

光声技术在固体材料热扩散率测量中的应用*

张国斌 石军岩 施朝淑¹⁾ 张新夷

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室 合肥 230029)

摘要 光声(光热)效应是由于物质吸收一强度随时间变化的光束而被时变加热时所引起的一系列热效应和声效应.研究这些热效应和声效应,可以获得物质的热学和光学性质.光声技术正是探测由于吸收光辐射后样品的微小温度变化所引起的周围气体压力变化,具有灵敏度高、操作方便、应用广泛等独特的优点,已成为研究物质光谱特性、热学性质等的独特有力手段.文章主要介绍光声技术在固体热扩散率测量中的原理及常规应用方法.

关键词 光声,热扩散率

APPLICATION OF PHOTOACOUSTICS IN MEASURING THE THERMAL DIFFUSIVITY OF SOLIDS

ZHANG Guo Bin SHI Jun Yan SHI Chao Shu ZHANG Xin Yi

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

Abstract When a sample absorbs light radiation which varies with time, it is heated and thus a series of thermal and acoustic effects, called photoacoustic (photothermal) effects, occur. Through studying these effects, one can derive the thermal or optical properties of the sample. In photoacoustics measurements the gas pressure variation around the sample, which is caused by temperature variation in the sample surface due to absorption of light radiation, is detected. Photoacoustics is unique and powerful in studying the spectra and thermal properties of solids due to its high sensitivity, easy management, and wide use. In this paper the principles of photoacoustics as well as its application in measuring the thermal diffusivity of solid materials are introduced.

Key words photoacoustics, thermal diffusivity

1 引言

当一束光垂直照射到样品表面上时,样品将吸收光能量,并遵从朗伯定律: $I = I_0 e^{-l\beta}$,其中 I_0 为样品表面处的入射光强, I 为进入样品内部 l 处的光强, β 为光吸收系数.从物理学的角度看,样品吸收光能后,即从基态跃迁至某一激发态.处于激发态的样品必然会通过以下两种途径回到基态:(1)辐射跃迁,放出光量子;(2)无辐射退激发,通过交换声子或其他途径,将能量传递给样品.辐射跃迁的发生必须满足一定的量子守恒定则,而无辐射退激发则是物质从激发态回到基态的普遍现象.伴随这一现象的发生,必然出现样品温度的变化.如果用灵敏麦克风检测因样品温度变化而导致的周围气体压力变化,这种技术被称为光声检测技术,麦克风的输出就

是光声信号.检测的方框图如图 1 所示.显而易见,样品内部受热情况依赖于下列因素:(1)样品对入射光的吸收系数;(2)被吸收光转换成热的转换系数;(3)热量如何在样品中扩散.探测到的光声信号将强烈依赖这三者的共同作用.这是光声技术应用广泛的内在原因.利用光声信号对吸收系数的依赖关系,可开展光谱研究;利用其对光-热转换系数的依赖性,可研究物质的热退激发过程,并由此获得非热退激发(如光辐射)过程的信息,如发光的量子效率;利用其对样品热扩散性质的依赖,可研究物质的热学性质,如测量热扩散系数、热导率等.

