

М. К. АНТОНОВА, И. Э. БРУВЕРИС, А. Я. ДОБРЕ,
А. Э. КАПЕНИЕКС, М. П. ОЗОЛИНЫШ, А. Р. ШТЕРНБЕРГ
(Рига)

О ПОДБОРЕ СОСТАВА ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПРЕДЕЛЕННЫХ СВЕТМОДУЛИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВАХ

Прозрачная электрооптическая сегнетокерамика (ЭОСК) является перспективным материалом для построения различных светомодулирующих устройств [1, 2]. Ряд макетов таких оптоэлектронных приборов (модуляторы [3], индикаторы [4], светозащитные очки [5], управляемые транспаранты [6—8]) создан в СССР. Имеются также успехи в области технологии получения ЭОСК: изготавливаются, например, качественные образцы керамики ЦТСЛ (цирконата — титаната свинца, модифицированного лантаном) диаметром 13 см [9].

В ЭОСК наблюдается размытый фазовый переход (ФП), который может быть охарактеризован температурой максимума диэлектрической проницаемости T_m (рис. 1, кривая 2) и температурой T_n , ниже которой происходят необратимые фазовые превращения при воздействии электрического поля и при нагревании до которой в предварительно поляризованных образцах исчезают макроскопические полярные свойства, в том числе индуцированное полем эффективное двупреломление Δn (см. рис. 1, кривая 1). Характер ФП, а следовательно, и значения T_m , T_n и величина интервала $T_m - T_n$ непосредственно зависят от состава керамики. Электрооптические (ЭО) свойства керамики однозначно определяются сегнетоэлектрическими характеристиками материала, в том числе особенностями структуры и фазового состояния [10]. Так, при $T > T_n$ ЭОСК характеризуется узкой петлей диэлектрического гистерезиса (рис. 2, кривая 1) и обладает квадратичным ЭО-эффектом. Модуляция света осуществляется переключением материала, соответствующего участку OA_k петли гистерезиса. При температурах гораздо ниже T_n керамика является «сегнетожесткой» (высококоэрцитивной) и, предварительно поляризованная, обладает линейным ЭО-эффектом на участке петли гистерезиса $A_{n1}A_{n2}$ (см. рис. 2, кривая 3). Оба вышеупомянутых эффекта не характеризуются «ЭО-памятью»; для запоминания информации обычно используется низкокоэрцитивная керамика (см. рис. 2, кривая 2), у которой T_n немного выше рабочих температур. Запись проводится поляризацией образца внешним полем до точки A_{n3} ; после снятия поля поляризация уменьшается до остаточного значения $P_{ост}$ (точка A_3), что и определяет записанную информацию в виде остаточного двупреломления или рассеяния света. Стирание осуществляется наложением поля противоположной полярности (по отношению к записываемому полю), несколько большего коэрцитивной

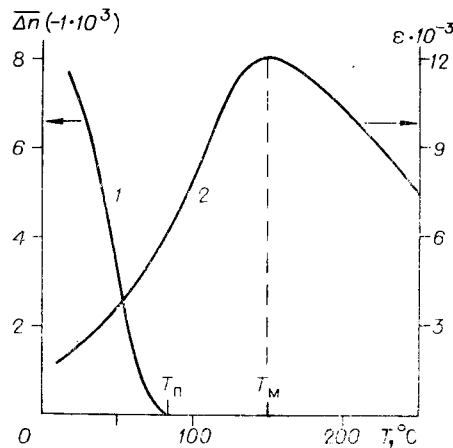


Рис. 1. Температурные зависимости физических параметров и характерных температур T_n и T_m для керамики ЦТСЛ 8/65/35 (ЦТСЛ La/Zr/Ti):

1 — $\Delta n(T)$, предварительная поляризация 10 кВ/см, $\lambda = 540$ нм; 2 — $\epsilon(T)$ при частоте $f = 1$ кГц.

