

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Наталья Ивановна ОДИНА

ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА
ТВЕРДЫХ ТЕЛ: ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛОВ

Специальность 01.04.06-акустика

А в т о р е ф е р а т
на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

М о с к в а – 2006

Работа выполнена на кафедре акустики физического факультета
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

- Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,
профессор Коробов А.И.
- Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,
профессор Карабутов А.А.
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Пятаков П.А.
- Ведущая организация:** Федеральное государственное
учреждение «Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных
материалов» Федерального агентства по
науке и инновациям

Защита состоится «___» _____ 2006 г. в _____ часов на заседании
Специализированного Совета Д 501.001.67 по специальности 01.04.06 -
акустика (по физико-математическим наукам) в Московском
государственном университете по адресу:

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, Физический факультет.
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета
МГУ.

Автореферат разослан «___» _____ 2006 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат физико-математических
наук, доцент

А.Ф. Королев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Фотоакустические (ФА) методы в последнее время находят широкое применение в неразрушающей диагностике твердых тел. Фотоакустический эффект, лежащий в основе этих методов, заключается в том, что при поглощении модулированного по интенсивности светового излучения в конденсированной среде и окружающем ее газе генерируются тепловые волны, сопровождающиеся, вследствие теплового расширения, акустическими волнами. Совершенствование техники эксперимента наряду с развитием теоретических представлений об особенностях формирования ФА сигнала в твердых телах привели к тому, что современные ФА методы стали одними из информативных и универсальных методов в физике твердого тела. ФА методы дают возможность проведения комплексных исследований (в том числе и бесконтактных) оптических, тепловых, линейных и нелинейных акустических параметров вещества, в том числе в образцах малого объема и произвольной формы, порошках, тонких пленках, биологических объектах. ФА методы позволяют получить информацию как о макроскопических, так и о микроскопических (в том числе квантовых) свойствах твердого тела.

Вследствие сильного затухания тепловой волны вклад в ФА сигнал дают источники, расположенные в приповерхностном слое твердого тела толщиной порядка длины тепловой волны, что дает возможность глубинного профилирования (послойной интроскопии) непрозрачных объектов. Поэтому ФА спектроскопия является удобным методом исследования приповерхностных слоев твердого тела. Она может быть использована как для визуализации дефектов, так и для количественного определения теплофизических параметров, в частности, температуропроводности.

Известно, что прочность твёрдых тел зависит от нарушений их сплошности: трещин, микропор, скоплений дислокаций и других "зародышей" процесса разрушения. Размеры зародышей на начальной стадии процесса разрушения обычно малы по сравнению с длиной акустической волны, и поэтому линейные упругие характеристики малочувствительны к дефектам структуры. Поскольку длина тепловых волн много меньше, чем акустических (так, на частоте 1 МГц в алюминии длина акустической волны составляет $6,4 \text{ мм}$, а тепловой

всего 10^{-4} мм), это дает возможность микроскопического исследования с хорошим разрешением.

ФА сигнал в случае прямого детектирования колебаний зависит не только от линейных упругих параметров, но и от коэффициента теплового расширения твердого тела, который определяется ангармонизмом кристаллической решетки и может быть выражен через упругие нелинейные модули третьего порядка, что дает возможность исследования нелинейных акустических свойств твердого тела, в том числе в критических точках. Кроме того, это дает возможность исследования тел, имеющих дефектную структуру, нелинейный отклик которых, как известно, сильнее изменяется, чем линейный.

Несмотря на то, что имеется большое количество работ, посвященных ФА эффекту в конденсированных средах, диагностические возможности этого физического явления использованы, на наш взгляд, недостаточно. Поэтому создание и реализация новых методов диагностики твердых тел на основе ФА эффекта представляется актуальным.

Целью работы являлось создание и реализация экспериментальных методов для диагностики твердых тел с помощью тепловых волн:

- Диагностика поверхностных и подповерхностных дефектов в металлах.
- Создание экспресс-методик для определения температуропроводности металлов в образцах малых размеров (10^{-9} м³), не требующих предварительной калибровки измерительной установки.
- Исследования анизотропии нелинейных упругих свойств твердых тел в области температур 77-400 К.

Поставленные цели работы предполагают решение следующих **задач**:

- Создание аппаратно-программного фотоакустического комплекса для неразрушающей диагностики твердых тел в режиме тепловых волн с гармоническим и импульсным лазерным возбуждением с газомикрофонной, пьезоэлектрической и термоэлектрической регистрацией тепловых волн.
- Разработка импульсной фотоакустической методики для неразрушающей диагностики твердых тел на основе временного и

спектрального анализа ФА сигнала.

- Разработка и реализация экспериментальных методик для локализации поверхностных и подповерхностных дефектов с помощью тепловых волн.
- Создание автоматизированной экспериментальной установки и методик для исследования анизотропии нелинейных упругих свойств твердых тел фотоакустическим методом.

Научная новизна

1. Создан аппаратно-программный фотоакустический комплекс для неразрушающей диагностики твердых тел методом тепловых волн при их гармоническом и импульсном лазерном возбуждении с временным и спектральным анализом фотоакустического сигнала.
2. Экспериментально исследованы поверхностные, подповерхностные и смешанные модельные дефекты в металлических образцах. Показано, что разработанная импульсная фотоакустическая методика позволяет определить пространственное положение и оценить размеры этих дефектов, а также обнаружить остаточные напряжения в металлах.
3. Разработаны экспресс-методики (термоэлектрическая и фотоакустическая), не требующие предварительной калибровки и позволяющие определять температуропроводность металлов в образцах малого объема.
4. Разработана методика и экспериментально исследовано поведение параметра Грюнайзена в области фазовых переходов: а) в монокристалле титаната стронция в области структурного фазового перехода типа смещения при $105,5\text{ K}$; б) в монокристалле триглицинсульфата в области сегнетоэлектрического фазового перехода при 322 K ; в) в поликристаллическом титане в области электронно-топологического перехода в интервале температур $150-160\text{ K}$.
5. Обнаружено аномальное поведение параметра Грюнайзена в поликристаллическом титане при электронно-топологическом переходе в области температур $150-160\text{ K}$.

Практическая ценность работы

Разработанные методики могут быть использованы в решении задач материаловедения и в инженерной практике, использующей методы фотоакустики:

-для дефектоскопии поверхности и приповерхностных слоев металлических объектов;

-для экспресс-анализа степени дефектности структуры деформируемого металла;

-для измерения температуропроводности металлов;

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации № НШ-4449.2006.2 и грантов РФФИ № 02-02-16186-а, 05-02-16327-а и 06-02-16658-а.

На защиту выносятся:

1. Реализация ряда фотоакустических методов изучения твердых тел с помощью разработанных аппаратно-программных комплексов.
2. Результаты экспериментального исследования остаточных деформаций в металлах.
3. Результаты исследования претрансформационного эффекта в монокристалле титаната стронция.
4. Результаты экспериментального исследования анизотропии параметра Грюнайзена в монокристалле триглицинсульфата в области сегнетоэлектрического фазового перехода.
5. Результаты экспериментального исследования и теоретического анализа поведения нелинейного параметра поликристаллического титана в области электронно-топологического перехода.