光声技术是近 20 年来才发展起来的一个探测

* 1999-08-31 收到初稿,2000-01-10 修回

1) 中国科技大学物理系教授,国家同步辐射实验室客座教授

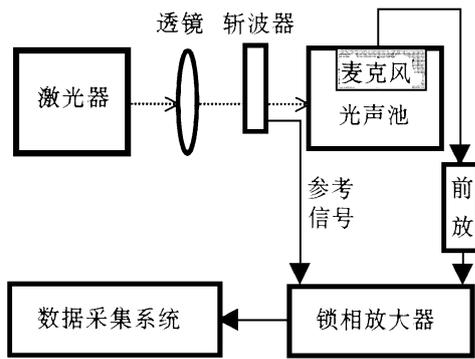


图1 光声检测系统方框图

手段,除了在光谱学测量方面的大量应用外,它在热物性测量中的潜力正逐渐得到重视.众所周知,热扩散率是表征材料热学性质的重要参数,定义为 $\alpha = \kappa / c\rho$,其中 κ 为物质的导热系数,表示单位温度梯度下单位时间内单位面积上传导的热量; $c\rho$ 是容积比热,表示单位体积的物质温度变化 $1\text{ }^\circ\text{C}$ 所吸收或放出的热量.研究热扩散率的重要意义在于,对每一种材料而言,它是唯一的,如同光吸收系数一样.同时,热扩散率同材料的组份、微结构及制备处理过程密切相关.因而,对热扩散率测量方法的研究也备受重视.

测量固体材料热扩散率的常规方法^[1]有:周期热流法、瞬态热流法(闪光法)、平面热流法等.这些方法几乎都是以测量动态温度为基础的.而温度测量,尤其是动态温度的精确测量本身就极不容易.再者,这些传统方法往往对样品有一定要求(如恰当的几何外形尺寸、只能为均质材料等等),在一些特殊场合(如微电子及光电子技术中迫切需要解决的层状材料热传导问题)则难以进行测量,甚至无法胜任.而这正是光声技术可以发挥独特作用的地方.下面介绍其原理及常用的测量方法.

2 基本原理

定量描述光声信号产生的标准模型首先由 Rosencwaig 和 Gersho^[2] 给出的.他们指出,样品与密闭于光声池中气体之间的周期性热流是产生光声信号的主要原因,而由热引起的机械振动或其他因素的贡献是微不足道的.标准的光声池结构如图2所示,固体样品放置在一个充满气体的密闭腔内,距透明窗口 l_g ,被调制的光辐射透过该窗口到达样品上,安装在光声池一侧壁的固态麦克风可探测该腔

$$\theta = \frac{I_0 \eta \beta}{2 \kappa_s (\beta^2 - \alpha_s^2)} \left| \frac{(r-1)(b+1)\exp(\alpha_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\alpha_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\alpha_s l) - (g-1)(b-1)\exp(-\alpha_s l)} \right|$$

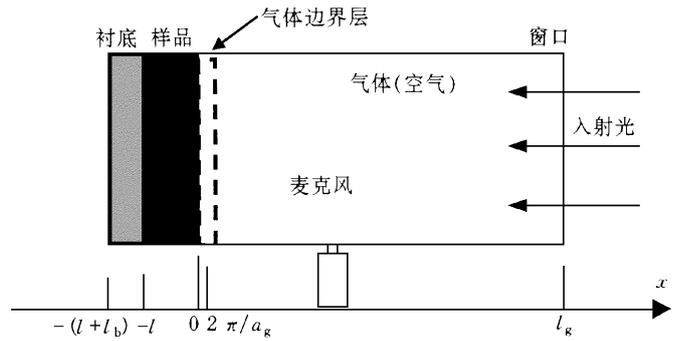


图2 光声池结构示意图

体内气体中产生的声压信号.假设波长 λ 的入射光受到正弦调制: $I = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t)$, I_0 为入射单色光强度 (W/cm^2).又假定只有样品吸收入射光,吸收系数为 β ,光声池中气体及窗口对入射光吸收系数为零,并且定义材料热导率为 κ_i ($\text{J}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$)、密度为 ρ (g/cm^3)、比热为 C_i ($\text{J}/\text{g}\cdot^\circ\text{C}$),则热扩散率 $\alpha_i = \kappa_i / (\rho C_i)$ (cm^2/s),热扩散系数 $a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ (cm^{-1}),热扩散长度 $\mu = 1/a_i$ (cm).其中 $\omega = 2\pi f$, f 是斩波频率,下标 i 可取 s, g, b 分别代表样品、气体、衬底.

