

# 镝掺杂锆钛酸铅镧透明陶瓷的结构和电光性能

何夕云<sup>1</sup> 张 勇<sup>2</sup> 郑鑫森<sup>1</sup> 仇萍荪<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; <sup>2</sup> 景德镇陶瓷学院, 江西 景德镇 333001)

**摘要** 针对锆钛酸铅镧(PLZT)电光陶瓷在光调制器应用中存在工作电压偏高、场致滞后明显等不足,以镧系镝(Dy)元素对锆钛酸铅镧( $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.12}$ )( $\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}$ ) $_{0.96}\text{O}_3$ [PLZT(12/40/60)]线性电光材料进行掺杂改性。采用热压技术研制镝掺杂锆钛酸铅镧[ $\text{Pb}_{0.88}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.12}$ ]( $\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}$ ) $_{0.96}\text{O}_3$ ](PLDZT)( $x=0.1\sim 0.5$ )透明电光陶瓷。系统考察了 PLDZT 透明陶瓷的光学性能和电光特性及其与材料结构的相关性。研究表明,Dy 掺杂导致材料晶格畸变,微量 Dy 掺杂有效提高了 PLZT(12/40/60)透明陶瓷的光学透过率,并且使典型的线性电光材料呈现二次电光效应特征,二次电光系数  $R$  约为  $5.59\times 10^{-16}\text{ m}^2/\text{V}^2$ ;同时掺杂改性的 PLDZT( $x=0.1$ )透明陶瓷的驱动电压较未改性 PLZT 材料明显降低。

**关键词** 光学材料; 电光陶瓷; 热压技术; 锆钛酸铅镧; 电光特性

中图分类号 O472 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092906.1601

## Structure and Electro-Optical Property of the Dy<sup>3+</sup> Doped Lanthanum Zirconate-Titanate Ceramics

He Xiyun<sup>1</sup> Zhang Yong<sup>2</sup> Zheng Xinsen<sup>1</sup> Qiu Pinsun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)  
(<sup>2</sup> Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

**Abstract** Polycrystalline dysprosium (Dy) doped lanthanum zirconate-titanate (PLZT) ceramics with compositional formula [ $\text{Pb}_{0.88}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.12}$ ]( $\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}$ ) $_{0.96}\text{O}_3$ ](PLDZT) were prepared by hot-pressed solid-state ceramic method. The influence of Dy<sup>3+</sup> substitution on phase structure, microstructure, optical property and electro-optical property of the materials was investigated and analyzed. When the doping amount  $x$  was 0.1, the optical transmittance of the PLDZT sample reached the maximum value, and the electro-optical effect of the sample transformed from linear effect to quadratic effect. A high quadratic electro-optical coefficient of  $5.59\times 10^{-16}\text{ m}^2/\text{V}^2$  was examined. To obtain a same variation of di-refractive index  $\Delta n$ , the applied voltage of the PLDZT ( $x=0.1$ ) sample was decreased obviously.

**Key words** optical materials; electro-optical ceramics; hot-pressed method; PLZT; electro-optical property

## 1 引 言

锆钛酸铅镧( $\text{Pb}_x\text{La}_{1-x}$ )( $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}$ ) $_{(1-x/4)}\text{O}_3$ (PLZT)电光陶瓷自 20 世纪 70 年代初被报道以来,一直以其高的光学透过率、多种优异的电光效应而著称<sup>[1,2]</sup>。人们通过研究 PLZT 透明陶瓷材料的物理效应与电畴运动的相关性,揭示了钙钛矿型铁电材料的多种物理本质(极化机制、相变机理等);通过

各种掺杂途径改善了 PLZT 透明陶瓷在微驱动器、红外技术和光开关等方面的应用特性<sup>[3~5]</sup>。近年来,随着现代光通信技术的发展,PLZT 电光陶瓷因其优于单晶(如铌酸锂等)的电控双折射效应、纳秒量级的响应速度、可实现偏振无关,且研制成本低、加工性能好等优点而成为现代光通信中光调制器等光无源器件用的优秀候选材料<sup>[6~8]</sup>。现代光通信不

