

# 光热(释)电光谱及其应用

肖 定 全

(四川大学物理系)

## 摘 要

光热(释)电光谱 (PPES) 是近二、三年来发展起来的用以研究凝聚态物质特性的新的光谱技术。本文概述了 PPES 的基本原理及其在热波扫描显微术、研究固体相变、测定固体热扩散率等方面的应用,指出了潜在的应用前景,并比较了这种新的光热光谱技术的优点和缺点。

过去十来年中,各种光热光谱 (photothermal spectroscopy, 简记为 PTS) 技术得到了发展。在一些工业发达的国家中,与光热光谱技术密切相关的热波检测技术已成为高技术领域中的一项重要检测技术。

所谓光热光谱技术,就是当待测样品吸收入射调制光后,样品中出现不同的激发过程,使其中的原子、电子或其它准粒子处于某种激发态。停止光照后,在由激发态回复到基态的过程中,可能出现辐射跃迁(发光)过程和无辐射跃迁过程,后者使处于激发态的粒子将其多余能量传给基质晶格,引起试样发热。各种光热光谱技术的基本原理都是探测样品中基于无辐射的去激发过程所产生的热。其共同特点是,光热光谱技术获得的信号与入射调制光转变成热的效率成正比。显然,光热过程与其它光致能量转换过程是互补的两个方面,而光热光谱技术与其它相关光谱技术亦能相辅相成。众多研究表明,光热光谱技术不仅是测定样品光吸收的灵敏方法,在研究样品的深度剖面和热学性质等方面也很有特色。

根据检测热波的方式,可将光热光谱技术分为光声光谱术 (PAS)<sup>[1]</sup>、光位移光谱术<sup>[2]</sup>、光热偏转光谱术<sup>[3,4]</sup>、光热辐射测量术<sup>[5]</sup>、干涉术<sup>[6]</sup>和热镜光谱<sup>[7]</sup>等。其中具有代表性且近年来已经获得广泛应用的是光声光谱技术。1984年, Coufal<sup>[8]</sup>和 Mandelis<sup>[9]</sup>从实验上发展了一种

利用热(释)电薄膜来检测凝聚态物质中的光吸收和无辐射能量转换过程的新的光热光谱技术——光热(释)电光谱 (photo-pyroelectric spectroscopy, 简记为 PPES)。过了不久, Mandelis 和 Zver<sup>[10]</sup>又发展了固体光热(释)电光谱的一维理论模型。此后,光热(释)电光谱迅即在热波扫描显微术<sup>[11]</sup>、研究固体相变<sup>[12]</sup>、测定固体材料的热扩散率<sup>[13,14]</sup>、确定光生伏打电池特性<sup>[15]</sup>和研究化学反应的动力学过程<sup>[16]</sup>等方面获得应用。此外,在电化学研究、材料的光学评价以及光学加工过程的检测等方面也可望获得应用。光热(释)电光谱技术是一种新的、灵敏简便、并且具有广阔应用前景的光热光谱技术。本文概述至 1987 年 9 月底关于这种光谱技术的研究进展。

## 一、基本原理

### 1. 原理与装置

光热(释)电光谱的基本机制是热(释)电效应<sup>[16,17]</sup>。也就是说,固体材料吸收入射光后,由于无辐射的去激发过程,所吸收的光能在固体中将部分(甚至全部)地转变为热,因而使与固体样品密切贴合的热(释)电薄膜产生电信号。

实验上,让作为探测器材料的热(释)电薄膜(如聚偏氟乙烯, PVF<sub>2</sub>)与待测固体样品密切贴合,并让单色光束照射到固体样品上,光束

的强度依角频率  $\omega$  作正弦调制。样品吸收入射光后，其内部的无辐射去激发过程使样品本身的温度出现涨落。基于热扩散机制，样品与热(释)电薄膜界面处的温度也要出现涨落。正是该温度的涨落，使热(释)电薄膜探测器产生电压信号  $V(\omega_0)$ ：

$$V(\omega_0) = (\rho L_p / \epsilon) \Delta T(\omega_0), \quad (1)$$

式中  $\rho$  是薄膜的热(释)电系数(商品型 PVF<sub>2</sub> 的典型  $\rho$  值为  $3 \times 10^{-9}$  C/cm<sup>2</sup>·K)， $L_p$  是薄膜厚度， $\epsilon$  是薄膜介电常数[对 PVF<sub>2</sub>， $\epsilon = (1.06 - 1.13) \times 10^{-10}$  F/m]， $\Delta T$  是热(释)电薄膜的温度改变量， $\omega_0$  是入射辐射的调制角频率。光热(释)电光谱的实验装置如图 1(a) 所示，其中样品盒如图 1(b) 所示<sup>[9]</sup>。

