

2.22 — spektroskopia fotoakustyczna
5.51 — fizykochemiczne metody badań

37 / 1983

J. Motylewski, J. Ranachowski

BADANIA FIZYKOCHEMICZNYCH
WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW
METODAMI SPEKTROSKOPII
FOTOAKUSTYCZNEJ
I AKUSTOELEKTRYCZNEJ

37/1983

P. 269



WARSZAWA 1983

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 6 grudnia 1982 r.



57000



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Nakład 150 egz. Ark. wyd. 2 . Ark. druk. 3 .

Oddano do drukarni we wrześniu 1983 r.

Nr zamówienia 708/83

M-13 .

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Sniadeckich 8

Jerzy Motylewski
Jerzy Ranachowski

**BADANIA FIZYKOCHEMICZNYCH WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW
METODAMI SPEKTROSKOPII FOTOAKUSTYCZNEJ I AKUSTO-
ELEKTRYCZNEJ**

Wstęp

W ostatnich latach coraz większe zastosowanie w badaniach własności materiałów zyskują metody spektroskopowe dotyczące oddziaływania materii z polami elektrycznymi, elektromagnetycznymi i akustycznymi. Istota tych badań polega na pomiarze energii absorbowanej przez ośrodek przy różnych częstotliwościach.

Poniższa praca dotyczy nowych metod spektroskopowych, spektroskopii fotoakustycznej /PAS/ i spektroskopii akustoelektrycznej /EAS/. Dotychczas stosowanymi metodami spektroskopii optycznej są metody transmisyjne, absorpcyjne i refleksyjne, które narzucają pewne ograniczenia postaci, kształtu i stanu powierzchni próbki.

Metoda spektroskopii fotoakustycznej pozwala na uzyskanie widm absorpcji podobnych do optycznych dla substancji o dowolnych stanach skupienia oraz postaciach jak proszki, żele, koloidy. Szczególną zaletą metody PAS jest możliwość rejestracji widm absorpcji substancji o bardzo dużym współczynniku pochłaniania światła, co dotychczas niemożliwe było metodami spektroskopii optycznej.

Zjawisko będące podstawą spektroskopii fotoakustycznej zostało zaobserwowane w roku 1880 przez Grahama Bella, który naświetlając impulsami świetlnymi ciało stałe, stwierdził

występowanie sygnałów akustycznych odpowiadających cykлом impulsów świetlnych. Zostało to efektywnie wykorzystane w ostatnich latach do badania procesów absorpcyjnych w ośrodkach stałych, ciekłych i gazowych, [1,2,3,4,5,6,7,8,9]

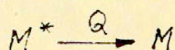
W metodzie EAS stosowanej do badań półprzewodników okresowe zmiany ciepła powodujące powstanie sygnału akustycznego, wytwarzane są pod wpływem ładunków pobierających energię z zewnętrznego pola elektrycznego. Energia ta z kolei przekazywana jest drogą oddziaływań wewnętrznych na fonony badanego ośrodka. Podniesienie energii fononów powoduje zmianę ciśnienia gazu otaczającego próbkę. Różnica między metodami PAS i EAS polega na sposobie wytworzenia sygnału w komorze pomiarowej. Zamiast stosowanego w spektroskopii fotoakustycznej cyklicznie zmiennego strumienia monochromatycznego światła w metodzie akustoelektrycznej pobudzanie próbki następuje poprzez działanie pulsującego stałego pola elektrycznego.

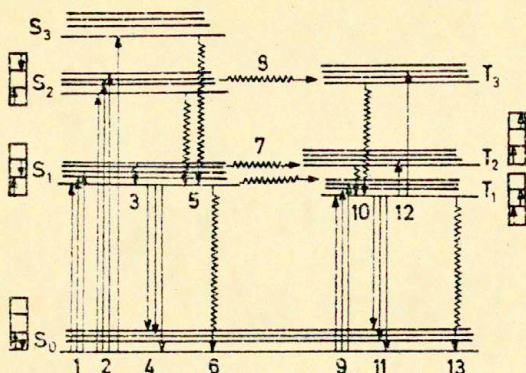
Prace z zakresu spektroskopii fotoakustycznej dotyczące właściwości cieczy rozpoczęli autorzy w roku 1979 przy współpracy z Instytutem Chemii Fizycznej PAN, a badania w zakresie spektroskopii akustoelektrycznej w roku 1980 przy współpracy z Instytutem Fizyki Politechniki Śląskiej. [10,11,12]

1. Podstawy fizyczne metody PAS i EAS.

W metodzie spektroskopii fotoakustycznej /PAS/ wzbudzenia cząstek dokonuje się silnym strumieniem światła uzyskiwanym z lampy ksenonowej lub lasera. W ogólnym przypadku cząsteczka ma wiele możliwości prowadzących do zaniku stanu wzbudzonego, co przedstawiono na rys.1.[10].

Podstawowe znaczenie dla spektroskopii fotoakustycznej posiadają procesy bezemisyjne oznaczone na rys.1 linią falistą. Zanik wzbudzenia zachodzi zgodnie ze schematem:



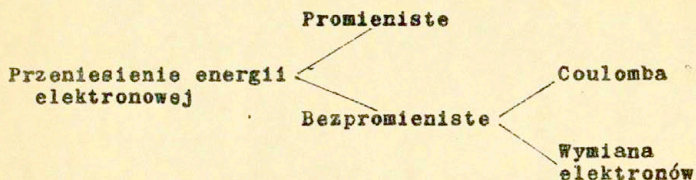


Rys. 1. Główne procesy zaniku stanów wzbudzonych cząstek wieloatomowych oraz ich czas w sekundach.

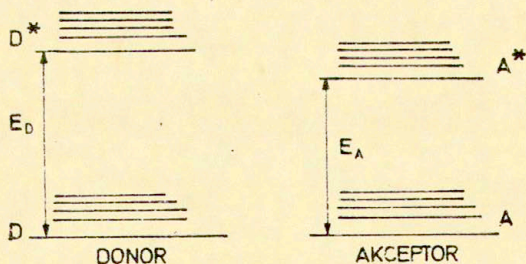
/1,2 - absorpcja 10^{-15} ; 3 - relaksacja oscylacyjna 10^{-12} ; 4 - fluorescencja $10^{-9} + 10^{-8}$; 5,6 - konwersja wewnętrzna i relaksacja oscylacyjna 10^{-12} ; 7,8 - przejście międzysystemowe 10^{-7} ; 9 - absorpcja 10^{-15} ; 10 - konwersja wewnętrzna i relaksacja oscylacyjna 10^{-12} ; 11 - fosforescencja $10^{-3} + 10^2$; 12 - absorpcja 10^{-15} ; 13 - przejście międzysystemowe i relaksacja oscylacyjna $10^{-4} + 10^2$ /

gdzie M^* , M oznaczają stan wzbudzony i podstawowy cząsteczki a Q jest substancją tłumiącą stan wzbudzony. Twór dwucząsteczkowy, w którym zachodzi tłumienie, może mieć charakter ekscimeru /M M^{*}/ eksciplexu /M Q^{*}/ lub kompleksu zderzeniowego /M^{*}... Q/. W kompleksie zderzeniowym odległość M^{*} - Q jest rzędu 7 Å lub więcej. Zanik stanu wzbudzonego może być w tych przypadkach promienisty lub bezpromienisty. Proces zaniku stanu wzbudzonego może być realizowany na drodze przekazywania energii elektronowej. Wówczas wzbudzona cząsteczka donora D przechodzi w stan podstawowy przekazując jednocześnie energię wzbudzenia elektronowego cząsteczce akceptora A, a ta z kolei przechodzi w stan wzbudzony.

Mechanizm przenoszenia energii elektronowej przedstawiony jest poniżej:



Bezpromieniste przekazywanie energii przy oddziaływaniach Coulomba jest przykładem przenoszenia energii na duże odległości $> 50 \text{ \AA}$. Oddziaływanie elektronowe zachodzi na bliższych odległościach rzędu $10+15 \text{ \AA}$. Na rys.2 przedstawiono schemat zmian energetycznych zachodzących w czasie bezpromienistego przekazywania energii. Przechodzi ona z cząsteczki donora D^* , znajdującego się na najniższym poziomie oscylacyjnym. Powstała w wyniku przekazania energii wzbudzona cząsteczka akceptora A szybko przechodzi na najniższy poziom oscylacyjny zapewniając nieodwracalność tego procesu. Jak wynika z rys.2 dla nieodwracalnego przekazania energii, energia wzbudzenia pasma 0,0 dla donora E_D musi być znacznie większa od odpowiedniej energii dla akceptora E_A .



Rys.2. Schemat zmian energetycznych zachodzących w cząsteczce donora D i akceptora A podczas bezpromienistego przekazywania energii z D do A .

Międzycząsteczkowe przekazywanie energii oscylacyjnej wzbudzenia, zwanej konwersją zewnętrzną, polega na relaksacyjnym przekazywaniu energii sąsiednim cząsteczkom. Energia ta przekazywana kolejnym cząsteczkom jest zamieniana na energię rotacji i translacji. W roztworze do którego doprowadzono energię w postaci impulsu świetlnego następuje jej oddawanie w postaci promienistej oraz bezpromienistej. Wydzielanie ciepła, powstałego w wyniku procesów bezpromienistych, powoduje lokalną zmianę pola temperatury $|T|$, wywołując jednocześnie lokalne zmiany pól gęstości $|\rho|$, ciśnienia $|p|$ i prędkości cząstek cieczy $|\vec{v}|$.

Stan cieczy przed dostarczeniem ciepła do określonego obszaru można traktować jako stan równowagowy, charakteryzujący się jednorodnymi polami wspomnianych wyżej wielkości [4]. Lokalne nagrzanie można traktować jako zaburzenie stanu równowagi. Parametrami charakteryzującymi to zaburzenie są fluktuacje pól gęstości ciśnienia, prędkości cząstek i temperatury, propagującymi się z obszaru, w którym naruszono równowagę. Zaburzenia te mogą się rozchodzić w postaci fal udarowych, fal akustycznych oraz fal cieplnych. Gdy spełnione są warunki:

$$\frac{|\delta\rho|}{\rho_0} \ll 1; \quad \text{oraz} \quad \frac{|\delta p|}{p_0} \ll 1;$$

można zlinearyzować równania zachowania masy, pędu i energii. W ten sposób uzyskuje się układ liniowych równań różniczkowych opisujący proces propagacji wspomnianych zaburzeń w formie fal akustycznych. Równania te przy założeniu, że $\vec{v}_0 = 0$ tj., że ciecz w stanie równowagi nie wykazuje przepływu, mają postać:

- równanie zachowania masy:

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div}(\delta\vec{v}) = 0 \quad |1|$$

- równanie zachowania pędu

$$\rho_0 \frac{\partial(\delta \vec{v})}{\partial t} + \text{grad}(\delta p) - \eta \Delta(\delta \vec{v}) - (\xi + \frac{2}{3}\eta) \text{grad} \text{div}(\delta \vec{v}) = 0 \quad |2/$$

- prawo zachowania energii

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_0 \delta E + E_0 \delta \rho) + \text{div} [\rho_0 w_0 \delta \vec{v} - \chi \text{grad}(\delta T)] = 0 \quad |3/$$

gdzie:

- η - lepkość dynamiczna /tarcie wewnętrzne/,
- ξ - lepkość objętościowa,
- χ - współczynnik przewodnictwa cieplnego,
- δE - zaburzenie wewnętrznej energii względem wartości równowagowej,
- E_0 - wartość równowagowa wewnętrznej energii właściwej.
- w_0 - wartość równowagowa entalpii właściwej.

