

激发态极化效应的修正模型

肖定全

(四川大学物理系)

1984年9月3日收到

提 要

本文考虑到极性晶体中不同的热释电过程以及辐射跃迁中平均发射频率 ν_2 与电子跃迁频率 ν_1 的差异(斯托克斯位移),提出了激发态极化效应的修正模型。根据该模型及不同作者利用不同激发光源在不同实验条件下对厚度不同的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体样品所得的实验结果,计算了该晶体中 Cr^{3+} 离子激发态的偶极矩改变 $\Delta\mu$ 。在实验误差范围内,由不同的实验数据算得的 $\Delta\mu$ 完全一致: $\Delta\mu$ 约为3 Debye;在整个实验温度区间(50—300K)内, $\Delta\mu$ 几乎与温度无关。

一、引 言

在适当的激发光的作用下,极性晶体中的吸收中心(杂质离子或缺陷)的偶极矩要发生变化,从而使晶体发生瞬时宏观极化的改变。这一现象叫作极性晶体的激发态极化效应。光激发下极性晶体总的极化改变就是热释电效应与激发态极化效应两部分贡献之和。实验上,已对不同的极性晶体,如

$\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ ^[1-3], $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}^{3+}$ ^[1-3], $\text{LiTaO}_3:\text{Cu}^{2+}$ ^[4-6], $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}^{2+}$ ^[7]

和还原的 LiNbO_3 ^[2,8]等作了激发态极化的实验。对 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体,还用不同的光强(10mJ/cm²和15mJ/cm²)的激发光作了对比实验^[3,9,10]。激发态极化效应在光探测、微微秒级强电脉冲产生以及光记忆等方面均有应用实例。

迄今为止,人们一直采用Glass提出的模型^[1]来计算极性晶体中吸收中心在吸收光子后引起的偶极矩改变 $\Delta\mu$ 。根据该模型, $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 和 $\text{LiTaO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 这类极性晶体在光激发下的总极化改变 $\Delta P(t)$ 为

$$\Delta P(t) = \frac{eW}{dAh\nu_1} \Delta\mu \exp(-t/\tau) + \frac{eW\lambda}{C} \left\{ \frac{\nu_1 - \nu_2}{\nu_1} + \frac{\nu_2}{\nu_1} (1 - KQ) \cdot [1 - \exp(-t/\tau)] \right\}. \quad (1)$$

由此求得

$$\Delta\mu = h\nu_2 \frac{\lambda}{c_p} \left[\frac{\Delta P(\max)}{\Delta P(\infty)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_2} - KQ \right) + \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \right) \right]. \quad (2)$$

在(1),(2)式中, e 是晶体吸收的能量与入射能量之比; τ 是 T_2 激发态的寿命;

$$W = A \int I(t) dt$$

是总入射能量; $I(t)$ 是入射光强度; A 是晶片受光面面积; d 是晶片厚度;

$$K \equiv (\nu_3 - \nu_2)/\nu_2$$

是考虑斯托克斯位移后引入的因子; Q 是电子激发态的辐射量子效率; λ 是晶体的热释电系数; C 和 c_p 分别是晶体的热容量和体积比热; ν_1 是入射光频率; ν_2 和 ν_3 分别是平均发射频率和电子跃迁频率. (2) 式中, $\Delta P(\max)$ 和 $\Delta P(\infty)$ 分别对应于 (1) 式中 $t = 0$ 和 $t = \infty$. 若已知晶体的 λ/c_p 和 Q , 则可通过测量 $\Delta P(\max)$ 和 $\Delta P(\infty)$, 由 (2) 式求出 $\Delta\mu$.

本文在 Glass 模型的基础上, 考虑到极性晶体中不同的热释电过程以及辐射跃迁中平均发射频率 ν_2 与电子跃迁频率 ν_3 的差异(斯托克斯位移), 提出了激发态极化效应的修正模型. 根据这一模型及不同作者利用不同的激发光源在不同的实验条件下对厚度不同的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体样品所得的实验结果, 计算了 LiNbO_3 晶体中 Cr^{3+} 的激发态偶极矩改变 $\Delta\mu$. 计算结果表明, 在实验误差范围内, 所有的 $\Delta\mu$ 完全一致, 且在整个实验温度区间 (50—300K) 内, $\Delta\mu$ 几乎与温度无关. 与由 (2) 式得出的结果相比, 利用本文模型所得的 $\Delta\mu$ 不仅绝对值, 而且 $\Delta\mu$ 的温度关系都不相同.