Апробация работы и публикации

По материалам диссертации имеется 15 публикаций, в том числе 6 статей в журналах «Дефектоскопия», «Приборы и техника эксперимента», «Измерительная техника», «Вестник Московского университета. Серия 3. Физика, астрономия», «Письма в ЖЭТФ», а также 9 публикаций в трудах научных конференций.

Результаты диссертации доложены автором на 9 всероссийских и 2 международных конференциях: XI Всесоюзной конференции по акустоэлектронике и физической акустике твердого тела (Ленинград, 1991), конференции «Ультразвуковые и лазерные методы неразрушающего контроля» (Киев, 1991), IEEE Ultrasonic Symposium (Cannes, 1994), конференции "Неразрушающий контроль в науке и

индустрии-94" (Москва, 1994), VI сессии Российского акустического общества (Москва, 1997), VIII сессии РАО (Нижний Новгород, 1998), XI и XIII сессиях РАО (Москва, 2001 и 2005 гг.), 16 международном симпозиуме по нелинейной акустике (Москва, 2002), XVIII сессии РАО (Таганрог, 2006).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [1-15].

Личный вклад соискателя

Результаты, полученные в диссертации, получены лично соискателем или в соавторстве при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы 130 страниц, в том числе 35 рисунков, 4 таблицы. Список цитируемой литературы включает 171 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы задачи исследований и дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности. Описывается структура диссертации.

В **первой** главе приводится обзор литературы по теории ФА эффекта в твердых телах и применению фотоакустических методов для неразрушающей диагностики вещества, в том числе количественной. Произведен их сравнительный анализ.

Проанализирована теоретическая зависимость ФА сигнала от оптических свойств, тепловых и упругих свойств вещества. Описаны имеющиеся в литературе теоретические модели ФА эффекта с газомикрофонной и пьезоэлектрической системами регистрации.

Исследована возможность применения ФА метода для задач дефектоскопии и определения температуропроводности. Проведен обзор имеющихся в литературе методик измерения температуропроводности твердых тел.

Во **второй** главе описаны разработанные аппаратно-программные комплексы и развитые методики проведения эксперимента. В настоящей работе использовались два способа возбуждения ФА сигнала – непрерывный и импульсный. Непрерывный способ возбуждения

дает возможность накопления и обеспечивает меньший перегрев образца, что важно при исследовании фазовых переходов. В 2.1 описана автоматизированная фотоакустическая установка с гармоническим источником возбуждения тепловых волн. Установка включает источник излучения, механический прерыватель, фотоакустическую ячейку с исследуемым образцом, механическую систему сканирования с электронным управлением, синхронный усилитель для измерения сигнала, компьютер с АЦП.

Тепловая волна практически затухает на расстоянии порядка длины тепловой диффузии $\mu = \sqrt{\frac{\chi}{\pi f}}$ (χ - температуропроводность), которая зависит от частоты как $f^{-1/2}$, т.е. низкочастотные волны проникают в образец глубже высокочастотных тепловых волн. Изменяя частоту, мы изменяем длину тепловой диффузии и, таким образом, производим локализацию неоднородности по глубине. Для этого необходимо измерить величину ФА сигнала на различных частотах модуляции. В случае использования импульсного источника с последующей обработкой сигнала в частотной области можно получить значения амплитуд и фазового сдвига ФА сигнала во всем интересующем нас диапазоне частот из одного измерения. В этом случае изображение исследуемого объекта на различных глубинах формируется за один проход сканирования.

В 2.2 описана импульсная автоматизированная экспериментальная установка, реализующая предложенную методику. В качестве источника электромагнитного излучения использовался импульсный лазер, длительность импульса которого составляла 25 нс (энергия в импульсе 6,3 мДж). Импульсу такой длительности соответствует частотный спектр шириной $\delta f \cong 1/\tau \cong 40$ МГц, спектральная мощность которого I_f на частоте f пропорциональна $I_0 \sin(2\pi f\tau)/(\pi f\tau)$. При этом можно считать, что до частоты $5 \cdot 10^5$ Гц $\sin(2\pi f\tau)/(\pi f\tau) \cong 1$, т. е. в этом диапазоне частот спектральная мощность источника I_f постоянна. Лазерный импульс возбуждал в исследуемом образце импульс тепловых волн, который регистрировался с помощью датчика, размещенного в измерительной ячейке. Сигнал с регистратора после усиления в усилителе подавался на цифровой осциллограф, где он преобразовывался в цифровой код, запоминался и затем по каналу общего пользования (отечественный аналог интерфейса GPIB IEEE-488) поступал в персональный компьютер для обработки и хранения

полученной экспериментальной информации. Синхронизация установки и запуск лазера осуществлялись с помощью управляющего устройства, сопряженного с ЭВМ по параллельному интерфейсу. Сервисные программы, написанные на языках *Assembler* и *Pascal*, обеспечивали запуск установки, автоматическое управление в диалоговом режиме работой программируемого запоминающего осциллографа, ввод сигнала в ЭВМ, его математическую обработку и вывод результатов в графическом виде на терминал и на жесткий диск для хранения и последующей обработки.

В 2.3 описана фотоакустическая импульсная методика неразрушающей диагностики твердых тел с обработкой сигнала в частотной области. Она основана на том факте, что частотная зависимость амплитуды фотоакустического сигнала различна в термически толстой (толщина образца l_s много больше длины тепловой диффузии μ) и термически тонкой ($l_s \ll \mu$) областях. Таким образом, зная толщину образца l_s , по измеренному значению критической частоты перехода из термически толстой в термически тонкую область f_c можно определить температуропроводность образца: $\chi_s = l_s^2 \pi f_c$. Достоинство разработанной методики заключается в том, что она является быстрой и не требует предварительной калибровки фотоакустической ячейки. Также в 2.3 описаны использовавшиеся в работе измерительные ячейки. Помимо стандартных конденсаторных микрофонов и пьезокерамики ЦТС-19, для регистрации тепловых волн была разработана специальная термоэлектрическая ячейка, принцип работы которой основан на эффекте Зеебека. Особенностью данной ячейки является то, что одним из электродов является сам исследуемый металлический образец, что позволило упростить ее конструкцию. Другое упрощение конструкции связано с тем, что, поскольку развитая методика определения температуропроводности не требует абсолютной калибровки, второй спай не должен поддерживаться при фиксированной температуре и может иметь температуру окружающей среды.

В третьей главе фотоакустический эффект был использован для неразрушающей диагностики металлических пластин (исследования дефектных структур различного вида и определения температуропроводности ряда металлов).