Zaburzenia ośrodka mogą być przedstawione za pomocą całki Fouriera jako superpozycja zaburzeń harmonicznym względem czasu. W tym sensie można założyć, że zaburzenie generuje wiązkę akustycznych harmonicznym fal płaskich. Przez określenie fal akustycznych rozumie się fale związane z rozchodzeniem się zaburzeń gęstości i ciśnienia, spełniających warunki małej amplitudy. W przypadku, kiedy można zaniedbać zjawiska lepkości i przewodnictwa cieplnego oraz przy założeniu, że zjawisko propagacji zaburzeń jest procesem adiabaticznym równanie falowe dla zaburzenia δF wielkości fizycznej F jest następujące:

$$\frac{\partial^2(\delta F)}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2(\delta F) = c^2 \left[\frac{\partial^2(\delta F)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial z^2} \right] \quad |4/$$

- gdzie: c - prędkość rozchodzenia się zaburzenia,
 F - jedna z wielkości fizycznych: ρ , p , \vec{v}

Jeżeli zaburzenie rozchodzi się tylko wzdłuż osi x ; tzn. dla fali płaskiej, równanie falowe ma postać:

$$\frac{\partial^2(\delta F)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2(\delta F)}{\partial x^2} \quad |5|$$

Rozwiązaniem tego równania jest:

$$\delta F = F_1(x - ct) + F_2(x + ct) \quad |6|$$

i składa się ono z fali bieżącej i odbitej.

Dla zaburzenia harmonicznego/sinusoidalnie zmiennego/ i dla fali bieżącej /roschodzącej się tylko w dodatnim kierunku osi x / otrzymamy:

$$\delta F = F_0 \sin(\omega t - \frac{\omega}{c} x) = F_0 \sin(\omega t - \beta x) \quad |7|$$

gdzie:

$$\omega = 2\pi f \quad ; \quad \beta = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}$$

λ - długość fali,

F_0 - amplituda wychylenia,

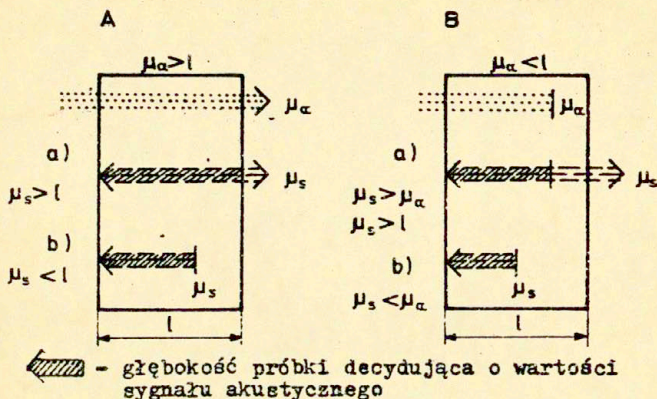
f - częstotliwość drgań.

Oba zjawiska falowe /akustyczne i ciepłe/ mogą być zarejestrowane poprzez zastosowanie przetwornika pojemnościowego, który reaguje zarówno na szybkie przebiegi zmian ciśnienia jak i wolniejsze zmiany objętości cieczy spowodowane przyrostem temperatury.

Przy rozpatrywaniu zjawiska fotoakustycznego należy wziąć pod uwagę relacje między trzema zasadniczymi czynnikami: głębokością wnikania światła do badanego materiału μ_α , głębokością przenikania ciepła μ_s oraz grubością próbki l . Ponadto wpływ posiadają również: moc i częstotliwość modulacji światła, własności gazu otaczającego próbkę w komorze pomiarowej, stan powierzchni próbki, własności materiału mocującego próbkę w komorze. [9]

Rozpatrując wielkość sygnału fotoakustycznego /PAS/ w zależności od μ_α , μ_s , l dla przezroczystych i nieprzezroczystych optycznie ciał stałych otrzymujemy przypadki

przedstawione na rys.3



Rys.3. Przykładowe główne zależności między a wielkością sygnału fotoakustycznego dla próbek ciała stałego. A - próbka przezroczysta, B - próbka nieprzezroczysta.

Wystąpić mogą cztery główne przypadki:

- a/ ciało przezroczyste, dobry przewodnik ciepła ($\mu_\alpha > l$, $\mu_s > l$). Oznacza to, że głębokość wnikania światła oraz głębokość przenikania ciepła są większe od grubości próbki. Wówczas wartość sygnału fotoakustycznego zależy od właściwości próbki i materiału wspornika mocującego próbkę;
- b/ ciało przezroczyste, zły przewodnik ciepła ($\mu_\alpha > l$, $\mu_s < l$). Oznacza to, że głębokość wnikania światła jest większa, a głębokość przenikania ciepła jest mniejsza od grubości próbki. Wówczas sygnał fotoakustyczny zależy jedynie od właściwości próbki;
- c/ ciało nieprzezroczyste, dobry przewodnik ciepła ($\mu_\alpha < l$, $\mu_s > \mu_\alpha$, $\mu_s > l$). Oznacza to, że głębokość wnikania światła jest mniejsza, a głębokość przenikania ciepła jest większa od grubości próbki. Wówczas sygnał fotoakustyczny zależy tylko do właściwości próbki;

d/ ciało nieprzezroczyste, zły przewodnik ciepła ($\mu_\alpha < l$, $\mu_s < \mu_\alpha$). Wówczas głębokość wnikania światła i głębokość przenikania ciepła są mniejsze od grubości próbki. Wówczas sygnał fotoakustyczny zależy tylko od właściwości próbki.

Dla próbek, w których $l \gg \mu_\alpha$ oraz $l \gg \mu_s$ zachodzą możliwości: głębokość wnikania światła jest mniejsza lub większa od głębokości przenikania ciepła, wówczas wartości zmian temperatury ΔT na powierzchni próbki badanego ciała stałego, powstałe podczas działania modulowanego strumienia świetlnego, można określić wyrażeniami:

gdy $\mu_\alpha > \mu_s$

$$\Delta T \sim \frac{\psi \phi_0 \alpha}{2f \rho_s C_s} \quad |8|$$

gdy $\mu_\alpha < \mu_s$

$$\Delta T \sim \frac{\psi \phi_0}{2f \rho_s C_s \mu_s} \quad |9|$$

gdzie:

- ψ - sprawność przemiany energii świetlnej na cieplną,
- ϕ_0 - amplituda modulowanego strumienia światła,
- f - częstotliwość modulacji strumienia światła,
- α - współczynnik absorpcji światła,
- C_s - ciepło właściwe badanego ciała stałego,
- ρ_s - gęstość właściwa badanego ciała stałego,
- μ_s - głębokość przenikania ciepła w próbce badanego ciała stałego.

Głębokość przenikania ciepła μ_s wynosi:

$$\mu_s = \left(\frac{2k_s}{\rho_s C_s \omega} \right)^{1/2} \quad |10|$$

gdzie: k_s - przewodność cieplna ciała stałego.

Wartość zmian ciśnienia akustycznego Δp_a , rejestrowanego przez mikrofon, otrzymujemy z równania gazu otaczającego próbkę w komorze pomiarowej, uwzględniając podane we wzorach /8/9/ wartości zmian temperatury na powierzchni badanego ciała stałego. Otrzymujemy wówczas:

- dla $\mu_\alpha > \mu_s$

$$\Delta p_a \sim \frac{\nu \Phi_0 \alpha}{2f \rho_s c_s} \mu_g \frac{\delta p}{l_g T} \quad /11/$$

- dla $\mu_\alpha < \mu_s$

$$\Delta p_a \sim \frac{\nu \Phi_0}{2f \mu_s \rho_s c_s} \mu_g \frac{\delta p}{l_g T} \quad /12/$$

gdzie:

- l_g - długość drogi strumienia świetlnego w gazie w komorze pomiarowej,
- p, T - ciśnienie i temperatura gazu,
- $\delta = c_p / c_v$ - stosunek ciepła właściwego gazu przy stałym ciśnieniu c do ciepła właściwego przy stałej objętości c_v ,
- μ_g - głębokość przenikania ciepła dla gazu.

Głębokość przenikania ciepła μ_g dla gazu otaczającego próbkę wynosi:

$$\mu_g = \left(\frac{2 k_g}{\rho_g c_g \omega} \right)^{1/2} \quad /13/$$

gdzie: k_g , ρ_g , c_g - przewodność cieplna, gęstość i ciepło właściwe gazu.

Ze wzorów /11/ /12/ można określić zależność wielkości zmian ciśnienia akustycznego Δp_a od częstotliwości modulującej strumień świetlny dla obu rozpatrywanych przypadków:

- gdy $\mu_\alpha > \mu_s$ wówczas $\Delta p_a \sim f^{-3/2}$
- gdy $\mu_\alpha < \mu_s$ wówczas $\Delta p_a \sim f^{-1}$

Powyższe wzory pozwalają określić wartość zmian ciśnienia

akustycznego Δp_a w komorze pomiarowej PAS dla różnego rodzaju badanych próbek.

W metodzie spektroskopii akustoelektrycznej EAS następuje pobór energii z pola elektrycznego przez nośniki ładunku badanej próbki umieszczonej w tym polu. Oddziaływanie pola na nośniki uzależnione jest od charakteru ładunków, parametrów badanego ośrodka oraz parametrów tego pola. W dielektrykach i półprzewodnikach w polu elektrycznym zachodzi przepływ prądu oraz polaryzacja elektryczna.

Przewodnictwo elektryczne powstaje w wyniku ruchu ładunków, którymi mogą być elektrony, dziury lub jony. W przypadku nośników jednego typu przewodnictwo określa wzór:

$$\sigma = n q \mu \quad /14/$$

gdzie: n - liczba nośników ładunku,

q - wartość ładunku,

μ - ruchliwość określona wzorem: $\mu = \frac{v}{E}$

Ruchliwość ładunku określa prędkość jego unoszenia w kierunku pola w odniesieniu do jednostkowego natężenia tego pola. W przypadku, gdy w mechanizmie przewodzenia biorą udział ładunki różnego rodzaju, przewodność będzie określona sumą przewodności składowych:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n n_i q_i \mu_i \quad /15/$$

Polaryzacja polega na ułożeniu ładunków i dipoli w kierunku przyłożonego pola elektrycznego. Zjawisko polaryzacji określone jest przez wektor polaryzacji \vec{P} i związane jest z natężeniem pola elektrycznego wzorem:

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) E = D - \epsilon_0 E \quad /16/$$

gdzie: D - gęstość strumienia elektrycznego,

ϵ - względna przenikalność dielektryczna,

ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni.

