

光声室低频特性的研究

王桂芬 马根源 陈国平 徐正德 张光寅

(南开大学物理系 天津, 300071)

提要: 本文采用气体光声室检测方法, 研究了在较低的斩波频率(低于 500 Hz)下, 半导体材料硅、锗、砷化镓和碲化镉的光声频率特性, 得出了改进的高灵敏度光声室光声信号的理论表达式, 给出了 $R-G$ 理论的修正项, 其理论计算和实验结果符合得较好。

关键词: 光声光谱, 激光, 半导体

Investigation of lower frequency properties of photo-acoustic cell

Wang Guifen, Ma Genyuan, Chen Guoping, Xu Zhengde, Zhang Guangyin

(Department of Physics, Nankai University, Tianjin)

Abstract: We investigated the photo-acoustic frequency properties of Si, Ge, GaAs and CdTe at lower frequency by the photo-acoustic cell detected method, expression of the photo-acoustic signal for the improved high sensitivity photo-acoustic cell was obtained and a modified term of the $R-G$ theory was given. The experimental results are in good agreement with the theoretical calculations.

Key words: photo-acoustic spectrum, laser, semiconductor

一、引言

70年代发展起来的凝聚态物质的光声光谱技术, 由于它们测量的是样品吸收光能而转变为热的效应, 对散射光不敏感, 可测量粉末、非晶态, 冻胶、油污以及各种生物和医学材料, 因而光声光谱被广泛应用到物理、化学、生物和医学等各个领域。

1973年 Parker^[1] 首先推导出了作为透明窗的弱吸收物质的光声信号的理论值。几年以后, Rosenwaig 和 Gersho^[2] 系统论述了凝聚态物质中光声效应的一种更普遍的理论, 即 $R-G$ 理论。它表明用气体-传声器测量光声信号时, 信号依赖于样品-气体界面上声压扰动的产生, 以及扰动通过气体到传声器的传输, 而表面压力扰动的产生又依赖于样品-气体界面上温度的周期性变化, $R-G$ 理论推出了这个温度的严格表示式, 并用近似法处理了扰动在气体中的传输, 这对大多数实际情况是有效的。

以前我们研究了经过我们改进的高灵敏度光声室的频率特性^[3], 发现在光声信号与调制频率关系的实验曲线中, 在调制频率为 1400 Hz 处有一共振峰, 而且还发现在调制频率低于 100 Hz 时, 实验曲线的上升趋势明显变小, 偏离理论值。当时我们曾提出, 对这个问题需要进一步

进行深入研究。

本文我们仍然使用改进的高灵敏度的光声室，选择了硅、锗、砷化镓和碲化镉四种吸收系数不同的样品，研究了在调制频率较低时，这四种材料在 $10.6\mu\text{m}$ 波长上，光声信号与调制频率的关系。在研究中我们发现，因为 $R-G$ 理论以近似的方法处理气体中光声信号的传输，当光的斩波频率低到一定程度，以致 $R-G$ 理论假设的光声室中气柱的长度总是比气体的热扩散长度大很多的条件不再有效时， $R-G$ 理论将不适用。所以用 $R-G$ 理论不能解释低频区的光声频率特性。我们用了较精确的分析，可以较好地解释了实验结果。

二、实验及其结果

实验装置与[3]基本相同， CO_2 激光器的波长为 $10.6\mu\text{m}$ ，功率为 2 W，斩波频率可在 $10\sim 500\text{Hz}$ 范围内变化。

我们对硅、锗、砷化镓、碲化镉四种样品进行了测量，其实验曲线如图 1 所示。由于在四种样品中，硅和锗的表面经过了光学抛光，而砷化镓和碲化镉的表面未经过光学抛光，四种样品的表面光洁度不同，而且四种样品的厚度和大小也不同，因而不便对光声信号的幅度进行比较。下面我们只分析光声信号的频率特性。由图 1 可看出，在频率大于 100Hz 时，实验曲线是一条直线，其斜率为 $-3/2$ ，在频率低于 100Hz 时，曲线上升的趋势明显变小，而且随着频率继续减小，曲线上升的趋势越来越小。

