

光声效应在研究铁电陶瓷相变中的应用*

黎光 殷庆瑞 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐所)

摘 要

本文报导了用光声技术研究铁电陶瓷 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ (PSZT), 透明 PLZT 以及 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (LNN) 的相变, 清楚地揭示了这些陶瓷所呈现的不同相变特性以及相变点随组分的变化, 与某些常规研究方法相比较, 显示了在相变点附近, 光声信号的幅度和相位的变化非常灵敏。并用热力学解释了实验结果。

关键词: 光声效应, 铁电相变

一、引 言

1880年亚历山大·贝尔首先在固体中发现了光声效应^[1], 由于当时技术条件的限制, 这种效应并没有得到利用。后来由于各种强光源的相继出现以及弱信号检测技术的不断发展, 到了二十世纪七十年代, 这种效应的研究又引起了人们的广泛兴趣。如今以这种效应为基础的光声技术已经在物理学、化学、材料科学、生物和医药等方面获得了许多有价值的应用。

Pelzl^[2]等人, 曾于1978年在气体光声池内研究过某些金属材料的相变, 光声信号的幅度与试样的光吸收系数、密度、热导、比热以及样品的潜热等参数有关, 其物理过程比较复杂。在我们的实验中不用光声池, 样品本身也兼作探测器, 光声信号主要与试样的热力学性质有关, 信噪比有明显地提高。用光声技术研究铁电体的相变至今报导甚少, 我们作了这方面的探索, 其结果是令人满意的, 并可以用热力学来解释铁电体的光声效应在相变过程中随温度的变化。

二、实验和结果

试样为三种不同系统的陶瓷, 它们是 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 、透明 PLZT 以及 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$, ($x=0.10, 0.12, 0.15$), 试样是长方形($20 \times 10 \times 1.5\text{mm}$)的, 一面涂满银电极, 另一面的一半涂上银电极。实验之前, 先将试样在适当的条件下极化, 实验装置如图 1 所示。当强度受调制的激光束 (He-Ne, 70mW, 上海激光所制造) 入射到试样上未涂电极的部份时, 在 $25 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内用锁相放大器 (Model, ORLHDLOC-SCTM9505) 测量光声信号的幅度和相位随温度的变化。装在金属屏蔽盒内的样品放置在可控温的炉子内, 用普通的热电偶测量温度, 升

* 1985年9月24日收到初稿, 1985年12月18日收到修改稿。

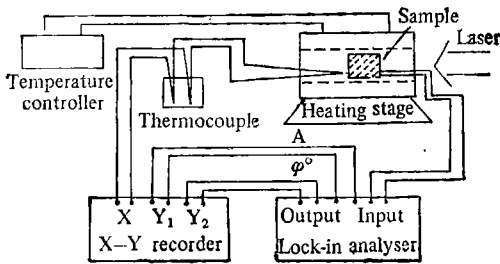


图1 实验装置示意图
Fig.1. Schematic diagram of the experimental apparatus

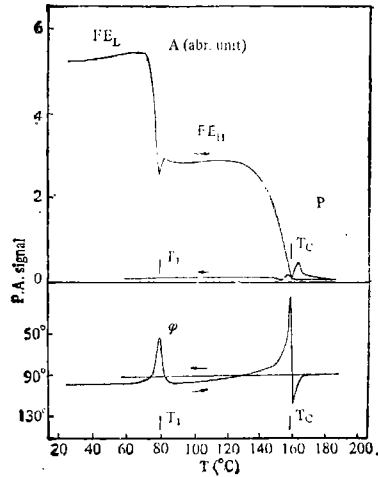


图2 PSZT 陶瓷的光声信号的幅度和相位随温度的变化
Fig.2. Changes of amplitude and phase angle of the P. A. signal with temperature from PSZT ceramics
A-Amplitude φ-Phase

温速率为4°C/min, 达到200°C时, 样品以3°C/min速度冷却到室温。光调制器 (Rofin Ltd, Corp, No.0813) 的频率为40Hz, 锁相放大器的输出信号送到X—Y记录仪上(LZ3-204, 上海自动化仪表二厂), 记录下光声信号的幅度和相位随温度的变化。