收稿日期: 2008-10-23; 收到修改稿日期: 2008-11-30

基金项目: 上海市自然科学基金(06ZR14095)资助课题。

作者简介: 何夕云(1966-),女,博士,副研究员,主要从事铁电、压电及电光等功能陶瓷材料的制备科学及性能等方面的研究。E-mail: xyhe@mail.sic.ac.cn

仅要求信息传输速度快、容量大,而且要求光无源器件具有更低的驱动电压,但目前以 PLZT 电光陶瓷为核心的光调制器还存在工作电压偏高、场致滞后明显等不足,材料电光性能有待进一步优化。

PLZT 透明陶瓷的电光效应与电场下材料的极化特性密切相关。为此选择离子半径和电负性与镧(La)相近的镝(Dy)元素对线性电光材料锆钛酸铅镧( $\text{Pb}_{0.88}\text{La}_{0.12}$ )( $\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}$ ) $\text{O}_3$  [PLZT(12/40/60)]进行掺杂改性。通过改变材料的晶胞特性,提高材料电场作用下的极化能力,以改善材料的电光特性。

## 2 实 验

采用化学纯  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  ( $\geq 97\%$ )、分析纯  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.9%)、分析纯  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.9%)、化学纯  $\text{TiO}_2$  (98.3%)、化学纯  $\text{ZrO}_2$  (99.3%) 为氧化物原料,按化学计量  $[\text{Pb}_{0.88}(\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x)_{0.12}](\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})_{0.96}\text{O}_3$  (PLDZT), ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ) 称量配料。氧化物直接混合,乙醇为球磨介质。经过 24 h 球磨后,干燥、过筛、造粒、压片,制成  $25\text{ mm} \times \phi 25\text{ mm}$  圆片。采用通氧热压烧结技术烧制样品,烧成温度为  $1200\sim 1240\text{ }^\circ\text{C}$ ,热压压力为  $4\sim 6\text{ MPa}$ ,通氧流量为  $3\sim 5\text{ L/min}$ 。烧成的 PLDZT 陶瓷块体经粗磨、切割、抛光,加工成厚度为  $0.3\text{ mm}$  的 PLDZT 陶瓷薄片。为了表征材料的电光特性,采用真空蒸镀法在陶瓷表面制备  $0.3\text{ mm}$  狭缝电极。

采用 X 射线衍射(XRD)仪分析材料相结构,通过扫描电镜(SEM)观察材料断面形貌。采用光谱仪测量样品的光学透过率,以自动化椭圆偏光光谱仪考察样品的折射率,以自建电光效应测试系统表征材料的电光特性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 相结构分析

Dy 和 La 同为镧系元素,具有相近的离子半径、电负性和价键常数,如表 1 所示。Dy 掺杂主要替代 La 占据 PLZT 中  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构的 A 位。通过 XRD 谱首先考察 Dy 掺杂对 PLZT(12/40/60)陶瓷材料相结构的影响,如图 1 所示。样品均呈现稳定的钙钛矿相结构,在 (001), (100); (002), (200); (102), (201) 及 (112), (211) 等衍射峰处分别出现明显分峰,可以推断所研制样品均具有四方相结构<sup>[9]</sup>。而且随 Dy 含量增加,衍射峰之间距离逐渐变大,分

峰现象越来越明显,如图 1 插图所示。

表 1 La 和 Dy 原子特性参数

Table 1 Parameters of La and Dy element

Element	Ionic radius /nm	Ionic electronegativity	M-O bond constant
La	0.106	1.2	2.172
Dy	0.091	1.4	2.036

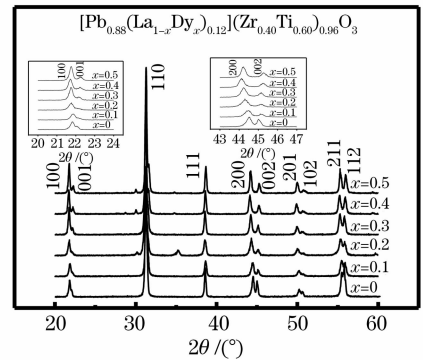


图 1 PLDZT 陶瓷材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the PLDZT ceramics

