

文章编号 : 0253-2239(2001)08-0913-05

飞秒脉冲激光在铁电体中的冲击受激拉曼散射

姜耀亮¹⁾ 疋田朋幸²⁾

(1), 中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春 130022)
(2), 日本东北大学应用物理学部, 日本 仙台 980-8579)

摘要 : 将冲击受激拉曼散射应用于某些铁电体中, 在时间域内分析物质晶格振动。 $\tau\omega_\alpha < 2\pi$ 是应用冲击受激拉曼散射的必要条件。使用钛宝石激光再生放大系统作为激发源, 在 LiTaO_3 晶体内获得了声子-电磁激元振荡模。将同种方法用于 KDP, 在其铁电体相位转换点以上 50 K 的温度范围内, 仅发现了波矢 $q = 6848 \text{ cm}^{-1}$, 弛豫时间常数 $\tau_0 = 1.33 \times 10^{-13} \text{ s}$ 的弛豫振动软模, 显示出 KDP 铁电体相位转换的弛豫特性。

关键词 : 铁电体 ; 相变 ; 软模 ; 冲击受激拉曼散射 ; 电磁激元 ; 弛豫

中图分类号 : O437.3 文献标识码 : A

1 引 言

铁电晶体在某些温度范围内具有自发极化, 而且极化强度可以随外电场反向而反向, 当温度超过某一值时, 自发极化消失, 铁电体变成顺电体。从晶格动力学即软模理论角度来看, 铁电晶体从顺电相过渡到铁电相是由于晶格振动的横光学波中的某一模式随着温度的降低而频率逐渐软化并趋于零, 即振动着的离子受到短程力和长程库仑力的作用, 对光学横模来说, 这两种力具有相反的符号, 在温度适当时他们的数值接近相等, 使振动频率趋于零。

随着高强度飞秒脉冲激光的出现, 人们可以在时间域内研究铁电体及其他物质结构相变, 尤其是软模和临界现象等问题。这就是近几年发展起来的冲击受激拉曼散射 (ISRS)^[1]。由同一激光分离出来的两支超短脉冲在介质中相交, 产生波矢为 $q = k_1 - k_2$ 的激发驻波, k_1 、 k_2 为两激发波矢。如果该驻波的频率处于介质分子的某一振动模的吸收带内, 则可激发出该振动模的相干声子, 从而调制介质折射率, 产生瞬态介质折射率光栅。这种介质折射率光栅, 将对以布拉格衍射角入射的探测光产生衍射, 通过探测衍射信号随激发与探测信号之间相对延时的变化, 就可以研究该振动模的振动特性以及光与物质的相互作用等。利用飞秒脉冲激发物质, 一是利用它的瞬时高峰值功率电场激活原子或离子, 导致分子瞬时极化; 二是它的超短脉宽, 能在分

子某些弛豫时间或振荡周期内完成激发, 从而可在时间域内有效地识别该模的振动特性。因此, 激光脉宽必须小于所要激发模的振动周期 ($\tau_1 < 2\pi/\omega_\alpha$), 这是应用冲击受激拉曼散射技术的必要条件, τ_1 为激发脉宽, ω_α 为 α 模的振动频率。另外, 为了能够激发出极性晶格振动模, 样品必须是非对称中心晶体。

这种时间域内通过冲击受激散射进行分析的方法, 可用于固体、液体、有机和无机分子材料。根据脉宽的大小而激发出的相干声子有所不同, 皮秒脉冲往往只能激发出声学声子, 产生弹性波。而飞秒脉冲则可以激发出光学声子, 从而可分析分子内、分子间及分子转动等分子振动情况。与普通拉曼散射相比, 由于冲击受激拉曼散射所记录的信号是在时间域内, 因此它能直接地显示晶体极化的特征, 并且可区分激发脉冲与低频响应模。铁电体的极化一般是离子位移极化或原子(质子)重新分布而导致分子极化, 它的振动周期在 $10^{-12} \text{ s} \sim 10^{-15} \text{ s}$ 范围内, 是飞秒激光脉冲进行冲击受激拉曼散射的最佳材料。

