АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXXV 1989 Вып. 6

УДК 534.142.5

ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЬЕЗОДИЭЛЕКТРИКОВ ©

Вардапетян Р. П.

Предложен метод исследования фотоакустического эффекта в пьезодиэлектриках с собственной пьезоэлектрической регистрацией. Найдено выражение для напряжения холостого хода, не содержащее ограничений на значения коэффициента оптического поглощения, частоты модуляции и термического коэффициента.

В последние годы все большее применение получает пьезоэлектрический метод регистрации фотоакустического сигнала. Исследуемый этим методом объект приклеивается к пьезоэлектрическому преобразователю, регистрирующему акустическую волну, возникающую при облучении объекта модулированным по интенсивности излучением. Электрический сигнал с преобразователя содержит информацию о термоупругих и оптических свойствах объекта. Теория фотоакустической спектроскопии с пьезоэлектрической регистрацией рассмотрена в [1] для случая низких частот модуляции излучения (до 10^5 Гц) и в [2] для более высоких частот в случае оптически непрозрачных и термически толстых объектов.

В настоящей работе построена теория фотоакустического эффекта в пьезодиэлектриках с регистрацией сигнала за счет собственных пьезоэлектрических свойств кристалла. Хотя подобным образом могут быть исследованы только пьезоэлектрики, число их достаточно велико для того, чтобы предлагаемый метод представлял практический интерес.

Рассмотрим пластину пьезоэлектрика, у которой боковые размеры значительно больше, чем толщина L, вдоль направления которой может распространяться продольная акустическая волна (рис. 1). К этому типу относятся такие интересные для практики случаи, как продольные колебания по толщине кварца x-среза, сульфата лития y-среза, ниобата лития z-среза и многих других кристаллов [3], а также пьезоэлектрической керамики. Краевыми эффектами пренебрегаем, так что задача является одномерной. Пусть пластина покрыта бесконечно тонкими и оптически прозрачными металлическими электродами и находится в контакте с изотропной непьезоэлектрической средой.

При облучении светом с гармонически модулированной интенсивностью $I=I_0(1+\cos\omega t)/2$ исследуемый образец периодически нагревается и расширяется, что приводит к возбуждению в нем акустических колебаний. На боковых поверхностях образца при этом возникает разность потенциалов, величина которой зависит от термоупругих, оптических и акустических свойств образца и среды. Если $I(1-r)$ — интенсивность света, входящая в кристалл (r — коэффициент отражения), то $\beta I(1-r)\exp(-\beta x)$ есть энергия, поглощаемая в единице объема внутри кристалла за единицу времени. Считается, что выделение тепла происходит мгновенно в той точке образца, в которой поглощается свет, так что мощность источника тепла спадает при удалении от лицевой поверхности как $\exp(-\beta x)$, где β — коэффициент оптического поглощения. Под влиянием нагрева возникает прирост температуры $T=\theta-\theta_0$, при этом $\theta>0$ является действительной температурой, а θ_0 — температура естественного состояния, принята за нуль. Для естественного состояния характерно отсутствие деформаций и напряжений.

