

三元铟铌酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅透明铁电陶瓷的制备 及其电光性能调控

谢欣贵¹, 程思蕊¹, 王亚祺¹, 史国庆¹, 张忠胜¹, 陈春明², 张永成¹

(1. 青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266000; 2. 桂林光隆科技集团股份有限公司, 广西 桂林 541004)

摘 要: 高性能电光材料是研制高调制速率、大带宽、低串扰等高端电光器件的关键, 是新一代信息技术的重要组成部分。本工作通过两步烧结法制备了具有优异电光性能的 La 掺杂三元 $x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ 透明电光陶瓷, 研究了 PIN 的固溶配比对其透光率、电光系数、消光比、铁电性能、介电性能、显微结构和物相结构的影响。结果表明, PIN 固溶配比为 5%(摩尔分数)时, 透明电光陶瓷具有最大二次电光系数($51.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$), 高消光比 31.87 dB 以及高透光率 $T=66.87\% @ 1550 \text{ nm}$ 。进一步搭建了电光调制系统, 实现了 250 kHz 的正弦波调制以及音频信号调制, 验证了 PIN-PMN-PT 三元透明电光陶瓷在光通信中的应用潜力, 为高性能电光器件的研发提供了重要的材料基础。

关键词: 透明铁电陶瓷; 铟铌酸铅-铌镁酸铅-钛酸铅; 电光调制; 光通信

中图分类号: TM282 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)06-1916-10

网络出版时间: 2026-05-13



随着 5G 技术在世界范围内逐步部署, 全球科研与产业界已将关注点转向第六代移动通信技术(6G)。6G 通信对传输速率、延迟、连接密度等关键性能指标的要求均显著提高^[1-4], 因此, 对光开关、光调制器、光交叉连接器、可变光衰减器等光通信领域核心元器件的性能也提出了更高的要求^[5-7]。光通信器件常用的材料通常包含声光材料、磁光材料、液晶材料、电光材料等。其中, 电光材料凭借其高的调制速率、大的工作带宽和良好的稳定性, 展现出显著优势^[5, 6]。

LiNbO_3 (LN)单晶和 KD_2PO_4 (KDP)单晶是目前市场上常用的电光材料^[8, 9]。KDP 单晶具备极高的激光损伤阈值和优异的光学均匀性, 常用于激光频率转换、电光调制以及高功率 Q 开关^[9]。然而, 其吸湿特性导致其极易水解, 因此需要复杂的封装工艺^[10]。由于其电光系数较小($\sim 24 \text{ pm/V}$)^[11], 在实际

应用中, 往往需要借助高压电源或使用较大尺寸材料。而 LN 单晶的性能稳定性良好^[12, 13], 具有较大的双折射和光透过范围, 在光波导、电光调制、相位调制等领域具有广泛应用。然而, 其电光系数也较小($\sim 21 \text{ pm/V}$)^[13], 且损伤阈值低于 100 MW/cm^2 , 使其难以适用于高功率电光器件^[14, 15]。

研究表明, 二元 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (简称为 PMN-PT)弛豫铁电体具有优异的电光性能^[16-20], 但其存在居里温度低, 温度稳定性差的问题。相比之下, 三元 $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (简称为 PIN-PMN-PT)体系则兼具有高居里温度以及优异的铁电、压电性能, Cui 等^[21]报道了兼具超高压电系数($\sim 1400 \text{ pC/N}$)和高温居里点($\sim 200^\circ\text{C}$)的 PIN-PMN-PT 单晶; Fujii 等^[22]首次制备出透明度为 32%, 压电系数为 407 pC/N , 居里温度为 222°C 的 PIN-PMN-PT 透明压电陶瓷; 然而对其电光性能相

收稿日期: 2025-10-10。 修订日期: 2025-12-04。

基金项目: 广西重点研发计划(桂科 AB25069374); 国家自然科学基金(52272116)。

第一作者: 谢欣贵(2002—), 男, 硕士研究生;

程思蕊(2002—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 陈春明(1976—), 男, 高级工程师;

张永成(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-10-10. Revised date: 2025-12-04.

First author: XIE Xingui (2002—), male, Master candidate.

CHENG Shirui (2002—), female, Master candidate.

E-mail: 3135795165@qq.com

Correspondent author: CHEN Chunming (1976—), male, Senior Engineer.

ZHANG Yongcheng (1982—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: rdt@glusun.com; qdzhyc@qdu.edu.cn

关的研究较少,且都聚焦于准同型相界(MPB)附近区域,对更适合用作电光开关等器件的低 PT 三元组分极少有人研究。2022 年, Liu 等^[23]通过高温极化制备出高透明度(~70%)、高居里温度(~180 °C)的 PIN-PMN-PT 晶体,其电光系数 r_{33} 在室温下为 910 pm/V。Zheng 等通过调节系统元素掺杂浓度和固溶配比,先后制备了高透光率($T=67\% @ 2500\text{ nm}$)、大电光系数(814 pm/V)、高压电系数(905 pC/N)以及高居里温度(179 °C)的 Sm 掺杂 24PIN-42PMN-34PT 透明陶瓷^[24],和压电系数高于 1000 pC/N,透明度高达 66.2%的 La 掺杂 24PIN-42PMN-34PT 压电陶瓷^[25]。上述组分研究都以一次电光效应(Pockels 效应)为主,具有强铁电性以及强双折射效应,导致其消光比很小(约 2~4 dB)^[23, 24],难以满足在长距离光通信中,电光开关等光通信器件对高消光比的要求(长距离光通信需 > 30 dB)^[5, 6]。基于以上原因,本工作制备了铁电性相对较弱的 $x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$)透明电光陶瓷体系,旨在通过组成设计调控,制备出兼具高透光率、高消光比以及良好电光性能的透明电光陶瓷,以满足电光开关等器件的应用需求。结果表明, PIN 固溶配比为 5%时,透明电光陶瓷具有最大的二次电光系数($51.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$)、高消光比(31.87 dB)以及高透光率($T=66.87\% @ 1550 \text{ nm}$)。并基于该材料,搭建了电光调制系统,进一步验证该透明电光陶瓷在光开关等器件中的应用潜力。此外,本工作还系统研究了不同 PIN 固溶配比对该体系样品的物相结构、透光率、铁电性能、二次电光性能的影响,为后续三元 PIN-PMN-PT 电光材料设计提供了重要参考。

