

# ZnO薄膜的激光光声效应

殷庆瑞 黎光

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 200050)

**提要:** 本文分析了 ZnO 薄膜的光声效应, 推导了在一维条件下光声信号与压电系数、介电系数、热导、比热、调制频率之间的关系。实验表明光声信号的幅度和调制频率、入射光功率之间的理论分析吻合较好。同时还计算了 ZnO 薄膜的压电系数  $e_{33}=0.817 \text{ c/m}^2$ ,  $e_{31}=-0.43 \text{ c/m}^2$ 。

**关键词:** 激光, 光声效应, ZnO 薄膜, 压电系数

## Laser—photoacoustic effect of ZnO thin film

*Yin Qingrui, Li Guang*

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica, Shanghai)

**Abstract:** Photoacoustic effect of ZnO thin film was studied. Relationship of photoacoustic signals and modulation frequency, incident light power, piezoelectric coefficient, dielectric constant, thermal conductivity and specific heat were deduced under one-dimensional condition. The experimental results were consistent with those from the theoretical analysis. Piezoelectric coefficient of ZnO film,  $e_{33}=0.817 \text{ c/m}^2$  and  $e_{31}=-0.43 \text{ c/m}^2$ , were also calculated.

**Key words:** laser, photoacoustic effect, ZnO thin film, piezoelectric coefficient

### 一、引言

以物质的光声效应为基础的光声检测技术由于它独特的实验方法, 近年来广泛地应用在物理<sup>[1]</sup>、化学、生物<sup>[2]</sup>、材料科学<sup>[3,4]</sup>等许多领域, 是一项研究物质组成、结构和性能的新的实验手段。

用真空溅射技术在基片材料上沉积的多晶 ZnO 薄膜, 具有 6mm 对称性, 晶轴取向垂直于薄膜表面。ZnO 膜有良好的压电性, 它目前主要应用于表面波和体波滤波器、超声换能器、微波声信号探测器等。因为 ZnO 薄膜具有压电性, 所以它与其它固体材料的光声效应有明显的区别。在强度受调制的光照射下, ZnO 膜表面电极上形成电荷变化, 在有外电路的负载上产生电信号也就是光声信号。ZnO 薄膜是一种在新技术和高技术领域里有着广泛应用前景的重要膜材料。

深入研究它的光声效应有助于利用光声检测技术定量地测量它的物理参数, 特别是它的压电性和压电系数。另外, 对于制膜组分的选择和制膜工艺的研究也有着重要的指导作用。

## 二、ZnO压电薄膜光声效应的理论分析

ZnO 压电薄膜的基片是石英玻璃, 它的厚度远大于它的热扩散长度。另外, 在研究 ZnO 膜的光声效应时, 为了增加对光的吸收, 在 ZnO 膜的光照表面蒸发一薄层均匀的碳黑膜, 试样的剖面结构如图 1 所示。通常光束直径比 ZnO 薄膜的热扩散长度大得多, 所以本文的分析仅考虑热流一维扩散的情况。设热流方向平行于入射光和 ZnO 晶轴方向, 即垂直于薄膜表面。ZnO 薄膜光声效应的物理过程以及分析方法如图 2 所示。以热力学状态方程为基础, 解热扩散方程, 推导出 ZnO 膜试样内的温度分布函数, 然后把这个温度分布函数作为波动方程的源求得应变分布函数, 最后运用压电方程得到光声信号的表达式。