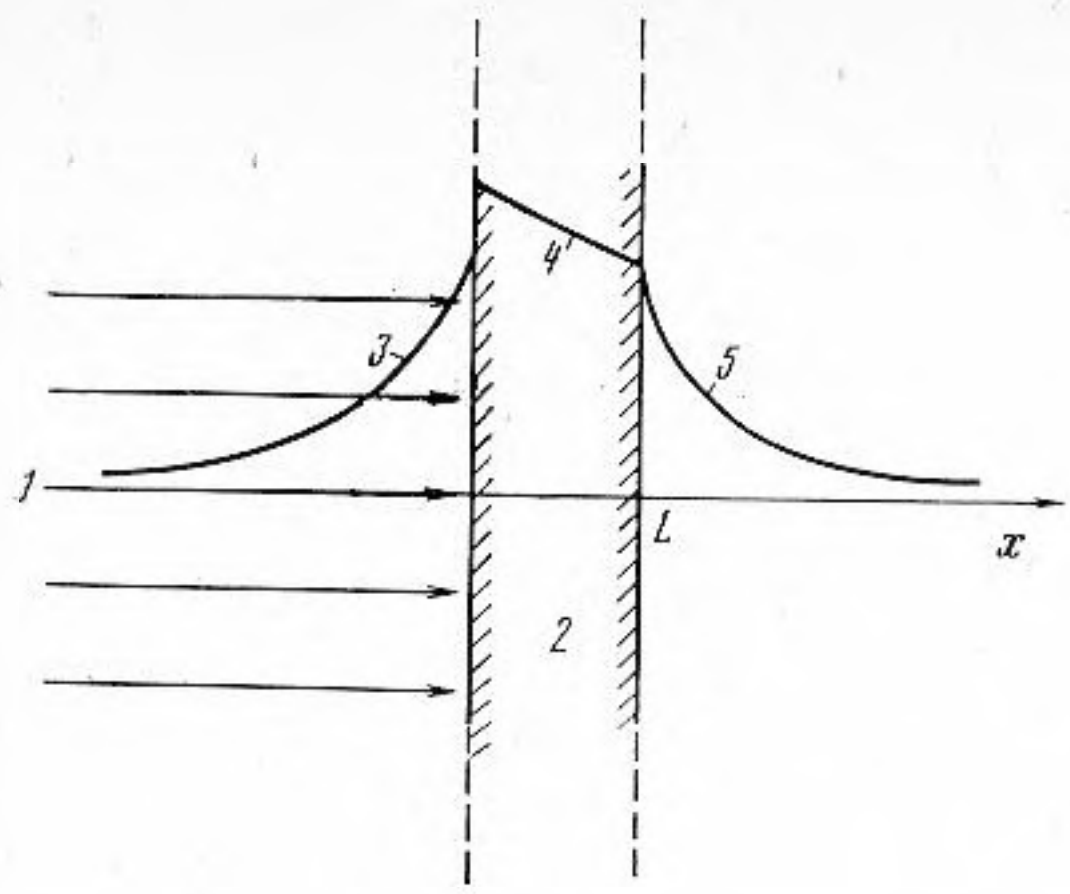

Рис. 1

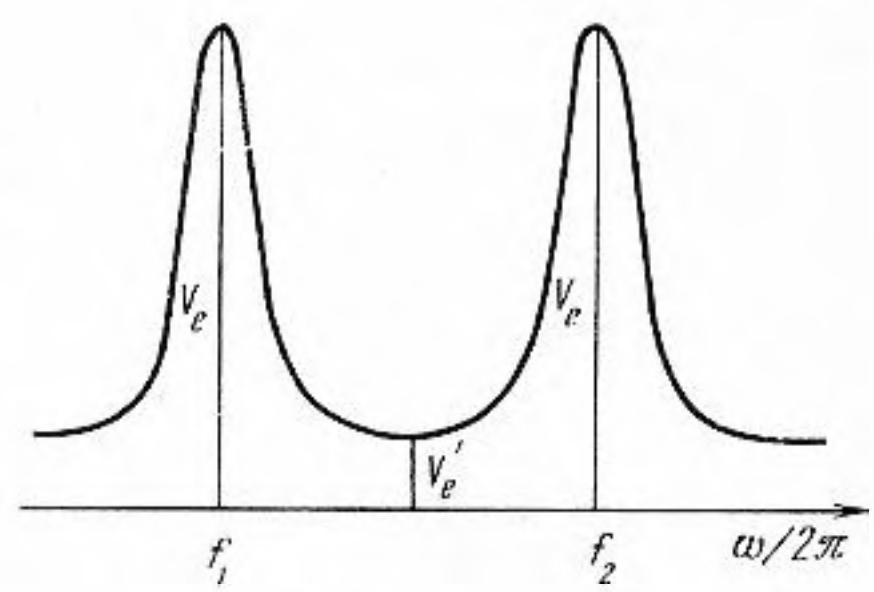

Рис. 2

Рис. 1. Геометрия задачи: *1* – луч света, *2* – кристалл, *3–5* соответствуют распределению температур T_1, $T(x)$ и T_2

Рис. 2. Амплитудно-частотная характеристика фотоакустического резонатора $f_1=(2\nu+1)v/2L$, $f_2=(2\nu+3)v/2L$

Уравнение теплопроводности имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}-\frac{1}{\chi}\frac{\partial T}{\partial t}=-\beta e^{-\beta x}\frac{W}{\varkappa}e^{i\omega t}, \tag{1}$$

где $\varkappa$ – коэффициент теплопроводности, $\chi=\varkappa/\rho c^V$ – коэффициент температуропроводности или тепловой диффузии, ρ – плотность, c^V – удельная теплоемкость при постоянном объеме; $W=I_0(1-r)/2$. В уравнении (1) не учтена постоянная составляющая источника света, так как она не дает вклада в пьезоотклик.

