

太赫兹波段 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷吸收特性的光学调制

吉紫娟¹, 李丹^{1**}, 包佳祺^{2*}

¹湖北第二师范学院物理与机电工程学院, 湖北 武汉 430205;

²文华学院信息科学与技术学部, 湖北 武汉 430074

摘要 采用固相反应法制备了高品质 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 微波介质陶瓷, 并采用太赫兹时域光谱对该陶瓷在太赫兹波段内的吸收特性进行研究。结果显示, 在 18 °C (291 K) 下该陶瓷的吸收系数可由外部光泵进行调制, 在 0.55 THz 时调制度可达到 34.46%。通过拟合 0.45 THz 和 0.55 THz 处 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的介电常数与光功率之间的关系, 可以得到这两个频率处的非简谐系数 α 分别为 1.273×10^{-8} 和 1.823×10^{-8} 。此外, 吸收系数随外部光泵强度调制的微观机理是由激发的自由载流子引起 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的内部空间电荷场所致。

关键词 遥感; 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃; 陶瓷; 吸收系数; 外部光泵

中图分类号 TN04

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.072801

Optical Tuning of Absorption Characteristics of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ Ceramics in the Terahertz Range

Ji Zijuan¹, Li Dan^{1**}, Bao Jiaqi^{2*}

¹ School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Hubei University of Education, Wuhan, Hubei 430205, China;

² School of Information Science and Engineering, Wenhua College, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract In this study, high quality 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ microwave dielectric ceramics are prepared using solid state reaction method. Their absorption characteristics in the terahertz range are investigated using terahertz time-domain spectroscopy. It is observed that the absorption coefficient could be modulated using the external optical pump at the 18 °C (291 K), and the tunability could reach up to 34.46% at 0.55 THz. By fitting the dielectric constant and light power of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics at 0.45 THz and 0.55 THz, the anharmonic parameter α are observed to be 1.273×10^{-8} and 1.823×10^{-8} , respectively. In addition, the micro-mechanism of absorption coefficient modulation with the intensity of external light pump is attributed to the internal space charge field in the 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics caused by the excited free carriers.

Key words remote sensing; 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃; ceramics; absorption coefficient; external optical-pump

OCIS codes 160.2750; 300.1030; 300.6495

1 引言

通式为 ABO₃ 的钙钛矿陶瓷具有优异的物理和化学性能, 已被广泛应用于诸多领域^[1-3]。在无线通信中, 介电陶瓷因其中等介电常数(ϵ_r)而广泛

应用于移动通信和军事领域^[4-6]。在这些介电陶瓷中, 对钛酸钡锶(BaSrTiO₃)施加直流电场时, 其介电常数会出现显著的变化^[7]。通过调节锶(Sr)的含量, 可以制造出具有特定介电常数值 BaSrTiO₃ 固溶体^[8]。但由于其固有的高损耗和高

收稿日期: 2019-10-28; 修回日期: 2019-11-26; 录用日期: 2019-12-13

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目(B2019302)

* E-mail: baojiaqi@163.com; ** E-mail: lidanhanadusi@163.com

介电常数, BaSrTiO₃ 在可调谐微波通信中的应用受到限制。

通过组合两种或多种钙钛矿结构化合物, 很容易获得实用的微波介电陶瓷^[9]。目前, 这种复合材料具有较高的可调谐性、较低的介电常数、良好的温度稳定性以及合理的损耗水平^[10-13]。NdAlO₃ 陶瓷具有较低的介电常数 ϵ_r 、负谐振频率温度系数 τ_f , 以及较高的品质因子 $Q \times f$ ^[14]; 而 BaSrTiO₃ 具有较高的 ϵ_r 、正的 τ_f 以及较低的 $Q \times f$ 。因此, 通过调节 BaSrTiO₃ 和 NdAlO₃ 在固溶体中的物质的量比例, 可以形成具有较高可调谐性及较低介电损耗的 BaSrTiO₃-NdAlO₃ 固溶体。

本文采用标准固相反应方法制备 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷^[15-16], 主要研究其在太赫兹 (THz) 波段外部光泵作用下的吸收特性及可调制性。结果显示, 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 具有优异的介电性能, 可以作为良好的太赫兹材料。