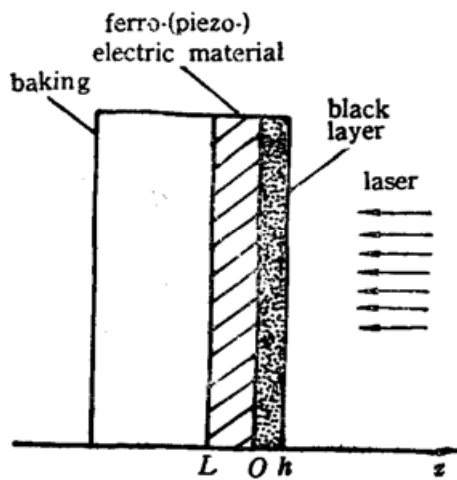


Fig. 1 Cross-sectional view of a sample consisting of three parts

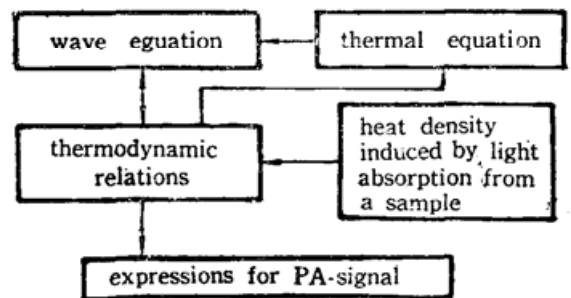


Fig. 2 Block diagram of the program for derivation of expression of PA-signal

1. 由热扩散方程求出试样温度分布函数。  
热力学状态方程<sup>[5]</sup>

$$S = s \cdot T + d \cdot E + \alpha \cdot \theta \tag{1}$$

$$D = d \cdot T + s^T \cdot E + p^T \cdot \theta \tag{2}$$

$$\sigma' = \alpha \cdot T + p^T \cdot E + \frac{\rho \cdot C^T}{\theta_0} \cdot \theta \tag{3}$$

上式中:  $S$ 、 $T$  为应变和应力;  $D$ 、 $E$  为电位移和电场;  $\sigma'$ 、 $\theta$  为熵和温度变化;  $s$  为弹性柔顺系数;  $d$  为压电系数;  $\alpha$  为热膨胀系数;  $s^T$  为机械自由介电常数;  $p^T$  为热释电系数;  $\rho$  为密度;  $C^T$  为热容;  $\theta_0$  为平均温度。

入射调制光的强度可表示为

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{i\omega t}) \tag{4}$$

其中  $I_0$  为光强;  $\omega/2\pi$  为光调制频率;  $t$  为时间;  $i$  为虚数单位。

单位时间、单位体积内试样因吸收光能量而产生的热量为

$$Q = \frac{1}{2} \beta \eta \cdot I_0 e^{-\beta z} (1 + e^{i\omega t}) \tag{5}$$

式中  $\beta$  为光吸收系数;  $\eta$  为光热转换效率。结合方程(3)得到 ZnO 膜试样的热扩散方程为

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \rho \cdot C^T \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1}{2} \beta \eta I_0 e^{-\beta z} (1 + e^{i\omega t}) \quad (3)$$

或改写成

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha_0} \frac{\partial \theta}{\partial t} - A_0 e^{-\beta z} (1 + e^{i\omega t}) \quad (7)$$

其中  $K$ ,  $\alpha_0$  分别是热传导系数和热扩散系数。

ZnO 膜试样各区域的温度分布函数  $\theta_1(z, t)$ ,  $\theta_2(z, t)$ ,  $\theta_3(z, t)$  和  $\theta_4(z, t)$  可分别由其对应的热扩散方程表示:

$$\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial \theta_1}{\partial t}, \quad h \leq z < \infty, \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_2}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial \theta_2}{\partial t} - A_2 e^{\beta_2(z-h)} e^{i\omega t}, \quad 0 \leq z \leq h, \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_3}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha_3} \cdot \frac{\partial \theta_3}{\partial t} - A_3 e^{(\beta_3 z - \beta_2 h)} e^{i\omega t}, \quad -l \leq z \leq 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \theta_4}{\partial z^2} = \frac{1}{\alpha_4} \cdot \frac{\partial \theta_4}{\partial t}, \quad -\infty < z \leq -l, \quad (11)$$

