

Andrzej KLIMASEK, Jolanta ZABAWA

BADANIE ZJAWISKA FOTOAKUSTYCZNEGO W CIENKICH WARSTWACH FTALOCYJANINY

Streszczenie. W pracy przedstawiono sposób rejestracji zjawiska fotoakustycznego w cienkich warstwach ftalocyjaniny, blokowy schemat układu pomiarowego, widma fotoakustyczne.

INVESTIGATION OF PHOTOACOUSTIC EFFECT IN PHTHALOCYANINE THIN FILMS

Summary. In this paper the method of registration of photoacoustic effect in phthalocyanine thin films, scheme of measurement system and photoacoustic spectra are described.

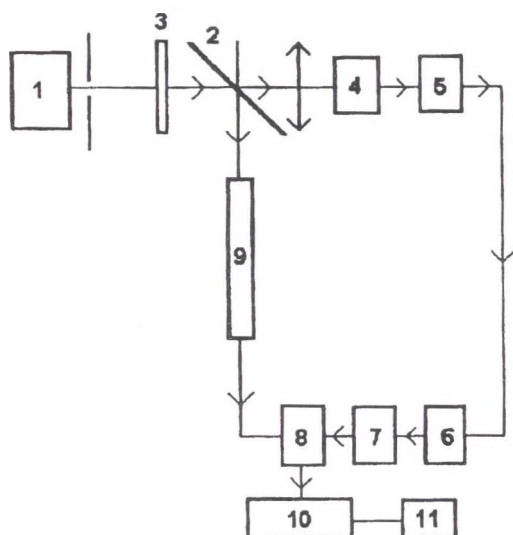
PRÜFUNG DES FOTOAKUSTISCHEN EFFEKTES IN DÜNNEN FTALOCYJANSCHICHTEN

Zusammenfassung. In dieser Forschungsarbeit wurde die Registrieringsmethode bei der Untersuchung des fotoakustischen Effects in dünnen Ftalocyjaninschichten, der messschaltung-block diagram und das Fotoakustisches Spectrum dargestellt.

1. Wstęp

Efekt fotoakustyczny (PA), odkryty w końcu XIX w. przez A. G. Bella, stał się podstawą spektroskopii fotoakustycznej (PAS). Polega na generacji sygnału akustycznego przez próbkę poddaną działaniu światła o modulowanym natężeniu. Próbkę wzbudzona optycznie odzwubudza się w sposób bezpromienisty, co powoduje periodyczne zmiany jej temperatury i w konsekwencji generację fali akustycznej w próbce lub w otaczającym ją środowisku.

Powstanie współczesnej spektroskopii PAS ośrodków skondensowanych łączy się z pracami Rosenzwaiga i jego współpracowników.



Rys. 1. Schemat blokowy aparatury do pomiaru efektu fotoakustycznego w cienkich warstwach: 1 - laser, lampa ksenonowa, lampa halogenowa, 2 - płytka odbijająco-przepuszczająca, 3 - modulator, 4 - monochromator, 5 - komora fotoakustyczna, 6 - przedwzmacniacz, 7 - wzmacniacz, 8 - detektor fotoczuły, 9 - fotodetektor, 10 - oscyloskop, 11 - woltmierz.
 Fig. 1. Scheme of measurement system for photoacoustic effect measurement in thin films, 1 - laser, halogen, xenon lamp, 2 - light dividing plate, 3 - modulator, 4 - monochromator, 5 - photoacoustic cell, 6 - pre-amplifier, 7 - amplifier, 8 - photodetector, 9 - photodetector, 10 - oscilloscope, 11 - voltmeter

2. Rejestracja sygnału fotoakustycznego

Powstanie fali akustycznej w próbce poddanej działaniu światła modulowanego może być wynikiem różnych zjawisk. Jednym z nich jest periodyczne pochłanianie światła, w wyniku czego próbka nagrzewa się okresowo. Do innych mechanizmów generacji PAS należą elektrostrykcja, zmiany fotochemiczne, wydzielanie gazu z próbki, jonizacja i tworzenie plazmy. Wydajność generacji PA, tj. stosunek energii akustycznej do energii pochłoniętej, ogólnie biorąc, zależy od mechanizmów efektu. Dla najbardziej powszechnego przypadku poprzez rozszerzalność termiczną jest rzędu $10^{-12} - 10^{-8}$.