Wartość wektora polaryzacji \vec{P} odpowiada gęstości powierzchniowej ładunków związanych na elektronach przez spolaryzowany dielektryk i jest równa momentowi dipoli elektrycznych na jednostkę objętości dielektryka. Istnieje kilka mechanizmów polaryzacji, które mogą współistnieć lub występować oddzielnie, jak polaryzacja elektronowa, jonowa, dipolowa, przestrzenna.

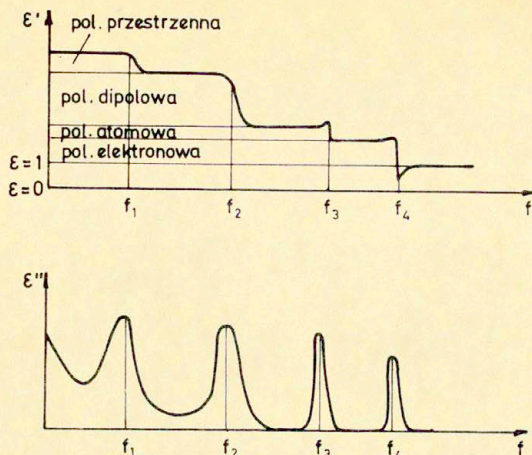
Polaryzacja elektronowa polega na zniekształceniu powłoki elektronowej atomu. Czas powstawania polaryzacji elektronowej zawarty jest w granicach 10^{-14} - 10^{-15} s. Występuje ona w dielektrykach wszelkiego rodzaju i nie zależy od częstotliwości, aż do zakresu ultrafioletu.

Polaryzacja jonowa zwana również atomową polega na elektrycznym przesunięciu względem siebie atomów lub jonów tworzących molekuły lub sieć krystaliczną. W wyniku tego przesunięcia powstaje podobnie jak poprzednio moment dipolowy. Częstotliwość rezonansowa tej polaryzacji leży w zakresie podczerwieni.

Polaryzacja dipolowa wynika z orientacji w polu elektrycznym trwałych momentów dipolowych cząsteczek, które znajdują się, na skutek ruchów termicznych, w stanie nieuporządkowanym.

Polaryzacja przestrzenna związana jest z niejednorodnością ośrodka i polega na przesuwaniu wewnątrz ośrodka nośników ładunków. Ładunki te ulegają zatrzymywaniu przez bariery potencjalne na granicach niejednorodności. Polaryzacja ta zanika przy częstotliwościach akustycznych.

Zjawiskom polaryzacji towarzyszą straty energii związane ze zmianą położenia dipoli. Dla polaryzacji elektronowej i atomowej straty te występują tylko przy przyłożeniu napięć zmiennych o częstotliwościach zbliżonych do częstotliwości rezonansowych tych polaryzacji. Na rys. 4. przedstawiono zależność przenikalności dielektrycznej związanej z różnymi mechanizmami polaryzacji od częstotliwości zmian pola elektrycznego.



Rys.4. Zależność przenikalności i stratności dielektrycznej od częstotliwości pola elektrycznego.

Ruch ładunków, w znajdującym się w stałym polu elektrycznym dielektryku, powoduje wydzielanie się w nim ciepła. W przypadku prądu zmiennego występuje również nagrzanie ośrodka wywołania zjawiskami polaryzacji. W przypadku zmian okresowych pola występują oba mechanizmy strat, przy czym ich wartość uzależniona jest od parametrów przebiegu napięcia jak: czas narastania, czas trwania impulsów oraz częstotliwość. Dodatkowym źródłem ciepła może być również energia, związana z wyładowaniami niezupełnymi występującymi przy dostatecznie wysokich natężeniach pola w materiale niejednorodnym.

Miarą strat dielektrycznych polaryzacji jest część urojona zespolonej przenikalności dielektrycznej $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ lub stratność dielektryczna $\text{tg} \delta = \epsilon''/\epsilon'$. W zakresie linowości ośrodka tzn. gdy parametry dielektryka $\epsilon, \epsilon', \epsilon''$ nie są funkcją natężenia pola, moc wydzielana w jednostce objętości materiału wynosi:

$$P_m = E^2 \sigma \quad /17/$$

gdzie: ϵ jest przewodnością elektryczną przy prądzie stałym lub iloczynem $\omega \epsilon'' \epsilon_0$ przy prądzie zmiennym.

Zakładając przewodność cieplną jako jedyny proces oddawania ciepła, można opisać równowagę termodynamiczną dielektryka następującym równaniem:

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div} (K \text{grad} T) = \epsilon E^2 \quad /18/$$

gdzie: C_v - ciepło właściwe,
 K - przewodność cieplna,
 T - temperatura,
 t - czas.

Zjawisko oddawania energii zewnętrznego pola elektrycznego przez nośniki prądu sieci krystalicznej może być wyjaśnione na podstawie uproszczonego modelu klasycznej liniowej teorii efektu akustoelektrycznego. Podstawowe założenia tej teorii są następujące:

- nagrzanie rozpatrywanego ciała jest proporcjonalne do liczby fononów wzbudzonych w próbce przez dryfujące nośniki prądu w czasie trwania impulsu napięciowego,
- obsadzenie poziomów fononowych spełnia kinetyczne równanie opisujące emisję fononów stymulowaną przez nośniki prądu,
- funkcja rozkładu elektronów jest z założenia cieplną funkcją Maxwella,
- rozkład ten jest scentrowany przy $\vec{v} = \vec{v}_d$, gdzie \vec{v}_d jest prędkością unoszenia ładunków.

Powyższe założenia dotyczą funkcji rozkładu fononów i elektronów. Natomiast oddziaływanie pola elektrycznego z fononami opisuje się zakładając, że strata energii L_s elektrenu na jednostkę czasu związana z przekazaniem energii fononom jest równa:

$$L_s = e \mu E^2 \quad /19/$$

gdzie: e - ładunek elektronu,
 μ - ruchliwość ładunku,
 E - natężenie przyłożonego pola elektrycznego.

Ze wzoru widać, iż wzrost natężenia pola elektrycznego E powoduje wzrost energii przekazywanej fononom, a więc wzrost populacji fononów na wyższych poziomach energetycznych [13]. Zakładając, że pole elektryczne ma postać impulsów prostokątnych trwających długo, to znaczy $t \gg \tilde{\tau}_q$, gdzie t jest czasem trwania impulsu prostokątnego, a $\tilde{\tau}_q$ jest czasem relaksacji dla populacji fononów, wówczas w czasie $\tilde{\tau}_q$ populacja fononów osiąga poziom równowagowy. Jest to równowaga dynamiczna, w czasie której zachodzą procesy absorpcji i emisji fononów w obecności zewnętrznego pola elektrycznego E . Jeżeli przyłożone pole elektryczne jest dostatecznie duże, wówczas oprócz opisanej emisji i absorpcji fononów następuje proces powielania fononów. Zjawisko to pojawia się, kiedy współczynnik wzrostu ilości fononów $\delta_q \tilde{\tau}_q$ staje się większy od odwrotności czasu relaksacji fononu $\tilde{\tau}_q^{-1}$. Teoria drgań sieci zakłada, że energia wzbudzonej sieci jest sumą skwantowanych energii E_q fononów przedstawionych jako niezależne oscylatory harmoniczne:

$$E_q = \hbar \omega_q \quad /20/$$

gdzie: ω_q - dyskretna częstość drgań oscylatora. Energię tę oscylatory uzyskują w wyniku wymiany rzędów z nośnikami ładunku elektrycznego. Fonony rozpatruje się jako cząstki posiadające pęd analogiczny do pędu nośników. Szybkość zmian ilości fononów w stanie q można przedstawić zgodnie z liniową teorią efektu akustoelektrycznego, równaniem:

$$\frac{dN_q(t)}{dt} = - \frac{N_q(t) - \bar{N}_q}{\tilde{\tau}_q} + \delta_q N_q(t) \quad /21/$$

gdzie: $\tilde{\tau}_q$ - czas relaksacji fononu opisanym przez straty Landaua-Rumera $\tilde{\tau}_q^{-1} = \pi \delta_G^2 C_V T_0 \omega_q / 4e v_s^2$
 C_V - jest ciepłem właściwym sieci

- γ_G - stała Grüneisena
- ρ - gęstość
- T_0 - temperatura absolutna
- ω_q - częstotliwość fononu
- v_s - prędkość dźwięku
- δ_q - szybkość przyrostu ilości fononów w wyniku zderzeń z ładunkami
- N_q - populacja równowagowa otrzymana z równowagi energii

założono, że

$$N_q = \alpha_c (\mu E)^2 \quad /22/$$

gdzie: α_c - stała.

Rozpatrując przypadek kryształu Si , gdy fala dźwiękowa propaguje się w nim w kierunku 1.1.1. będącym jednocześnie kierunkiem przyłożonego pola elektrycznego, wówczas zgodnie z $\omega_q = 2\pi \cdot 10^2 \text{ rad sek}^{-1}$ otrzymamy $\delta_q = (n_0 e / \rho v_s) (u/d)$ dla wzbudzonej fali podłużnej, gdzie: n_0 - jest koncentracją nośników, a $U(t)$ jest wartością chwilową przyłożonego napięcia. Tak więc dla rozpatrywanego przypadku równanie /21/ przyjmuje postać:

$$\frac{d N_q(t)}{dt} = \frac{\alpha_c}{\tau_q} \left(\frac{\mu U(t)}{d} \right)^2 - \left(\frac{1}{\tau_q} - \frac{\rho e}{\rho v_s d} U(t) \right) N_q(t) \quad /23/$$

Równanie /23/ można rozwiązać dla przypadku prostokątnych impulsów napięciowych o amplitudzie U_p , czasie trwania \tilde{t} i startujących w chwili $t = 0$. Otrzymujemy wówczas:

$$N_q(\tilde{t}) = \frac{\alpha_c}{\tau_q} \left(\frac{\mu U_p}{d} \right)^2 \frac{\exp\left[\left(\frac{n_0 e U_p}{\rho v_s d} - \frac{1}{\tau_q}\right) \tilde{t}\right] - 1}{\frac{n_0 e U_p}{\rho v_s d} - \frac{1}{\tau_q}} \quad /24/$$

Dla słabych pól elektrycznych wyrażenie:

$$n_0 e U_p / \rho v_s d - 1 / \tau_q \quad /25/$$

jest zawsze ujemne. Wynika stąd, że $N_q(\tau)$ zmienia się jak czynnik $(U_p/d)^2$ co odpowiada nagrzewaniu ciepłem Joula. Dla wystarczająco wysokich wartości czynnika (U_p/d) wyrażenie /25/ może stać się dodatnie, co oznacza przyrost ilości fononów $N_q(\tau)$ w stanie q , a tym samym wzmocnienie fali akustycznej. W tym przypadku $N_q(\tau)$ może rosnąć wykładniczo wraz ze wzrostem czasu trwania impulsu napięciowego. Zmiany ciśnienia p w gazie otaczającym próbkę można określić wzorem:

$$p = A N_q(\tilde{\tau}) \quad /26/$$

gdzie: A - stała zależna od gazu wypełniającego komorę. Z równań /24/ i /26/ wynika, że sygnał akustyczny p rośnie wykładniczo wraz z napięciem szczytowym U_p , jeżeli tylko wartość (U_p/d) jest dostatecznie duża. Przy polach, dla których czynnik /25/ jest ujemny uzyskujemy generację fononów przez wydzielanie ciepła Joule'a, a jeżeli ponadto czas trwania impulsu $\tilde{\tau}$ jest wystarczająco długi osiąga się stan ustalony. Gdy pole elektryczne jest takie, że czynnik /25/ jest dodatni, dominuje proces wzajemnego wzbudzania się fononów. Wówczas sygnał akustyczny p rośnie wykładniczo wraz z czasem trwania impulsu elektrycznego $\tilde{\tau}$. Występowanie wartości progowej dla amplitudy napięcia U_p umożliwia wyznaczenie metodą akustoelektryczną parametrów półprzewodnika jak np. n_0 - ilość nośników w jednostce objętości, χ_S - stała Grüneinsena, μ - ruchliwość.