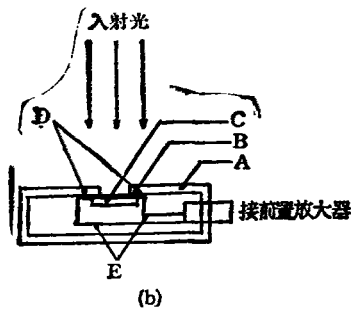
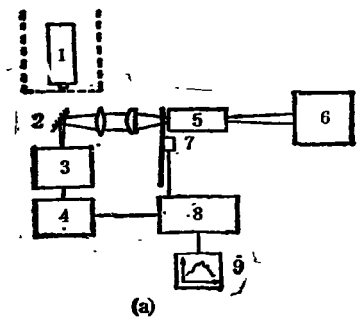


图 1 光热(释)电光谱实验装置

1—He-Ne 激光器；2—镜面；3—样品盒；  
4—前置放大器；5—单色仪；6—1000W  
氙灯；7—机械斩波器；8—锁定放大器；9—  
记录仪；A—聚四氟乙烯盒；B—PVF<sub>2</sub> 薄膜；  
C—聚四氟乙烯支架；D—铜电极；E—银导线

## 2. 一维理论模型<sup>[10]</sup>

如图 2，考虑一个与热(释)电薄膜密切贴合的固体样品，样品/热(释)电薄膜组合体的背光面是无吸收的材料(如空气)，样品厚度为  $L_s$ ，

单色入射光的波长为  $\lambda$ ，斩波器的调制频率为  $\omega_0$ ，样品的光吸收系数为  $\beta_s(\lambda)$ ；与样品密切贴合的热(释)电换能器薄膜的厚度为  $L_p$ ，其热(释)电系数为  $\rho$ ，光吸收系数为  $\beta_p(\lambda)$ 。若入射光均匀地辐照在样品上，则换能器两表面间产生的热(释)电电压(即检测到的电信号)，可由(1)式导出，其结果是

$$V(\omega_0) = \left[ \frac{\rho L_p \theta_p(\omega_0)}{\epsilon} \right] \exp(i\omega_0 t), \quad (2)$$

其中

$$\theta_p(\omega_0) \equiv \frac{1}{L_p} \int_{L_p} T_p(\omega_0, x) dx. \quad (3)$$

积分沿热(释)电薄膜的厚度进行， $T_p(\omega_0, x)$  是热(释)电薄膜中沿图 2 中  $x$  方向上的温度

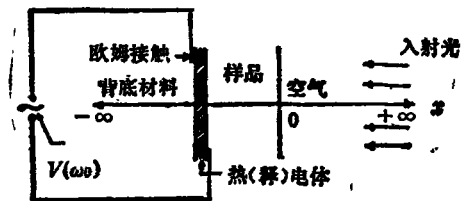


图 2 光热(释)电系统的一维理论模型

场。利用热扩散方程可求得  $T_p(\omega_0, x)$ 。再由(3)式得  $\theta_p(\omega_0)$  的解析表达式，把所求得的  $\theta_p(\omega_0)$  代入(2)式，即可得出热(释)电电压与入射光调制频率以及与样品/热(释)电组合体的光学、热学性质和几何尺寸之间的关系。不过，所得出的数学分析式是一个极其复杂的表达式，要详细对它进行讨论是相当困难的。下面仅就与 PPES 有关的光谱学特征和适用条件进行讨论。

## 3. 光谱学特征及适用条件

由(2)式可以得出，利用光热(释)电光谱技术能获得与待测样品的光吸收系数成正比的光谱学信号的条件是，调制入射光强的斩波器频率  $\omega_0$  要低。其判据是