包括样品、气体及衬底在内的热扩散方程为

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\beta \eta I_0}{2 \kappa_s} \exp(\beta x) [1 + \exp(j \omega t)] \quad -l \leq x \leq 0, \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad -l - l_b \leq x \leq -l, \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq l_g, \quad (3)$$

其中 ϕ 为温度, η 为被吸收的光能通过无辐射退激发过程转换成热能的效率.样品表面温度及热流连续性边值条件为

$$\phi_g(0, t) = \phi_s(0, t), \quad (4)$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_s(-l, t), \quad (5)$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(0, t) = k_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(0, t), \quad (6)$$

$$k_g \frac{\partial \phi_g}{\partial x}(-l, t) = k_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(-l, t). \quad (7)$$

通过严格的数学推导,从上述两组方程可以解出样品和气体边界处 ($x=0$) 温度变化的解析式:

$$\phi_{ac}(x, t) = \theta \exp(-\alpha_g x + j \omega t), \quad (8)$$

其实部即是有物理意义的边界处的气体温度变化,其中:

$$b = \frac{\kappa_b a_b}{\kappa_s a_s}, \quad g = \frac{\kappa_g a_g}{\kappa_s a_s}, \quad r = (1 - j) \frac{\beta}{2 a_s}, \quad \sigma_s = (1 + j) a_s.$$

如前所述,光声信号主要来自从样品到气体的周期性热流.周期性的热扩散过程导致边界层气体产生周期性的温度变化,Rosencwaig提出了边界层气体活塞模型,在绝热近似下得到了光声池中气压变化的表达式:

$$\delta P(t) = \frac{P_0 \nu \theta}{\sqrt{2} l_g a_g T_0} \exp[j(\omega t - 1/4\pi)], \quad (9)$$

其中 ν 为气体绝热常数, P_0 、 T_0 分别为初始的气压和温度.有实际物理意义的气压变化 $\Delta P(t)$ 则由 $\delta P(t)$ 的实部给出.

至此,我们得到了光声信号的一般表达式(9).

3 实验方法

由(9)式表达的光声信号是十分复杂的,因为它包含了样品与气体交界处的温度变化表达式,其中显含了样品对入射光的吸收系数 β 、被吸收光能在样品中转换成热的效率 η 、样品的热导率 κ_s 以测量系统(包括光声池及内部气体)的物性与初始状态.在热物性测量中,入射光源通常用激光器,并认为其波长与光功率是一定的, η 、 κ_s 可以认为是常数,测量系统本身的热学性质也可当作常数.即便如此,在实际的测量中,还必须通过安排适当的实验配置,设计适当的光声池,方可得到热扩散率与光声信号间简洁的关系.到目前为止,光声技术用于热扩散率的常用测量方法有以下几种.

3.1 后表面照明法(rear-illumination)

Adams 和 Kirkbright^[3]最早将光声技术用于热扩散率的测量.他们的实验配置如图3所示.不透明衬底吸收周期性调制光而产生周期性的温升,从而使得样品后表面($x = -l_s$)周期受热.利用基本原理中描述的热扩散模型并稍作修改,即可计算出光声

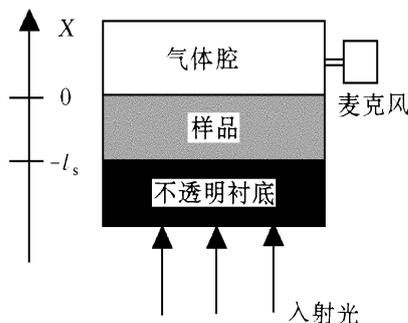


图3 后表面照明法所用光声池原理图

腔中的气压变化

$$\delta P(t) = \frac{2 P_0 I_0}{\sqrt{2} l_g a_g T_0 \kappa_s \sigma_s} \cdot \frac{e^{j\omega t}}{e^{l_s \sigma_s} - e^{-l_s \sigma_s}}, \quad (10)$$

在样品满足热厚条件,即在一定的调制频率下使得 $l_s a_s \gg 1$, 上式进一步简化为

$$\delta P(t) = \frac{P_0 I_0}{l_g a_g a_s T_0 \kappa_s} e^{-l_s a_s} e^{j(\omega t - l_s a_s)}. \quad (11)$$

因为 $l_s a_s = (\pi l_s^2 f / \alpha_s)^{1/2}$, 显然,从光声信号振幅的对数或光声信号位相与 \sqrt{f} 的线性关系都可求得热扩散率 α_s .