2. Metodyka badań

Jak omówiono powyżej metoda PAS polega na analizie fali akustycznej generowanej przez próbkę badanego materiału naświetlaną impulsowym światłem monochromatycznym umieszczoną w zamkniętej komorze pomiarowej. Natężenie sygnału akustycznego jest proporcjonalne do ilości światła zaabsorbowanego przez próbkę. Dla pokrycia całego zakresu widma oraz uzyskania korzystnego stosunku sygnału po szumie, stosuje się róż-

nego rodzaju źródła światła o dużej mocy promieniowania. Dla zakresu ultrafioletowego są to lampy łukowe, dla zakresu widzialnego i bliskiej podczerwieni lampy żarowe a dla średniej i dalekiej podczerwieni używa się promienników. Z uwagi na to, iż wyżej wymienione źródła generują strumień świetlny o szerokim widmie, stosowane muszą być one łącznie z odpowiednimi monochromatorami. Stosunek sygnału do szumu w spektroskopii fotoakustycznej wzrasta liniowo z natężeniem światła, korzystne jest więc stosowanie silnych źródeł oraz monochromatorów o wysokiej przepuszczalności. Ponieważ konwencjonalne źródła dostarczają światła o stałym natężeniu istnieje konieczność przerywania strumienia świetlnego-chopperowania. Modulator światła /chopper/ o charakterze elektromechanicznym lub elektronicznym umieszczony jest za lub przed monochromatorem. Dla choppera elektromechanicznego uzyskuje się zmiany częstotliwości modulacji w zakresie od 5 do 500 Hz. Wadami tego układu są hałas i wibracje zwłaszcza w zakresie wysokich częstotliwości, natomiast ważną zaletą jest możliwość stosowania źródeł światła o długim czasie życia zasilanych prądem stałym. Chopperowanie elektroniczne pozwala uzyskać modulację wiązki świetlnej w zakresie od 0,1 Hz do 10 kHz bez hałasów i wibracji. Jednakże wymaga ono stosowania specjalnych lamp odznaczających się krótkim czasem życia. Często stosowanym źródłem światła jest laser, nie wymaga on monochromatora, a jeśli pracuje impulsowo nie wymaga również modulatora. W zakresie światła widzialnego stosowane są lasery barwnikowe dające wysokochromatyczne światło przestrajalne w szerokim zakresie długości fal. Lasery te mogą być również stosowane w zakresie ultrafioletu przy użyciu kryształów podwajających częstotliwość.

Zasadniczą częścią spektrometru fotoakustycznego jest komora pomiarowa, wraz z próbką badanego materiału oraz akustycznym przetwornikiem odbiorczym. Stosowane są zarówno rezonansowe jak i nierezonansowe komory pomiarowe. W komorach rezonansowych badane są próbki przy ustalonej częstotliwości

modulacji strumienia światła równej częstotliwości własnej komory. Pozwala to na zwiększenie stosunku poziomu mierzonego sygnału fotoakustycznego do poziomu sygnałów zakłócających. Tego typu komory nie umożliwiają pomiarów widma absorpcji światła badanego materiału w pełnym zakresie częstotliwości modulacji strumienia świetlnego. Komory nierezonansowe mają bardziej uniwersalne zastosowanie, jednakże kosztem obniżenia wielkości sygnału użytecznego.

Głównymi kryteriami dotyczącymi właściwości komory są:

- izolacja akustyczna od zewnętrznych źródeł zakłócających;
- minimalizacja wewnętrznych odbić światła w komorze;
- usytuowanie mikrofonu pod kątem optymalnego odbioru sygnału fotoakustycznego;
- właściwa konstrukcja uchwyty próbek w zależności od ich rodzaju i sposobu eksperymentu.

Z uwagi na niski poziom wartości sygnału użytecznego duże znaczenie ma izolacja komory od hałasów i wibracji. Jest to szczególnie ważne przy zastosowaniu elektromechanicznego układu chopperowania ze zmianą częstotliwości modulacji. Często umieszcza się komory pomiarowe w wytłumionym akustycznie i izolowanym wibracyjnie pomieszczeniu.

Generowana w wyniku przemiany energii świetlnej na energię akustyczną fala w ośrodku wypełniającym komorę pomiarową rejestrowana jest przez specjalny mikrofon pomiarowy. Stosowane są następujące rodzaje mikrofonów:

- pojemnościowe z membraną metalową;
- pojemnościowe elektretowe;
- piezoelektryczne.

Najczęściej używane są mikrofony pojemnościowe z membraną metalową, które w porównaniu z mikrofonami innych typów posiadają następujące zalety:

- dużą dynamiką pomiarów sygnału akustycznego;
- dużą skuteczność w szerokim zakresie częstotliwości pomiarowych;
- liniowy przebieg skuteczności w szerokim zakresie częstotliwości;

- dużą stabilność czasową i termiczną parametrów pracy;
- odporność na wpływy wibracji;
- małe wymiary geometryczne.

W przypadku pomiarów fotoakustycznych cieczy, mikrofon jest w bezpośrednim kontakcie z badaną cieczą. Ponieważ jedną ze ścian komory pomiarowej stanowi membrana mikrofonu pojemnościowego, po wzbudzeniu impulsem świetlnym następuje rozszerzenie się cieczy znajdującej się w komorze i odkształcenie membrany mikrofonu. Przyrost ciepła dQ spowodowany absorpcją energii świetlnej, powoduje zmiany ciśnienia i objętości zgodnie z równaniem termodynamiki:

$$dQ = c_p dV/\alpha_t + c_v \beta_s dp/\alpha_t \quad |27|$$

gdzie: c_p - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu,
 c_v - ciepło właściwe przy stałej objętości,
 α_t - współczynnik rozszerzalności termicznej,
 β_s - ściśliwość,
 p - ciśnienie,
 V - objętość.

Dla małych zmian ciśnienia i objętości można założyć liniową relację:

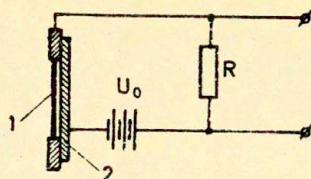
$$dp = K dV/V \quad |28|$$

i otrzymujemy wówczas:

$$dQ = (c_p + c_v K/\beta_s) dV/\alpha_t \quad |29|$$

Mikrofon pojemnościowy przetwarza powstałe wskutek przyrostu ciepła dQ zmiany objętości dV na zmiany napięcia elektrycznego dU . Realizowane jest to w układzie, którego ogólną zasadę działania podano na rys.5.

Mikrofon pojemnościowy ma postać kondensatora płaskiego, którego ruchomą okładkę stanowi membrana będąca ścianką komory pomiarowej, natomiast nieruchomą okładką jest elektroda stała. Jeżeli pominiemy efekty brzegowe, to pojemność takiego mikrofonu wynosi:



Rys.5. Ogólna zasada działania mikrofonu pojemnościowego:
1 - membrana, 2 - elektroda stała.

$$C = \epsilon A/x \quad /30/$$

gdzie: ϵ - stała dielektryczna,
 A - pole elektrody,
 x - odległość między elektrodami.

Okładki mikrofonu połączone są poprzez opornik R o dużej rezystancji z zaciskami baterii polaryzującej /rys.5/. W stanie spoczynku na okładkach kondensatora gromadzi się ładunek określony wartością napięcia polaryzacji U_0 i pojemności statycznej mikrofonu C_0 .

Zmiana objętości cieczy dV powoduje zmianę odległości między elektrodami $dx = dV/A'$ gdzie: A' dla małych dx jest stałą wielkością pola membrany. Otrzymamy wówczas:

$$C = C_0 [1 + (dV/A'x)] = C_0 + \delta C \quad /31/$$

W rezultacie przepływu prądu ładowania i rozładowania, wywołanego zmianami pojemności δC , na oporniku R /rys.5/ powstanie zmienne napięcie elektryczne:

$$U_{\text{sygn}} = U_0 (\delta C / C) e^{-t/RC} \quad /32/$$

Uwzględniając równania [29, /30/, /31/ otrzymamy:

$$U_{\text{sygn}} = (U/A'x) [\alpha_t V dQ / (C_p + C_v K \beta)] e^{-t/RC} \quad /33/$$

Zmienne napięcie elektryczne U_{sygn} jest więc wprost proporcjonalne do zmian ciepła dQ wywołanych absorpcją energii

świetlnej przez badany roztwór. W przypadku badania próbek ciała stałego medium przenoszącym falę akustyczną jest gaz otaczający próbkę w komorze. Wówczas wartość zmiennego sygnału elektrycznego jest proporcjonalna do zmian ciśnienia akustycznego Δp_g gazu.

Metodyka badań w spektroskopii akustoelektrycznej EAS jest analogiczna do opisanej powyżej dla metody PAS. Różni się jedynie sposobem pobudzania fali akustycznej w ośrodku otaczającym próbkę badanego dielektryka lub półprzewodnika. Energia pobierana jest z pola elektrycznego wytworzonego przez generator impulsów prostokątnych.

3. Aparatura pomiarowa

3.1. Spektroskopia fotoakustyczna

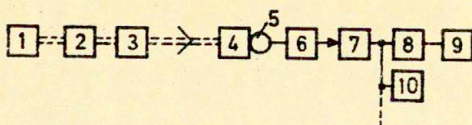
W metodzie spektroskopii fotoakustycznej PAS stosuje się dwa zasadnicze typy aparatury pomiarowej [11] :

- spektrometry z pojedynczą wiązką świetlną /jednowiązkowe/,
- spektrometry z podwójną wiązką świetlną /dwuwiązkowe/.