二、激发态极化的修正模型

由关于 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体材料的研究结果可以确认^[1,11], 该晶体中 Cr^{3+} 离子的简化能级可用图 1 表示. 图 1 中激发光的频率 ν_1 依实验者不同而异. 在 Glass 等人^[1]的实验中, $\nu_1 = 18870\text{cm}^{-1}$ (取自倍频 Q 开关钕玻璃激光器), 而在 Vitton^[9,10] 的实验中,

$$\nu_1 = 16650\text{cm}^{-1}$$

(取自染料激光器). 由于局域态 4T_1 和 4T_2 间的跃迁是无辐射跃迁^[10], 故在适当激发光的作用下, Cr^{3+} 离子的电子被激发到 4T_1 态后, 立即无辐射跃迁到 4T_2 态, 并将部分能量传递给晶格. 这一过程进行得很快(通常为 10^{-12} — 10^{-13}s ^[2,12]), 其宏观上的反映就是快热释电响应. 其后, 处于 4T_2 态上的电子或者经由斯托克斯型辐射跃迁 ($\nu_2 \approx 10700\text{cm}^{-1}$), 或者经由无辐射跃迁恢复到基态 4A_2 . 由于 4T_2 激发态的寿命 τ 较长(当 $T = 10\text{K}$ 时, $\tau = 11\mu\text{s}$; $T = 300\text{K}$ 时, $\tau = 2\mu\text{s}$)^[1], 这种无辐射跃迁在宏观上的反映就是慢热释电响应.

若只考虑快、慢热释电响应, 极化改变与时间的关系应如图 2(c) 所示. 但是, 实际上观察到的极化改变与时间的关系却如图 2(d) 所示^[1,9]. 为了解释实验结果, 必须考虑吸收中心受到光激发后引起的极化改变, 故总极化改变 ΔP 为

$$\Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_3. \quad (3)$$

(3) 式中, ΔP_2 和 ΔP_3 分别是快、慢热释电极化改变; ΔP_1 是激发态极化改变. 根据 Glass 的假定^[2-3], ΔP_1 为

$$\Delta P_1 = n\Delta\mu. \quad (4)$$

(4) 式中, n 是处于激发态的吸收中心浓度.

若忽略压电效应, 对于弛豫时间为 τ 的二能级系统, 总极化改变 $\Delta P(x, t)$ 满足^[2-3]

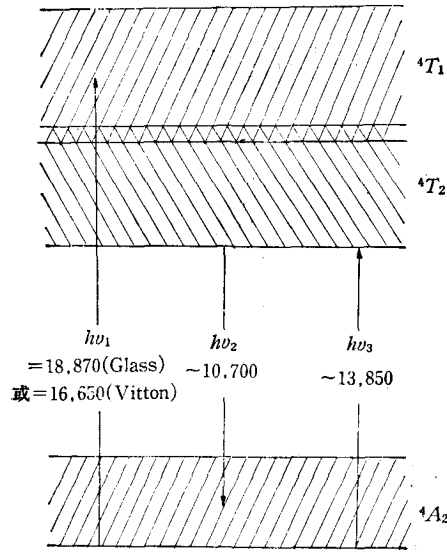


图1 与激发态极化效应有关的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中 Cr^{3+} 离子的简化能级图^[1]

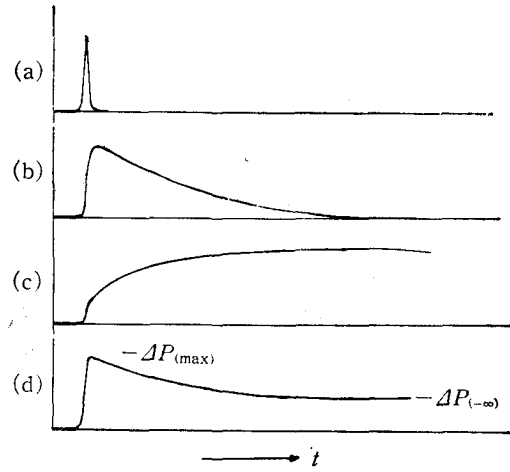


图2 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体光致极化改变示意图^[2]

