

铁电材料及其应用

《译文集》

第 1 辑

中国科学院上海硅酸盐化学及工学研究所编译

上海科学技术情报研究所

铁电材料及其应用

《译文集》

第1辑

中国科学院上海硅酸盐化学及工学研究所编译

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6 字数: 148,000

1973年10月第1版 1973年10月第1次印刷

印数: 1—8,000

代号: 151634·141 定价: 0.65元

(只限国内发行)

毛主席语录

2652/02
中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

前 言

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，为适应我国新技术发展的需要，我们编译了《铁电材料及其应用》译文集，以供读者参考。

本册译文集主要收集了一些氧化物铁电材料及有关电光、热释电应用方面的资料。

铁电体是一种类比于铁磁体的材料。这种材料在一定温度范围内具有自发极化，其极化强度可依外电场而取向，且具有电滞回线。所以铁电材料可应用于许多场合如电光性能的存储显示；热释电性能的红外探测；压电性能方面的超声换能、计测、探伤、通讯以及静电高压发生和引燃引爆等方面。目前，上述应用有些已经实用，有些尚处于研究和探索阶段。各种应用的基本性能，诸如压电性能、热释电性能以及电光性能等均与自发极化密切相关，对不同铁电材料其应用性能也各有特色。由于铁电材料具有这些独特的应用性能，使铁电材料及其在新技术方面的应用获得了很大发展。

本译文集介绍国外有关氧化物铁电材料(多晶和单晶)及各方面应用的最近发表的文章，以期达到在该领域内及时了解国外研究的一些动态情况。由于所选资料均为资本主义国家的，其中必有不少片面和吹嘘的内容，因此必须实行“**排泄其糟粕，吸收其精华**”，批判吸收，方有裨益。

在本译文集的编校过程中，由于水平所限，缺点和错误一定不少，谨希读者批评指正。

中国科学院上海硅酸盐研究所《铁电材料及其应用》编译组

一九七三年十月

目 录

锆钛酸铅陶瓷的光和电光性能的最近进展·····	(1)
电光应用的热压锆钛酸铅陶瓷·····	(10)
铁电陶瓷的电光效应·····	(25)
细晶铁电陶瓷的映象存储显示器·····	(35)
偏置应变铁电-光导体映象存储和显示器件 ·····	(43)
关于铁电-光学线路的有源补偿器 ·····	(60)
某些钨青铜型 $A_6B_{10}O_{30}$ 化合物 ·····	(68)
热释电系数直接测量技术和在毫微秒响应时间探测 器方面的应用·····	(74)
$Pb_{0.92}Bi_{0.07}La_{0.01}(Fe_{0.405}Nb_{0.325}Zr_{0.27})O_3$ 溅射铁电记忆薄膜的性能···	(79)
光调制和倍频用的单晶生长及各种特性·····	(82)

锆钛酸铅镧陶瓷的光和电光性能的最近进展

一、引言

热压以镧改性的锆钛酸铅陶瓷,即各种 PLZT 陶瓷的最近研究表明,这种材料具有大的电光效应、高的透光性(指抛光薄片),小范围内的局部转向、以及对环境惰性等特点。因此,现在正考虑将 PLZT 陶瓷用在许多可能的电光应用方面。例如,显示、映象存储、光-电压传感器、滤光器、光开关、光闸和记忆等方面。其中,某些应用要求通过陶瓷的光程十分长,即 1 厘米左右或更长些。在这种情况下,材料的透光度和化学均匀性已成为极端重要。所以,为了获得上述特性,制备材料必须使用特殊工艺。

本文目的是叙述有关提高 PLZT 陶瓷透光度和化学均匀性的制备方法的最近进展。另外,列出改进了的材料的一些光和电光性能,并与普通方法所制备的材料性能相比较。PLZT 系统的室温相图示于图 1。该图表明,添加适度的少量镧(<10 克原子%)对晶相稳定的范围产生很大的变动。一般说来,镧浓度增加有助于扩大反铁电相和铁电

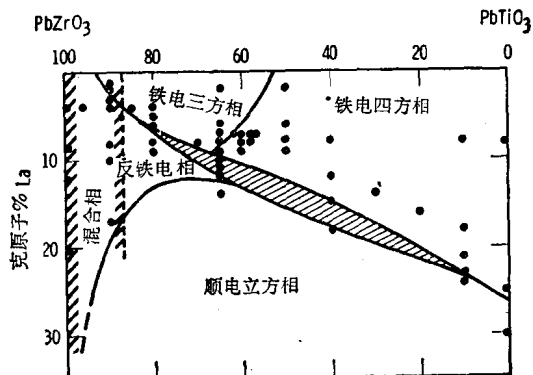


图 1 PLZT 系统的室温相图,相图上的各点表示研究过的组成

四方相,而缩小铁电三方相。本文为了着重研究,所选的组成是 6/65/35 (La/Zr/Ti), 7/65/35, 8/65/35, 9/65/35 和 12/40/60, 前三个组成具有电光记忆特性; 9/65/35 是二次调制材料; 12/40/60 是典型的线性调制材料。

二、材料

陶瓷(多晶)材料要成功地用于电光器件主要取决于材料的光学质量。人们对 PLZT 陶瓷的光学质量的改进所作的研究工作表明,造成抛光的厚片材料中光损失和电光不均匀性的主要原因有三个,即(1)化学不均匀性;(2)化学杂质;(3)剩余显气孔率。为了更好地了解这些原因的所在,把上述三个原因的每一个都作为一个独立问题来考虑,并进行了一系列初步实验。结果表明:(1)使用液体溶液原料实质上可减少化学不均匀性。这种原料是以液态成任意比例混合经反应后从溶液中共沉淀出来的。(2)要减低材料的黄色着色则希望采用高纯度原料。(3)使用纯氧气氛热压,实际上可以消除剩余气孔。

1. 原料选择

在化学制备 PLZT 粉料的共沉淀氧化物——醇盐制备过程中选用高纯度原料(>99.9%)。这些原料是:

PbO 氧化铅粉末。

La(AC)₃ 醋酸镧粉料溶解成含 5.83% (重量), La₂O₃ 的水溶液。

Zr(OBu)₄ 含 ZrO₂ 16.77% (重量) 的液态正丁醇锆。以下简称甲种。

Zr(OBu)₄ 含 ZrO₂ 28.66% (重量) 的液

态正丁醇锆。以下简称乙种。

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 含 TiO_2 23.71% (重量) 的液态正丁醇钛。

对上述原料的化学痕量杂质进行了光谱分析。分析结果示于表 1。研究工作曾用两种正丁醇锆, 即甲种正丁醇锆不含有铅; 乙种正丁醇锆含有约 0.42% (重量) 的铅。仍用

乙种正丁醇锆进行试验。由于以乙种正丁醇锆作为原料可以大幅度地降低成本, 尽管它含有较高量的杂质, 然仍试了这种原料。表 1 也列出使用甲种正丁醇锆热压制备的 PLZT 8/65/35 组成 (热压条件是: 1, 200°C, 210 公斤/厘米², 保持 16 小时) 的化学分析结果。它的唯一主要杂质是氧化铝, 这是在煅烧后球磨过程中引入配料的。

表 1 PLZT 陶瓷和原料的光谱化学分析

	PbO	$\text{La}(\text{Ac})_3$	甲 种 $\text{Zr}(\text{OBu})_4$	乙 种 $\text{Zr}(\text{OBu})_4$	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	PLZT8/65/35 (热压)
Ba	—	100~500	—	—	—	<10
Ag	5	50~100	—	—	—	—
Ca	4	50~100	—	—	20	<10
Fe	5	200~500	36	13	10	<50
Mg	3	10~50	—	—	10	<20
Si	15	50~100	—	7	20	<50
Na	5	<50	—	—	5	<10
Al	—	<10	—	40	10	100~300
Ti	—	<10	~	180	主 量	主 量
K	—	—	—	—	5	—
Hf	—	—	—	4200	—	—
Pb	—	—	7	—	—	主 量
Zr	—	—	主 量	主 量	10	主 量
Cu	—	—	—	—	—	10~30

注: 单位——百万分之一。

2. 材料的化学制备

图 2 为氧化物-醇盐化学制备的一般流程图。每批配料为 200 克 (以煅烧后的 PLZT 粉料重量为基计算)。PbO 称量准确至 0.1 克, 称出 PbO 粉料, 并移入普通的 1,136 立升容量的搅拌器内。以容量瓶准确至 1 毫升将适量的正丁醇锆和正丁醇钛量出, 并和 200 毫升异丙醇一起倒进搅拌器内。搅拌该混合物约 1 分钟。然后用可压挤的塑料软管通过搅拌器盖上的小孔把一定量的醋酸镧溶液灌入搅拌器内。醋酸镧水溶液一加入, 正丁醇锆及正丁醇钛就被醋酸镧溶液中的水水解, 生成混合氢氧化物的沉淀。这个反应是放热反应, 释放的过量热会使剩余反

应加速。同时, 水解反应是在高效率搅拌器内进行的。氧化铅和醋酸镧与新鲜的水解沉淀起作用后生成的最终产物是白色的和具有油漆状稠度的混合氢氧化物。总的搅拌时间近 15 分钟。

将搅拌好的料浆倒入平底玻璃盘内, 于 100°C 温度下在烘箱里干燥约 4 小时。干燥后, 由于粉料的收缩性很大, 粉料很容易与玻璃盘脱离而取出。干燥粉料用丙烯树脂杵打碎, 装入高铝坩埚内, 在 500°C 温度下煅烧 16 小时。煅烧后粉料用聚乙烯球磨桶和刚玉球在丙酮中球磨 4 小时。然后, 进行第二次煅烧, 条件为 500°C 保温 4 小时。从而完成 PLZT 粉料的制备过程。

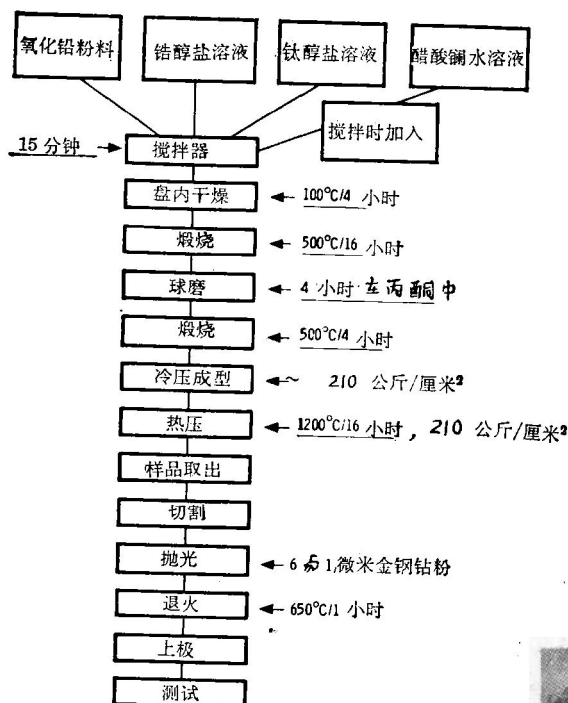


图2 氧化物——醇盐化学制备的流程简图

3. 材料烧成

热压用的毛坯是把煅烧粉料用 210 公斤/厘米² 压力冷压成形的。毛坯尺寸约高 5 厘米, 直径为 2.5 厘米。把毛坯放在衬有碳化硅的刚玉模子的空隙中, 周围整个垫以 30~90 目的约 3 厘米厚的一层烧结氧化镁颗粒。在上面, 放上松松配合的刚玉棒, 使压力传至毛坯样品。模子放在刚玉底座上, 因而只是单面加压力。当炉子开始加热时, 氧气就通入炉膛。一般所用氧气流量为每小时 14×10^4 毫升。因 PLZT 材料在承受压力下一般约 900°C 刚开始致密化, 所以, 标准规定是在 900°C 下加压为最终压力的一半。当达到所选定的热压温度, 以后再渐渐增加到最终压力。典型的热压条件是 1,200°C、压力是 210 公斤/厘米², 保持 16 小时。热压好的熟坯让其在炉子里自然冷却, 约至 300°C, 从炉子里取出模子, 再让其自然冷却至室温。采用金刚占钻孔机把熟坯从模子里取出。粘在熟坯

