只需改变写入束的波长,就可使光束在正负 1.7° 的范围内偏转,此偏转束可聚焦进入多模光纤阵列中的某一根光纤中。(4)用光折变铌酸钾晶体做自诱导相干光谱振荡器(这种激光谱振荡器可以起到图象辨认的关联处理机的作用)。方法是将铌酸钾作为放大器置于环形腔中,用氩离子激光泵浦,使自发振荡在腔内实现。(5)用二束耦合方法分别研究了用未掺杂的铌酸钾 (70°C) 和掺 Ce 为 1% 的铌酸锂(室温)作的多层光折变光栅的衍射效率的动态行为。

西德的研究者报告了用钛酸钡晶体做高增益相位共轭的环形谐振器的研究,以及用“沟道耦合”的方法做光学开关,方法是用二波混频控制增益,使环形谐振器中位于富里叶平面的钛酸钡晶体中的两个沟道交叉而发生强耦合,如果其中一个沟道的损耗变化 4% 的量,那么就可以使另一个沟道的振荡强度减少几乎 100 倍。他们还还对钛酸钡晶体在施加电场时的二波混频作了研究。实验表明,在施加 6KV/cm 的电场时,衍射效率大了七倍。

美国 MIT 报告了用铌酸锂和钽酸锂做的全息反射光栅的体声波谐振器,该器件用于多普勒雷达振荡器和其他通讯系统,原理是通过电-声效应(用在晶体上淀积的氧化锌薄膜换能器产生),使全息与体声波相互作用,当声波满

物理

足布喇格条件的频率时,便形成反射光栅。这种器件有十分高的 Q 值 ($>10^3$ 甚至更高),可在高于 1GHz 的基频时运转。

苏联列宁格勒约飞物理技术学院报告了用光折变钛酸铋 ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) 作光学振荡器和相位共轭器的研究。用被动的环形相位共轭几何配置,测得全息记录衍射效率 $\eta = 0.2$, 环形腔的反射率 $R = 0.014$; 而用由两个激光器发出的逆向传播的非共线束,用泵浦的双位相共轭镜的几何配置,则相互作用束的转换效率达到 $\eta = 0.8$ 。

英国的 King's College 报告了他们用施加交流电场的方法,在光折变晶体 BSO (硅酸铋) 中进行的耦合调制。他们的结论是:这个交流场可以提高空间电荷场而不会改变光的条纹花样与折射率光栅之间的 $\pi/2$ 相位差。

此外,苏联乌克兰科学院物理研究所报告了用 BNN (铌酸钡钠) 作的光折变研究,由四波混频自泵浦环形相位共轭镜获得相位共轭反射波的反射率达 50%。苏联拉脱维亚州立大学固体物理研究所报告了他们利用透明铁电陶瓷 PLZT (掺镧的锆钛酸铅) 在扩散相转变时做的全息记录研究。

三、光折变的基础研究

基础研究是材料和应用发展的依据和支柱。这次会议虽然是以应用为主体,但是仍有不少报告是属于基础研究的,因为目前光折变研究正处在不断深入开展的阶段,不少问题(包括机制问题)尚有待于继续探讨,一些现象还得不到合理的解释,一些新材料、新器件还有待于发展和研究。为了探明晶体中缺陷对光折变性能的影响,各国研究者用各种实验手段去进行研究并提出了一些模型进行了理论计算。

较多的研究集中在钛酸钡和铌酸锂这两种晶体,苏联、美国、联邦德国和法国在这些方面做了相当深入的工作。苏联札普罗赞州立大学报告了他们在宽广的温度范围用各种方法(包括 X 射线谱的价数漂移、显微分析、电子顺磁共

振,光吸收和发射、介电常数测量等)对不掺杂的、掺铁的和掺镧的钛酸钡、铌酸锂和钛酸锶进行了研究,目的是弄清钙钛矿型晶体的杂质浓度和结构缺陷对谱和介电性质的关系,确定了3d和4f的掺杂离子进入晶体的各种情况,研究了杂质的混合价态和氧缺位浓度是如何影响晶体中电子密度分布以及介电、光学性质的。美国加州 Hughes 研究所提出了有关钛酸钡晶体的生长和热处理工艺条件对光折变性质影响的理论模型。他们由热力学点缺陷模型计算出光折变中心的密度。这些中心可以以多种电荷状态存在,每种状态的占据数由费米能级的位置来确定,而费米能级又依次取决于温度、处理时的氧分压以及杂质浓度。由此,用电子-空穴模型推导出光折变施主和受主密度。根据这个理论模型,可预估掺杂和氧化-还原处理对钛酸钡晶体光折变行为的影响。西德和法国合作用电子自旋共振研究了未掺杂的和掺铁的钛酸钡中对光敏感的晶格缺陷,证实了在正交相中出现的光敏感的缺陷主要是 $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$ (氧缺位)。