$$\mu_s(\omega_0) \geq L_s. \quad (4)$$

此时，可以把样品看作是热学薄的介质。式中， $\mu_s$  是样品的热扩散长度，它由样品的热扩散率  $\alpha_s$  决定，即

$$\mu_s(\omega_0) = (2\alpha_s/\omega_0)^{1/2}$$

满足该条件时,光热(释)电光谱可以看作是样品的热传输谱,其波谱形状与样品的光吸收谱完全一致。

理论分析得出的这一结论,可以这样定性地去理解:在低斩波频率下,条件  $\mu_s(\omega_0) > L_s$  可以得到满足,样品中的热能完全可以扩散到位于其背光面的热(释)电薄膜中,从而出现热(释)电信号。对于样品的暗谱区,由于光吸收很强,故要产生大量的热,热(释)电薄膜也将出现强的电信号;对于样品的透光谱区,情况正好相反。所以,当对样品/热(释)电组合体进行光谱扫描时,所得的热(释)电信号重现了样品的光吸收谱。反之,在高斩波频率下,  $\mu_s(\omega_0) < L_s$ , 可以把样品看作是热学厚的介质。此时,只有样品的透光谱区才能产生热(释)电信号。其原因是,对于样品的透光谱区,入射光可直接穿过样品层达到背面的热(释)电薄膜区而被薄膜直接吸收;对于样品的暗谱区(强吸收谱区),样品吸收的光能仅限于在样品的上表面转变成热,而不可能传给热(释)电薄膜,所以不产生热(释)电信号。因此,当调制入射光强的斩波器频率增高,即条件

$$\mu_s(\omega_0) < L_s \quad (5)$$

满足时,若对样品/热(释)电组合体进行光谱扫描,则所得到的热(释)电信号相当于样品光吸收谱的反谱,即强热(释)电信号对应于样品透光区,弱信号对应于样品暗区。

由上述分析可以得出,光热(释)电光谱作为常规光谱技术的条件是,斩波器的调制频率要低,或样品应是热学薄的介质,以使(4)式条件得到满足。

#### 4. 特点与局限

理论分析与实验研究均表明,光热(释)电光谱是一种新的光热光谱技术,可以用于探测固体样品的光吸收,检测样品中的无辐射弛豫过程和能量转换过程。由 PPES 光谱得到的波谱的质量与光声光谱的类似,但与其它光热光谱相比,PPES 具有如下特点<sup>[8-10]</sup>:

(1) 定标简单,操作方便,灵敏度高(可达

$10^{-9}$ cal), 适用范围广;

(2) 很容易实现在位无损检测(这对许多实际应用极为重要);

(3) 由于 PVF<sub>2</sub> 在很宽频率范围( $10^{-1}$ — $10^7$ Hz)内具有较平坦的频率响应,故可在高频下使用;

(4) 热(释)电信号对声学噪音和机械谐振不敏感,可望实现高的信噪比;

(5) 响应时间短(可达  $10^{-8}$ s), 利用毫微秒级或亚毫微秒级的脉冲光激发,可将 PPES 用于瞬态现象的研究;

(6) PPES 检测的是样品传递给基底的热能,且输出信号正比于样品与其基底交界处的温度,所以它给出的是样品光吸收和能量转换过程的直接信息。

PPES 的不足之处是,样品与热(释)电薄膜探测器需要紧密贴合;为获得与样品光吸收一致的光热(释)电信号,需满足(4)式给出的条件。

## 二、应用之例

### 1. 热波扫描显微术<sup>[11]</sup>

近年来,作为材料无损检测重要手段之一的热波(扫描)显微技术有了重要发展。该技术的基本原理是,利用一束强度调制的聚焦激光束或聚焦电子束,对待测试样表面逐点扫描,从而使样品获得局部的、周期性的加热。试样吸收周期性入射载能束流后产生的热波,将从样品受热区域向样品其它区域传播。热波在传播过程中遇到热学性质(或几何形状)不同的区域时,将产生反射和散射。这样,当载能束流扫过样品时,样品表面和亚表面的热学性质的改变就可通过热波信号的改变来检测。热波扫描显微术的主要优点之一是它能够检测“亚表面”的缺陷,光学方法则不可能做到这一点。

光热(释)电光谱也可用于热波扫描显微术,用来探测和表征固体样品的表面和亚表面缺陷。其实验装置如图3所示。功率为 4mW 的 He—Ne 激光器的输出光由斩波器调制后,

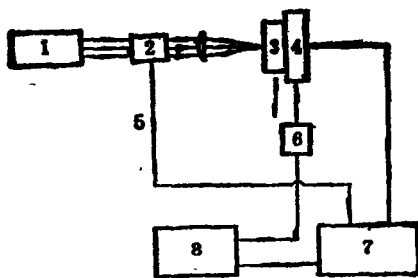


图3 光热(释)电热波扫描显微术实验装置

1—激光器; 2—调制器; 3—样品; 4—热(释)电探测器 (PVF<sub>2</sub>); 5—参考光束; 6—定位器; 7—锁定放大器; 8—记录仪

聚焦到可动样品S的表面上。样品迎光面产生的热波由样品背面的PVF<sub>2</sub>探测器检测。样品/热(释)电探测器组合体通过测微定位器T可在垂直于加热光束的方向上上下移动。PVF<sub>2</sub>探测器的输出电压送入锁定放大器。热(释)电电压与样品受辐照的位置 $x$ 之间的函数关系由记录仪记录。该装置类似于利用电子束加热热(释)电成像装置<sup>[21]</sup>。

