

测量三阶弹性常数的非线性声学方法

姜文华

(南京大学声学研究所, 南京 210008)

三阶弹性常数反映了固体弹性在二级近似下的非线性性质, 它在固体物理和材料特性的确认和评估中起着重要作用。着重介绍了测量三阶弹性常数的超声二次谐波激发方法。

弹性常数反映了固体的弹性性质。其中二阶弹性常数(以下用 SOE 表示)是大家所熟悉的, 它们决定了小振幅声波在固体中传播的速度, 反映了固体弹性的线性行为。三阶弹性常数(以下用 TOE 表示)则是与声速随应力的变化情况和波形畸变及高次谐波激发有关, 反映的是固体弹性的非线性行为, 它们在固体物理学中起着重要作用。我们知道, 固体的许多性质, 特别是热学性质, 是与晶格振动的非简谐性有关的。例如, 如果假定晶格振动是简谐的, 那么固体就不会有热膨胀, 也不能解释热传导现象。此外, SOE 随温度的变化, 高频超声波在晶体中的衰减等也都是与晶格振动的非简谐性有关的。为了描述这种非简谐性, 固体物理学中引入了一个重要参量——格临爱森参数(Grünesien parameter) γ 。若已知 TOE 的数值, 我们就可以计算 γ 。近年来的研究还发现, 固体材料内部宏观缺陷的存在, 金属的疲劳和热处理, 压电陶瓷的铁电相变以及高温超导体的超导相变等都伴随有 TOE 数值的明显变化, 因而它们在材料定征中也起着重要作用。

测量 TOE 的非线性声学方法主要有两种。一是热力学或声弹性方法, 它通过测量小振幅声波传播速度随外加应力的变化来确定 TOE^[1]。另一是有限振幅声波法或超声二次谐波激发(SHG)技术, 它是通过测量有限振幅声波在固体中传播时因非线性畸变而产生的二次谐波来确定 TOE^[2,3]。这两种方法各有优缺点, 本文着重介绍第二种方法。

一、超声二次谐波激发方法的基本原理

当固体发生形变时将具有应变势能。单位体积内的弹性应变能或应变能密度 ϕ 是应变 η 的函数, 可表示为

$$\phi(\eta) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} C_{ijkl}^s \eta_{ij} \eta_{kl} + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k,l,m,n} C_{ijklmn}^s \eta_{ij} \eta_{kl} \eta_{mn} + \dots, \quad (1)$$

其中,

$$C_{ijkl}^s = \rho_0 (\partial^2 U / \partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots),$$

是 n 阶绝热的弹性常数, U 为单位质量的内能。 C_{ijkl}^s 是绝热的 SOE, 它是(1)式中 η^2 项的系数, η^2 项又叫简谐项, C_{ijklmn}^s 是绝热的 TOE, 它是(1)式中 η^3 项的系数。 η^3 和 η^3 以上的各高阶项称为非简谐项。由于本文涉及的均为绝热的弹性常数, 故以下将略去上标 s 。 SOE 是一个四阶张量, 有 81 个元素; TOE 是六阶张量, 有 729 个元素。但是弹性常数应满足以下的下标交换的对称性:

$$C_{ijkl\dots} = C_{(ij)(kl)\dots} = C_{(ji)(lk)\dots} = C_{(ji)(lk)\dots} = C_{(kl)(ij)\dots} = \dots, \quad (2)$$

因此独立的元素大大减少。 SOE 仅有 21 个, TOE 仅有 56 个是独立的。由于这种对称性, 我们还可以把 C_{ijkl} 缩写为 $C_{\mu\nu}$, C_{ijklmn} 为 $C_{\mu\nu\lambda}$ 。其替换规则是 11→1, 22→2, 33→3, 23, 32→4, 13, 31→5, 12, 21→6。如果再考虑到晶体本身的对称性, 那么独立的 SOE 和 TOE 的

个数还将进一步减少^[4]。比如立方晶体(432, $\overline{43m}$, $m3m$)独立的 SOE 是三个: C_{11} , C_{12} 和 C_{44} ; 独立的 TOE 是六个: C_{111} , C_{112} , C_{144} , C_{166} , C_{123} 和 C_{456} 。TOE 和 SOE 的单位都是 N/m^2 , 而前者的绝对数值一般比后者大一个数量级。

