

**ZESZYTY  
NAUKOWE  
POLITECHNIKI  
ŚLĄSKIEJ**

**Jerzy BODZENTA**

**FALE TERMICZNE  
W BADANIACH CIAŁ STAŁYCH**

7.3559/99

**MATEMATYKA-FIZYKA**

**z. 85**

**GLIWICE  
1999**

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
ZESZYTY NAUKOWE  
Nr 1432



P. 3359 / 99

**Jerzy BODZENTA**

## **FALE TERMICZNE W BADANIACH CIAŁ STAŁYCH**

**OPINIODAWCY**  
Prof. dr hab. Mikołaj Łabowski  
Prof. dr hab. Antoni Śliwiński

**KOLEGIUM REDAKCYJNE**

REDAKTOR NACZELNY – Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski  
REDAKTOR DZIAŁU – Dr Piotr Gawron  
SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Leško

**REDAKCJA**  
Mgr Aleksandra Kłobuszowska

**REDAKCJA TECHNICZNA**  
Alicja Nowacka

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0072-470X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej  
ul. Akademicka 5, 44 - 100 Gliwice  
tel./fax (0-32) 237 13 81

Nakł. 110 + 83 Ark. wyd. 11 Ark. druk. 10,125 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g  
Oddano do druku 20.10.1999 r. Podpis. do druku 20.10.1999 r. Druk ukończ. w październiku 1999 r.

Fotokopie, druk i oprawę wykonał „ROLEK”, Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

**Spis treści**

Spis oznaczeń.....	7
1. Zjawisko fototermiczne i fotoakustyczne .....	11
1.1. Zjawisko fototermiczne.....	11
1.2. Zjawisko fotoakustyczne.....	13
2. Opis niestacjonarnego pola temperatury .....	16
2.1. Równanie Fouriera-Kirchhoffa .....	16
2.2. Uogólnione równanie przewodnictwa cieplnego .....	18
2.3. Warunki brzegowe .....	19
3. Fale termiczne .....	23
3.1. Fale termiczne w ośrodku półnieskończonym – model jednowymiarowy .....	23
3.2. Fale termiczne w ośrodku warstwowym – model jednowymiarowy .....	31
3.3. Fale termiczne generowane przez źródło o skończonych wymiarach – model trójwymiarowy .....	36
4. Metody generacji i detekcji fal termicznych .....	43
4.1. Generacja fal termicznych.....	43
4.2. Detekcja sygnału w pomiarach fototermicznych .....	46
4.2.1. Bezpośredni pomiar temperatury .....	47
4.2.2. Radiometria w podczerwieni.....	47
4.2.3. Inne metody pośredniego pomiaru temperatury.....	49
4.2.4. Detekcja fotoakustyczna.....	51
4.2.5. Detekcja piezoelektryczna.....	55
4.2.6. Optyczne metody pomiaru deformacji próbki.....	58
4.2.7. Detekcja wykorzystująca zjawisko mirażu .....	62
4.2.8. Inne metody detekcji .....	75
5. Wykorzystanie zjawiska fototermicznego w pomiarach.....	77
5.1. Układ pomiarowy .....	77
5.2. Spektroskopia.....	82
5.3. Obrazowanie .....	85
5.4. Pomiar własności cieplnych.....	90

5.4.1. Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej .....	91
Metody impulsowe .....	91
Metody falowe .....	100
5.4.2. Wyznaczanie innych parametrów cieplnych .....	117
5.4.3. Badanie cienkich warstw .....	119
5.5. Badanie głębokościowych profili własności w próbkach niejednorodnych .....	132
5.6. Inne zastosowania .....	136
6. Podsumowanie .....	140
Podziękowania .....	143
Dodatek - Własności cieplne wybranych materiałów .....	144
Literatura .....	148
Streszczenie .....	161
Abstract .....	162

## Contents

List of symbols .....	7
1. Photothermal and photoacoustic effects .....	11
1.1. Photothermal effect .....	11
1.2. Photoacoustic effect .....	13
2. Description of non-stationary temperature field .....	16
2.1. Fourier-Kirchhoff equation .....	16
2.2. Generalized equation of heat conduction .....	18
2.3. Boundary conditions .....	19
3. Thermal waves .....	23
3.1. Thermal waves in semi-infinite medium – 1D model .....	23
3.2. Thermal waves in layered medium – 1D model .....	31
3.3. Thermal waves generated by finite size source – 3D model .....	36
4. Methods of generation and detection of thermal waves .....	43
4.1. Generation of thermal waves .....	43
4.2. Signal detection in photothermal measurements .....	46
4.2.1. Direct detection of temperature .....	47
4.2.2. Infrared radiometry .....	47
4.2.3. Another methods of indirect temperature detection .....	49
4.2.4. Photoacoustic detection .....	51
4.2.5. Piezoelectric detection .....	55
4.2.6. Optical methods for detection of sample deformation .....	58
4.2.7. Detection by mirage effect .....	62
4.2.8. Another detection methods .....	75
5. Application of photothermal effect for measurements .....	77
5.1. Measuring setup .....	77
5.2. Spectroscopy .....	82
5.3. Imaging .....	85
5.4. Determination of thermal properties .....	90

5.4.1. Determination of thermal diffusivity.....	91
Pulse methods.....	91
Wave methods.....	100
5.4.2. Determination of another thermal parameters.....	117
5.4.3. Testing of thin films.....	119
5.5. Investigation of depth profiles of properties in non-homogeneous samples.....	132
5.6. Another applications.....	136
6. Summary.....	140
Acknowledgements.....	143
Appendix – Thermal properties of selected materials.....	144
Literature.....	148
Abstract (in Polish).....	161
Abstract.....	162

## Spis oznaczeń

$\bar{\nabla}$	$= \bar{i} \frac{\partial}{\partial x} + \bar{j} \frac{\partial}{\partial y} + \bar{k} \frac{\partial}{\partial z}$
$\nabla_{r,z}^2$	$= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
$\alpha$	współczynnik przejmowania ciepła [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ]
$\alpha_T$	liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [ $\text{K}^{-1}$ ]
$\beta$	dyfuzyjność cieplna [ $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ]
$\gamma$	współczynnik pochłaniania światła [ $\text{m}^{-1}$ ]
$\Delta\phi$	zmiana fazy [rad]
$\varepsilon$	zdolność emisyjna [wielkość bezwymiarowa]
$\varepsilon_{ih}$	efuzyjność cieplna [ $\text{W}\cdot\text{s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ]
$\varepsilon^S$	przenikalność elektryczna [ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\varepsilon_{kl}^S$	składowa tensora przenikalności elektrycznej [ $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\zeta$	objętościowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [ $\text{K}^{-1}$ ]
$\Theta$	zaburzenie pola temperatury [K]
$\Theta_m$	amplituda zaburzenia pola temperatury [K]
$\theta$	kąt [rad]
$\kappa$	współczynnik przewodnictwa cieplnego [ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
$\Lambda$	okres siatki cieplnej [m]
$\lambda$	długość fali światła [m]
$\lambda_{th}$	długość fali termicznej [m]
$\mu^S$	przenikalność magnetyczna [ $\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
$\mu_{th}$	termiczna droga dyfuzji [m]
$\mu_{opt}$	optyczna droga pochłaniania [m]
$\nu$	liczba Poissona
$\xi$	zmienna całkowania
$\rho$	gęstość [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
$\sigma$	$= 5.67\cdot 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-4}$ , stała Stefana-Boltzmannna

$\sigma_{mn}$	składowa tensora naprężeń [Pa]
$\tau$	czas relaksacji [s]
$\tau_p$	czas trwania impulsu [s]
$\nu$	wykładnik adiabaty [wielkość bezwymiarowa]
$\Phi_A$	strumień ciepła przez powierzchnię $A$ [W]
$\phi$	faza sygnału mierzona względem zaburzenia [rad]
$\phi_{n,t}$	faza odchylenia normalnego, stycznego wiązki sondującej [rad]
$\varphi$	faza początkowa [rad]
$\chi$	objętościowa gęstość źródeł ciepła związanych z dysypacją lepkościową [W·m <sup>-3</sup> ]
$\Psi_{n,t}$	sygnał związany z odchyleniem normalnym, stycznym wiązki sondującej [a.u.]
$\psi$	odchylenie promienia sondującego [rad]
$\Psi_{n,t}$	odchylenie normalne, styczne promienia sondującego [rad]
$\omega$	częstotliwość kołowa (częstość) [rad·s <sup>-1</sup> ]
$A$	powierzchnia [m <sup>2</sup> ]
$a$	promień gaussowski wiązki światła (natężeniowy) [m]
$a_p$	promień gaussowski wiązki światła w przewężeniu [m]
$\arg(F)$	faza funkcji zespolonej $F$ [rad]
$B$	objętościowy moduł sprężystości [Pa]
$b$	długość [m]
$C_{klmn}^E$	składowa tensora stałych sprężystych (podatności mechanicznej) [Pa]
$c$	ciepło właściwe [J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$D_n$	składowa wektora indukcji pola elektrycznego [C·m <sup>-2</sup> ]
$d$	szerokość [m]
$E$	natężenie pola elektrycznego [V·m <sup>-1</sup> ]
$E_n$	składowa wektora natężenia pola elektrycznego [V·m <sup>-1</sup> ]
$E_R$	całkowita zdolność emisyjna [W·m <sup>-2</sup> ]
$e$	gęstość objętościowa energii wewnętrznej [J·m <sup>-3</sup> ]
$e_{klm}$	składowa tensora stałych piezoelektrycznych [C·m <sup>-2</sup> ]
$\operatorname{erfi}(\xi)$	$= -i\operatorname{erf}(i\xi)$ – urojona funkcja błędu
$\operatorname{erfc}(\xi)$	$= 1 - \operatorname{erf}(\xi)$ – komplementarna funkcja błędu
$\bar{F}$	funkcja zespolona sprzężona względem funkcji $F$

$\hat{F}(\xi_x, \xi_y, \xi_z, \omega)$	transformata Fouriera funkcji $F(x, y, z, t)$
$\bar{F}(s)$	transformata Laplace'a (obraz) funkcji $F(t)$
$\bar{f}$	siła działająca na jednostkę objętości płynu [N·m <sup>-3</sup> ]
$f$	częstotliwość [Hz]
$G$	moduł sprężystości poprzecznej [Pa]
$H(\xi)$	funkcja skoku jednostkowego (funkcja Heaviside'a)
$I$	natężenie światła [W·m <sup>-2</sup> ]
$I_m$	maksymalne natężenie światła [W·m <sup>-2</sup> ]
$i$	$= \sqrt{-1}$
$\bar{i}, \bar{j}, \bar{k}$	wersory osi [wielkość bezwymiarowa]
$J_n$	funkcja Bessela $n$ -go rzędu
$j_A$	gęstość strumienia ciepła na powierzchni $A$ [W·m <sup>-2</sup> ]
$\bar{J}_Q$	gęstość strumienia ciepła [W·m <sup>-2</sup> ]
$k$	liczba falowa fali świetlnej [m <sup>-1</sup> ]
$k_{th}$	liczba falowa fali termicznej [m <sup>-1</sup> ]
$L$	odległość od obszaru oddziaływania do płaszczyzny detektora [m]
$L_0$	odległość od przewężenia wiązki sondującej do obszaru oddziaływania [m]
$l$	grubość warstwy (próbki) [m]
$N(y, z)$	unormowany rozkład natężenia światła w wiązce sondującej [wielkość bezwymiarowa]
$n$	współczynnik załamania światła [wielkość bezwymiarowa]
$q$	gęstość objętościowa źródeł ciepła [W·m <sup>-3</sup> ]
$q_A$	gęstość powierzchniowa źródeł ciepła [W·m <sup>-2</sup> ]
$P$	ciśnienie [Pa]
$P_0$	ciśnienie w stanie równowagi [Pa]
$P_l$	moc wiązki światła [W]
$R$	współczynnik odbicia światła na granicy ośrodków [wielkość bezwymiarowa]
$R_e$	opór elektryczny [ $\Omega$ ]
$R_{th}$	opór cieplny [m <sup>2</sup> ·K·W <sup>-1</sup> ]
$\bar{r}$	$= x\bar{i} + y\bar{j} + z\bar{k}$ , wektor położenia [m]
$r$	odległość od osi lub środka symetrii układu [m]
$r_0$	odległość między osiami wiązki generującej i sondującej przy wykorzystaniu do detekcji sygnału zjawiska mirażu w geometrii równoległej [m]

$S$	sygnał mierzony [a.u.]
$s$	argument w obrazie funkcji [ $s^{-1}$ ]
$T$	temperatura [K]
$T_0$	temperatura otoczenia [K]
$T_A$	temperatura na powierzchni $A$ [K]
$t$	czas [s]
$U$	energia wewnętrzna [J]
$U_e$	napięcie (różnica potencjałów) [V]
$u$	gęstość objętościowa energii wewnętrznej [ $J \cdot m^{-3}$ ]
$V$	objętość [ $m^3$ ]
$\vec{w}$	wektor przemieszczenia [m]
$w_m$	składowa wektora przemieszczenia [m]
$w_{mn}$	składowa tensora deformacji [wielkość bezwymiarowa]
$\vec{v}_m$	prędkość ośrodka [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$v_Q$	prędkość rozchodzenia się ciepła [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$v_{th}$	prędkość fazowa fali termicznej [ $m \cdot s^{-1}$ ]
$x, y, z$	współrzędne [m]
$y_0$	odległość między osią wiązki generującej falę termiczną i osią wiązki sondującej [m]
$z_0$	odległość między osią wiązki sondującej i powierzchnią próbki [m]

