

Roman J. BUKOWSKI, Katarzyna SPAŁEK,
Zygmunt KLESZCZEWSKI

KONSTRUKCJA I BADANIA WSTĘPNE KOMÓRKI FOTOAKUSTYCZNEJ DO BADANIA CIAŁ STAŁYCH

Streszczenie. W pracy zaprezentowano nową komórkę fotoakustyczną, zaprojektowaną i zbudowaną w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej. Komórka ta jest przeznaczona do badania próbek ciał stałych. Przy obecnie zastosowanych oknach badania można prowadzić w zakresie widmowym od bliskiej podczerwieni do bliskiego nadfioletu przy modulacji ciągłej lub impulsowej.

CONSTRUCTION AND INTRODUCTORY EXAMINATIONS OF THE PHOTOACOUSTIC CELL FOR SOLID STATES INVESTIGATIONS

Summary. The new photoacoustic cell designed and built in the Institute of Physics of the Silesian Technical University is presented in the work. This cell is destined to solid states samples investigations. With actually used windows these investigations can be carried out in the spectral range from near infrared to near ultraviolet and with continuous and pulse modulations.

1. Wstęp

Zjawiskiem fotoakustycznym nazywamy generację fali akustycznej spowodowaną oświetlaniem próbki modulowanym światłem, natomiast badanie sygnału fotoakustycznego w funkcji długości fali świetlnej padającej na próbkę określamy jako spektroskopię fotoakustyczną.

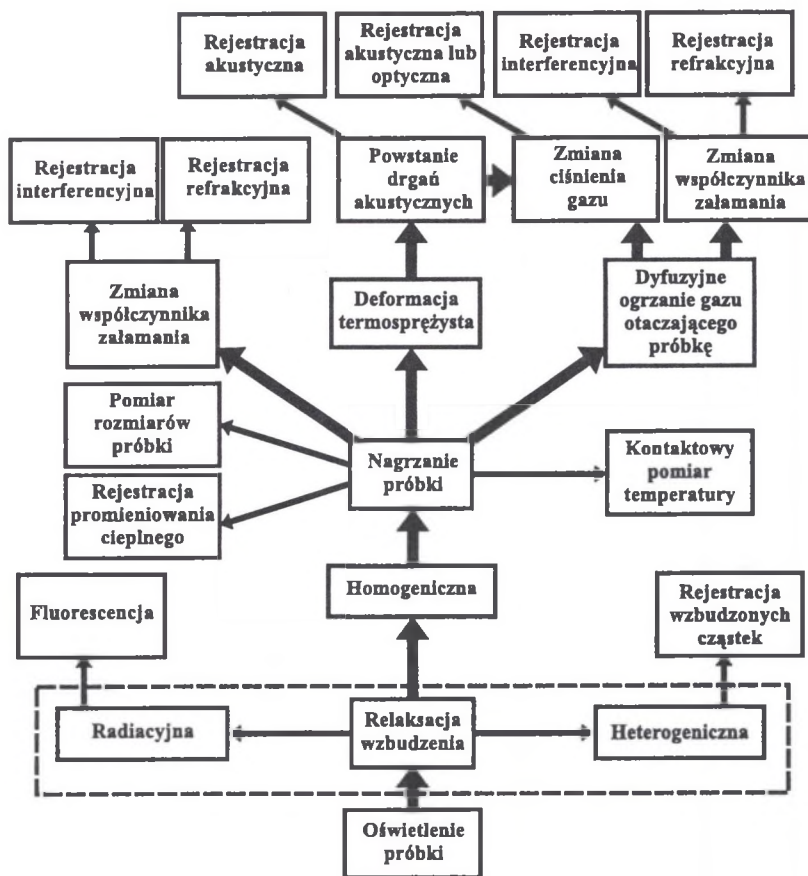
Zjawisko fotoakustyczne zostało odkryte w 1880 roku przez A. G. Bella. Po początkowym zainteresowaniu wywołanym oryginalną pracą Bella, badania nad zjawiskiem fotoakustycznym uległy zahamowaniu z powodu braku praktycznych zastosowań. Dopiero w roku 1938 Wiengierow wykorzystał zjawisko fotoakustyczne do badania składu mieszaniny gazów oraz wyznaczania czasów relaksacji molekuł w stanach wzbudzonych. Należy zwrócić uwagę na to, że odrodzenie zainteresowania efektem fotoakustycznym po roku 1938 w widoczny sposób zostało ograniczone do gazów. Dopiero na początku lat 70-tych zaczęto zajmować się fotoakustyką materii niegazowej. Było to związane z rozwojem techniki (lasery, elektronika), jak również metod analizy danych (zastosowanie komputerów). Metody fotoakustyczne znalazły szerokie zastosowanie w praktyce, a ich rozwój trwa do dziś.

