

铌镁酸铅-钛酸铅透明陶瓷电光效应的温度特性

张学娇¹, 靳 一¹, 么周石¹, 叶 青², 瞿荣辉², 蔡海文²

¹中国空间技术研究院西安分院, 陕西 西安 710100;

²中国科学院上海光学精密机械研究所上海市全固态激光器与应用技术重点实验室, 上海 201800

摘要 为了研究铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)透明电光陶瓷在 275~325 K 下的电光效应, 观察了不同尺寸铁电畴的形貌, 测量了不同铁电畴尺寸陶瓷的电光系数, 从铁电性的角度分析了温度对透明陶瓷电光效应的影响机制, 并对不同波段电光陶瓷的电光效应进行表征。结果表明: 低温时陶瓷的电光系数较大; 电光系数随温度升高而减小, 但其变化趋势会因波段不同而略有差异, 这从微观上解释了陶瓷介电性能的变化是温度改变导致电光性能发生变化的原因。

关键词 光电子学; 透明电光陶瓷; 铌镁酸铅-钛酸铅陶瓷; 温度; 铁电畴

中图分类号 TN24

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1101007

Temperature Characteristic of Electro-Optic Effect of PMN-PT Transparent Ceramic

Zhang Xuejiao¹, Jin Yi¹, Yao Zhoushi¹, Ye Qing², Qu Ronghui², Cai Haiwen²

¹*Xi'an Institute of Space Radio Technology, China Academy of Space Technology (Xi'an), Xi'an, Shaanxi 710100, China;*

²*Shanghai Key Laboratory of All Solid-State Laser and Applied Techniques, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*

Abstract To research the electro-optic effect of lead magnesium niobate-lead titanate (PMN-PT) transparent electro-optic ceramic at different temperatures from 275 K to 325 K, ferroelectric domains with different sizes are observed, and electro-optic coefficient of the ceramics with different ferroelectric domain sizes are measured. The influence of temperature on the electro-optic effect is explained from the viewpoint of ferroelectricity. The electro-optic effect the electro-optic ceramic at different wavelengths is characterized. The results show that the electro-optic coefficient of the ceramic is larger at low temperature. The electro-optic coefficient decreases with the increase of the temperature, but the trend varies slightly with different bands, which explains in microcosmic view that the dielectric property variation of the ceramics is the reason of electro-optic characteristic variation due to temperature variation.

Key words optoelectronics; transparent electro-optic ceramic; lead magnesium niobate-lead titanate ceramic; temperature; ferroelectric domain

OCIS codes 160.2100; 260.1180; 260.5740

1 引 言

新型电光陶瓷材料具有电光系数大、响应快(响应时间为数十纳秒)、稳定性好等优点, 逐渐成为制备光阀、相干调制器、显示器、图像存储设备等光电子器件的理想材料, 并在超快光电子领域^[1-6]得到了愈来愈多的研究。由于陶瓷具有高激光损伤阈值和可大尺寸烧结(在成熟的热压工艺下)等特点, 因此在高功率激光

收稿日期: 2017-06-09; 收到修改稿日期: 2017-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(61137004, 61405218, 61535014)

作者简介: 张学娇(1987—), 女, 博士, 工程师, 主要从事光电子器件及激光通信等方面的研究。

E-mail: zxjhope@126.com

系统中也具有极大的应用潜力^[7]。目前应用最广泛的透明电光陶瓷主要包括锆钛酸铅镧(PLZT)陶瓷和镧酸铅-钛酸铅(PMN-PT)陶瓷两大类,它们的组分可以根据性能需要而调整。文献[8-13]通过测试得到了PMN-PT陶瓷的电光系数为 $2.0 \times 10^{-15} \sim 6.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。PMN-PT陶瓷为弛豫铁电陶瓷,温度是决定其铁电性能的重要因素,但目前还未见温度对透明陶瓷电光性能影响的报道。文献[9-10]对透明陶瓷电光效应的机制进行了分析,结果发现,陶瓷的铁电性能和铁电畴决定着它的电光性能。由于PMN-PT陶瓷的损伤阈值高,且可大尺寸烧结,因此在高功率激光系统中具有广阔的应用前景。在高功率激光应用中,大能量的激光在经过材料时会产生热量,致使材料温度升高,从而直接影响材料的性能。因此,研究温度对陶瓷电光性能的影响具有重要意义。