2 实验仿真

本实验选用 Al₂O₃ (纯度为 99.999%)、Nd₂O₃ (纯度为 98%)、TiO₂ (纯度为 99.5%)、SrTiO₃ (纯度为 99.981%) 以及 BaTiO₃ (纯度为 99.976%) 为原材料, 采用标准固相反应方法制备 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷。通过使用玛瑙研磨介质将 BaTiO₃ 与 SrTiO₃ 置于去离子水中, 并在球磨机中混合球磨 6 h, 获得 BaSrTiO₃ 粉末。将研磨后的粉末风干, 并在 1000 °C 下在空气中焙烧 2 h。用同样的方法, 使用 Al₂O₃、TiO₂ 和 Nd₂O₃ 粉末制备出 NdAlO₃ 陶瓷, 其焙烧温度为 1200 °C。将 BaSrTiO₃ 与 NdAlO₃ 粉末混合, 并再次通过玛瑙研磨介质球磨 6 h。风干后, 在约 150 MPa 压强下单轴加压,

在 1600 °C 下烧结 3 h, 其加热和冷却速率均为 200 °C/h, 之后将所得的复合材料切割并抛光成尺寸为 10 mm × 10 mm × 0.4 mm 的平板。

采用单色 Cu K_α X 射线衍射仪 (X'Pert PRO of PANalytical B.V., Almelo, The Netherlands) 对 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷样品的晶体颗粒结构进行测量分析, 得到的样品 X 射线衍射谱线如图 1 所示。结果表明, 所制备的陶瓷样品结晶良好, 呈钙钛矿结构。

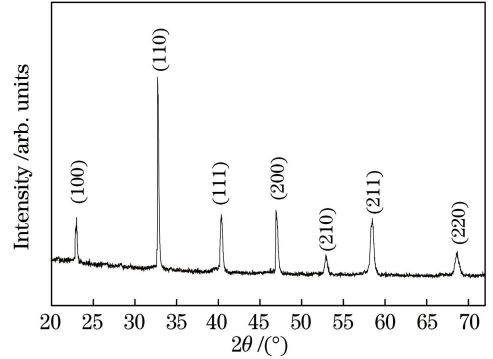


图 1 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的 X 射线衍射图
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics

采用太赫兹时域光谱系统^[17] (THz-TDS, Zomega Terahertz Co., USA) 研究 18 °C (291 K) 时 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的透射光谱, 其装置如图 2 所示。系统频率分辨率为 4.5 GHz, 透镜焦距为 3 mm。外部光泵使用全固态绿色连续激光器, 以 45° 的角度倾斜入射到样品表面。激光中心波长为 532 nm, 光斑直径为 5 mm。在干燥的空气中进行实验, 测量温度保持在 18 °C。在实验过程中, 每增加光功率之前, 都要将 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷样品暴露在 450 nm 光波下均匀照明 5 min, 以恢复其初始状态。

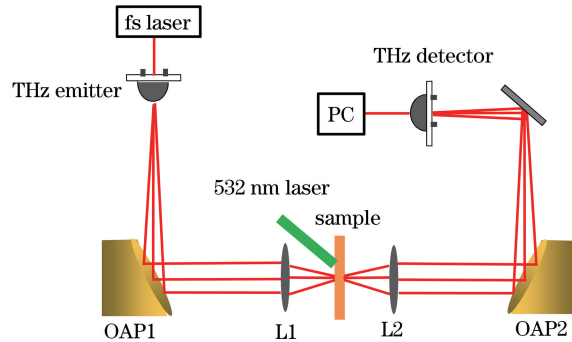


图 2 太赫兹时域光谱装置图, 532 nm 激光以与极轴成 45° 的角度倾斜入射到样品的表面上

Fig. 2 Installation diagram of THz-TDS. A 532 nm laser is obliquely incident upon the surface of the sample at an angle of 45° with the polar axis

3 结果与分析

0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的太赫兹时域波形如图3所示。由图3(a)可知,参照物(空气)和样

品之间出现了明显的时延,约为5.47 ps。从图3(b)也观察到了光泵作用下的时延,当外部光泵强度从0 mW增加到300 mW时,其传输波形偏移几乎达到0.11 ps。