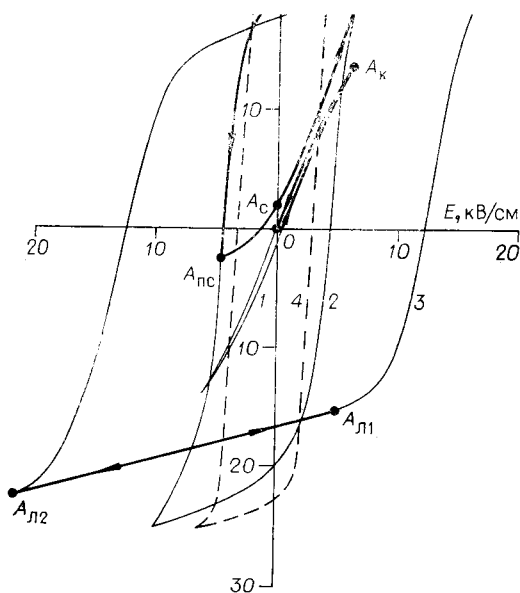


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса для некоторых композиций ЭОСК, $T=20^\circ\text{C}$: 1 — ЭОСК с квадратичным ЭО-эффектом (ЦТСЛ 10/65/35); 2 — ЭОСК с «ЭО-памятью» (ЦТСЛ 8/65/35); 3 — ЭОСК с линейным ЭО-эффектом (ЦТСЛ 12/40/60); 4 — керамика скандата — нибата свинца.

Сюда относится, например, керамика с истинным порогом переключения (что вместе с малыми управляющими напряжениями необходимо при матричной адресации ЭОСК с «памятью»), с расширенным диапазоном прозрачности (особенно в коротковолновой области спектра) и температурным диапазоном использования.

В оперативных светомодулирующих устройствах на основе ЭОСК (например, в оптических затворах, модуляторах) обычно используется квадратичный ЭО-эффект. Основными требованиями, предъявляемыми к ЭОСК в данном применении, являются: возможно больший коэффициент контрастности (глубина модуляции), зависящий главным образом от однородности керамики; возможно малые значения управляющего напряжения (характеризуется полуволновым напряжением $U_{\lambda/2}$, которое создает сдвиг фазы, равный π) и его малая чувствительность к изменению температуры; слабо выраженная временная зависимость ЭО-эффекта в широком интервале длительностей воздействующих электрических импульсов, что определяет быстродействие светомодулирующих устройств.

Преимущество ЭОСК по сравнению с сегнетоэлектрическими монокристаллами — в технологически легко осуществимой возможности получения материала, имеющего оптимальную совокупность параметров для конкретного применения. В настоящей работе на примере ЭОСК состава ЦТСЛ рассмотрено влияние фазового состояния на упомянутые модуляционные характеристики. Обычно изменение фазового состояния и, следовательно, целенаправленное изменение характерных температур T_m и T_p в ЦТСЛ осуществляются варьированием концентрации лантана в ке-

ропом изменением фазового состояния в ЭОСК (варьированием состава) можно существенно менять область применения и характеристики светомодулирующих устройств на основе ЭОСК.

Задачами настоящей статьи, продолжающей тематику более ранней работы [6], явились поиск, физическое обоснование и уточнение наиболее оптимальных композиций ЭОСК для конкретных условий применения. С целью выбора оптимального сочетания управляющего напряжения, быстродействия и коэффициента контрастности в статье проанализировано влияние фазового состояния на характеристики светомодулирующих устройств, работающих на основе квадратичного ЭО-эффекта. Кроме того, приведены новые композиции ЭОСК (кроме ЦТСЛ), поскольку прозрачная керамика ЦТСЛ не является универсальной по отношению к различным применениям.