位于 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 近红外波段的激光与光电子器件已广泛地应用于通信、工业、医疗、遥感和光谱等领域。位于 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 中红外波段的激光被称为大气的“透明窗口”,该波段可应用于激光雷达、激光测距和大气通信,同时由于该波段处于大多数军用探测器的工作波段,因此在激光制导、遥感测控和光电对抗等军事领域中具有重要应用。可见,对PMN-PT陶瓷在各种常用波段下的电光性能进行研究具有重要意义。

本文基于PMN-PT陶瓷的二次电光效应设计实验,研究了不同温度下PMN-PT陶瓷的电光性能。利用压电力显微镜(PFM)和介电谱仪研究了不同温度下PMN-PT陶瓷铁电性能与电光性能的关系,分析了随温度变化的PMN-PT陶瓷电光克尔效应的影响机制。最后研究了PMN-PT陶瓷的电光效应在可见光到近红外波段、中红外波段的差异及其与温度的关系。

2 实 验

2.1 实验原理

PMN-PT陶瓷为各向同性材料,但在强电场作用下会变为各向异性材料。电场引起的双折射率与电场强度的平方成正比,当外加电场方向为 z 轴方向时,折射率 n 的计算公式^[14-15]为

$$\begin{cases} n_x = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 \gamma_{33} E^2 \\ n_y = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 \gamma_{33} E^2, \\ n_z = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 \gamma_{13} E^2 \end{cases} \quad (1)$$

式中 $E = V_z/d$ 为外加电场的电场强度; n_0 为未施加电场时陶瓷的折射率; γ 为材料的电光系数, V_z 为 z 方向施加的电压; d 为电极间距,亦即陶瓷高度。当光沿 x 方向传播时, γ_{13} 和 γ_{33} 分别为 z 轴和 y 轴方向的电光系数,这时通过材料产生的电光延迟 φ 为

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_z), \quad (2)$$

式中 λ 为入射光波长, n_y 和 n_z 分别为陶瓷在 y 方向和 z 方向的折射率。半波电压 $U_{\lambda/2}$ 与电光系数的关系为

$$U_{\lambda/2}^2 = \frac{\lambda d^2}{n_0^3 l \gamma_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

式中 l 为材料的通光长度,即陶瓷长度; $\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{13} - \gamma_{33}$ 为有效电光系数。

图1为电光效应测试示意图, α 为入射光偏振方向与半波片光轴之间的夹角, a 为陶瓷宽度。激光器发出的线偏光经过半波片后改变偏振方向,与偏振片的透光轴方向相互垂直。激光通过PMN-PT陶瓷时,由于外加电压引起的双折射效应使得 y 轴和 z 轴方向的偏振光产生相位延迟。输出光强 I 可以表示为

$$I = I_0 \sin^2 \varphi, \quad (4)$$

式中 I_0 为不施加电场时的输出光强。

2.2 材料制备及测量

利用热压两步法制备掺镧PMN-PT透明陶瓷^[16],其中镧、PMN和PT的物质的量分数分别为3%、

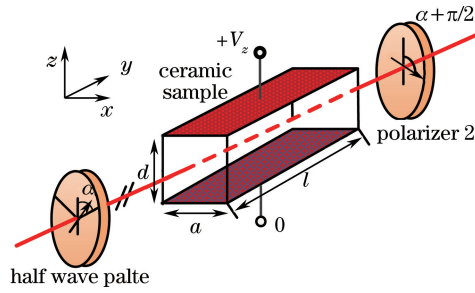


图 1 电光效应测试示意图

Fig. 1 Schematic of measuring electro-optic effect

75%、25%，将该陶瓷记为 PMN-PT(3/75/25)透明陶瓷。取厚度为 0.35 mm 的陶瓷样品进行双面平行抛光，然后采用 X 射线衍射仪(XRD)测试其晶格结构，XRD 谱如图 2(a)所示。采用 V570 型分光光度计扫描陶瓷得到其透射光谱，PMN-PT 陶瓷在波长为 400~2000 nm 范围内的透射光谱如图 2(b)所示。采用 KYKY-EM3200 型扫描电子显微镜(SEM)观察陶瓷的微观结构，结果如图 2(c)所示。由图 2 可知：PMN-PT 陶瓷剧烈吸收波长小于 400 nm 的短波光；衍射峰分别在(100)晶面、(110)晶面、(111)晶面、(200)晶面、(210)晶面和(211)晶面处，即该陶瓷为赝立方晶格结构。