根据 XRD 分析结果计算得到 PLDZT 样品的晶格参数,如表 2 所示。由于 Dy 的掺杂取代,引起材料中晶格畸变,晶格参数改变。随 Dy 掺杂量增加,晶格参数  $a$  值先增大随后略减小, $c$  值则逐渐增大,晶胞结构趋向松弛,利于电场作用下晶胞的极化。同时晶胞常数  $c/a$  比值随 Dy 掺杂量增加逐渐远离 1,显示材料相结构四方化程度增加,材料各向异性程度提高。

表 2 PLDZT 陶瓷材料的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of PLDZT ceramics

Dy content $x$	$a$ /nm	$c$ /nm	$c/a$
0	0.40128	0.40518	1.00971
0.1	0.40226	0.40701	1.01181
0.2	0.40275	0.40834	1.01388
0.3	0.40279	0.40893	1.01524
0.4	0.40211	0.40904	1.01796
0.5	0.40182	0.40908	1.01806

### 3.2 显微结构研究

PLDZT 透明陶瓷为多晶材料,其光学性能与其晶粒形态、晶界特性等密切相关。图 2 为 PLDZT 透明陶瓷断面的 SEM 照片。当 Dy 掺杂量较小, $x=0.1, 0.2$  时,材料断面晶粒发育良好,大小均匀,结合紧密,晶界细薄明晰,特别是  $x=0.1$  的样品,晶粒尺寸较未掺杂的 PLZT 样品略长大。随 Dy 掺杂量进一步增加,材料晶粒尺寸明显变小,晶界变厚,晶界比例提高。当  $x=0.5$  时,在晶粒交界或多

个晶粒交汇处出现少量第二相, 这将严重影响材料的透光性。

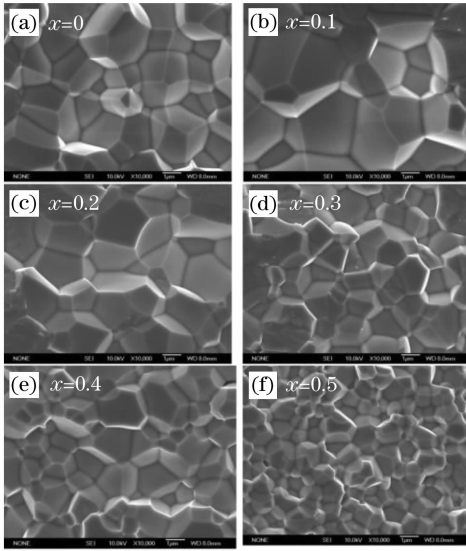


图2 PLDZT透明陶瓷断面的SEM照片

Fig. 2 SEM images of the fracture surface of PLDZT ceramics

### 3.3 光学性能及电光特性

#### 3.3.1 光学性能

在波长 200~800 nm 范围内考察双面抛光的厚度为 0.3 mm 的 PLDZT 陶瓷样品的光学透过性, 结果如图 3 所示。当 Dy 微量掺杂 ( $x=0.1$ ) 时, 样品光学透过率明显提高。由显微结构分析结果可知, PLDZT ( $x=0.1$ ) 样品晶粒发育优良, 晶界极其细薄, 且晶粒尺寸较未掺杂的 PLZT 大, 晶界比例减小, 光通过时因晶界散射和折射的光损失大大减小, 尽管此时材料各向异性程度略有增加, 材料总体透光性提高。

随 Dy 掺杂量逐渐增加, PLDZT 样品的光学透过率急剧下降, 当  $x \geq 0.4$  时, 样品几乎不透明, 这与材料的相结构和显微结构密切相关。随 Dy 掺杂