## 1. Zjawisko fototermiczne i fotoakustyczne

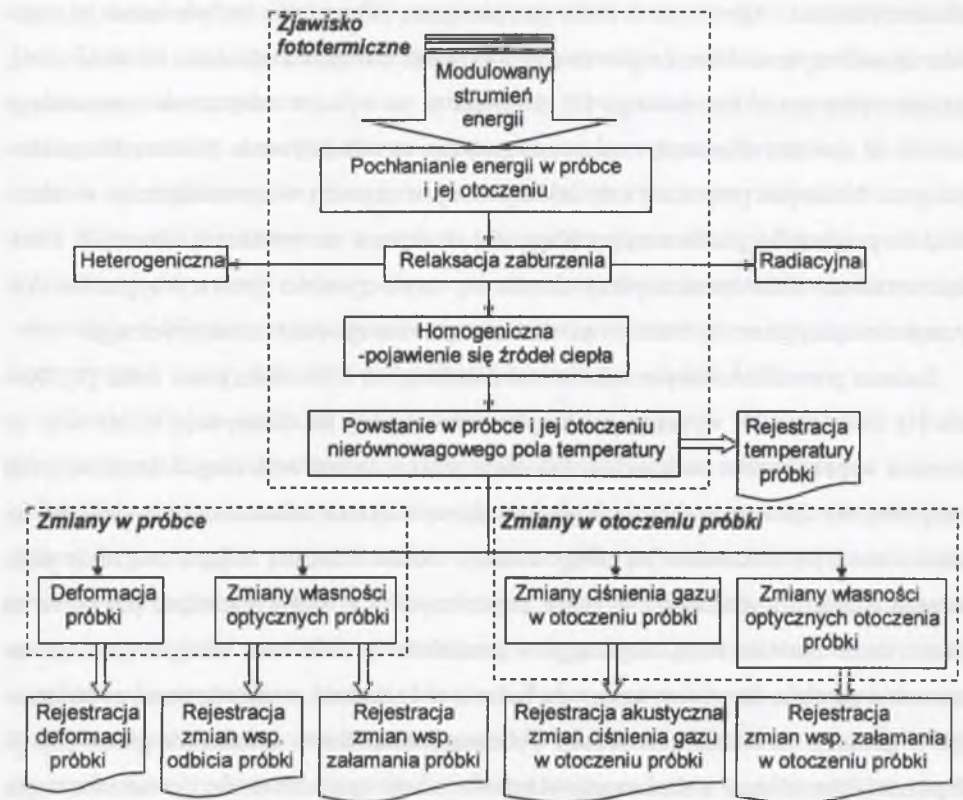
Rozwój nauki i techniki i związana z nim potrzeba pomiaru różnych wielkości fizycznych powoduje ciągłe zainteresowanie opracowaniem nowych metod pomiarowych. Szczególne miejsce zajmują metody nieniszczące, dające możliwość prowadzenia badań tak w czasie procesu produkcji wyrobu, jak i jego eksploatacji. W przypadku badań naukowych zastosowanie metod nieniszczących umożliwia pomiar wielu parametrów tej samej próbki i znalezienie występujących między nimi korelacji. Poszukuje się również nowych metod pomiarowych, rozszerzających możliwości wyznaczania konkretnych wielkości. Przykładem może być pomiar bardzo dużego lub bardzo małego współczynnika pochłaniania światła. Trudny do rozwiązania problem stanowi także wyznaczanie parametrów cieplnych bardzo małych próbek i cienkich warstw. Bardzo ciekawe możliwości dają w wymienionych przypadkach metody badawcze wykorzystujące zjawisko fototermiczne i stanowiące jego szczególny przypadek – zjawisko fotoakustyczne, którym poświęcona jest ta praca.

### 1.1. Zjawisko fototermiczne

Zjawisko fototermiczne polega na wytworzeniu nierównowagowego pola temperatury w próbce i jej otoczeniu, w wyniku oświetlenia próbki modulowaną przestrzennie lub czasowo wiązką światła. W bardziej ogólnym sensie pod oświetleniem rozumiane jest padanie na próbkę dowolnego strumienia energii – wiązki światła, mikrofal, elektronów itd. Taka interpretacja zjawiska fototermicznego będzie wykorzystywana dalej. Z punktu widzenia zastosowania zjawiska fototermicznego w pomiarach ważne jest zrozumienie i opisanie procesów fizycznych, które mu towarzyszą. Dalsze rozważania ograniczono do ciał stałych. Pochłanianie w próbce i jej otoczeniu części podającego na nią modulowanego strumienia energii prowadzi do pojawienia się zmiennych źródeł ciepła i powstania nierównowagowego pola temperatury. W większości przypadków brane jest pod uwagę tylko pochłanianie światła w próbce. Jednak jeżeli badane są materiały o małym współczynniku pochłaniania lub cienkie warstwy, konieczne jest uwzględnienie pochłaniania energii również w otoczeniu próbki. Rozkład temperatury zależy od przestrzennego rozkładu źródeł ciepła oraz własności cieplnych ośrodka. Przestrzenny rozkład źródeł ciepła jest określony pochłanianiem energii oraz zachodzącymi

procesami relaksacyjnymi. W przypadku pomiarów fototermicznych tylko relaksacja homogeniczna, w wyniku której pochłonięta energia zamienia się w ciepło prowadzi do powstania sygnału. Relaksacja heterogeniczna, związana ze wzbudzeniem cząstek innego ośrodka, i relaksacja radiacyjna, prowadząca do fluorescencji, nie dają wkładu w sygnał mierzony w pomiarach fototermicznych. Przy zadanym rozkładzie źródeł ciepła rozkład temperatury w próbce i jej otoczeniu zależy od własności cieplnych materiałów. Tak więc zmienne pole temperatury powstające w wyniku zjawiska fototermicznego zawiera informacje o procesach pochłaniania i relaksacji energii w próbce oraz jej własnościach cieplnych. Rejestracja wielkości związanych ze zmiennym polem temperatury stanowi podstawę fototermicznych metod pomiarowych. Metody rejestracji można podzielić na dwie grupy. Pierwsza obejmuje metody bezpośredniego i pośredniego pomiaru zmian temperatury próbki (w praktyce - jej powierzchni). Druga grupa to metody wykorzystujące zmiany własności próbki i jej bezpośredniego otoczenia, spowodowane zmianami temperatury. Najczęściej rejestrowane są wielkości związane z deformacją próbki, zmianami ciśnienia gazu w otoczeniu próbki (rejestracja fotoakustyczna) oraz zmianami własności optycznych próbki i jej otoczenia. Dokładniej metody rejestracji sygnału przeanalizowano w podrozdziale 4.2. Na rys. 1.2.1 przedstawiono schematycznie procesy zachodzące w próbce i jej otoczeniu pod wpływem oświetlenia modulowanym strumieniem energii wraz z podstawowymi metodami detekcji sygnału.

Z powyższej analizy wynika, że zjawisko fototermiczne może być wykorzystane do badania procesów pochłaniania i relaksacji energii w materiałach oraz do wyznaczania parametrów cieplnych, a także w badaniach procesów mających wpływ na własności optyczne i cieplne próbek. Opracowanie dowolnej metody pomiaru wykorzystującej zjawisko fototermiczne rozpoczyna się od opisu nierównowagowego pola temperatury, powstającego na skutek pochłaniania energii z modulowanego strumienia. Etap ten jest wspólny dla dowolnego rodzaju pomiaru. Następnie należy znaleźć związek między polem temperatury a wielkościami mierzonymi w wybranej metodzie rejestracji sygnału. Ostatni etap to opracowanie metody wyznaczania szukanych wielkości fizycznych na podstawie zależności doświadczalnych. Zazwyczaj wpływ wyznaczanych wielkości fizycznych na mierzony sygnał jest opisany złożonymi zależnościami matematycznymi. Dlatego też często na tym etapie wprowadza się do modelu teoretycznego założenia pozwalające uprościć analizę wyników eksperymentu.



Rys. 1.2.1. Procesy zachodzące w próbce i jej otoczeniu wywołane oświetleniem próbki modulowanym strumieniem energii, wraz z możliwymi metodami rejestracji sygnału  
Fig. 1.2.1. Processes proceed in a sample and its surroundings caused by illumination of the sample by modulated energy flux with possible methods of signal detection

## 1.2. Zjawisko fotoakustyczne

Jak już wspomniano powyżej, zjawisko fotoakustyczne stanowi szczególny przypadek zjawiska fototermicznego. Jednak w związku z jego znaczeniem dla rozwoju całej dziedziny wiedzy, której poświęcona jest niniejsza monografia, zostało ono dokładniej opisane poniżej.

Zjawisko fotoakustyczne zostało po raz pierwszy opisane przez Bella w 1880 roku [1]. Polega ono na emisji dźwięku w przypadku, gdy próbka zamknięta w naczyniu jest oświetlana wiązką o zmieniającym się natężeniu. Bell prowadził doświadczenia oświetlając światłem przerywanym ciała stałe i gazy. Część energii padającej wiązki światła jest wówczas pochłaniana w próbce, co prowadzi do okresowych zmian jej temperatury oraz zmian ciśnienia gazu w naczyniu. Dołączenie do naczynia słuchawki pozwala usłyszeć dźwięk, odpowiadający



zmianom ciśnienia. Odkryte przez Bella zjawisko przez kilkadziesiąt lat było znane jako zjawisko optoakustyczne. Obecnie powszechnie używana jest nazwa zjawisko fotoakustyczne, zaproponowana przez Rosencwaiga [2]. Pozwala to na wyraźne odróżnienie opisywanego zjawiska od zjawiska akustooptycznego, polegającego na oddziaływaniu światła z falami akustycznymi. Natomiast przymiotnik optoakustyczne jest używany w optoelektronice w odniesieniu do przyrządów przetwarzających sygnały akustyczne na optyczne i odwrotnie. Natomiast terminem efekt optoakustyczny określa się często zjawisko generacji sygnałów akustycznych wiązką laserową. Stanowi on wówczas synonim zjawiska fotoakustycznego.

Badania prowadzone na początku lat osiemdziesiątych XIX wieku przez Bella [3], Tyn-dalla [4] i Röntgena [5] wykazały, że natężenie powstającej fali akustycznej rośnie wraz ze wzrostem współczynnika pochłaniania światła w próbce. Jednak brak innych detektorów fali akustycznej niż ucho spowodował, że po początkowym okresie zainteresowania zjawisko fotoakustyczne było traktowane jak swego rodzaju ciekawostka, nie mająca znaczenia praktycznego. Dopiero wynalezienie w latach trzydziestych XX wieku mikrofonu pozwoliło na wykorzystanie zjawiska fotoakustycznego w pomiarach. W 1938 roku Viengerov opisuje zastosowanie zjawiska fotoakustycznego do badania pochłaniania promieniowania podczerwonego w gazach i określania koncentracji wybranego składnika w mieszaninie gazów [6]. W rok później Pfund donosi o zbudowaniu układu do pomiaru stężenia tlenu i dwutlenku węgla [7]. Co ciekawe, w swoim analizatorze gazów Pfund mierzy zmiany temperatury gazu, a nie sygnał akustyczny. W 1946 roku pojawia się pierwszy dostępny w sprzedaży fotoakustyczny analizator gazów, pozwalający na pomiar stężenia tlenu i dwutlenku węgla na poziomie kilku części na milion. Analizator pracuje w układzie różnicowym, zaproponowanym przez Lufta [8]. Powstaje nowa gałąź spektroskopii – spektroskopia fotoakustyczna (ang. *photoacoustic spectroscopy* – *PAS*). W latach czterdziestych zjawisko fotoakustyczne zaczyna być również wykorzystywane do badania procesów relaksacyjnych w gazach [9, 10].