对于这类在时间域内分析分子振动的冲击受激散射实验, 首先是由 Nelson 等人利用皮秒脉冲激光在固体和液体中产生相干声波^[2,3], 进行冲击受激布里渊散射 (ISBS) 实验。随着飞秒脉冲激光的出现, 在有机和无机材料中产生光学声子, 在分子液体中激发分子间固有振动及分子内振动响应^[4-7], 进行冲击受激拉曼散射实验, 同时在理论上给予了较为全面的描述^[1]。

本文将通过对铁电体 LiTaO_3 及 KDP 样品进行

冲击受激拉曼散射实验,描述其实验原理及结构,并且展示了位移型铁电体 LiTaO_3 以及无序-有序型铁电体 KDP 在时间域内的响应特性,尤其是 KDP 的软模特性。

2 实 验

实验装置分为激发光源部分,冲击受激散射及信号采集处理部分。在本次实验中,激发光及探测光由美国 Clark 公司生产的飞秒脉冲激光器产生。由氩离子激光器产生的连续光抽运钛宝石振荡器,产生波长为 800 nm、脉宽约 50 fs 的种子脉冲,经光栅展宽器将脉冲展宽,然后进入由调 Q Nd:YAG 倍频激光抽运的钛宝石再生放大器进行放大,最后通过光栅压缩器得到脉宽约为 120 fs、重复频率为 1000 Hz、能量为 350 μJ 的超短脉冲激光。冲击受激散射原理简图如图 1 所示。

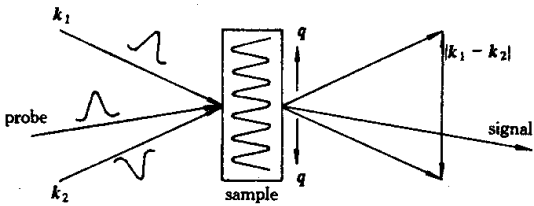


Fig. 1 Schematic illustration of impulsive stimulated scattering principle

由同一激光分离出中心频率和波矢分别为 (ω_1, k_1) 和 (ω_2, k_2) 的两个超短脉冲在样品内在时间和空间上重合,激发出频率和波矢为 $(\omega_a, \pm q_0)$ 的相干声子。通过改变两激发脉冲光束的夹角 θ ,可

实现产生相应波矢 q 的相干声子。这里

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

式中 λ_e 为激发脉冲波长。第三支为探测光,其相对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下述公式:

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

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。

本实验结构如图 2 所示。来自激光器的超短脉冲被两分束镜分别分出一束作为探测光以及两束等能量的激发光。为了能激发出活性拉曼振动模,在其中之一激发光路中加入一半波片,以满足对不同晶体偏振激发的需要。由一光学调制器调制探测光,通过计算机控制步进电机带动可前后移动的反向器,使探测脉冲对激发脉冲在时间上产生相对延迟,从而对所产生的相干声子进行时间扫描。用一焦距为 300 mm 的会聚透镜将三束光会聚在样品内,衍射光由一光电二极管接收并通过一锁相放大器作信号处理,即可得到该模在时间域内的响应特性。

在本实验中,我们所选用的样品为来自日本 Iwaki 晶体公司生长的单晶铁电体晶体 LiTaO_3 , a -平面切割 1 mm \times 4 mm \times 5 mm, a -双面光学抛光, c -轴为垂直方向。另一样品为铁电体 KDP,晶体尺寸为 4 mm \times 5 mm \times 3 mm, z -平面切割且双面光学抛光。其他两边分别平行晶体的 a 、 b 轴。由于要探测 KDP 低温下的极化光学软模且防止表面潮解,因此将晶体置于真空制冷容器中。