1 实验

1.1 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷的制备

本工作使用高纯度的 MgO[99.99%(质量分数)]、Nb₂O₅(99.9%)、In₂O₃(99.99%)、PbO(99.9%)、TiO₂(99.99%)和 La₂O₃(99.99%)作为原料制备三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷。采用了铌铁矿法制备前驱体,以减少焦绿石相的产生:以 MgO[过量 2%(摩尔分数)]、In₂O₃ 和 Nb₂O₅ 为原料,经高能球磨以 2000 r/min 混合 1 h 后,烘干后再次研磨,在马弗炉中以 1100 °C 烧结 5 h,制备出 MgNb₂O₆ 和 InNbO₄。随后,将 La₂O₃、MgNb₂O₆、InNbO₄、TiO₂ 和 PbO(过量 10%)经高能球磨混合后,在马弗炉中以 850 °C 煅烧 5 h,煅烧出 PIN-PMN-PT 粉体材料。通过干压成型的方式,将粉末压制为具有一定强度、

相对致密的陶瓷生坯。然后,将这些陶瓷生坯放置于真空管式高温烧结炉中,以 1235 °C 进行氧气气氛烧结 10 h,促进陶瓷结晶致密化并排除气孔,最后,以 1200 °C、100 MPa 的条件进行热压烧结 3 h,进一步提高致密度及排除气孔^[18, 24-26]。

1.2 样品表征

将 0.5La- $x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明电光陶瓷切割成圆片并双面抛光后,使用紫外-可见-近红外光谱仪(Hitachi-UH5700)对其透光率进行测量,并通过光谱椭偏仪(SGC-1A)测定了其折射率。然后将陶瓷圆片继续切割成薄片并双面抛光后,对其两端镀上银电极,使用 632.8 nm 氦氖激光器,用单束补偿法^[27]测量了其二次电光系数。接着由 X 射线衍射仪(SmartLab, Rigaku)对其相结构进行表征,并通过扫描电子显微镜(JSM-6390LV)观察其微观形貌。最后,选用真空离子溅射仪对样品的上下表面喷涂铂金电极,使用铁电测试系统(LY20-AI10)测试了其电滞回线,以探究其铁电性,并通过 LCR 电桥测试仪(Keysight, E4980AL)测试了各样品的介电性能。

2 结果与讨论

2.1 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的光学性能

高透光率是透明陶瓷应用于电光器件的先决条件。图 1 为 0.5La- $x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷光学性能的表征结果。由图 1a 可见,在光通信常用的近红外波段 1550 nm 处, 0.5La-85PMN-15PT 透明陶瓷的透光率 $T=65.71\%$;随着 PIN 含量占比增加,透光率逐渐提高, 0.5La-20PIN-65PMN-15PT 透明陶瓷表现出最高的透光率 $T=69.11\%$ 。

由图 1b 可见,在 633 nm 激光波长下(电光系数测试所用波长),该样品的折射率为 2.51。随着波长的增加,折射率逐渐下降,在 1550 nm 近红外波段处降至 2.38。稍高于 Ruan 等^[17]报道的 La 掺杂 PMN-PT 透明陶瓷在 633 nm 处的折射率(约 2.44)和近红外区域的折射率(约 2.30),以及 Fang 等^[18]报道的 Sm 掺杂 PMN-PT 透明陶瓷在 633 nm 处的折射率(2.43~2.45)。根据 Shachar 等^[28]给出的简化双表面反射模型公式进行计算:

$$T_R = (1 - R_s)^2 = 1 - 2R_s + R_s^2 \quad (1)$$

$$R_s = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2)$$

式中： T_R 为仅考虑双表面反射损耗时的理论直线透过率； R_s 为单表面反射损耗； n 为透明陶瓷的折射率。0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明陶瓷在 1550 nm 处的理论上限为 69.38%，实际测得 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明陶瓷在 1550 nm 处的透光率为 66.87%，而 0.5La-20PIN-65PMN-15PT 透

明陶瓷的透光率测得为 69.11%，十分接近该理论上限。由图 1c 可见样品的直径约为 12~13 mm，厚度均为 0.6 mm，由图 1c~图 1e 可以清晰地看见透明陶瓷下面的文字、陶瓷后面叶子的脉络以及远处的校训文字，表明所制备的 PIN-PMN-PT 透明陶瓷具有很高的透光率。

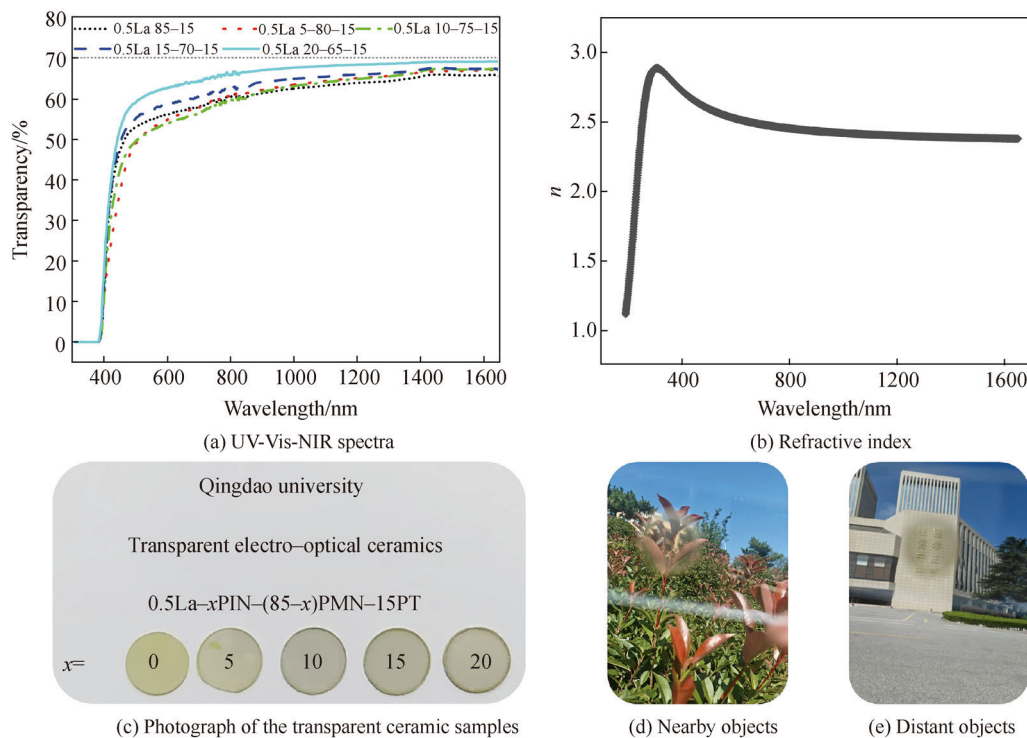


图 1 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的光学性能
Fig. 1 Optical properties of 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent ceramics