Procesy fizyczne towarzyszące nagrzewaniu próbki (ze szczególnym uwzględnieniem zjawisk prowadzących do powstania sygnału fotoakustycznego) zostały przedstawione na rys. 1 [4]. Strumień światła padający na powierzchnię próbki zostaje częściowo odbity i częściowo pochłonięty. Dla przebiegu zjawiska fotoakustycznego istotna jest absorpcja powierzchniowa i objętościowa światła w próbce prowadząca do jej wzbudzenia. Próbka ulega procesowi relaksacji, ponieważ dąży do osiągnięcia minimum energii. Istnieją trzy kanały relaksacji: promienisty (radiacyjny), heterogeniczny oraz homogeniczny. Pomiar fluorescencji prowadzi do określenia wielkości energii ulegającej relaksacji promienistej, rejestracja wzbudzenia innych cząstek pozwala na wyznaczenie wielkości energii podlegającej relaksacji heterogenicznej. Relaksacja homogeniczna prowadzi do wzrostu temperatury próbki,

który można wyznaczyć za pomocą: kontaktowych metod pomiaru temperatury; metod opierających się na rejestracji promieniowania cieplnego emitowanego przez próbkę; pomiarów rozmiarów próbki. Konsekwencją wzrostu temperatury jest zmiana jej współczynnika załamania, którą można mierzyć metodą interferencyjną lub refrakcyjną. Wzrost temperatury prowadzi także do deformacji termosprężystej oraz dyfuzyjnego grzania gazu otaczającego próbkę. Te dwa procesy prowadzą do powstania sygnału fotoakustycznego i mogą występować oddzielnie lub jednocześnie. Ich wzajemny stosunek zależy od rodzaju badanego ośrodka.

Wszystkie opisane zjawiska zachodzą w badanej próbce i ewentualnie w jej najbliższym otoczeniu, które to są ograniczone ścianami tzw. komórki fotoakustycznej. Komórka ta stanowi zasadniczy element układu pomiarowego do badań fotoakustycznych. Konstrukcja takiej komórki zależy od wielu czynników, wśród których do najważniejszych należy rodzaj badanych substancji. Schemat ideowy komórki fotoakustycznej przeznaczonej do badania ciał stałych przedstawiono na rysunku 2. Próbka umieszczona jest w zamkniętej komorze fotoakustycznej zaopatrzonej w okno, czuły mikrofon i gaz niepochlaniający lub w słabym stopniu pochłaniający wiązkę pobudzającą w badanym zakresie. Próbka oświetlana jest modulowaną lub impulsową wiązką światła. Periodyczne nagrzewanie gazu prowadzi do zmiany jego ciśnienia, co rejestruje się mikrofonem jako sygnał fotoakustyczny. Sygnał ten odczytywany w funkcji długości padającego światła daje nam widmo fotoakustyczne.

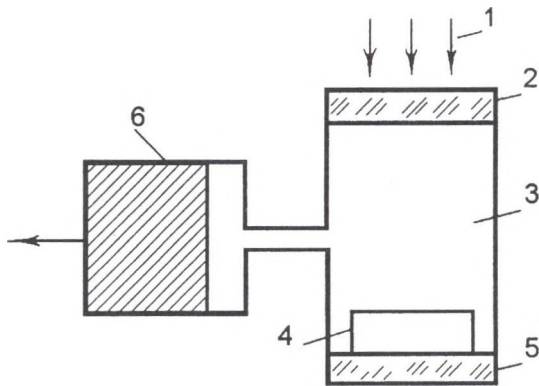
Charakterystyczną cechą tej metody w porównaniu ze zwykłą metodą spektrofotometryczną jest występująca zależność widma zarówno od optycznych własności próbki, jak i od jej parametrów termodynamicznych. Utrudnia to w pewnym stopniu dokładną interpretację uzyskanych wyników pomiarów. Ponieważ sygnał fotoakustyczny jest wprost proporcjonalny do ilości pochłoniętej energii przez próbkę, to rozproszone światło, które często sprawia poważne trudności w klasycznej spektroskopii, w metodzie fotoakustycznej nie odgrywa zasadniczej roli.