声波在固体中传播时, 其质点振位移 U 遵从方程

$$\rho_0 \frac{d^2 U_i}{dt^2} = \sum_j \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3), \quad (3)$$

式中 ρ_0 是密度, P_{ij} 是 Piola-Chirchhoff 应力张量,

$$P_i = \sum_{k,l} C_{ijk} \frac{\partial U_k}{\partial x_l} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} (C_{ijklmn} + \delta_{ik} C_{lijmn} + \delta_{im} C_{nijk} + \delta_{km} C_{ijn}) \cdot \frac{\partial U_k}{\partial x_l} \frac{\partial U_m}{\partial x_n} \quad (4)$$

$$\delta_{pq} = \begin{cases} 1 & p = q \\ 0 & p \neq q \end{cases}$$

(4) 式给出了非线性的应力-应变关系, 它是在(1)式中保留至 η^3 项的假定下得到的。如果(1)式只保留 η^2 项, 即作简谐近似, 那么(4)式右边的第二项将不存在, 于是变为大家所熟知的线性应力-应变关系——胡克定律。

目前在测量中我们常选择晶体中的所谓纯模式方向^[5]作为波的传播方向, 这样问题就变成一维的。假定波沿 x 方向传播, 那么对于纯纵波, (3) 式可写成如下的标准形式^[2]:

$$\rho_0 \frac{d^2 U_x}{dt^2} = K_2 \frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + (3K_2 + K_3) \frac{\partial U_x}{\partial x} \frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2}, \quad (5)$$

式中 K_2 是 SOE 或它们的组合, K_3 为 TOE 或它们的组合, 其具体表达式决定于晶体的对称性和波的传播方向。对于沿立方晶体(432, $\overline{43m}$, $m3m$)三个主方向传播的纵波, K_2 和 K_3 的表达式如表 1 所示。对其他的晶体可参看文献[5]。

(5)式是一个非线性方程, 其右边第二项是一非线性项, 它的出现也是由于在(1)式中保留至 η^3 项的结果。当对(1)式作简谐近似时, 这一项就消失, (5) 式就变成通常的线性波动方程, 因此线性假设是在小振幅下的近似。当非线性存在时, 一个起始为纯正弦的超声波, 随着在固体中传播将产生波形畸变和二次谐波。通常二次谐波仅是一种微扰, 即它的产生并没有明显地减弱基波的能量。在这种情况下, 我们可以采用逐级近似法求得(5)式的解为

$$U_x = A_1 \sin(kx - \omega t) + A_2 \cos 2(kx - \omega t) + \dots \quad (6)$$

在平方近似下, 我们略去二次以上的高次谐波。式中 ω 为圆频率, $k = \omega/c_0$ 为波数, c_0 是小振幅声波的速度,

$$c_0 = (K_2/\rho_0)^{1/2},$$

A_1 是基频声波的振幅, A_2 是二次谐波的振幅,

$$A_2 = \frac{1}{8} A_1^2 k^2 x \beta, \quad (7)$$

$$\beta = -\frac{3K_2 + K_3}{K_2} \quad (8)$$

是超声非线性系数。从(7)式可见, 二次谐波的振幅与基波振幅 A_1 的平方、频率的平方成正比, 并随传播距离 x 的增加而增长。如果我们测得 A_1 和 A_2 , 则从(7)式可以确定超声非线性系数 β , 从(8)式可以确定 K_3 。

表 1 立方晶体(432, $\overline{43m}$, $m3m$)的 K_2 和 K_3

传播方向	K_2	K_3
[100]	C_{11}	C_{111}
[110]	$\frac{1}{2} (C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$	$\frac{1}{4} (C_{111} + 3C_{112} + 12C_{166})$
[111]	$\frac{1}{3} (C_{11} + C_{12} + 4C_{44})$	$\frac{1}{9} (C_{111} + 6C_{112} + 12C_{144} + 24C_{166} + 2C_{123} + 16C_{456})$