图2表示PSZT陶瓷的光声信号幅度和相角随温度的变化。图中可以看出两个重要的特点: 第一, 清楚地揭示了从低温铁电相→高温铁电相→顺电相的转变, 远离相变点 T_1 和居里温度 T_c 时, 光声信号随温度的变化比较平坦。第二, 在 T_1 和 T_c 时, 幅度和相位变化十分明显, 形成了阶跃变化和尖锐的峰值, 显示了一级相变的特征。从图3的介电系数随温度变

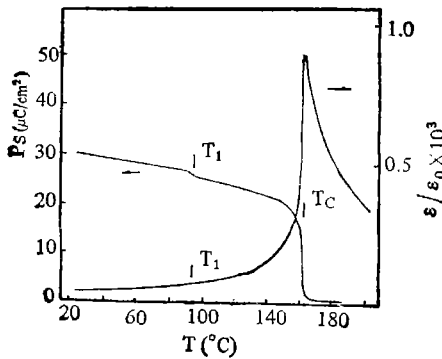


图3 PSZT 陶瓷的介电系数和极化量随温度的变化
Fig.3. Dielectric constant and polarization of PSZT ceramics as a function of temperature

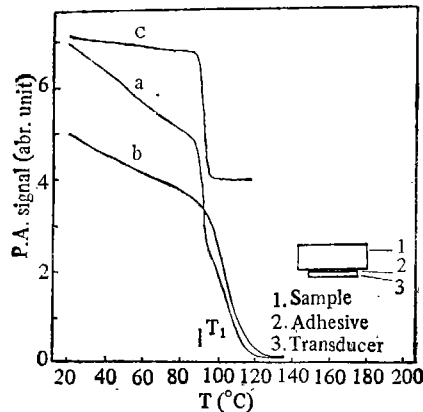


图4 用PZT-5 换能器检测光声信号的温度关系
Fig.4. Temperature dependence of the P.A. signals detected by PZT-5 transducer (a) PSZT specimen (b) PZT-5 specimen (c) Normalized P.A. signal (a/b)

化的实验曲线上没有发现相变点 T_1 ，在极化量随温度变化的曲线上，在 T_1 时的变化也不十分明显。

图4是用PZT-5作为传感器所检测到的光声信号随温度变化的曲线，PSZT陶瓷片(组分与上述试样有偏离)用胶水粘结在PZT-5传感器上，受调制的激光束直接入射到试样表面上，由于光声效应所引起的弹性波由PZT-5传感器直接接收，随温度的变化关系如图4(a)所示。为了消除传感器本身的压电性随温度的变化，用未极化的PZT-5陶瓷片作为参考样品，重复与PSZT样品同样的试验，曲线如图4(b)所示，图中 a/b 是归一化光声信号值，其曲线形状与图2中的幅度曲线很相似，在相变点 T_1 时形成了阶跃变化。

图5表示透明PLZT陶瓷的光声信号随温度的变化，组分为 $x/65/35$ ($x=7, 8, 9$)。从图中可以看出PLZT试样显示出典型的扩散相变特性，与用介电或用双折射^[9]测量所得到的结果一致。

图6表示用激光束直接照射在两面涂有电极且经极化过的LNN陶瓷片上所测得的含有热电成份的光声信号随温度的变化，从低温铁电相到高温铁电相转变的特性显示得非常清楚，相变温度 T_1 随Na含量的增加向高温方向推移。

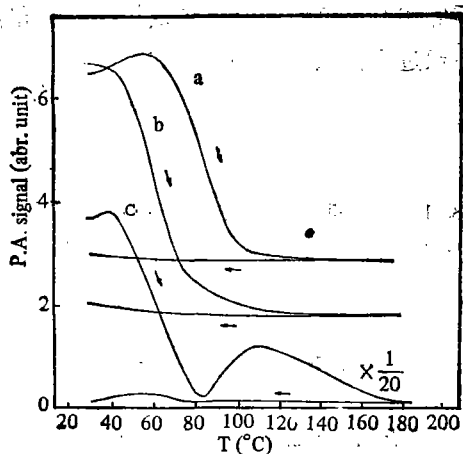


图5 透明 PLZT 陶瓷的光声信号随温度的变化
Fig.5. P.A. signal from the transparent PLZT ceramics as a function of temperature

