АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXXI 1985 Вып. 4

УДК 621.385.833.2:534

ФОТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОПТИЧЕСКИ НЕПРОЗРАЧНЫХ ОБЪЕКТОВ С ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕГИСТРАЦИЕЙ

Гуляев Ю. В., Морозов А. И., Раевский В. Ю.

Построена модель пьезоэлектрической регистрации фотоакустического эффекта в оптически непрозрачных, термически толстых объектах, толщина которых может быть сравнима с длиной волны звука в них.

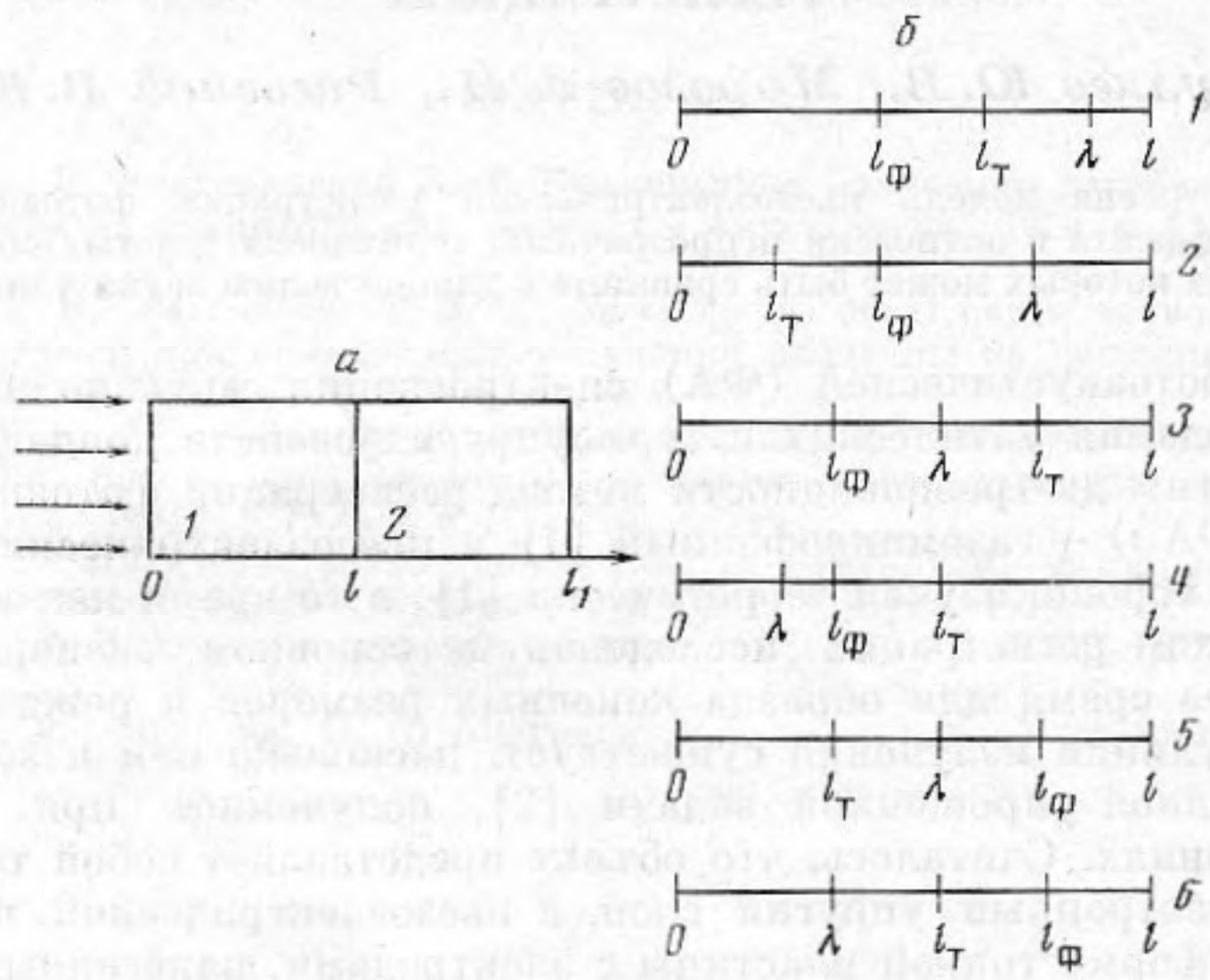
Метод фотоакустической (ФА) спектроскопии активно применяется для исследования оптических и термоупругих свойств конденсированных сред. Известны две разновидности метода регистрации фотоакустического эффекта (ФАЭ) — газомикрофонный [1] и пьезоэлектрический [2]. Первый из них хорошо изучен теоретически [1], в то время как метод пьезоэлектрической регистрации исследован в основном экспериментально. В настоящее время для образца конечных размеров и режима гармонической модуляции излучения существует, насколько нам известно, решение лишь одной упрощенной задачи [2], полученное при следующих предположениях. Считалось, что объект представляет собой тонкий однородный и изотропный упругий слой, а пьезоэлектрический преобразователь имеет форму тонкой пластины с электродами, нанесенными на бо́льшие грани. Преобразователь механически не нагружает объекта — последний движется так, как если бы преобразователь вообще отсутствовал. Частота модуляции излучения низкая и в уравнении движения объекта можно пренебречь инерционными членами (так называемый квазистатический режим). Очевидно, что сделанные предположения существенно ограничивают как класс пригодных объектов и преобразователей, так и величины допустимых частот модуляции, не превышающих, например, 100 кГц при диаметре объекта 1 см. Однако известны экспериментальные применения метода пьезоэлектрической регистрации на более высоких частотах, достигающих 1 МГц (например, для повышения разрешающей способности метода фотоакустической микроскопии [3]). На таких частотах квазистатическое приближение неприменимо. В модели [2] также не учитываются резонансные явления в системе «объект — пьезопреобразователь», которые используются для повышения отношения «сигнал — шум» в фотоакустической микроскопии [4] и которых необходимо избегать, например, при определении безызлучательных времен релаксации оптических возбуждений [5, 6].