二、测量装置和方法

图1给出了用超声二次谐波激发(SHG)方法测量TOE的实验装置方框图,它与一般的超声脉冲回波测量装置非常类似。样品的一端粘接着发射换能器,另一端保持应力自由。由信号源产生的调制电脉冲加在发射换能器上,激发出频率为 f_0 的超声纵波。由于非线性效应,当声波抵达样品的自由端面时,波形发生了畸变,因此端面的振动将同时包含基波(f_0)和二次谐波($2f_0$)的分量。从(8)式可知,超声非线性系数 β 正比于 A_2/A_1^2 。为了确定 β ,我们必须有 A_1 和 A_2 的绝对大小,这是本测量方法的关键问题。早期的实验中是用一个工作频率为 $2f_0$ 的压电换能器粘接在与发射换能器相对的另一端面上来检测二次谐波。但是由于换能器灵敏度的校正很困难,所以无法准确求得 A_2 的绝对大小。同时,端面上粘有换能器后,不能严格满足应力自由的边界条件。这一难题是由著名的美国教授Breazeale解决的。他利用电容传声器的原理,设计制造了一种适合于本实验的电容检测器,通过简单的校正程序

就可精确确定声波的绝对振幅^[6]。因此可以说,Breazeale教授对这方面的工作做出了开创性的贡献,电容检测器是本测量装置的关键部分。

1. 电容检测器和校正程序

目前广泛用于TOE测量中的电容检测器的结构如图2所示。首先,被测样品的两个端面要磨成光学平(一般在钠光灯下出现两个牛顿圈)并相互平行。如果样品是绝缘体,那么用真空蒸发的方法在两个端面上镀上金属电极。样品的下端面 and 圆柱形电极(B)间保持有一个间隙 S_0 ,两者形成了一个平行板电容器。当声波传播到样品下表面时,表面的振动将使这个平行板电容器的电容量产生交变的变化。因为圆柱形电极(B)的直径 d (0.5—1.0cm)通常比 S_0 (10—12 μm)大得多,边缘效应可忽略不计,因此平行板电容器的瞬时电容可表示为

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} \left(1 + \frac{2A}{S_0} \sin \omega t \right), \quad (9)$$