W spektroskopii fotoakustycznej wykorzystuje się dwie metody:

- (a) fali ciąglej modulowanej, gdzie wiązka światła wzbudzająca pochodząca z lasera lub innej lampy jest przerywana z częstotliwością 10 - 1000 Hz,
- (b) impulsową, gdzie wiązka wzbudzająca ma bardzo krótki czas trwania w stosunku do okresu, ale moc w impulsie jest bardzo duża.

W obu tych metodach bardzo ważną rolę odgrywają źródła światła wykorzystywane do oświetlenia próbek. W przedstawionej pracy stosowano lasery He-Ne i argonowy oraz lampy ksenonowe i halogenowe. Zastosowano metodę fali ciąglej modulowanej mechanicznie. Stosując metodę impulsową jako źródło światła, należy stosować laser barwnikowy.

Blokowy schemat układu pomiarowego zestawionego i zbudowanego w Zakładzie Akustyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki Pol. Śl. przedstawia rys. 1. Niektóre elementy układu pomiarowego zostały wykonane w IPPT w Warszawie.

W przypadku stosowania lasera jako źródła z układu pomiarowego eliminujemy monochromator.

Na wyjściu układu pomiarowego rejestruje się napięcie fotoakustyczne. Jego wielkość jest uzależniona od wielu parametrów takich jak optyczna i termiczna grubość warstwy, ciśnienie gazu w objętości komory, natężenie światła, grubość warstwy gazu, temperatura drgającej objętości, współczynnik przewodnictwa cieplnego próbki itd. Ustalenie wpływu tych parametrów jest bardzo ważnym elementem interpretacji pomiarów.

Wpływ wspomnianych parametrów na wielkość sygnału fotoakustycznego zestawiono w tabeli 1, gdzie:

$$F = \frac{\gamma p_0 I_0 \mu_b}{4\sqrt{2} l_g T_0},$$

p_0 - ciśnienie gazu w objętości komory,

I_0 - natężenie fali świetlnej,

l_g - grubość warstwy gazu,

T_0 - temperatura drgającej objętości,

μ_b - droga dyfuzji dla materiału podłoża próbki,

k_b, K_s, k_g - współczynniki przewodnictwa odpowiednio podłoża, próbki i gazu,
 μ_a - głębokość wnikania światła do próbki,
 μ_s - droga dyfuzji w próbce,
 μ_y - droga dyfuzji w gazie.

Tabela 1

Wielkość sygnału fotoakustycznego dla różnych próbek

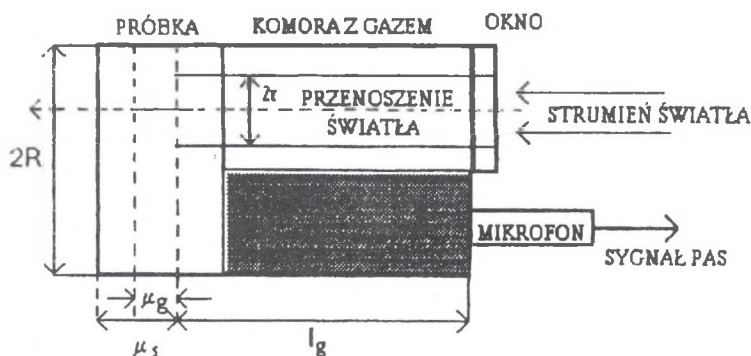
	Rodzaj warstwy	Warunki	Wielkości napięcia
1	Warstwa termicznie gruba, optycznie cienka	$\mu_s > \mu_0 > l$	$(1 - i)\alpha l \frac{\mu_b}{k_b} F$
2	Warstwa optycznie cienka, termicznie gruba	$\mu_a > \mu_s > l$	$(1 - i)\alpha l \frac{\mu_b}{k_b} F$
3	Warstwa optycznie cienka, termicznie gruba	$\mu_a > l > \mu_s$	$-i\alpha\mu_s \frac{\mu_b}{k_s} F$
4	Warstwa termicznie cienka, optycznie gruba	$\mu_s > l > \mu_y$	$(1 - i)\alpha \frac{\mu_b}{k_b} F$
4	Warstwa optycznie gruba, termicznie gruba	$l > \mu_s > \mu_y$	$(1 - i)\alpha \frac{\mu_b}{k_s} F$
5	Warstwa termicznie gruba, optycznie gruba	$l > \mu_a > \mu_y$	$-i\alpha\mu_s \frac{\mu_b}{k_s} F$

3. Komora fotoakustyczna

Budowa komory fotoakustycznej zależy od badanej próbki (gaz, ciecz, ciało stałe). Dla próbek skondensowanych stanowi ona małe naczynie z okienkami przepuszczającymi światło.