Исследование дефектов в виде подповерхностных воздушных каналов в металлических образцах показало, что развитые методики

позволяют производить их обнаружение и локализацию. На *рис.1* приведены зависимости амплитуды и фазового сдвига ФА сигнала для дюралюминиевого образца (параллельно поверхности на глубине $0,8$ мм было просверлено отверстие диаметром 1 мм) для трех частот модуляции: 95 Гц (длина тепловой диффузии в образце $\mu = 0,5$ мм); 190 Гц ($\mu = 0,35$ мм); 380 Гц ($\mu = 0,25$ мм). Видно, что на меньших частотах отверстие хорошо различимо, а на большей частоте, когда длина тепловой диффузии становится меньше, чем расстояние до отверстия, оно уже не просматривается. Оценка поперечных размеров дефекта из амплитудных данных на частоте 95 Гц - $1,2$ мм, фазовых - $1,8$ мм. При длине тепловой диффузии $0,5$ мм размеры получаются достаточно близкими к 1 мм.

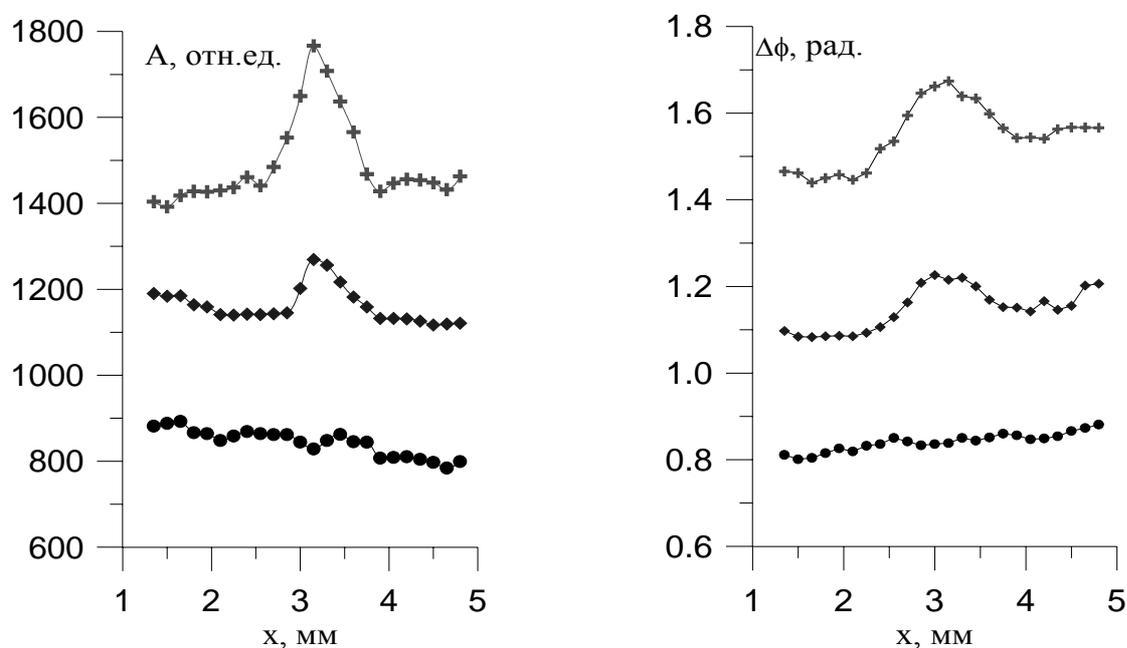


Рис.1. Зависимость амплитуды A и фазового сдвига $\Delta\phi$ ФА сигнала от положения сканирующего луча при трех различных частотах прерывания для дюралюминиевого образца с дефектом в виде подповерхностного воздушного канала.

Также были исследованы образцы со смешанными поверхностными и подповерхностными дефектами. Подповерхностный дефект представлял собой воздушный цилиндрический канал, а поверхностный – не устраненные полировкой неровности шлифовки. Амплитуда ФА сигнала зависит как от коэффициента поглощения света, так и от тепловых свойств, фазовый же сдвиг же зависит только от тепловых свойств. Применительно к сильно поглощающим свет

материалам это означает возможность разделения поверхностных и подповерхностных дефектов: амплитудный контраст показывает оба вида дефектов, а фазовый – только подповерхностный дефект (рис.2).

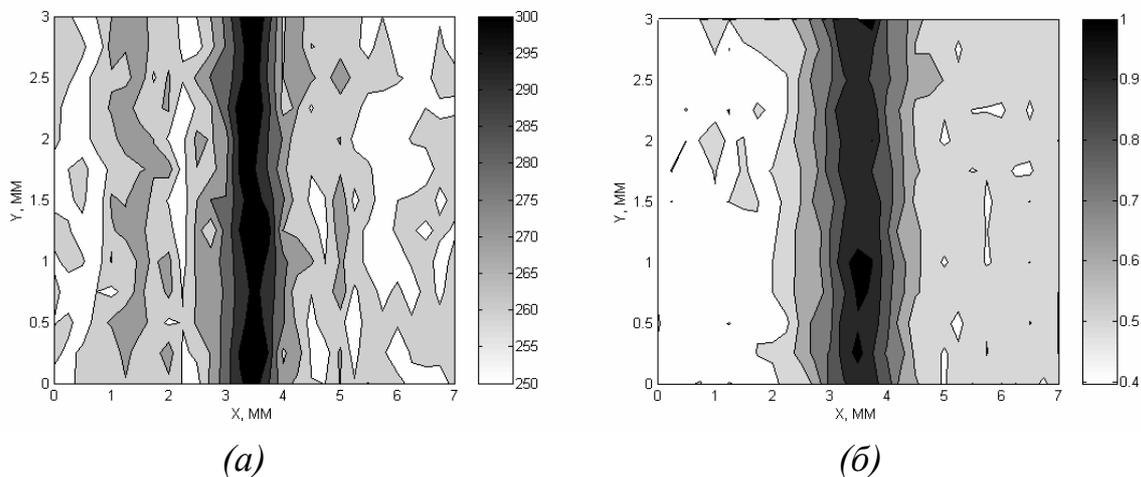


Рис.2. Зависимость амплитуды (а) и фазового сдвига (б) фотоакустического сигнала от положения сканирующего луча для образца с поверхностными и подповерхностными дефектами (сканировалась область 7×3 мм, шаг сканирования по осям x и y составляет $0,25$ мм).

В 3.2 приведены результаты исследования неоднородно деформированных металлических пластин при импульсном возбуждении ФА сигнала с обработкой в частотной области. Деформации были двух видов: полученные путем перегиба металлических пластин и путем их деформирования посредством локального давления с помощью специального устройства. После деформирования образцов их поверхность шлифовалась до устранения видимых дефектов. На рис.3 приведена зависимость амплитуды ФА сигнала для образцов №2 и №3 с различным числом перегибов. Образец №2 перегибался на 90 градусов и обратно 7 раз, а образец №3 - 5 раз (оба образца изготовлены из одного листа латуни). На графиках достаточно четко наблюдается различие в величине максимумов амплитуды: дефект, полученный путем большего числа перегибов, проявляется сильнее. Ширина максимумов также различна, что говорит о том, что дефектная область в образце №2 (7 перегибов) получилась шире.