三、讨 论

3.1 低频光声室 $R-G$ 理论

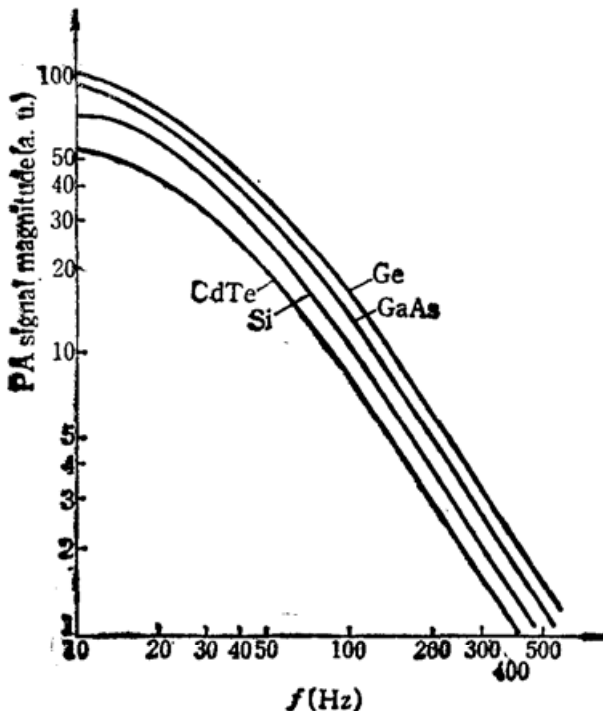


Fig. 1 Experimental photo-acoustic signal amplitude versus modulation frequency

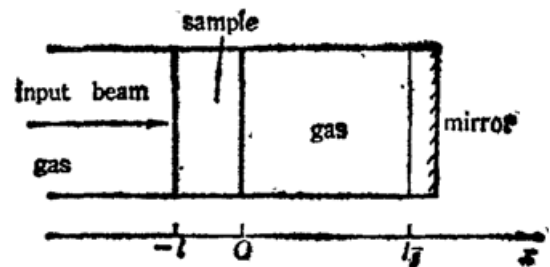


Fig. 2 Section diagram of photo-acoustic cell

1976年 Rosenzweig 和 Gersho 较成功地解释了光声效应,并建立了 $R-G$ 理论,表明气体-传声器方法测量凝聚态样品的光声信号时,信号依赖于样品-气体界面上声压扰动的产生以及扰动通过气体到传声器的传输,而表面压力扰动的产生又依赖于样品-气体界面上温度的周期性变化。

[3]中报道,在改进的高灵敏度光声室中,是将被测样品直接放在入射窗的位置上,而在一般光声室放置样品的位置上放置一块镀金高反射率的反射镜(见图2)。这样,对于透明固体($l_B > l$)样品通过两次吸收光能,便大大提高了光声信号的探测灵敏度。在这种光声室中,样品左右都有光照射,按照 $R-G$ 理论的处理方法,可将样品内部的热流方程([2]中的(1)式)改为

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A' e^{\beta x} (1 + e^{j\omega t}) - \eta' A' e^{-\beta(x+l)} (1 + e^{j\omega t}) \quad (-l \leq x \leq 0) \quad (1)$$

而气体中的热流方程不变。式中 $\phi(x, t)$ 为温度分布函数, $A' = \beta I_0 \eta / 2K_s$, $I_0 = \eta' I_0'$, I_0 是入射单色光的光通量, I_0' 是右侧反射光入射样品的光通量, η 为能量转换系数, η' 为入射光与透射光(反射光)之间的比例系数,表示两束光的强度不同, β 为样品的光吸收系数, ω 为调制圆频率, K_i 为第 i 种材料的热导率, $\alpha_i = K_i / \rho_i c_i$ 为热扩散率, c_i 为比热, ρ_i 为密度, $a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ 为热扩散系数, $\mu_i = 1/a_i$ 为热扩散长度(下标 i 对于固体、气体和衬底材料可分别取为 s, g 和 b), l 为样品厚度。解此方程组,就可得到气体中的温度分布。