利用图3所示的实验装置作了检测表面和亚表面缺陷以及表征缺陷特性的模拟试验。所作的几项试验的结果表明,光热(释)电热波扫描显微术不仅可以探测表面和亚表面的缺陷,还可以用来表征缺陷的性质。

## 2. 研究固体相变<sup>[22]</sup>

最近几年中,光声光谱技术已用来研究具有一级或二级相变的固体的结构相变。光热(释)电光谱出现不久,人们就用它来研究固体的与温度有关的相变。试验的结果表明,光热(释)电光谱技术可以用来研究固体的一级和二级相变,特别是可以测定粉末样品在相变温度附近的比热数据。

利用PPES技术研究固体相变的机制与前面讨论的一维理论模型是一致的。利用一维模型,并假定热(释)电换能器是光学不透明的,便可得出光热(释)电电压信号与样品比热的关系为

$$V[\omega_0, c_s(T)] = B(\omega_0)[f(T)/c_s(T)], \quad (6)$$

式中 $B(\omega_0)$ 是个恒量, $c_s(T)$ 是样品比热, $f(T)$

是计及了光热(释)电光谱样品盒的热响应后得到的一个与温度有关的函数,该函数必须由实验确定。选取热学性能已知的固体样品,例如 $n$ 型(100)硅片,在给定实验条件下测出其PPES响应,便可确定 $f(T)$ 的函数形式。(6)式表明,当已知系统的 $f(T)$ 后,光热(释)电光谱的电压信号仅与待测样品的比热有关。因此,对研究固体相变来说,光热(释)电光谱比光声光谱优越之处在于,它能给出样品比热的直接测量结果。对于某些固体样品如不透明的粉末和多晶固体等,用其它方法难于测定,甚至根本不可能测定其比热,而利用光热(释)电光谱技术可以得到这些样品的比热的直接测量结果。

研究固体相变所用的光热(释)电光谱装置与图1所示的类似,主要区别是聚四氟乙烯样品盒为铝制样品盒所取代,以改善热(释)电信号的电磁屏蔽,并加快热的吸收。已经利用PPES研究了添加0.6%原子铝的氧化钒(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:Al)和罗息盐(NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O)两种固体粉末的结构相变。这两种材料在270—350K温区内分别具有一级和二级相变。由实验得出的归一化PPES信号与温度的关系,可以确定相变温度,其结果与用其它方法得出的完全一致。

相对于其它方法来说,利用PPES技术研究固体的一级和二级结构相变,实验设备相当简单,也用不着象其它光热光谱(如光声光谱)技术那样需要对样品提出严格的要求。PPES技术可以直接给出粉末样品在相变温度附近的比热数据。利用图1所示的装置研究固体结构相变的主要局限在于,温度范围被严格限制在作为热(释)电探测元件的PVF<sub>2</sub>薄膜所能承受的温度区间以内,即最高温度只能到80—120℃,最低温度只能到-40℃。如果需要扩大研究相变的温区范围,就需要选择在此温区内能正常工作且灵敏度亦高的热(释)电探测元件。

## 3. 测定固体的热扩散率

光热光谱技术的重要应用之一是确定固体材料的热扩散率。确定体样品热扩散率常用的

方法之一是双信号光声光谱法: 当入射光束照射到样品后表面时, 测得光声信号  $S_2$ 。照射到前表面时, 测得光声信号  $S_1$ 。对吸收大的样品, 有

$$\frac{S_2}{S_1} = [\cosh^2(\pi f L_s^2 / \alpha_s)^{1/2} - \sin^2(\pi f L_s^2 / \alpha_s)^{1/2}]^{-1/2}, \quad (7)$$

式中  $f$  是入射光的调制频率 ( $2\pi f = \omega_0$ ),  $L_s$  是样品厚度,  $\alpha_s$  是热扩散率。根据测得的信号比  $S_2/S_1$ , 再根据  $L_s$  和  $f$  的值对(7)式进行拟合, 便可求得热扩散率  $\alpha_s$ 。该法的缺点是, 必须在同样的表面状态下分别对样品的前后表面测出两个光声信号。这并不是一件容易的事, 因此在拟合过程中必然要引入附加误差。