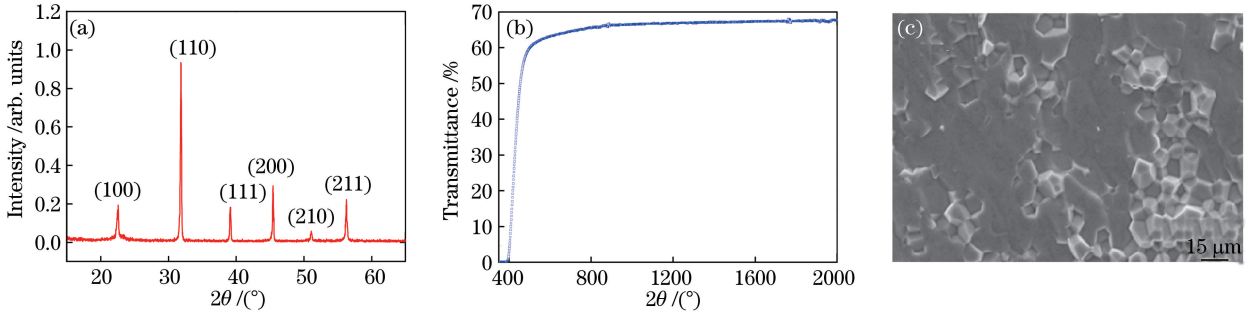


图 2 PMN-PT 陶瓷的(a) XRD 谱、(b)透射光谱及(c) SEM 形貌

Fig. 2 (a) XRD pattern, (b) transmission spectrum, and (c) SEM image of PMN-PT ceramic

采用经典的调 Q 装置确定电光陶瓷的半波电压，进而测量陶瓷在不同电压下的电光系数，实验装置如图 3 所示。由激光器发出的线偏光通过光纤准直器后准直输出，经半波片(HWP)和起偏器(P₁)后入射到 PMN-PT 电光陶瓷中，再经由检偏器(P₂)准直入射到接收准直器中，由光强探测计(PD)测量输出光强。激光器分别选择波长为 1064 nm 和 2008 nm 的光纤激光器和波长为 1550 nm 的半导体激光器(RIO)。采用 SPL-FPM-H4 型光强探测器探测近红外波段，采用 AQ6375 型光谱仪探测中红外激光。将镀 Ti/Au 电极的 PMN-PT 透明陶瓷置于由温控仪精确控温的恒温箱(CTC)中，通光部分由高透玻璃组成。温控设备采用液氮控温，采用镀金的 T 型夹具固定陶瓷，通过漆包线连接外接电压，加热器通过温控精度为 0.01 °C 的

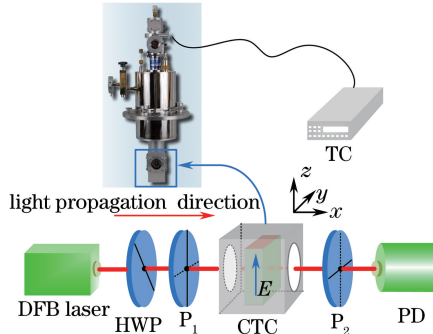


图 3 温致电光效应测量示意图

Fig. 3 Measurement diagram of temperature dependent electro-optic effect

335AFOH 型温控仪(TC)的反馈来调节腔内温度。实验中陶瓷的尺寸为 $1\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 上下表面镀 Ti/Au 电极, 左右表面抛光, $l=1\text{ mm}$, $d=2\text{ mm}$ 。