我们利用线性叠加原理处理这个问题,得到右侧气体中的温度为

$$\phi_{ac} = \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (2)$$

按照 $R-G$ 理论处理,得到光声信号幅度为

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) \quad (3)$$

θ 和 W 分别为以光通量 I_0 从右侧和左侧入射样品,在右侧气体中引起的温度变化幅值,且有

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (\gamma+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-\gamma)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \quad (4)$$

$$W = \frac{-\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \frac{[(g+1)(\gamma+1)e^{\sigma_s l} + (g-1)(\gamma-1)e^{-\sigma_s l}]e^{-\beta l} + 2(g+\gamma)}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \quad (5)$$

其中 P_0 为大气压力, T_0 为固体表面温度, γ 为比热比,

$$b = \frac{K_b a_b}{K_s a_s}, \quad g = \frac{K_g a_g}{K_s a_s}, \quad \gamma = (1-j) \frac{\beta}{2a_s}, \quad \sigma_i = (1+j) a_i$$

在我们所用的改进的光声室中,衬底也是气体,所以 $g=b$ 。

按照 $R-G$ 理论,使用表1所列的参数,我们计算了硅、锗、砷化镓和碲化镉四种材料的光声信号随频率变化所对应的数值,画出了如图3所示的理论曲线。图中砷化镓和碲化镉的信号被放大了100倍,锗的信号被放大了10倍。从图中可以看出,硅的光声信号比锗的光声信号要大近70倍,比砷化镓的光声信号大200倍,而碲化镉的光声信号还不到硅的光声信号的千分之一。尽管如此,四种材料的光声信号随调制频率变化的关系曲线均是直线,并且直线的斜率均为 $-(3/2)$ 。

由于公式(3)~(5)相当复杂,为了便于将理论与实验结果进行比较,我们按照 $R-G$ 理论处理6种特殊情况的方法,处理了我们光声室的情况。由于我们研究的几种材料都是光学上透

Table 1 Relative parameter to four semiconductor material

Sample	Sample's type				
	Si	Ge	GaAs	CdTe	air
Thermal conductivity K ($J/cm \cdot s \cdot K$)	1.57	0.598	0.520	0.063	2.61×10^{-4}
Specific heat c ($J/g \cdot K$)	0.760	0.309	0.346	0.078	0.990
Density ρ (g/cm^3)	2.33	5.33	5.32	5.85	1.29×10^{-3}
Thermal diffusivity α (cm^2/s)	0.890	0.363	0.282	0.137	0.204
Absorptance β (cm^{-1})	2.10	0.035	0.015	0.006	Nonabsorption
Sample's thickness (mm)	0.65	0.44	0.41	0.30	11.2

明的固体(样品的光吸收长度 $l_s = 1/\beta$ 大于样品厚度 l)，这时整个样品都吸收光，属于特殊情况中的前三种。

假设 $K_g a_g < K_s a_s$ ，且 $Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{\sqrt{2 T_0 l_g}}$

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2 l_g a_g T_0}} \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) = Q_1 + Q_2 \quad (6)$$

(1) 热学上薄的固体 $\mu_s \gg l$ ， $\mu_s > l_{\beta_0}$

这时令 $e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$ ， $e^{\pm \sigma l} \approx 1$ ， $|\gamma| > 1$ ，由(3)~

(5)和(6)式则可得到

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{1}{\eta'} \frac{(1-j)\beta l}{2a_g} \frac{\mu_b}{K_b} Y + \frac{1}{2} \frac{(1-j)(1-\beta l)}{2a_g} \frac{\mu_b}{K_b} Y \quad (7)$$

由于 Q_1 和 Q_2 中都含有 μ_b/a_g ，且 μ_b/a_g 正比于 $1/\omega$ ，所以光声信号 Q 有 ω^{-1} 的依赖性。

(2) 热学上薄的固体 $\mu_s > l$ ， $\mu_s < l_{\beta_0}$

这时令 $e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$ ， $e^{\pm \sigma l} \approx (1 \pm \sigma l)$ 以及 $|\gamma| < 1$ ，由(3)~(5)和(6)式可得到

$$Q = \frac{1}{\eta'} \frac{(1-j)\beta l}{2a_g} \frac{\mu_b}{K_b} Y + \frac{(1+j)\beta \mu_s (1-\beta l)}{2a_g} \frac{\mu_s}{K_s} Y \quad (8)$$