Ponieważ lampy ksenonowe nie posiadają liniowej charakterystyki widmowej w całym obszarze promieniowania, uzyskiwane widma sygnału fotoakustycznego zależą nie tylko od właściwości próbki badanego ciała stałego, lecz również od charakterystyki widmowej źródła światła.

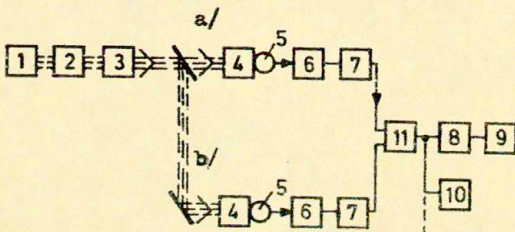
W przypadku spektrometru z pojedynczą wiązką świetlną, którego schemat blokowy podano na rys. 6, korekty widma dokonuje się na drodze porównania widma mierzonego z widmem źródła światła, zarejestrowanym w pamięci cyfrowej układu analizującego.

Spektrometr fotoakustyczny z podwójną wiązką świetlną /rys. 7/, posiada dodatkową komorę pomiarową zawierającą sproszkowany węgiel, która umożliwia uzyskanie widma zastosowanego źródła światła. Elektroniczny układ porównujący widma mierzonego materiału oraz źródła światła, pozwala na bezpośrednie otrzymanie skorygowanego widma absorpcji światła badanego ciała stałego.



1-źródło światła, 2-monochromator, 3-przerywacz /chopper/, 4-fotoakustyczna komora pomiarowa, 5-mikrofon, 6-przedwzmacniacz, 7-wzmacniacz, 8-przetwornik a/c, 9-układy wejściowe emc, 10-rejestrator.

Rys.6. Schemat blokowy spektrometru fotoakustycznego z pojedynczą wiązką świetlną.



Oznaczenia: 1 + 10 wg. rys.6

11-elektroniczny układ porównujący,
a/ blok pomiaru widma badanego materiału
b/ blok pomiaru widma źródła światła.

Rys.7. Schemat blokowy spektrometru z podwójną wiązką świetlną.

Opracowany w IPPT prototyp spektrometru fotoakustycznego jest spektrometrem jednowiązkowym z zastosowaniem lampy ksenonowej jako źródła światła wzbudzającego.

Spektrometr ten składa się z trzech zasadniczych części:

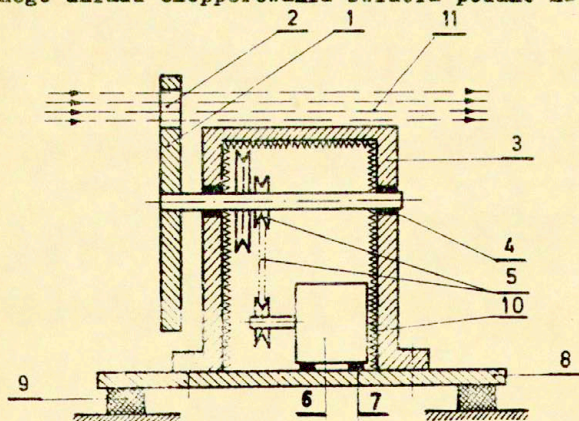
- świetlnego układu wzbudzającego,
- komory pomiarowej,
- elektronicznego układu pomiarowo-analizującego.

Układ wzbudzania zawiera źródło światła, monochromator, układ impulsowania oraz optyczny układ ogniskowania. Komora pomiarowa, w której znajduje się próbka badanego materiału jako integralną część posiada akustyczny przetwornik odbior-

czy, stanowiący człon wejściowy układu elektronicznego. Elektroniczny układ pomiarowo-analizujący zawiera wzmacniacz mikrofonowy, wzmacniacz pomiarowy, oraz blok filtrów analizujących.

Wzmacniacz pomiarowy umożliwia dołączanie do jego wyjścia takich przyrządów elektronicznych jak rejestrator, oscyloskop, analizator widma, przetwornik analogowo-cyfrowy itp. System daje również możliwość zastosowania elektronicznej maszyny cyfrowej.

W omawianym przypadku konstrukcji spektrometru fotoakustycznego zastosowano chopper elektromechaniczny współpracujący z lampą ksenonową o mocy 400W i monochromatorem produkcji krajowej /Kabid/. Chopperowanie elektromechaniczne w rozwiązaniu własnym wykonano w postaci wymiennych wirujących tarcz metalowych z jednym lub kilkoma otworami. Dla badań właściwości większości materiałów wystarczająca jest częstotliwość modulacji w zakresie od 5 Hz do ok. 250 Hz. Zastosowano ciągłe przestrajanie częstotliwości poprzez zmianę prędkości silnika napędzającego tarczę wraz z jednoczesną możliwością zmiany skokowej poprzez wymianę tarczy wirującej. Tarcze te posiadają 1, 2 lub 4 otwory. Koncepcję rozwiązania technicznego układu chopperowania światła podano na rys. 8.

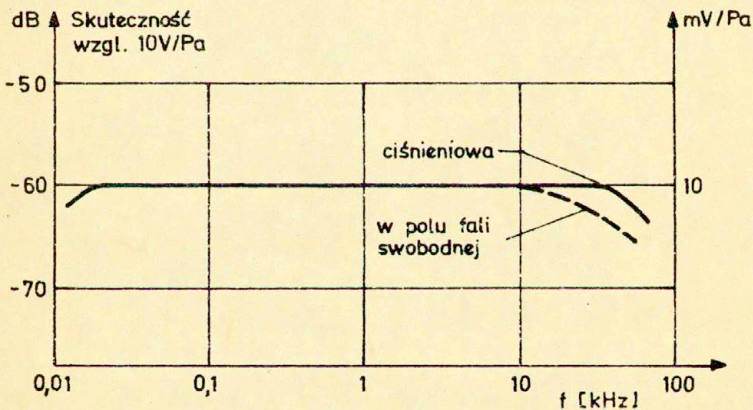


Rys. 8. Ogólna koncepcja rozwiązania układu choppera.

W opracowanej aparaturze istnieje możliwość stosowania wymiennych komór pomiarowych w zależności od rodzaju badanej substancji. Komory pomiarowe wykonane są z aluminium i posiadają okienka ze szkła kwarcowego. Zastosowano mikrofon pojemnościowy o średnicy 1/2", który posiada następujące parametry:

- zakres częstotliwości pomiarowych: 10 Hz + 30 kHz;
- zakres dynamiki pomiaru ciśnienia akustycznego 150 dB względem $p_0 = 20 \mu\text{Pa}$;
- skuteczność bezwzględna $\sim 10 \text{ mV/Pa}$;
- napięcie polaryzacji 150 + 200V.

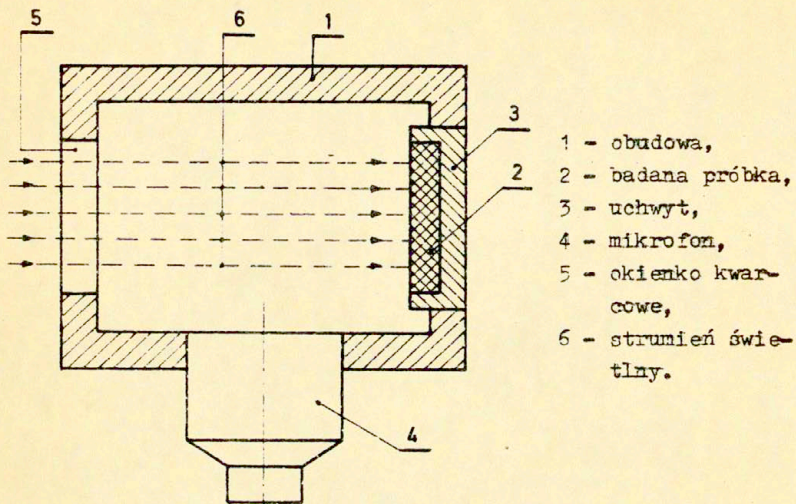
Charakterystyka częstotliwościowa skuteczności mikrofonu tego typu podana jest na rys.9.



Rys.9. Charakterystyka częstotliwościowa skuteczności mikrofonu pojemnościowego 1/2".

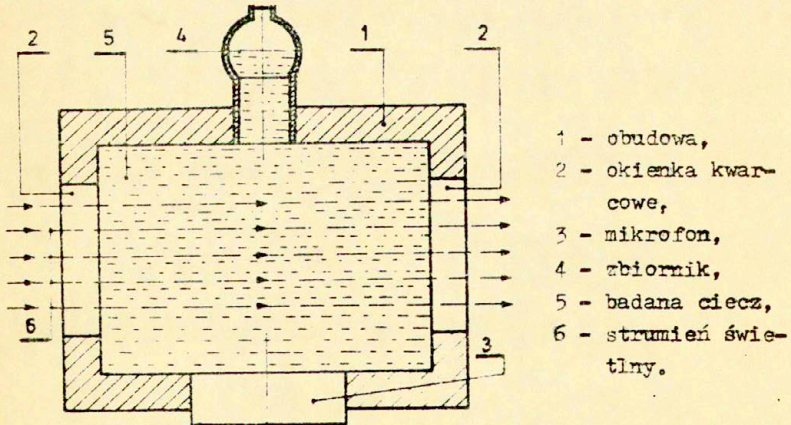
Różnego typu komory pomiarowe PAS przedstawiono na rys. 10, 11, 12.

Schemat konstrukcji komory pomiarowej do badania właściwości fizykochemicznych ciał stałych podano na rys.10.



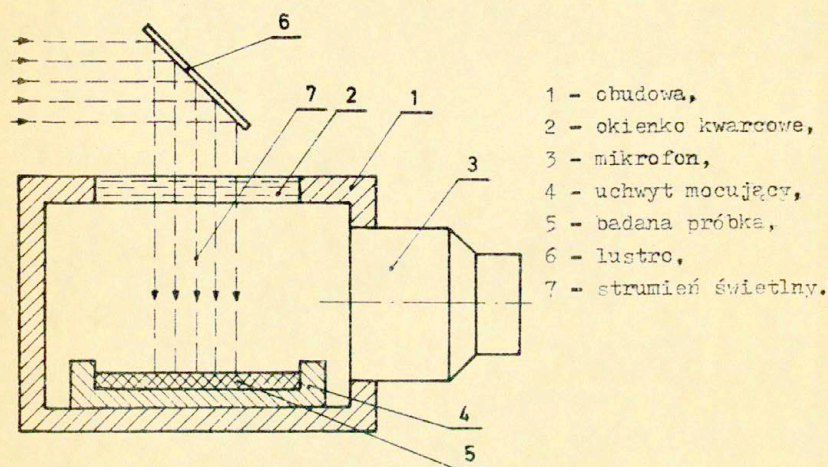
Rys.10. Schemat konstrukcji fotoakustycznej komory pomiarowej do badania własności ciał stałych.