a: PLZT 7/65/35 b: PLZT 8/65/35 c: PLZT 9/65/35

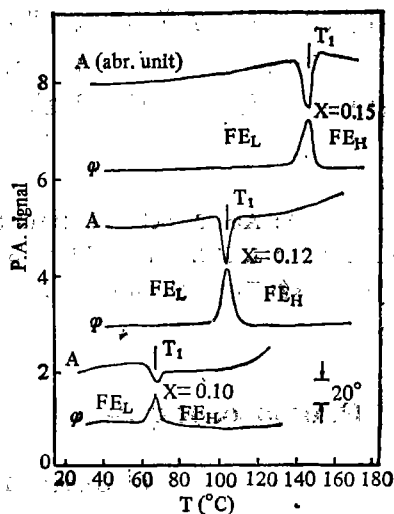


图6 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ ($x=0.1, 0.12, 0.15$)陶瓷的光声信号随温度的变化

Fig.6. Temperature dependence of the P.A. signal from $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ ceramics

三、结 论

铁电陶瓷在相变过程中，光声效应随温度的变化是基于试样的热力学性质。物质光声效应的强弱与其物理性能，特别是热性能有很大的关系。以图2的实验结果为例来讨论铁电陶瓷的相变行为。在实验中，试样又兼作光声信号的检测器，这是压电光声检测的一种特例，光声信号的表达式为：

$$V \sim P\beta\alpha(1 + \sigma) / fC_p\rho(1 - \sigma)y^2$$

式中： p —入射光功率， β —光吸收系数， α —热膨胀系数， σ —泊松比， C_p —比热， ρ —密度， f —调制频率， y —光束到探测器的距离

从式中可以看出，光声信号幅度 V 主要与 α, C_p 有关。根据 PSZT 材料的 α, C_p 与温度的关系可知，在 $FE_L \rightarrow FE_H$ 相变点附近， α 值有一跃变，相变后要比相变前约小一倍，而比热 C_p 的变化则出现一个小峰，这与在 $FE_L \rightarrow FE_H$ 相变时光声信号的变化有相似的关系。而在 $FE_H \rightarrow$ 顺电相时 α 值几乎没有什么明显的变化，而 C_p 值与相变前相差三倍以上，因而在 T_c 处也出现了一个阶跃变化。当然在居里温度处检测器的压电性随温度的变化也是一个因素。另外，因比热 C_p 的增加使得热波波长 $\left[\mu = 2\pi \left(\frac{K}{\rho C_p \omega} \right)^{1/2} \right]$ 相应缩短，热波在传播过程中有可能把热能转换成声能时引起附加的时间差，从而增加了相对于入射光的相移，所以在相位~温度曲线的 T_1, T_c 处观察到了两个突变点，而且 T_c 处的相差比 T_1 处大，这与 C_p 随温度变化的结果非常一致。

用光声技术不仅可以研究铁电体的相变，而且还可以研究非铁电体的相变。该技术主要优点为：(1) 由于采用锁相技术，检测灵敏度高，可以探测到试样物理性质的微小变化，(2) 对于透明或不透明的试样都可以适用，(3) 试样本身兼作探测器，对铁电体来说可以不用粘结剂，(4) 光声效应是基于非稳态的一种方法，用它研究相变，可以同时得到试样的幅度和相位信息随温度的变化，从而为研究试样在相变中的弛豫过程提供了一种可靠的方法。

参 考 文 献

- [1] Bell A. G.: Am. J. Sci., 20, 1880: 305.
 [2] Florian R.: J. Pelzl et al: Phys. Stat. Sol. (a), 48, 1978: K35
 [3] 殷庆瑞: 《第二次全国电介质会议论文集》，济南，1983:11.

Photoacoustic Study on Phase Transition in FE Ceramics

Li Guang, Yin Qingrui, and Yin Zhiwen
 (Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The phase transition in FE ceramics, such as $Pb(Zr, Ti, Sn)O_3$ (PSZT), transparent PLZT and $Li_{1-x}Na_xNbO_3$ (LNN), have been studied by the photoacoustic technique. It has been found that there are different features of phase transitions in these ceramics. This shows the photoacoustic technique is very sensitive to phase transitions. Furthermore, the results thus obtained could be explained thermodynamically.

Keywords: Photoacoustic effect; FE phase transition