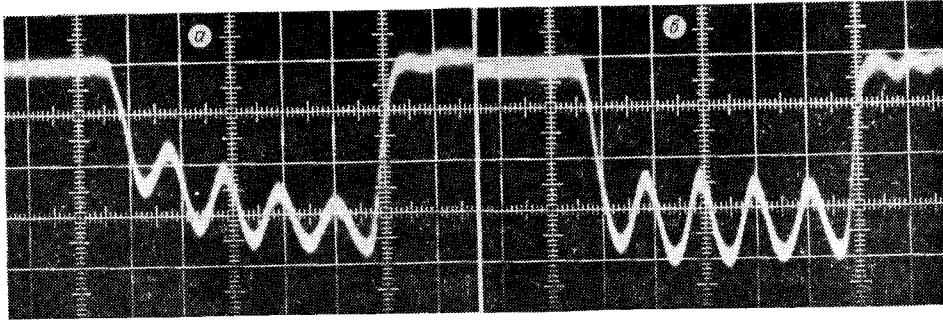


Рис. 3. Электрооптический отклик модулятора на основе ЦТСЛ 10/65/35 при управлении электрическим импульсом длительностью 5 мкс: а — $T=25^\circ\text{C}$, б — $T=90^\circ\text{C}$. Полному пропусканию модулятора соответствуют 5 вертикальных делений шкалы.

рамике [11, 10], причем в некотором интервале концентрации лантана характер ФП качественно не меняется. Последним определяется взаимосвязь между концентрационными зависимостями ЭО-параметров для различных композиций при конкретной температуре и температурными зависимостями ЭО-свойств для одного состава. В таком случае также исключаются индивидуальные различия технологического характера.

Ниже приведены результаты исследований временных зависимостей поперечного ЭО-эффекта в ЦТСЛ 10/65/35 (ЦТСЛ La/Zr/Ti) в интервале времени от 10^2 до 10^{-7} с. На рис. 3 виден ЭО-отклик образца, имеющего сечение $1,4 \times 1,4 \text{ мм}^2$ и длину 2,8 мм, при управлении прямоугольным импульсом длиной 5 мкс при $T=20^\circ\text{C}$ (а) и $T=90^\circ\text{C}$ (б). На рис. 4 даны температурные зависимости эффективного квадратичного ЭО-коэффициента \bar{K} при разных временах действия поля. Временные зависимости квадратичного ЭО-эффекта обусловлены главным образом двумя факторами. Во-первых, разными временами включения ориентационных процессов областей полярной фазы, существующих в сегнетоэлектриках с размытым ФП в широком интервале температур [10, 12], общий объем и времена переключения которых увеличиваются с понижением температуры. Во-вторых, тем фактом, что при импульсном управлении с крутыми фронтами нарастания электрического поля проявляется действие «вторичного» ЭО-эффекта: происходит изменение коэффициента преломления, обусловленное электрострикционной деформацией образца. Переходный процесс включения «вторичного» ЭО-эффекта имеет колебательный характер (см. рис. 3), зависящий от частот собственных колебаний образца.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы. Для создания оптических затворов, работающих в квазистатическом режиме, целесообразно использовать составы ЭОСК, для которых T_n несколько ниже рабочих температур (например, при $T_{\text{раб}}=20^\circ\text{C}$ — ЦТСЛ 10/65/35). Такие композиции характеризуются наиболее высокими статическими ЭО-коэффициентами \bar{K} (см. рис. 4), что приводит к уменьшению

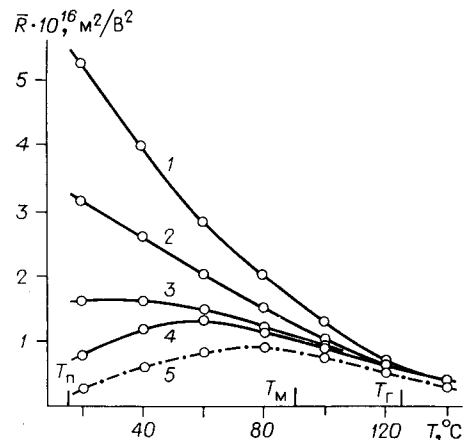


Рис. 4. Температурные зависимости эффективных квадратичных ЭО-коэффициентов \bar{K} , определенных при разных временах воздействия электрического поля: 1 — 10^2 , 2 — 10^{-3} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-6} , 5 — 10^{-7} с (определено для «закатого» образца).