Na podstawie danych literaturowych można potwierdzić, że komory fotoakustyczne posiadają bardzo podobną budowę. Wszystkie budowane są wg pewnego schematu. Ten schemat przedstawia rys. 2.

Stosowane komory różnią się kształtem, sposobem umieszczenia próbki, a zasadniczo detektorem fali akustycznej (mikrofony, przetworniki). W przedstawionej pracy jako detektora używano mikrofonu pojemnościowego. Zastosowano specjalnej konstrukcji mikrofon pojemnościowy szerokopasmowy o skuteczności około 29 mV/Pa i paśmie przenoszenia 10 Hz - 2 Mhz oraz płaską charakterystyką.



Rys. 2. Schemat komory fotoakustycznej
 Fig. 2. Scheme of photoacoustic cell

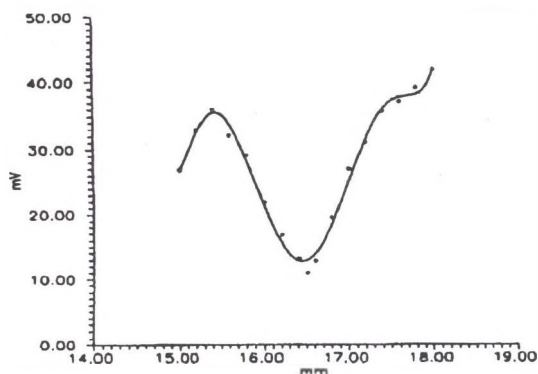
4. Badanie zjawiska fotoakustycznego w cienkich warstwach ftalocyjaniny

Jednym z najbardziej znanych niskowymiarowych półprzewodników ograniczonych jest ftalocyjanina występująca zwykle w kompleksach z różnymi metalami. Można ją wytwarzać w postaci cienkich warstw. Charakteryzuje się ona wyjątkową jak na materiały ograniczone stabilnością termiczną i wykazuje przewodnictwo elektryczne zwykle typu p na poziomie materiałów półprzewodnikowych.

Na podstawie dotychczasowych badań stwierdzono, że wielkość zmian przewodnictwa elektrycznego cienkich warstw ftalocyjaniny w kontakcie z gazami zależy od następujących czynników:

- rodzaju atomu metalu tworzącego kompleks,
- struktury cienkiej warstwy oraz rozmiarów kryształów,
- stopnia upakowania molekuł,
- rodzaju podłoża.

Metoda spektroskopii fotoakustycznej umożliwia określenie składu chemicznego cienkiej warstwy ftalocyjaniny w wyniku adsorpcji gazów oraz innych zanieczyszczeń na podstawie analizy zmian widma fotoakustycznego badanej próbki.



Rys. 3. Widmo ftalocyjaniny Cu-Pc
Fig. 3. Spectrum of phthalocyanine Cu-Pc

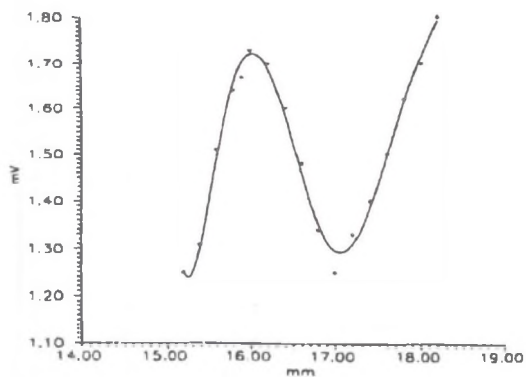
Ftalocyjanina była nanoszona na płytkę szklaną mieszczącą się w komorze fotoakustycznej w dwojaki sposób:

- cienkie warstwy ftalocyjaniny naparowano w próżni na podłoże szklane,
- warstwę wytworzono przez rozpuszczenie (zawieszenie) proszku ftalocyjaniny w roztworze toluen + styropian, po wymieszaniu (dokładnym) roztwór ten rozlewa się na płytkę szklaną, po czasie, gdy toluen wyparuje, tworzy się warstwa skondensowana.