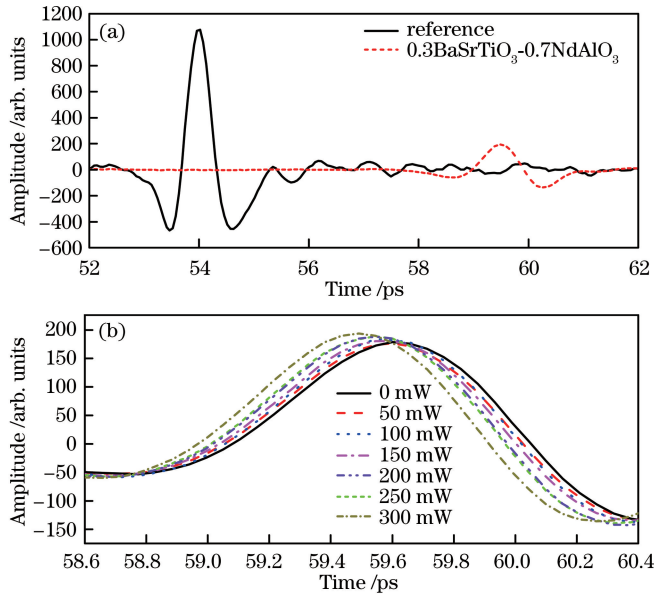


图3 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的太赫兹时域波形。(a)时域参考和传输波形;(b) 18 °C时不同外部光泵浦场下的时移
Fig. 3 Terahertz time domain waveform of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics. (a) Time-domain reference and transmission waveforms;(b) time shift under different external optical pump fields at 18 °C

通过傅里叶变换,0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的透射光谱的计算公式^[18]可表示为

$$T(\omega) = [E_s(\omega, P)/E_r(\omega)]^2, \quad (1)$$

式中: P 为外部光强; $E_s(\omega, P)$ 和 $E_r(\omega)$ 分别为0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷和空气的频率波形,结果如图4所示。

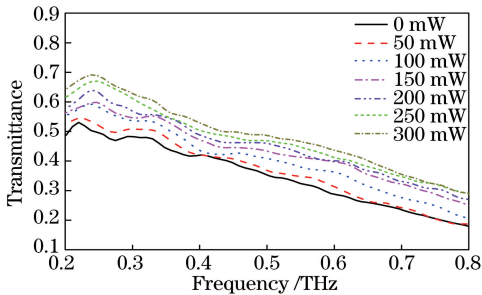


图4 18 °C时不同外部光泵浦强度下0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的透射光谱

Fig. 4 Transmission spectra of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics under different external optical pump intensities at 18 °C

根据0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的透射光谱 $T(\omega)$,可以得到在0.2~0.8 THz频率范围内,不同外部光泵浦强度下0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷复介电常数 $\tilde{\epsilon}(\omega)$ 的实部 $\epsilon'(\omega)$ 和虚部 $\epsilon''(\omega)$ 的变

化情况如图5(a)、(b)所示。随着外部光泵浦强度的增大, $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 均逐渐减少。

在0.2~0.8 THz频率范围内,0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷在0.45 THz和0.55 THz处的介电常数如图6所示,根据文献[7],零光场的介电常数 ϵ'_0 和外加光场为 I 时介电常数 $\epsilon'(I)$ 的关系为

$$\frac{\epsilon'(I)}{\epsilon'_0} = \frac{1}{(1 + \alpha \epsilon_0'^3 I)^{1/3}}, \quad (2)$$

式中: α 为非简谐系数。根据(2)式得到的拟合结果如图6实线所示。由拟合结果可知,0.45 THz和0.55 THz处的非简谐系数分别为 $\alpha_{0.45} = 1.273 \times 10^{-8}$ 和 $\alpha_{0.55} = 1.823 \times 10^{-8}$ 。

0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷的吸收系数可根据 $\alpha(\omega) = 2\kappa(\omega)\omega/c$ ^[18-20]得到,其中 $\kappa(\omega)$ 为样品折射率的虚部。吸收系数如图7(a)所示,随着外部光泵浦功率的增加, $\alpha(\omega)$ 呈非线性增加。此外,由图7(b)可知,吸收系数是可调制的,调制范围为21.82~14.30 cm⁻¹,在0.55 THz处调制深度接近34.46%。