управляющих напряжений. Для создания быстродействующих светомодулирующих устройств необходимо выбрать ЭОСК с $T_{\text{раб}}$ выше некоторой граничной температуры $T_{\text{г}}$, где практически отсутствуют временные зависимости ЭО-эффекта, однако снижена чувствительность материала к воздействию внешнего электрического поля. Если же устройство предназначено для управления светом в строго определенном интервале длительностей импульсов, выгодно использовать составы с $T_{\text{п}} < T_{\text{раб}} < T_{\text{г}}$, сочетая при этом наиболее низкие значения управляющего напряжения с допустимой неравномерностью модуляции по всему рабочему интервалу времен.

Во всех случаях быстродействие будет ограничено из-за заметного удельного вклада «вторичного» ЭО-эффекта (30% от полного при $T = T_{\text{м}} + 50^{\circ}\text{C}$). Влияние «вторичного» ЭО-эффекта можно в некоторой степени уменьшить демпфированием, однако неравномерности модуляции в интервале времен, близких к периодам собственных колебаний образца (для устройств различной геометрии и размеров, лежащих в пределах $\sim 10^{-7} - 10^{-5}$ с), избежать нельзя. Несмотря на это, имеется и положительная сторона выраженного «вторичного» ЭО-эффекта: возможность применения ЭОСК в оптоэлектронных устройствах резонансного типа.

Использование для модуляции света ЭОСК, обладающей линейным ЭО-эффектом, имеет ряд отличий по сравнению с использованием квадратичного. В этом случае исключаются заметные ориентационные процессы, что приводит к менее выраженным временным зависимостям ЭО-эффекта. В то же время предварительно поляризованная керамика более критична к колебаниям температуры и имеет начальное двупреломление, прикладываемое напряжение ограничено. Высококоэрцитивная керамика имеет также меньшую оптическую однородность, что снижает коэффициент контрастности.

В заключение уместно добавить, что керамика ЦТСЛ, перспективная для создания сравнительно медленных световых модуляторов, применимых в области температур, близких к комнатной [1, 2], не позволяет получить удовлетворительные характеристики устройств с быстродействием выше 10^{-6} с (см. рис. 4), а также работающих при температурах ниже 0°C . Снижение характерных температур с повышением концентрации лантана до 11—13 ат. % вызывает очень сильное размытие ФП и ослабление сегнетоэлектрических свойств, что приводит к малым значениям квадратичного ЭО-коэффициента \bar{K} (ср. коэффициенты \bar{K} в квазистатическом режиме при $T = 20^{\circ}\text{C}$ равны $5 \cdot 10^{-16}$ и $0,2 \cdot 10^{-16}$ (м/В)² в ЦТСЛ 10/65/35 и ЦТСЛ 13/65/35 соответственно). Достижение оптимальных характеристик устройств в упомянутых режимах эксплуатации, по-видимому, осуществимо лишь путем поиска и применения новых составов ЭОСК.

Причина выбора соединения скандата — ниобата свинца — $\text{Pb}(\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3)$ (СНС) — заключается в перспективности ниобатной содержащей свинец керамики как ЭО-материала (см., например, [2, 13]), на что непосредственно указывает и сильно выраженный ЭО-эффект в известном монокристалле магнониобата свинца [12]. Следует заметить, что СНС является химически менее сложным соединением, чем составы, указанные в [2, 13].

Скандат — ниобат свинца впервые исследован Смоленским, Исуповым и Аграновской [14]. Установлено, что соединение имеет структуру перовскита; температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ проходит через максимум при $T_{\text{м}} = 90^{\circ}\text{C}$. В дальнейшем качество керамики было улучшено путем применения современной технологии горячего прессования [15] и были начаты исследования свойств монокристаллов СНС [16]. Однако какие-либо данные об оптических и ЭО-свойствах монокристаллов или керамики СНС в литературе отсутствуют.