上的烧结氧化镁颗粒可用金刚占切片机或者用碳化硅砂纸除去。测量用的试样制备是把熟坯切割成圆片, 用金刚钻粉抛光, 然后退火和测量。

三、结果和讨论

1. 材料

采用新的制备与烧成方法, 即化学制备与纯氧氛热压, 已成为使材料在透光度与化学均匀性方面具有最好的光学质量的措施。现有的尺寸和材料质量的典型样品示于图 3。已经烧制出的这类质量的片子的最大尺寸为 1.3 厘米厚和 3 厘米直径。

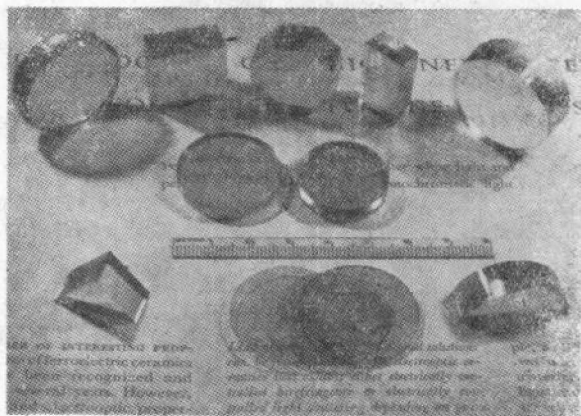


图3 样品尺寸与透光性的实例

(1) 氧化物-醇盐化学制备过程

由液态制备的 PLZT 粉料, 明显地提高了材料的化学均匀性。以往一些研究者曾指出: 高纯度亚微米颗粒尺寸的氧化物(如二氧化锆)和钙钛矿(如钛酸钡、钛酸锶、锆酸锶)均能以液态原料来制备。以组成离子按原子尺度大小紧密接触和混合的方法可以获得较好的化学均匀性。机械地混合, 如象通常混合氧化物的方法那样是很难到达这一均匀状态的。

这些透明 PLZT 材料中的明显化学不均匀很容易用肉眼察出。材料内部的折射率

的变化产生“橘皮”效应，即透过抛光片观察某一距离处的某一物体时，这个效应使所观察到的物体的象有畸变。而比较细小的化学不均匀用肉眼是不能察出的，但放在正交偏光镜之间观察时，这个微小的化学不均匀就变得十分明显。这点可从图4看出。图中为采用三种不同制备过程和烧成工艺制备的几种PLZT组成：①混合氧化物热压；②混合氧化物氧气气氛热压；③化学制备粉料和纯氧气气氛热压。首先可以看到，1毫米厚度的抛光试样在平行偏光镜下观察时，仅看到材料均匀性的很小差异，但在偏光镜正交之后，就容易看出材料均匀性的大的变化。其次，亦应

注意到当使用化学制备方法后所有组成的均匀性都得到了明显改善。如果，要成功地把陶瓷材料用于要求厚度大于1/2毫米的电光器件，则在正交偏光镜间观察均匀性是极端重要的。

以往曾试验过的许多化学制备方法当中，仅选择了这种氧化物-醇盐制备方法。因为它的产物均匀、操作简便、制备时间短、设备适应于通常的制备工艺，原料溶液稳定，而且溶液所占总的体积亦小。例如，600克的一批料，总体积为2,400毫升，烘箱干燥，只需20分钟就能制备完毕。而普通的混合氧化物方法，达到这一步骤，一般需要球磨一小

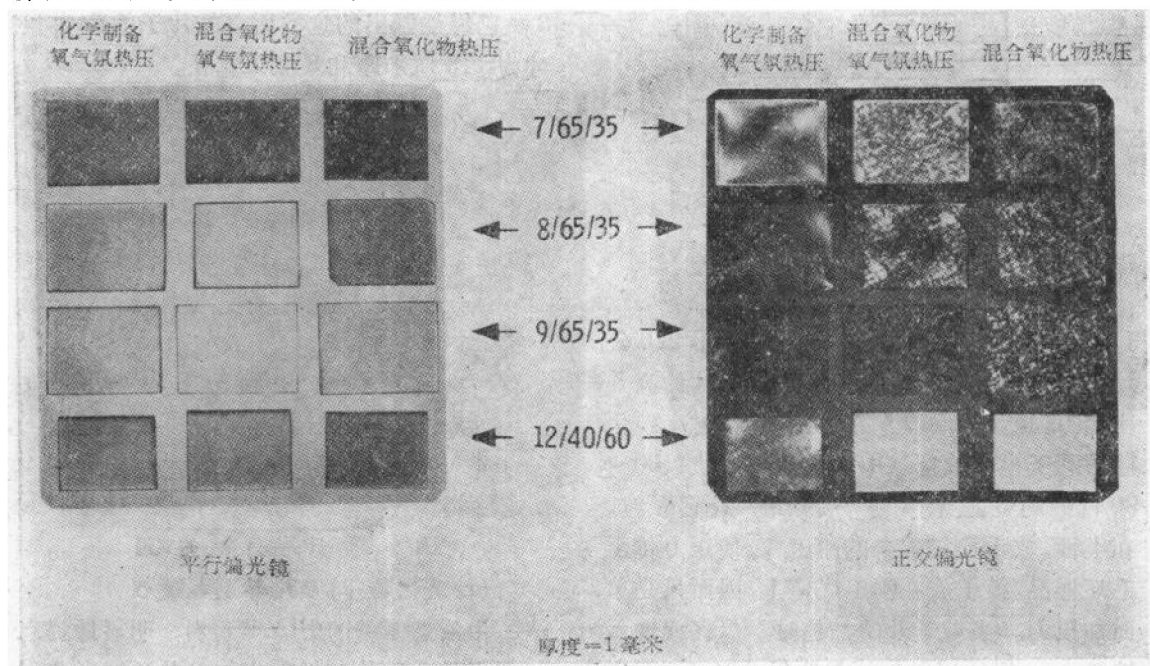


图4 不同工艺制备的四种PLZT组成在平行与正交偏光镜之间所观察到的化学均匀性

时。化学方法制备材料时间较短的理由是原料在混料器中混合十分迅速而且反应产物的颗粒十分细。已混合好的粉料的颗粒尺寸分布测量示于图5。所测得的平均颗粒直径为0.9微米，最小的颗粒尺寸是0.1微米，最大的是5微米。由于该测量方法是基于离心沉积原理，所以它可能因颗粒凝聚造成误差而受到影响，结果就拍摄了混合粉料的扫描电