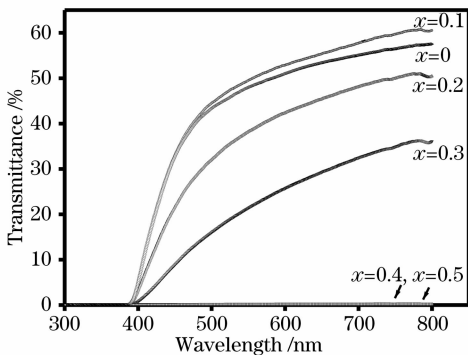


图3 PLDZT陶瓷材料的光学透过率

Fig. 3 Transmission spectra of PLDZT ceramics

量增加, 材料相结构的四方化程度提高, 各向异性增强, 同时材料晶粒尺寸明显减小, 晶界增厚, 晶界比例提高, 晶界光散射和光折射损失大大加剧, 材料的透光性迅速下降。

折射率是 PLDZT 透明电光陶瓷的另一个重要光学参数。由 Lorentz-Lorenz 方程<sup>[10]</sup>

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3\epsilon_0}{N_0} R \quad (1)$$

可知, 折射率和原子极化率成正比。式中  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $N_0$  为阿佛加德罗常数;  $M$  为分子量;  $\rho$  为密度;  $R$  为折射率。Dy 掺杂导致材料晶格畸变, 必然使原子极化率改变。由图 4 可以发现, PLDZT 陶瓷材料的光学折射率随 Dy 掺杂量增加略有提高, 当波长为 632.8 nm 时, Dy 掺杂量  $x=0, 0.1, 0.2$  样品的光学折射率分别为 2.505, 2.518, 2.524, 呈现上升趋势。

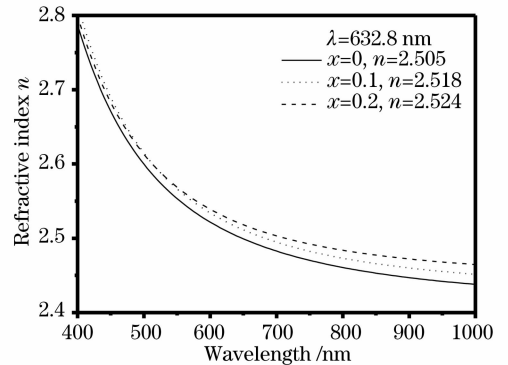


图4 PLDZT陶瓷材料折射率随波长的变化

Fig. 4 Wavelength dependence of refractive index of PLDZT ceramics

#### 3.3.2 电光特性

测量电场作用下样品双折射率变化引起的椭圆偏振光的相位延迟 ( $\lambda=632.8$  nm), 根据<sup>[11]</sup>

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n l, \quad (2)$$

式中  $\varphi$  为相位延迟;  $\lambda$  为波长;  $l$  为通光距离。计算得到样品双折射率  $\Delta n$  随电场强度  $E$  的变化趋势, 结果如图 5 所示。PLDZT ( $x=0$ ) 样品的双折射率随电场强度变化呈现完全的线性特征, 而 PLDZT ( $x=0.1$ ) 样品的双折射率则随电场强度增加表现为非线性变化趋势, 通过拟合得到

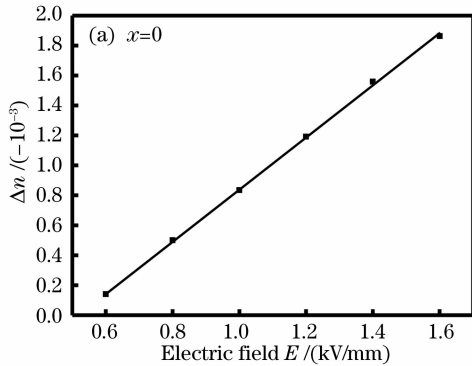
$$\Delta n \approx [0.38687 - 0.46733E + 4.6527E^2] \times (-10^{-3}) \quad (3)$$

具有二次电光效应特征。特别值得关注的是, 获得相同双折射率变化 PLDZT ( $x=0.1$ ) 样品所需的驱动电压明显降低。

采用图 5 的实验数据,根据线性电光系数公式<sup>[11]</sup>

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n_1^3 r_c E_3, \quad (4)$$

$n_1 = 2.505$ , 得到 PLDZT( $x=0$ )的线性电光系数  $r_c$  为  $1.4 \times 10^{-10}$  m/V, 这一结果与文献[11]报道一