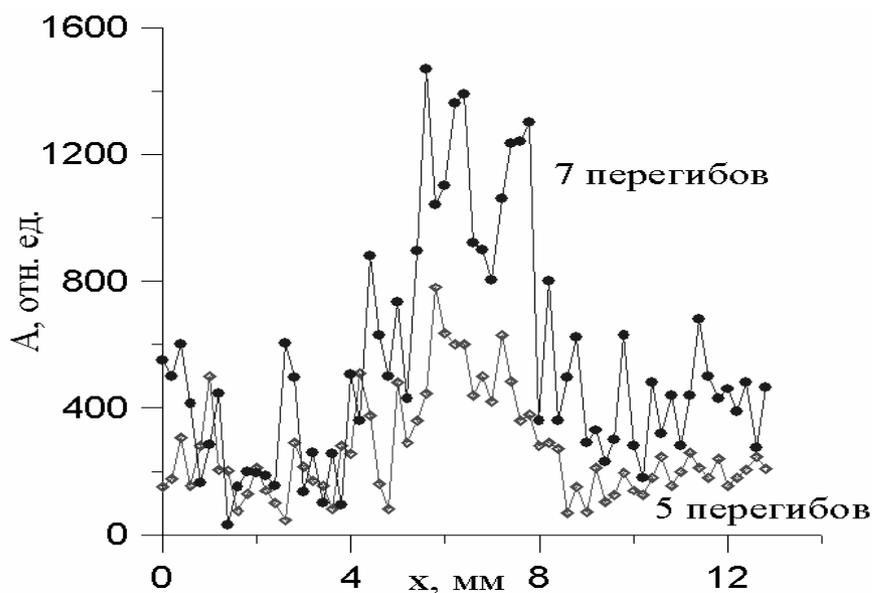


Рис.3. Зависимость амплитуды ФА сигнала от координаты сканирования x для образцов №2 и 3 с разным числом перегибов ($f=250$ Гц).

Дефектные области образца №4 (материал-медь) создавались давлением стальной призмы величиной 440 МПа и 550 МПа (что соответствует области пластических деформаций), с последующей шлифовкой поверхности образца до устранения видимых дефектов. Ширина областей давления составляла $0,3$ мм, расстояние между ними - 6 мм, толщина образца $d=0,85$ мм. На рис.4 показана зависимость амплитуды ФА сигнала от координаты сканирования x для этого образца.

Из графика видно, что минимумы амплитуды расположены в местах, соответствующих дефектам, причем минимум, относящийся к области большего давления, выражен сильнее. Ширина области между минимумами $\Delta x = 6$ мм. Также из рис.4 видно, что дефект, созданный путем большего давления, шире (область б). На этом же рисунке приведена зависимость амплитуды от координаты сканирования для недеформированного образца, выполненного из того же материала. Видно, что амплитуда ФА сигнала почти не зависит от координаты (некоторое непостоянство амплитуды ФА связано с неоднородностью поверхности образца, вызванной ее шлифовкой).

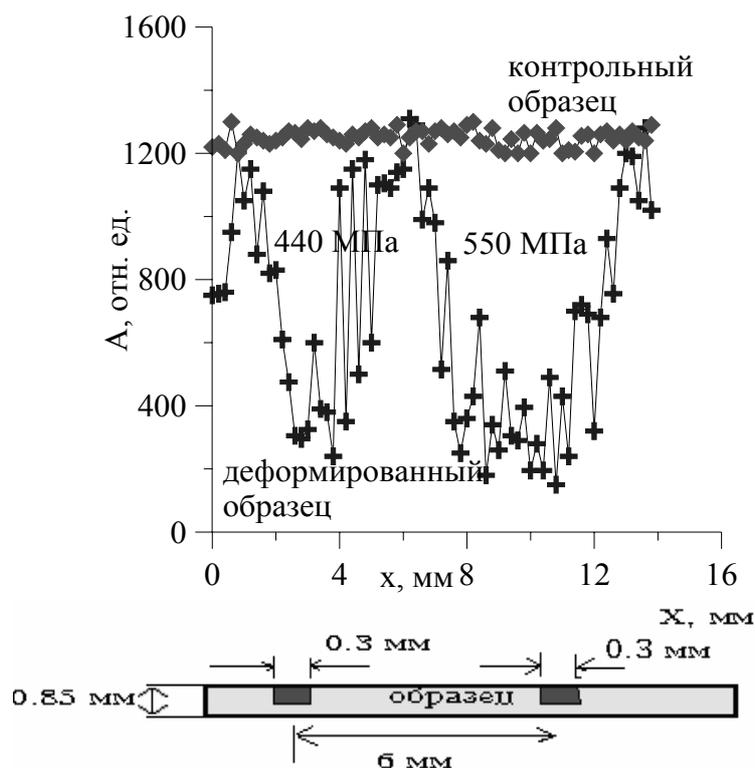


Рис.4. Зависимость амплитуды ФА сигнала от координаты сканирования x для деформированного образца (№4) и для контрольного образца (без дефектов) ($f=250$ Гц).

В параграфе 3.3 импульсная фотоакустическая методика с обработкой сигнала во временной и частотной областях применена для определения температуропроводности ряда металлов. Для исследования использовались металлические пластинки площадью в единицы квадратных сантиметров и толщиной от одной десятой миллиметра до 1 миллиметра, выполненные как из химически чистых металлов (99,9%) – Cu, Ta, Sn, Zn, Mg, так и из конструкционного материала – дюралюминия. Регистрация осуществлялась термоэлектрическим и фотоакустическим способами.

Сравнение результатов проведенных измерений с литературными данными, полученными другими методами, позволяют сделать вывод о том, что разработанная экспрессная фотоакустическая методика определения температуропроводности металлов имеет хорошую точность и может использоваться для исследования тепловых свойств металлов, в том числе и в технических приложениях.

Таблица 1. Значения температуропроводности χ некоторых металлов: а) и б) полученные фототермическим методом и рассчитанные с помощью числа Фурье и характеристической частоты f_c соответственно, в) полученные фотоакустическим методом, г) Физические величины. Справочник. Ред. И.К.Кикоин. М.: Атомиздат. 1976.