Кроме того, в [2] показано, что на спектральной зависимости ФА-сигнала имеется область насыщения, соответствующая $\beta l \geqslant 5$, где β — оптический коэффициент поглощения, l — толщина объекта. Значит, при больших значениях коэффициента поглощения спектральные исследования возможны только для тонких объектов, что не всегда удобно практически. Однако по аналогии с газомикрофонным методом регистрации можно предположить, что спектральные исследования возможны и для оптически толстых объектов при выполнении условия $l_{\text{т}} < l_{\Phi}$, где $l_{\text{т}} = (2\chi/\omega)^{1/2}$, χ — температуропроводность материала объекта, $\omega = 2\pi f$ — циклическая частота модуляции лазерного излучения, $l_{\Phi} = 1/\beta$. При значениях $\beta \geqslant 10^2$ см$^{-1}$ это потребует частот модуляции $\geqslant 100$ кГц.

В статье рассмотрен класс оптически непрозрачных ($\beta l \gg 1$) термически толстых ($al \gg 1$, $a = 1/l_{\text{т}}$) объектов, толщина которых может быть сравнима с длиной волны звука в них. Для вычисления величины ФАЭ, регистрируемого пьезоэлектрическим преобразователем продольных объемных

волн, находящимся в акустическом контакте с объектом, решались полные уравнения термоупругости в одномерной геометрии. Показано, что при выполнении определенных соотношений между характерными пространственными масштабами задачи оптико-акустической генерации возможны спектральные исследования объектов при значениях βl более 10^5 см$^{-1}$.