由于 Q_1 中 μ_b/a_g 正比于 $1/\omega$ ， Q_2 中 μ_s^2/a_g 正比于 $\omega^{-\frac{3}{2}}$ ，所以光声信号 Q 仍然有 ω^{-1} 的依赖性。

(3) 热学上厚的固体 $\mu_s < l$ ， $\mu_s \ll l_{\beta_0}$

这时令 $e^{-\beta l} \approx 1 - \beta l$ ， $e^{-\sigma l} = 0$ 以及 $|\gamma| \ll 1$ ，则光声信号为

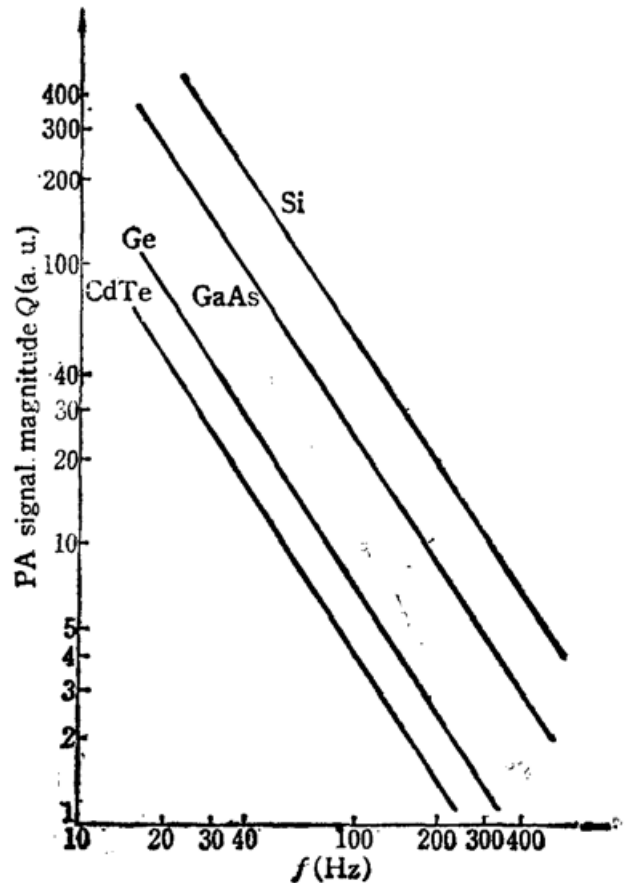


Fig. 3 CdTe, GaAs PA signal amplitude were increased by 100 times, and Ge were increased by 10 times

$$Q = \frac{1}{\eta'} \frac{j\beta\mu_s}{2\alpha_g} \frac{\mu_s}{K_s} Y - \frac{j\beta\mu_s(1-\beta l)}{2\alpha_g} \frac{\mu_s}{K_s} Y \quad (9)$$

这时 Q_1 和 Q_2 都含有 μ_s^2/α_g , 正比于 $\omega^{-3/2}$, 所以光声信号有 $\omega^{-3/2}$ 的依赖性。

上述三种情况表明, 随着样品热扩散长度 μ_s 的增加, 即斩波频率的减小, 光声信号的频率依赖性逐渐由 $\omega^{-3/2}$ 变为 ω^{-1} 。

当 $l_s > l$, 在频率较高时, $\mu_s < l$ 且 $\mu_s \ll l_s$ 时, 光声信号随 $\omega^{-3/2}$ 变化, 而在频率较低, $\mu_s > l$ 时, 光声信号随 ω^{-1} 变化。