西德 Osnabrück 大学对研究铌酸锂做了较多工作,他们研究了铌酸锂和掺镁铌酸锂的紫外受激发光,发现掺镁量和 Li/Nb 比率明显地影响发光带的半宽度和极大值的能量(位置)。测量结果支持了在温度低于 150K 时紫外激发可产生电子-空穴对这一结论,认为电子被俘获在铌位置(成为 Nb^{4+})而在锂缺位近旁的氧和空穴形成 O^- 。掺入的镁占据了锂的缺位,使得电子-声子耦合减少。紫外受激发光寿命的测量结果用施主-受主模型(Nb^{4+} 和 O^-)计算,结果与实验的温度依赖关系相符合。他们还用光吸收、X射线荧光、电子自旋共振等实验研究了掺镁和掺铁的铌酸锂晶体,在控制退火处理工艺(使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比率变化)之后的光诱导电荷输运。结论是:光诱导的空间电荷场使折射率改变,是因为杂质离子(Fe离子)以不同价态出现的结果。他们还与英国进行合作,对铌酸锂中缺陷结构的模型作了模拟计算,计算的结果表明:铌进入了锂的位置形成 Nb^{4+} 的反位缺陷,是主要的本征缺陷,它补偿了 Li_2O

的欠缺,并成为晶体(还原之后)的导电电子的来源,氧缺位并不是导电电子的来源。铌缺位则可以用类似于堆垛层错那样的结构来解释。处于导带的电子最有可能采取的态是 Nb^{4+} 小极化子态。计算还表明,外来杂质如果是正二价的过渡金属,则更容易进入锂的位置,这时由 Li^+ 进入铌的位置来补偿。他们还与苏联合作研究了掺镁的铌酸锂中电导和光吸收的温度依赖关系。发现经过还原处理的高掺镁的铌酸锂晶体中,电导率的激活能为 0.16eV,由光吸收定出荷电载流子的激活能为 0.04eV,由此得出迁移率的激活能为 0.12eV。在未掺(或低掺)镁的铌酸锂中,电导率激活能是 0.42eV。他们的结论是:在掺镁的铌酸锂晶体中,由于减弱了电子-晶格耦合,光折变效应被抑制。由此可解释发光性质、基本吸收的陡度、晶格频率和禁带宽度等。

瑞士苏黎世联邦技术学院对纯的和掺铁的(浓度在 150 到 300ppm 之间)铌酸钾的光电导数据和光折变实验(包括束耦合增益对光栅间隔的依赖关系)的研究表明:电子和空穴两者都有可能起作用,是哪一种占优势则取决于还原处理的方法。

我国中山大学和山东大学合作,报告了钨青铜型结构的光电体铌酸锶钡钾钠(KNSBN)掺入稀土元素 Nd 的结果:在吸收谱上出现了四个强的吸收峰(对应于 Nd 的电子态的跃迁);测出的光诱导空间电荷场比未掺杂的 KNSBN 提高了四倍;响应时间则下降到四分之一倍,稳态光折变灵敏度比掺铁的铌酸钾略高,接近钛酸钡的值。苏联乌克兰科学院物理研究所用“光折变的热擦除”的实验方法,研究了钨青铜型铁电体铌酸钡钠(BNN)的陷阱能级位置,他们的晶体同时具有电子和空穴的光电导性,确定了受主能级在 0.25 到 0.65eV 范围。

在大会上有两个光折变方面的特邀报告。一个是苏联乌克兰科学院物理研究所的 S. Odoulov 作的《在光生伏特介质中的矢量相互作用》。他报告了自己在理论上的研究,由光生伏特张量的 β_{131} 分量讨论了 3m 点群的空间振