3 测量结果与分析

利用波长为 1550 nm 的半导体激光器(RIO)作为光源, 在 $275\sim 325\text{ K}$ 温度内选择 6 个典型温度下的半波电压进行分析。由图 4 可知, 随着温度升高, 半波电压从约 200 V 增大至 400 V , 即电光系数随着温度升高而缓慢减小。将半波电压代入(3)式可计算得到电光陶瓷的有效电光系数。当温度为 276.2 K 时, $\gamma_{\text{eff}} = 6.6 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{V}^2$; 当温度约为 323 K 时, γ_{eff} 为 $2.5 \times 10^{-15}\text{ m}^2/\text{V}^2$ 。

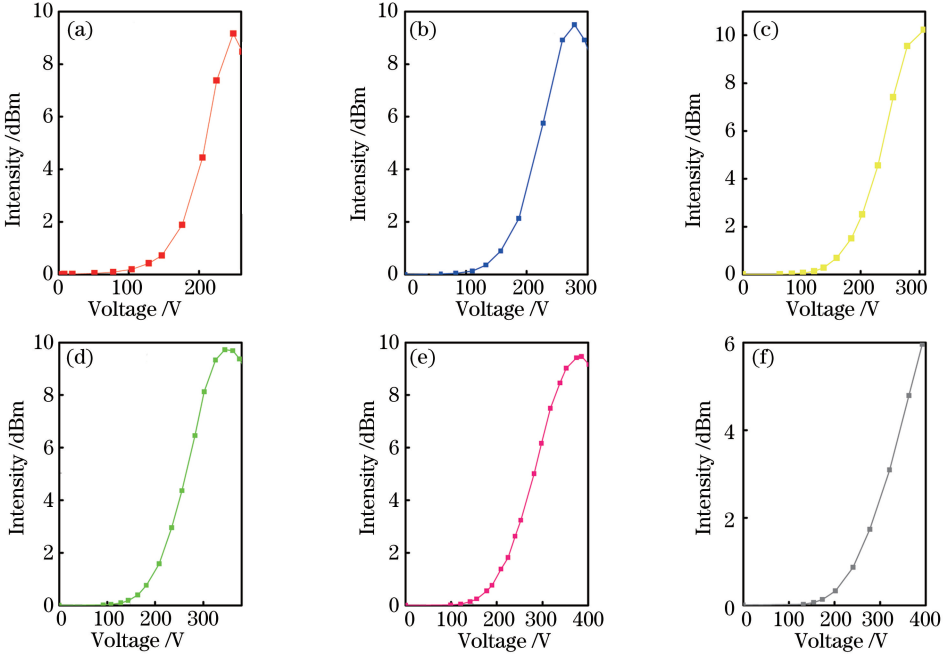


图 4 不同温度下 PMN-PT 陶瓷在波长为 1550 nm 时的电光效应。

(a) 276.2 K ; (b) 284.2 K ; (c) 288.9 K ; (d) 294.1 K ; (e) 297.8 K ; (f) 307.1 K

Fig. 4 Electro-optic effect of PMN-PT ceramic at wavelength of 1550 nm at different temperatures.

(a) 276.2 K ; (b) 284.2 K ; (c) 288.9 K ; (d) 294.1 K ; (e) 297.8 K ; (f) 307.1 K

电光效应即为施加电场时材料折射率改变所引起的光场变化。由麦克斯韦理论方程组可知, 陶瓷的介电常数 ϵ_r 、折射率 n 和磁导率 μ 之间存在一定的关系, ϵ_r 的变化必将引起 n 的变化。实际上, 介质的折射率 n 均可以表示为

$$n = \sqrt{\epsilon_r / \epsilon_0}, \tag{5}$$

式中 ϵ_0 真空电容率。由(5)式可知, 材料的介电性能必然会影响到其光学性能。采用德国 Novocontrol 公司的宽频介电谱仪探测介电常数随温度变化的谱图, 结果如图 5 所示。由图 5 并结合(5)式可知, 当温度为 $275\sim 325\text{ K}$ 时, 施加电压前后折射率的改变量 Δn 随着温度的降低而逐渐增大, 对应着电光效应增强, 这从陶瓷介电性能的角度解释了低温时其电光性能更好的原因。