致;根据二次电光系数公式<sup>[11]</sup>

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n_1^3 RE_3^2, \quad (5)$$

$n_1 = 2.518$ , 得到 PLDZT( $x=0.1$ )的二次电光系数  $R$  为  $5.59 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>, 达到已报道的典型 PLZT 二次电光材料的水平<sup>[2,11]</sup>。

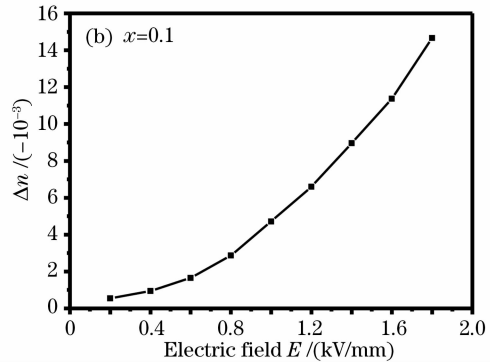


图 5 PLDZT 陶瓷材料双折射率随电场强度的变化

Fig. 5 Variations of  $\Delta n$  in the electric field

## 4 结 论

以镧系 Dy 元素对 PLZT(12/40/60)线性电光材料进行掺杂改性。Dy 元素的掺杂导致材料晶格畸变,晶胞趋向松弛,极化能力增强;同时材料四方化程度提高,各向异性程度增加。微量 Dy 掺杂的 PLDZT( $x=0.1$ )材料的光学透过率和折射率明显提高,且使典型的 PLZT(12/40/60)线性电光材料呈现二次电光效应特征,二次电光系数  $R$  约为  $5.59 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup>。获得相同双折射率变化 PLDZT( $x=0.1$ )透明陶瓷的驱动电压较未改性 PLZT 材料明显降低,改善了材料的器件应用特性。

## 参 考 文 献

- 1 G. H. Haertling. Improved hot-pressed electrooptic ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O<sub>3</sub> system[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971, **54**: 221~227
- 2 I. A. Santos, A. L. Zanin, M. H. Lente *et al.*. PLZT and PLMN-PT transparent ferroelectric ceramics: processing and properties[J]. *Ceramica*, 2003, **49**: 92~98
- 3 P. Pramila, T. C. Goel, P. K. C. Pillai. Piezoelectric, pyroelectric, and dielectric properties of La- and Sm-doped PZT ceramics[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, **12**: 165~168

- 4 H. D. Sharma, A. Govindan, T. C. Goel *et al.*. Effect of rare-earth ions on the structural parameters of modified PLZT ceramics (5/65/35)[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 1424~1426
- 5 H. R. Rukmini, R. N. P. Choudhary, D. L. Prabhakara. Effect of sintering temperature on Na-modified PLZT ceramics [J]. *Mater. Chem. and Phys.*, 2000, **64**: 171~178
- 6 Zuoren Dong, Qing Ye, Ronghui Qu *et al.*. Characteristics of a PLZT electro-optical deflector [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(9): 540~542
- 7 Liu Feng, Ye Qing, Qu Ronghui *et al.*. Polarization independent lanthanum-doped lead zirconium titanate electro-optical switch based on fiber loop mirror[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 107~110
- 刘峰,叶青,瞿荣辉等.基于光纤环形镜的偏振无关的掺镧锆钛酸铅电光开关[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 107~110
- 8 Chen Jie, Cao Yongliang, Zhang Xianmin *et al.*. High speed variable optical attenuator based on transparent [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2006, **28**(1): 21~22
- 陈捷,曹永良,章献民等.基于透明铁电陶瓷的高速可变光衰减器[J]. *压电与声光*, 2006, **28**(1): 21~22
- 9 T.-B. Wu, M.-J. Shui, C.-C. Chung *et al.*. Phase transition and ferroelectric characteristics of Pb[(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>]O<sub>3</sub> ceramics modified with La(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(8): 2168~2174
- 10 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. Introduction to Ceramics[M]. John Wiley & Sons, 1976. 646~703
- 11 Yuhuan Xu. Ferroelectric Materials and Their Applications[M]. Elsevier Science Publishers, 1991. 171~184