Rys. 1. Procesy fizyczne oraz metody ich detekcji towarzyszące optycznemu nagrzewaniu próbki

Fig. 1. Physical processes and their detection methods accompanied to the sample optical heating

Pozwala to na efektywne wykorzystanie tej metody do analizy materiałów silnie rozpraszających i silnie pochłaniających, takich jak różnorodne proszki, biologiczne tkanki, papier, włókna itp. Komory tego typu mogą pracować w warunkach rezonansowych (z mikrofonem umieszczonym w rezonatorze Helmholtza), jak i daleko od rezonansu.



Rys. 2. Schemat ideowy komórki fotoakustycznej do badania ciał stałych:
1 – wiązka świetlna; 2 – okno; 3 – gaz; 4 – próbka; 5 – podłoże; 6 – mikrofon

Fig. 2. Ideological scheme of the photoacoustic cell for solid states investigations: 1 – light beam; 2 – window; 3 – gas; 4 – sample; 5 – backing; 6 – microphone

Konstrukcja komórki musi spełniać szczególne wymagania dotyczące między innymi:

- dostatecznej hermetyczności uzyskanej poprzez układ odpowiednio dobranych uszczelnień zapewniających określone ciśnienie gazu w komorze oraz izolację od zewnętrznych zakłóceń akustycznych;
- możliwości wypełniania komory różnorodnymi chemicznie gazami;
- uzyskania zmiennej długości komórki dla zapewnienia prowadzenia badań próbek o różnej grubości i regulacji odległości próbka-okno w celu uzyskania maksymalnego sygnału fotoakustycznego;
- objętości minimalnej i maksymalnej przestrzeni wewnętrznej komórki, która musi zapewniać możliwość uzyskania wysokiej czułości i rejestracji sygnałów fotoakustycznych przy zastosowaniu odpowiednich mikrofonów pojemnościowych i/lub elektretowych;

- rozmiarów komórki i materiałów elementów wewnętrznych oraz obudowy, które powinny zapewnić odprowadzenie ciepła wyzwalanego w komórce;
- zapewnienia ciągłej rejestracji efektów fotoakustycznych;
- łatwości w obsłudze.

2. Opis konstrukcji wykonanej komórki fotoakustycznej

Bazując na sformułowanych wyżej założeniach, opracowano koncepcję, a następnie projekt wstępny i pełną dokumentację konstrukcyjną komórki. Projekt złożeniowy zbudowanej komórki przedstawiono na rys. 3. Na rysunku tym wprowadzono następujące oznaczenia: 1 – podstawa komórki; 2 – kolek prowadzący tłoka; 3 – cylinder dolny; 4 – tłok (tuleja z gwintem); 5 – łożysko dolne; 6 – śruba blokująca nakrętkę posuwu tłoka; 7 – nakrętka posuwu tłoka; 8 – łożysko górne; 9 – cylinder górny; 10 – głowica tłoka; 11 – wsporniki; 12 – śruba okna górnego; 13 – pokrywa cylindra górnego; 14 – gniazdo mikrofonu; 15 – okno górne; 16 – okno boczne; 17 – śruba okna bocznego; 18 – komora pomiarowa; 19 – okno dolne; 20 – śruba okna dolnego.

Komora składa się z następujących głównych elementów:

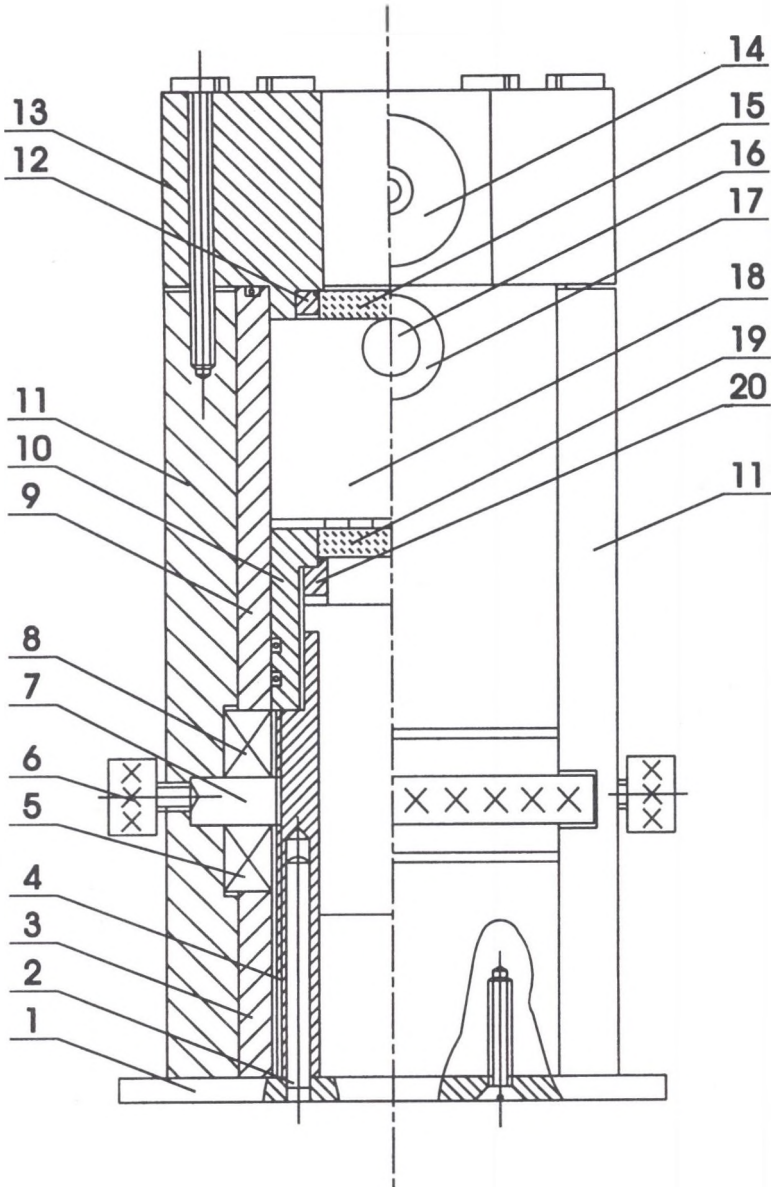
- 1) cylindrycznej obudowy (3, 9) wraz z podstawą (1);
- 2) układu regulującego położenie próbki złożonego z gwintowanej tulei (4) współpracującej z nakrętką – pierścieniem regulacyjnym (7);
- 3) wewnętrznej tulei prowadzącej (4) wraz z głowicą (10) umożliwiającą usadowienie okna dolnego (16) oraz umocowanie badanej próbki materiału;

- 4) pokrywy cylindra górnego (13) wraz z gniazdem mocowania mikrofonu pomiarowego (14) oraz górnym oknem (15);
- 5) okien bocznych (16) (przeznaczonych do badań innymi metodami);
- 6) elementów umacniających, śrub mocujących okna, podstawę i pokrywę górną.

Wykonana wg powyższego rysunku (oraz szczegółowej dokumentacji) komórka fotoakustyczna cechuje się następującymi parametrami techniczno-pomiarowymi:

- objętość wewnętrzna (użyteczna) komórki: minimalna – 2.3 cm^3 , maksymalna – 68.7 cm^3 ;
- zakres regulacji położenia próbki względem okna górnego: od 0 do 30 mm, dokładność regulacji 0.01 mm;
- rozmiary próbek: maksymalna średnica 30 mm, maksymalna grubość 29 mm;
- zastosowane mikrofony pomiarowe: Mc-064 (mikrofon pojemnościowy) lub Me-092 (mikrofon elektretowy) produkcji TONSIL;
- wymiary zewnętrzne komórki: wysokość komórki – 210 mm, średnica zewnętrzna – 75 mm;
- materiał i wymiary okien: materiał – szkło BK-7 z pokryciami antyodblaskowymi, średnica okna górnego – 30.0 mm, grubość – 6.0 mm, średnica okna dolnego – 30.0 mm, grubość – 6.0 mm, średnica okien bocznych – 15.0 mm, grubość – 5.0 mm.

W przyszłości planuje się wyposażenie pokrywy cylindra górnego w zawory umożliwiające napełnianie komórki różnymi gazami.