利用光热(释)电光谱技术测量固体样品的热扩散率, 具有简单、灵敏、没有严格条件的限制以及数据可靠等优点。其实验装置如图 4 所示。通过斩波器调制的激光束(如 4mW 的 He-Ne 激光器的输出光), 经柱面透镜聚焦后垂直入射到样品的  $y$  面上。光束入射处距样品与热(释)电薄膜 (PVF<sub>2</sub>) 交界处的距离为  $x_0$ 。入射光使样品在该处产生局部的周期性的热源, 从而在样品背面(图中  $y=0$  的平面) 出现热波。该热波沿  $x$  方向传播, 并到达位于  $x=0$  处的热(释)电探测器。

理论分析表明, 对热学薄的样品, 在样品的

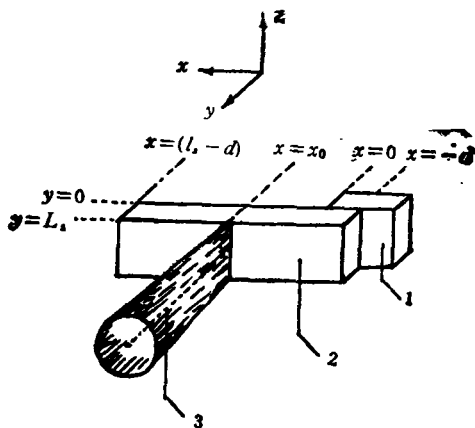


图 4 采用侧向加热的光热(释)电光谱技术测定固体样品热扩散率的示意图

1—PVF<sub>2</sub> 薄膜; 2—样品; 3—柱面聚焦激光束

物理

$x = x_0$  处产生的周期性温度涨落  $\phi_s$  为

$$\phi_s(x_0, t) = \frac{\beta' I_0}{L_s K_s \sigma_s'} \exp(i\omega_0 t), \quad (8)$$

式中  $\beta'$  是样品表面的吸收系数,  $I_0$  是加热激光强度,  $K_s$  是样品热导率,  $\sigma_s' = (1+i)\alpha_s$ , 而  $\alpha_s$  是热扩散系数, 它与热扩散率  $\alpha_s$  的关系为  $\alpha_s = (\pi f / \alpha_s)^{1/2}$ 。若忽略受热样品向周围空气的热扩散, 且样品与热(释)电探测器的接触面较大, 则探测器上的平均温度涨落为

$$\Delta T = \frac{\beta' I_0}{L_s K_s \sigma_s' d} \exp(-x_0 \alpha_s) \exp(i\omega_0 t), \quad (9)$$

式中  $d$  是样品与热(释)电探测元件交叠的长度(参见图 4)。比较(8)式和(9)式可知, 测得的热(释)电信号随加热光束位置  $x_0$  的增加而指数衰减。也就是说, 热波在传播过程中按指数  $\exp(-x_0 \alpha_s)$  衰减。指数中  $x_0$  的系数就是热扩散系数  $\alpha_s$ 。因此, 固定调制频率  $f$ , 测得热(释)电信号与加热位置的函数关系, 由幂指数中  $x_0$  的系数便可求得  $\alpha_s$ , 进而求得热扩散率  $\alpha_s$ 。

利用上述方法笔者测量了长为 6 mm, 宽为 4 mm, 厚为 185  $\mu\text{m}$  的硅片的热扩散率, 得出  $\alpha_s = 0.83 \text{ cm}^2/\text{s}$ , 与文献报道的值 ( $0.88 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 符合甚好。试验结果表明, 在测量热扩散率方面, 光热(释)电光谱技术的潜在应用比相应的光声光谱技术更广。

光热(释)电光谱不仅可以用来测定体样品的热扩散率, 还可用来测定薄膜样品的热扩散率<sup>[14]</sup>, 薄膜厚度在微米量级或亚微米量级。对于对温度敏感的、或者热的不良导体之类的薄膜样品来说, 利用 PPES 技术测量热扩散率具有特别重要的意义。此外, 利用脉冲激发光源可以在几微秒的时间内测得薄膜的热扩散率, 从而有可能对薄膜热扩散率作时间分辨研究。

上述讨论表明, 光热(释)电光谱技术不仅能与已获得广泛应用的光声光谱技术相媲美, 而且它还有其它光热光谱技术所没有的特点。所以, 光热释电光谱从问世到现在才仅仅两三年

(下转第 682 页)