子显微镜照片(图6)。从照片上可看出，粉料中是产生颗粒凝聚的，但最小的颗粒的粒径尺寸确仍接近0.1微米。这种小颗粒的存在从进一步的干燥过程中发现不到或极少看到有沉降和分层也就显而易见了。为了保持在煅烧之后有这种小尺寸的颗粒(以便有高的活性)，煅烧温度必须保持在刚刚足以赶走所有挥发物质的温度。图7为8/65/35组成的

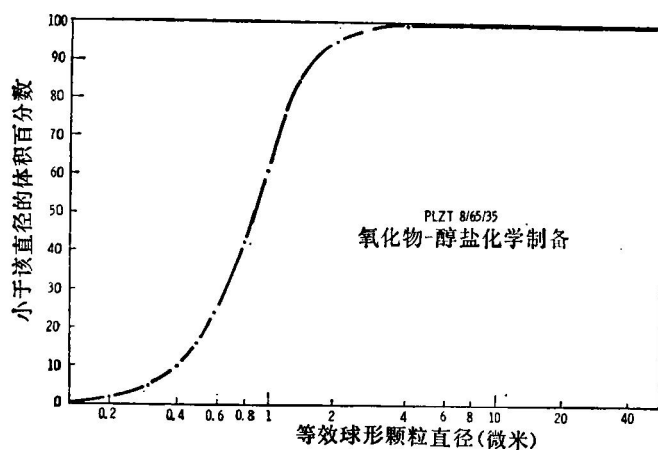


图5 氧化物——醇盐法化学制备 PLZT 8/65/35 的颗粒尺寸分布图

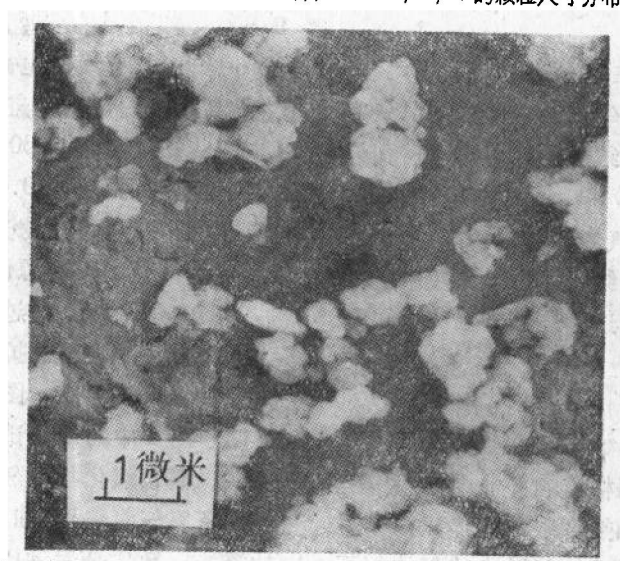


图6 氧化物——醇盐法化学制备 PLZT 8/65/35 的扫描电子显微镜照片

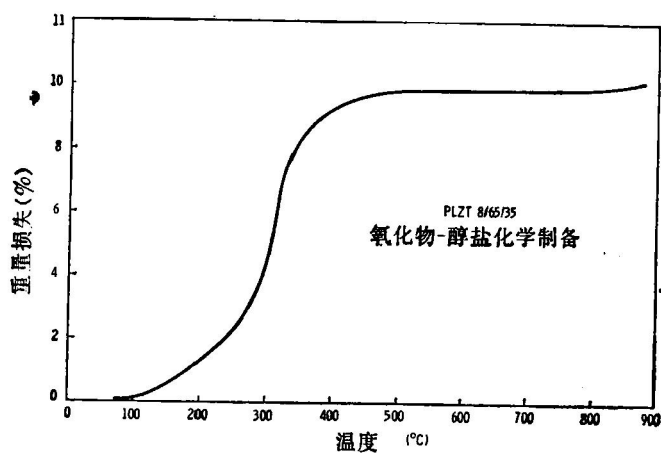


图7 氧化物——醇盐法化学制备 PLZT 8/65/35 的热解重量分析曲线

典型热解重量分析曲线,该图显示出失重百分率与温度的关系。图中表明,在 500°C 左右(煅烧温度),几乎所有挥发性物质都已逸出。混合粉料的X-射线鉴定表明,它是无定形的非晶体结构,然而煅烧以后的粉料就很好显示出PLZT钙钛矿的晶体结构。对甲种和乙种正丁醇锆制备的材料进行比较,发现在化学均匀性、透光度、以及着色方面无明显差别。这点也表明乙种正丁醇锆原料中含铅杂质对材料质量没有有害的影响。使用纯度稍低的乙种原料必将大大降低化学制备材料的每公斤的价格,以致使它可和混合氧化物制备方法相竞争。

(2) 纯氧气氛热压

各种气氛,如,氧气、氮气、氩气、氢气和氦气对氧化物材料烧结特性的影响,曾由许多人研究过。Murray和Dungan研究各种普通的PZT材料氧气烧成时曾指出,流动的氧气氛对增加最终烧结密度有显著影响。实际上,他们所提出的这种烧结方法完全可以代替热压。

虽然在前人的著作中提到了各种气氛对通常氧化物烧结的影响,但在某一气氛下热压烧结所观察到的同样影响并非十分明显。主要原因是材料在加热时限制在热压模具里面,致使气氛与冷压毛坯气孔中的气体相互交换的机会很少。然而,当通入的氧气流量大于每小时 14×10^4 毫升之后,发现PLZT透光度有显著改进,似乎是气体之间发生了互换。正如Coble和Muzzay、Dungan等人所指出的,如果晶格空位对末期烧结时的气孔的排除是重要的,则PLZT材料在致密化之前对气氛必然特别敏感。同时,Hennings和Härdtl已指出,A(铅)和B(锆钛),两种空位在镧浓度大于5克原子%的掺镧钛酸铅中均存在。