在界面上满足温度连续边界条件和热流连续边界条件, 即

$$\theta_1(z, t) = \theta_2(z, t) \Big|_{z=h} \quad (12)$$

$$\theta_2(z, t) = \theta_3(z, t) \Big|_{z=0} \quad (13)$$

$$\theta_3(z, t) = \theta_4(z, t) \Big|_{z=-l} \quad (14)$$

$$K_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial z} = K_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial z} \Big|_{z=h} \quad (15)$$

$$K_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial z} = K_3 \frac{\partial \theta_3}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (16)$$

$$K_3 \frac{\partial \theta_3}{\partial z} = K_4 \frac{\partial \theta_4}{\partial z} \Big|_{z=-l} \quad (17)$$

其中,  $A_2 = -\frac{1}{2K_2} \beta_2 \cdot \eta \cdot I_0$ ,  $A_3 = -\frac{1}{2K_3} \beta_3 \cdot \eta \cdot I_0$ ,  $\alpha_1 \sim \alpha_4$  表示图 1 中对应区域的热扩散系数, 参数  $K$ ,  $\beta$  以及下标的意义同上。

以上分析省去了对光声信号无贡献的直流温度成份。我们所感兴趣的是 ZnO 膜内的温度分布函数  $\theta_3(z, t)$ 。它有如下形式:

$$\theta_3(z, t) = (U_3 e^{\sigma_3 \cdot z} + V_3 e^{-\sigma_3 z} + D_3 e^{(\beta_3 \cdot z - \beta_2 h)} e^{i\omega t}) \quad (18)$$

式中,  $U_3 = \frac{\Delta v}{\Delta_0}$ ,  $V_3 = \frac{\Delta V}{\Delta_0}$ ,  $D_3 = -A_3 / (\beta_3^2 + \sigma_3^2)$ ,

$$\sigma_3 = \left( \frac{\omega}{2\alpha_3} \right)^{1/2} (i+1)$$

符号  $\Delta v$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta_0$  分别与下列参数有关:  $g = \frac{K_1 \sigma_1}{K_2 \sigma_2}$ ,  $b = \frac{K_3 \cdot \sigma_3}{K_2 \sigma_2}$ ,  $d = \frac{K_4 \sigma_4}{K_3 \sigma_3}$ ,  $\gamma_2 = \frac{\beta_2}{\sigma_2}$ ,

$\gamma = \frac{\beta_3}{\sigma_3}$ ,  $\gamma_{32} = \frac{K_3 \beta_3}{K_2 \sigma_2}$ ,  $D_2 = \frac{A_2}{\beta_2^2 + \sigma_2^2}$ 。

2. 解波动方程求试样中的应力分布函数  $S(z, t)$ 。在电学开路状态下, 即  $D=0$ 。由热力学状态方程得到

$$S = \left( s - \frac{d^2}{\varepsilon^T} \right) \cdot T + \alpha \cdot \theta \quad (19)$$

设质量位移为  $u(z, t)$ , 则波动方程如下:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \left( s - \frac{d^2}{\varepsilon^T} \right)^{-1} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - \frac{\alpha}{s - \frac{d^2}{\varepsilon^T}} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad (20)$$

在 ZnO 膜内波动方程(20)有如下形式的解:

$$u(z, t) = (M e^{ikz} + N \cdot e^{-ikz} + O e^{\sigma_3 z} + P e^{-\sigma_3 z} + Q e^{(\beta_3 z - \beta_3 h)} e^{i\omega t}) \quad (21)$$

式中,  $O = \alpha \sigma_3 U_3 (\sigma_3^2 + k^2)^{-1}$ ,  $P = -\alpha \sigma_3 V_3 (\sigma_3^2 + k^2)^{-1}$

$$Q = \alpha \beta_3 \cdot D_3 (\beta_3^2 + k^2)^{-1}$$

波矢  $k = \omega / \left[ \left( s - \frac{d^2}{\varepsilon^T} \right) \cdot \rho \right]^{1/2}$

式(21)中的复数  $M, N$  由试样界面上机械边界条件确定。图 1 中 ZnO 膜与基底接触的一面是机械夹持状态, 另一面由于表面的碳黑层很薄可认为是机械自由, 因而有机械边界条件为  $S(-l, t) = 0$  和  $T(0, t) = 0$ , 把它们应用到方程(21)便可以得到  $M, N$  常数的值。