Aż do początku lat siedemdziesiątych wykorzystanie zjawiska fotoakustycznego ograniczało się praktycznie do badania gazów. Następny etap w rozwoju fotoakustyki rozpoczął się wraz z wprowadzeniem do powszechnego użytku laserów. Przede wszystkim znacznie rozszerzył się obszar zastosowań zjawiska fotoakustycznego. W połowie lat siedemdziesiątych Rosencwaig zaproponował, aby wykorzystać spektroskopię fotoakustyczną do badania ciał stałych [2]. Co prawda, pierwsze publikacje dotyczące zjawiska fotoakustycznego w ciałach stałych pojawiły się już wcześniej (np. [11, 12, 13]), jednak dopiero prace Rosencwaiga zapoczątkowały rozwój fotoakustyki ciała stałego. Powstaje szereg teorii zjawiska fotoakustycz-

nego w ciałach stałych. Najbardziej popularną jest teoria Rosencwaiga i Gersho (teoria RG) [14]. Zgodnie z nią, modulowana wiązka światła powoduje powstanie w próbce okresowo zmiennego pola temperatury. Zmiany temperatury powierzchni próbki powodują okresowe zmiany temperatury w cienkiej warstwie gazu, przylegającej do tej powierzchni. W rezultacie zmienia się objętość warstwy i zaczyna ona działać jak tłok generujący falę akustyczną. Zarys teorii RG został przedstawiony w punkcie 4.2.4 poświęconym detekcji fotoakustycznej. Natomiast wnioski z teorii mające podstawowe znaczenie dla zrozumienia związku pomiędzy własnościami fal termicznych i możliwościami metod pomiarowych, w których fale te są wykorzystywane, zostały opisane w podrozdziale 3.2 i zebrane w tabeli 3.2.1.

Teoria RG jest oparta na kilku założeniach upraszczających. Najważniejsze z nich to przyjęcie modelu jednowymiarowego i założenie, że warstwa gazu nad próbką jest termicznie gruba. Oznacza to, że zmiany temperatury gazu zachodzą tylko w cienkiej warstwie przylegającej do powierzchni próbki. Ponadto rozważono tylko jeden z możliwych mechanizmów powstawania sygnału w komorze fotoakustycznej. W opublikowanych później pracach zwrócono uwagę na braki teorii RG, prowadzące do niezgodności przewidywań teoretycznych z wynikami eksperymentów. Aamodt, Murphy i Parker przeanalizowali wpływ skończonych rozmiarów komory fotoakustycznej na sygnał [15]. McDonald i Wetsel uwzględnili dodatkowy mechanizm powstawania sygnału fotoakustycznego, związany z indukowanymi ciepłymi drganiami mechanicznymi próbki [16]. Drgania te powodują, że zmiany ciśnienia rejestrowane przez mikrofon są sumą zmian opisanych w teorii RG i spowodowanych drganiami powierzchni próbki. Pełniejszy przegląd teorii zjawiska fotoakustycznego można znaleźć w pracy [17]. Opublikowano również wiele monografii poświęconych spektroskopii fotoakustycznej (np. [18, 19, 20]).

W latach osiemdziesiątych zaczyna być używany nowy termin - zjawisko fototermiczne, któremu poświęcony jest poprzedni podrozdział. Wiąże się to z opracowaniem wielu metod pomiarowych, w którym sygnałem mierzonym nie jest sygnał akustyczny, ale inne wielkości związane ze zmianami temperatury próbki i jej otoczenia. Metody te są nazywane metodami fototermicznymi.

## 2. Opis niestacjonarnego pola temperatury

Jak już wspomniano, pierwszym etapem opracowania dowolnej fototermicznej metody pomiarowej jest opisanie pola temperatury powstającego w wyniku oświetlenia próbki modulowanym strumieniem energii. W ogólnym przypadku możliwe są trzy mechanizmy wymiany ciepła: przewodnictwo cieplne, konwekcja i promieniowanie cieplne. W przypadku pomiarów fototermicznych zaburzenia pola temperatury są zazwyczaj niewielkie, więc ograniczenie się tylko do przewodnictwa cieplnego nie prowadzi najczęściej do błędów. Niekiedy jednak może okazać się konieczne uwzględnienie innych mechanizmów transportu ciepła [21, 22]. W niniejszym rozdziale przedstawione zostały podstawy teoretyczne analizy zmiennych pól temperatury. Opisano stosowane prawa oraz podstawowe rodzaje wykorzystywanych warunków brzegowych. Przykłady opisu konkretnych rozkładów temperatury dla przypadku, gdy strumień energii jest modulowany harmonicznym, zamieszczono w rozdziale następnym.

### 2.1. Równanie Fouriera-Kirchhoffa

Podstawowym prawem opisującym przewodzenie ciepła jest prawo Fouriera. Gęstość strumienia ciepła jest proporcjonalna do gradientu temperatury

$$\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T. \quad (2.1.1)$$

Współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\kappa$  jest stałą materiałową opisującą zdolność ciała do przewodzenia ciepła. Prawo Fouriera pozwala wyliczyć, jakie strumienie ciepła będą płynęły w ośrodku przy zadanym polu temperatury. Natomiast w zapisanej powyżej postaci nie daje możliwości wyznaczenia rozkładu temperatury. Aby było to możliwe, należy równanie przewodnictwa cieplnego zapisać w postaci różniczkowej. Przy jego wyprowadzeniu wygodnie jest skorzystać ze wzoru Gaussa-Ostrogradskiego. Wybierzmy w pewnym ośrodku objętość  $V$  ograniczoną zamkniętą powierzchnią  $A$ . Niech jedynym mechanizmem przenoszenia ciepła w rozważanym przypadku będzie przewodnictwo cieplne. Strumień ciepła wpływający do objętości  $V$  przez powierzchnię  $A$  jest równy

$$\Phi_A = -\oint_A \vec{j}_Q d\vec{A} = \oint_A \kappa \vec{\nabla} T d\vec{A}. \quad (2.1.2)$$

Strumień ten powoduje zmiany energii wewnętrznej wybranej objętości. Jeżeli uwzględnić dodatkowo, że w objętości  $V$  mogą istnieć objętościowe źródła ciepła  $q$ , związane na przykład

z absorpcją światła, płynącymi prądami elektrycznymi (ciepło Joule'a-Lenza) itp., to prędkość zmian energii wewnętrznej objętości  $V$

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \Phi_A + \int_V q dV. \quad (2.1.3)$$

Z drugiej strony prędkość zmian energii wewnętrznej jest równa

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_V c\rho T dV = \int_V c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV, \quad (2.1.4)$$

gdzie przyjęto, że gęstość  $\rho$  i ciepło właściwe  $c$  nie zależą od czasu. Z równań 2.1.3 i 2.1.4, wykorzystując wzór 2.1.2, otrzymujemy

$$\int_V c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV = \oint_A \kappa \vec{\nabla} T d\vec{A} + \int_V q dV. \quad (2.1.5)$$

Zgodnie ze wzorem Gaussa-Ostrogradskiego

$$\oint_A \kappa \vec{\nabla} T d\vec{A} = \int_V \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) dV \quad (2.1.6)$$

i równanie 2.1.5 można przepisać w postaci

$$\int_V c\rho \frac{\partial T}{\partial t} dV = \int_V \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) dV + \int_V q dV. \quad (2.1.7)$$

Objętość  $V$  została wybrana w sposób dowolny, tak więc prawdziwe jest również równanie

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}(\kappa \vec{\nabla} T) + q. \quad (2.1.8)$$

Powyższe równanie nosi nazwę równania Fouriera-Kirchhoffa i stanowi podstawę opisu zmiennych pól temperatury. W przypadku ośrodka jednorodnego i izotropowego upraszcza się ono do postaci

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla}^2 T + \frac{q}{\kappa}, \quad (2.1.9)$$

gdzie  $\beta = \kappa / \rho c$ . Zdefiniowany współczynnik  $\beta$  jest nazywany różnie. W literaturze dotyczącej

zjawiska fotoakustycznego i fototermicznego przyjęta jest nazwa dyfuzyjność cieplna (ang. *thermal diffusivity*). Można się spotkać również z innymi nazwami, na przykład współczynnik wyrównywania temperatury [23], współczynnik przewodnictwa temperaturowego [24], przewodnictwo temperaturowe [25]. Jednak nazwa dyfuzyjność cieplna najlepiej oddaje sens fizyczny współczynnika  $\beta$ . Przekształcając prawo Fouriera (wzór 2.1.1) i zakładając, że  $\rho$  i  $c$  są stałe

$$\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T = -\beta \rho c \vec{\nabla} T = -\beta \vec{\nabla}(\rho c T). \quad (2.1.10)$$

Uwzględniając ponadto, iż  $\rho c T = U$ , otrzymujemy związek między gęstością strumienia ciepła i gradientem energii wewnętrznej

$$\vec{j}_Q = -\beta \vec{\nabla} U. \quad (2.1.11)$$

Równanie to jest analogiczne do równania dyfuzji – opisuje dyfuzję energii wewnętrznej. Współczynnik  $\beta$  charakteryzuje dyfuzję tej energii. Dlatego też nazwanie współczynnika  $\beta$  dyfuzyjnością cieplną jest w pełni uzasadnione.

W zamieszczonym wyprowadzeniu równania Fouriera-Kirchhoffa nie wprowadzono rozróżnienia pomiędzy ciepłem właściwym przy stałej objętości i ciepłem właściwym przy stałym ciśnieniu, gdyż dla ciał stałych wielkości te są sobie równe. Analizę ogólnego przypadku można znaleźć w podręcznikach dotyczących przewodnictwa cieplnego (np. [23, 24]).

Z matematycznego punktu widzenia równanie Fouriera-Kirchhoffa jest równaniem parabolicznym, czego konsekwencją jest nieskończona prędkość rozchodzenia się zaburzeń cieplnych [23, 24]. Jednak, jak zostało to wykazane w następnym podrozdziale, ta „teoretyczna wada” równania Fouriera-Kirchhoffa nie ma znaczenia praktycznego. Równanie Fouriera-Kirchhoffa dobrze opisuje przewodnictwo cieplne w realnie spotykanych przypadkach.

## 2.2. Uogólnione równanie przewodnictwa cieplnego

Na paradoks związany z nieskończoną prędkością rozchodzenia się zaburzeń cieplnych, wynikającą z równania Fouriera-Kirchhoffa, jako jeden z pierwszych zwrócił uwagę Vernotte [26]. Zaproponował on równanie, w którym uwzględniona została skończona prędkość rozchodzenia się ciepła [27, 28]. Problemem tym zajmował się również Łytkow [29]. Równania proponowane w cytowanych pracach stanowią fenomenologiczną modyfikację prawa Fouriera i mają postać

$$\vec{j}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T - \tau \frac{\partial \vec{j}_Q}{\partial t}. \quad (2.2.1)$$

Wzór 2.2.1 jest nazywany uogólnionym prawem Fouriera. Wynika z niego, że prędkość rozchodzenia się ciepła

$$v_Q = \sqrt{\frac{\beta}{\tau}}. \quad (2.2.2)$$

Teoretyczne uzasadnienie wzoru 2.2.1 przedstawili Kaliski [30] i Gogół [31]. Obydwaj autorzy rozpatrywali przewodzenie ciepła w ramach termodynamiki procesów nieodwracalnych. Podobnie jak w przypadku prawa Fouriera, aby zastosować wzór 2.2.1 do analizy pola temperatury, należy go przekształcić do postaci różniczkowej. Po przekształceniach otrzymuje się hiperboliczne równanie przewodnictwa cieplnego

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{1}{v_Q^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = \vec{\nabla}^2 T. \quad (2.2.3)$$

W ostatnim równaniu nie uwzględniono możliwości występowania w materiale objętościowych źródeł ciepła.

Z praktycznego punktu widzenia ważna jest odpowiedź na pytanie, kiedy należy stosować do opisu pola temperatury równanie 2.2.3, a kiedy można korzystać z klasycznego równania Fouriera-Kirchhoffa 2.1.8. Teoretycznie skończona prędkość rozchodzenia się ciepła powinna mieć znaczenie w przypadku procesów o dużym natężeniu, w których zachodzą szybkie zmiany strumieni ciepła. Pod pojęciem szybkie rozumiane są tu zmiany zachodzące w czasie porównywalnym z  $\tau$ . Podawane w literaturze czasy relaksacji są rzędu  $10^{-9}$  s dla azotu [26] i  $10^{-11}$  s dla aluminium [29]. Trzeba przy tym podkreślić, że czasy te nie zostały wyznaczone doświadczalnie, a otrzymano je na podstawie rozważań teoretycznych dotyczących procesów relaksacji. Tak krótkie czasy relaksacji powodują, że trudno jest sobie wyobrazić realny proces, do opisu którego należałoby stosować równanie 2.2.3.

Uogólnione prawo Fouriera jest ważne z punktu widzenia fizyka, gdyż eliminuje paradoks nieskończonej prędkości rozchodzenia się ciepła. Jednak przy rozpatrywaniu realnych procesów transportu ciepła praktycznie zawsze można założyć, że prędkość rozchodzenia się ciepła jest bardzo duża ( $v_Q \rightarrow \infty$ ) i korzystać z równania 2.1.8.

Kończąc rozważania dotyczące poprawności fizycznej teorii przewodnictwa cieplnego należy zauważyć, że podobna sytuacja zachodzi dla wszystkich zjawisk transportu opisanych równaniami parabolicznymi, na przykład dla dyfuzji.