外加电场引起介电性能变化的根本原因是铁电畴(即微极化区域)状态的变化, 即质点排列状态的量变(有时引起排列状态的质变, 即晶形变化, 如某些电诱铁电体)引起光传输性质的不同。在质点堆积密集的晶体层面内, 光速小, 折射率大; 而在质点松散堆积的晶体层面内, 光速大, 折射率小, 因此铁电畴状态的变化会引起光折射率的变化。通常, 温度的变化会引起陶瓷铁电畴尺寸的变化。低温时, 铁电畴尺寸较小, 电光系数较大; 高温时, 铁电畴尺寸较大, 电光系数较小。原因可能是, 对于尺寸较小的铁电畴, 需要施加较大的电场来完成铁电畴结构的变化, 即介电性能和电光性能的改变, 也就意味着较小的电光系数; 对于尺寸较大的铁电畴, 需要施加的电场较小, 即电光系数大。

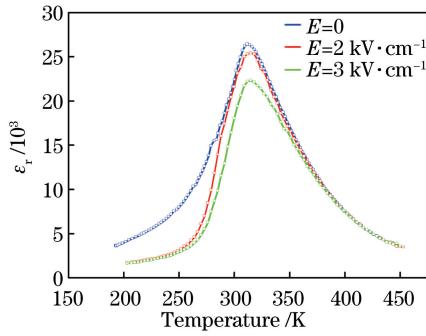


图 5 PMN-PT 陶瓷介电常数随温度的变化

Fig. 5 Variation of dielectric constant of PMN-PT ceramic with temperature

通过观察铁电畴尺寸对电光效应的影响来解释温度对电致双折射的影响。采用 PFM 观察组分相同但铁电畴尺寸不同的陶瓷样品 A、B 的铁电畴形貌,如图 6(a)和图 6(b)所示,这两种样品的电光效应曲线如图 6(c)所示。由图 6(c)可知,铁电畴较小的陶瓷样品的电光效应较明显,样品 A 和样品 B 的有效电光系数分别约为 $4.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 和 $6.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$,这与上述铁电畴尺寸较小时电光系数较小的结论相反。

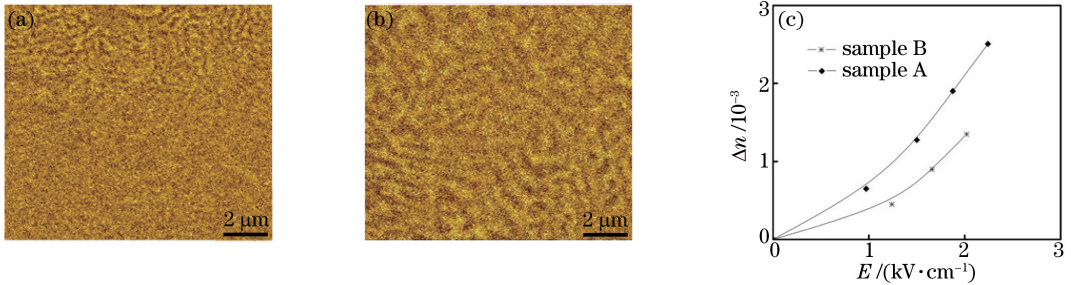


图 6 陶瓷样品的 PFM 铁电畴形貌及光电效应曲线。(a)样品 A 的铁电畴形貌;(b)样品 B 的铁电畴形貌;(c)电光效应曲线

Fig. 6 PFM images and electro-optic effect curves of ceramic samples with different ferroelectric domains:

(a) ferroelectric domain of sample A; (b) ferroelectric domain of sample B; (c) electro-optic effect curves

Ruan 等^[9]在室温下观察了 PMN-PT 陶瓷的铁电畴结构,结果如图 7 所示。由图 7 可知:在所有样品中均能观察到不规则的铁电畴纹路;2/75/25 组分陶瓷的铁电畴尺寸相对较小,3/75/25 组分陶瓷的铁电畴结构尺寸适中且分布均匀,4/75/25 组分陶瓷的铁电畴尺寸较大但分布不均匀;在某一区域内未观察到明显的铁电畴结构,但在另一区域内可观察到相对较大的铁电畴结构,这是一种源于非化学计量有序化的 Mg^{2+} 和 Nb^{5+} 导致的增强型局部随机电场,可能是镧离子分布不均匀导致的。在 3 种组分的陶瓷样品中,3/75/25 组分陶瓷样品的电光性能最好。