### 3. 用压电方程推出光声信号表达式

由热力学状态方程(2)得到压电方程:

$$D = \frac{d}{s} \cdot S + \left( \varepsilon^T - \frac{d^2}{s} \right) \cdot E = e \cdot S + \varepsilon^s \cdot E \quad (22)$$

因为  $\varepsilon^s = \varepsilon^T - \frac{d^2}{s}$ ,  $e = \frac{d}{s}$ , 而  $\varepsilon^s$  为机械夹持介电系数,  $e$  也是压电系数。由式(22)对 ZnO 膜的厚度积分, 得出试样表面电极的开路电压, 即光声信号

$$V_{oc} = \int_{-l}^0 E dz = - \int_{-l}^0 \frac{e}{\varepsilon^s} \cdot S(z, t) dz = - \frac{e}{\varepsilon^s} \cdot u(z, t) \Big|_{-l}^0 \quad (23)$$

其中  $S(z, t) = \partial u / \partial z$ 。

把式(21)质点位移  $u(z, t)$  和复数  $M, N$  代入式(23)得到光声信号的表达式为

$$\begin{aligned} V_{oc} = & - \frac{\alpha \cdot e}{\varepsilon^s} \left\{ \frac{1}{k} \operatorname{tg} \left( \frac{kl}{2} \right) \left[ (\sigma_3^2 \cdot e^{-\sigma_3 l} - k^2) \frac{U_3}{\sigma_3^2 + k^2} + (\sigma_3^2 e^{\sigma_3 l} - k^2) \cdot \frac{V}{\sigma_3^2 + k^2} \right. \right. \\ & + \left. \left. (\beta_3^2 e^{-\beta_3 l} - k^2) e^{-\beta_3 h} \cdot \frac{D_3}{\beta_3^2 + k^2} \right] + \frac{\sigma_3 U_3}{\sigma_3^2 + k^2} (1 - e^{-\sigma_3 l}) - \frac{\sigma_3 V_3}{\sigma_3^2 + k^2} \cdot (1 - e^{\sigma_3 l}) \right. \\ & \left. + \frac{\beta_3 D_3}{\beta_3^2 + k^2} (1 - e^{-\beta_3 l}) \cdot e^{-\beta_3 h} \right\} e^{i\omega t} \quad (24) \end{aligned}$$

式(24)非常复杂, 它与 ZnO 膜本身以及某些物理参数之间的关系不易分析。为了清楚表明式(24)的物理意义, 根据 ZnO 薄膜试样满足的近似条件对式(24)简化。因为  $\sigma_3 l \ll 1$ ,  $\beta_3 h \gg 1$ ,  $g < 1$ ,  $b \gg 1$ ,  $k^2 \ll \sigma_3^2, \beta_3^2$ , 所以式(24)可以写成

$$V_{oc} = - \left( \frac{e\alpha}{\varepsilon^s} \right) \cdot \frac{3}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{\eta \cdot l \cdot I_0}{(\rho C^T K \omega)^{1/2}} (e^{\omega^{1/2} A} + e^{-\omega^{1/2} A})^{-1} \cdot e^{i(\omega t - \frac{\pi}{4})} \quad (25)$$

其中  $\sigma_2 h = \omega^{1/2} \cdot A$ 。

由式(25)可以看出, 光声信号的幅度随入射光的强度  $I_0$  线性增加, 和 ZnO 膜的厚度成正比; 光声信号与调制频率的关系和碳黑涂层的厚度以及和它的热扩散系数  $\alpha_2$  有关; 在高频段, 有  $V_{oc} \propto \omega^{1/2} \exp(-\omega^{1/2} \cdot A)$ , 低频段  $V_{oc}$  逼近  $\omega^{1/2}$  曲线 ( $A$  为复常数,  $|A|$  决定于碳黑层厚度