(a) 输入(激发)光脉冲; (b) 晶体发光; (c) 预期因热释电效应引起的极化改变; (d) 观察到的极化改变

$$\frac{\partial \Delta P(x, t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \Delta P(x, t) = \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \Delta \mu + \frac{\lambda}{\tau} \Delta T(x, t). \quad (5)$$

(5) 式中, 右边两项分别表示激发态偶极矩改变和热释电响应. 当整个晶体受到频率为 ν_1 、光强为 $I(t)$ 的激发光均匀照射时, 单位时间内入射到晶体上的光子数为 $AI(t)/(h\nu_1)$, 单位时间内晶体吸收的光子数为 $eAI(t)/(h\nu_1)$. 因此, (5) 式右边第一项可写为

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \Delta \mu = \frac{eI(t)}{dh\nu_1} \Delta \mu. \quad (6)$$

晶体的温度改变 ΔT 为

$$\Delta T = \frac{e(1-Q)}{C} \int AI(t) dt = \frac{eW(1-Q)}{C}. \quad (7)$$

联合 (6)–(7) 式, 得

$$\frac{\partial \Delta P(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \Delta P(t) = \frac{eI(t)}{dh\nu_1} \Delta \mu + \frac{\lambda}{\tau} \frac{eW(1-Q)}{C}. \quad (8)$$

(8) 式反映了激发态极化效应和热释电效应对极化改变的贡献.

针对本节之初提及的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体中的电子过程, 可以具体地计算各效应对极化改变的贡献. 对于激发态极化效应, 有

$$\frac{\partial \Delta P_1(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \Delta P_1(t) = \frac{eI(t)}{dh\nu_1} \Delta \mu, \quad (9)$$

所以

$$\Delta P_1(t) = \frac{eW \Delta \mu}{dAh\nu_1} \exp(-t/\tau). \quad (10)$$

计算热释电效应对极化改变的贡献时, 本文考虑了如下三点:

(1) 与电子从激发态 1T_1 到 1T_2 的无辐射跃迁相联系的快热释电响应对极化改变的贡献为

$$\Delta P_2(t) = \lambda \frac{eW}{C} \frac{\nu_1 - \nu_3}{\nu_1}. \quad (11)$$

这是因为吸收的光子数, 即受激发的电子数为 $eW/(h\nu_1)$, 每个电子在无辐射跃迁中将 $h(\nu_1 - \nu_3)$ 的能量传给晶格, 引起快热释电响应;

(2) 由于在快热释电过程中的能量损失, 位于激发态 1T_2 上的电子的总能量为

$$eW[1 - (\nu_1 - \nu_3)/\nu_1] = eW\nu_3/\nu_1;$$

(3) 由于斯托克斯位移, 每个处于 1T_2 态上的电子在辐射跃迁中给与基质晶体的能量为 $h(\nu_3 - \nu_2)$, 故辐射跃迁中加热基质晶体的总能量为

$$(eW/(h\nu_1))Qh(\nu_3 - \nu_2) = eWQ(\nu_3 - \nu_2)/\nu_1.$$

无辐射跃迁中加热基质晶体的总能量为 $eW(1 - Q)\nu_3/\nu_1$. 因此, 从 1T_2 态恢复到基态的慢热释电响应对极化改变的贡献满足方程:

$$\frac{\partial \Delta P_3(t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \Delta P_3(t) = \frac{\lambda eW}{\tau C} \frac{\nu_3}{\nu_1} (1 - K'Q). \quad (12)$$

(12) 式中, $K' \equiv \nu_2/\nu_3$. 故

$$\Delta P_3(t) = \frac{\lambda eW}{C} \frac{\nu_3}{\nu_1} (1 - K'Q) [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (13)$$

综合 (3), (10), (11) (13) 式, 得

$$\begin{aligned} \Delta P(t) = & \frac{eW}{dAh\nu_1} \Delta\mu \exp(-t/\tau) \\ & + \frac{eW\lambda}{C} \left\{ \frac{\nu_1 - \nu_3}{\nu_1} + \frac{\nu_3}{\nu_1} (1 - K'Q) [1 - \exp(-t/\tau)] \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