Прозрачность полученных нами керамических пластинок СНС обусловлена небольшим искажением кубической решетки (ромбоэдрический

угол $\alpha = 89,91^\circ$ при $T = 20^\circ\text{C}$) — здесь можно провести аналогию с системой ЦТСЛ — и подбором оригинальной технологии изготовления [17]. Размер зерен керамики составлял 2–4 мкм, плотность — 7,792–7,899 г/см³. Однако, несмотря на высокую плотность образцов (98,2–99,5% от теоретической), светопропускание СНС еще уступает ЦТСЛ 8/65/35 — составу, наиболее близкому по температуре $T_{\text{п}} \approx 80^\circ\text{C}$ к СНС (рис. 5). Одной из причин этого является весьма неоднородная в

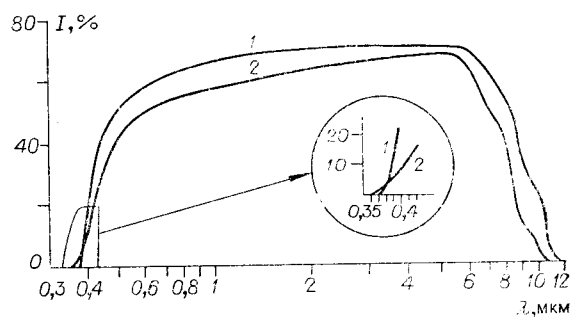


Рис. 5. Спектральная зависимость светопропускания для ЦТСЛ 8/65/35 (1) и СНС (2).

Толщина пластин $d=300$ мкм.

отношении распределения величины зерен микроструктура керамики, которую следует улучшить при дальнейшей оптимизации технологии. Можно думать, что в этом случае более заметно проявится также особенность оптического спектра СНС: сдвиг края поглощения в более коротковолновую область относительно ЦТСЛ (см. рис. 5). Коэффициент преломления $n = 2,45$ при $T = 20^\circ\text{C}$ ($\lambda = 633$ нм).

Значения ϵ_{max} , измеренные при $f = 1$ кГц, для исследованных образцов составляют $\approx 20 \cdot 10^3$; $T_{\text{м}} \approx 85^\circ\text{C}$. Полученная керамика СНС — низкокоэрцитивный материал ($E_c \approx 3,0$ кВ/см) с величиной полной поляризации $P_{\text{полн}} = 22\text{--}30$ мкКл/см² (см. рис. 2, кривая 4). Особенно следует отметить высокую прямоугльность петель диэлектрического гистерезиса ($P_{\text{ост}}/P_{\text{полн}}$ в пределах 0,87–0,93 для исследованных образцов). Возможно, это связано со своеобразной крупной доменной структурой керамики СНС, более похожей на доменную структуру монокристаллов, чем керамики (например, ЦТСЛ), т. е. отдельное зерно керамики СНС содержит лишь 3–4 доменные полосы шириной около 0,6–0,7 мкм.

Если сравнить абсолютные значения Δn для ЦТСЛ 8/65/35 и СНС, то они несколько меньше для СНС, что соответственно снижает значения ЭО-коэффициентов для последнего (таблица).

В режиме «ЭО-памяти» (при $T = 20^\circ\text{C}$) керамика СНС имеет некоторые преимущества перед ЦТСЛ 8/65/35.

Во-первых, низкое значение коэрцитивной силы для СНС ведет к снижению управляющих напряжений до ≈ 180 В (поперечный эффект; толщина пластинок $d = 300$ мкм; ширина зазора $a = 300$ мкм; $\lambda = 540$ нм), что примерно на одну треть меньше по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35. Это обуславливается высокой прямоугльностью петель диэлектрического гистерезиса для СНС (ср. кривые 2 и 4 на рис. 2).