ФАЭ заключается в том, что при облучении светом с модулированной интенсивностью $I=I_0/2(1+\cos\omega t)$ исследуемый объект периодически нагревается, что приводит к возбуждению в нем акустических колебаний. Эти колебания регистрируются пьезоэлектрическим преобразователем



а – геометрия задачи пьезоэлектрической регистрации ФАЭ. *1* – объект, *2* – пьезопреобразователь; *б* – возможные соотношения между характерными пространственными масштабами задачи

продольных объемных волн, электрический сигнал с которого несет информацию об оптических и термоупругих свойствах объекта. Можно показать, что напряжение холостого хода V на пьезопреобразователе пропорционально разности амплитуд смещений u_1 его границ (фигура, *а*, индекс *1* относится к пьезопреобразователю): $V=h(u_1|_{l_1}-u_1|_l)$, где $h=e/\varepsilon^s$, e – пьезомодуль, ε^s – диэлектрическая проницаемость зажатого кристалла. Поэтому расчет ФАЭ с пьезоэлектрической регистрацией сводится к вычислению величины $R=u_1|_{l_1}-u_1|_l$. Для вычисления R необходимо совместно решить уравнение теплопроводности и волновые уравнения. (При записи этих уравнений не учитывается выделение тепла в объекте за счет его деформации, а также потери ультразвука на поглощение и прохождение склейки объект – пьезопреобразователь. При необходимости последние можно учесть введением комплексного волнового вектора звука).

$$1/\chi\frac{\partial\theta}{\partial t}=\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2}+\frac{\beta I_0}{2\varkappa}e^{-\beta x}e^{i\omega t}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=\eta\alpha_t\frac{\partial\theta}{\partial x}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}-\frac{1}{v_1^2}\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2}=0, \tag{3}$$

где $u(x)$ – смещения, $\varkappa$ – теплопроводность, θ – температура, α_t – коэффициент теплового объемного расширения, v, v_1 – скорости распространения продольных объемных волн, $\eta=B/c^T$, B – объемный модуль упругости, $c^T=\lambda+2\mu$, λ и μ – коэффициенты Ламэ. В уравнении (1) учтена толь-

ко переменная составляющая источника, что связано со способом регистрации сигнала. Уравнения (1)—(3) независимы, поэтому сначала из (1) вычисляется температурная реакция и подстанавливается в (2), после чего сшиваются решения (2) и (3). Уравнения (1)—(3) решаются со следующими граничными условиями:

$$\left.\frac{\partial\theta}{\partial x}\right|_{x=0}=0, \tag{4.1}$$

$$\theta(l)=0, \tag{4.2}$$

$$T(l)=T_1(l), \tag{4.3}$$

$$u(l)=u_1(l), \tag{4.4}$$

$$T(0)=0, \tag{4.5}$$

$$T_1(l_1)=0, \tag{4.6}$$

где T, T_1 — напряжения. При постановке этих условий считалось, что теплообменом на границе воздуха с объектом можно пренебречь (4.1), объект термически толстый (4.2), механические напряжения и деформации непрерывны (4.3)—(4.4), границы $x=0$ и $x=l_1$ свободны (4.5)—(4.6). Результаты расчета для иных условий (4.5)—(4.6) будут представлены ниже. Напряжения T и T_1 связаны с деформациями следующим образом:

$$T(x)=c^T\frac{\partial u}{\partial x}-B\alpha_t\theta, \qquad T_1(x)=c^D\frac{\partial u_1}{\partial x},$$

где $c^D=c^E(1+e^2/\varepsilon^S c^E)$, c^E — коэффициент жесткости пьезоэлектрика. Решения уравнений (1)—(3) имеют вид

$$\theta(x)=E(\beta/\sigma e^{-\sigma x}-e^{-\beta x}), \tag{5}$$

$$u(x)=F_1e^{-ikx}+F_2e^{ikx}+\bar{E}\left(\frac{e^{-\beta x}}{\beta^2+k^2}-\frac{e^{-\sigma x}}{\sigma^2+k^2}\right), \tag{6}$$

$$u_1(x)=P_1e^{-ik_1x}+P_2e^{ikx}, \tag{7}$$

где $E=\beta I_0/2\varkappa(\beta^2-\sigma^2)$, $\bar{E}=\eta\alpha_t\beta E$, $\sigma=(1+i)a$, k, k_1 — волновые векторы звука, причем распределение температуры уже записано с учетом условий (4.1)—(4.2). После подстановки выражений (6), (7) в (4.3)—(4.6) окончательно находим

$$V=hR=h\cdot\sin^2\left(\frac{k_1\Delta l}{2}\right)\times$$

$$\times\frac{\dfrac{B\alpha_tI_0k}{(\lambda+2\mu)\varkappa\sigma^2\beta}\left[\dfrac{1+\beta/\sigma+\beta^2/\sigma^2+k^2/\sigma^2}{(1+\beta/\sigma)(1+k^2/\sigma^2)(1+k^2/\beta^2)}\right]}{\dfrac{c^D}{c^T}\dfrac{k_1}{k}\sin k_1\Delta l\cos kl+\cos k_1\Delta l\sin kl}, \tag{8}$$