和热扩散系数); 低频时光声信号的相位角  $\Phi$  滞后于入射光的变化约  $45^\circ$  而滞后量随频率的增加而增大, 图 3 展示了在不同的  $A$  值时的光声信号幅度的频率特性。另外, 光声信号幅度与 ZnO 膜的物理参数  $\epsilon, \alpha$  成正比, 与  $s^2, k, C^T$  成反比。

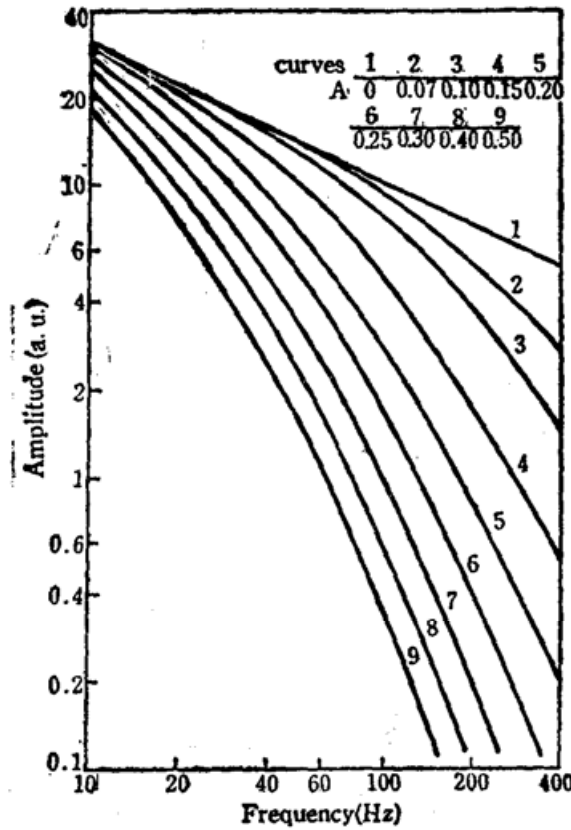


Fig. 3 Frequency curves of PA-signal from the one-dimension theory

### 三、ZnO 膜光声效应的实验研究

ZnO 膜用溅射方法制备, 本实验采用两种电极结构, 双面电极和共面电极, 如图 4 所示。它们输出的光声信号分别对应于 ZnO 膜的压电系数  $e_{33}$  和  $e_{31}$ 。试样平放在一个  $x-y$  扫描台上, 光束垂直入射在表面上。实验装置如图 5 所示, 详细可参阅文献 [6]。

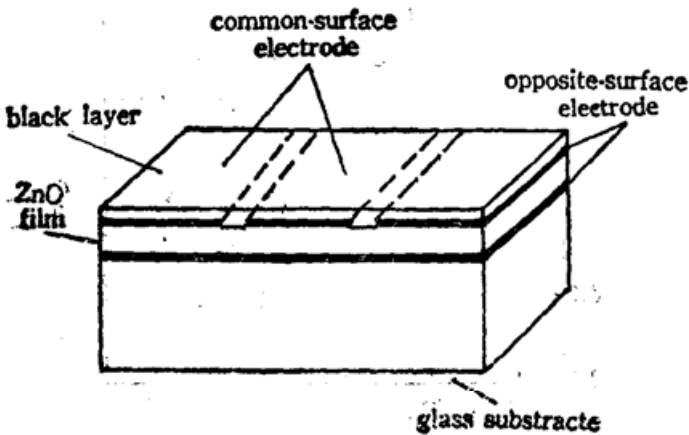


Fig. 4 Geometry of a ZnO thin film sample with common-surface and opposite-surface electrodes