Физические характеристики керамик ЦТСЛ 8/65/35 и СНС

Состав	Параметр					
	$T_{\text{м}}, ^\circ\text{C}$	$\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^3$	$T_{\text{п}}, ^\circ\text{C}$	$E_c, \text{кВ/см}$	$\bar{R} \cdot 10^{16}, \text{м}^2/\text{В}^2$	$\bar{r} \cdot 10^{10}, \text{м/В}$
ЦТСЛ 8/65/35	150	12	80	4,5	5,0	5,8
СНС	85	20	80	3,0	3,3	2,2

Примечание. $T_{\text{м}}$ — температура максимума диэлектрической проницаемости ϵ_{max} ; $T_{\text{п}}$ — температура исчезновения макроскопических полярных свойств для предварительно поляризованных образцов; E_c — коэрцитивная сила; \bar{R} и \bar{r} — эффективные квадратичный и линейный ЭО-коэффициенты соответственно (\bar{R} дается при $T = 85^\circ\text{C}$, \bar{r} — при $T = 20^\circ\text{C}$); $\lambda = 540$ нм).

что, несмотря на почти в 3 раза меньшие значения линейного ЭО-коэффициента зависимости $P(E)$ ($A_c A_{пз}$ на рис. 2). Экспериментально установлено, что при записи информации необходимо привести керамику в «состояние $\approx 3/4\lambda$ » (точка $A_{пз}$ на рис. 2); следовательно, при $\lambda = 540$ нм и $d = 300$ мкм необходимо изменение $\Delta n \approx 1,4 \cdot 10^{-3}$. Стирание информации осуществляется приложением $E \approx -E_c$.

Во-вторых, высокая прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса делает СНС более перспективным для применения в устройствах с матричной адресацией.

В-третьих, керамический СНС более стоек к эффекту фоторефракции: по сравнению с ЦТСЛ 8/65/35 дозу оптической радиации можно увеличить приблизительно в 3 раза. Под дозой радиации здесь подразумевается энергия облучения, вызывающая изменение начального Δn на 10% (например, при $\lambda = 633$ нм для СНС она составляет 20 000 Дж/см², для ЦТСЛ 8/65/35 — около 7000 Дж/см²).

При модифицировании керамики СНС барием удаётся целенаправленно изменять физические свойства материала (аналогично тому, как это делается в системе ЦТСЛ путем вариации концентрацией ионов лантана). С увеличением концентрации бария T_m понижается и наблюдается ослабление сегнетоэлектрических свойств и прогрессирующее размытие ФП. Так, например, керамика, содержащая 6 ат.% бария, имеет T_m , близкую к комнатной, хорошую прозрачность и может быть использована в модуляторах света, работающих в области температур ниже 0°С. При -50°С данный состав характеризуется коэффициентом $\bar{R} \approx 3 \cdot 10^{-16}$ м²/В². Это меньше по сравнению с \bar{R} для известной керамики ЦТСЛ 10/65/35 (при $T = 20^\circ\text{C}$ $\bar{R} \approx 5 \cdot 10^{-16}$ м²/В²), однако с понижением температуры ($T < -20^\circ\text{C}$) ее применение в модуляторах ограничивается появлением нежелательного в данном случае свойства ЭО-памяти.

На основе исследований ЭОСК состава ЦТСЛ проанализировано влияние фазового состояния керамики на управляющее напряжение, быстродействие и коэффициент контрастности светомодулирующих устройств с целью выбора оптимального сочетания этих параметров. Отмечены недостатки модуляторов света, построенных на основе ЦТСЛ. Установлен заметный вклад «вторичного» ЭО-эффекта в суммарный ЭО-эффект, выявляющийся при импульсной модуляции.