其中 A 是声波的振幅,一般有 $A \ll S_0$ 。因子2是因为声波在自由界面上将产生全反射。

$$C_0 = \frac{1}{4} \frac{\pi \epsilon d^2}{S_0}$$

是静态电容。 ϵ 为间隙内介质(通常是空气)的

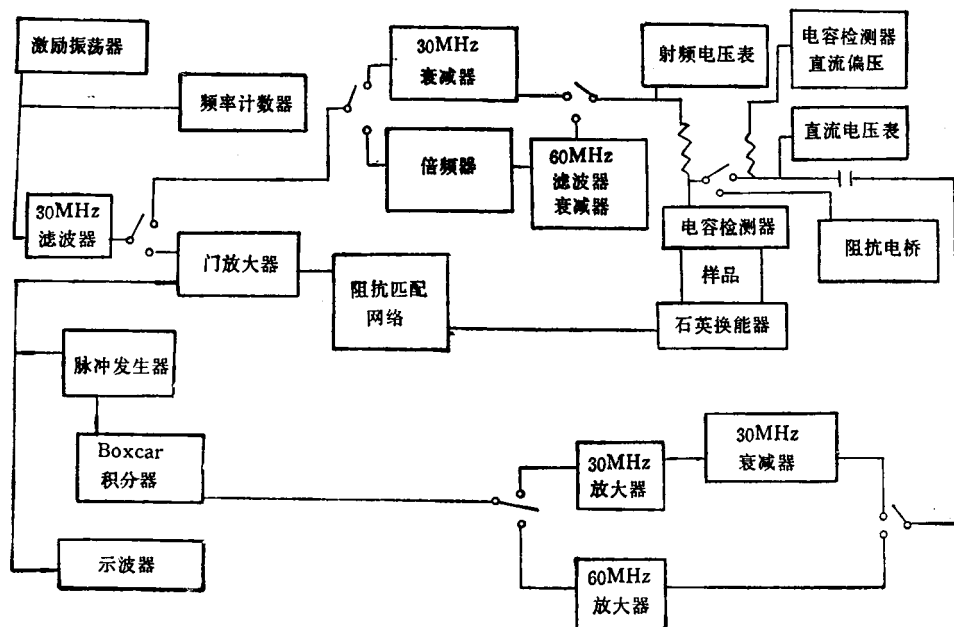


图1 测量装置方框图

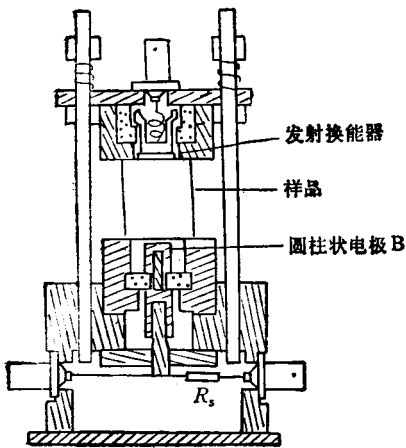


图2 电容检测器

介电常数。如果我们在样品下端与圆柱形电极间加一直流电压 V_b ，则电容量的交变变化将感应出同频率的交变电流，其振幅 i_D 决定于声波振幅 A ，即

$$i_D = 2AV_b\omega C_0/S_0. \quad (10)$$

由此可见，测得 i_D 即可确定声波的振幅 A 。但是测量高频电流往往是困难的，为此可用测量在一个固定电阻上的电压降来代替。图3是用

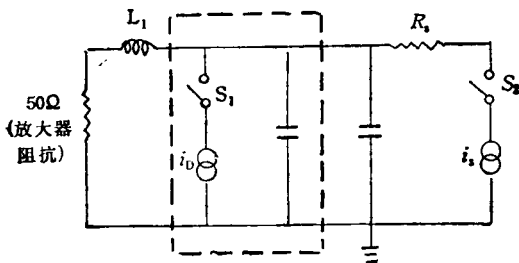


图3 电容检测器的校正

这种替代法校正电容检测器的示意图。其中虚线方框部分是电容检测器的等效电路， S_1 是一个虚拟的开关，当样品中有声波传播时它是闭合的，否则是开启的。 i_s 是一个内导纳为 G_s 的替代信号源， C_s 是分布电容。开始测量时，开关 S_2 是开启的，电信号加在发射换能器上，样品中有声波传播， S_1 是闭合的。端面振动感应的电流 i_D 经放大器后输出电压为 V_D ，记录 V_D 的数值。在保持放大器增益不变的情况下，切

断加在换能器的电信号，同时闭合 S_2 。调整 i_s ，使放大器的输出电压也为 V_D ，则此时有

$$i_s = i_D.$$

因为

$$i_s = V_s/|Z_s|,$$

于是我们就得到用于计算声波振幅 A 的公式：

$$A = \frac{\epsilon d^2 V_s}{\delta \sqrt{2 V_b f C_0^2 |Z_s|}}. \quad (11)$$

V_s 是在电阻 R_s 两端测得的电压降的有效值。在实际装置中， R_s 是一个直流电阻为 $10k\Omega$ 的电阻器，由于普通的电阻器在高频下将显示出复数阻抗，必须用矢量电压表测出其在工作频率下的实际阻抗 $|Z_s|$ 。 C_0 也必须用精密电桥加以测量。

从上面的计算可见，电容检测器是一个非共振的电声器件，因此是宽频带的，它可以用来同时测量基波和二次谐波的振幅。它有相当高的灵敏度，对上述几何尺寸的电容检测器，当 V_b 在 $150-200V$ 之间时，可以测量的最小振幅为 10^{-4}Å 。同时由于圆柱形电极不与样品端面接触，因此应力自由的边界条件得以保证。

2. 超声非线性系数 β 和 TOE 的确定

为了保证测量的准确性，希望二次谐波有较大的振幅。从(7)式可知，这就希望有足够长的传播距离(样品长度)和足够高的工作频率。但是过高的工作频率将伴随有高的声传播损耗，同时也给换能器的制作带来困难。对于单晶体的样品，工作频率选择为 30MHz ，对于多晶样品，则以 10MHz 左右为宜。