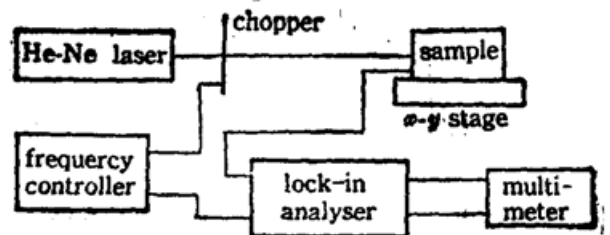


Fig. 5 Schematic diagram of the experimental setup

### 1. 光声信号随光功率和调制频率的变化

图 6 表示几种 ZnO 膜试样的光声信号幅度随入射光功率而线性增加,符合上面一维理论得到的结果, 也为本实验选择适当的入射激光功率提供了依据。

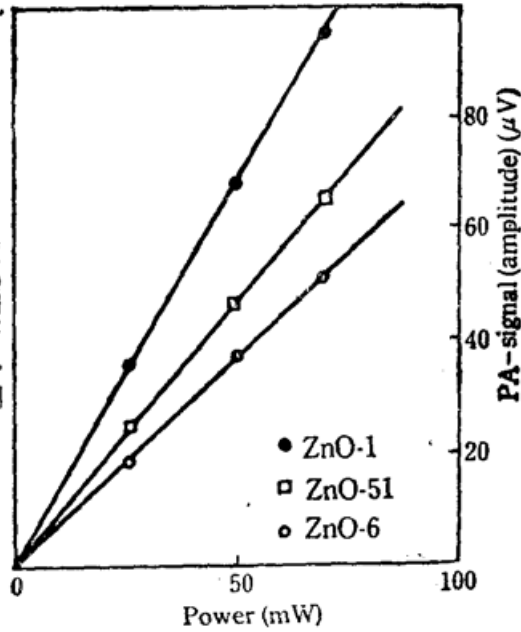


Fig. 6 Laser power dependence of amplitude of PA-signal for ZnO thin film

图 7 显示了双面电极结构 ZnO 薄膜试样光声信号的频率特性, 图中幅度的实线是用计算机根据公式(25)对实验数据作最小二乘法拟合的结果, 拟合后的均方根之和小于 $10^{-4}$ , 说明理论与实践吻合较好。同样我们对共面电极试样所测得的光声信号也进行了计算机拟合, 见图 8。对于信号的幅度, 理论曲线与实验结果也非常接近。

### 2. 由光声信号计算 ZnO 薄膜的压电系数

ZnO 薄膜是一种重要的功能薄膜, 表征它性能的物理参数是压电系数, 以往计算体材料压电系数的方法已不适用, 式(25)表示了光声信号与某些物理参数之间的关系。其中  $I_0, \omega, l, \rho, C^T$  可由不同方法精确测量。热膨胀系数  $\alpha$ , 介电系数  $\epsilon^s$  和热传导系数  $K$  可用 ZnO 单晶的值来代表。关键是参数  $A$  和  $\eta$  的值。参数  $\eta$  表示光热转换效率(选用已知其值的  $x$  切割石英压电晶体作为参照样品, 利用比较法测量 ZnO 膜的  $\eta$  值)。

换效率(选用已知其值的  $x$  切割石英压电晶体作为参照样品, 利用比较法测量 ZnO 膜的  $\eta$  值)。

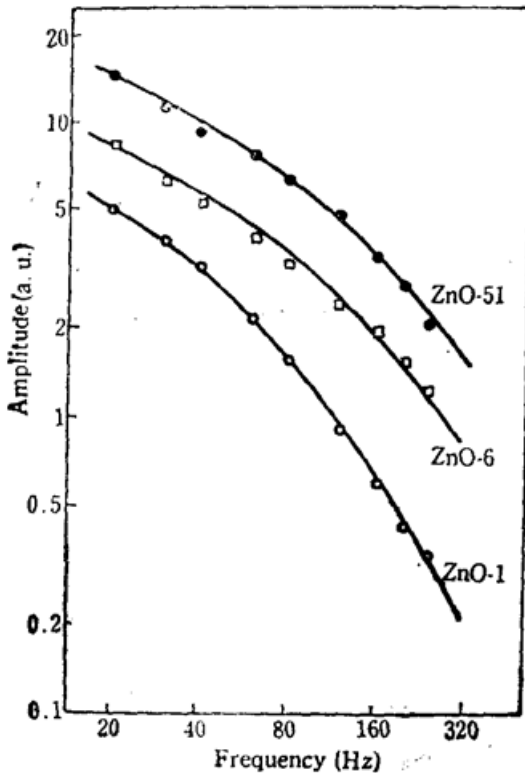


Fig. 7 Modulation frequency dependence of PA-signal for ZnO thin film with common-surface electrode