Впервые в виде прозрачной керамики получен скандат — ниобат свинца. Низкие значения коэцитивной силы ($\approx 3,0$ кВ/см²) и высокая прямоугольность петель диэлектрического гистерезиса (0,87—0,93) при $T = 20^\circ\text{C}$ наряду с высокими значениями ЭО-коэффициентов материала приводят к снижению управляющих напряжений для СНС (по сравнению, например, с ЦТСЛ 8/65/35) и делают прозрачную керамику СНС перспективной для применения в устройствах с матричной адресацией. Введение в СНС бария позволяет получить материал для модуляторов света, работающих в области температур ниже 0°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Land C. E. Optical Information Storage and Spatial Light Modulation in PLZT Ceramics.—Opt. Engineering, 1978, vol. 17, N 4, p. 317—326.
2. Штернберг А. Р. Современное состояние в технологии получения, в исследовании и применении электрооптической сегнетокерамики.— В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Изд-во Латв. ун-та, 1977, с. 5—104.

3. Василевская А. С., Гродненский И. М., Сонин А. С. Временные характеристики эффекта рассеяния в прозрачной сегнетоэлектрической керамике.— Квант. электроника, 1976, т. 3, № 10, с. 2291—2293.
4. Видро Г. И., Мухина Е. Г. Исследование электрооптических свойств сегнетоэлектрической керамики системы ЦТСЛ, применяемой в индикаторных устройствах.— Автометрия, 1978, № 2, с. 27—30.
5. Клотиньш Э. Э., Круминь А. Э., Брант А. Э. и др. Основные показатели качества электрооптических светозащитных очков на основе керамики ЦТСЛ.— В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Изд-во Латв. ун-та, 1977, с. 214—220.
6. Капеннеке А. Э., Клотиньш Э. Э., Круминь А. Э., Штернберг А. Р. Состояние проблемы и опыт создания управляемых транспарантов из прозрачной сегнетокерамики.— Автометрия, 1976, № 4, с. 43—52.
7. Климов И. И., Компанец И. Н., Левичев А. С. и др. Исследования по созданию матрично-адресуемого управляемого транспаранта на основе ЦТСЛ-керамики.— Квант. электроника, 1977, т. 4, № 11, с. 2360—2366.
8. Бакунова Т. И., Компанец И. Н., Левичев А. С. и др. Поперечный электрооптический эффект в матрично-адресуемом транспаранте на основе ЦТСЛ-керамики.— Квант. электроника, 1978, т. 5, с. 1034—1042.
9. Dangan R. H., Snow G. S. Hot Pressing Large Diameter PLZT Electrooptic Ceramics.— Am. Ceram. Soc. Bull., 1977, vol. 56, N 9, p. 781—782.
10. Штернберг А. Р., Фрицберг В. Я., Борман К. Я. и др. Комплексное исследование особенностей структуры и фазовых переходов в ЦТСЛ состава X/65/35.— В кн.: Электрооптическая сегнетокерамика. Рига, Изд-во Латв. ун-та, 1977, с. 138—167.
11. Land C. E., Thacher P. D., Haertling G. H. Electrooptic Ceramics.— Appl. Solid State Sci., 1974, vol. 4, p. 137—233.
12. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Камзина Л. С., Трепаков В. А. Электрооптические и фотоиндуцированные эффекты в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, с. 721—726.
13. Yokosuka M. A New Transparent Ferroelectric Ceramic, Lanthanum Modified Lead-Barium Metaniobate (PBLN).— Jap. J. Appl. Phys., 1977, vol. 16, N 2, p. 379—380.
14. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И. Новые сегнетоэлектрики сложного состава типа $A_2^{2+} (B_1^{3+} B_{11}^{5+}) O_6$. — ФТТ, 1959, т. 1, с. 170—171.
15. Молчанова Р. А., Чепцов Е. И., Комаров В. Д., Мамренко Т. В. Исследование диэлектрических свойств керамического $PbNb_{0,5}Sc_{0,5}O_3$.— Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 10, с. 1848—1850.
16. Фесенко Е. Г., Григорьева Е. А., Данцигер А. Я. и др. Синтез и исследование монокристаллов $PbNb_{1/2}Sc_{1/2}O_3$.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1970, т. 34, № 12, с. 2570—2571.

Поступила в редакцию 10 апреля 1979 г.