$\Delta l=l_1-l$. Запишем выражение для R в виде

$$R=QS, \tag{9}$$

где

$$Q=\frac{\sin^2(k_1\Delta l/2)}{m\sin k_1\Delta l\cos kl+\cos k_1\Delta l\sin kl}, \qquad m=\frac{c^D}{c^T}\frac{k_1}{k}, \tag{10}$$

$$S=\frac{B\alpha_tI_0k}{(\lambda+2\mu)\varkappa\sigma^2\beta}\left[\frac{1+\beta/\sigma+\beta^2/\sigma^2+k^2/\sigma^2}{(1+\beta/\sigma)(1+k^2/\sigma^2)(1+k^2/\beta^2)}\right]. \tag{11}$$

Запись в форме (9) удобна в дальнейшем тем, что Q описывает чисто акустические свойства системы «объект — пьезопреобразователь», а S — оптические и термоупругие свойства объекта.

С акустической точки зрения система «объект — пьезопреобразователь» представляет собой составной вибратор, свойства которого хорошо

изучены [7]. Резонансные частоты системы определяются полюсами величины Q, которые являются корнями уравнения

$$m \sin k_1 \Delta l \cos kl + \cos k_1 \Delta l \sin kl = 0 \qquad (12)$$

или $m \operatorname{tg} nx = -\operatorname{tg} x$, где $n = \Omega/\Omega_1$, $\Omega = v/l$, $\Omega_1 = v_1/\Delta l$, $x = \omega/\Omega$. Отметим, что при выполнении определенных соотношений между длинами объекта и преобразователя в системе возможны полуволновые, четвертьволновые или смешанные резонансы.

Проанализируем теперь выражение (11), в которое входят оптические, тепловые и упругие свойства объекта. Для каждого из предельных случаев 1—6 (см. фигура *б*) выражение для S упрощается.

Случай 1. $\beta^2 \gg a^2 \gg k^2$. $S = \dfrac{\eta \alpha_t I_0}{\varkappa} \dfrac{k}{\sigma^3} = \xi k/\sigma^3$. Он соответствует «фотоакустической непрозрачности». Электрический сигнал пьезопреобразователя не зависит от оптического коэффициента поглощения объекта и определяется только его термоупругими свойствами. Отметим, что такая ситуация реализуется при микроскопических исследованиях с высоким пространственным разрешением [3].

Случай 2. $a^2 \gg \beta^2 \gg k^2$. $S = \xi k/\sigma^2 \beta$. Теперь напряжение холостого хода обратно пропорционально коэффициенту оптического поглощения β. Следовательно, в этом режиме возможны спектральные исследования оптически непрозрачных объектов.

Случаи 3, 4. $\beta^2 \gg k^2 \gg a^2$, $k^2 \gg \beta^2 \gg a^2$. $S = \xi 1/\sigma k$. Они также соответствуют «фотоакустической непрозрачности» и спектральные исследования в этих режимах невозможны.

Случаи 5, 6. $a^2 \gg k^2 \gg \beta^2$, $k^2 \gg a^2 \gg \beta^2$. $S = \xi \beta/\sigma^2 k$. В этих режимах, подобно случаю 2, возможны спектральные исследования оптически непрозрачных объектов, причем напряжение холостого хода прямо пропорционально коэффициенту оптического поглощения.