В волновом уравнении

$$\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=\frac{\partial\sigma}{\partial x} \tag{2}$$

напряжение σ равно

$$\sigma(x,t)=c^E\frac{\partial u}{\partial x}-eE-\gamma T+\eta\frac{\partial^2 u}{\partial x\,\partial t}, \tag{3}$$

где u – амплитуда акустической волны, E – электрическое поле, e – пьезомодуль, c^E – коэффициент жесткости пьезоэлектрика, γ – термоупругий коэффициент, равный произведению коэффициента теплового объемного расширения на объемный модуль упругости, η – коэффициент фононной вязкости. К этим уравнениям необходимо добавить уравнение Пуассона $\partial D/\partial x=0$ для электрического смещения

$$D=e\frac{\partial u}{\partial x}+gT+\varepsilon E, \tag{4}$$

где g – пироэлектрический коэффициент, ε – диэлектрическая проницаемость.

Так как кристалл находится в непроводящей среде, то уравнение Пуассона выполняется во всей области значений x от $-\infty$ до $+\infty$. В то же время вне кристалла нет электрических полей и $D=0$, поэтому с учетом граничных условий непрерывности нормальных компонент вектора электрического смещения, D равно нулю и внутри кристалла. Все величины T, E, u, σ и V возникают в кристалле вследствие облучения модулированным по интенсивности светом и поэтому зависят от времени как $\exp(i\omega t)$.

Уравнение теплопроводности (1) и уравнения (3), (4) вместе с уравнением Пуассона образуют связанную систему дифференциальных урав-

нений термопьезоэлектричества, имеющую естественное решение [4].

Общее решение уравнения теплопроводности (1) есть сумма частного решения $T_p=Ce^{-\beta x}$ и решения T_h однородного уравнения $\nabla^2 T=i\omega T/\chi$. Последнее ищем в виде $T_h=Ae^{-\lambda x}+Be^{\lambda x}$. Подставив T_h в однородное уравнение, получим $\lambda=(1+i)a$, где $a=(\omega/2\chi)^{1/2}$. Подстановка T_p в уравнение (1) дает $C=\beta W/\varkappa(\lambda^2-\beta^2)$. Для нахождения коэффициентов A и B воспользуемся граничными условиями линейной теплопередачи в среду: $\varkappa\nabla T_{|x=0}=$ $=\varkappa_1 T_{|x=0}$;

$$\varkappa\nabla T_{|x=L}=-\varkappa_1 T_{|x=L},$$

где $\varkappa_1$ — поверхностная теплопроводность. Решение системы соответствующих алгебраических уравнений дает

$$A=\frac{C}{\mu}[(\tau+\beta)(\tau+\lambda)e^{\lambda L}+(\tau-\beta)(\tau-\lambda)e^{-\beta L}],$$

$$B=\frac{C}{\mu}[(\tau-\beta)(\tau+\lambda)e^{-\beta L}-(\tau+\beta)(\tau-\lambda)e^{-\lambda L}),$$

где $\tau=\varkappa_1/\varkappa$, $\mu=(\tau-\lambda)^2e^{-\lambda L}-(\tau+\beta)^2e^{\lambda L}$.