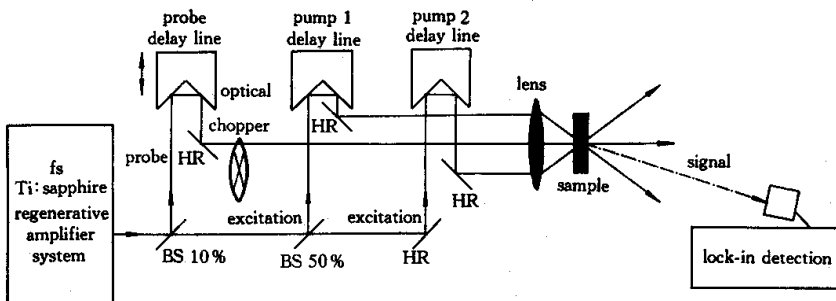


Fig. 2 Schematic diagram of impulsive stimulated scattering experiment

3 结果及讨论

铁电体 LiTaO_3 晶体材料容易生长且化学稳定,在室温下不潮解且具有相当大的电光系数和非线性光学系数,是非常好的压电材料。因此它在高

频和高温转换器、红外接收器、激光调制器、光学振荡器及光学存储和集成光学等方面有广泛的应用。

铁电体晶体 LiTaO_3 室温下的对称点群为 $3m$,呈铁电特性,居里温度为 620 $^{\circ}\text{C}$ 。在居里点以上为顺电相,对称点群为 $3m$,它的铁电体-顺电体转换为第二级相变,自发极化方向为 $[001]$ 。

图 3 为晶体 LiTaO_3 在室温下的冲击受激拉曼散射伴随着强烈电子响应的低频 A_1 模电磁激元的响应。

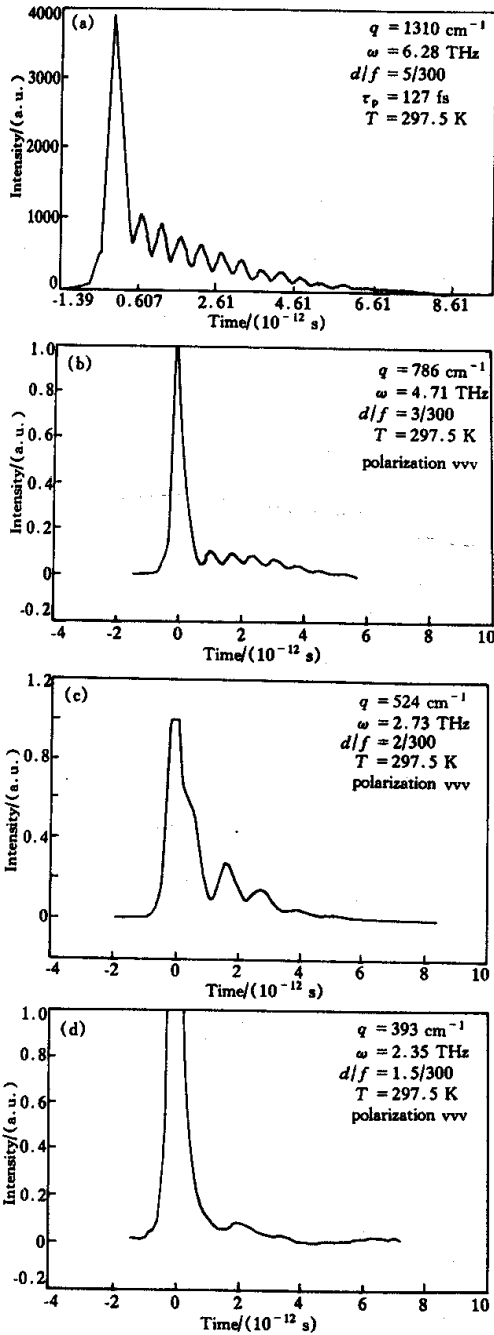


Fig. 3 The signal of ISRS for low frequency mode A_1 polariton response with a strong electronic response in crystal LiTaO_3 at room temperature. τ_p denotes pulse width 当波矢值分别为 $q_1 = 1310\text{cm}^{-1}$ 、 $q_2 = 786\text{cm}^{-1}$ 、 $q_3 = 524\text{cm}^{-1}$ 、 $q_4 = 393\text{cm}^{-1}$ 时,可得到相应的具有

