

文章编号: 0253-2239(2002)06-0654-04

铁电体 KDP 软模时间分辨的冲击受激拉曼散射

姜耀亮 郑 权 檀慧明

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130022)

疋田朋幸

(日本东北大学工学部应用物理系, 日本 仙台 980-8579)

摘要: 利用飞秒脉冲激光在时域内对铁电体 KDP(KH_2PO_4)进行冲击受激拉曼散射(ISRS)实验研究,在激光光束夹角 $\theta = 0.38$ 情况下,发现了 KDP 软模与光耦合所形成的电磁耦合波子弱衰减低频振荡的冲击受激拉曼散射响应信号,其周期随着温度接近相变温度 T_c 而逐渐增大,其特性可用铁电体软模在 T_c 温度附近频率的变化规律 $\omega^2 = \alpha_0 (T - T_c)$ 来描述,这里系数 $\alpha_0 \approx 16 \times 10^{20} \text{ s}^2 \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: 铁电体; KDP; 软模; 冲击受激拉曼散射(ISRS); 电磁耦合波子

中图分类号: O437.3

文献标识码: A

1 引 言

作为凝聚态物理学研究的重要功能材料,铁电体在激光倍频、光信号三维存储、快速光电开关等领域中已得到广泛研究与应用。晶体 KDP(磷酸二氢钾, KH_2PO_4)作为铁电体的典型物质,人们对于它的相变机理已进行了长期的理论分析和实验研究。氢分子在氢键上由无序到有序的排列成为 KDP 铁电体的代表特征,氘化的 KDP 使其相变温度 T_c 从 123 K 上升到 213 K 的同位素效应也说明氢键对 KDP 的铁电性起着重要的作用。另一方面, KDP 晶体由顺电相进入铁电相,其自发极化方向却垂直氢键所在的 c 面,而这正是 K^+ 、 P^{5+} 和 O^{2-} 粒子的位移方向,其大小恰为它们在 c 轴方向偏移所产生的极化量。可见 KDP 是一个具有无序-有序型和位移型双重特性的铁电体。

对于 KDP 的相变特性,Slater^[1]和 Takagi^[2]建立的质子有序-无序模型奠定了在铁电体中质子运动的理论基础。Blinc^[3]进一步利用隧穿运动概念对 KDP 在相变温度 T_c 时表现出巨大的同位素效应给予了理论描述,认为这是由于氢原子与氘原子质量的差别而导致隧穿频率不同的结果。另一方面, Kaminow 和 Daman^[4]在拉曼散射中发现了光谱频域宽达 150 cm^{-1} 的中心峰,认为这是一个过度衰减

振荡模。之后,Peercy^[5]在静压拉曼散射中发现其光谱形状随着压力的增大,这个宽的中心峰逐渐显露出一个肩膀,表现出位移型铁电体的相变特征,从而引发了对 KDP 相变机理的讨论。

近年来,随着超短脉冲激光的出现,在时域内测量粒子运动已成为可能,为研究冲击受激拉曼散射(ISRS)^[6]提供了强有力的工具,因为在外力冲击下粒子振动的弛豫模与振荡模在时域内具有鲜明的响应特性^[7]。我们在前期的工作中利用飞秒脉冲激光对 KDP 以及 LiTaO_3 晶体进行了冲击受激拉曼散射实验研究,得到了时域内冲击受激拉曼散射弛豫模和振荡模的响应特性^[8]。在本次实验中,在前期实验基础上,我们利用飞秒脉冲激光进一步压缩激发脉宽以及缩小激光光束夹角,得到了 KDP 软模的低频振动响应,它是通过这种低频振动软模与光波耦合所产生的电磁激元形式表现出来的。发现这是一个周期随温度降低而逐渐增大并且弛豫性逐渐增强的弱衰减振荡软模,明显地表现出位移型铁电体的相变特征,可以看出这是 K^+ 、 P^{5+} 和 O^{2-} 离子在 c 轴方向产生相对位移极化的结果,它的极化振动软模冲击受激拉曼散射频率响应符合 Cochran 对铁电体的位移极化振动频率公式^[9]。结合前期的实验研究从而在时域内证明了铁电体 KDP 从顺电相到铁电相转变中既具有显著的质子在氢键上由无序到有序的排列所表现出的弛豫性,又具有 K^+ 、 P^{5+} 和 O^{2-} 重离子相对位移极化而产生的弱衰减低频振荡性。