由此可知,铁电畴尺寸只是一个静态的概念,不能作为直接衡量电光效应大小的依据。电光效应的大小

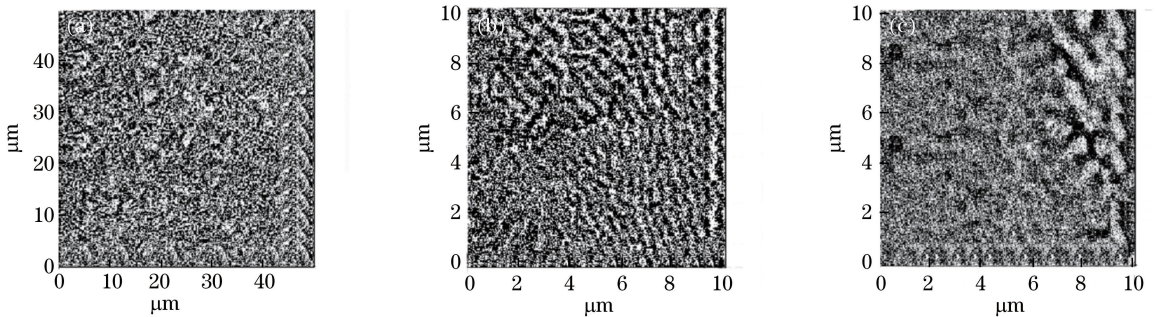


图 7 不同组分 PMN-PT 陶瓷的 PFM 铁电畴图。(a) 2/75/25;(b) 3/75/25;(c) 4/75/25

Fig. 7 PFM images of ferroelectric domains of PMN-PT ceramic with different components.

(a) 2/75/25; (b) 3/75/25; (c) 4/75/25

与铁电畴在电场下的生长过程有关。如果铁电畴尺寸很小,那么它的生长过程会很长,故而电光效应会很弱;如果铁电畴尺寸很大,施加外加电场时,铁电畴尺寸几乎没有变化,即电性改变很小,因此电光效应仍然很弱。PMN-PT(3/75/25)陶瓷不稳定的中间铁电特性使其具有相对优良的性能,铁电畴处于相对临界状态,施加同样的电场后能产生相对较大的变化,从而表现出强烈的电光效应,温度越低,这种效应越明显。

利用分光光度计测量电光陶瓷的透射光谱时,在无增透膜的情况下,PMN-PT 陶瓷在波长为 500~2500 nm时的透过率约为 72%(菲涅尔反射约为 17.6%),其在可见光、近红外和中红外波段均具有良好的透过性能。

调换不同波段的光源和探测器,研究陶瓷对不同波段电光效应的温度敏感性,结果如图 8 所示。由图 8 可知,1064 nm 和 1550 nm 波段的电光系数均随温度升高而降低,电光系数-温度拟合直线的斜率分别为 -0.59 和 -1.67。综上可知,PMN-PT 陶瓷的电光效应在 1064 nm 波段时对温度比较敏感,在 1550 nm 波段时受温度的影响更剧烈。利用中红外波段的激光光源(钕铈共掺的 2008 nm 的光纤激光器)测得室温下陶瓷的电光系数为 $2.18 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$,消光比大于 20 dBm。

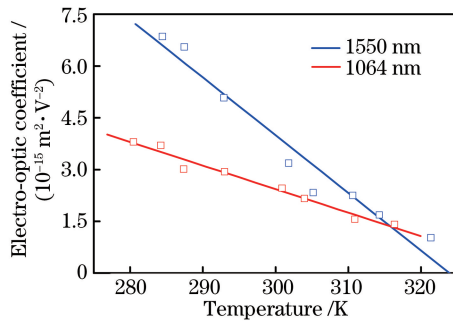


图 8 1064 nm 和 1550 nm 波段下电光系数随温度变化

Fig. 8 Variation of electro-optic coefficient with temperature at wavelengths of 1064 nm and 1550 nm