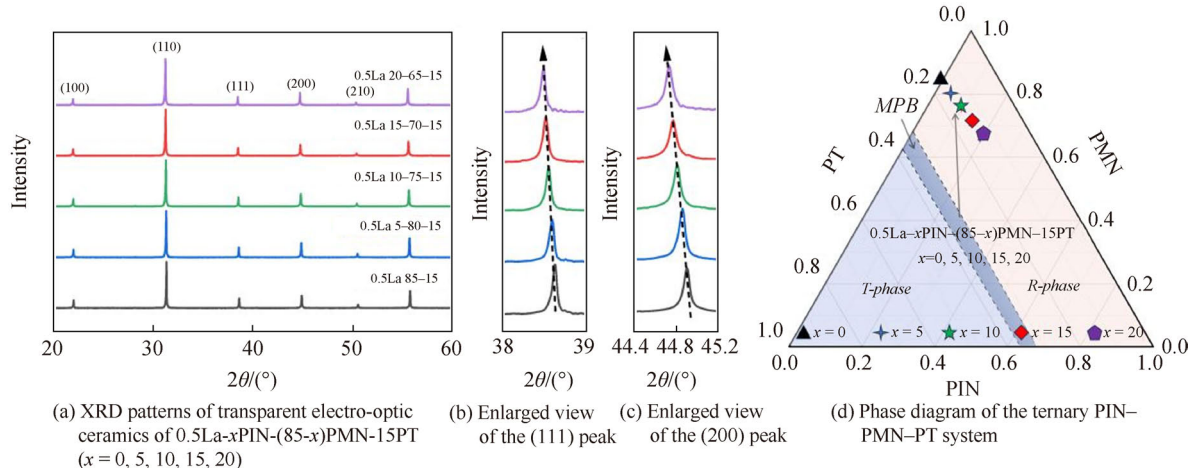
2.2 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的物相结构

图 2 为通过 X 射线衍射仪对 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷物相结构的表征结果以及所属三元相图。由图 2a 可见，在所有组分样品中，除钙钛矿相外都未观察到其他峰，这表明通过铌铁矿前驱体法，成功抑制了焦绿石相的生成，获得了纯相且均匀的透明陶瓷。由于焦绿石相(第二相)与钙钛矿相具有不同的折射率，光会在两相界面处发生反射和折射，从而造成光的损失，降低透光率。纯相则可以避免光在相界处的损耗，是获得高透光率陶瓷的重要前提。由图 2b 和图 2c 可见，所有组分样品的(111)和(200)峰均未出现明显分裂，表明所制备的三元 PIN-PMN-PT 透明陶瓷为立方相或赝立方相，由于图 4a~图 4e 中测得该体系具有铁电性，所以确定为赝立方相，类似于 Ruan 等^[17]报道的 La-PMN-PT 透明陶瓷。赝立方相结构使得各组分样品可以忽略由双折射所引发

的光学损失。此外，随着 PIN 含量的增加，(200)峰向低角度偏移，这是因为 In^{3+} 的离子半径为 0.81 Å，大于 Ti^{4+} (0.68 Å)、 Mg^{2+} (0.65 Å)和 Nb^{5+} (0.7 Å)。随着 In^{3+} 在 B 位的占比上升，会导致晶格畸变加剧，晶胞的晶格常数增大，根据布拉格衍射公式，当层间距 d 增加时，衍射角 2θ 会相应减小，反映在 XRD 谱中，衍射峰会向低角度偏移。由图 2d 所示的三元相图是基于先前研究^[25, 29]确定的，其中，0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT ($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷位于相图中三方相区域，与前文看似矛盾。但可以通过 2 方面原因进行解释：一方面，三方相的定义为晶格常数 $a=b \neq c$ ，轴角 $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ ，当三方相所对应的轴角 α, β, γ 角度畸变很小，十分接近 90° 时，即为赝立方相；另一方面，目前的三元 PIN-PMN-PT 的研究主要集中于三方相、四方相共存的 MPB，而对于偏离 MPB 的低 PT 组分很少研究。因此，简化地将其划分为三方相，存在一定局限性，而本工作制备了

0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT ($x=0, 5, 10, 15, 20$)陶

瓷体系,并测试其相结构、进一步完善了该三元相图。

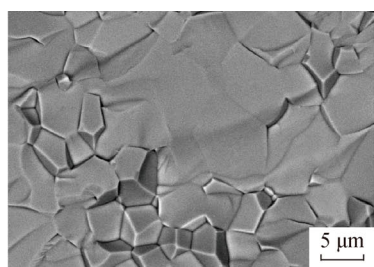
图 2 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的物相结构Fig. 2 Phase structures of 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT ($x=0,5,10,15,20$) transparent ceramics

2.3 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的微观结构

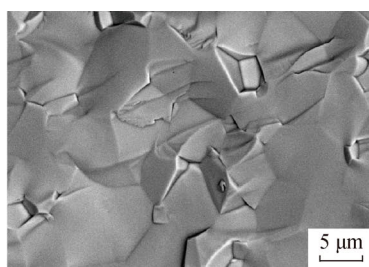
图 3 为通过扫描电子显微镜(SEM)对 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的微观结构的表征结果。由图 3a~图 3e 可见, 各组样品以穿晶断裂为主, 且未观察到明显气孔存在, 都具有致密的微观结构。通过阿基米德排水法对各组分样品的相对密度进行了测量, 分别为 99.8%、99.84%、99.85%、99.88%、99.95%。其中, 各组陶瓷样品的相对密度都超过了 99.8%, 而 0.5La-20PIN-65PMN-15PT 陶瓷的相对密度更是高达 99.95%, 其残余气孔的体积分数小于 0.05%。通

常用马弗炉等普通烧结工艺烧结陶瓷, 样品的晶粒内或晶界处会有很多气孔来不及排除而残余, 以往研究^[30]证实了这些残余气孔造成的散射损失是光强衰减的主要原因。而通过氧气气氛烧结与热压烧结相结合的二次烧结法有效地消除了晶体的残余气孔, 几乎避免了由残余气孔所造成的光散射损失, 这是各组样品都具有高透光率的一个重要原因。

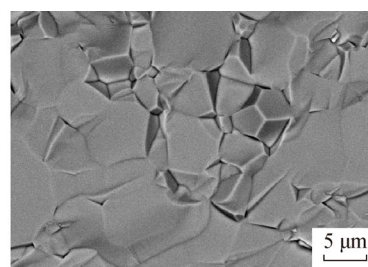
为进一步获取信息, 对各组分样品进行酸腐蚀处理, 并通过扫描电子显微镜对其晶粒尺寸进行统计。结果如图 3f 所示: 当 PIN 含量从 0 变到 5%(摩尔分数), 即二元透明陶瓷转变为三元透明陶瓷时,