С помощью уравнений (3), (4) волновое уравнение (2) можно привести к виду

$$\rho\omega^2 u+\tilde{c}\frac{d^2u}{dx^2}-\tilde{\gamma}\frac{dT}{dx}=0, \tag{5}$$

где $\tilde{c}=c^E(1+K^2+i\omega\eta/c^E)$, $\tilde{\gamma}=\gamma(1-eg/\varepsilon\gamma)$, $K=(e^2/\varepsilon c^E)^{1/2}$ — коэффициент электромеханической связи. Решение волнового уравнения (5) ищем в виде

$$u(x)=\mathrm{M}e^{-ikx}+\mathrm{N}e^{ikx}+\mathrm{P}e^{-\lambda x}+Qe^{\lambda x}+\mathrm{R}e^{-\beta x}. \tag{6}$$

Здесь k — волновой вектор звука. Вне кристалла упругие волны убегают от образца, так что

$$u_1(x)=U_1e^{ik_0x},\ u_2(x)=U_2e^{-ik_0(x-L)},$$

где U_1 и U_2 — амплитуды волн перед и за образцом, k_0 — волновой вектор звука в изотропной среде. Затухание звука в среде можно учесть введением комплексного волнового числа.

Подставив теперь выражение (6) для u и $T=T_p+T_h$ в уравнение (5) и сгруппировав члены, получим

$$\begin{gathered}(\rho\omega^2-\tilde{c}k^2)(\mathrm{M}e^{-ikx}+\mathrm{N}e^{ikx})+(\rho\omega^2P+\tilde{c}\lambda^2P+\lambda\tilde{\gamma}A)e^{-\lambda x}+\\+(\rho\omega^2Q+\tilde{c}\lambda^2Q-\tilde{\gamma}\lambda B)e^{\lambda x}+(\rho\omega^2R+\tilde{c}\beta^2R+\beta\tilde{\gamma}C)e^{-\beta x}=0.\end{gathered} \tag{7}$$

В силу линейной независимости экспоненциальных функций для амплитуд P, Q и R следует

$$P=-\frac{\tilde{\gamma}\lambda/\tilde{c}}{k^2+\lambda^2}A,\quad Q=\frac{\tilde{\gamma}\lambda/\tilde{c}}{k^2+\lambda^2}B,\quad R=-\frac{\tilde{\gamma}\beta/\tilde{c}}{k^2+\beta^2}C;$$

при этом мы воспользовались дисперсионным соотношением $\rho\omega^2=\tilde{c}k^2$, также следующим из уравнения (7). Выражения для амплитуд M и N получаются из условий непрерывности смещений и упругих напряжений на гранях кристалла

$$u_1(0)=u(0),\ u(L)=u_2(L),\ \sigma_1(0)=\sigma(0),\ \sigma(L)=\sigma_2(L). \tag{8}$$

С помощью уравнения (4) выражение (3) для σ представим в виде

$$\sigma(x)=\tilde{c}\frac{du}{dx}-\tilde{\gamma}T.$$

Аналогично для упругих напряжений в среде перед и за кристаллом σ_1 и

σ_2 имеем

$$\sigma_1(x)=\tilde{c}_0\frac{du_1}{dx}-\gamma_0 T_1,\qquad \sigma_2(x)=\tilde{c}_0\frac{du_2}{dx}-\gamma_0 T_2,$$

где $\tilde{c}_0=c_0+i\omega\eta_0$. Здесь c_0, η_0 и γ_0 есть соответственно коэффициенты упругости, вязкости и термоупругости среды.

Температура среды перед и за кристаллом T_1 и T_2 — суть решения уравнения теплопроводности 2) при $W=0$, поэтому по аналогии с T_h имеем:

$$T_1=\theta_1 e^{\lambda_0 x}\ (x\leqslant 0);\ T_2=\theta_2 e^{-\lambda_0(x-L)}\ (x\geqslant L),$$

где $\lambda_0=(1+i)a_0$, $a_0=(\omega/2\chi_0)^{1/2}$, χ_0 — коэффициент температуропроводности среды. Выражения для θ_1 и θ_2 находим, воспользовавшись условием непрерывности потока тепла на границах образца:

$$\chi_0\frac{dT_1}{dx}\Big|_{x=0}=-\chi\frac{dT}{dx}\Big|_{x=0};\qquad \chi\frac{dT}{dx}\Big|_{x=L}=\chi_0\frac{dT_2}{dx}\Big|_{x=L}.$$