基本上,一般热压材料中间存在着的全部剩余气孔,可借通入纯氧气氛的方法而消除。这个工艺在热压烧结的初期,可使氧气

置换坯体开口气孔中的氮气,而在致密化的末期(封闭气孔阶段),剩余气孔中的氧通过晶格和沿着晶界扩散,以使气孔最终消除。在以往的普通热压过程中,残存在材料中的剩余气孔中的是氮气(来自空气),该气体不易通过晶格和沿晶界扩散。

2. 透光度

由于混合氧化物氧气氛热压和化学制备氧气氛热压材料的透光度有明显增加,所以用1毫米厚的未经极化的试样进行了一系列的透光度的测量。在这些材料中7/65/35, 8/65/35的组成具有典型的电光记忆效应; 9/65/35组成具有典型的二次电光效应, 12/40/60组成具有线性电光效应。首先用无滤光器的高强度白炽光源进行测量,然后用四个峰在0.50、0.55、0.60和0.65微米的不同滤光器测量,最后用0.633微米He-Ne激光光源进行测量。每个滤光器的带宽为0.05微米,所有测量中,光源调成平行光,并使光在进入陶瓷片之前先通过一个2毫米直径的小孔。光检测器是由硅扩散光二极管和一个大孔径聚焦透镜组成。图8为测量结果,该图表明了图4中的每个试样的透光度与波长的关系。混合氧化物氧气氛热压(曲线2)和化学制备氧气氛热压(曲线3)材料的每种组成的透光度数值是后者比前者更高于混合氧化物热压(曲线1)材料。而且,假如两个表面的反射损失均存在的话,8/65/35和9/65/35的最高透光度数值将接近于预料的最大值。几乎在所有情况下,化学制备氧气氛热压试样的透光度至少比混合氧化物热压试样的透明度大20%。使用和不使用He-Ne激光测量的透光度数值间欠符合的原因尚不明了。

在图8中的较短波长范围不存在色散效应是认为色散效应主要与材料中的散射这一事实有关。因为,以很大的检测孔用于这些测量时,并未能观察到散射色散。

以前的资料中曾指出,PLZT系统的某些混合氧化物热压材料的0.25毫米厚度以

下的抛光薄片的透光度，在波长 0.55 和 0.60 微米之间时约为 0.8。这些结果意味着，这些组成的薄片的总损失基本上是其折射指数约为 2.5 的材料的单面反射损失。

PLZT 材料折射指数的测量表明在上述波长范围内，折射指数的变动约为 2.5~2.3。至于所观察到的单面反射损失的原因，现在还不清楚。

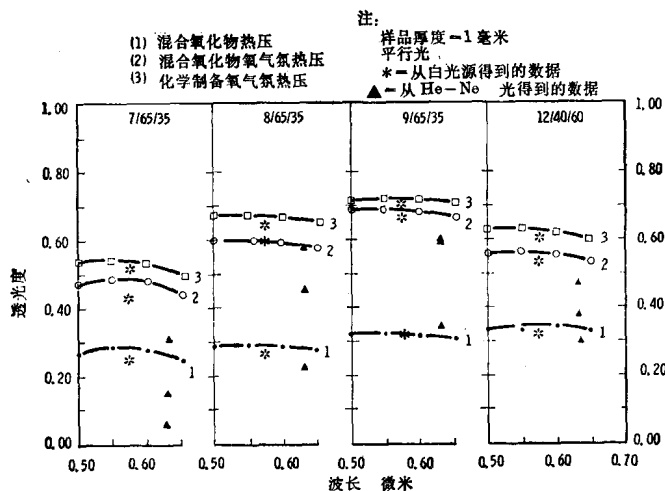


图 8 不同工艺制备的四种选定的 PLZT 组成的波长与透光度的关系

3. 电光性能

对混合氧化物氧气氛热压和化学制备氧气氛热压材料测量了所选定的电光性能。将电光记忆材料、二次电光材料和线性电光材料的各代表性组成分别测定了相位推迟 (T) 随剩余极化 (P_r) 和电场 (E) 变化的关系。从这些数据可以算出有效双折射 Δn 与归一化剩余极化 $P = P_r/P_R$ 的函数关系 (P_R 为饱和剩余极化) 和 Δn 与电场 E 的函数关系。将上述两种材料所得结果与以前发表过的混合氧化物热压材料的结果相比较，则发现三组结果并无明显差异。但必须强调，尽管改进了的材料的电光性能基本上和混合氧化物热压材料相似，但是改进了的材料的透光度明显增加，使它们可在更多的器件方面应用。因此，借透光度的增加可改善它们的有效电光能力。

除了有点费事之外，似乎改进了的电光记忆材料和已报导的混合氧化物热压材料具有大致相同的有效双折射和晶粒尺寸依赖关系。粗晶的(平均粒径大于 3 微米)化学制备

氧气氛热压材料，在极化后，三方相的光散射增加约一个数量级，而材料经过加热退极化后，光散射效应几乎全部消失。这个效应仅呈现于三方相的各组成，而四方相各组成几乎没有类似的效应。而且，这个效应在化学制备的材料中比在混合氧化物氧气氛热压或混合氧化物热压材料中更为显著。实验表明增加散射的是与“硬”的或应变感应的 71° 和 109° 电畴取向有关。因部分极化时，这个效应不会发生，而仅在极化电场高于矫顽场二倍或更多倍时，散射才大为增加。为更好的了解此效应，正在付出很大的努力。

为了说明化学制备氧气氛热压材料的电光性能，把三种化学制备氧气氛热压记忆组成的有效双折射 (Δn) 和归一化剩余极化的关系示于图 9。9/65/35 组成和 12/40/60 组成的 Δn 和 E 的关系分别示于图 10 和图 11。

(1) 记忆材料

图 9 为化学制备氧气氛热压的 6/65/35, 7/65/35 和 8/65/35 材料的 Δn 和 P 的特性关系。应注意，这些都是细晶材料，因而与粗晶粒材料相比，它们在同样剩余极化下将具有较