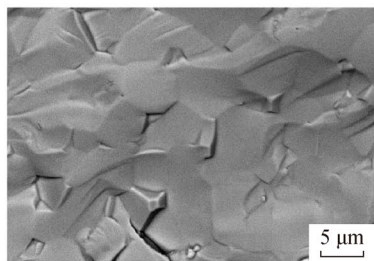
(a) SEM image of 0.5La-85PMN-15PT



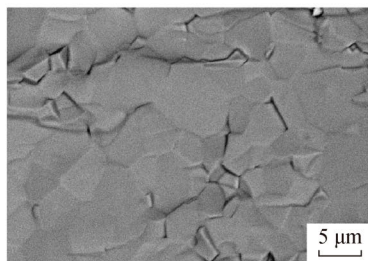
(b) SEM image of 0.5La-5PIN-80PMN-15PT



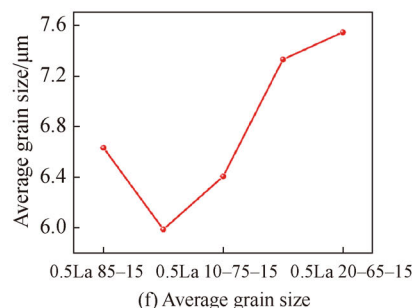
(c) SEM image of 0.5La-10PIN-75PMN-15PT



(d) SEM image of 0.5La-15PIN-70PMN-15PT



(e) SEM image of 0.5La-20PIN-65PMN-15PT



(f) Average grain size

图 3 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的微观结构Fig. 3 Microstructure of 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent ceramics

平均晶粒尺寸从 $6.63\ \mu\text{m}$ 减小为 $5.98\ \mu\text{m}$ ，而在 PIN 占比含量从 5% 逐渐提升至 20% 的过程中，各组分的平均晶粒尺寸则逐渐提升，分别为 6.41 、 7.33 、 $7.54\ \mu\text{m}$ 。

2.4 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的铁电性能

图 4 是对 $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明陶瓷的铁电性的表征结果。图 4a~图 4e 为各组分样品在不同电场下的电滞回线。当外电场 E 为 $20\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时，各组分样品皆已经达到饱和及极化，其矫顽场 E_c 以及剩余极化强度 P_r 等性能

如图 4f 所示：随着 PIN 含量从 0 增加至 20%，各组分的 E_c 为 0.64 、 1.21 、 1.24 、 1.30 、 $1.36\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；而 P_r 为 5.87 、 10.07 、 11.69 、 24.35 、 $24.38\ \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。两者均呈现出逐渐增大的单调变化趋势，说明铁电性随着 PIN 含量的增加而逐渐增强，这一现象可归因于 PIN 本身的铁电性强于 PMN^[31]，当 PT 含量不变时，随着 PIN 含量提高，PIN-PMN-PT 的整体铁电性会得到提升。此外，由于组分设计远离 MPB 区域，铁电性较弱，所以各组分的压电性能较小，例如 $0.5\text{La}-5\text{PIN}-80\text{PMN}-15\text{PT}$ 陶瓷仅为 36pC/N 。

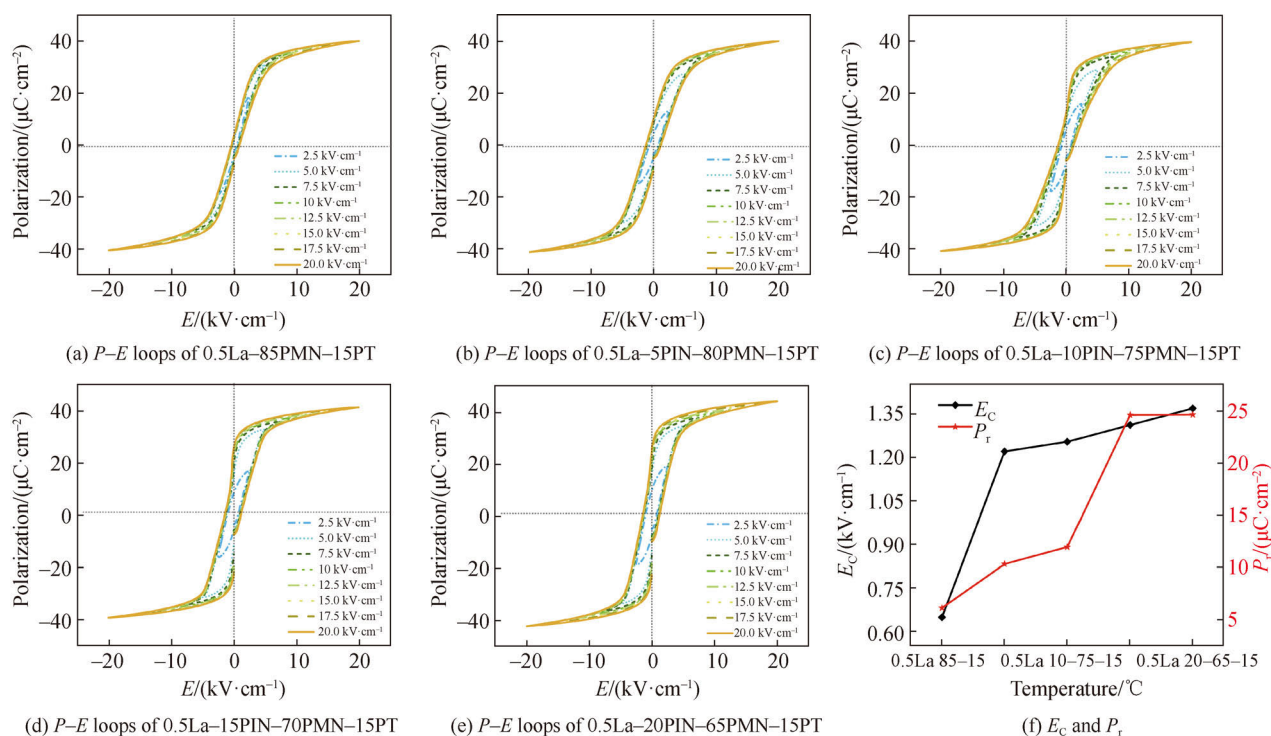


图 4 $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明陶瓷的铁电性能

Fig. 4 Ferroelectric properties of $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent ceramics

2.5 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的介电性能

图 5 为 $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明陶瓷的介电温谱以及相关性能描述。由图 5a~图 5c 可见， $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明陶瓷的 T_m 温度分别为 47.2 、 57.4 、 64.1 、 67.9 、 $73.4\ ^\circ\text{C}$ ，随着 PIN 含量的上升，陶瓷样品的 T_m 温度逐渐提升，这可以归因于 PIN 的居里温度 ($90\ ^\circ\text{C}$) 高于 PMN ($-10\ ^\circ\text{C}$)。而 $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明陶瓷的最大介电常数分别为 35439 、 34326 、 32775 、 30383 、 29172 ，与室温介电常数相似，均呈现单调下降趋势，这与 PIN 含量增加导致样品的弛豫性减弱有关。