## 2.3. Warunki brzegowe

Równanie różniczkowe 2.1.8 opisuje związek między temperaturą, czasem i położeniem w przestrzeni, który musi być spełniony dla dowolnego rozkładu temperatury w ciele stałym. Aby móc na jego podstawie znaleźć rozkład temperatury w konkretnym analizowanym przypadku, należy określić warunki jednoznaczności rozwiązania. Warunki te można podzielić na kilka grup:

- warunki geometryczne, związane z geometrią rozważanego układu,
- warunki fizyczne, określone własnościami materiałów tworzących układ,
- rozkład źródeł ciepła,
- warunki początkowe, określające rozkład temperatury w chwili  $t = 0$ ,
- warunki brzegowe, określające warunki wymiany ciepła na granicach ośrodków.

Warunki początkowe i brzegowe są często nazywane warunkami granicznymi.

W przypadku pomiarów fototermicznych pierwsze dwie grupy warunków są zazwyczaj dobrze określone. Warunki geometryczne określa jednoznacznie kształt i budowa próbki. Określenie warunków fizycznych będzie najczęściej polegało na założeniu, że własności cieplne materiałów tworzących rozpatrywany układ nie zależą od temperatury. Jest ono uzasadnione niewielkimi zazwyczaj zmianami temperatury ciał, powodowanymi przez zjawisko fototermiczne.

Rozkład źródeł ciepła zależy od pochłaniania energii w analizowanym układzie i zachodzących procesów relaksacji. Jeżeli analizowany układ jest zbudowany z materiałów o znanych własnościach optycznych, a czasy relaksacji są krótkie, to określenie gęstości objętościowych źródeł ciepła nie będzie stanowiło problemu. W przypadku pomiarów własności optycznych metodami fototermicznymi wystarczające zazwyczaj będzie przyjęcie rozkładu źródeł ciepła w postaci zgodnej z ogólnymi prawami opisującymi pochłanianie energii w ośrodku. Sytuacja będzie bardziej skomplikowana, jeżeli celem pomiarów będzie analiza mechanizmów relaksacji zaburzenia, na przykład badanie rekombinacji nadmiarowych nośników ładunku generowanych światłem w półprzewodnikach. Więcej informacji na ten temat zawiera podrozdział 5.6.

Warunki początkowe w większości przypadków sprowadzają się do założenia, że w chwili początkowej układ pozostawał w równowadze. Ich określenie ma znaczenie przy opisie impulsowych pomiarów fototermicznych. Przy analizie pomiarów, w których stosuje się okresowo zmienne zaburzenie pola temperatury, pomija się wyrażenia opisujące ustalanie się nowego stanu równowagi układu i określanie warunków początkowych nie ma wówczas praktycznego znaczenia.

Problem poprawnego wyboru warunków brzegowych jest znacznie bardziej złożony. W teorii przewodnictwa cieplnego formułuje się cztery podstawowe rodzaje warunków brzegowych.

1°. Warunki brzegowe I rodzaju (warunki Dirichleta).

Polegają na zadaniu temperatury na powierzchni granicznej w każdej chwili czasu

$$T_A(t) = f(t). \quad (2.3.1)$$

2°. Warunki brzegowe II rodzaju (warunki Neumanna).

Są określone poprzez rozkład gęstości strumienia ciepła na powierzchni granicznej w każdej chwili czasu

$$j_A(t) = f(t). \quad (2.3.2)$$

3°. Warunki brzegowe III rodzaju (warunki Fouriera).

Opierają się na założeniu, że gęstość strumienia ciepła przyjmowanego przez powierzchnię graniczną zależy od różnicy między temperaturą powierzchni  $T_A$  i temperaturą przylegającego do niej płynu  $T_P$ . Gęstość strumienia ciepła przyjmowanego przez powierzchnię określa prawo Newtona

$$j_A = \alpha(T_A - T_P) = \frac{T_A - T_P}{R_{th}}. \quad (2.3.3)$$

4°. Warunki brzegowe IV rodzaju.

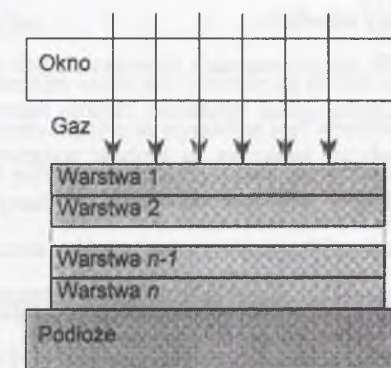
Polegają na założeniu równości temperatur i gęstości strumieni ciepła na powierzchni granicznej, rozdzielającej ośrodki

$$\begin{cases} T_{A1} = T_{A2} \\ j_{A1} = j_{A2} \end{cases}. \quad (2.3.4)$$

We wszystkich wymienionych przypadkach pod gęstością strumienia ciepła na powierzchni granicznej rozumie się składową gęstość strumienia ciepła normalną do tej powierzchni.

Zastosowanie konkretnego rodzaju warunków brzegowych zależy, oczywiście, od analizowanego układu. Typowe przykłady wykorzystania poszczególnych z nich są opisane w cytowanym już podręczniku [24]. Dotyczą one zazwyczaj zagadnień technicznych (np. nagrzewania ciał w piecach). W niniejszej książce rozpatrywana jest szczególna grupa problemów związanych opisem nierównowagowych pól temperatury generowanych światłem. Dlatego też celowe jest przeanalizowanie zakresu stosowalności poszczególnych rodzajów warunków brzegowych w opisie eksperymentów fototermicznych.

Rozpatrzmy przykładowy układ przedstawiony na rys. 2.3.1. Próbka złożona z  $n$  warstw jest umieszczona na podłożu. Na górną powierzchnię próbki pada wiązka światła. Układ od góry zamknięty jest grubym oknem szklanym, a między oknem i powierzchnią próbki znajduje się warstwa gazu. W typowym przypadku dla każdej z



Rys. 2.3.1. Próbka złożona z  $n$  warstw umieszczona na podłożu i oświetlona z góry wiązką światła. Układ od góry ograniczony oknem

Fig. 2.3.1. Sample consists of  $n$  layers placed on a substrate and illuminates from the top with light beam. The system is confined from the top by a window

granic oddzielających warstwy próbki zapisuje się warunek ciągłości temperatury i gęstości strumienia ciepła – do opisu tych granic wykorzystuje się warunki brzegowe IV rodzaju. Jeżeli podłoże, na którym umieszczono próbkę, przewodzi ciepło znacznie lepiej od próbki, to można założyć, że jego temperatura pozostaje stała. Stała pozostaje więc również temperatura dolnej powierzchni próbki. Tak więc dla powierzchni granicznej próbka-podłoże można zapisać warunek brzegowy I rodzaju opisujący zależność temperatury powierzchni od czasu (dokładniej – jej niezmiennosc w czasie). Analogiczny warunek jest również zazwyczaj spełniony na granicy gaz-okno. Pozostaje zapisanie warunków brzegowych na granicy próbka-gaz. Jeżeli energia z padającej wiązki światła jest pochłaniana w całej objętości próbki, to dla rozpatrywanej granicy zapisuje się zazwyczaj, tak jak dla granic między warstwami próbki, warunki brzegowe IV rodzaju. Jednak jeżeli próbka silnie pochłania światło, to można przyjąć, że energia jest praktycznie pochłaniana na powierzchni próbki. Wygodnie jest wówczas zapisać dla granicy próbka-gaz zmodyfikowany warunek brzegowy II rodzaju i założyć, że suma gęstości strumieni ciepła odpływających od powierzchni granicznej jest równa części natężenia światła, pochłoniętej w pobliżu tej powierzchni

$$j_{A1}(t) + j_{A2}(t) = (1 - R)I(t). \quad (2.3.5)$$

Dodatkowo warunek ten uzupełnia się założeniem o ciągłości temperatury na rozpatrywanej granicy ośrodków.

W eksperymentach fototermicznych związanych z badaniem cienkich warstw wygodnie jest często opisać własności cieplne warstwy jednym parametrem – jej oporem cieplnym  $R$ . Zakłada się wówczas, że grubość warstwy można pominąć, natomiast przy przejściu między ośrodkami oddzielonymi warstwą o danej wartości oporu cieplnego temperatura zmienia się skokowo. Dla rozpatrywanej granicy można zapisać warunek brzegowy III rodzaju. Gęstość strumienia ciepła przepływającego przez warstwę o oporze cieplnym  $R_{th}$

$$j_Q = \frac{1}{R_{th}}(T_{A1} - T_{A2}) \quad (2.3.6)$$

jest proporcjonalna do różnicy temperatur na powierzchniach rozdzielonych tym oporem. Wybór właściwych warunków brzegowych decyduje o poprawności opisu pola temperatury. Dlatego też przyjęcie konkretnego zestawu warunków musi być poprzedzone dokładną analizą rozpatrywanego układu tak, aby przyjęte warunki brzegowe możliwie jak najdokładniej opisywały rzeczywiste procesy wymiany ciepła na granicy ośrodków.

### 3. Fale termiczne

Aby możliwe było wykorzystanie zjawiska fototermicznego w pomiarach, konieczne jest opisanie związku między wygenerowanym wiązką światła nierównowagowym polem temperatury a własnościami materiału. W ogólnym przypadku związek ten jest bardzo skomplikowany. Dlatego też celowe jest rozpoczęcie analizy teoretycznej od opisu pól możliwie prostych – powstających w wyniku istnienia w próbce źródeł ciepła harmonicznie zmiennych w czasie. Co ważne, podejście takie nie ogranicza ogólności opisu. Jeżeli objętościowa gęstość źródeł ciepła zmienia się w czasie okresowo, ale według zależności innej niż harmoniczna, to zależność ta może być przedstawiona w postaci nieskończonego szeregu funkcji harmonicznym

$$q(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^{\infty} q_j(\vec{r}) \cos(j\omega t + \varphi_j). \quad (3.0.1)$$

W przypadku nieokresowych (np. impulsowych) źródeł ciepła szereg powyższy przechodzi w całkę

$$q(\vec{r}, t) = \int_0^{\infty} q_{\omega}(\vec{r}) \cos(\omega t + \varphi) d\omega. \quad (3.0.2)$$

Nierównowagowe pole temperatury związane z istnieniem okresowo zmiennych źródeł ciepła jest często opisywane poprzez tak zwane fale termiczne. Pojęcie to wygodnie jest wprowadzić na podstawie analizy pola temperatury w ośrodku półnieskończonym, którego temperatura powierzchni oscyluje wokół temperatury  $T_0$ .

#### 3.1. Fale termiczne w ośrodku półnieskończonym – model jednowymiarowy

Rozpatrzmy przestrzeń wypełnioną dwoma różnymi materiałami, oddzielonymi powierzchnią  $x = 0$ . Niech temperatura ośrodka wypełniającego półprzestrzeń  $x < 0$  (ośrodek 1) zmienia się zgodnie z zależnością

$$T_1(t) = T_0 + \Theta_{m1} \cos(\omega t). \quad (3.1.1)$$

Ponadto niech ośrodek wypełniający półprzestrzeń  $x > 0$  (ośrodek 2) ma w chwili  $t = 0$  temperaturę  $T_0$ . Zakładając, że wymiana ciepła między ośrodkami zachodzi zgodnie z prawem Newtona (równanie 2.3.3), znajdziemy rozkład temperatury w ośrodku 2.

Pole temperatury w półprzestrzeni  $x > 0$  jest opisane równaniem Fouriera-Kirchhoffa w postaci

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial T_2}{\partial t}. \quad (3.1.2)$$

Rozwiązania powyższego równania będziemy szukać przy następujących warunkach granicznych:

$$T_2(x, 0) = T_0, \quad (3.1.3)$$

$$-\kappa_2 \left. \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha [T_1(t) - T_2(0, t)], \quad (3.1.4)$$

$$T_2(\infty, t) = T_0. \quad (3.1.5)$$

Przy rozwiązywaniu wielu zadań związanych ze znajdowaniem pola temperatury wygodnie jest stosować metody operatorowe, oparte na przekształceniach całkowych. Do rozwiązania sformułowanego problemu można wykorzystać metodę opartą na przekształceniu Laplace'a

$$\bar{F}(s) = \int_0^{\infty} F(t) \exp(-st) dt. \quad (3.1.6)$$

Stosując to przekształcenie do równania 3.1.2 otrzymujemy

$$\frac{\partial^2 \bar{T}_2(x, s)}{\partial x^2} = \frac{s}{\beta_2} \left[ \bar{T}_2(x, s) - \frac{T_0}{s} \right]. \quad (3.1.7)$$

Jeżeli ma być spełniony warunek 3.1.5, to rozwiązanie równania można zapisać następująco

$$\bar{T}_2(x, s) = A \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{\beta_2}} x\right) + \frac{T_0}{s}. \quad (3.1.8)$$

Stała  $A$  znajdujemy z warunku brzegowego 3.1.4, który po zastosowaniu przekształcenia Laplace'a przyjmuje postać

$$-\kappa_2 \left. \frac{\partial \bar{T}_2(x, s)}{\partial x} \right|_{x=0} = \alpha \left[ \bar{T}_1(s) - \bar{T}_2(0, s) \right], \quad (3.1.9)$$

a po podstawieniu

$$\kappa_2 A \sqrt{\frac{s}{\beta_2}} = -\alpha \left( A - \Theta_{m1} \frac{s}{s^2 + \omega^2} \right). \quad (3.1.10)$$