Это дает

$$\theta_1=\frac{\chi}{\chi_0}\left[\frac{\lambda}{\lambda_0}(A-B)+\frac{\beta}{\lambda_0}C\right],$$

$$\theta_2=\frac{\chi}{\chi_0}\left[\frac{\lambda}{\lambda_0}(Ae^{-\lambda L}-Be^{\lambda L})+\frac{\beta}{\lambda_0}Ce^{-\beta L}\right].$$

Условия непрерывности (8) для смещений и напряжений приводят к системе алгебраических уравнений для M, N, U_1 и U_2, решение которой имеет вид

$$M=\frac{md_+e^{ikL}-nd_-}{d_-^2e^{-ikL}-d_+^2e^{ikL}},$$

$$N=\frac{nd_+-md_-e^{-ikL}}{d_-^2e^{-ikL}-d_+^2e^{ikL}},$$

где

$$m=l_+P+l_-Q+b_+R-\gamma_0\theta_1+\tilde{\gamma}(A+B+C),$$
$$n=l_-Pe^{-\lambda L}+l_+e^{\lambda L}Q+b_-e^{-\beta L}R+\gamma_0\theta_2-\tilde{\gamma}T(L),$$
$$T(L)=Ae^{-\lambda L}+Be^{\lambda L}+Ce^{-\beta L},$$
$$d_\pm=ik_0\tilde{c}_0\pm ik\tilde{c},$$
$$b_\pm=ik_0\tilde{c}_0\pm\beta\tilde{c},$$
$$l_\pm=ik_0\tilde{c}_0\pm\lambda\tilde{c}.$$

Разность потенциалов на обкладках, или напряжение холостого хода $V=-\int\limits_0^L E\,dx$, найдем, проинтегрировав уравнение (4) при условии $D=0$. Это дает $V=V_e+V_g$, где

$$V_e=\frac{e}{\varepsilon}[M(e^{-ikL}-1)+N(e^{ikL}-1)+$$
$$+P(e^{-\lambda L}-1)+Q(e^{\lambda L}-1)+R(e^{-\beta L}-1)]e^{i\omega t}\tag{9}$$

есть пьезоэлектрическое напряжение, а

$$V_g=\frac{g}{\varepsilon}\left[\frac{A}{\lambda}(1-e^{-\lambda L})+\frac{B}{\lambda}(1-e^{\lambda L})+\frac{C}{\beta}(1-e^{-\beta L})\right]e^{i\omega t}\tag{10}$$

есть напряжение, связанное со вторичным пироэлектрическим эффектом.

Выражения (9) и (10) для напряжения холостого хода не содержат ограничений на значения коэффициента оптического поглощения β, термического коэффициента a и циклической частоты модуляции ω. Единственное условие — толщина пластины должна быть меньше ее поперечных размеров и диаметра светового пучка. Последнее требование необходимо для выполнения граничных условий теплопроводности.

Проанализируем выражения (9) и (10) для частного случая $\tau \ll \beta$, a; $\beta L \gg 1$; $aL \gg 1$. Частоту модуляции излучения $\omega/2\pi$ примем равной $(2\nu+1)v/2L$, где v — скорость продольной волны в кристалле, а $\nu=0, 1, 2, \ldots$ При выполнении этого резонансного условия $\exp(\pm ikL) = -1$. Для рассматриваемого частного случая $B=0$, $Q=0$, $\theta_1=\theta_2=0$, $n=0$ и выражения (9) и (10) приводятся к виду

$$V_e = iZ_e \frac{\beta/k}{\lambda^2-k^2}\left[\frac{\beta^2}{k^2+\beta^2} - \frac{\lambda\beta}{k^2+\lambda^2} + \frac{\beta-\lambda}{\lambda}\right] e^{i\omega t},$$

$$V_g = Z_g \lambda^{-2} e^{i\omega t},$$

$$Z_e = e\tilde{\gamma} W/\varepsilon\varkappa v v_0 \rho_0, \quad Z_g = gW/\varepsilon\varkappa,$$

где v_0 и ρ_0 есть соответственно скорость звука и плотность среды.