2.6 PIN-PMN-PT 透明陶瓷的电光性能

图 6 为本工作通过单光束补偿法^[27]，使用 632.8nm 氦氖激光器，对 $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) 透明电光陶瓷在室温下的电光性能、相移、消光比等性能进行表征的结果。由图 6a 可见，未加外电场时，透射光强近似为零，随着电场强度的增加，透射光强逐渐增大，表明外加电场改变了入射光的偏振方向。图 6b 为由图 6a 中的数据计算得到的光学相位延迟(相移)与外加电场的关系，可见这些曲线都具有明显的二次函数特征，表明所有组分陶瓷样品均为 2 次电光效应，这明显不同于之前所报道的 PIN-PMN-PT 铁电单晶和透明陶瓷所呈现的 1 次电光效应，是由于特殊的组分设计导致的。

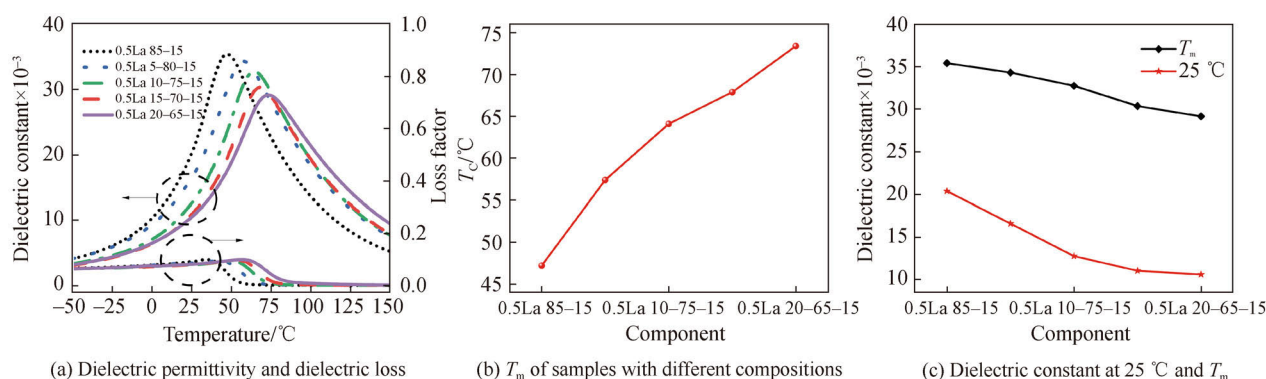


图 5 0.5La-xPIN-(85-x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的介电性能
Fig. 5 Dielectric properties of 0.5La-xPIN-(85-x)PMN-15PT ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent ceramics

为研究 PIN 含量变化对样品的电光性能的影响, 通过下式^[27]对有效二次电光系数(R)进行计算:

$$R = \frac{-\lambda \Gamma}{n^3 E^2 \pi L} \quad (3)$$

式中: λ 为测试激光波长; n 为折射率; Γ 为相移; L 为光程差(即样品厚度)。激光波长为 633 nm, n 取 2.51(0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明陶瓷在 633 nm 处的折射率), 计算结果如图 6c 所示。由图 6c 可见, 0.5La-85PMN-15PT 透明电光陶瓷具有最小的电光系数 $22.4 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 而当 PIN 含量为 5% 时, 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明陶瓷具有最大的电光系数 $51.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 。而 0.5La-10PIN-75PMN-15PT 透明电光陶瓷、0.5La-15PIN-70PMN-15PT 透明电光陶瓷和 0.5La-20PIN-65PMN-15PT 透明电光陶瓷的电光系数分别为 31.9×10^{-16} 、 $30.8 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ 和 $24.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 总体上呈现出先增大后减小的趋势。Cao 等^[32]和 Hoffmann 等^[33]指出, 在晶粒尺寸大于几百纳米时, 畴尺寸与晶粒尺寸的平方根成正比, 而 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明陶瓷具有最小的平均晶粒尺寸和最小的畴尺寸, 更小的畴尺寸更容易受到外电场作用, 发生极化翻转。这是 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明电光陶瓷具有最大的电光系数的原因。

消光比是评估透明电光陶瓷能否用来制作电光开关等其他器件的一项关键性能指标。在高速长距离光纤通信系统中, 电光器件的消光比越高, 系统的信噪比会随之提升, 接收端接收信号的判别准确率也相应提高, 从而显著降低误码率, 提升整体通信质量。图 6d 为陶瓷样品的消光比随组分变化的关系曲线。其中, 0.5La-85PMN-15PT 透明电光陶瓷表现出最优消光比性能 33.47 dB; 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明电光陶瓷的消光比为 31.87 dB, 两者均超过实际应用所需的 30 dB 阈值, 而随着 PIN

含量的逐渐提高, 另外 3 组样品的消光比为 28.77、23.87、22.08 dB, 总体上呈现单调下降的变化规律, 这可归因于 PIN 含量的提升, 增强了陶瓷样品的铁电性, 导致通过该样品的初始光强增强, 降低了消光比。

3 三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷在光通信中的应用

本工作制备了具有优异电光特性的三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷, 在此基础上进一步设计了电光调制系统, 探究其在光通信中的应用可行性。该电光调制系统由激光器、偏振器、透明电光陶瓷、分析器、硅光电池、信号发生器、高压放大器以及示波器构成。通过信号发生器产生 1 个 250 kHz 正弦交流信号, 通过高压放大器进行放大, 施加在透明电光陶瓷的两端电极上, 受电光效应作用, 激光的偏振状态发生改变, 导致硅光电池所接收的光强度也相应改变。图 7a 为示波器所接收到的信号情况, 其中, CH1(黑色)是信号发生器产生的初始调制电信号; CH4(红色)是硅光电探测器接收的被调制后的光强度信号。在高频条件下, 两交流信号具有高度重合性, 信号失真非常小。当陶瓷宽度减小而厚度增加时, 其驱动电压会进一步降低, 调制频率进一步提高。图 7b 展示了传输音乐(模拟信号)时示波器屏幕的实时画面。黄色波形为音乐的电信号, 绿色波形为经 PIN-PMN-PT 透明陶瓷调制后的光信号, 2 组信号数据也基本保持同步。通过以上 2 组调制实验, 初步验证了三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷在光通信领域中的应用可行性。上述结果表明, 兼具大电光系数和高透光率的三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷可以成为电光调制器件的重要候选材料, 具有广阔的应用前景。