E-mail: onitra @public.cc.jl.cn

收稿日期: 2001-05-23; 收到修改稿日期: 2001-07-09

2 实 验

实验中所用 KDP 晶体样品为 c 面切割, 通光面为 $4\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 厚度为 3 mm 。将晶体置于具有玻璃窗口的密封循环型氦气压缩真空制冷容器内, Au-Fe-Cr-Ni 合金热偶作为样品温度监控器, 温控精度为 $\pm 0.05\text{ K}$ 。飞秒光源是由美国 Clark MXR 公司生产的钛宝石再生放大系统 (CPA-1000), 由氩离子激光抽运钛宝石激光振荡器, 产生波长为 800 nm 、脉宽约 50 fs 的种子脉冲, 经光展宽器将脉冲展宽后进入由调 Q Nd:YAG 倍频激光抽运的钛宝石再生放大器进行放大, 最后通过光栅压缩机得到脉宽约 110 fs 、重复频率为 1000 Hz 、能量为 $350\text{ }\mu\text{J}$ 的超短脉冲激光。

冲击受激拉曼散射原理简图如图 1 所示, 频率和波矢分别为 (ω_1, k_1) 和 (ω_2, k_2) 的两列相位同步超短脉冲汇聚在样品内, 激发出频率和波矢为 $(\omega_i, \pm q)$ 的相干声子^[10]。这里

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_e} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1)$$

其中, θ 为两激发脉冲光束的夹角, ω_i 为 α 模的频率, λ_e 为激发脉冲波长。图 1 中 probe 为探测光束, 其相对于激发脉冲作相位延迟扫描。波长为 λ_p 的探测光束的入射方向遵循布拉格衍射公式:

$$\sin\Theta = \frac{n\lambda_p}{\lambda_e} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2)$$

这里 Θ 为入射探测光束相对两激发脉冲光束夹角 θ 的角分线夹角, n 为布拉格衍射级数。

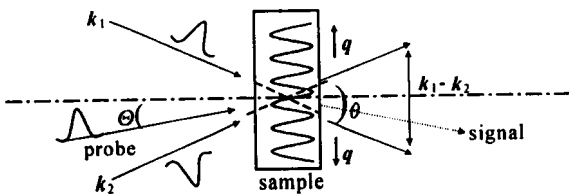


Fig. 1 Schematic illustration of impulsive stimulated scattering principle

实验中飞秒脉冲激光系统发出的激光通过两片光学分束镜分成三束光, 其中 10% 能量的光通过光学调制器作为探测光, 为垂直偏振方向; 另外两束分为相位同步的等能量光作为激发光, 分别为垂直和水平方向偏振。三束平行光经一焦距为 300 mm 的透镜汇聚到真空制冷容器内的被测样品中, 探测光由步进电机驱动进行光学延时扫描。

被测样品铁电体 KDP 的 a 、 b 晶轴分别平行于激发光的偏振方向, 所产生的冲击受激拉曼散射信

号光由光二极管接收并经锁相放大器后由计算机进行处理。

3 结果及讨论

实验测得样品 KDP 的相变温度 T_c 为 119.9 K 。图 2 为在 $\theta = 0.38^\circ$ 、温度从 120.0 K 到 273.8 K 时 KDP 在时间扫描状态下的冲击受激拉曼散射响应信号, 在时间 $t = 0$ 处的脉冲信号为晶体对激发脉冲的瞬间电子响应。由于电子响应时间一般在 10^{-16} s 以下, 远小于本实验的激发脉冲宽度 $110 \times 10^{-15}\text{ s}$, 因此它基本反映的是激发脉冲形状。