低的 Δn 值和较小的 Δn 随 P 的变化范围。也正由于是细晶粒材料，它们将不呈现上面已讨论过的存在于粗晶材料中的那种反常的散射效应。图 9 中的曲线 3 可以与有关资料

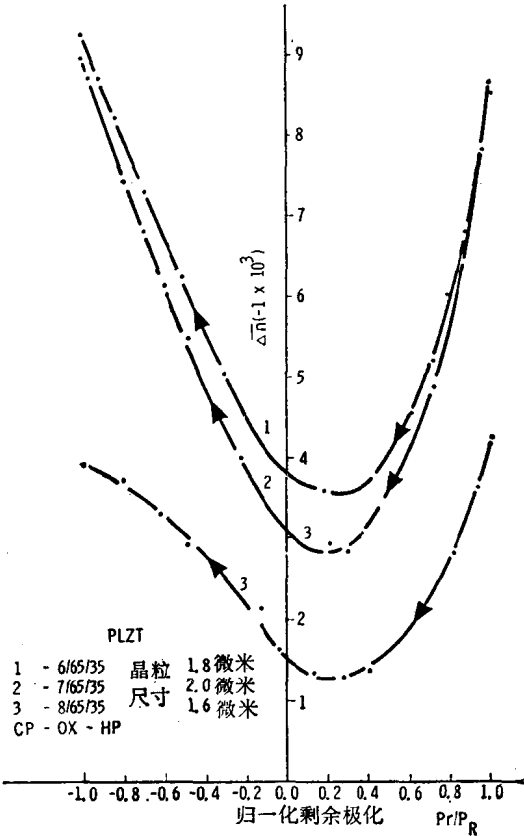


图 9 不同晶粒尺寸的三种记忆组成的有效双折射 Δn 与归一化剩余极化 P_r/P_R 的关系

中的 2 微米晶粒的混合氧化物热压 8/65/35 材料的结果相比。曲线 3 材料具有较小的晶粒尺寸，因而认为是化学制备氧气氛热压材料在同样 P_R 状态时 Δn 下降的原因。图 9 所示的三个记忆材料的 Δn 随 P 变化的数据与至今尚未发表的相同组成的混合氧化物热压材料的数据相比较是接近的。

(2) 窄回线的二次方电光材料

图 10 为化学制备氧气氛热压 9/65/35 的 Δn 和 E 的特征关系。曲线说明，饱和效应在电场稍低于 15 千伏/厘米开始发生，在较低的电场下，电光效应是二次方的。化学制备氧气氛热压材料的二次方电光系数 R (8.08×10^{-16} 米²/伏²) 是略低于有关资料中的混合氧化物热压 9/65/35 材料的电光系数数值 (9.12×10^{-16} 米²/伏²) 的。这可能是由于化学制备氧气氛热压材料的晶粒尺寸细的缘故。相近晶粒尺寸的材料往往具有几乎相同的二次方电光系数 R 。

(3) 线性电光材料

图 11 为化学制备氧气氛热压 12/40/60 组成的 Δn 和 E 的关系。这种材料的线性电光系数 r_e (1.36×10^{-10} 米/伏) 恰恰比以前测量过的混合氧化物热压 12/40/60 组成的 r_e ($11. \times 10^{-10}$ 米/伏) 略大些。 r_e 值的差异可能是由于两个材料的原始极化条件不相同所致。

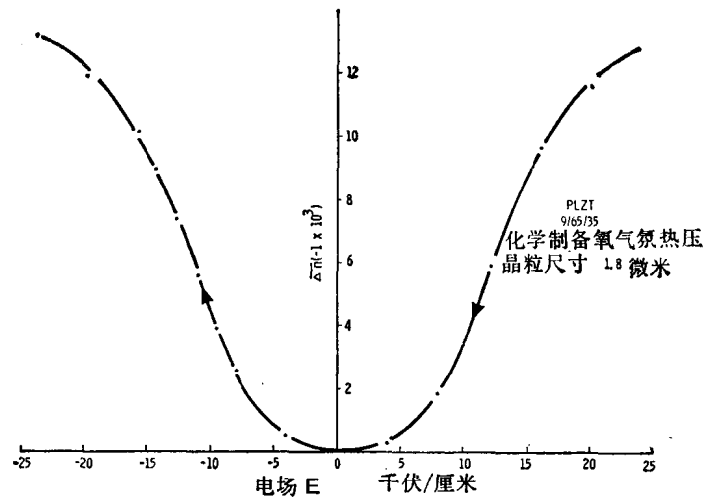


图 10 具有二次方电光效应的 9/65/35 组成的有效双折射与电场的关系

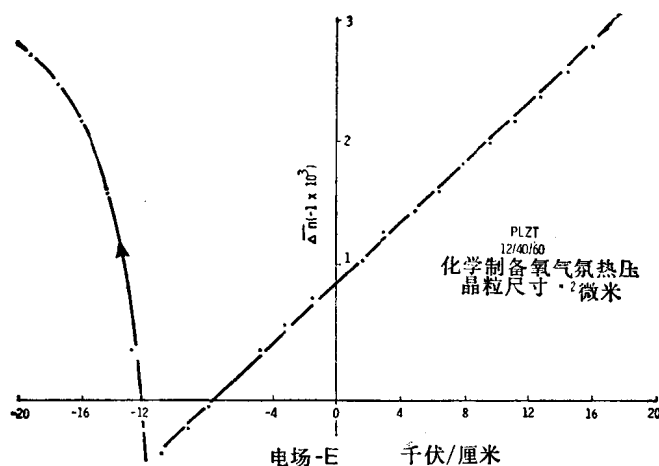


图 11 具有线性电光效应的 12/40/60 组成的有效双折射与电场的关系

总 结

本工作通过以下两个途径研究了消除剩余气孔和提高化学均匀性的有成效的方法，即 ①以高纯液体溶液原料化学制备 PLZT 粉料 ②热压时通纯氧气氛。比较了纯氧气氛热压与通常热压之后，发现透光度有显著改善。透光度最高的材料是采用化学制备与纯

氧气氛热压的方法。PLZT 陶瓷抛光薄片在正交偏光镜之间观察证明用氧化物——醇盐法制备材料具有高的透光度和化学均匀性。化学制备与纯氧气氛热压材料的电光测量表明，在电光性上与普通混合氧化物热压材料相比，无甚差别，但化学制备纯氧气氛热压材料增加了透光度，致使这些材料可用于更多的用途。

译自《Ferroelectrics》3[2/3/4], p. 269~280 (1972).