Rys. 3. Rysunek złożeniowy komórki fotoakustycznej (opis w tekście)

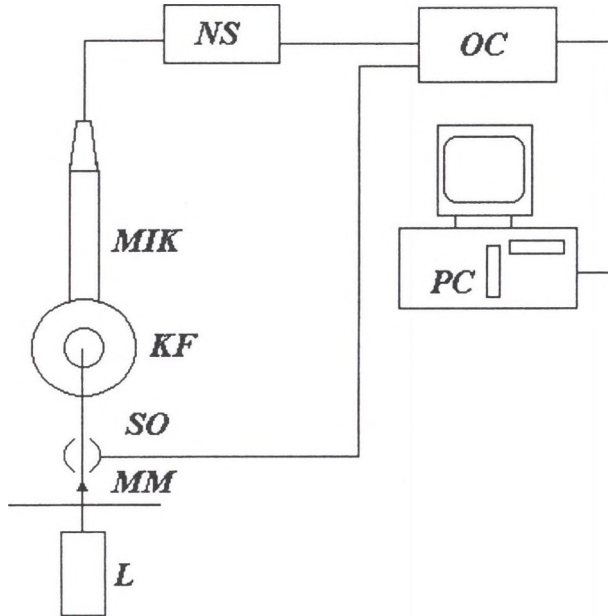
Fig. 3. Photoacoustic cell assembly drawing (description in the text)

3. Układ pomiarowy i wyniki pomiarów testujących

W Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej pomiary fotoakustyczne wykonywane są od kilku lat z zastosowaniem różnych układów pomiarowych (patrz np. [1, 3]). Dla celów tej pracy zestawiono układ pomiarowy przedstawiony schematycznie na rysunku 4. W skład tego stanowiska wchodzi:

- 1) źródło światła (L), którym jest laser półprzewodnikowy;
- 2) modulator mechaniczny (MM), składający się z silnika oraz umieszczonej na jego osi okrągłej tarczy. (Na obwodzie tarczy znajdują się równo oddalone od siebie oraz od środka tarczy otwory. Częstotliwość modulacji zmieniana jest poprzez zastosowanie zasilacza o płynnej regulacji napięcia połączonego z silnikiem);
- 3) komórka fotoakustyczna (KF) z mikrofonem (MIK), na którą pada modulowana wiązka światła;
- 4) nanowoltomierz selektywny (NS) typu UNIPAN 237, na którego wejście przychodzi sygnał fotoakustyczny. (Nanowoltomierz ten służy jako filtr częstotliwości oraz wzmacniacz. Sterowanie nanowoltomierza selektywnego odbywa się ręcznie na podstawie sygnału odniesienia SO , którego częstotliwość jest mierzona za pomocą oscyloskopu cyfrowego. Sygnał ten generowany jest w specjalnie do tego celu zaprojektowanym module. Wiązka światła emitowana przez laser jest modulowana przez modulator, a następnie jej część po podbiciu od płytki światłodzielącej jest rejestrowana przez fotodiodę i formowana przez układ elektroniczny);
- 5) oscyloskop cyfrowy (OC) typu TDS 350, na który podawany jest sygnał z nanowoltomierza selektywnego;

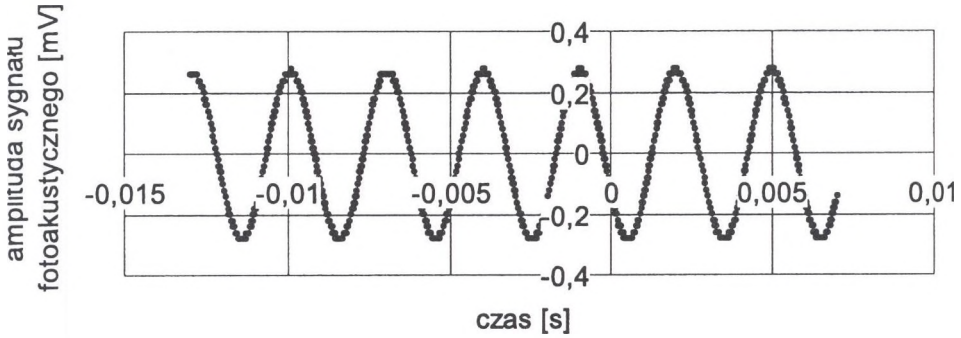
- 6) komputer (*PC*), na który jest podawany sygnał z oscyloskopu cyfrowego poprzez RS-232 i za pomocą którego sygnał poddawany jest końcowej obróbce.