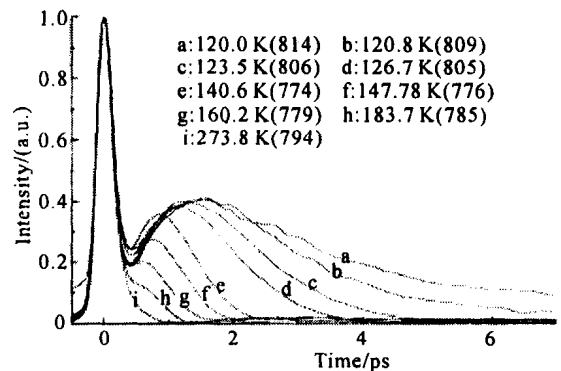


Fig. 2 ISRS intensity response of KDP in time scanning at the temperature from 120 K to 273.8 K

从图 2 中我们看到:

1) 在 KDP 的相变温度 T_c 附近, 冲击受激拉曼散射信号最强; 当温度逐渐升高, 冲击受激拉曼散射信号强度迅速减弱 (见图 3)。说明该晶体的极化强度衰减与温度相关, 这与 KDP 强烈的铁电体特性是一致的。

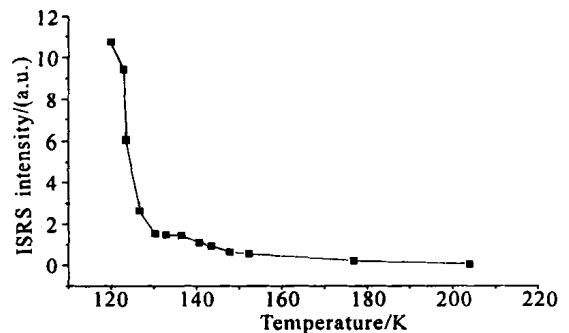


Fig. 3 ISRS intensity response vs. temperature in KDP

2) 冲击受激拉曼散射具有明显的周期振荡性: 在 T_c 附近冲击受激拉曼散射信号的脉冲较宽, 随着温度的升高其宽度变窄, 次峰逐渐显露且主次峰间距变小。

图 4 为冲击受激拉曼散射响应信号的振动频率

随温度的变化特征。对于铁电体来说,振动着的离子受到短程和长程库仑力的作用,对光学横模来说,两种力具有相反的符号。当温度 T 接近相变温度 T_c 时,它们的数值接近相等,使振动频率趋近于零即所谓软模,可以用振模频率公式

$$\omega^2 = \alpha_0 (T - T_c)$$

来描述^[9]。

通过曲线拟合,我们得到了实验样品 KDP 的相关常量 $\alpha_0 \approx 16 \times 10^{20} \text{ s}^2 \text{ K}^{-1}$ 。这里频率 $\omega = 2\pi/P$, P 为冲击受激拉曼散射响应信号的周期。

需要说明的是所测得的 ω 实际上是晶体振动软模与光波相互作用所形成的耦合模的振动频率。对于这种光波电磁场与晶体格波相互作用、相互耦合所形成的电磁耦合场,黄昆方程组在理论上给予了定性描述^[11]。

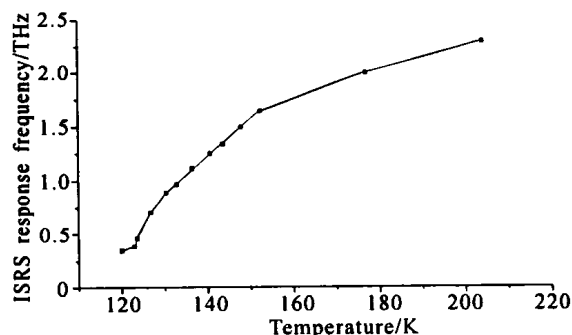


Fig. 4 ISRS frequency response vs. temperature in KDP

3) 随着温度接近 T_c , 冲击受激拉曼散射弛豫模响应逐渐变强, 从而淹没了位移极化所产生的次级振荡。这可以认为是质子的弛豫运动软模与重离子的晶格振动软模耦合的结果。