电光应用的热压锆钛酸铅镧铁电陶瓷

引言

人们对应用于电光器件的单晶铁电材料已作了充分地研究。单晶的光学透明度使它们特别适合于这些应用;然而其它因素,诸如有限的物理尺寸、易变的光学均匀性以及化学组成控制的随时可变,均有益于它们的适用性。铁电陶瓷易于制成不同的尺寸和形状,并且有良好的组成控制,但是通常它们的光学透明度过低,以致使它们不能应用在光学方面。改进的制造方法,例如热压,已使光学透明度提高到目前将陶瓷材料用于电光器件成为可行的程度。

Land, Land 和 Thacher, Land 和 Haertling, Maldonado 和 Meitzler, 及 Haertling 等人的研究首先报道了电光应用方面的铁电陶瓷材料。Land, Land 和 Thacher 描述了铁电的锆钛酸铅陶瓷中光散射和光学推迟的一般现象,并提出了应用这些效应的方法。Land, Land 和 Haertling 叙述了 Ba, Sn 添加到锆钛酸铅系统中的影响。Maldonado 和 Meitzler 利用了一种转向方式(在片子平面内 180° 转向)连同一种新的电压控制转向模式,研究了铁电陶瓷作为光阀的特性。Haertling 报道了一系列 Bi 掺杂的锆钛酸铅组成的制造和性能,并对刚提到过的光学散射和推迟的研究方面作了评价。

本文叙述 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体 (PLZT) 系统的一系列铁电组成的物理、电和电光性能, PLZT 系统陶瓷比其它已知的铁电体更透明些。该系统的特征为: (1) 高透明度基本上与晶粒大小无

关; (2) 易于制造; (3) 具有包括光记忆和线性调制或二次调制在内的电控可变的光推迟。

虽然缺乏关于 PLZT 系统的报导, 但略相类似的系统 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-LaFeO}_3$ 已由 Ikeda 和 Okano 研究过, 他们发现: (1) 至少有 20 克分子 % LaFeO_3 进入锆钛酸铅固溶体; (2) 添加 LaFeO_3 会使反铁电相稳定的区域扩大, (3) 增加 LaFeO_3 有助于四方铁电相超过三方铁电相。Berlincourt 对同样系统所作类似的研究基本上确证了 Ikeda 和 Okano 的发现。该两项研究中, 由于制造时使用氧化铁作为原始成分, 故所制成的材料都是光学不透明的。这些研究结果与将镧引入锆钛酸铅固溶体所得的结果是类似的, 唯单独用镧改性是产生光学透明性的。透明 PLZT 组成的样品示于图 1。

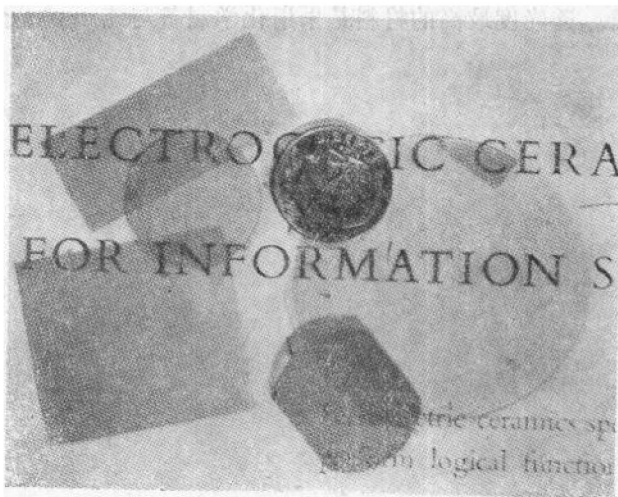


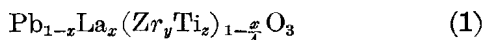
图1 PLZT 抛光片的透明度片子厚度从右侧中央直径为 44.5 毫米的圆片起, 按顺时针方向分别为 0.3, 2.5, 0.5, 0.5, 0.35, 0.75 和 0.3 毫米*

* 图上右上角的方片估计其厚度为 0.3 毫米, 原文未注明——译注

二、实验程序

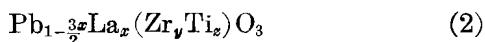
1. 化学式

PLZT 系统中的所有组成均按下列通式配制:



通式中 La 的浓度(x)的变动范围从 2 克原子 % 到 30 克原子 %, 锆钛比 (y/z) 从 100/0 到 0/100、即 PbZrO_3 和 PbTiO_3 均为终端的组成。假定该化学式所代表的 ABO_3 钙钛矿结构的全部 $A(\text{Pb}, \text{La})$ 离子位置是被填满的, 由 $B(\text{Zr}, \text{Ti})$ 离子位置的空位促成电荷补偿, 每 4 克原子 % La 产生一个 B 空位。

另一种改进的通式为:



该通式用来表示三价掺杂的组成, 例如以 La 掺杂置换 Pb 的位置, 假定电中性是由产生 Pb 空位来保持, 每 2 克原子 % La 引起一个 Pb 空位。

比较上述两通式, 看来似乎是产生按通式(1)形成(Zr, Ti)空位不如按通式(2)所假定的 Pb 空位那样可能, 尤其是考虑到 1,000 °C 以上 Pb 离子的高挥发性。另一方面产生 A 或 B 空位不需要过剩离子完全挥发, 因为它们亦可以如分离的、检测不出的单元一样填隙地存在着。Error 和 Smyth 在 La 掺杂的 BaTiO_3 的氧化学式量的工作中曾提出, 氧化了的 A 空位(BaO)不一定就代表一个分离的单元, 更确切点可认为是有序的结构调整; 这些空位用 X-射线分析很可能测不出来。

本文赞成用通式(1)的, 似乎它优于通式(2)因为按通式(1)总是生成透明的材料, 而按通式(2)总是不能生成透明材料; 常规的气氛下烧成实验发现通式(1)的材料在烧成时是失重的, (即失 PbO), 而通式(2)的材料常常由于富 PbO 的气氛而增重, 这表明通式(2)所表示的材料是缺铅的; 通式(1)可能是