衰减的电磁激元振荡响应频率: $\omega_1 = 6.28\text{ THz}$, $\omega_2 = 4.71\text{ THz}$, $\omega_3 = 2.73\text{ THz}$, $\omega_4 = 2.35\text{ THz}$ 。可见随着波矢值 q 的减小,其响应频率也随之降低,同时明显地表现出这是一个既具有衰减振荡性,又具有弛豫性的极化振动模,如图 4 所示。对于这种低频电磁激元响应,Kurz 等人认为格波 A_1 模是晶胞中 Li 离子在两势能井间的隧道效应^[8,9],Nelson 等则在一较宽的激发波矢范围内研究它的响应特性^[10]。

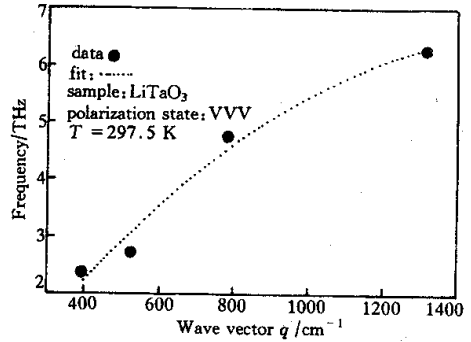


Fig. 4 Polariton response property for exciting frequency

对于这种光波与格波相互耦合所产生的电磁激元,黄昆早在 50 年代初就利用波动方程在理论上给出了精辟的描述^[11],对我们利用超短脉冲激光在时间域内分析极性晶格振动模有着深刻的指导意义。

我们的另一种样品是具有氢键的 KDP 晶体,即磷酸二氢钾 KH_2PO_4 。其相变温度 T_c 为 119.9 K ,这是利用可见偏振光照明样品,通过观察 c 面铁电畴出现时的温度而定。当温度在 T_c 以上时,该晶体具有非中心对称正方点群 $\bar{4}2m$ 结构,表现为顺电相。当温度低于 T_c 时,KDP 进入铁电相,结构点群为 $mm2$ 。KDP 从顺电相到铁电相的过渡一是表现为 H^+ 几乎在 (001) 面上从无序到有序的排列^[12],另一方面为 K^+ 、 P^{5+} 离子沿 c 轴方向位移恰好与它的自发极化强度相符合^[13]。因此弄清它的相变机理是长期以来人们研究的主要问题^[14,15]。

图 5 为晶体 KDP 在变化的温度下冲击受激拉曼散射的信号响应。两激发光束的夹角为 5° ,偏振条件为 VHV,即激发光束一束为垂直偏振,另一束为水平偏振。探测信号为垂直偏振。同样冲击受激拉曼散射信号伴随着强烈的电子响应。在 $\Delta T = T - T_c = 50\text{ K}$ 范围内,随着温度的降低,冲击受激拉曼散射信号逐渐增强,在接近 T_c 时信号强度达到最大,明显地表现出 KDP 的软模现象。它半对数坐标下的线性信号见图 6,表现出弛豫软模特征。

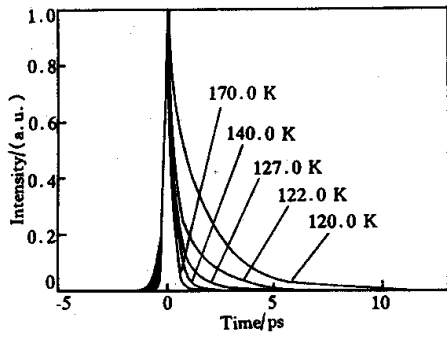


Fig. 5 ISRS signal of KDP at various temperatures. $\Delta T = T - T_c = 50 \text{ K}$, $\theta = 5.0^\circ$

因此可用时间的指数函数描述它的冲击受激拉曼散射强度特性^[16]：

$$I \propto [\exp(-t/\tau)]^2, \quad (3)$$

这里 τ 为 KDP 铁电体模的弛豫时间且为温度的函数,由分子场理论给出：

$$\tau = \tau_0 T_c / (T - T_c). \quad (4)$$

由衰减常数 $\Gamma (\Gamma = 2/\tau)$ 与 $T - T_c$ 的斜率(见图7),即可得单偶极弛豫时间常数值 τ_0 为 $1.33 \times 10^{-13} \text{ s}$ 。该值与布里渊散射所获得的结果 $6 \times 10^{-13} \text{ s}$ ^[17] 符合得很好。