比较图 1 和图 3 可以看出, 在频率大于 100 Hz 时, 实验曲线与理论曲线符合得较好, 曲线斜率均为 $-(3/2)$ 。在频率低于 100 Hz 以后, 实验曲线的斜率越来越小。由上面按照 $R-G$ 理论的分析可以看出, 随着频率的逐渐减小, 频率特性曲线的斜率将由 $-(3/2)$ 变为 -1 。为了判别何时斜率变为 -1 , 我们计算了四种材料不同频率时的热扩散长度如表 2 所示。由表 2 可以看出, 当频率在 40~60 Hz 时, 几种材料的热扩散长度与样品厚度接近, 已满足 $\mu_s > l$ 的条件, 因而随着频率的降低, 频率特性曲线的斜率开始由 $-(3/2)$ 向 -1 过渡。但是随着频率继续下降, 实验曲线的斜率仍继续降低, 这用低频光声室的 $R-G$ 理论已不能解释。因为当光的斩波频率很低时, $R-G$ 理论中假设的光声室中气柱的长度总是比气体的热扩散长度大很多的条件不再有效。我们试图用更严格的方法处理热流在气体中的传输过程, 以求得到较为合理的解释。

Table 2 Thermal-diffusion length of four semiconductor materials in variant chopped frequency

Frequency (Hz)	100	80	70	60	50	40	30	20	10
Thermal diffusion length (mm)									
Si	0.53	0.59	0.63	0.63	0.75	0.84	0.97	1.19	1.68
Ge	0.34	0.38	0.41	0.44	0.48	0.54	0.62	0.76	1.08
GaAs	0.30	0.34	0.36	0.39	0.43	0.47	0.55	0.67	0.95
GdFe	0.21	0.23	0.25	0.27	0.30	0.33	0.38	0.47	0.66

3.2 较精确的分析

我们用热弹性理论的处理方法来处理热波在气体中的传输过程, 以便普遍适用于任何各向同性的流体。下面, 我们就用热弹性理论来处理我们改进的高灵敏度光声室的情况。

按照 White^[4] 对凝聚态介质热弹激发声的分析, 我们假设流体在凝聚态介质的表面 ($x=0$) 均匀地吸收热量, 结果在固体表面及其附近温度上升产生应变:

$$\varepsilon = \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} = \alpha_t H(x, t)$$

式中 $u(x, t)$ 是质点位移的 x 分量, α_t 是线性热膨胀系数, $H(x, t)$ 是相对于初始温度的温度增量。

由于加热和实际应力的存在, 应力-应变关系为

$$p = B\varepsilon - B\alpha_t H$$

式中 B 是体积模量。通过流体的弹性波运动方程是

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial p}{\partial x} = B \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - B\alpha_t \frac{\partial H}{\partial x} \quad (10)$$

流体中声速由 $c_0^2 = B/\rho$ 表示, (10) 式变为

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \alpha_t \frac{\partial H}{\partial x} \quad (11)$$

如果流体不吸收任何入射光, 但在边界 $x=0$ 处与吸收光的样品接触, 则流体内的温度为

$$H(x, t) = H_0 e^{-\sigma_a x} e^{j\omega t} \quad (0 \leq x \leq l_g)$$

式中 H_0 是样品-流体界面上的温度, 在改进的高灵敏度光声室的条件下,

$$H_0 = \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) e^{j\omega t}$$

θ 和 W 的表达式分别由(4)式和(5)式给出。

$u(x, t)$ 的一般解为

$$u(x, t) = u_0(x) e^{j\omega t}$$

(11) 式可以写为

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k^2 u = \alpha_t \frac{\partial H}{\partial x}$$

$k = \omega/c_0$ 是流体中的波矢量, $u_0(x)$ 的一般解由下式表示

$$u_0(x) = A e^{jkx} + D e^{-jkx} - \alpha_t H_0 \left(\frac{\sigma_a}{k^2 + \sigma_a^2} \right) e^{-\sigma_a x} \quad (12)$$

边界条件是 $u(0) = 0$, $u(l_g) = 0$ 。由边界条件及(12)式可以求得 A, D , 进而求得 $s(x)$ 和 $p(x)$ 。

当流体长度 l_g 比声波波长小得多时(实际上, 在声频范围, 这个条件均能满足), $kl_g \ll 1$, 得到

$$p(x) \cong -B\alpha_t \left[\frac{1 - e^{-\sigma_a l_g}}{\sigma_a l_g} \right] \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) e^{j\omega t} \quad (13)$$