Материал	Толщина пластины (см)	Температуропроводность (см ² /с)			
		а	б	в	г
Al	0.018	0.9±0.1	0.85±0.05		0.85
Al	0.033	0.79±0.07	0.82±0.04	0.82±0.06	0.85
Al	0.052	0.91±0.08	0.82±0.04		0.85
Ta	0.011	0.26±0.02	0.26±0.02	0.26±0.02	0.27
Zn	0.023	0.37±0.03	0.42±0.02	0.41±0.02	0.41
Zn	0.055	0.48±0.05	-	-	0.41
Cu	0.032	1.0±0.1	1.07±0.08	1.05±0.08	1.05÷1.15
Cu	0.065	1.05±0.08	-	-	1.05÷1.15
Sn	0.055	0.45±0.05	0.48±0.02	-	0.47÷0.52
Mg	0.039	0.84±0.08	-	0.84±0.02	0.84

Четвертая глава посвящена разработке фотоакустического метода измерения относительного изменения параметра Грюнайзена, и исследованию с его помощью температурной зависимости и анизотропии параметра Грюнайзена твердых тел в области фазовых переходов.

Параграфы 4.1-4.2 посвящены обзору имеющихся в литературе фотоакустических методик исследования фазовых переходов. Отмечается, что потенциал фотоакустического метода в этом направлении использован недостаточно, в частности, представляет большой интерес исследование фотоакустическим методом нелинейного параметра, близкого к параметру Грюнайзена. Параметр Грюнайзена γ является одной из важнейших характеристик динамики кристаллической решетки. Он является мерой ангармоничности сил межмолекулярного взаимодействия в кристалле. Именно ангармонизмом колебаний кристаллической решетки определяются такие процессы, как тепловое расширение, теплопроводность, поглощение звука. В изотропном случае параметр Грюнайзена вырождается в скаляр:

$$\gamma = \frac{\beta B}{c_V} = \frac{3\alpha B}{c_V}, \quad (1)$$

где $\beta = 3\alpha$ - объемный коэффициент теплового расширения, α - линейный коэффициент теплового расширения, c_V - теплоемкость при постоянном объеме, B - модуль объемной упругости.

Измерение нелинейного параметра, близкого к параметру Грюнайзена, может быть произведено фотоакустическим методом [Biswas A. Can J. Phys. 1986. V.64. № 9. P.1184-1189]. Для двухслойной системы образец-пьезопреобразователь в случае, если толщина образца l много меньше толщины преобразователя, напряжение на обкладках преобразователя U определяется следующей формулой:

$$U \approx \frac{P_{\text{ногл}}}{f l \rho} \left[\frac{\alpha B}{c_p} \right]. \quad (2)$$

Здесь $P_{\text{ногл}}$ - поглощенная оптическая мощность, f - частота модуляции интенсивности света, ρ - плотность, c_p - теплоемкость при постоянном давлении. Из (1) и (2), считая, что в твердых телах теплоемкость при постоянном давлении c_p приблизительно равна теплоемкости при постоянном объеме c_V , получим:

$$U \approx \frac{P_{\text{ногл}}}{f l \rho} \cdot \gamma \quad (3)$$

Из выражения (3) видно, что амплитуда ФА сигнала пропорциональна нелинейному параметру, близкому к параметру Грюнайзена. Таким образом, по изменению амплитуды ФА сигнала от

температуры можно получить информацию о температурной зависимости нелинейного параметра.

Ранее ФА метод был использован для определения значения параметра Грюнайзена ряда изотропных материалов при комнатной температуре. В настоящей работе исследуется температурная зависимость различных компонент параметра Грюнайзена в области фазовых переходов для монокристаллов титаната стронция в области структурного фазового перехода, монокристалла триглицинсульфата в области сегнетоэлектрического фазового перехода и поликристаллического титана в области электронно-топологического перехода.

В параграфе 4.3 приводится описание разработанного низкотемпературного фотоакустического аппаратно-программного комплекса и методики измерений. Он состоит из полупроводникового лазера ($\lambda = 1060$ нм, мощность 20 мВт), специально разработанной низкотемпературной фотоакустической вставки, помещаемой в термостат, синхронного усилителя *Stanford SR830* и персонального компьютера. Измерения производились при гармоническом возбуждении и пьезоэлектрической регистрации. Для регистрации трех взаимно ортогональных компонент смещения поверхности образца (продольной и двух поперечных) использовались два преобразователя: кольцевой с радиальной поляризацией, электроды которого были разрезаны на сектора (в простейшем случае для двух взаимно перпендикулярных компонент в виде креста), размещаемый сверху образца, и преобразователь с продольной поляризацией, размещаемый снизу.

В параграфе 4.4 приведены результаты исследования фотоакустического эффекта в монокристалле титаната стронция в области структурного фазового перехода при 105,5 К из кубической фазы O_h в тетрагональную D_{4h} . Титанат стронция $SrTiO_3$ – хорошо исследованный кристалл, и в литературе можно найти температурные зависимости всех величин, входящих в выражение (2). Поэтому именно он был выбран для отработки методики. На рис.5 представлены результаты экспериментальных измерений температурной зависимости амплитуды ФА сигнала для различных направлений и их сравнение с данными, вычисленными по результатам калориметрических, дилатометрических и упругих измерений.

Результаты проведенных измерений позволяют сделать вывод о том, что фотоакустический метод определения относительного

изменения нелинейного параметра, реализованный в данной работе, может явиться хорошим дополнением к уже существующим методам исследования ангармонизма кристаллической решетки.

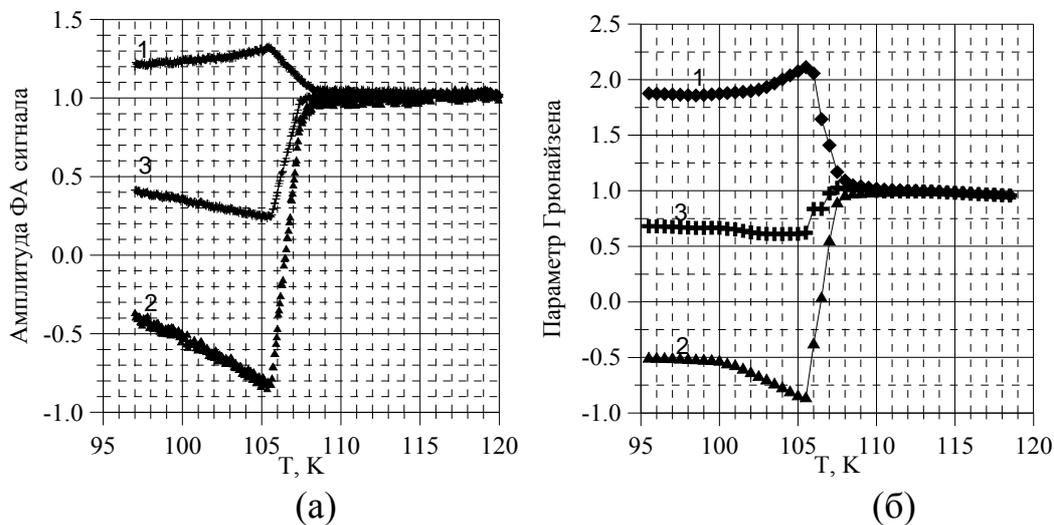


Рис.5 а). Температурная зависимость экспериментально измеренных нормированных на единицу взаимно перпендикулярных составляющих ФА сигнала для $SrTiO_3$: 1 - в направлении $[110]$, 2 - в направлении $[101]$, 3 - вычисленные значения - в направлении $[001]$.