为了探究光泵对0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃陶瓷吸收性能的影响,还需研究不同光泵功率下损耗因子的变化趋势。根据LC模型^[21-22],损耗机制的关系可表示为

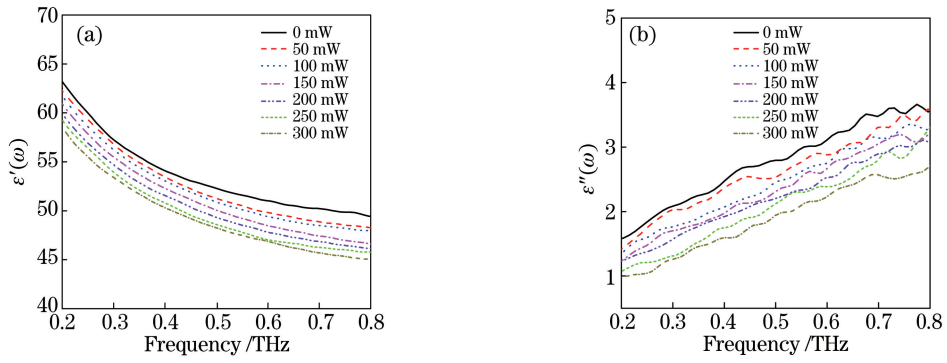


图 5 18 °C 时不同外部光泵浦强度下 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 的复介电常数对频率的依赖性。(a) 实部; (b) 虚部
Fig. 5 Frequency dependence of complex permittivity of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ under different external optical pump intensities at 18 °C. (a) Real part; (b) imaginary part

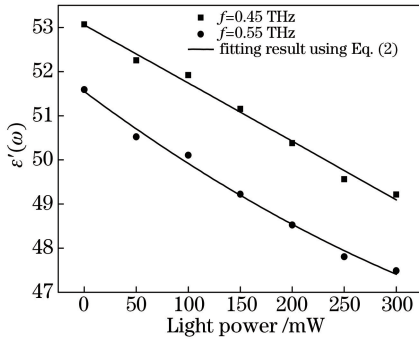


图 6 0.45 THz 和 0.55 THz 处 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的介电常数与光功率之间的关系
Fig. 6 Light power as a function of the dielectric constant of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics at 0.45 THz and 0.55 THz

$$\tan \delta = \tan \delta_{CO} + \tan \delta_{IN}, \quad (3)$$

式中: δ 为总损耗; δ_{CO} 为传导损耗; δ_{IN} 为内在损耗。随着外部光场强度的增加, 固有损耗减小, 但传导损耗增大^[23]。在 0.45 THz 和 0.55 THz 处测得的 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的介电损耗如图 8 所示, 可以看到, 介电损耗随着光泵功率的增加而增大, 这表明传导损耗在总介电损耗中起主要作用。

图 9 所示为 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷在不同的外部光场时折射率的变化 $|\Delta n|$ 。0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的 $|\Delta n|$ 与外部光功率呈现较为明显的线性关系。该结果与文献^[24]提出的经验表达式所得结果完全吻合, 可以定义为

$$|\Delta n| = \frac{1}{2} (n_o^3 \gamma_{13} - n_e^3 \gamma_{33}) E_3 \propto I, \quad (4)$$

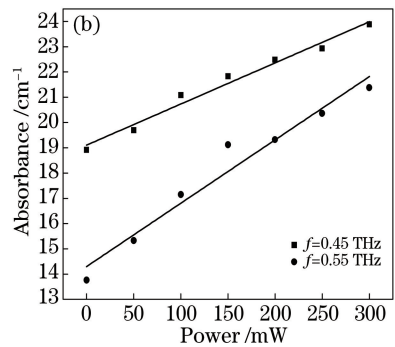
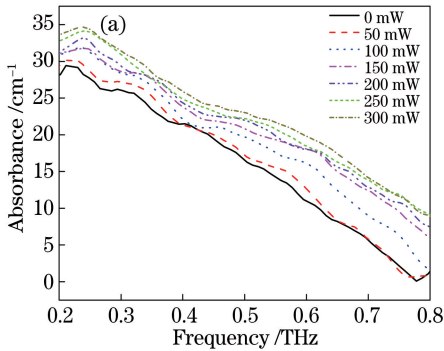