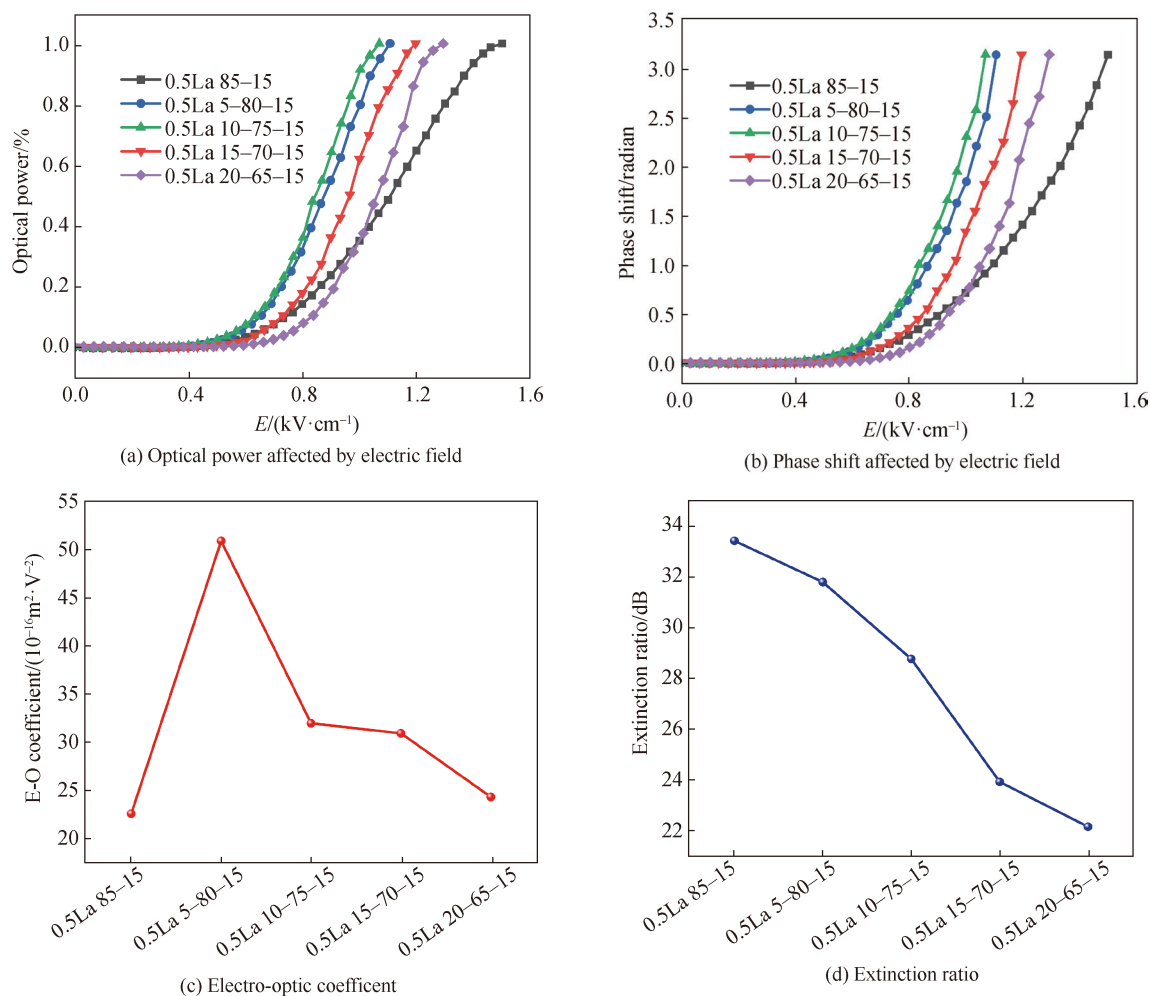
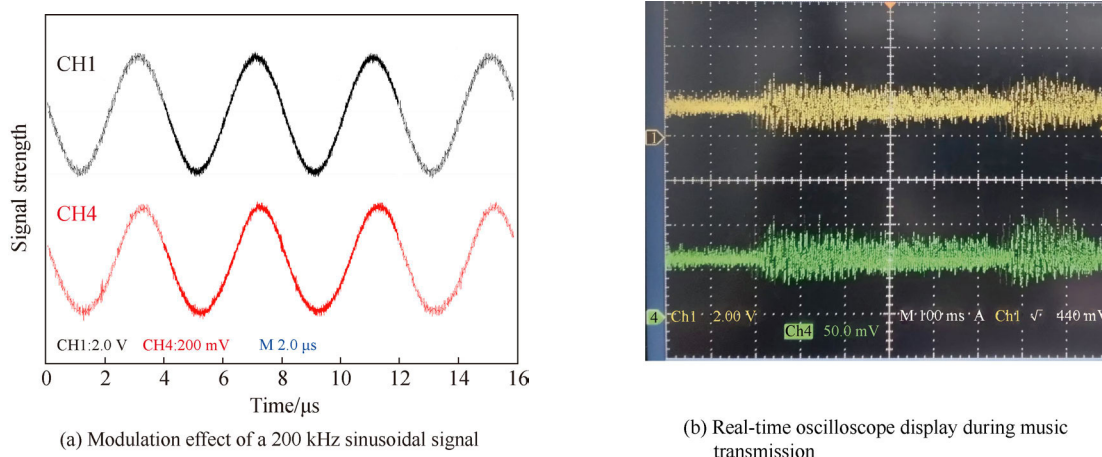
图6 0.5La-xPIN-(85-x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)透明陶瓷的电光性能Fig. 6 Electro-optic properties of 0.5La-xPIN-(85-x)PMN-15PT($x=0, 5, 10, 15, 20$)transparent ceramics

图7 三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷在光通信中的应用

Fig. 7 Application of ternary PIN-PMN-PT transparent electro-optic ceramics in optical communication

4 结论

1) 采用两步烧结法制备了兼具大电光效应和高透光率的 La 掺杂 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷,

研究了 PIN 固溶配比对该体系透光性能、电光性能、铁电性能、显微结构及其物相结构的影响。其中, 0.5La-20PIN-65PMN-15PT 透明电光陶瓷具有最高的透光率 $T=69.11\% @ 1550 \text{ nm}$, 接近理论上限

$T=69.38\% @ 1550\text{ nm}$ 。这可以归因于其纯钙钛矿相和赝立方相结构避免了由双折射散射和相散射所引发的光学损失, 以及致密的微观结构消除了孔隙造成的散射损失。

2) 0.5La-5PIN-80PMN-15PT 透明电光陶瓷为电光最优组分, 在兼具高消光比(31.87 dB)、高透光率($T=66.87\% @ 1550\text{ nm}$)的同时, 其电光系数高达 $51 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, 超过了以往报道的大多数 PMN-PT 透明电光陶瓷的性能。这与其小晶粒尺寸密切相关, 小晶粒尺寸限制了该组分的畴尺寸, 导致其更容易在外电场作用下, 发生极化翻转, 因此具有最大的电光系数。

3) 基于 0.5La- x PIN-(85- x)PMN-15PT($x=0$ 、5、10、15、20)透明电光陶瓷设计的电光调制器系统, 成功实现了 250 kHz 的正弦信号调制, 并且该系统在自由空间中还成功实现了射频模拟信号传输, 验证了三元 PIN-PMN-PT 透明电光陶瓷在光通信领域的可行性, 具有广阔的应用前景, 可以成为未来电光调制技术的重要候选材料。