在不同的基波振幅下测量相应的二次谐波振幅，则可以求得 A_2 随 A_1^2 变化的曲线，从(7)式可见，两者应有线性关系(图4)，这是对实验是否符合逐级近似条件的一个重要判据，测量时必须加以核对。计算不同 A_1 下的超声非线性系数 β ，则可得到 β 与 A_1 的关系曲线(图5)。把这个曲线外推到 $A_1 = 0$ 处，则对应的 β 值即为被测样品的超声非线性系数，并从

$$K_3 = -(\beta + 3)K_2 \quad (12)$$

就可确定 K_3 。 K_2 可由声速的测量事先加以确定。因为二次谐波是一个微弱的信号，必须用

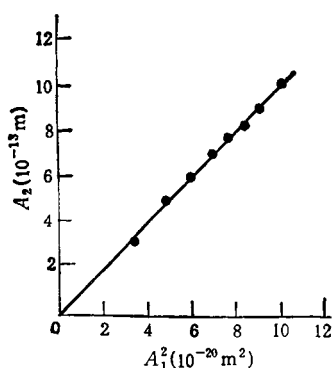


图4 A_2 与 A_1^2 的关系

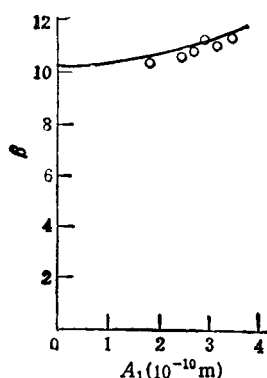


图5 β 与 A_1 的关系

取样积分器 (Boxcar) 或数字示波器来检测。目前 K_2 测量的相对误差为 10% 左右。

3. 衍射修正和衰减修正

在以上计算中,我们都假定了平面波的解,实际上由于换能器的直径总是有限的,平面波只是在一定条件下的近似。当样品的横向尺寸较小时,换能器的直径就必须较小,衍射效应变得显著而不能忽略。在这种情况下测得的声波振幅 A_c 并不是平面波的振幅。但是我们可以通过以下的衍射修正公式把它转换为等效的平面波振幅 A_e 。

$$A_e = A_c / \{ [\cos \xi - J_0(\xi)]^2 + [\sin \xi - J_1(\xi)]^2 \}^{1/2},$$

式中 $\xi = \frac{kR^2}{L}$, k 为波数, R 为换能器的半径, L 为样品长度, J_0 和 J_1 分别为零阶和一阶贝塞耳函数。

在以上计算中,我们也忽略了声波的传播

损耗。当衰减不能忽略时,一方面由于非线性效应二次谐波将随传播而增长;另一方面由于衰减基波和二次谐波又将随传播而减弱,两者构成了相互抵消的作用。其结果是我们应该用一个有效长度 L_{eff} 来代替实际的样品长度 $L^{\text{[7]}}$

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-(\alpha_2 - 2\alpha_1)L}}{\alpha_2 - 2\alpha_1},$$

其中 α_1 和 α_2 分别为基波和二次谐波的衰减系数,通常它们是基波振幅 A_1 的函数。

应该指出的是,由于问题的复杂性,特别是对各向异性的单晶体,以上修正是不严格的。在测量中适当选择工作频率和换能器半径,以尽量避免这些因素的影响。

三、问题和展望

超声二次谐波激发 (SHG) 方法与声弹性方法相比,其最突出的优点是它测得的是真正的绝热 TOE,同时它非常便于测量 TOE 随温度的变化^[2,3]。因为无需外加应力,因此也适用于易碎样品。

它的主要缺点是没有足够的方程以确定材料所有的 TOE。例如立方晶体 (432, $\bar{4}3m$, $m3m$) 有六个独立的 TOE,但我们只有三个方程,为了增加方程的数目,我们可以不仅限于用纯模式的传播方向,而选用某些非纯模式的传播方向,但这只在特殊情况下才会使问题相对简单^[8]。另外某些晶体的特殊方向也可供选择^[9],但晶体切割和定向的价格往往太大。此外也曾把它与声弹性方法结合起来^[2]。解决这一问题的另一重要途径是利用横波模式。以上的计算都是对纵波的,横波的计算与它十分类似,但实验技术上的问题有待解决,目前正在发展中。

如上所述,本测量方法要求样品有足够的长度。在实际工作中要得到大的样品,特别是单晶样品,有时是困难的或昂贵的,目前正在研究用谐振的方法来解决这一问题。最后,由于电容检测器对样品表面有较高的要求,因此本方法难于用于在线的测量。

(下转第 245 页)