Итак, проанализированы частотные и спектральные свойства фотоакустического отклика R при условии механически свободных освещаемой границы объекта и тыльной стороны пьезопреобразователя (тип I). Фотоакустический отклик был также вычислен и для других граничных условий (4.5)—(4.6): зажатой границы $x=0$ и свободной границы $x=l_1$, зажатых границ $x=0$ и $x=l_1$, свободной границы $x=0$ и зажатой границы $x=l_1$ (соответственно типы II, III, IV). Результаты расчета для этих типов граничных условий сведены в табл. 1.

Интересно провести анализ величины S(II) для R, вычисленной при граничных условиях типа II, т. е. зажатой освещаемой границы объекта и свободной тыльной границы пьезопреобразователя. Представим предельные значения S(II) в виде табл. 2, в ней же приведем для сравнения значения S(I), рассчитанные ранее для граничных условий типа I. Из анализа табл. 2 видно, что в рамках случая 1 фотоакустический отклик S(II) в a/k раз больше, чем S(I), что совпадает с сообщавшимся ранее [8]. Однако при увеличении частоты модуляции излучения подобная ситуация сохраняется лишь в пределах выполнения условий случая 2, а при дальнейшем росте частоты нагружение границы приводит к спаданию, по сравнению со свободной границей фотоакустического отклика.

Приведем численную оценку. Пусть исследуемый объект — кремний с коэффициентом оптического поглощения $\beta = 10^4$ см$^{-1}$, причем $\beta l \gg 1$. Принимая для Si значения $\chi = 0{,}8$ см^2/с, $f = 300$ МГц, $v = 9 \cdot 85 \cdot 10^5$ см/с, получим $a^2 \sim 10^9$, $\beta^2 = 10^8$, $k^2 \sim 10^6$. Следовательно, $a^2 \gg \beta^2 \gg k^2$ и сигнал будет описываться предельным выражением случая 2, т. е. будет обратно пропорционален коэффициенту оптического поглощения β. Следовательно, возможно спектральное исследование Si на краю фундаментальной полосы поглощения. Оценим также численно величину напряжения холостого хода. Пусть пьезопреобразователь выполнен из ниобата лития. Принимая для ниобата лития значение $h = 0{,}05 \cdot 10^{11}$ В/м, для Si — $\varkappa = 1{,}56$ Вт/см·К, $\alpha_t = 2{,}33 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, $\eta \sim 1$, $I_0 = 10^2$ Вт/см^2, получим, что $V \approx 0{,}7$ мкВ. Еще на порядок значение V можно увеличить подбором резонансного режима ра-

Таблица 1

Расчетные выражения для ФА отклика при граничных условиях (4.5)—(4.6) различного типа

Тип граничных условий	Граничные условия (4.5), (4.6)	Отклик $R=u_1(l_1)-u_1(l)$
I	$T(0)=0$ $T_1(l_1)=0$	$\sin^2\left(\frac{k_1\Delta l}{2}\right)\frac{\xi\frac{k}{\sigma^2\beta}\left[\frac{1+\beta/\sigma+\beta^2/\sigma^2+k^2/\sigma^2}{(1+\beta/\sigma)(1+k^2/\sigma^2)(1+k^2/\beta^2)}\right]}{m\sin k_1\Delta l\cos kl+\cos k_1\Delta l\sin kl}$
II	$u(0)=0$ $T_1(l_1)=0$ $u(0)=0$	$\sin^2\left(\frac{k_1\Delta l}{2}\right)\frac{\xi\left[\sigma^2(1+k^2/\beta^2)(1+k^2/\sigma^2)\right]^{-1}}{-m\sin k_1\Delta l\sin kl+\cos k_1\Delta l\cos kl}$
III	$u(0)=0$ $u_1(l_1)=0$	$-\frac{1}{2}\sin(k_1\Delta l)\frac{\xi\left[\sigma^2(1+k^2/\beta^2)(1+k^2/\sigma^2)\right]^{-1}}{m\cos k_1\Delta l\sin kl+\sin k_1\Delta l\cos kl}$
IV	$T(0)=0$ $u_1(l_1)=0$	$-\frac{1}{2}\sin(k_1\Delta l)\frac{\xi\frac{k}{\sigma^2\beta}\left[\frac{1+\beta/\sigma+\beta^2/\sigma^2+k^2/\sigma^2}{(1+\beta/\sigma)(1+k^2/\sigma^2)(1+k^2/\beta^2)}\right]}{m\cos k_1\Delta l\cos kl-\sin k_1\Delta l\sin kl}$