参考文献:

- ERFANIAN J, LISTER D, ZHAO Q, et al. 6G vision & analysis of potential use cases[J]. IEEE Commun Mag, 2023, 61(4): 12–14.
- JIANG W, HAN B, HABIBI M A, et al. The road towards 6G: A comprehensive survey[J]. IEEE Open J Commun Soc, 2021, 2: 334–366.
- NIYATO D. Editorial: Second quarter 2023 IEEE communications surveys and tutorials[J]. IEEE Commun Surv Tutor, 2023, 25(2): i–v.
- 周济. 5G/6G 材料专题序[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(4): 831–832. ZHOU Ji. J Chin Ceram Soc, 2023, 51(4): 831–832.
- LIM B C, PHUA P B, LAI W J, et al. Fast switchable electro-optic radial polarization retarder[J]. Opt Lett, 2008, 33(9): 950–952.
- 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]. Opt Lett, 2010, 35(24): 4187–4189.
- 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]. Opt Commun, 2011, 284(16/17): 3886–3890.
- WOOTEN E L, KISSA K M, YI-YAN A, et al. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems[J]. IEEE J Sel Top Quantum Electron, 2000, 6(1): 69–82.
- LI G H, XUE L P, SU G B, et al. Study on the growth and characterization of KDP-type crystals[J]. J Cryst Growth, 2005, 274(3/4): 555–562.
- FUCHS B A, HED P P, BAKER P C. Fine diamond turning of KDP crystals[J]. Appl Opt, 1986, 25(11): 1733–1735.
- SHOPA M, SHOPA Y, KOSTENYUKOVA E, et al. Optical activity and electro-optic effect of L-arginine doped KDP single crystals[J]. Opt Laser Technol, 2019, 119: 105655.
- BOYD G D, MILLER R C, NASSAU K, et al. LiNbO₃: An efficient phase matchable nonlinear optical material[J]. Appl Phys Lett, 1964, 5(11): 234–236.
- 孙军, 郝永鑫, 张玲, 等. 铌酸锂晶体及其应用概述[J]. 人工晶体学报, 2020, 49(6): 947–964. SUN Jun, HAO Yongxin, ZHANG Ling, et al. J Synth Cryst, 2020, 49(6): 947–964.
- XU Z W, ZENG X, CAO Z D, et al. Effects of barium substitution on the optical and electrical properties of PLZT transparent electro-optical ceramics[J]. Ceram Int, 2019, 45(14): 17890–17897.
- PAVAN KUMAR C S S, KIM B J, KIM D W, et al. Electro-optically, widely tunable optical parametric oscillator based on periodically poled lithium niobate[J]. Opt Commun, 2020, 459: 125077.
- 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 1992(5): 476–483. Li Longtu. J Chin Ceram Soc, 1992(5): 476–483.
- RUAN W, LI G R, ZENG J T, et al. Large electro-optic effect in La-doped 0.75Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.25PbTiO₃ transparent ceramic by two-stage sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(8): 2128–2131.
- FANG Z, JIANG X D, TIAN X, et al. Ultratransparent PMN-PT electro-optic ceramics and its application in optical communication[J]. Adv Optical Mater, 2021, 9(13): 2002139.
- HU M, CHANG Z C, NIE N, et al. La-doped PMN-PT transparent ceramics with ultra-high electro-optic effect and its application in optical devices[J]. J Adv Ceram, 2023, 12(7): 1441–1453.
- 王亚祺, 史国庆, 付大石, 等. 透明铁电陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(03): 924–944. WANG Yaqi, SHI Guoqing, FU Dashi, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(03): 924–944.
- CUI A Y, YE Y, DAI K, et al. Designing monoclinic heterophase coexistence for the enhanced piezoelectric performance in ternary lead-based relaxor ferroelectrics[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(8): 10535–10545.
- FUJII I, NAKASHIMA S, WADA T. Fabrication of 0.24Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃-0.42Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.34PbTiO₃ transparent ceramics by conventional sintering technique[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(3): 1240–1248.
- LIU X, TAN P, MA X, et al. Ferroelectric crystals with giant electro-optic property enabling ultracompact Q-switches[J]. Science, 2022, 376(6591): 371–377.
- ZHENG F J, TIAN X, FANG Z, et al. Sm-doped PIN-PMN-PT transparent ceramics with high curie temperature, good piezoelectricity, and excellent electro-optical properties[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(5): 7053–7062.
- FU D S, WANG Y Q, ZHENG W J, et al. Enhanced piezoelectricity and temperature stability in La-doped PIN-PMN-PT transparent ceramics by composition regulation[J]. Appl Phys Lett, 2024, 125(24): 242905.
- SONG Z Z, ZHANG Y C, LU C J, et al. Fabrication and ferroelectric/dielectric properties of La-doped PMN-PT ceramics with high optical transmittance[J]. Ceram Int, 2017, 43(4): 3720–3725.
- HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: History and technology[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(4): 797–818.
- SHACHAR M H, UAHENGO G, PENILLA E H, et al. Modeling the effects of scattering and absorption on the transmission of light in polycrystalline materials[J]. J Appl Phys, 2020, 128(8): 083103.
- LIN D B, LI Z R, LI F, et al. Characterization and piezoelectric thermal stability of PIN-PMN-PT ternary ceramics near the morphotropic phase boundary[J]. J Alloys Compd, 2010, 489(1): 115–118.
- PEELEN J G J, METSELAAR R. Light scattering by pores in

polycrystalline materials: Transmission properties of alumina[J]. J Appl Phys, 1974, 45(1): 216–220.

- [31] PHAM-THI M, AUGIER C, DAMMAK H, et al. Fine grains ceramics of PIN–PT, PIN–PMN–PT and PMN–PT systems: Drift of the dielectric constant under high electric field[J]. Ultrasonics, 2006, 44(Suppl 1): e627–e631.
- [32] CAO W W, RANDALL C A. Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials[J]. J Phys Chem Solids, 1996, 57(10): 1499c1505.
- [33] HOFFMANN M J, HAMMER M, ENDRIS A, et al. Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft

PZT ceramics[J]. Acta Mater, 2001, 49(7): 1301–1310.