W wersji komory do pomiarów cieczy stosuje się dwa okienka na przeciwnych ścianach celem uniknięcia odbijania strumienia świetlnego. Komorę taką przedstawiono na rys.11.



Rys.11. Schemat konstrukcji fotoakustycznej komory pomiarowej do badania własności cieczy.

Do próbek proszkowych opracowano komorę z lustrem kierującym strumień świetlny na badany materiał /rys.12/.



Rys.12. Schemat konstrukcji fotoakustycznej komory pomiarowej do badania własności proszków.

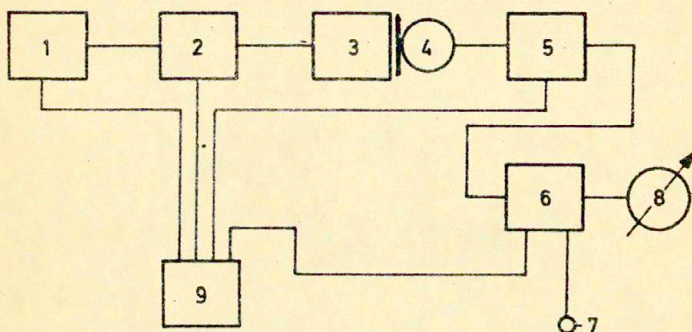
3.2. Spektroskopia akustoelektryczna

W metodzie spektroskopii akustoelektrycznej EAS do realizacji pomiaru właściwości półprzewodników opracowano aparaturę, której schemat blokowy przedstawiono na rys.13.

Układ pomiarowy składa się z czterech zasadniczych bloków:

- generacji sygnału elektrycznego,
- akustycznej komory pomiarowej,
- bloku odbiorczego,
- układów zasilania.

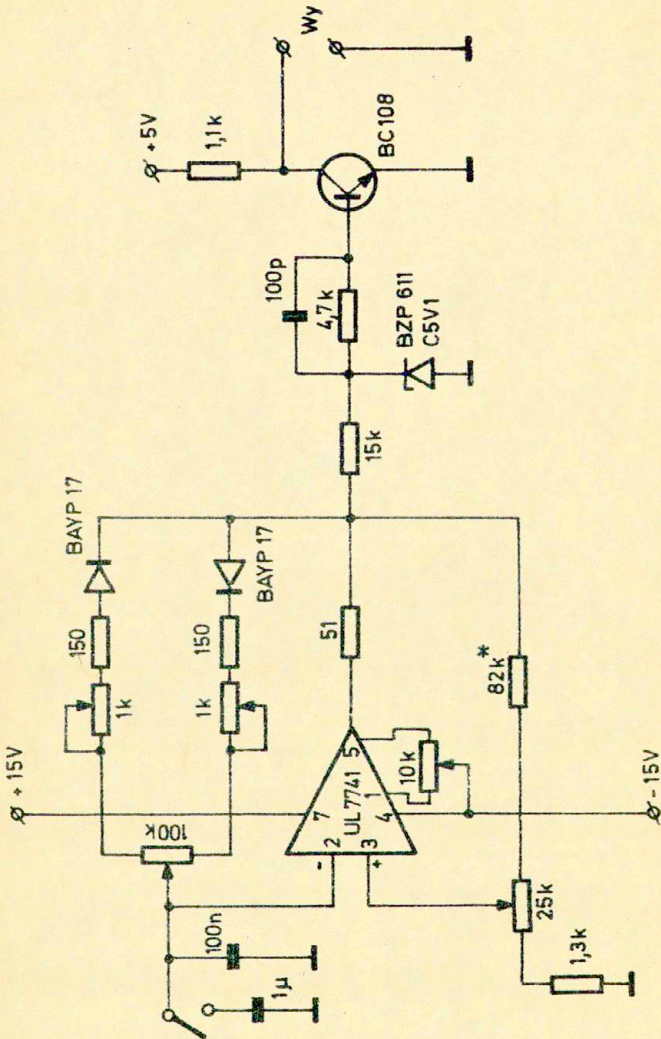
Blok generacji sygnału zawiera generator impulsów prostokątnych o regulowanym okresie powtarzania i regulowanej szerokości impulsów oraz sterujący wzmacniacz mocy, na wyjściu którego otrzymuje się sygnał elektryczny o regulowanej amplitudzie, zasilający próbkę badanego materiału. Schemat ideowy



1 - generator impulsów, 2 - sterujący wzmacniacz mocy, 3 - komora pomiarowa, 4 - mikrofon pojemnościowy, 5 - przedwzmacniacz, 6 - wzmacniacz pomiarowy, 7 - gniazdo napięcia wyjściowego, 8 - przyrząd wychyłowy lub cyfrowy, 9 - zasilacz.

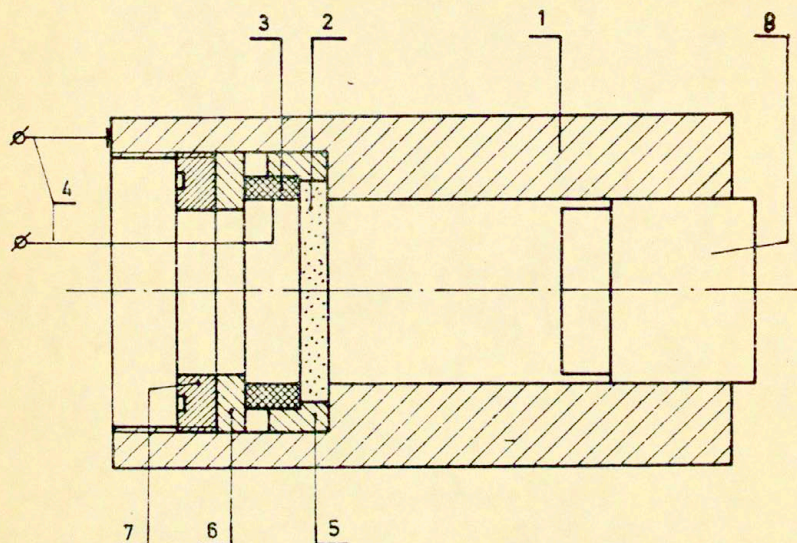
Rys.13. Schemat blokowy aparatury pomiarowej do badania zjawiska akustoelektrycznego.

generatora impulsów prostokątnych przedstawiono na rys.14. Generator w układzie RC zawiera obwód scalony UL 7741 oraz tranzystor BC 108 i umożliwia wytworzenie impulsów prostokątnych w dwu przełączanych skokowo zakresach częstotliwości od 100 Hz do 10 kHz. Istnieje również możliwość płynnej regulacji częstotliwości oraz zgrubnej i dokładnej regulacji szerokości impulsu prostokątnego w granicach stosunku czasu trwania impulsu t_1 do czasu przerwy t_p od 100 do 0,01.



Rys.14. Schemat ideowy generatora impulsów prostokątnych aparatury akustoelektrycznej do badania półprzewodników.

Schemat budowy komory pomiarowej, w której umieszczona jest próbka badanego półprzewodnika podano na rys.15.[12]



Rys.15. Konstrukcja komory pomiarowej aparatury akusto-elektrycznej. 1. obudowa, 2. badana próbka, 3. pierścień kontaktowy, 4. przewody elektryczne, 5. pierścień izolacyjny, 6. tuleja dociskowa, 7. pierścień mocujący, 8. mikrofon pojemnościowy.

Integralną część komory stanowi mikrofon pojemnościowy wraz z przedwzmacniaczem. W celu zapewnienia właściwych parametrów pracy układu pomiarowego dla współpracy z podanym uprzednio mikrofonem pojemnościowym 1/2" zastosowano przedwzmacniacz napięciowy posiadający impedancję wejściową większą od impedancji wyjściowej przetwornika w całym paśmie przenoszonych częstotliwości, a impedancję wyjściową dostatecznie małą, aby możliwe było przekazywanie sygnału bez tłumienia do układu wzmacniacza pomiarowego. Przedwzmacniacz ten posiada impedancję wewnętrzną większą od 1 GΩ, co uzyskano w układach pracujących z tranzystorami polowymi na wejściu. Posiada on niski poziom szumów własnych oraz korzystne

parametry dla sygnałów impulsowych, a w szczególności małą wartość czasu narastania sygnału.

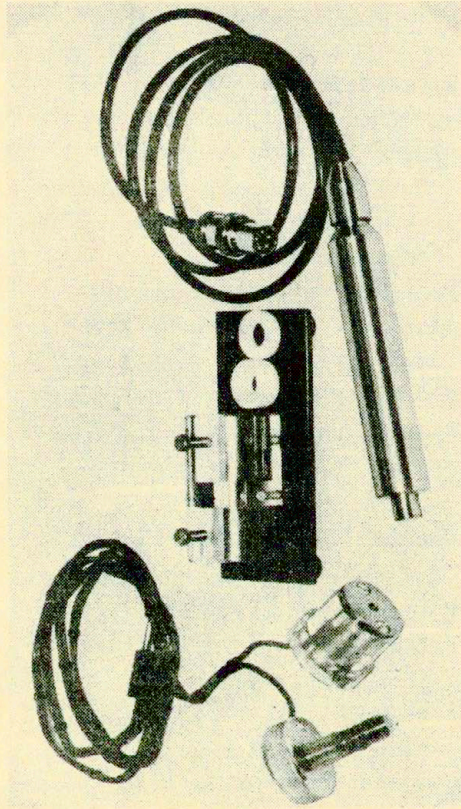
Na rys.16 przedstawiono widok ogólny komory pomiarowej EAS wraz z mikrofonem i przedwzmacniaczem wykonanej w ZD Techpan - IPPT. [14]

Blok odbiorczy składa się ze wzmacniacza pomiarowego oraz układu odczytu. Wzmacniacz pomiarowy pozwala na regulację wzmocnienia sygnału otrzymywanego z przedwzmacniacza mikrofonowego oraz umożliwia dołączenie układu odczytu wartości poziomu ciśnienia akustycznego w komorze pomiarowej. Wzmacniacz posiada również gniazdo napięcia wyjściowego, pozwalające na współpracę zewnętrznych dodatkowych układów analizujących oraz rejestrujących. Układ odczytu sygnału zawiera detektor oraz przyrząd wychyłowy.