4 结 论

基于陶瓷的二次电光效应,将 PMN-PT 透明陶瓷放入透光温控箱中,设计实验对陶瓷进行相位调制,研究了不同温度下 PMN-PT 透明陶瓷的电光性能,利用 PFM 和介电谱仪研究了温度对陶瓷铁电特性与电光性能的影响。结果表明,不同温度下铁电畴的变化会影响 PMN-PT 陶瓷的铁电性能,进而影响其电光克尔效应。可以利用温度控制铁电畴状态得到合适的电光系数,以实现良好的电光性能。此外还研究了陶瓷的电光效应在不同波段的差异及其对温度的依赖关系。

参 考 文 献

- [1] Wei F, Sun Y G, Chen D J, *et al.* Tunable external cavity diode laser with a PLZT electrooptic ceramic deflector[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2011, 23(5): 296-298.
- [2] Ye Q, Qiao L, Cai H W, *et al.* High-efficiency electrically tunable phase diffraction grating based on a transparent lead magnesium niobate-lead titanate electro-optic ceramic[J]. Optics Letters, 2011, 36(13): 2453-2455.
- [3] Ye Q, Qiao L, Gan J L, *et al.* Fiber Sagnac π -shifted interferometer for a polarization-independent PMNT high-speed electro-optic switch[J]. Optics Letters, 2010, 35(24): 4187-4189.
- [4] Ye Q, Dong Z R, Qu R H, *et al.* Experimental investigation of optical beam deflection based on PLZT electro-optic ceramic[J]. Optics Express, 2007, 15(25): 16933-16944.
- [5] Li K K. Electro-optic ceramics and devices, PMNT: US 10/139857[P]. 2012-05-06.
- [6] Jiang H, Zou Y K, Chen Q, *et al.* Transparent electro-optic ceramics and devices[C]. SPIE, 2005, 5644: 380-394.
- [7] Zhang X J, Ye Q, Cai H W, *et al.* Polarization-independent electro-optic modulator based on PMNT electrically-controlled birefringence effect and Sagnac interferometer[J]. Optics & Laser Technology, 2014, 57: 5-8.
- [8] Kamzina L S, Ruan W, Li G R, *et al.* Electro-optical properties of PMN-*x* PT compounds: single crystals and transparent ferroelectric ceramic[J]. Physics of the Solid State, 2010, 52(10): 2142-2146.

- [9] Ruan W, Li G R, Zeng J T, *et al.* Origin of the giant electro-optic Kerr effect in La-doped 75PMN-25PT transparent ceramics[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(7): 074109.
- [10] Zhao W, Ruan W, Zeng J T, *et al.* Observation of an unusual optical switching effect in relaxor ferroelectrics Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -Pb($\text{Zr}_{0.53}$, $\text{Ti}_{0.47}$) O_3 transparent ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 062907.
- [11] Zhou Y B, Zhao W, Ruan W, *et al.* Abnormal electric-field-induced light scattering in Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -PbTiO $_3$ transparent ceramics[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106: 122904.
- [12] Qiao L, Ye Q, Gan J L, *et al.* Optical characteristics of transparent PMNT ceramic and its application at high speed electro-optic switch[J]. *Optics Communications*, 2011, 284(16/17): 3886-3890.
- [13] Zhang Xuejiao, Ye Qing, Cai Haiwen, *et al.* Fabry-Perot resonant technique for measuring the electro-optic coefficients of PMNT ceramic and its application in diffraction grating[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(7): 0708004.
张学娇, 叶青, 蔡海文, 等. 法布里-珀罗谐振技术测量 PMNT 的电光系数及在衍射光栅中的应用[J]. *中国激光*, 2013, 40(7): 0708004.
- [14] Zhang Xuejiao, Ye Qing, Qu Ronghui, *et al.* Research on damage on transparent electro-optic ceramic surface induced by nanosecond and femtosecond pulses[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(7): 0706002.
张学娇, 叶青, 瞿荣辉, 等. 纳秒激光和飞秒激光对透明电光陶瓷的表面损伤研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(7): 0706002.
- [15] James A T. Optical phase array beam deflection using lead lanthanum zirconate titanate[D]. San Diego: University of California, 1998: 63-64.
- [16] 李国荣, 阮伟, 曾江涛, 等. 高透明和高电光特性掺杂 PMN-PT 电光陶瓷材料及制备方法: 2009100563000[P]. 2010-01-20