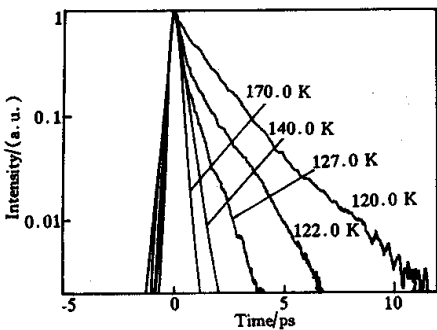


Fig. 6 ISRS signal of KDP in semilog coordinate. $\theta = 5.0^\circ$

然而,在另一方面,我们用一过度阻尼振荡模型也能很好地描述它的响应,其响应函数 $G(t)$ 为

$$G(t) \propto \exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t), \quad (5)$$

其冲击受激拉曼散射强度

$$I \propto G^2(t), \quad (6)$$

这里 λ_1 和 λ_2 由该振动模的固有频率 ω_0 和阻尼常数 γ 给出： $\lambda_{1,2} = \gamma \pm (\gamma^2 - \omega_0^2)^{1/2}$ 。选用由 Kaminow 和 Damen 给出的值 $\omega_0 = 25 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\gamma = 95 \text{ cm}^{-1}$ ^[18], 当 $t = 1.1 \times 10^{-13} \text{ s}$ 时 $G(t)$ 具有最大值,它与我们所使用的激发脉冲宽度(120 fs)相当,在这种情况下 $G(t)$ 在数量上表现为一类似的弛豫

模,使我们难以区分该响应模的属性。为了解决这一时间限制,我们将进行以下两方面工作,一是进一步压缩激光脉宽,二是改进激发条件以期激发出更小波矢下的低频振动软模。

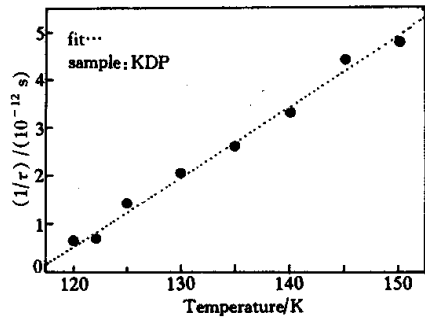


Fig. 7 Relation time τ vs. temperature for KDP in exciting pulses crossing angle $\theta = 5.0^\circ$

结论 以飞秒激光器作为光源,对冲击受激拉曼散射原理及应用技术进行了系统的描述,同时以样品 LiTaO_3 和 KDP 晶体为例,展示了位移和无序-有序这两种不同类型铁电体在时间域内振荡和弛豫的冲击受激拉曼散射响应特性。 LiTaO_3 在室温下的冲击受激拉曼散射表现为既具有阻尼振荡又具有弛豫特性,而且随着激发波矢的减小,响应频率逐渐降低。对于 KDP 在 T_c 到 $T_c + 50 \text{ K}$ 温度范围内激发出波矢为 6848 cm^{-1} 的铁电体软模,得到 $\tau_0 = 1.33 \times 10^{-13} \text{ s}$,并且随着温度接近 T_c ,振动响应模逐渐变软,强度逐渐变大,表现出有序-无序铁电体弛豫特性。

参 考 文 献

[1] Yan Y X, Nelson K A. Impulsive stimulated light scattering I: General Theory. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(11):6240~6256
 [2] Nelson K A, Miller R J D, Lutz D R *et al.*. Optical generation of tunable ultrasonics waves. *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**(2):1144~1149
 [3] Robinson M M, Yan Y X, Gamble E B *et al.*. Picosecond impulsive stimulated brillouin scattering optical excitation of coherent transverse acoustic waves and application to time-domain investigations of structural phase transition. *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **112**(6):491~496
 [4] Yan Y X, Cheng L T, Nelson K A. Femtosecond time-resolved impulsive stimulated Raman scattering. In: Clark R H J, Hester R E, eds., *Advances in Nonlinear Optics*, Chichester: Wiley, 1987. 299~314
 [5] Silvestri S D, Fujimoto J G, Ippen E P *et al.*. Femtosecond time-resolved measurements of optic photon