图 7 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 的吸收系数随频率和光功率的变化关系。(a) 频率; (b) 光功率
Fig. 7 Absorption coefficients changed with frequency and optical power in 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃. (a) Frequency; (b) optical power

式中: n_o 为 o 光的折射率; n_e 为 e 光折射率; γ_{ij} 为线性光电系数; E_3 和 I 分别为沿极轴的内部空间电荷场和外部光场的强度。由 (4) 式可知, $|\Delta n|$ 随外部光泵形成的内置电场强度的增加而增大。

图 9 所示的微观机制可解释为 Ti³⁺ 离子中的电子从价带跃迁至导带, 成为自由电子, 在漂移和扩散

的共同作用下, 向暗区迁移, 被 Ti⁴⁺ 离子的陷阱能级捕获^[25-29]。由于线性光电效应的影响, 电子的空间位移会产生内建电场, 从而改变折射率。此外, 被激发电子的迁移将增加电导率, 导致传导损耗增大。以上结果使得传导损耗在 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的整个损耗中占主导地位。

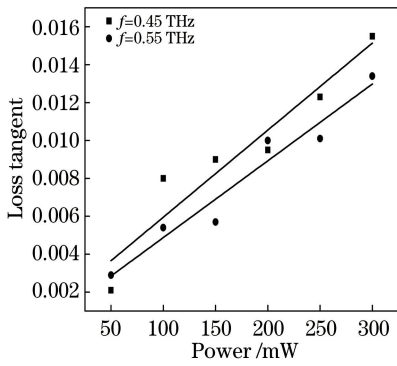


图 8 18 °C 时 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷在 0.45 THz 和 0.55 THz 时的损耗角正切随功率的变化关系

Fig. 8 Tunability of the loss tangent of 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics at 0.45 THz and 0.55 THz as a function of the power at 18 °C

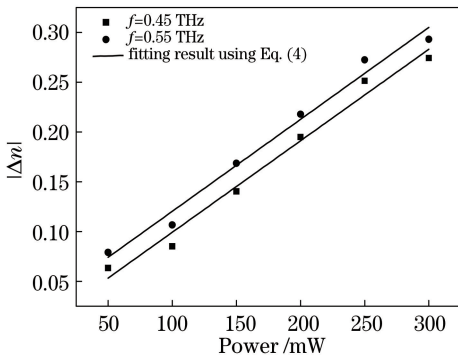


图 9 0.45 THz 和 0.55 THz 时 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的折射率随光功率的变化

Fig. 9 Variations of refractive index dependent on the optical power at 0.45 THz and 0.55 THz for 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ ceramics

4 结 论

在 18 °C 的温度下,通过实验和理论研究了外部光场对太赫兹波段内 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷吸收系数的影响,得出以下结论:1)当外部光泵强度从 0 mW 增加到 300 mW 时,0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的吸收系数得到明显的调制;2)在 0.55 THz 处,吸收系数的调制度可达到 34.46%;3)在 0.45 THz 和 0.55 THz 频率处 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷的非简谐系数分别为 $\alpha_{0.45} = 1.273 \times 10^{-8}$ 和 $\alpha_{0.55} = 1.823 \times 10^{-8}$ 。

本文通过对 0.3BaSrTiO₃-0.7NdAlO₃ 陶瓷在太赫兹波段的吸收特性进行研究,了解太赫兹调制技术的基本原理和内涵,在未来太赫兹波通信领域中具有重要的参考价值和良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Pflalvi L, Hebling J, Alm si G, et al. Refractive index changes in Mg-doped LiNbO₃ caused by photorefraction and thermal effects [J]. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 2003, 5(5): S280-S283.
- [2] Furukawa Y, Kitamura K, Alexandrovski A, et al. Green-induced infrared absorption in MgO doped LiNbO₃ [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(14): 1970-1972.
- [3] Wang W J, Kong Y F, Liu H D, et al. Light-induced domain reversal in doped lithium niobate crystals [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(4): 043105.
- [4] Sweeney K L, Halliburton L E, Bryan D A, et al. Threshold effect in Mg-doped lithium niobate [J]. Applied Physics Letters, 1984, 45(7): 805-807.
- [5] Sweeney K L, Halliburton L E, Bryan D A, et al. Point defects in Mg-doped lithium niobate [J]. Journal of Applied Physics, 1985, 57(4): 1036-1044.
- [6] Diamond H. Variation of permittivity with electric field in perovskite-like ferroelectrics [J]. Journal of Applied Physics, 1961, 32(5): 909-915.
- [7] Johnson K M. Variation of dielectric constant with voltage in ferroelectrics and its application to parametric devices [J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(9): 2826-2831.
- [8] Chen X J, Li B, Xu J J, et al. Photorefractive properties of near-stoichiometric LiNbO₃ grown from congruent melts containing K₂O [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(3): 1516-1520.
- [9] Galambos L, Orlov S S, Hesselink L, et al. Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 229(1/2/3/4): 228-232.
- [10] Rao J B L, Patel D P. Voltage controlled ferroelectric lens phased arrays [J]. IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium, 1999, 47(3): 458-468.
- [11] Sengupta L, Sengupta S. Novel ferroelectric materials for phased array antennas [J]. IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 1997, 44(4): 792-797.
- [12] Chang W, Sengupta L. MgO-mixed Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ bulk ceramics and thin films for tunable microwave applications [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(7): 3941-3946.