结论 利用飞秒脉冲激光对铁电体 KDP 进行了时域内的冲击受激拉曼散射实验研究, 获得了 KDP 振动软模与光耦合而形成电磁激元的冲击受激拉曼散射响应。当两激发光束夹角 $\theta = 0.38^\circ$, 晶体温度从 120 K 到 203.9 K 变化时, 相应的冲击受激拉曼散射信号响应频率由 0.34 THz 变化到 2.29 THz, 明显表现出位移型铁电体低频软模振荡特性, 其特性遵循位移型铁电体软模频率在 T_c 温度附近的变化规律 $\omega^2 = \alpha_0 (T - T_c)$, 从实验中得到 $\alpha_0 \approx 16 \times 10^{20} \text{ s}^2 \text{ K}^{-1}$ 。由此可判断这是 K^+ 、 P^{5+} 和 O^{2-} 离子在 c 轴方向产生相对位移极化的结果。

根据前期实验结果可以看到, 随着两激发光束夹角变小, 铁电体 KDP 振动软模由明显的质子从无序到有序的分布所表现出的弛豫型极化转化为 K^+ 、 P^{5+} 和 O^{2-} 重离子相对位移所产生的弱衰减振荡型极化。据此, 继 Kaminow 和 Daman 在拉曼散射、Perry 在静压拉曼散射中发现 KDP 的过度衰减振荡软模以来, 我们利用超短脉冲激光在时域内进行冲击受激拉曼散射实验, 发现了铁电体 KDP 具有明显周期振荡的冲击受激拉曼散射响应, 从而进一步证明了 KDP 具有位移型铁电体特性。

参 考 文 献

- [1] Slater J C. Theory of the transition in KH_2PO_4 . *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**(16):16~33
- [2] Takagi Y. Ferroelectricity and antiferroelectricity of a crystal containing rotatable polar molecular. *Phys. Rev.*, 1952, **85**(2):315~324
- [3] Blinc R. On the isotopic effects in the ferroelectric behavior of crystals with short hydrogen. *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, **13**(3/4):204~211
- [4] Kaminow I P, Damen T C. Temperature dependence of the ferroelectric mode in KH_2PO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**(20):1105~1108
- [5] Perry P S. Measurement of the "soft" mode and coupled modes in the paraelectric and ferroelectric phases of KH_2PO_4 at high pressure. *Phys. Rev. (B)*, 1975, **12**(7):2725~2740
- [6] Yan Yongxin, Nelson K A. Impulsive stimulated light scattering. General theory. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(11):6240~6256
- [7] Yan Yongxin, Nelson K A. Impulsive stimulated light scattering. Comparison to frequency-domain light-scattering spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(11):6257~6265
- [8] Jiang Yaoliang, Kikita Tomoyuki. Impulsive stimulated Raman scattering of femtosecond pulse laser in ferroelectrics. *Acta Optica Sinica*(光学学报), 2001, **21**(8):913~917(in Chinese)
- [9] Cochran W. Neutron scattering and dielectric properties of perovskite-type crystals. *Phys. Status. Solidi*, 1968, **30**(12):K157~160
- [10] Ruhman S, Williams L R, Nelson K A. Nonrelaxational interstitial motion in CS_2 liquid observed by femtosecond time-resolved impulsive stimulated scattering. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**(9):2237~2240
- [11] Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1951, **208**(1094):325~365

Time Resolved Impulsive Stimulated Raman Scattering on KDP Soft Mode

Jiang Yaoliang Zheng Quan Tan Huiming

(Changchun insitute of Optics , Fine Mechanics and Physics , The Chinese Academy
of Sciences , Changchun 130022)

Hikita T

(Department of Applied Physics , Faculty of Engineering , Tohoku University , Sendai , Japan 980-8579)

(Received 23 May 2001 ; revised 9 July 2001)

Abstract: Femtosecond time resolved impulsive stimulated Raman scattering (ISRS) experiments on KDP soft modes are studied. The ISRS weakly attenuating and low frequency response of polariton on KDP soft modes coupling with light is observed at the crossing angle $\theta = 0.38^\circ$. The period increases gradually with temperature approaching to the transition temperature T_c . The property can be described with Cochran's formula $\omega^2 = \alpha_0 (T - T_c)$ near T_c for ferroelectric soft mode, where $\alpha_0 \approx 16 \times 10^{20} \text{ s}^2 \text{ K}^{-1}$.

Key words: ferroelectrics; KDP; soft modes; impulsive stimulated Raman scattering; polariton