作者贡献声明:

谢欣贵: 论文构思、设计研究方法和实验方案、分析/综合数据并推导结论、撰写初稿

程思蕊: 调查研究、数据管理、验证、绘制图表、审阅与修订

王亚祺: 分析/综合数据并推导结论、验证

史国庆: 验证、分析/综合数据并推导结论

张忠胜: 软件使用、验证、绘制图表

陈春明: 获取资助、提供资源、项目管理、监督指导

张永成: 论文构思、提供资源、获取资助、审阅与修订

Tailoring Electro–Optic Performance of Ternary $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{--Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ Transparent Ferroelectric Ceramics

XIE Xingui¹, CHEN Sirui¹, WANG Yaqi¹, SHI Guoqing¹, ZHANG Zhongsheng¹, CHEN Chunming², ZHANG Yongcheng¹

(1. College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266000, Shandong, China;

2. Guilin Guanglong Technology Group Co., Ltd., Guilin 541004, Guangxi, China)

Extended Abstract

Introduction With the evolution of optical communication from 5G to 6G, core optical devices face the increasing performance demands. Electro–optic (E–O) materials have attracted much attention due to their fast modulation speed, wide bandwidth, and good stability. Conventional materials such as KDP single crystals are hygroscopic and possess a low E–O coefficient, while LN single crystals have a limited damage threshold, thus hindering their suitability for high-power applications. Binary PMN–PT relaxor ferroelectrics exhibit excellent E–O properties, but suffer from a poor temperature stability. In contrast, the ternary PIN–PMN–PT system combines a high Curie temperature with outstanding ferroelectric and piezoelectric performance. However, the related research on its E–O properties remains limited. Previous studies mostly focused on strong ferroelectric materials exhibiting the primary E–O (Pockels) effect, which typically show low extinction ratios (<30 dB), insufficient for optical communication devices that require high extinction ratios (>30 dB). This work fabricated a series of transparent E–O ceramics with a weakened ferroelectricity in the $x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ceramics (*i.e.*, $x=0, 5, 10, 15, 20$), to achieve both a high extinction ratio and good E–O performance through composition design. The results demonstrated that the composition with 5% PIN could exhibit optimal overall performance (*i.e.*, a quadratic EO coefficient of $51.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, an extinction ratio of 31.87 dB, and a transmittance of 66.87% at 1550 nm). A modulation system based on this material was constructed, verifying its potential for applications such as optical switch. This study was to systematically investigate the influence of PIN content on the phase structure, transmittance, ferroelectric properties, and E–O performance, providing valuable insights for the future design of ternary PIN–PMN–PT E–O materials.

Methods The ternary PIN–PMN–PT transparent electro–optic ceramics were prepared by a columbite precursor method with high-purity oxide raw materials (MgO , Nb_2O_5 , In_2O_3 , PbO , TiO_2 , and La_2O_3 , purity $\geq 99.9\%$). First, MgO , In_2O_3 , and Nb_2O_5 were mixed by grinding in a high-energy ball mill and then calcined at 1100°C to synthesize MgNb_2O_6 and InNbO_4 . Subsequently, these precursors were mixed with La_2O_3 , PbO and TiO_2 by milling and calcined at 850°C to obtain PIN–PMN–PT powder. After dry pressing into green bodies, sintering was carried out in oxygen atmosphere at 1235°C for 10 h to achieve densification. This was followed by hot-press sintering at 1200°C and 100 MPa for 3 h to further eliminate pores, ultimately yielding highly dense transparent ceramics.

A systematic characterization was performed on the $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent electro–optic ceramics. After cutting and polishing, the transmittance, refractive index were measured by ultraviolet–visible–near infrared spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, respectively. The quadratic electro–optic coefficient of the material was determined by a single-beam compensation method with a 632.8 nm He–Ne laser. The phase structure and microstructure were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Finally, the ferroelectric properties were investigated *via* measuring the polarization–electric field hysteresis loops by a ferroelectric test system after depositing gold electrodes on the samples.

Results and discussion A series of $0.5\text{La}-x\text{PIN}-(85-x)\text{PMN}-15\text{PT}$ ($x=0, 5, 10, 15, 20$) transparent ceramics are fabricated. The effect of PIN solid-solution ratio on the transmittance, phase structure, microstructure, ferroelectricity, and electro–optic properties of the samples is systematically investigated. The transmittance of the ceramic sintered at 1235°C gradually increases at a higher PIN content. The $0.5\text{La}-20\text{PIN}-65\text{PMN}-15\text{PT}$ transparent ceramic exhibits the optimum transmittance of 69.11% at 1550 nm, approaching a theoretical upper limit of 69.38%. All the compositions display a pseudocubic phase structure, allowing optical losses

due to the birefringence to be neglected. The samples show dense microstructures with relative densities of 99.8%, 99.84%, 99.85%, 99.88%, and 99.95%, respectively, nearly eliminating scattering losses caused by internal pores. The average grain sizes are 6.63, 5.98, 6.41, 7.33 μm and 7.54 μm , respectively. The coercive field and remnant polarization of the samples both increase with increasing PIN content, indicating an enhanced ferroelectricity, which is attributed to the stronger ferroelectric nature of PIN, compared to PMN. The T_m also gradually increases, benefiting from a higher Curie temperature of PIN (90 $^{\circ}\text{C}$) relative to PMN (-10°C). The maximum and room-temperature dielectric constants both show a monotonic decreasing trend, which is related to a reduction in the relaxor behavior of the samples. The measured electro-optic coefficients at room temperature first increase and then decrease with PIN content, reaching a maximum value of $51.0 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$ for the 0.5La-5PIN-80PMN-15PT ceramic. This is likely associated with domain sizes constrained by grain dimensions. The extinction ratios of the samples are 33.47, 31.87, 28.77, 23.87 dB and 22.08 dB, respectively, showing a gradual decrease influenced by the variation in ferroelectricity.

Based on the PIN-PMN-PT transparent electro-optic ceramics, an electro-optic modulation system is designed and constructed. Modulation experiments are conducted using a 250 kHz high-frequency AC signal and an audio signal. The modulated optical signal closely matches the original input signal, confirming a feasibility of applying PIN-PMN-PT transparent electro-optic ceramics in the field of optical communications.

Conclusions La-doped PIN-PMN-PT transparent electro-optic ceramics were fabricated by a two-step sintering method, and the influence of PIN content on the transmittance and electro-optic coefficient was investigated. The 0.5La-20PIN-65PMN-15PT composition exhibited the optimum transmittance of 69.11% at 1550 nm, approaching the theoretical limit, which could be attributed to its pure perovskite phase, pseudocubic structure, and dense microstructure. The 0.5La-5PIN-80PMN-15PT composition demonstrated an optimal electro-optic performance with a transmittance of 66.87% and a high extinction ratio (31.87 dB), while exhibiting a significantly high electro-optic coefficient of $51 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$, surpassing most reported PMN-PT-based ceramics. Its fine-grained structure facilitated domain switching. An electro-optic modulator based on this ceramic system achieved 200 kHz sinusoidal signal modulation and radio-frequency signal transmission, confirming its promising potential for optical communication applications.

Keywords transparent ferroelectric ceramics; lead indium niobate-lead magnesium niobate-lead titanate; electro-optic modulation; optical communication