Ostatecznie transformata Laplace'a szukanej temperatury  $T_2$  dana jest wzorem

$$\bar{T}_2(x, s) = \frac{\Theta_{m1}}{\alpha \left( 1 + \frac{\kappa_2}{\alpha} \sqrt{\frac{s}{\beta_2}} \right)} \frac{s}{s^2 + \omega^2} \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{\beta_2}} x\right) + \frac{T_0}{s}. \quad (3.1.11)$$

Otrzymane rozwiązanie ma postać

$$\bar{T}_2(x, s) = \bar{F}_1(s) \bar{F}_2(s) + \frac{T_0}{s}, \quad (3.1.12)$$

$$\text{gdzie } \bar{F}_1(s) = \frac{\Theta_{m1}}{\alpha} \frac{s}{s^2 + \omega^2}, \quad \bar{F}_2(s) = \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{\beta_2}} x\right)}{1 + \frac{\kappa_2}{\alpha} \sqrt{\frac{s}{\beta_2}}}.$$

Oryginały funkcji  $\bar{F}_1(s)$  i  $\bar{F}_2(s)$  są znane i równe odpowiednio  $F_1(t) = \frac{\Theta_{m1}}{\alpha} \cos(\omega t)$  i

$$F_2(t) = \frac{\alpha}{\kappa_2} \sqrt{\frac{\beta_2}{\pi t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\beta_2 t}\right) - \frac{\alpha^2 \beta_2}{\kappa_2^2} \exp\left(\frac{\alpha}{\kappa_2} x + \frac{\alpha^2 \beta_2}{\kappa_2^2} t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_2 t}} + \frac{\alpha}{\kappa_2} \sqrt{\beta_2 t}\right). \quad \text{Korzystając}$$

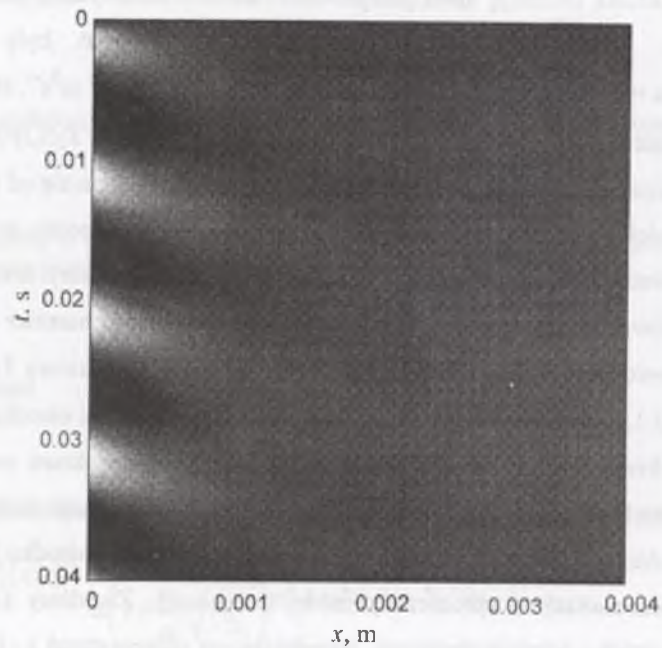
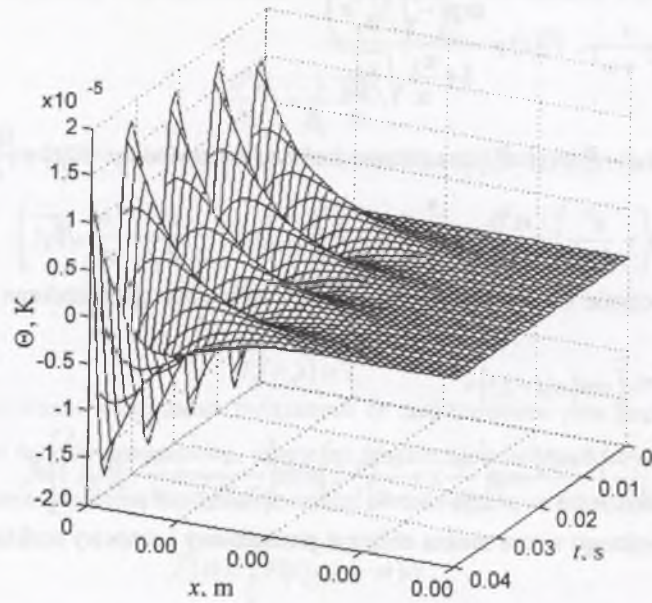
z twierdzenia o iloczynie transformat znajdujemy wyrażenie opisujące szukane pole temperatury

$$T_2(x, t) = T_0 + \frac{\Theta_{m1}}{\kappa_2} \int_0^t \cos[\omega(t - \xi)] \times \times \left[ \sqrt{\frac{\beta_2}{\pi \xi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\beta_2 \xi}\right) - \frac{\alpha \beta_2}{\kappa_2} \exp\left(\frac{\alpha}{\kappa_2} x + \frac{\alpha^2 \beta_2}{\kappa_2^2} \xi\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\beta_2 \xi}} + \frac{\alpha}{\kappa_2} \sqrt{\beta_2 \xi}\right) \right] d\xi. \quad (3.1.13)$$

Na podstawie powyższego wzoru można obliczyć przestrzenny i czasowy rozkład temperatury w ośrodku 2.

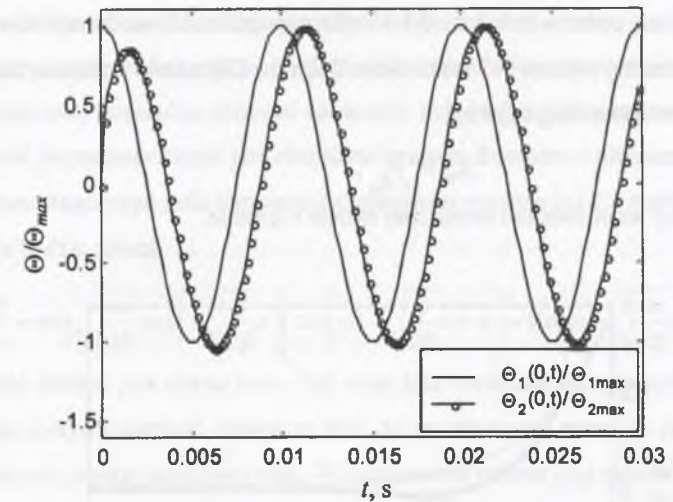
Jako przykładową ilustrację autor przeprowadził analizę numeryczną pola temperatury dla aluminium. Wartości parametrów przyjętych do obliczeń były następujące:  $\omega = 628 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\alpha = 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ,  $\kappa_2 = 2.1 \cdot 10^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 8.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ,  $\Theta_{m1} = 10 \text{ K}$ . Na rys. 3.1.1 przedstawiono obliczone zaburzenie temperatury  $\Theta_2(x, t) = T_2(x, t) - T_0$ . Z wykresu wynika, że zaburzenie to stosunkowo szybko zanika wraz z oddalaniem się od granicy ośrodków i w odległości około 3 mm jest zanedbywalnie małe. Ponadto można zauważyć, iż po czasie porównywalnym z okresem zmian temperatury w ośrodku 1, który w rozpatrywanym przypadku jest równy 10 ms, analizowane zmiany temperatury mają charakter quasi-ustalony – temperatura dowolnego punktu oscyluje z częstością  $\omega$  wokół temperatury  $T_0$ . Wniosek ten potwierdza rys. 3.1.2, przedstawiający zmiany temperatury powierzchni ośrodków 1 i 2 w funkcji czasu. Z wykresu wynika, że praktycznie po upływie jednego okresu temperatura powierzchni ośrodków 1 zmienia się harmonicznie, przy czym jest przesunięta w fazie względem temperatury  $T_1$ . Aby uzyskać więcej informacji o polu temperatury w ośrodku 2, w stanie quasi-ustalonym przeanalizujemy uproszczony model teoretyczny. Znajdźmy zaburzenie pola temperatury w ośrodku półnieskończonym, wypełniającym półprzestrzeń  $x > 0$ , przy założeniu, że zaburzenie temperatury powierzchni

$$\Theta(0, t) = \Theta_m \exp(i\omega t + \varphi), \quad (3.1.14)$$



Rys. 3.1.1. Zaburzenie temperatury w ośrodku półnieskończonym, który w chwili  $t = 0$  rozpoczął wymieniać ciepło z materiałem, którego temperatura zmienia się harmonicznie w czasie

Fig. 3.1.1. Disturbance of the temperature in semi-infinite medium, which in the moment  $t = 0$  has started heat exchange with material, which temperature changes harmonically in time



Rys. 3.1.2. Zmiany temperatury powierzchni ośrodka 1 i 2 unormowane do jedności  
Fig. 3.1.2. Temperature changes of surfaces of medium 1 and 2 normalized to unity

gdzie sens fizyczny ma część rzeczywista funkcji  $\Theta(0, t)$ . Jeżeli ograniczyć się tylko do analizie stanu quasi-ustalonego, to szukane rozwiązanie powinno mieć postać

$$\Theta(x, t) = A(x) \exp(i\omega t). \quad (3.1.15)$$

Podstawiając 3.1.15 do równania 3.1.2 i uwzględniając warunek 3.1.14 oraz fakt zanikania zaburzenia przy oddalaniu się od powierzchni ośrodka otrzymujemy

$$\Theta(x, t) = \Theta_m \exp\left(\sqrt{i\omega/2\beta} x + \varphi\right) \exp(i\omega t), \quad (3.1.16)$$

i po wyliczeniu części rzeczywistej

$$\Theta(x, t) = \Theta_m \exp\left(-\sqrt{\omega/2\beta} x\right) \cos\left(\omega t - \sqrt{\omega/2\beta} x + \varphi\right). \quad (3.1.17)$$

Równanie powyższe jest identyczne z równaniem płaskiej fali tłumionej, rozchodzącej się w dodatnim kierunku osi  $x$ . Dlatego też pole temperatury opisane równaniem 3.1.17 jest nazywane falą termiczną. Z równania 3.1.17 wynika, że fale termiczne są silnie tłumione. Występujący przy zmiennej  $x$  w argumentie funkcji cosinus współczynnik odpowiadający liczbie falowej fali termicznej

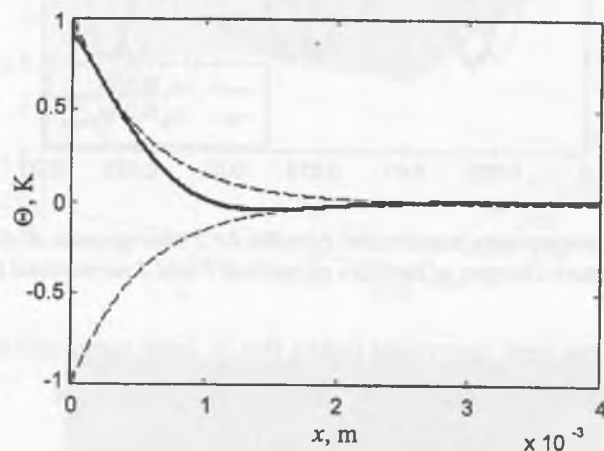
$$k_{th} = \sqrt{\omega/2\beta} \quad (3.1.18)$$

jest równy współczynnikowi występującemu w opisującej zanik amplitudy fali funkcji eksponencjalnej. Innymi słowy – współczynnik tłumienia fali termicznej jest równy jej liczbie falowej. Oznacza to, że fala termiczna jest praktycznie całkowicie tłumiona na drodze równej

długości fali. Na rys. 3.1.3 pokazano przykładowy, chwilowy rozkład temperatury w aluminium, wyliczony na podstawie wzoru 3.1.17 dla częstotliwości modulacji równej 100 Hz. Długość fali termicznej wynosi wówczas około 3.3 mm. Głębokość wnikania fali termicznej charakteryzuje termiczna droga dyfuzji

$$\mu_{th} = 1/k_{th}, \quad (3.1.19)$$

po przebyciu której amplituda fali termicznej maleje e-krotnie.