荡光生伏特电流。另一个报告是西班牙马德里的 Autonoma 大学应用物理系的 F. Agullo-Lopez 做的《电光氧化物中的点缺陷: 有关光折变现象》, 这个报告主要是综述光折变氧化物晶体(主要是铌酸锂)中点缺陷对光折变的影响的一般性(几乎是众所周知的)结论, 例如认为控制对晶体的还原处理可以控制杂质离子可变价态的比例, 或引入氧缺位的色心。他提到要评价光折变晶体, 必须知道缺陷参数, 包括活性中心的性质和结构、它们在禁带中的相应能级的位置, 以及电离和陷阱的截面等, 同时还要求知道载流子运动的情况、迁移率、复合时间等。他还提到了用高能电子辐照的办法, 可以获得“本征空位缺陷”。

此外, 我国四川大学报告了碘酸钾反常光生伏特效应的研究。

基础研究方面还提出了新的实验表证方法。美国马里兰州 NSWC/White Oak 实验室报告了《利用激光探针技术在钛酸钡中确定材料参数(包括折射率调制深度、空间电荷场以及陷阱电荷密度)》。方法是: 用相干激光束在晶体内部形成干涉而写入由光折变效应引起的折射率光栅, 在平行光栅平面(垂直写入束的入射面)加上激光探针束, 并使之被衍射成高次模式 ($|m| > 1$, 对称地以 $\pm\theta_{Dm}$ 角分布在 $m = 0$ 模的两侧), 然后旋转晶体以改变光栅间距, 测量对应的高阶模强度, 并与理论上的相位光栅垂直入射的衍射模强度的解比较, 联合电光效应和电荷输运方程的解, 便可得出各项光折变的材料参数。中国科学院上海硅酸盐研究所在报告中提出用 OH^- 的红外吸收谱可以作为铌酸锂晶体的缺陷结构的探针。

根据光折变研究的国际发展动向, 结合我国在这方面研究的现状, 作者提出如下几点看

(上接第 300 页)

总之, 与常规椭圆偏测量方法相比, 本文方法可以消除已知参数的误差对测量结果的影响, 因而有效地提高了测量精度。

[1] D. Chandler-Horowitz, *Proc. Soc. Photo-Optical Instr.*

法:

(1) 光折变研究无疑是一个十分重要的研究领域, 它对光学通信技术、全息技术、光学智能信息处理技术等方面的未来发展具有举足轻重的意义。可以预料, 目前国际上对光折变领域的研究在几年内将会逐步转化成高技术产业(例如瑞士的铌酸钾晶体已向公司转让技术)。目前光折变的研究在我国已有一些单位开展。在人工晶体光折变材料研制方面, 我国还具有一定的优势, 品种齐全, 质量较高(例如铌酸钾、钛酸钡等晶体质量已达到国际同类晶体的水平), 还首创过一些新晶体(例如 KNSBN 等)。如果在应用基础研究和器件研制方面再加以组织, 有可能在较短时间内形成元器件产业, 打进国际市场。

(2) 国际上光折变应用居于领先地位的国家, 都有长期深入的基础研究作为支柱。即使是进入了应用阶段, 他们对基础研究仍然是锲而不舍的。这说明, 如果脱离了基础研究, 应用技术就很难进一步发展提高。例如, 探明晶体的缺陷对光折变性能影响的机制, 有可能从掺杂或工艺处理上进一步改进材料, 甚至发展更优的新的光折变材料。因此, 我国应该对基础研究给与足够的重视和实际的支持。

(3) 如何保持我国在光折变晶体(以及其他非线性光学晶体)的研制方面的已有优势, 这是大家所关心的问题。目前, 我国虽然相当重视人工晶体的研究, 但是与先进国家相比, 研究经费仍然是十分不足的。目前国际上在光折变方面的研究正在迅速发展, 从研究的深度、广度和应用技术基础等各方面衡量, 我国投入研究的人力物力是不足以长期维持已有的优势地位的。这一情况应该引起有关部门重视。

Engin., 342(1982), 109.

[2] P. S. Hauge and F. H. Dill, *IBM J. Res. Dev.*, No. 17(1973), 472.

[3] E. Taft and L. Cordes, *J. Electrochem. Soc.*, 121-1(1979), 131.

[4] D. E. Aspues, *Phys. Rev. Lett.*, 43-14(1979), 1047.