- [13] Cole M W, Nothwang W D, Hubbard C, et al. Low dielectric loss and enhanced tunability of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ based thin films via material compositional design and optimized film processing methods[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(11): 9218-9225.
- [14] Cho S Y, Kim I T, Hong K S. Microwave dielectric properties and applications of rare-earth aluminates [J]. *Journal of Materials Research*, 1999, 14(1): 114-119.
- [15] Sengupta L C, Sengupta S. Breakthrough advances in low loss, tunable dielectric materials [J]. *Materials Research Innovations*, 1999, 2(5): 278-282.
- [16] Dai X S, Zhao Z Y, He X Y, et al. Terahertz dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0516005.
代秀松, 赵振宇, 何晓勇, 等. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷在太赫兹频段的介电特性研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0516005.
- [17] Zhang C L, Mu K J. Terahertz spectroscopy and imaging [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(2): 023001.
张存林, 牧凯军. 太赫兹波谱与成像 [J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(2): 023001.
- [18] Kim M H, Woo C S, Nahm S, et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{NdAlO}_{3-x}\text{CaTiO}_3$ ceramics [J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(3): 605-615.
- [19] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2(3): 739-746.
- [20] Yasuda H. Measurement of terahertz refractive index of metals [C] // 2008 Asia-Pacific Microwave Conference, December 16-20, 2008. Macau, China. New York: IEEE, 2008: 10684493.
- [21] Yasuda H, Hosako I. Measurement of terahertz refractive index for plasmon waveguides [C] // 2007 IEEE/MTT-S International Microwave Symposium, June 3-8, 2007. Honolulu, HI, USA. New York: IEEE, 2007: 1125-1128.
- [22] Kipkoech E R, Azough F, Freer R, et al. Extended X-ray absorption fine structure analysis of $(\text{Ca}, \text{Nd})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ perovskite ceramics used in cellular base stations [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(9): 2305-2309.
- [23] Song G X, Bian J J, Dong Y F, et al. The effect of preparing process on the synthesizing and microwave dielectric properties of $0.7\text{CaTiO}_3-0.3\text{NdAlO}_3$ ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2008, 30(1): 118-120.
宋国祥, 卞建江, 董云飞, 等. 制备工艺对 $0.7\text{CaTiO}_3-0.3\text{NdAlO}_3$ 材料的影响 [J]. *压电与声光*, 2008, 30(1): 118-120.
- [24] 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.
- [25] Adams T B, Sinclair D C, West A R. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(10): 3129-3135.
- [26] Rao C N R, Sarma D D. Study of electron states of solids by techniques of electron spectroscopy [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1982, 45(1): 14-39.
- [27] Wu L, Jiang L K, Xu Y B, et al. Optical tuning of dielectric properties of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3-\text{La}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics in the terahertz range [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(19): 191111.
- [28] Buse K, Adibi A, Psaltis D. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals [J]. *Nature*, 1998, 393(6686): 665-668.
- [29] Skoromets V, Kadlec C, Drahoukoupil J, et al. Systematic study of terahertz response of SrTiO_3 based heterostructures: influence of strain, temperature, and electric field [J]. *Physical Review B*, 2014, 89(21): 214116.