Rys. 4. Schemat układu pomiarowego do testowania komórki fotoakustycznej: *L* – laser półprzewodnikowy; *MM* – modulator mechaniczny; *SO* – układ wytwarzający sygnał odniesienia; *KF* – komórka fotoakustyczna; *MIK* – mikrofon; *NS* – nanowoltmierz selektywny; *OC* – oscyloskop cyfrowy; *PC* – komputer

Fig. 4. Scheme of the measurement setup for the photoacoustic cell testing: *L* – semiconductor laser; *MM* – chopper; *SO* – reference signal generation system; *KF* – photoacoustic cell; *MIK* – microphone; *NS* – selective nanovoltmeter; *OC* – digital oscilloscope; *PC* – computer

We wszystkich pomiarach jako próbkę wykorzystano model „ciała doskonale czarnego” (= „cdc”) w postaci szklanej płytki okopconej sadzą. Przykładowy pomiar zarejestrowany przez oscyloskop cyfrowy przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Przykładowy sygnał fotoakustyczny zarejestrowany przez oscyloskop cyfrowy (po uśrednieniu i odszumieniu)
 Fig. 5. Exemplary photoacoustic signal registered by digital oscilloscope (after averanging and noise removing)

Przedstawiony sygnał można zapisać w postaci

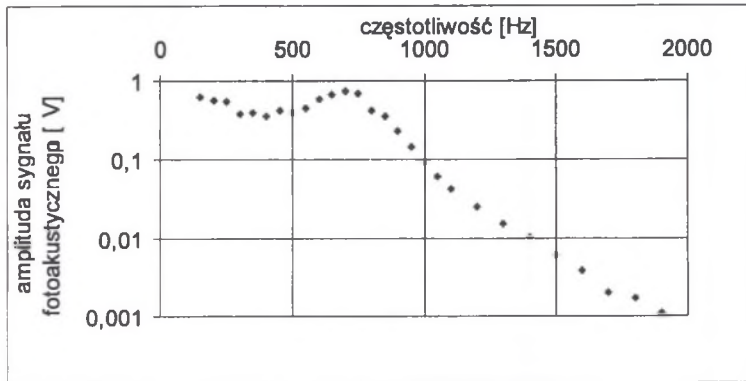
$$s = A_w \sin(\omega t + \varphi) = A_s \sin(\omega t) + A_c \cos(\omega t), \quad (1)$$

przy czym

$$A_w = \sqrt{A_s^2 + A_c^2}, \quad \varphi = \arctg\left(\frac{A_c}{A_s}\right). \quad (2)$$

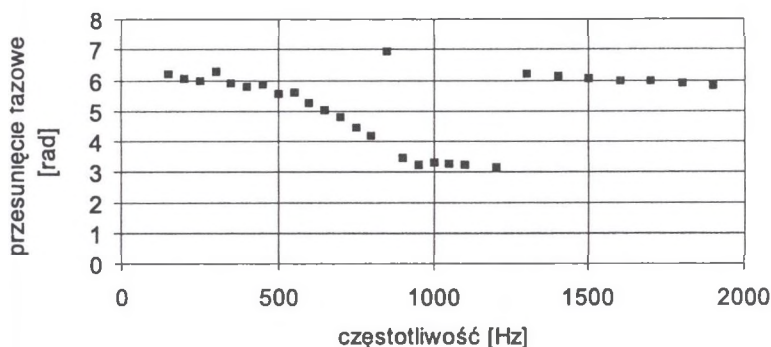
W celu wyznaczenia parametrów sygnału (jego amplitudy A_w i fazy φ) sygnał jest poddawany anamorfozie liniowej (przez podstawienia $x_i = \sin(\omega t_i)$ i $y_i = \cos(\omega t_i)$, gdzie t_i oznacza kolejne chwile próbkowania sygnału fotoakustycznego), a następnie jest stosowana dwuwymiarowa regresja liniowa. Dla podanego przebiegu otrzymujemy następujące wartości: $A_s = (-0.247 \pm 0.007) \mu V$, $A_c = (0.119 \pm 0.001) \mu V$, $A_w = (0.075 \pm 0.001) \mu V$, $\varphi = (3.593 \pm 0.006) \text{ rad}$.