后表面照明法对透明或不透明样品均适用.在样品透明而只有衬底有强烈的光吸收时,用图2所示的常规光声池在照明情况下同样可以测量样品热扩散率.

3.2 双光束相移法(two-beam phase lag)

为提高光声法测量热扩散率的精度,Pessoa^[4]等人提出了双光束相移法,实验原理如图4.在单一调制频率下样品分别在前后表面受到光照射,测量这两种情况下光声信号的相对位相差,即 $\Delta\phi = \phi_F - \phi_R$, 其中 ϕ_F 为前表面照射时光声信号位相, ϕ_R 为后表面照射时光声信号位相.

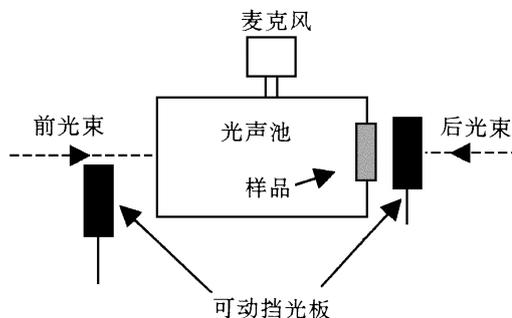


图4 双光束相移法所用光声池示意图

采用类似基本原理部分描述的热扩散模型,并假定样品对入射光强烈吸收,所有光能量都在样品表面处被吸收(实验上通过选择可被样品强烈吸收的光波长,必要时还可在样品表面镀一薄层强吸收材料来实现),可以得到:

$$S_F / S_R = (I_F / I_R) [\cosh^2(l_s a_s) - \sin^2(l_s a_s)]^{1/2}, \quad (12)$$

$$\tan(\Delta\phi) = \tanh(l_s a_s) \tan(l_s a_s), \quad (13)$$

其中 S_F 、 S_R 分别为前后表面照射时的光声信号振幅, I_F 、 I_R 分别是样品前后表面吸收的光强度.从(12)、(13)式都可得到 $l_s a_s$ 的值,并进一步获得热

扩散率 α_s 的值.然而,(12)式明显依赖于 I_F/I_R (需要精确的光强测量,并且要求样品前后表面状态一致),相反(13)式不依赖吸收光功率和样品表面状况,因而采用相移法在单一频率下即可精确测量热扩散率.

3.3 开放式光声池法(open photoacoustic cell)^[5]

开放式光声池法实际上是不使用传统的封闭式光声池,而是将样品直接紧贴于麦克风前端,如图5所示.

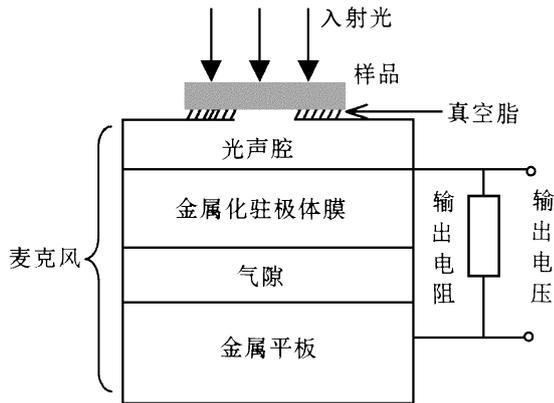


图5 开放式光声池横截面图

开放式光声池法利用麦克风前端内微小的气腔取代了传统光声池中的气腔,其突出优点是:使用了最小体积的气腔,提高了测量灵敏度,进一步提高了热扩散率的测量精度;而且,不需要设计专门的光声池,降低费用至最少;适用性强.