б). Температурная зависимость трех компонент нелинейного параметра, вычисленных по литературным данным (молярная теплоемкость - [Salamon M.B., Garnier P.R. // J. Phys. Chem. 1974. V.35. №3. P.851-855], упругие модули второго порядка - [Rehwald W. // Solid State Com.1970. V.8. № 11. P.1483-1485], тепловое расширение - [Willemsen H.W., Armstrong R.L., Meinske P.P.M. // Phys. Rev. B. 1976. V.14. № 8. P. 3644-3648]): 1 - $\gamma_{[110]}$, 2- $\gamma_{[101]}$, 3 - $\gamma_{[001]}$.

Претрансформационные эффекты в монокристалле титаната стронция.

На экспериментально измеренной температурной зависимости амплитуды фотоакустического сигнала для различных направлений (рис. 5а) можно видеть расхождение кривых не только ниже, но и выше температуры фазового перехода, в области температур $105,5-115K$. Оно является достаточно слабым, но, тем не менее, хорошо воспроизводимым. Это расхождение означает, что титанат стронция, который при комнатной температуре принято относить к кубическим кристаллам, выявляет небольшую анизотропию и выше точки перехода. Более тщательное исследование этого явления, иногда называемого претрансформационным, было произведено с помощью

электроакустического эффекта (ЭАЭ). Электроакустический эффект заключается во взаимодействии постоянного электрического поля с акустическими волнами (АВ) в твердых телах, в результате которого происходит изменение скорости АВ. В общем случае относительное изменение скорости АВ в твердом теле при приложении электрического поля определяется выражением:

$$\Delta c / c = [e^* E + f^* E^2] / 2\rho c^2 \quad (4)$$

где ρ - плотность кристалла, c - скорость АВ, Δc - изменение скорости АВ при приложении электрического поля E , e^* - эффективный пьезоэлектрический коэффициент, определяемый компонентами тензоров пьезоэффекта 3 и 5 порядков, f^* - эффективный коэффициент электрострикции, определяемый компонентами тензоров электрострикции 4 и 6 порядков.

В пьезоэлектрических кристаллах, в которых отсутствует центр симметрии, величина электроакустического эффекта определяется в основном коэффициентом e^* , и изменение скорости АВ линейно по электрическому полю. В centrosymmetric кристаллах, в которых пьезоэффект отсутствует, наблюдается квадратичная зависимость скорости от электрического поля, определяемая вторым членом f^* в правой части (4).

При измерении температурной зависимости скорости продольных акустических волн частотой 30 МГц от напряженности электрического поля, начиная с температуры $T_a + 7\text{К}$ вплоть до температуры фазового перехода T_a наряду с квадратичным наблюдался линейный по электрическому полю вклад в изменение скорости АВ, величина которого увеличивалась с понижением температуры (*рис.6а*). При этом, начиная с температуры $T_a + 1\text{К}$, вклад электрострикционного члена, квадратичного по электрическому полю, сильно уменьшался (*рис.6б*). Это указывает на то, что в области температур T_a до $T_a + 7\text{К}$ в исследованном образце титаната стронция проявляется пьезоэлектрический эффект и кристаллическая решетка не обладает центром симметрии.

Таким образом, анизотропия фотоакустического сигнала, выявленная выше температуры фазового перехода, нашла свое подтверждение при исследовании электроакустического эффекта.

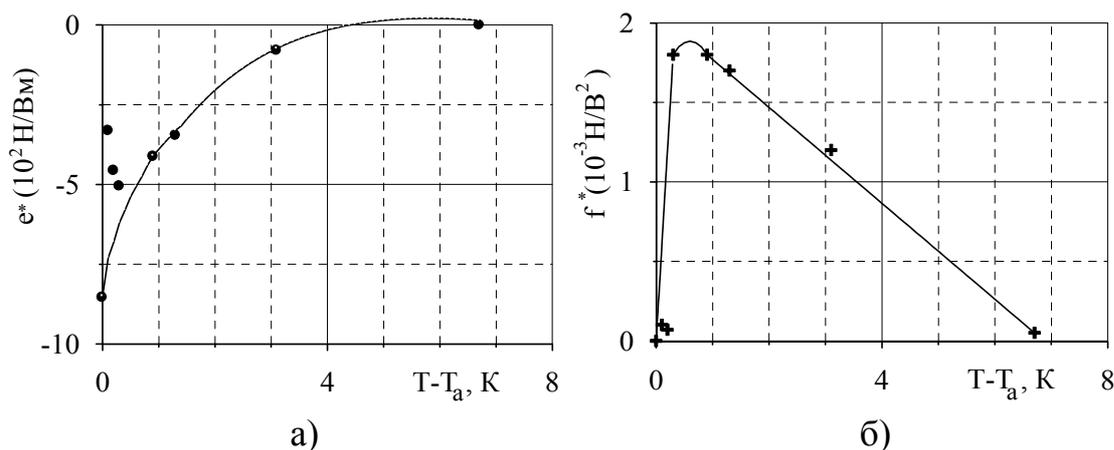


Рис.6. Температурная зависимость эффективного пьезоэлектрического коэффициента e^* (а) и электрострикционного коэффициента f^* (б) для монокристалла $SrTiO_3$.

В параграфе 4.5 приведены результаты исследований температурной зависимости анизотропии трех компонент нелинейного параметра монокристалла триглицинсульфата (ТГС) в области сегнетоэлектрического перехода $T_C = 322\text{ K}$. Поскольку кристаллическая решетка триглицинсульфата имеет относительно мало элементов симметрии, и их число уменьшается в сегнетофазе, то ожидалось, что нелинейный упругий параметр покажет заметную анизотропию для многих направлений (рис.7), причем в сегнетофазе анизотропия будет выражена сильнее, что и подтвердилось в ходе эксперимента.