流体中的应力或压力是压缩性的, 并且与位置 x 无关。传声器所经受的压力则与作用在流体上的压力大小相同且方向相反。当流体是气体时, $B = \gamma/P_0$, 且 $\alpha_t = 1/T_0$, 传声器所测量到的压力(即光声信号)由下式表示

$$q = -p = \frac{\gamma P_0}{T_0} \left[\frac{1 - e^{-\sigma_a l_g}}{\sigma_a l_g} \right] \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) e^{j\omega t}$$

光声信号幅度为

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0} (1 - e^{-\sigma_a l_g}) \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) \quad (14)$$

当气体为热学上厚时, 即 $\sigma_a l_g \gg 1$, $1 - e^{-\sigma_a l_g} \cong 1$, 则(14)式变为

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_g \alpha_g T_0} \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) \quad (15)$$

这与由 $R-G$ 理论得到的(3)式相同。正如在第二节里所描述的, 其频率特性曲线($\theta-f$ 理论曲线)的斜率由 $-(3/2)$ (频率较高时)变化到 -1 (频率较低时)。

随着斩波频率的降低, 气体的热扩散长度 $\mu_g = (2\alpha_g/\omega)^{1/2}$ 不断增加, 最后当气柱长度 l_g 小于气体的热扩散长度 μ_g 时, 即 $\sigma_a l_g \ll 1$ 时, $e^{-\sigma_a l_g} \cong 1 - \sigma_a l_g$, 得到

$$Q = \frac{\gamma P_0}{T_0} \left(\frac{\theta}{\eta'} + W \right) \quad (16)$$

(16)式中已不含 α_g , $\alpha_g = \frac{1}{\mu_g} = (\omega/2\alpha_g)^{1/2}$ 为热扩散系数,与 $\omega^{1/2}$ 成正比,因而 $\theta-f$ 曲线的斜率减小,由 ω^{-1} 的频率依赖性变为 $\omega^{-1/2}$,这就解释了为什么在非常低的斩波频率时,随着频率的降低,光声信号上升趋势越来越小,光声频率特性曲线更加偏离原来的直线。

我们比较了(14)式和按 $R-G$ 理论推导出来的(3)式,发现(14)式比(3)式多了一项 $(1-e^{-\sigma_0 t_0})$ 。我们且称此项为 $R-G$ 理论的修正因子,并令其模等于 γ' 。表3就给出几个频率下我们光声室 γ' 的值。

Table 3 Parameter γ' at lower frequency

f	0.01	0.05	0.10	0.2	0.5	0.7	0.9
γ'	0.3556	0.6257	0.7509	0.8509	0.9553	0.9747	0.9845
f	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
γ'	0.9877	0.9980	0.9994	0.9998	0.9999	1.0000	1.0000

由表3可以看出,当频率在6~3 Hz以下时,修正因子就开始起作用了,频率特性曲线的斜率由-1变为 $-(1/2)$,在高于3~6 Hz以上,由 $R-G$ 理论推得的(3)式是适用的。

由以上分析可以看出,随着斩波频率的减小,我们光声室光声频率特性曲线的斜率在60~40 Hz时已由 $-(3/2)$ 变为-1,在6~3 Hz时,已由-1变为 $-(1/2)$,这就是在低频时,光声频率特性曲线上升的趋势越来越小的主要原因。

虽然在理论上,对于我们的光声室,当频率在40~60 Hz时,频率特性曲线的斜率才变为-1,在3~6 Hz时才变为 $-(1/2)$,但是,由于在推导过程中使用了一些假设条件,实际上,在远高于这两个频率时,假设条件就已不满足了,曲线斜率已开始由 $-(3/2)$ 向-1和由-1向 $-(1/2)$ 过渡了,而不是在某一点突变的,以致实验曲线在100 Hz以下就开始偏离直线,随着频率的降低,实验曲线上升的趋势越来越小,变化是缓慢的,曲线也是很光滑的。当然,横向热流效应^[5]等其它因素的影响也起一定的作用。

参 考 文 献

- 1 J. G. Parker, *Appl. Opt.*, **12**, 2974 (1973)
- 2 A. Rosenwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976)
- 3 王桂芬,王进雄 *et al.*, *中国激光*, **11** (8), 491 (1984)
- 4 R. M. White, *J. Appl. Phys.*, **34**, 3559 (1963)
- 5 A. Rosenwaig, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2905 (1973)