显而易见,开放式光声池法类似于后表面照明法,用于定量分析的热扩散模型也是相似的.

4 应用

光声技术已被广泛应用于凝聚态物质热学性质的研究上,从金属、半导体材料到玻璃和高分子材料等.用后照明法,Adams 和 Kirkbright^[3]研究了铜和玻璃的热扩散率,Merte^[6]等人测量了高分子膜的热性质,Kordecki^[7]等人对金属玻璃进行了热测量,Swimm^[8]则研究了薄膜镀层的热性质.利用双光束相移法,已研究了大量材料的热学性质.Pessoa^[4]等人的工作充分显示了这一方法的可靠性.例如,他们测量了一些半导体材料的热扩散率,与文献报道非常吻合,结果见表1^[9].

表1 一些半导体材料热扩散率测量值与文献值(单位:cm²/s)

材料	Ge	Si	GaAs	GaSb	InP	InAs
测量值	0.35	0.94	0.24	0.24	0.45	0.22
文献值	0.346	0.88	0.21-0.26	0.24	0.46	0.19

近年来,开放式光声池法因其结构简单、精度高等优点,被广泛用于热扩散率的测量.Mansanares^[10]等人首次将其应用到双层介质热扩散率的测量,他们测量了不同层厚的铝-白漆双层膜的热扩散率,并验证了他们提出的双层介质热传导模型,为光声方法测量层状介质热扩散率提供了基础.在此基础上,Marín^[11]等人进一步完善了光声法测双层介质热扩散率的理论模型,并应用于 Al-GaAs/GsAs 异质结热性质的研究,获得满意的结果;Calderón^[12]等人则测量了电化学腐蚀制备的 n 型多孔硅的热性质.

5 小结

从原理上看,光声法测量热扩散率也是一种周期热流法.同传统技术相比,光声法有独特的优点:(1)对样品无要求,几乎适用于所有类型的样品;(2)避免了直接测量动态温度,代之以测定在周期性光辐射下样品温度变化引起的周围气压的变化,设备简单,操作方便;(3)可以测量不均匀样品(如多层膜)的热扩散率.尤其值得注意的是,光声技术测量层状介质热扩散率的方法在半导体异质结器件热学性质研究中有巨大的应用前景.

参 考 文 献

- [1] 陈则韶,葛新石,顾毓沁.量热技术和热物性测定.合肥:中国科学技术大学出版社,1990.87-100[CHEN Ze-Shao, GE Xin-Shi, GU Yu-Qin. Thermal measurement Technique and Measuring On Thermal Properties. Hefei: Press of Uniniversity of Science and Technology of China, 1990.87-100(in Chinese)]
- [2] Rosencwaig A, Gersho A. J. Appl. Phys., 1976, 47:64
- [3] Adams M J, Kirkbright G F. Analyst, 1977, 102:678
- [4] Pessoa jr O et al. J. Appl. Phys., 1986, 59:1316
- [5] Vargas H, Miranda L C M. Phys. Report, 1988, 161:43
- [6] Merte B et al. J. Physque Coll., C6, 1983, 44:463
- [7] Kordecki R, Bein B K, Pelzl J. Can. J. Phys., 1986, 64:1204
- [8] Swimm R T. Appl. Phys. Lett., 1983, 42:955
- [9] Vargas H, Miranda L C M. Phys. Report, 1988, 161:78
- [10] Mansanares A M et al. Phys. Rev. B, 1990, 42:4477
- [11] Marín E et al. J. Phys. D, 1996, 29:981
- [12] Calderón A, Alvarado Gil J J, Gurevich Y G et al. Phys. Rev. Lett., 1997, 79:5022