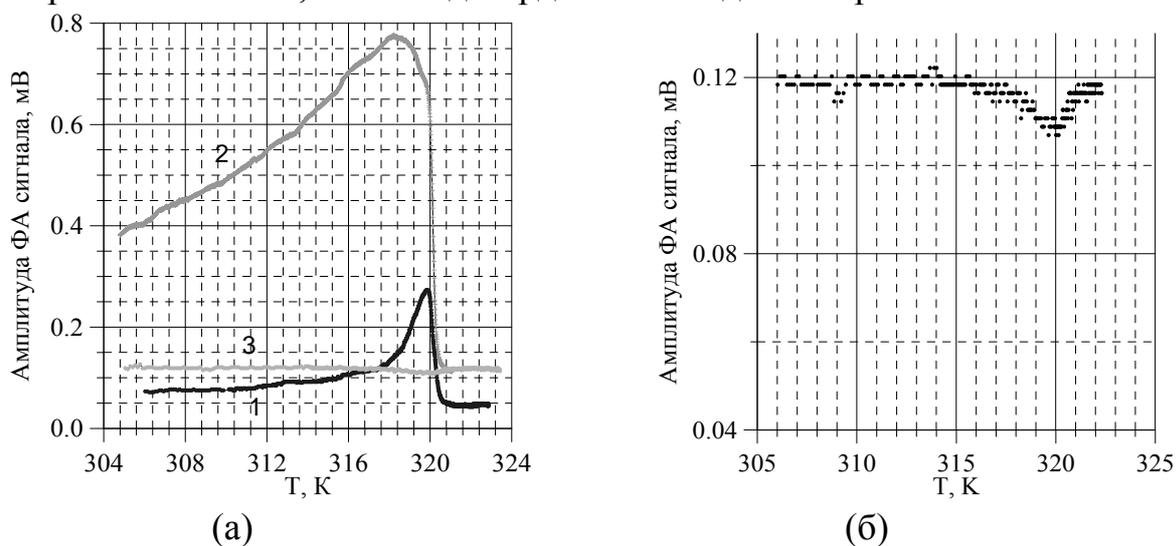


Рис.7 а). Температурная зависимость экспериментально измеренных взаимно перпендикулярных составляющих ФА сигнала в ТГС: 1 – вдоль оси a , 2 – вдоль сегнетоэлектрической оси b , 3 – вдоль оси c' ;
 б). То же вдоль оси c' в увеличенном масштабе.

Параграф 4.6 посвящен исследованию фотоакустического эффекта в поликристаллическом титане в области температур, соответствующих электронно-топологическому переходу. Под электронно-топологическим переходом (ЭТП) понимается качественное изменение топологии поверхности Ферми металлов путем легирования или внешних воздействий. При плавном изменении одного из параметров (температуры, давления или концентрации примесей) энергия Ферми проходит через особенность в плотности электронных состояний, что вызывает аномальное поведение ряда физических величин, в частности, таких, как скорость звука и тепловое расширение [И.М.Лифшиц, ЖЭТФ, 1960, т.38, с. 1569].

Нам известны только две работы, посвященные вопросу о том, «выживают» ли связанные с ЭТП аномалии наблюдаемых параметров в поликристаллических металлах. В работе [I. M. Kaganova, M.I. Kaganov, Phys. Rev. B, 2001, v.63, p.54202-1] для различных модельных типов поверхностей Ферми и различных типов ЭТП теоретически было показано, что эффективный поверхностный импеданс поликристаллических металлов действительно выявляет особенности в окрестности электронно-топологического перехода. В работе [Экономов А.Н. Дисс. на соискание степени кандидата физ.-мат. наук, Москва, 2002] экспериментально обнаружена аномалия скорости продольного ультразвука в поликристаллическом титане в интервале температур, соответствующих ЭТП в монокристалле титана [В.И. Нижанковский, М.И.Кацнельсон, Г.В. Песчанских, А.В.Трефилов, Письма в ЖЭТФ, 1994, т.59, с. 693]. Поэтому представляют интерес дальнейшие экспериментальные исследования, связанные с выявлением аномалий термодинамических параметров в поликристаллах металлов, ранее проявлявших ЭТП для монокристаллов.

Образец поликристаллического титана, исследованный в настоящей работе, был выращен методом иодидного транспорта. Исследуемый образец титана обладал текстурой (около 80%) по плоскости (0001). Образцы в форме цилиндров (диаметром 10 мм и высотой 2 мм) были вырезаны таким образом, что гексагональная ось c текстуры была ориентирована перпендикулярно основаниям цилиндра, к которым могли подклеиваться преобразователи. В качестве контрольного образца использовалась фольга из поликристаллической меди (99,9%). Измерялась поперечная компонента смещения с освещенной стороны образца при непрерывном гармоническом возбуждении. Результаты экспериментального исследования

поликристаллического титана фотоакустическим методом и их сравнение с литературными данными представлены на *рис.8*.

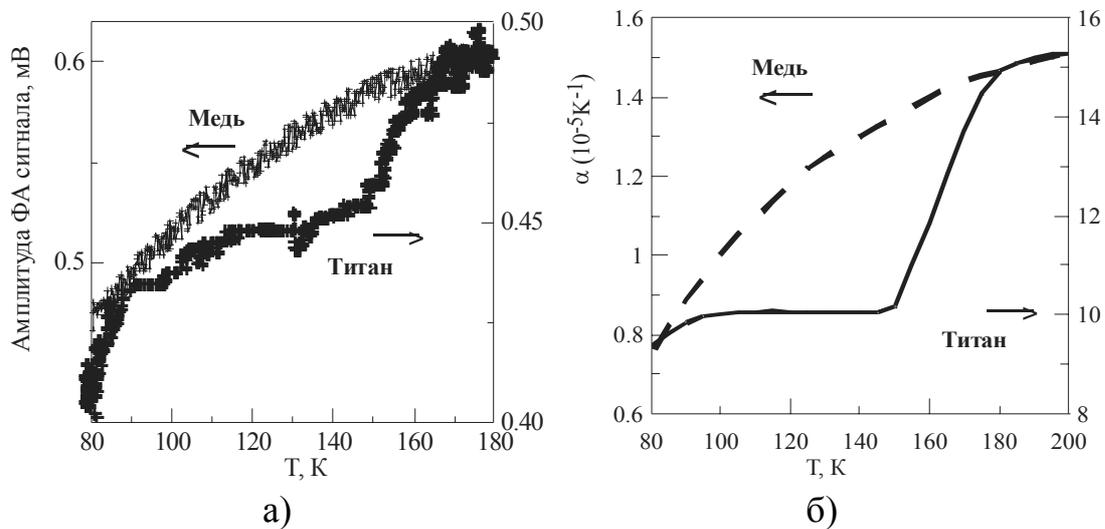


Рис.8 а). Экспериментально измеренная температурная зависимость амплитуды ФА сигнала для титана и меди.

б). Температурная зависимость коэффициента теплового расширения для титана по данным [В.И. Нижанковский, М.И. Кацнельсон, Г.В. Песчанских, А.В. Трефилов, Письма в ЖЭТФ, 1994, т.59, с. 693] и меди по данным [Т.А Нahn, J. Appl. Phys, 1970, v.41, p.5096].