Rys. 3.1.3. Chwilowy rozkład zaburzenia temperatury w ośrodku związany z falą termiczną (linia ciągła). Liniami przerywanymi zaznaczono zanik amplitudy fali

Fig. 3.1.3. Momentary distribution of the temperature in a medium caused by the thermal wave (solid line). Dashed lines point out decay of the wave amplitude

Z równania 3.1.17 wynika, że sposób propagacji fali termicznej zależy od własności cieplnych materiału, przede wszystkim od jego dyfuzyjności cieplnej. Fale termiczne cechuje bardzo silna dyspersja. Prędkość fazowa fali termicznej

$$v_{th} = \omega/k_{th} = \sqrt{2\beta\omega}. \quad (3.1.20)$$

W fizyce fala jest definiowana najczęściej jako zaburzenie pola fizycznego, rozchodzące się ze skończoną prędkością i przenoszące energię [32]. Niektórzy autorzy unikają definiowania pojęcia fali, a piszą o procesach falowych, związanych z rozchodzeniem się w układzie otwartym powstającego w pewnym jego punkcie zaburzenia [33, 34]. Transport energii związany z rozchodzeniem się w ośrodku fali opisywany jest zazwyczaj natężeniem fali, równym średniej wartości strumienia energii. W przypadku fal sprężystych i elektromagnetycznych natężenia fal są proporcjonalne do kwadratu amplitudy wielkości falowej. Jest to związane z faktem, że dodatkowa energia pojawiająca się w ośrodku w wyniku powstania zaburzenia jest

proporcjonalna do kwadratu wielkości opisującej to zaburzenie. W przypadku fal termicznych jest inaczej. Zaburzenie pola temperatury powoduje lokalne zmiany gęstości energii wewnętrznej, przy czym zmiany te są proporcjonalne do zmian temperatury. Przekazywanie energii wewnętrznej pomiędzy różnymi częściami układu jest równoznaczne z przepływem ciepła. Gęstość strumienia ciepła jest określona prawem Fouriera – równanie 2.1.1. W przypadku nierównowagowego pola temperatury opisanego wzorem 3.1.17 wartość gęstości strumienia ciepła będzie równa

$$j_Q = -\kappa \frac{\partial \Theta}{\partial x} = \kappa \Theta_m \sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} x\right) \left[ \cos\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} x + \varphi\right) - \sin\left(\omega t - \sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} x + \varphi\right) \right], \quad (3.1.21)$$

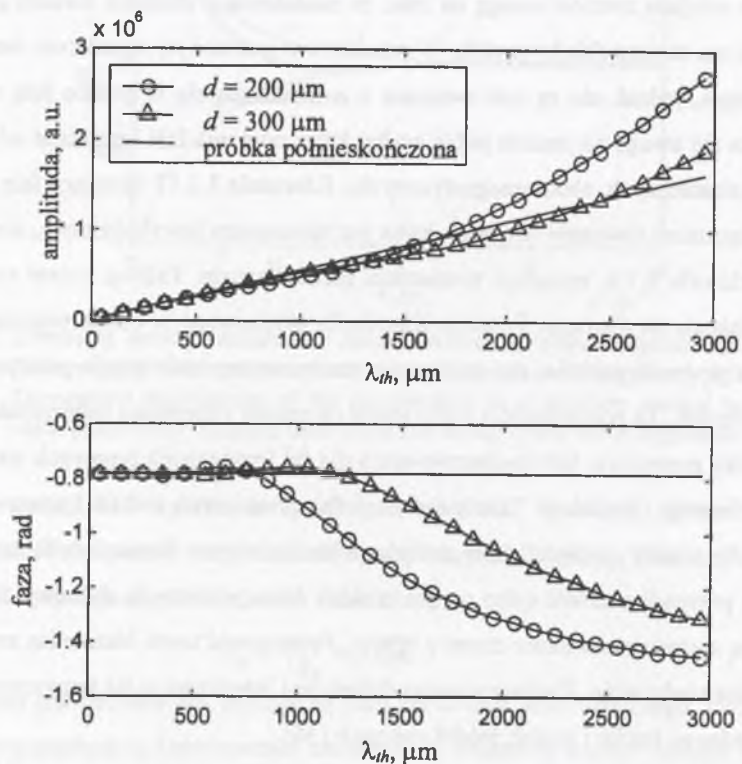
a jego wartość średnia jest równa zero. Tak więc fala termiczna nie przenosi energii. Należy jednak w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, że modulowany strumień światła generujący falę termiczną ma zawsze składową stałą. W rezultacie w próbce i jej sąsiedztwie istnieją stałe strumienie ciepła, jednak nie są one związane z rozchodzącą się w próbce falą termiczną. Często zwraca się uwagę na jeszcze jedną cechę, która odróżnia fale termiczne od „klasycznych” fal (mechanicznych, elektromagnetycznych). Równanie 3.1.17 opisujące falę termiczną nie jest rozwiązaniem równania falowego, które jest równaniem hiperbolicznym, ale równania Fouriera-Kirchhoffa 2.1.8, będącego równaniem parabolicznym. Falowa postać rozwiązania wynika z nałożenia na równanie Fouriera-Kirchhoffa okresowego w czasie warunku brzegowego. Można postawić pytanie, czy nazywanie analizowanego zaburzenia pola temperatury falą nie jest błędem. Za poprawnością traktowania okresowo zmiennego zaburzenia pola temperatury jak fali przemawia fakt zaobserwowania dla fal termicznych typowych zjawisk falowych – interferencji i dyfrakcji. Teoria dyfrakcji fal termicznych została opracowana przez Mandelisa [35]. Należy pamiętać, że w związku z bardzo silnym tłumieniem fal termicznych można w ich przypadku mówić tylko o polu bliskim. Dlatego do opisu dyfrakcji fal termicznych nie mają zastosowania teorie znane z optyki. Poprawność teorii Mandelisa została zweryfikowana doświadczalnie. Zaobserwowano dyfrakcję i interferencję fal termicznych pochodzących od jednego źródła i dwóch źródeł spójnych [36].

Podobnie jak inne fale, fala termiczne padając na granicę ośrodków ulega odbiciu i załamaniu. Opis zachowania się fali termicznej na granicy oddzielającej dwa ośrodki o różnych własnościach cieplnych można znaleźć w pracy Tzou [37].

Interferencję fal termicznych można stosunkowo łatwo zaobserwować mierząc zmiany temperatury powierzchni płyty oświetlanej modulowaną wiązką światła. Wygenerowana przy górnej powierzchni płyty fala termiczna odbija się częściowo od powierzchni dolnej i interfe-



ruje z falą padającą. Zjawisko jest analogiczne do dyfrakcji światła w cienkich warstwach. Jednak z powodu silnego tłumienia wynik interferencji jest znacznie słabiej wyrażony i widoczny jedynie dla fal o długościach odpowiadających warunkowi pierwszego maksimum interferencyjnego. Wniosek ten potwierdzają wyniki analizy numerycznej zmian temperatury powierzchni płyty o grubości  $l$ , oświetlanej równomiernie modulowaną wiązką światła. Podobne jak w poprzednim przypadku obliczenia autor przeprowadził dla aluminium. Wyliczono amplitudę i fazę zaburzenia temperatury oświetlanej powierzchni w funkcji długości fali termicznej. Wyniki obliczeń wykonanych dla płyt o grubości  $200\ \mu\text{m}$  i  $300\ \mu\text{m}$ , oraz ośrodka półnieskończonego przedstawiono na rys 3.1.4. Zakres zmian długości fali termicznej odpowiada przedziałowi częstotliwości modulacji od 10 Hz do 10 kHz.



Rys. 3.1.4. Zaburzenie temperatury powierzchni płyty aluminiowej oświetlanej modulowaną wiązką światła w funkcji długości fali termicznej

Fig. 3.1.4. Disturbance of the temperature of the surface of aluminum plate illuminating by modulated light beam as a function of thermal wave length

Dla ośrodka półnieskończonego amplituda zaburzenia temperatury powierzchni zmienia się liniowo wraz z długością fali termicznej, natomiast faza zaburzenia pozostaje stała. Dla

próbek o skończonej grubości, w wyniku interferencji fali termicznej biegnącej od górnej powierzchni próbki z falą odbitą od powierzchni dolnej, charakter analizowanych zależności ulega zmianie. Na analizowanych zależnościach można wyróżnić dwa obszary. Dla fal termicznych o długościach mniejszych od podwojonej grubości próbki zależności są praktycznie identyczne z zależnościami dla próbki półnieskończonej. Natomiast dla fal krótszych widać wyraźny wpływ zjawisk interferencyjnych. Po początkowym niewielkim spadku amplituda zaburzenia staje się znacznie większa w porównaniu z obliczoną dla ośrodka półnieskończonego. Pojawia się także zależność fazy zaburzenia od długości fali. Na interferencji fal termicznych oparte są pomiary dyfuzyjności cieplnej próbek w kształcie płyt. Metody takie opisano w punkcie 5.4.1.

Kończąc analizę podstawowych własności fal termicznych należy zatrzymać się jeszcze nad możliwością ich wykorzystania w pomiarach. Jak już wspomniano powyżej, rozchodzenie się fal termicznych zależy od własności cieplnych ośrodka. Tak więc analizując rozchodzenie się fal termicznych można uzyskać informacje o tych własnościach. Po raz pierwszy z faktu tego skorzystał Ångström mierząc dyfuzyjność cieplną (współczynnika przewodnictwa temperaturowego) metali [38, 39, 40]. Ważną własnością fal termicznych jest zależność głębokości ich wnikania w materiał od częstotliwości. Pozwala to zmieniać grubość warstwy przypowierzchniowej, która ma wpływ na mierzony sygnał. Tym samym jest potencjalnie możliwe wykorzystanie fal termicznych do badania głębokościowych profili własności próbki. Oprócz tego fale termiczne, podobnie jak inne fale, znajdują zastosowanie w metodach obrazowania – w tym przypadku własności cieplnych próbek.

### 3.2. Fale termiczne w ośrodku warstwowym – model jednowymiarowy

Opis fal termicznych rozchodzących się w ośrodku półnieskończonym jest ważny dla analizy podstawowych własności fal termicznych. Może być również użyteczny przy analizie danych eksperymentalnych w sytuacjach, gdy fala termiczna na skutek tłumienia nie dociera do granicy ośrodków. Jednak w wielu przypadkach niezbędne jest opisanie fali termicznej propagującej się w układzie złożonym z wielu warstw. Sytuacja taka występuje już wówczas, gdy pomiary fototermiczne wykonywane są dla jednorodnej płyty. Poprawność opisu wymaga uwzględnienia propagacji fal termicznych nie tylko w próbce, ale również w ośrodkach, z którymi graniczy. Zazwyczaj jest to powietrze nad powierzchnią próbki i podłoże, na którym próbka spoczywa. W ogólności przeanalizujemy układ złożony z  $n$ -warstw i nieskończonego

słupa powietrza nad powierzchnią pierwszej warstwy (rys. 3.2.1). Załóżmy ponadto, że ostatnia warstwa jest półnieskończona. Ogólną metodę opisu fal termicznych w opisanym układzie warstwowym przedstawili Glorieux, Fizez i Thoen [41]. W pomiarach fototermicznych wykorzystujących okresowe zaburzenie pola temperatury mierzone są jedynie wielkości związane z propagującą się w próbce falą termiczną w stanie quasi-stacjonarnym. Dlatego też poszukując rozwiązania problemu pomija się składniki opisujące proces dochodzenia do tego stanu oraz te, które opisują składową stałą pola temperatury. Rozkład zaburzenia pola temperatury w  $j$ -tej warstwie jest opisany równaniem Fouriera-Kirchhoffa

$$\frac{1}{\beta_j} \frac{\partial \Theta_j}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial x^2} + \frac{q_j}{\kappa_j}. \quad (3.2.1)$$

Jeżeli założyć, że w gazie nad próbką światło nie jest pochłaniane, to dla gazu możemy zapisać

$$\frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \Theta_g}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Theta_g}{\partial x^2}. \quad (3.2.2)$$

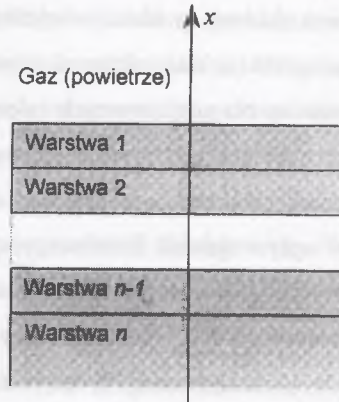
Padająca wiązka światła, której natężenie zmienia się w czasie z częstością  $\omega$  w przedziale od 0 do  $I_0$ , powoduje pojawienie się w próbce objętościowych źródeł ciepła o gęstości

$$q_j = \frac{I_0}{2} \gamma_j \exp \left[ \sum_{m=1}^{j-1} \gamma_m (l_{m-1} - l_m) + \gamma_j (l_{j-1} - x) \right] \exp(i\omega t). \quad (3.2.3)$$

Ogólną postać rozwiązań równań 3.2.1 i 3.2.2 można wówczas zapisać następująco

$$\Theta_g = \Theta_m \exp \left( -\sqrt{\frac{i\omega}{\beta_g}} x \right) \exp(i\omega t), \quad (3.2.4)$$

$$\Theta_j = \left\{ U_j \exp \left[ \sqrt{\frac{i\omega}{\beta_j}} (l_{j-1} - x) \right] + V_j \exp \left[ -\sqrt{\frac{i\omega}{\beta_j}} (l_{j-1} - x) \right] + \right. \\ \left. - E_j \exp \left[ \gamma_j (l_{j-1} - x) - \sum_{m=1}^{j-1} \gamma_m (l_{m-1} - l_m) \right] \right\} \exp(i\omega t), \quad (3.2.5)$$



Rys. 3.2.1. Geometria układu złożonego z  $n$  warstw i nieskończonego słupa powietrza

Fig. 3.2.1. Geometry of the system consisting of  $n$  layers and infinite column of air

$$\Theta_n = \left\{ U_n \exp \left[ \sqrt{\frac{i\omega}{\beta_n}} (l_{n-1} - x) \right] - E_n \exp \left[ \gamma_n (l_{n-1} - x) - \sum_{m=1}^{n-1} \gamma_m (l_{m-1} - l_m) \right] \right\} \exp(i\omega t), \quad (3.2.6)$$

gdzie  $U_j, V_j$  – stałe,  $E_j = \frac{\gamma_j I_0}{2\kappa_j \left( \gamma_j^2 - i\omega/\beta_j \right)}$ .