Powyższe pomiary przeprowadzono dla różnych częstotliwości modulacji oraz dla różnych odległości próbka-okno. Zależność amplitudy i fazy wygenerowanego przez „cdc” sygnału fotoakustycznego od częstotliwości jest przedstawiona odpowiednio na rysunkach 6 i 7. Wykres zależności amplitudy sygnału fotoakustycznego od częstotliwości modulacji wykazuje zgodność jakościową z teorią i wynikami pomiarów otrzymanymi w pracy [2]. Pomiary fazy w cytowanej pracy nie były analizowane. Pomiary wykonywane były przy częstotliwościach modulacji z przedziału $100 \div 1900$ Hz. W przedziale tym częstotliwość modulacji światła cechuje się dużą stabilnością czasową. W przypadku częstotliwości mniejszych od 100 Hz czasowe zmiany jej wartości sięgają 20%. Przy częstotliwościach powyżej 1900 Hz pojawia się silny szum związany z pracą modulatora.



Rys. 6. Zależność amplitudy sygnału fotoakustycznego dla „cdc” od częstotliwości modulacji światła

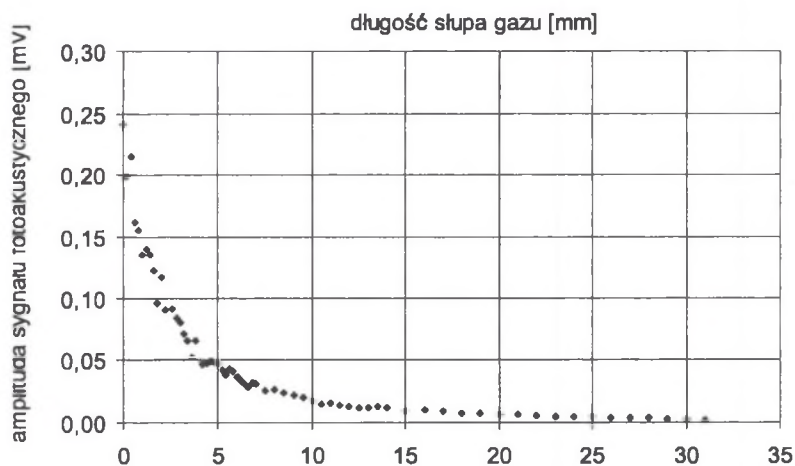
Fig. 6. Photoacoustic signal amplitude for „black body” dependence on the light frequency modulation



Rys. 7. Zależność fazy sygnału fotoakustycznego dla „cdc” od częstotliwości modulacji światła

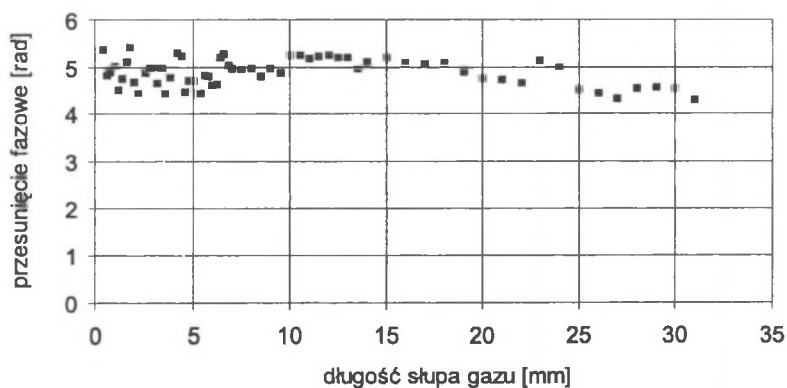
Fig. 7. Photoacoustic signal phase for „black body” dependence on the light frequency modulation

Rysunki 8 i 9 przedstawiają odpowiednio zależność amplitudy i fazy wygenerowanego sygnału fotoakustycznego od długości słupa gazu znajdującego się w komorze. Pomiaru wykonywane były dla „cdc” oświetlanego wiązką światła lasera półprzewodnikowego przy stałej częstotliwości modulacji wynoszącej 450 Hz. Odległość próbki od okna (długość słupa gazu) zmieniano w przedziale 1.00 ÷ 30.00 mm. Na przedstawionych wykresach nie naniesiono błędów pomiarowych przypadkowych, gdyż są one znikomo małe. Należy jednak zauważyć, że na wynik pomiarów miał wpływ błąd systematyczny wynikający z zastosowania nanowoltomierza selektywnego o wąskim paśmie przepuszczania (40 dB) przy niestabilnej pracy modulatora: zmiana częstotliwości modulacji o ± 2 Hz od częstotliwości środkowej filtra powoduje zmniejszenie amplitudy sygnału o około 10%. Jest to szczególnie widoczne na rys. 9, gdzie w zasadzie faza powinna być stała.