- dephasing by impulsive stimulated Raman scattering in α -perylene crystal from 20 to 300 K. *Chem. Phys. Lett.*, 1985, **116**(2,3):146~152
- [6] Williams L R, Gamble E B, Nelson K A *et al.*. Femtosecond time-resolved measurements of electronic excited-state relaxation in pyrene excimer-forming crystals. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **139**(3,4):244~249
- [7] Williams L R, Nelson K A. Excimer formation in pyrene molecular crystal Femtosecond dynamics of an oriented bimolecular reaction. *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**(12):7346~7347
- [8] Bakker H J, Hunsche S, Kurz H. Observation of THz phonon-polarization Beats in LiTaO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**(19):2823~2826
- [9] Bakker H J, Hunsche S, Kurz H. Time-resolved study of phonon polarization in LiTaO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **48**(18):13524~13527
- [10] Wiederrecht G P, Dougherty T P, Dhar L *et al.*. Explanation of anomalous polariton dynamics in LiTaO₃. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(2):916~931
- [11] Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals. *Proc. Roy. Soc. (A)*, 1951, **208**(1094):352~365
- [12] Arx A, Bantle W. Der inverse Pieoeffekt des seignette-elektrischen kristalls KH₂PO₄. *Helv. Phys. Acta.*, 1944, **17**(4):298~318
- [13] Bacon G E, Pease R S. A neutron diffraction study of potassium dihydrogen phosphate by Fourier synthesis. *Proc. R. Soc. London (A)*, 1953, **220**(1142):397~421
- [14] Mitsui T, Nakamura E. Ferroelectrics and Related Substances, (b). In: Hellwege K H, Hellwege A M eds., *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, III/16b, Berlin: Springer, 1982. 69~72
- [15] Mitsui T, Nakamura E. Ferroelectrics and Related Substances, (b). In: Hellwege K H, Hellwege A M, eds., *Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, III/28b, Berlin: Springer, 1990. 66~70
- [16] Ruhman S, Williams L R, Joly A G *et al.*. Nonrelaxation inertial motion in CS₂ liquid observed by femtosecond time-resolved impulsive stimulated scattering. *J. Phys Chem.*, 1987, **91**(9):2237~2240
- [17] Kasahara M, Tatsuzaki I. Concentration dependence of relaxation time of polarization fluctuation in mixed crystals KDP_{1-x} DKDP_x. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1981, **50**(2):551~554
- [18] Kaminow I P, Damen T C. Temperature dependence of the ferroelectric mode in KH₂PO₄. *Phys. Rev. Lett.*, 1968, **20**(20):1105~1108

Impulsive Stimulated Raman Scattering of Femtosecond Pulse Laser in Ferroelectrics

Jiang Yaoliang¹⁾ Hikita Tomoyuki²⁾

(1), Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022
(2), Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

(Received 20 March 2000; revised 19 June 2000)

Abstract: Impulsive stimulated Raman scattering (ISRS) was applied to some ferroelectric crystals to analyze the vibration of the crystal lattice in time domain. For significant phonon excitation to occur, the excitation pulse duration $\tau < 2\pi/\omega_a$. Using Ti:Sapphire regenerative amplifier system as a light source, phono-polariton oscillatory modes in LiTaO₃ could be observed. The method was applied to KH₂PO₄. Only relaxing was observed within 50 K from the ferroelectric phase transition point. The relaxation time constant τ_0 is 1.33×10^{-13} s in the wave vector $q = 6848 \text{ cm}^{-1}$. It shows a relaxational character of the ferroelectric phase transition KH₂PO₄.

Key words: ferroelectric; phase transition; soft mode; impulsive stimulated Raman scattering; polariton; relaxation