Результаты расчета V_e и V_g для разных соотношений между k, β и a приведены в таблице, откуда следует, что спектральные исследования оптически непрозрачных объектов возможны лишь в двух режимах (случаи 5 и 6), при этом напряжение холостого хода прямо пропорционально β. В случаях 1 и 2 измеряется только пироэлектрическое напряжение, а в случаях 3 и 4 пьезоэлектрическое напряжение определяется только термоупругими свойствами объекта. Случаи 1—4 могут быть использованы для исследования пироэлектрических и термоупругих свойств кристаллов.

Приведем численную оценку величины напряжения холостого хода для кристалла ниобата лития z-среза, облучаемого излучением с коэффициентом поглощения $\beta=10^2$ см$^{-1}$, причем $\beta L \gg 1$. Принимая для $LiNbO_3$ $e/\varepsilon = 5\cdot10^7$ В/см, $\varkappa=4{,}6\cdot10^{-2}$ Вт/см·К, $\chi=1{,}5\cdot10^{-2}$ см^2/с, $v=7{,}2\cdot10^5$ см/с, $\gamma \approx 4\cdot10^2$ н/см^2·К, $g/\varepsilon \approx 1{,}6\cdot10^3$ В/см·К, получим $Z_e/W \approx 1{,}4\cdot10^9$ В/Вт, $Z_g/W \simeq 3{,}4\cdot10^4$ В/Вт. Для $\omega/2\pi \approx 100$ МГц ($\nu \gg 1$) следует $k \approx 10^3$ см$^{-1}$, $a \approx 1{,}4\cdot10^5$ см$^{-1}$, так что $a^2 \gg k^2 \gg \beta^2$ и сигнал описывается предельным выражением для случая 5. Если в качестве окружающей среды рассмотреть воздух, то для приведенных значений a, k и β следует $V_e/W \approx 3{,}5\cdot10^{-3}$ и $V_g/W \approx 10^{-6}$ В·см^2/Вт, так что при $W=1$ Вт/см^2 $V_e \sim 3{,}5$ мВ и $V_g \approx 1$ мкВ, при этом V_e и V_g сдвинуты по фазе на 90° относительно друг друга.

Оценим величину чувствительности V_e'/W при частотах модуляции $\omega/2\pi = (\nu+1)v/L$, лежащих между двумя ближайшими резонансными частотами (рис. 2). В этом случае множитель $\exp(\pm ikL)=1$ и, как следует из выражения (9), V_e' не зависит от амплитуд M и N, а следовательно, от свойств окружающей среды. Оценка дает $V_e'/W = e\tilde{\gamma}/2\varepsilon\tilde{c}\varkappa a^2 \approx 0{,}4\cdot10^{-6}$ В·см^2/Вт. Зная V_e/W и V_e'/W, можно оценить также величину фотоакустической добротности кристалла Q_0. Для лоренцовской резонансной кривой $Q_0 = \sqrt{V_e/V_e'}/2 \approx 45$. Добротность, а значит, и чувствительность V_e/W можно повысить, поместив кристалл в разреженную среду.

Предельные значения величин V_e и V_g

№ случая	Предельное соотношение	V_e	V_g
1	$\beta^2 \gg a^2 \gg k^2$	0	$Z_g\chi \sin\omega t/\omega$
2	$a^2 \gg \beta^2 \gg k^2$		
3	$\beta^2 \gg k^2 \gg a^2$	$Z_e(\sin\omega t - \cos\omega t)/2ak$	
4	$k^2 \gg \beta^2 \gg a^2$		
5	$a^2 \gg k^2 \gg \beta^2$	$-Z_e\beta\cos\omega t/2ka^2$	
6	$k^2 \gg a^2 \gg \beta^2$		

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jackson W., Amer N.* Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and Experiment // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. № 6. P. 3343–3353.
2. *Гуляев Ю. В., Морозов А. М., Раевский В. Ю.* Фотоакустическая спектроскопия оптически непрозрачных объектов с пьезоэлектрической регистрацией // Акуст. журн. 1985. Т. 31. № 4. С. 469–474.
3. *Акустические кристаллы.* Справочник/Под ред. Шаскольской М. П. М.: Наука, 1982.
4. *Новацкий В.* Электромагнитные эффекты в твердых телах. М.: Мир, 1986.

Институт прикладных проблем физики
Академии наук АрмССР

Поступила в редакцию
6.X.1988