Rys. 8. Zależność amplitudy sygnału fotoakustycznego od długości słupa gazu w komórce fotoakustycznej

Fig. 8. Photoacoustic signal amplitude dependence on the gas column length in the photoacoustic cell



Rys. 9. Zależność fazy sygnału fotoakustycznego od długości słupa gazu w komórce fotoakustycznej

Fig. 9. Photoacoustic signal phase dependence on the gas column length in the photoacoustic cell

4. Podsumowanie

Celem przedstawionej pracy było zaprojektowanie, zbudowanie, a następnie przetestowanie komory fotoakustycznej. Wykonano szereg pomiarów sprawdzających działanie skonstruowanej komórki fotoakustycznej, które wykazały:

- generację mierzalnego sygnału fotoakustycznego;
- prawidłową zależność wygenerowanego sygnału od częstotliwości modulacji;
- rejestrowanie zmian sygnału fotoakustycznego przy niewielkich zmianach odległości próbki od okna górnego;
- mały wpływ zakłóceń zewnętrznych na wykonywane pomiary, o czym świadczą znikomo małe błędy przypadkowe mierzonych wartości.

W efekcie wyznaczono sygnał fotoakustyczny dla „ciała doskonale czarnego” w funkcji częstotliwości modulacji wiązki światła. Określono zarówno amplitudę mierzonego sygnału jak i jego przesunięcie fazowe przy częstotliwościach z zakresu $100 \div 1900$ Hz. Wykonane zostały również pomiary sygnału fotoakustycznego w funkcji długości słupa gazu (odległości próbki od okna górnego). Pomiary te zostały wykonane również dla „ciała doskonale czarnego” przy stałej częstotliwości modulacji.

Wykonane pomiary wykazały poprawność konstrukcji komórki fotoakustycznej i jej użyteczność do przeprowadzania tego typu badań.

Literatura

1. R. J. Bukowski, J. Szewczenko, Z. Kleszczewski, *Stanowisko do badania ciał stałych metodą fotoakustyczną*, Materiały II Krajowej Konferencji „Podstawy Fizyczne Badań Nieniszczących”, Gliwice 1997.

2. P. Korpiun, B. Büchner, *On the thermodynamics of the photoacoustic effect of condensed matter in gas cell*, Appl. Phys. B **30** (1983), 121-129.
3. J. Szewczenko, *Opracowanie, zbudowanie i przetestowanie stanowiska pomiarowego do badań metodą spektroskopii fotoakustycznej*, praca dyplomowa magisterska wykonana w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej pod promotorstwem prof. Z. Kleszczewskiego, Gliwice 1997.
4. W. P. Żarow, W. S. Letochow, *Лазерная оптико-акустическая спектроскопия*, Nauka, Moskwa 1984.

Roman J. Bukowski
Katarzyna Spałek
Zygmunt Kleszczewski
Instytut Fizyki
Politechnika Śląska
Akademicka 2
44-100 Gliwice

Abstract

The main topic of this work is the presentation of the new photoacoustic cell designed and built in the Institute of Physics of the Silesian Technical University. In chapter 1 some historical aspects of the photoacoustics evolution are described. The physical processes accompanied to photoacoustic effect (presented at Fig. 1) are shortly discussed too. As a consequence of presented processed some particular requirements about photoacoustic cells are formulated.

In chapter 2 the construction and basic technical parameters of the new photoacoustic cell are described (see Fig. 3). This cell was tested at the setup presented at Fig. 4 in chapter 3.

The obtained photoacoustic signal from carbon black body is presented at Fig. 5. The mathematical description of this signal and method of the treatment of that is presented in formulae (1) and (2). Finally results are presented at Fig. 6 to Fig. 9. These results agree qualitatively with that ones presented in the work [2].