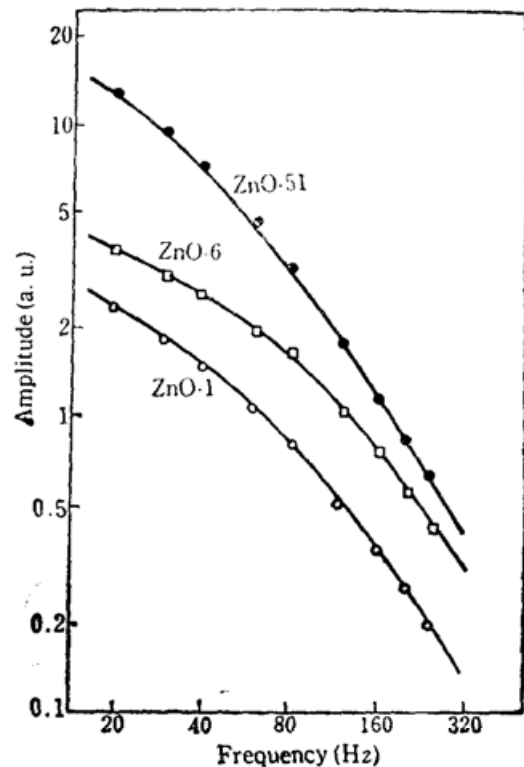


Fig. 8 Modulation frequency dependence of PA-signal for ZnO thin film with opposite-surface electrode

参数  $A$  通过计算机对光声信号幅度与调制频率的实验曲线进行拟合来精确确定。

把得到的有关数据代入式(25)就可很容易计算出 ZnO 薄膜的压电系数  $e_{33}$  和  $e_{31}$ 。参数  $A$ ,  $\eta$  和压电系数  $e_{33}$  和  $e_{31}$  以及 ZnO 单晶的压电参数列于表 1。由表中的数据可以看出, 因为 ZnO 的极轴方向是垂直于平面, 因此  $e_{33} > e_{31}$ , 另外比 ZnO 单晶的值低, 所以表中所列 ZnO 膜压电系数的值是合理的。

Table 1 Constants  $A$ ,  $\eta$  and  $e$  values of ZnO film and crystal

	$A$	$\eta \times 10^{-3}$	$e_{33}(\text{c/m}^2)$	$e_{31}(\text{c/m}^2)$
ZnO thin film	0.145	3.29	0.817	
ZnO thin film	0.169	12.0		-0.43
ZnO crystal			1.14	-0.61

#### 四、结 论

1. 本文在一维条件下研究了 ZnO 薄膜的光声效应, 实验证实了光声信号与入射光功率以及调制频率的关系。2. 计算得到了压电系数  $e_{33} = 0.871\text{c/m}^2$ ,  $e_{31} = -0.43\text{c/m}^2$  是合理的。3. 用光声技术不仅可以在定性上比较制膜工艺条件、组分选择、膜厚对压电性能的影响, 而且可以定量地计算有关的压电系数。4. 值得指出本文描述 ZnO 薄膜光声效应的理论分析和实验方法同样也适用于其它压电薄膜材料的研究。为研究压电薄膜一类材料提供了一种新方法。

#### 参 考 文 献

- 1 Yin Qing-ru, Li Guang, *Japan. J. Appl. Phys.*, **24**, 659(1985)
- 2 殷庆瑞 *et al.*, 中国血液学杂志, **7**, 415(1986)
- 3 吴晓, 殷庆瑞 *et al.*, 无机材料学报, **1**(1), 89(1986)
- 4 殷庆瑞, 自然杂志, **8**(5), 345(1986)
- 5 J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford at the Clarendon Press, 1960
- 6 Li Guang, Yin Qing-ru, *Japan. J. Appl. Phys.*, **24**, 425(1985)