Rozwiązania powyższe muszą spełniać warunki ciągłości temperatury i gęstości strumieni ciepła na granicy ośrodków:

$$\Theta_g(0, t) = \Theta_1(0, t), \quad (3.2.7)$$

$$\Theta_{j-1}(l_{j-1}, t) = \Theta_j(l_{j-1}, t), \quad (3.2.8)$$

$$\kappa_g \frac{\partial \Theta_g}{\partial x} \Big|_{x=0} = \kappa_1 \frac{\partial \Theta_1}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (3.2.9)$$

$$\kappa_{j-1} \frac{\partial \Theta_{j-1}}{\partial x} \Big|_{x=l_{j-1}} = \kappa_j \frac{\partial \Theta_j}{\partial x} \Big|_{x=l_{j-1}}. \quad (3.2.10)$$

W rezultacie podstawienia ogólnej postaci rozwiązań do równań określających warunki brzegowe otrzymuje się układ  $2n$  równań z  $2n$  niewiarycznymi, z których określa się stałe  $U_j$  i  $V_j$ . Rozwiązanie wspomnianego układu równań może być pracochłonne, jednak nie stanowi problemu matematycznego. Ilość koniecznych do wykonania operacji matematycznych można znacznie zredukować wykorzystując fakt, że wyznacznik główny opisywanego układu równań zawiera tylko elementy diagonalne i sąsiadujące z diagonalnymi.

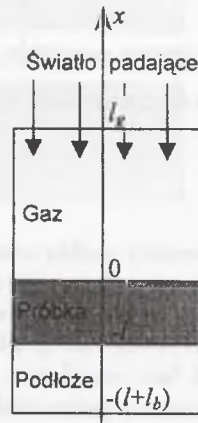
W praktyce ilość rozpatrywanych warstw nie przekracza zazwyczaj kilku. Wyjątek stanowi przypadek, gdy analizuje się próbki niejednorodne, których własności cieplne zależą od odległości od powierzchni próbki (są funkcją  $x$ ). Jedną z metod analizy takiego układu jest zamiana ciągłego rozkładu własności próbki na rozkład dyskretny. Próbka traktowana jest jak zbiór cienkich, jednorodnych warstw. Ich liczba jest zależna od wymaganej dokładności modelu. Przykłady konkretnych rozwiązań są bardziej szczegółowo opisane w podrozdziale 5.5, poświęconym badaniu głębokościowych profili własności próbek niejednorodnych.

W celu lepszego zrozumienia potencjalnych możliwości związanych z wykorzystaniem zjawiska fototermicznego w pomiarach, celowe jest przeanalizowanie wniosków sformułowanych na podstawie analizy prostego układu warstwowego, którą przeprowadzili Rosencaig i Gersho w cytowanej wcześniej pracy [14]. Autorzy przeanalizowali pole temperatury w układzie złożonym z trzech warstw – słupa powietrza nad próbką, próbki i podłoża, na którym umieszczono próbkę - rys 3.2.2. Układ taki stanowi model komory fotoakustycznej. Powierzchnia próbki była oświetlana modulowaną wiązką światła. Przyjęto, że światło jest

pochłanianie tylko w próbce. Założono ciągłość temperatury i gęstości strumieni ciepła na powierzchniach próbki oraz brak zaburzenia pola temperatury na powierzchniach  $x = l_g$  i  $x = -(l+l_b)$ . W rozwiązaniu pominięto składniki opisujące dojście do stanu quasi-stacjonarnego. Na podstawie wyznaczonego rozkładu temperatury w gazie obliczono zmiany ciśnienia w komorze, stanowiące sygnał rejestrowany w pomiarach. Przytaczanie w tym miejscu szczegółowego wyprowadzenia nie jest celowe – zostało ono zamieszczone w punkcie 4.2.4, dotyczącym detekcji fotoakustycznej. Ważne jest, że sygnał ten jest proporcjonalny do temperatury powierzchni próbki. Jak zostanie to pokazane w podrozdziale 4.2, sytuacja taka występuje w przypadku większości stosowanych metod detekcji. Dlatego też wnioski sformułowane w analizowanej pracy, a dotyczące zależności sygnału od własności próbki, mają charakter ogólny. Równanie opisujące sygnał ma skomplikowaną postać, dlatego też są analizowane przypadki szczególne. Autorzy wyróżniają trzy wymiary charakterystyczne dla próbki: grubość  $l$ , termiczną drogę dyfuzji  $\mu_{th}$  i optyczną drogę pochłaniania  $\mu_{opt} = 1/\gamma$ , gdzie  $\gamma$  – współczynnik pochłaniania światła. Ze względu na własności optyczne próbki dzieli się na przezroczyste ( $l < \mu_{opt}$ ) i nieprzezroczyste ( $l > \mu_{opt}$ ). W każdej z tych grup wyróżnia się trzy przypadki, dla których analizowana jest zależność sygnału od:

- własności cieplnych i optycznych próbki,
- własności cieplnych podłoża
- częstotliwości modulacji.

Podstawowe wnioski wynikające z przeprowadzonej analizy zostały zebrane w tabeli 3.2.1. Przede wszystkim można stwierdzić, że w zależności od wzajemnego stosunku zdefiniowanych wcześniej wymiarów charakterystycznych, sygnał mierzony, który jest proporcjonalny do temperatury powierzchni próbki, w różny sposób zależy od własności próbki i podłoża. Ma to duże znaczenie przy opracowywaniu fototermicznych metod pomiarowych. Jest rzeczą oczywistą, że warunki eksperymentu muszą być wybrane tak, aby sygnał mierzony zależał od wielkości, którą chce się wyznaczyć. Najłatwiej jest zazwyczaj dobrać odpowiednio termiczną drogę dyfuzji, zależną od częstotliwości modulacji.



Rys. 3.2.2. Układ analizowany w pracy [14]  
Fig. 3.2.2. The system analyzed in the paper [14]

Tabela 3.2.1

Wpływ własności cieplnych i optycznych próbki oraz własności cieplnych podłoża na sygnał w komorze fotoakustycznej (według [14])

	Zależność od					Zależność od			
	częstotliwości	własności optycznych próbki	własności cieplnych próbki	własności cieplnych podłoża		częstotliwości	własności optycznych próbki	własności cieplnych próbki	własności cieplnych podłoża
Próbki przezroczyste $\mu_{opt} > l$					Próbki nieprzezroczyste $\mu_{opt} < l$				
Próbka cienka cieplnie $\mu_{th} \gg l, \mu_{th} > \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-1}$	tak	nie	tak	Próbka cienka cieplnie $\mu_{th} \gg l, \mu_{th} \gg \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-1}$	nie	nie	tak
Próbka cienka cieplnie $\mu_{th} > l, \mu_{th} < \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-1}$	tak	nie	tak	Próbka gruba cieplnie $\mu_{th} < l, \mu_{th} > \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-1}$	nie	tak	nie
Próbka gruba cieplnie $\mu_{th} < l, \mu_{th} \ll \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-3/2}$	tak	tak	nie	Próbka gruba cieplnie $\mu_{th} \ll l, \mu_{th} < \mu_{opt}$	$\sim \omega^{-3/2}$	tak	tak	nie

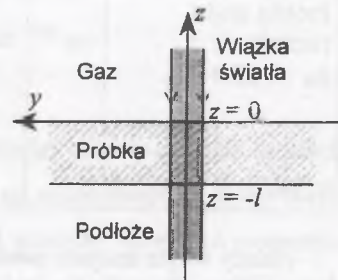
Należy w tym miejscu zwrócić uwagę, że wyniki przedstawione w tabeli 3.2.1 mają charakter orientacyjny. Zostały otrzymane w rezultacie analizy uproszczonego modelu zjawiska fotoakustycznego i mogą być traktowane jedynie jako punkt wyjścia dokładniejszych rozważań. Ich znaczenie polega głównie na zwróceniu uwagi na fakt, iż przy opracowaniu dowolnej metody pomiaru wykorzystującej fale termiczne należy dokładnie przeanalizować wpływ wielkości, które zamierza się wyznaczyć, na zależności mierzane. Szczególną uwagę trzeba zwrócić na wybór częstotliwości modulacji światła, generującego fale termiczne. Dla często-

tliwości małych, kiedy termiczna droga dyfuzji jest dużo większa od grubości próbki, własności cieplne próbki praktycznie nie wpływają na sygnał mierzony. Dopiero gdy termiczna droga dyfuzji staje się porównywalna lub mniejsza od grubości próbki, a więc dla częstotliwości większych można na podstawie mierzonego sygnału próbować wyznaczyć własności cieplne próbki. Dokładniejsze określenie możliwości pomiaru wymaga jednak bardziej szczegółowej analizy. Problemowi temu jest poświęcony rozdział 5.

### 3.3. Fale termiczne generowane przez źródło o skończonych wymiarach – model trójwymiarowy

Dotychczasowe rozważania dotyczące rozchodzenia się fal termicznych ograniczono do modelu jednowymiarowego – przeanalizowano rozchodzenie się płaskich fal termicznych. W praktyce przybliżenie to jest stosowane, gdy fale termiczne są generowane wiązką światła o wymiarach poprzecznych wielokrotnie większych od długości fali termicznej. Ponadto natężenie światła w przekroju wiązki powinno być stałe. Zaletą przybliżenia fal płaskich jest prostota modelu teoretycznego, co ułatwia jego wykorzystanie do analizy wyników doświadczalnych. Jednak w wielu stosowanych metodach pomiarowych źródło fal termicznych jest zlokalizowane – jego wymiary są porównywalne lub mniejsze od długości fali termicznej. Zachodzi wówczas konieczność zastosowania do opisu zaburzenia pola temperatury modelu trójwymiarowego. Pierwsze prace, w których wykorzystano trójwymiarowy model dyfuzji ciepła do opisu zjawiska fotoakustycznego i fototermicznego, zostały opublikowane w latach 1979-1981 [42, 43, 44, 45, 46, 47]. Z uwagi na to, że w zdecydowanej większości prowadzonych obecnie eksperymentów fototermicznych do generacji fal termicznych wykorzystywana jest modulowana wiązka światła laserowego, szczególne znaczenie praktyczne ma opis nierównowagowego pola temperatury generowanego wiązką gaussowską, to znaczy taką, w której poprzeczny rozkład natężenia opisuje funkcja Gaussa. Model taki został zaproponowany w pracy [48], w której przeanalizowano propagację fal termicznych w płycie umieszczonej na podłożu i

otoczonej gazem. Od strony gazu na płytę pada normalnie gaussowska wiązka światła. Natężenie światła w wiązce padającej zmienia się z częstością  $\omega$ . Geometrię układu przedstawiono na rys. 3.3.1. Za podstawę do analizy posłużyły podstawowe prawa hydrodynamiki i termo-



Rys. 3.3.1. Układ analizowany w pracy [48]

Fig. 3.3.1. The system analyzed in the paper [48]

dynamiki, dające związek między wielkościami opisującymi stan ośrodka (gęstością  $\rho$ , ciśnieniem  $P$  i temperaturą  $T$ ), jego prędkością  $\vec{v}_m$ , siłą działającą na jednostkę objętości  $\vec{f}$ , gęstością strumieni ciepła  $\vec{J}_Q$  oraz gęstością źródeł ciepła związanych z dyssypacją lepkościową  $\chi$  i innych występujących w ośrodku źródeł ciepła  $q$  w polu termosprężystym. W ogólnym przypadku równania te można zapisać następująco:

- równanie ciągłości (wyrażające zasadę zachowania masy)

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \vec{\nabla} \vec{v}_m = 0, \quad (3.3.1)$$

- równanie ruchu Eulera (szczególna postać II zasady dynamiki)

$$\rho \frac{d\vec{v}_m}{dt} = -\vec{\nabla} P + \vec{f}, \quad (3.3.2)$$

- ogólna postać równania różniczkowego Fouriera-Kirchhoffa [24] zapisana dla energii wewnętrznej, wiążącego prędkość zmian gęstości objętościowej energii wewnętrznej  $u$  z pracą sił ciśnienia, istniejącymi w ośrodku strumieniami i źródłami ciepła (równanie bilansu energii wewnętrznej)

$$\rho \frac{du}{dt} = -P \cdot \vec{\nabla} \vec{v}_m - \vec{\nabla} \vec{J}_Q + \chi + q, \quad (3.3.3)$$