富铅的, 如以前解释的那样, 通式(1)所形成的富铅条件有助于热压中有较高的致密化速率; 因此添加适当过量 PbO 于通式(2)所表示的材料中, 亦可得到较高的透明度。

2. 材料的制备

试样系由高纯度(>99.5%)细颗粒(<2 微米)的 PbO , La_2O_3 , ZrO_2 和 TiO_2 制备的。所选的每一组成按化学式 500 克配一次料, 并按以前研究电光应用的 Bi 掺杂的热压锆钛酸铅材料的方法制备。冷压成形的毛坯直径为 22.2 毫米, 高度为 19 毫米, 在 1,000~1,300°C 之间保温 1 小时到 10 天, 进行热压, 所用压力为 21~700 公斤/厘米²。典型的热压条件是 1,100°C、在 140 公斤/厘米² 压力下保温 16 小时。

3. 物理测量和电测量

物理测量和电测量与资料所叙述的相类似。体积密度是用排开液体(三氯三氟乙烷)的方法测量的。晶粒尺寸是用抛光并腐蚀好的试样测定, 在某些情况下, 用普通的 HF/HCl 腐蚀是相当困难的, 因为腐蚀出的电畴图案与晶界的轮廓相互干扰。在这样一些情况下, 抛光的片子须在富铅的气氛中, 于 1,300°C 温度下热腐蚀约 1 小时; 这种方法只显露晶界, 而不显露电畴图案。由于 1,300°C 是高于大多数的热压温度, 因此, 研究了热腐蚀时晶粒生长的可能性, 但没有发现什么。

利用 Ni 滤光片过滤的 CuK_α 辐射分光光度计确定 X-射线衍射图案。试样是采用 320# 砂轮上磨平的热压圆片。单胞的测量是由若干前反射和后反射线确定的, 测量的准确度估计是 ± 0.005 埃。

4. 光和电光测量

(1) 透光度与波长的关系

测量了未极化的抛光片的透光度与波长的函数关系。 $\lambda = 0.2 \sim 2.6$ 微米使用两个分

光光度计测量, $\lambda=2.5\sim15$ 微米使用红外光光度计测量。

(2) 有效双折射率

有效双折射率 $\Delta n=n_e-n_o$, 从直接测量相位推迟 Γ 确定。 Γ 是入射到陶瓷片上线性偏振的单色光波的两分量的相位推迟; n_e 和 n_o 分别为非常折射率和寻常折射率, 当 Γ 和光程长 l (在片子中) 以相同的距离单位表示时, $\Delta n=\Gamma/l$ 。

图 2 所示为测量 Γ 与剩余极化 P_r 或外加电场 E 关系的按置图。光源是 6,328 埃的 H_e-N_e 激光; 最初激光束被偏振到使光场矢量 E 与加在陶瓷片上的外电场方向呈 45° 取向。偏振的光束通过可变补偿器以后, 由孔缩减其大小; 然后通过陶瓷片表面上电极间

的间隙, 从片子出来的光经过和起偏振器正交的检偏振器后, 用光导二极管进行检测。

在电极上施加电压使间隙产生电场, 约等于 $3E_c$, E_c 是材料的矫顽场。当关上开关 S 除去电场时, 陶瓷仍保持饱和剩余极化 P_R ; 将电压极性反转, 瞬时地打开开关 S , 间隙间的陶瓷内被转向到某种新的极化状态 P_r 。每一剩余极化状态均可借瞬时地断开开关 S 达到, 借调节可变补偿器测量推迟量以获得陶瓷片组合补偿器的零值净推迟。在间隙内材料的剩余极化是正比于静电计读数的。

图 2 所示的按置情况也是用来测 Γ 与电场关系的数据的; 即在施加电场下测量 Γ (此时 S 断开)。

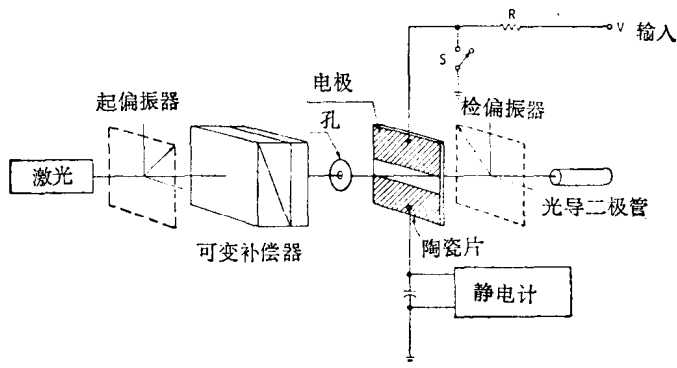


图 2 测量相位推迟 Γ 的实验设置

三、结果和讨论

1. 相图

PLZT 系统的室温相图示于图 3 从弱信号的介电数据、X-射线分析和强信号电滞回线特征等结合起来以确定相界; 相图的各点表示实际配制的各组成。相图只表示出含 La30 克原子 % 以内的组成, 因为更高 La 含量下, $PbZrO_3$ 对 $PbTiO_3$ 的任意比例都生成立方的非铁电相。应注意到图上的纵座标相对于 $PbZrO_3/PbTiO_3$ 轴放大了二倍, 这样使相界能更易于识别和绘出。

相图的几个特征是很显著的。(1)La 含量的小量变化引起相稳定区域颇大的变化。(2)La 含量增加促使反铁电相(AFE)扩大, 而铁电相(FE)减小。(3)La 含量增加使四

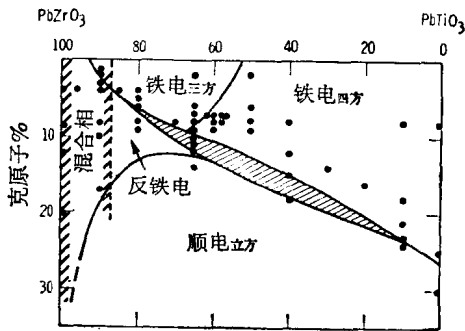


图 3 PLZT 系统的室温相图