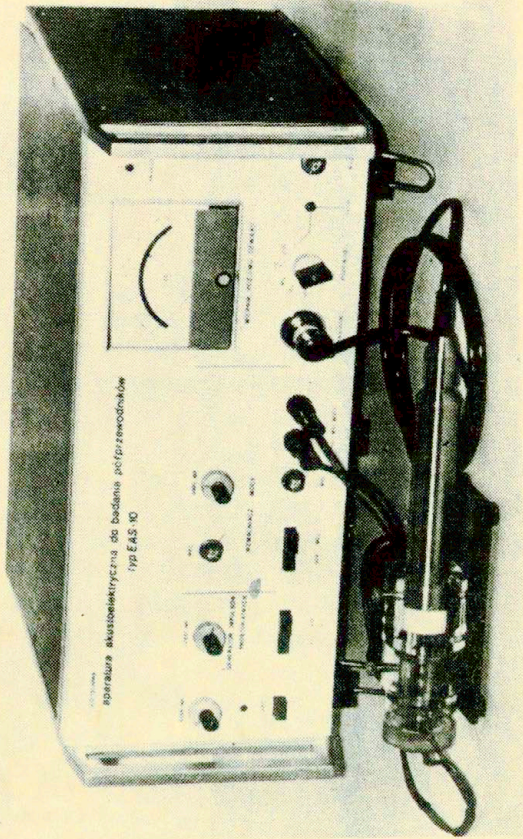
Widok ogólny aparatury akustoelektrycznej do badania półprzewodników typ EAS-10 wykonanej według omówionych powyżej założeń w ZD Techpan IPPT podano na rys.17.

4. Przykłady zastosowania metod PAS i EAS

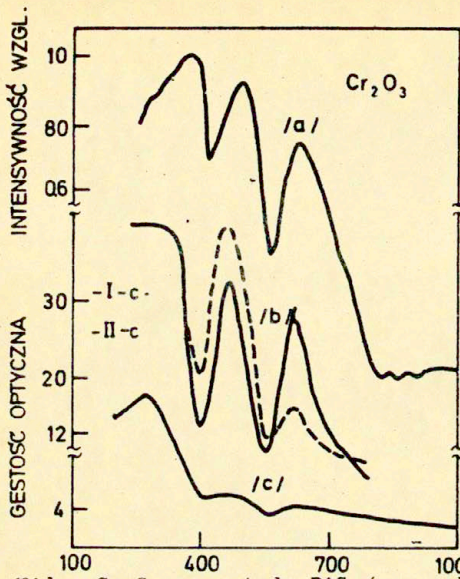
Jak wspomniano we wstępie metoda PAS znajduje szerokie zastosowanie w badaniach fizykochemicznych substancji nieorganicznych i organicznych a także struktur biologicznych. Metoda ta jest szczególnie przydatna w badaniach materiałów w postaci proszków, ponieważ niemożliwe jest stosowanie dla nich typowych metod spektroskopii optycznej. Poniżej podano kilka przykładów zastosowania metody PAS, do badania sproszkowanej substancji nieorganicznej / rys.18 + 21/. Metoda ta znajduje również zastosowanie do badania własności ciekłych kryształów, których pomiary klasycznymi metodami spektroskopii optycznej są trudne, z uwagi na silne rozproszenie światła /rys.22/.



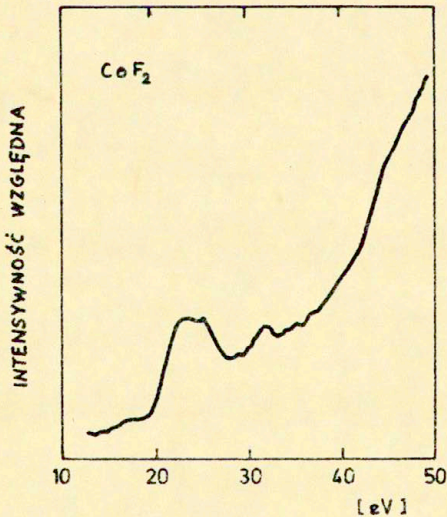
Rys.16. Widok ogólny komory pomiarowej aparatury typ EAS-10.



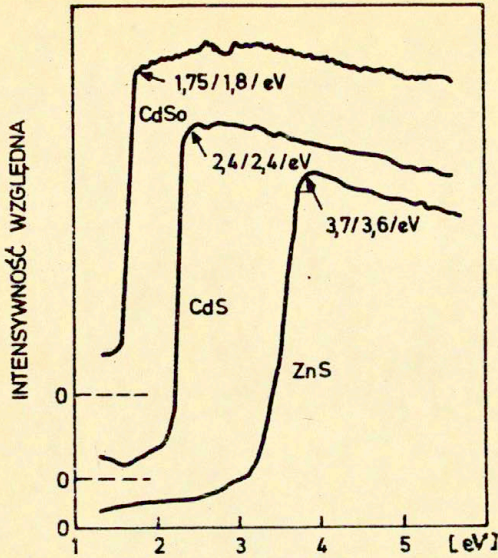
Rys.17. Widok ogólny aparatury typ EAS-10.



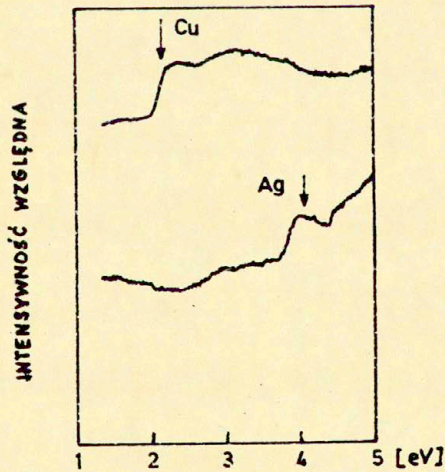
Rys.18. Widma Cr₂O₃; a-metoda PAS /proszek/; b-optyczna metoda transmisyjna /kryształ/; c-optyczna metoda odbiciowa /proszek/ [6].



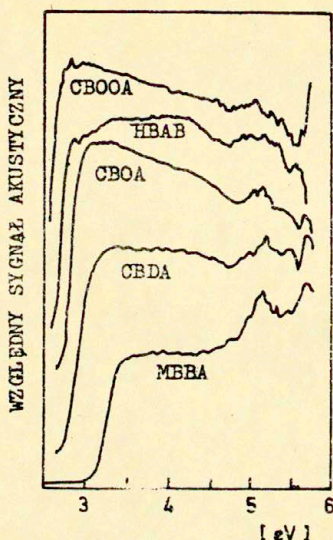
Rys.19. Widmo PAS fluorku kobaltu w postaci proszkowej [6].



Rys.20. Widma PAS półprzewodników badanych w postaci proszkowej [15].

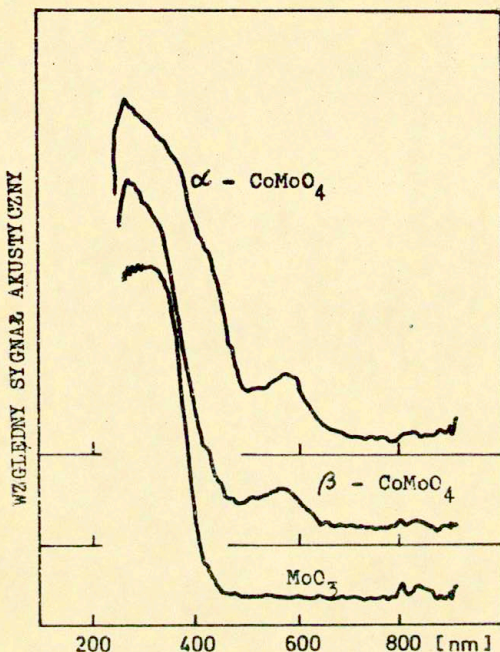


Rys.21. Widma PAS metali Cu i Ag w postaci proszkowej [15].



Rys. 22. Widma PAS pięciu rodzajów ciekłych kryształów [6]

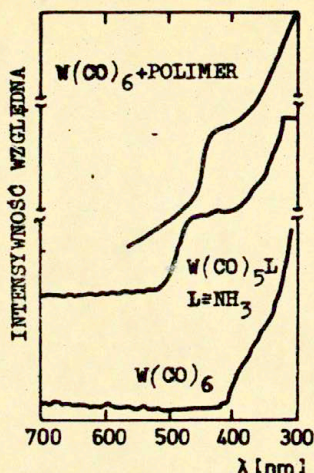
Szczególnie przydatna okazała się metoda PAS w dalszym poznawaniu procesów katalitycznych i chemicznych. Przykładem tego mogą być badania działania katalitycznego CoMoO_4 stosowanego w reakcjach hydroodsiarczania. Związek ten występuje w odmianach α i β . Z tych odmian aktywną jest tylko odmiana α . Dotychczas przypuszczano, że różnice w aktywności polegały na różnicach w konfiguracjach orbitali elektronów 3d jonu Co^{2+} . Badania metodą PAS wykazały, że jon zarówno w odmianie α jak i β występuje w takiej samej oktaedrycznej konfiguracji i nie ma różnic w konfiguracji elektronu 3d jonu Co^{2+} . Natomiast w widmie PAS pasmo przeniesienia ładunku (CT) formy α jest przesunięte w stronę mniejszych energii w porównaniu z formą β . Stąd stwierdzono, iż większa aktywność katalityczna formy α związana jest z mniejszą energią potrzebną do wzbudzenia elektronu "ruchomego" stanu CT /rys.23/.



Rys. 23. Widmo fotoakustyczne formy α i β molibdenianu kobaltu [6].

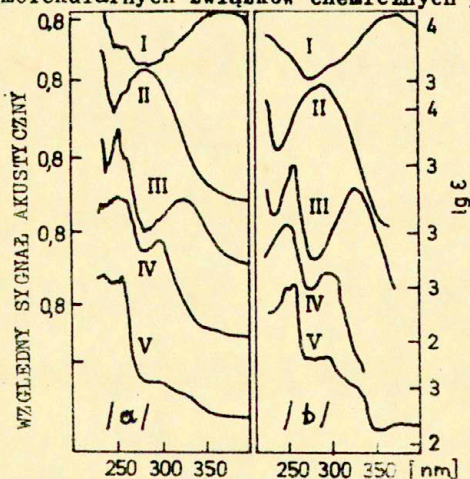
Metodę PAS zastosowano również do badania struktur i własności różnych katalizatorów oraz kompleksów metali przejściowych z ligandami polimerycznymi. W przypadku reakcji fotochemicznej karbonyku wolframu $\text{W}(\text{CO})_6$ z poliwinylpirydyną, powstaje produkt będący katalizatorem uwodornienia olefin. Widmo PAS wykazało, że aktywnym katalitycznie jest ugrupowanie $\text{W}(\text{CO})_5$ "zakotwiczone" na polimerze czyli winylopirydynie /rys.24/.

Widma PAS mogą być użyte do badania produktów reakcji fotochemicznych w ciałach stałych do których nie nadają się konwencjonalne i rentgenowskie metody spektroskopowe. PAS stosuje się do identyfikacji związków chemicznych rozdzielanych



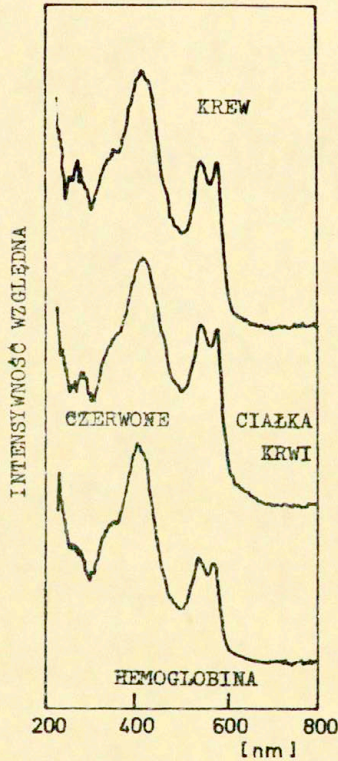
Rys.24. Widmo fotoakustyczne kompleksu $W(CO)_6$ [16]

metodą chromatografii cienkowarstwowej. Na podstawie porównania widma PAS z widmami absorpcji tych związków stwierdzono, że technika PAS jest dostatecznie czuła do wykrywania warstw monomolekularnych związków chemicznych /rys.25/.