5. Wyniki pomiarów

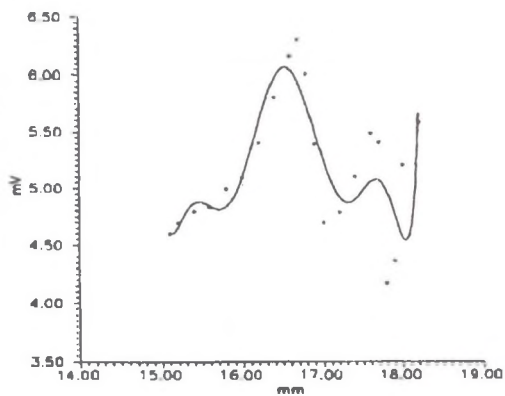
Badania przeprowadzono w warstwach ftalocyjaniny z kompleksami metali: Cu, Co, Ni^o, Fe(II). Widmo fotoakustyczne w przedziale niewidzialnych długości fal przedstawiają rys. 3, 4, 5, 6. Rys. 7 przedstawia krzywą dyspersji monochromatora. W układzie pomiarowym do oświetlania próbek zastosowano lampę ksenonową.

Autorzy opracowania dziękują za wypożyczenie komór fotoakustycznych prof. dr. hab. J. Ranachowskiemu z IPPT PAN w Warszawie.



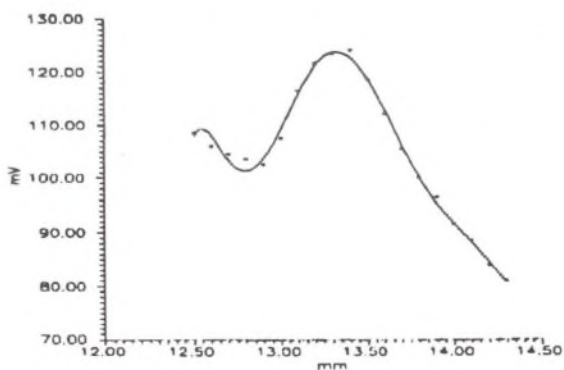
Rys. 4. Widmo ftalocyjaniny Fe-Pc

Fig. 4. Spectrum of phtalocyanine Fe-Pc

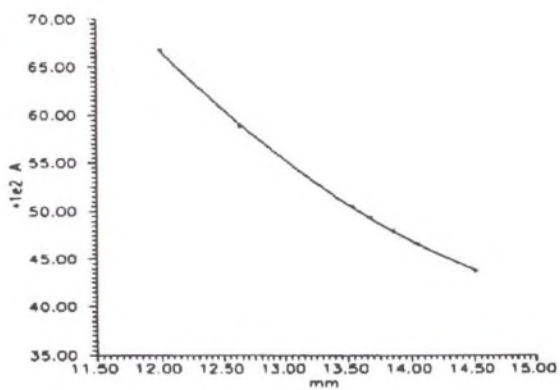


Rys. 5. Widmo ftalocyjaniny Ni-Pc

Fig. 5. Spectrum of phtalocyanine Ni-Pc



Rys. 6. Widmo ftalocyjaniny Co-Pc
Fig. 6. Spectrum of phtalocyanine Co-Pc



Rys. 7. Krzywa dyspersji
Fig. 7. Dispersion curve

6. Wnioski

Dla wszystkich próbek ftalocyjaniny z różnymi metalami zarejestrowano widmo fotoakustyczne. Z rys. 3, 4, 5, 6 widać, że jakość otrzymanych widm jest różna. Wadą metody jest wysoka czułość na zewnętrzne hałasy, stąd wynika konieczność zastosowania dźwiękochłonnych komór.

Przedstawione wyniki należy traktować jako testujące układ pomiarowy. Wynika z nich, że zbudowany układ pomiarowy z powodzeniem może być wykorzystywany do rejestracji zjawiska fotoakustycznego w cienkich warstwach skondensowanych.

Literatura

- [1] D. S. Klinger, *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Academic Press, New York, London 1983.
- [2] A. C. Tamm, C. K. N. Patel, *Appl. Optics* **18** (1979), 3348.
- [3] A. C. Tamm, C. K. N. Patel, *Opt. Lett.* **5** (1979), 27.
- [4] A. Rosenzwaig, J. Opsal, W. L. Smith, D. L. Willenberg, *Appl. Phys. Lett.* **46** (1945), 1013.

Recenzent: Prof. dr hab. Jerzy Ranachowski

Wpłynęło do redakcji 28.12.1994 r.

Abstract

In this paper the method of registration of photoacoustic effect in phthalocyanine thin films, scheme of measurement system and photoacoustic spectra are described.

Photoacoustic cells constructed in IPPT PAN – Warsaw, and capacity microphones have been used for registration of photoacoustic effect. Glass plates covered with thin film of phthalocyanine have been placed in photoacoustic cell. Measured results for few kinds of phthalocyanine are shown in figures 3, 4, 5, 6.