Таблица 2

Предельные значения величин S (I) и S (II)

№ случая	Предельные соотношения	S(I) (свободная поверхность)	S(II) (зажатая поверхность)
1	$\beta^2\gg a^2\gg k^2$	$\xi\cdot k/\sigma^3$	$\xi\cdot 1/\sigma^2$
2	$a^2\gg\beta^2\gg k^2$	$\xi\cdot k/\sigma^2\beta$	$\xi\cdot 1/\sigma^2$
3	$\beta^2\gg k^2\gg a^2$	$\xi\cdot 1/\sigma k$	$\xi\cdot 1/k^2$
4	$k^2\gg\beta^2\gg a^2$	$\xi\cdot 1/\sigma k$	$\xi\cdot\beta^2/k^4$
5	$a^2\gg k^2\gg\beta^2$	$\xi\cdot\beta/\sigma^2 k$	$\xi\cdot\beta^2/\sigma^2k^2$
6	$k^2\gg a^2\gg\beta^2$	$\xi\cdot\beta/\sigma^2 k$	$\xi\cdot\beta^2/k^4$

боты из условий (12). Поэтому полное значение V составляет порядка 10 мкВ, что надежно регистрируется современной радиоаппаратурой.

Итак, в данной работе рассмотрена модель пьезоэлектрической регистрации фотоакустического эффекта в оптически непрозрачных и термически толстых объектах. Показано, что в системе «объект — пьезопреобразователь» существуют акустические резонансы, аналогичные наблюдаемым в составном вибраторе Ланжевена. Указан способ вычисления резонансных частот. При выполнении определенных соотношений между характерными пространственными масштабами задачи оптической генерации звука возможны спектральные исследования непрозрачных объектов с оптическими толщинами более 10^4. Приведены расчетные значения фотоакустического отклика для разных типов механических граничных условий. Для механически зажатой освещаемой поверхности в длинноволновом случае расчетное значение фотоакустического отклика в a/k раз превосходит значение для свободной поверхности, что согласуется с литературными данными. Однако при повышении частоты модуляции излучения возбуждение акустических колебаний в образцах с зажатой поверхностью становится менее эффективным.

Авторы выражают благодарность Сандомирскому В. Б., Грищенко Е. К. и Макарову Л. О. за ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rosencwaig A.* Solid state photoacoustic spectroscopy.– In: Optoacoustic Spectroscopy and Detection. N. Y., A. P., 1977, p. 196.
2. *Jackson W., Amer N.* Piesoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment.– J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 6, p. 3343–3353.
3. *Морозов А. И., Раевский В. Ю.* Фотоакустическая микроскопия.– Зарубежная электронная техника, 1982, № 2, с. 46–71.

4. *Thomas R. L., Favro L. D., Grice K. R.* et al. Thermal wave imaging for nondestructive evaluation.– IEEE Ultrasonics Symposium Proc., 1982, v. 2, p. 586–590.
5. *Shubert W., Keller W., Germer R., Strauss E.* Method and application of time resolved photoacoustic spectroscopy.– Proc. 11 Congres Internationalle d'Acoustique, Paris, 1983, v. 2, p. 37–40.
6. *Gallmeier M., Strauss E., Shubert W.* et al. Photoacoustic investigation of Cr^{3+} glasses for laser applications and luminescent. solar collectors.– Proc. 11 Congres Internationalle d'Acoustique, Paris, 1983, v. 2, p. 303–306.
7. Ультразвуковые преобразователи / Под ред. Кикучи К. М.: Мир, 1972, с. 248.
8. *von Gutfeld R. G., Melcher R. L.* 20-MHz acoustic waves from pulsed thermoelastic expansions of constrained surfaces.– Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, № 6, p. 257–259.

Институт радиотехники и электроники
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
5.III.1984