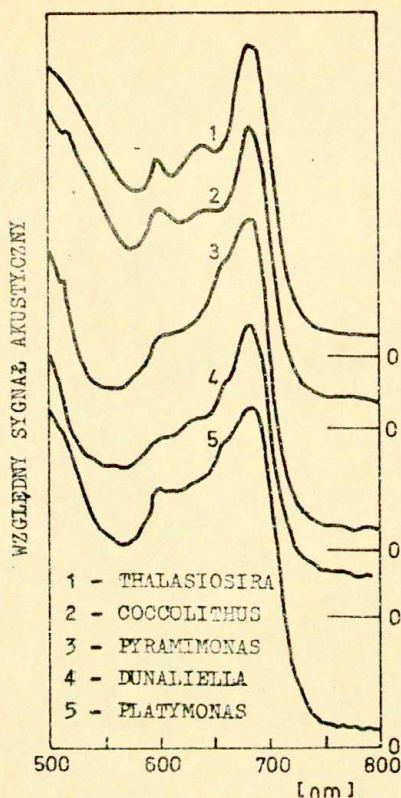


Rys.25. Badania i metodą chromatografii cienkowarstwowej /a/ PAS, /b/ widma absorpcyjne w zakresie ultrafioletu [6]

Przykładami badań struktur biologicznych omawianą metodą PAS mogą być widma krwi i jej składników /rys.26/ oraz fitoplanktonu morskiego /rys.27/.



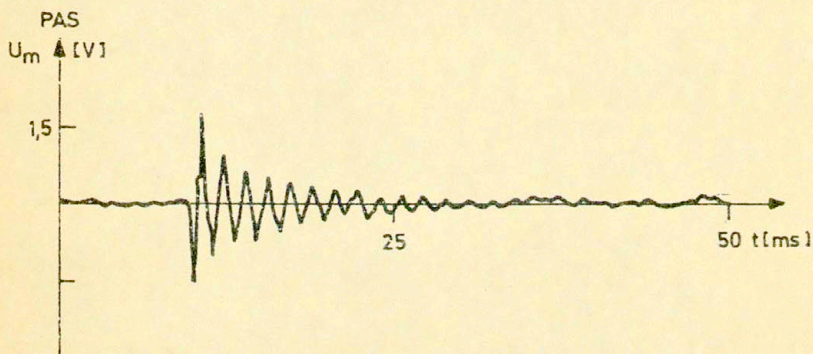
Rys.26. Widma PAS krwi i jej składników [6]



Rys. 27. Widmo PAS fitoplanktonu morskiego [17]

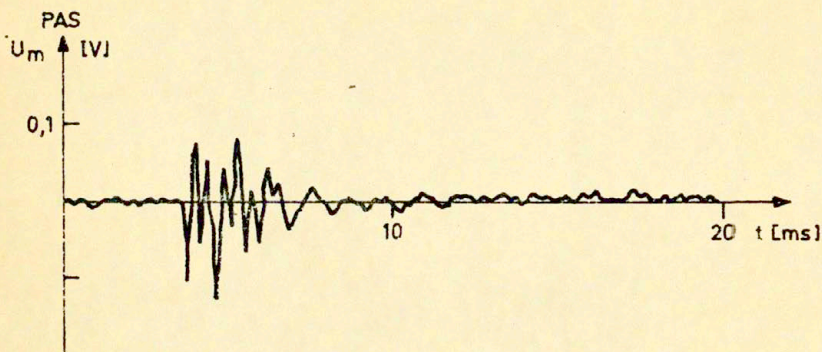
Przeprowadzone w kraju próby zastosowania metody PAS w badaniach własności fizykochemicznych materiałów miały charakter wstępny związany z badaniem zjawiska fotoakustycznego w wybranych cieczach. Pomiar przeprowadzono w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Efekt PAS wywołano przez naświetlanie cieczy impulsowym światłem otrzymanym z lasera azotowego, uzyskując sygnał fotoakustyczny dla jednej długości fali świetlnej. Pomiar przeprowadzono badając roztwór wodny dwuchromianu potasu oraz chromazurol S rozpuszczony w alkoholu etylowym.

Chromazuroł S jest barwnikiem o bardzo dużym molowym współczynniku absorpcji i słabych własnościach fluorescencyjnych, natomiast $K_2Cr_2O_7$ jest związkem nie fluoryzującym stosowanym jako standard do kalibracji układów. Zastosowany chromazuroł S jest substancją posiadającą silny efekt fotoakustyczny. Dla wymienionych cieczy rejestrowano przebiegi czasowe sygnału fotoakustycznego. Na rys. 28 oraz na rys. 29 przedstawiono przykładowe przebiegi sygnału fotoakustycznego omawianych roztworów.



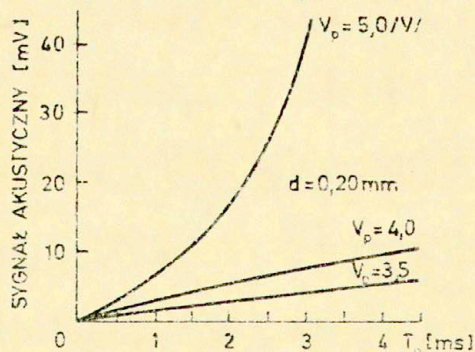
Rys. 28. Przebieg czasowy sygnału fotoakustycznego dla chromazurołu S, /przy podstawie czasu oscyloskopu 50ms/.

Na rys. 28 widoczny jest szybki wzrost amplitudy sygnału w postaci impulsu sinusoidalnego o dużym dekrementie tłumienia. Amplituda impulsu zależna jest od właściwości absorpcyjnych badanej cieczy, natomiast na sinusoidalny charakter sygnału i jego dekrement tłumienia mają wpływ również parametry komory pomiarowej.



Rys.29. Przebieg czasowy sygnału fotoakustycznego $K_2Cr_2O_7$ /przy podstawie czasu oscyloskopu 20ms/. Wzmocnienie układu 25dB większe niż dla chromazurolu S-rys.28.

Metoda spektroskopii akustoelektrycznej EAS jest w porównaniu z metodą PAS mniej rozwinięta i dotychczas zastosowana głównie do badania własności półprzewodników. Jednym z przebadanych tą metodą półprzewodników jest krystaliczny krzem /rys.30/.



Rys.30. Zależność sygnału akustoelektrycznego dla różnych wartości amplitudy elektrycznego impulsu pobudzającego w funkcji czasu trwania tego impulsu dla krystalicznego krzemu [13]

Określenie wartości progowej amplitudy elektrycznego impulsu prostokątnego V_p przy której następuje gwałtowny wzrost sygnału akustoelektrycznego pozwala na ustalenie koncentracji nośników n_0 z wartości równania progowego / 24/.

Zakończenie

Jak wynika z przedstawionej pracy metoda spektroskopii fotoakustycznej PAS jest stosowana do badania właściwości zarówno materiałów technicznych jak i struktur biologicznych. Natomiast metoda spektroskopii akustoelektrycznej EAS znajduje zastosowanie do badania parametrów elektrycznych głównie półprzewodników. PAS pozwala na śledzenie kinetyki reakcji chemicznych i fotochemicznych oraz dokonywanie analizy fizykochemicznych właściwości materiału. Umożliwia ona obserwacje struktur elektronowych metaloorganicznych oraz śledzenie przejść metal-ligand. Pozwala również na wykrywanie śladowych ilości substancji np. grup kwasowych, enzymów, wtrąceń metalicznych itp. Ponadto istotne jest umożliwienie metodą PAS badań spektroskopowych ciemnych proszków substancji półprzewodzących, uzyskiwanych w wyniku reakcji strącania. W zastosowaniu do cieczy niezależnie od badania roztworów luminescencyjnych, PAS umożliwia badania ciekłych kryształów. Szczególną przydatność wykazała omawiana metoda w badaniach biologicznych i medycznych zarówno na żywych jak i martwych tkankach i organizmach.

Reasumując metody PAS i EAS stanowią cenne uzupełnienie metod spektroskopowych i elektrycznych będąc w wielu przypadkach jedyną alternatywą badań właściwości fizykochemicznych materiałów.

B i b l i o g r a f i a

1. BELL, A.G.: Am.J.Sci., 1880, 20, 305.
2. TYNDALL, J.: Proc.R.Soc. London, 1881, 31, 307.
3. ROENTGEN, W.C.: Philos. Mag., 1881, 11, 308.
4. ROSENOWAIG, A., GERSHO, A.: J.Appl. Phys., 1976, 47, 64.
5. BENNETT, H.S., FORMAN, R.A.: J. Appl. Phys., 1977, 48, 1432.
6. ROSENOWAIG, A.: Advanced in Electronics and Electron Physics, 1978, 46, 207.
7. FERNELIUS, N.C.: J. Appl. Phys., 1980, 51, 1756.
8. JACKSON, W., AMER, N.W.: J. Appl. Phys., 1980, 51, 3348.
9. BADOZ, J., FOURNIER, D., BOCCARA, A.C.: J. Opt., 1980, 11, 399.
10. MOTYLEWSKI, J., RANACHOWSKI, J., RZESZOTARSKA, J. [W:] Wybrane metody badań cieczy i polimerów. IPPT-PAN, Warszawa-Jabłonna, 1979, 183.
11. MOTYLEWSKI, J., RANACHOWSKI, J., RZESZOTARSKA, J. [W:] Elektryczne i akustyczne metody badań dielektryków. IPPT PAN, Warszawa-Jabłonna, 1980, 205.
12. MOTYLEWSKI, J., RANACHOWSKI, J., RZESZOTARSKA, J. [W:] Akustyka molekularna i kwantowa. IPPT-PAN, Warszawa, 1981, 2, 119.
13. GHISONI, C.C., SIQUEIRA, M.A., VARGUS, A., MIRANDA, L.C.: J. Appl. Phys., 1978, 32, 554.
14. Aparatura akustoelektryczna do badania półprzewodników typ BAS-10. Instrukcja obsługi. ZD TECHPAN-IPPT, Warszawa, 1981.

15. ROSENCWAIG, A.: Anal.Chem., 1975, 47, 592.
16. SOMOANO, R.B.: Angew. Chem. Int. Ed., 1978, 17, 234.
17. ORTNER, P.B., ROSENCWAIG, A.: Hydrobiologia, 1977, 56, 3.