由 (14) 式得

$$\frac{\Delta P(\max)}{\Delta P(\infty)} = \left[\frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{\nu_1}{\nu_3} - 1 \right) + \frac{\Delta\mu}{h\nu_3} \right] \cdot \left[\frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{\nu_1}{\nu_3} - K'Q \right) \right]^{-1}, \quad (15)$$

所以,

$$\Delta\mu = h\nu_3 \frac{\lambda}{c_p} \left[\frac{\Delta P(\max)}{\Delta P(\infty)} \left(\frac{\nu_1}{\nu_3} - K'Q \right) + \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu_3} \right) \right]. \quad (16)$$

本文得出的 $\Delta\mu$ 的表达式 (16) 尽管与 (2) 式结构相似, 但差别很大, 主要是各频率在确定 $\Delta\mu$ 值中的作用以及参数 K' 与 K 代表的物理意义不同. (16) 式也不同于参考文献 [9, 10] 中给出的表达式. (16) 式的正确性容易从能量守恒定律获得证明.

需要指出, 虽然 (16) 式是基于 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的能级结构导出的, 但该式也适用于其它具有类似能级结构的晶体.

三、计算结果与讨论

利用 (2) 和 (16) 式以及 Glass^[1] 和 Vitton 等人^[9-10] 用频率和光强均不同的激发光对厚度不同的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体样品所作的实验结果, 计算了 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的激发态

偶极矩改变 $\Delta\mu$ 。计算结果示于图 3。由图 3 可见,由 (2) 式和 (16) 式算出的 $\Delta\mu$ 不仅

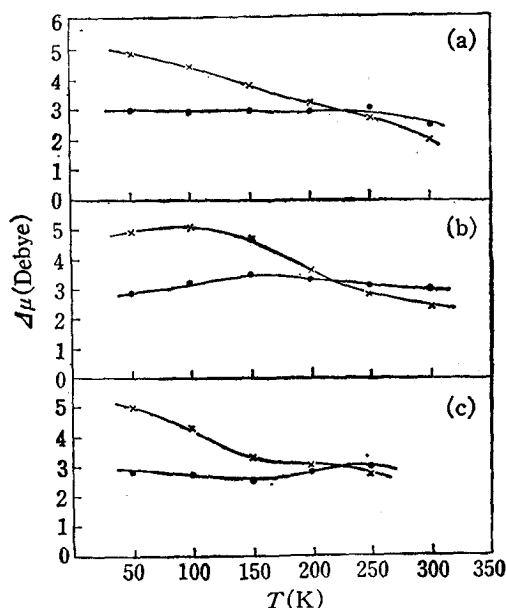


图 3 基于不同的实验结果,分别利用先前模型和修正模型计算得出的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体的 $\Delta\mu$ 与温度的关系

● 为修正模型; × 为先前模型

(a) Glass 用的样品, $d = 0.3\text{mm}$; (b) Vitton 用的样品, $d = 0.75\text{mm}$; (c) Vitton 用的样品, $d = 0.1\text{mm}$

基于不同作者用不同的激发光源在不同实验条件下对厚度不同的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体样品所得的实验数据,用 (16) 式算得的 $\Delta\mu$ 值都相等,并几乎与温度无关,这本身说明,本文提出的修正模型反映了极性晶体在入射光激发下的某些重要特性。

绝对值大小不同,而且 $\Delta\mu$ 与温度的关系也不同。利用 (2) 式算出的 $\Delta\mu$ 随温度的升高而降低,而利用 (16) 式算出的 $\Delta\mu$ 却几乎与温度无关。图 4 给出了基于不同作者在不同实验条件下对厚度不同的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体所作的实验结果,利用 (16) 式算出的 $\Delta\mu$ 值的比较。在 50—300K 温度范围内,厚度

$$d = 0.3\text{mm}$$

(Glass 用),以及 $d = 0.1\text{mm}$ 和 0.75mm (Vitton 用)的样品的 $\Delta\mu$ 的平均值分别为 2.9, 2.8 和 3.1 Debye。由于实验误差为 10%^[1,10],因而可以认为在上述温度区间内,所有样品的 $\Delta\mu$ 都具有确定的值—— 3.0 ± 0.3 Debye,该值几乎与温度无关。