На температурной зависимости амплитуды ФА сигнала для титана в области температур $150-160\text{ K}$ обнаружена аномалия в виде ступеньки, которая не наблюдается для контрольного образца меди. Анализ температурного поведения величин, от которых зависит амплитуда ФА сигнала, показал, что наибольший вклад в изменение амплитуды вносит изменение коэффициента теплового расширения. Для сравнения на *рис.8б* приведены зависимости эффективного коэффициента теплового расширения α_{eff} титана, рассчитанного по поперечной α_a и продольной α_c компонентам тензора теплового расширения в предположении хаотического распределения кристаллитов $\alpha_{eff} = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$, а также линейного коэффициента теплового расширения меди. Ступенька на экспериментальной кривой выражена менее ярко, чем на расчетной: скачок составляет порядка 7 %, а при вычислении в предположении хаотического распределения – порядка 45%. Это согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа: в настоящем эксперименте измерялась поперечная составляющая термоупругого смещения, а у значительной

доли кристаллитов трансверсально была ориентирована ось a , вдоль которой аномалия в тепловом расширении отсутствует.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что наблюдавшиеся в образце поликристаллического титана в области температур $150-160\text{ K}$ аномалии температурной зависимости амплитуды фотоакустического сигнала могут объясняться близостью к электронно-топологическому переходу.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Создан аппаратно-программный фотоакустический комплекс для неразрушающей диагностики твердых тел методом тепловых волн при их гармоническом и импульсном лазерном возбуждении.
2. Разработана импульсная методика для определения температуропроводности и проведения дефектоскопии твердых тел с использованием временного и спектрального анализа фотоакустического сигнала.
3. Экспериментально исследованы поверхностные, подповерхностные и смешанные модельные дефекты в металлических образцах. Показано, что разработанная импульсная фотоакустическая методика позволяет определить пространственное положение и оценить размеры этих дефектов, а также обнаружить остаточные напряжения в металлах.
4. Разработаны экспресс-методики (термоэлектрическая и фотоакустическая), не требующие предварительной калибровки и позволяющие определять температуропроводность металлов в образцах малых размеров. Разработанные методики были апробированы на ряде металлов – как высокой чистоты, так и конструкционных. Измеренные с помощью этих методик значения температуропроводности находятся в хорошем согласии с литературными данными.
5. Разработан низкотемпературный аппаратно-программный комплекс для проведения исследования ряда физических свойств твердых тел в интервале температур $77-400\text{ K}$ фотоакустическим методом. Предложена и реализована фотоакустическая методика для исследования анизотропии параметра Грюнайзена в твердых телах в интервале температур $77-400\text{ K}$.
6. Экспериментально исследована температурная зависимость и анизотропия параметра Грюнайзена в области фазовых переходов:
а) в монокристалле титаната стронция в области структурного

фазового перехода типа смещения при $105,5\text{ K}$; б) в монокристалле триглицинсульфата в области сегнетоэлектрического фазового перехода при 322 K . Показано, что полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с величинами, рассчитанными по данным калориметрических, дилатометрических и акустических измерений, а также с результатами, полученными методами нелинейной акустики.

7. Экспериментально исследован претрансформационный эффект в монокристалле титаната стронция в интервале температур $105,5\text{-}115\text{K}$, проявляющийся в виде анизотропии нелинейного параметра выше температуры фазового перехода. Установлено, что наблюдаемая анизотропия связана с отклонением кристаллической решетки титаната стронция в высокотемпературной фазе от кубической, вызванном наличием дефектов в образце.
8. Впервые экспериментально исследовано аномальное поведение параметра Грюнайзена в области электронно-топологического перехода в поликристаллическом титане в интервале температур $150\text{-}160\text{ K}$.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Коробов А.И., Одина Н.И., Воронов Б.Б., Кокшайский И.Н. Термоволновой дефектоскоп для неразрушающего контроля твердых тел // Дефектоскопия. 1993. №8. С.85-90.
2. Коробов А.И., Одина Н.И., Кокшайский И.Н. Импульсный фотоакустический метод определения коэффициента температуропроводности // ПТЭ. 1994. №3. С. 187-192.
3. Коробов А.И., Одина Н.И., Кокшайский И.Н. Импульсный фотоакустический метод определения коэффициента температуропроводности и толщины слоистых сред // Труды конф. "Неразрушающий контроль в науке и индустрии-94". 1994. Москва. С.151-153.
4. Коробов А.И., Одина Н.И., Кокшайский И.Н. Импульсный фотоакустический микроскоп // Труды конф. "Неразрушающий контроль в науке и индустрии-94". 1994. Москва. С.154-156.
5. Korobov A.I., Odina N.I., Kokshaysky I.N., Asainov A.F. Pulsed Photoacoustic Technique for Thermal Diffusivity Determination // Proc. 1994 IEEE Ultrason. Symp. 1994. V.2. P.785-788.

6. Коробов А.И., Одина Н.И., Кокшайский И.Н., Жданова Н.В. Автоматизированная установка для измерения температуропроводности металлов методом тепловых волн // Измерительная техника. 1996. №4. С.48-51.
7. Коробов А.И., Одина Н.И., Сафронов А.В. Фотоакустическая дефектоскопия неоднородно деформированных металлов // Сб. трудов VI сессии Российского акустического общества. 1997. Москва, С.145-149.
8. Коробов А.И., Одина Н.И. Импульсная фотоакустическая дефектоскопия металлов с использованием быстрого преобразования Фурье // Дефектоскопия. 1998. №8. С.77-82.
9. Коробов А.И., Одина Н.И. Исследование поведения теплового расширения титаната стронция в области фазового перехода при 105 К фотоакустическим методом // Сб. трудов VIII сессии Российского акустического общества «Нелинейная акустика твердого тела». 1998. Нижний Новгород. С.257-260.
10. Коробов А.И., Бражкин Ю.А., Одина Н.И. Экспериментальное исследование электроакустического эффекта в титанате стронция вблизи структурного фазового перехода // Сб. трудов XI сессии РАО. 19-23 ноября 2001. Москва. Т.2. С. 172-175.
11. Korobov A.I., Brazhkin Yu.A., Odina N.I. Electroacoustic coefficients for strontium titanate in the vicinity of structural phase transition // Nonlinear Acoustics at the Beginning of the 21st Centure. Edited by Rudenko O.V. and Sapozhnikov O.A. Faculty of Physics. MSU. 2002. Moscow. V.2. P.681-684.
12. Коробов А.И., Бражкин Ю.А., Одина Н.И. Электроакустический эффект в монокристалле титаната стронция при структурном фазовом переходе // Вестник Московского ун-та. Серия 3, физика, астрономия. 2003. № 6. С.50-53.
13. Коробов А.И., Одина Н.И., Бадулина А.Н. Исследование анизотропии нелинейных упругих свойств монокристалла триглицинсульфата в области фазового перехода фотоакустическим методом // Труды XVI сессии Российского акустического общества. 2005. Москва. Т.1. С.157-161.
14. Коробов А.И., Одина Н.И., Экономов А.Н., Бадулина А.Н., Агеева Т.В. Исследование электронно-топологического перехода в поликристаллическом титане фотоакустическим и акустическим методами // Труды XVIII сессии Российского акустического общества. 2006. Таганрог. Т.1. С.40-44.
15. Коробов А.И., Одина Н.И., Экономов А.Н., Бадулина А.Н., Агеева Т.В.. Особенности тепловых и упругих свойств поликристаллического титана в области электронно-топологического перехода. Письма в ЖЭТФ. 2006. Т.84. В.3. С.156-159.