基于不同作者用不同的激发

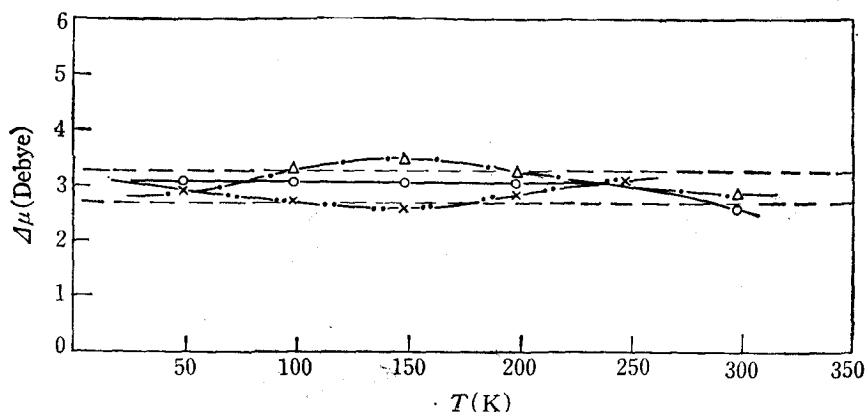


图 4 根据不同作者用不同厚度的 $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ 晶体样品得出的实验结果,用 (16) 式计算得的 $\Delta\mu$ 值比较 (两虚线间的范围表示 $\Delta\mu = 3.0 \pm 0.3$ Debye)

● — $d = 0.30\text{mm}$ (Glass); Δ — $d = 0.75\text{mm}$ (Vitton) × — $d = 0.10\text{mm}$ (Vitton)

本文作者曾与英国伦敦大学玛丽皇后学院物理系的 J. C. Burfoot 和 W. Young 博士以及美国贝尔实验室的 A. M. Glass 博士就本文基本观点进行了许多有益的讨论, 并得到法国迪京大学 J. P. Vitton 先生寄赠实验资料, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] A. M. Glass and D. H. Auston, *Opt. Commun.*, **5** (1972), 45.
- [2] A. M. Glass and D. H. Auston, *Ferroelectrics*, **7**(1974), 187.
- [3] A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Auston and T. T. Negram, *J. Electronic Mater.*, **4**(1975) 915.
- [4] D. H. Auston, A. M. Glass and A. A. Ballman, *Phys. Rev. Lett.*, **28**(1972), 897.
- [5] D. H. Auston and A. M. Glass, *Appl. Phys. Lett.*, **20**(1972), 398.
- [6] D. von der Linde, D. H. Auston, A. M. Glass and K. F. Rodgers, *Solid State. Commun.*, **14** (1974), 137.
- [7] D. Von der Linde, A. M. Glass and K. F. Rodgers, *Appl. Phys. Lett.*, **25**(1974), 155.
- [8] D. H. Auston, A. M. Glass and P. LeFur, *Appl. Phys. Lett.*, **23**(1973), 47.
- [9] J. P. Vitton, A. Ouedraogo and G. Chanussot, *Ferroelectrics*, **29**(1980), 91.
- [10] J. P. Vitton, Thesis, University of Dijon, July 1979.
- [11] A. M. Glass, *J. Chem. Phys.*, **50**(1969), 1501.
- [12] F. C. Brown, *The Physics of Solids*, W. A. Benjamin, Inc., New York, (1967), p. 358.

THE MODIFIED EXCITED-STATE POLARIZATION MODEL

XIAO DING-QUAN

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu)

ABSTRACT

The excited-state polarization model is modified by taking into account the different pyroelectric processes in polar crystals and the difference between the mean emission frequency ν_2 and the electronic transition frequency ν_3 which results from the Stokes shift in the radiative transition. According to this model, the results for the dipole moment charge $\Delta\mu$ from different specimens of crystal $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ used by different authors are identical within experimental errors: $\Delta\mu$ is about 3 Debye, and almost independent of temperature in the whole experimental temperature region 50—300 K.