- równanie stanu

$$\rho = \rho(P, T). \quad (3.3.4)$$

W przypadku pomiarów fototermicznych można zazwyczaj założyć, że podstawowym mechanizmem transportu ciepła jest przewodnictwo cieplne (można pominąć mechanizmy związane z konwekcją i promieniowaniem cieplnym), nie ma źródeł ciepła związanych z lepkością ( $\chi = 0$ ) i w ośrodku nie ma strumieni masy ( $\vec{v}_m = 0$ ). Jeżeli ponadto przyjąć, że ośrodek jest izotropowy, to z zapisanych powyżej równań można otrzymać układ liniowych równań sprzężonych dla temperatury i ciśnienia

$$\kappa \vec{\nabla}^2 T - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + q = -T \zeta \frac{\partial P}{\partial t}, \quad (3.3.5)$$

$$\vec{\nabla}^2 P - \frac{\rho}{B} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\rho \zeta \frac{\partial^2 T}{\partial t^2}. \quad (3.3.6)$$

W większości przypadków praktycznych wpływ zmian ciśnienia na pole temperatury można pominąć [49], co pozwala pominąć prawą stronę równania 3.3.5. W rezultacie otrzymujemy wyprowadzone wcześniej równanie Fouriera-Kirchhoffa 2.1.9. W rozważanym przypadku interesuje nas wyłącznie część rozwiązania opisująca falę termiczną. Zaburzenie pola temperatury z nią związane może być wyliczone z równań

$$\bar{\nabla}^2 \Theta_g - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \Theta_g}{\partial t} = 0, \quad (3.3.7)$$

$$\bar{\nabla}^2 \Theta_s - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial \Theta_s}{\partial t} = -\frac{q(r,t)}{\kappa_s}, \quad (3.3.8)$$

$$\bar{\nabla}^2 \Theta_b - \frac{1}{\beta_b} \frac{\partial \Theta_b}{\partial t} = 0, \quad (3.3.9)$$

zapisanych odpowiednio dla gazu, próbki i podłoża. W równaniu 3.3.8 uwzględniono, że rozkład źródeł ciepła związanych z padającą wiązką światła ma symetrię osiową. Przy przyjętym założeniu o gaussowskim charakterze padającej wiązki o przekroju efektywnym  $a$  i częstotliwości modulacji  $\omega$

$$q(r,t) = \frac{P\gamma}{\pi a^2} \exp(\gamma z) \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \exp(i\omega t). \quad (3.3.10)$$

Rozwiązanie równań różniczkowych 3.3.7-3.3.9, przy założeniu ciągłości temperatury i gęstości strumienia ciepła na granicach ośrodków (warunki brzegowe IV rodzaju) ma postać [48]

$$\Theta_g(r,z,t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \xi J_0(\xi r) E(\xi) \exp(-\delta_g z) \exp(i\omega t) d\xi, \quad (3.3.11)$$

$$\Theta_s(r,z,t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \xi J_0(\xi r) [\Gamma(\xi) \exp(\gamma z) + A(\xi) \exp(\delta_s z) + B(\xi) \exp(-\delta_s z)] \exp(i\omega t) d\xi, \quad (3.3.12)$$

$$\Theta_b(r,z,t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \xi J_0(\xi r) D(\xi) \exp[-\delta_b(1+z)] \exp(i\omega t) d\xi, \quad (3.3.13)$$

$$\text{gdzie } \delta_j^2 = \xi^2 + i\omega/\beta_j \quad (j = g, s, b), \quad \Gamma(\xi) = \frac{P\gamma}{2\pi\beta_s(\xi^2 - \gamma^2)} \exp\left(-\frac{\xi^2 a^2}{4}\right),$$

$$A(\xi) = -\frac{\Gamma(\xi)}{H(\xi)} \left[ \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(\frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s} - \frac{\gamma}{\delta_s}\right) \exp(-\gamma l) + \left(1 + \frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(\frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s} + \frac{\gamma}{\delta_s}\right) \exp(\delta_s l) \right],$$

$$B(\xi) = -\frac{\Gamma(\xi)}{H(\xi)} \left[ \left(1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(\frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s} - \frac{\gamma}{\delta_s}\right) \exp(-\gamma l) + \left(1 - \frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(\frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s} + \frac{\gamma}{\delta_s}\right) \exp(-\delta_s l) \right],$$

$$D(\xi) = \Gamma(\xi) \exp(-\gamma l) + A(\xi) \exp(-\delta_s l) + B(\xi) \exp(\delta_s l), \quad E(\xi) = \Gamma(\xi) + A(\xi) + B(\xi),$$

$$H(\xi) = \left(1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(1 + \frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s}\right) \exp(\delta_s l) - \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \left(1 - \frac{\kappa_b \delta_b}{\kappa_s \delta_s}\right) \exp(-\delta_s l).$$

Zapisane powyżej równania pozwalają wyliczyć rozkład temperatury dla próbek o dowolnych własnościach optycznych i cieplnych. W opisywanej pracy [48] pokazano, że przedstawione równania można znacznie uprościć dla dwóch przypadków granicznych – próbek przezroczy-

stych ( $\gamma l \ll 1$ ) i nieprzezroczystych ( $\gamma l \gg 1$ ). Niestety, autorzy pracy wyprowadzając uproszczoną postać równań 3.3.11 – 3.3.13 dla przypadku próbki nieprzezroczystej przyjęli założenia, które w znacznym stopniu ograniczają możliwość stosowania otrzymanych wzorów. Dlatego też nie będą one tutaj wykorzystywane. Zakładając, że dla próbki nieprzezroczystej  $\gamma \rightarrow \infty$ ,  $\exp(-\gamma l) \sim 0$ , oraz że nad i pod próbką znajduje się ten sam ośrodek ( $\kappa_b = \kappa_g$ ,  $\beta_b = \beta_g$ ), autor otrzymał przybliżone wzory, opisujące harmonicznie zmienną składową pola temperatury

$$\Theta_g(r,z,t) = \frac{1}{2} \exp(i\omega t) \times \quad (3.3.14)$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{\xi J_0(\xi r)}{\delta_s} \exp\left(-\frac{\xi^2 a^2}{4}\right) \frac{1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s} + \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \exp(-2\delta_s l)}{\left(1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 - \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 \exp(-2\delta_s l)} \exp(-\delta_g z) d\xi,$$

$$\Theta_s(r,z,t) = \frac{1}{2} \exp(i\omega t) \times \quad (3.3.15)$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{\xi J_0(\xi r)}{\delta_s} \exp\left(-\frac{\xi^2 a^2}{4}\right) \frac{1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s} + \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right) \exp[-2\delta_s(l+z)]}{\left(1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 - \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 \exp(-2\delta_s l)} \exp(\delta_s z) d\xi,$$

$$\Theta_b(r,z,t) = \frac{1}{2} \exp(i\omega t) \times \quad (3.3.16)$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{\xi J_0(\xi r)}{\delta_s} \exp\left(-\frac{\xi^2 a^2}{4}\right) \frac{\exp(-\delta_s l) \exp[\delta_g(l+z)]}{\left(1 + \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 - \left(1 - \frac{\kappa_g \delta_g}{\kappa_s \delta_s}\right)^2 \exp(-2\delta_s l)} d\xi.$$

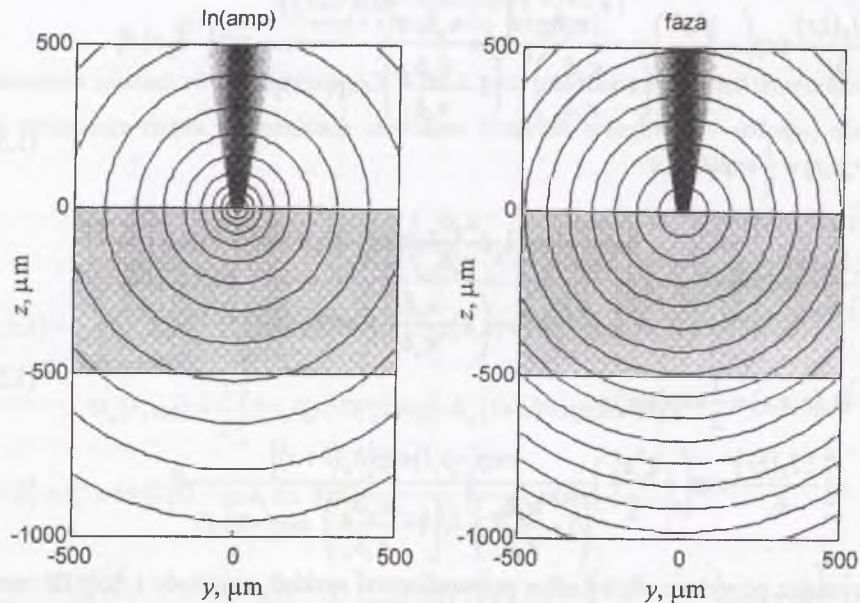
Wykorzystując powyższe wzory autor przeanalizował rozkład amplitudy i fazy fal termicznych generowanych w nieprzezroczystej płycie modulowaną wiązką światła. Podstawowe parametry przyjęte do obliczeń były następujące:  $\omega = 628 \text{ s}^{-1}$ ,  $l = 500 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $a = 10 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $\beta_s = 10^4 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Przy tak dobranych parametrach długość fali termicznej w próbce wynosi około 3.5 mm. Tak więc zaburzenie pola temperatury wnika również w obszar podłoża. Rozpatrzono trzy przypadki:

- 1) próbka znacznie lepiej przewodzi ciepło niż otoczenie –  $\beta_g = \beta_s/5$ ,  $\kappa_g/\kappa_s = 0.01$ ;
- 2) własności cieplne próbki i otoczenia są takie same –  $\beta_g = \beta_s$ ,  $\kappa_g/\kappa_s = 1$ ;
- 3) próbka znacznie gorzej przewodzi ciepło niż otoczenie –  $\beta_g = 5 \beta_s$ ,  $\kappa_g/\kappa_s = 100$ .

Na rysunkach 3.3.2-3.3.4 pokazano obliczone linie stałej amplitudy i fazy fali termicznej, propagującej się w próbce i jej otoczeniu w analizowanych przypadkach. Obszar zajmowany

przez próbkę zaznaczono kolorem szarym ( $0 < z < -500 \mu\text{m}$ ). Schematycznie zaznaczono również wiązkę światła, generującą falę termiczną. Jak można było oczekiwać, w przypadku gdy własności cieplne próbki i otoczenia są takie same, generowana fala termiczna jest praktycznie falą kulistą (rys. 3.3.2).

Opis fal termicznych generowanych przez silnie skupioną wiązkę światła jako fal kulistych jest często wykorzystywany w analizie danych doświadczalnych i stanowi podstawę niektórych fototermicznych metod wyznaczania dyfuzyjności cieplnej. Metody te zostały dokładniej opisane w rozdziale 5. W tym miejscu przeanalizujemy jedynie, czy przybliżenie fal kulistych może być stosowane, gdy własności cieplne próbki i jej otoczenia są różne.



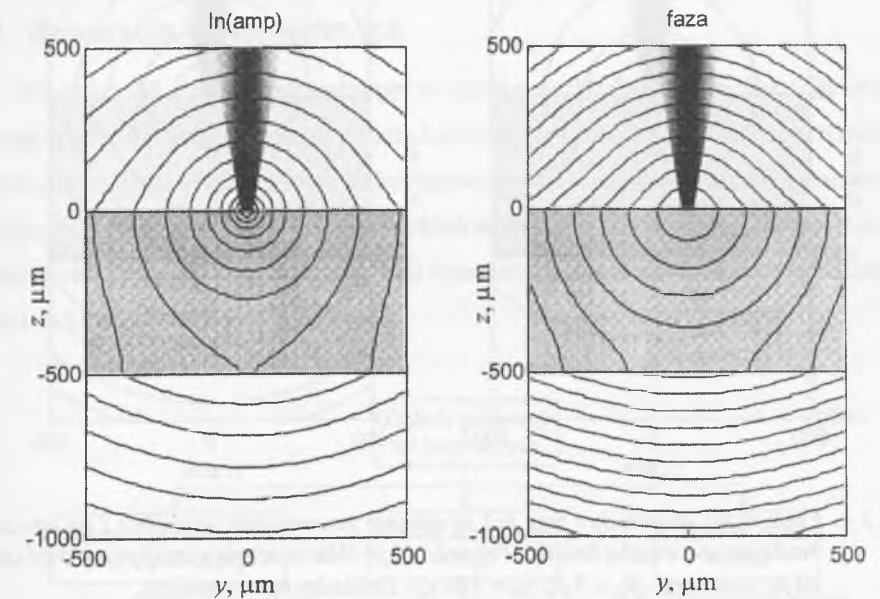
Rys. 3.3.2. Linie stałej amplitudy i fazy fali termicznej generowanej w próbce i jej otoczeniu modulowaną wiązką światła. Przyjęto, że własności cieplne próbki i jej otoczenia są takie same. Dokładny opis w tekście

Fig. 3.3.2. Lines of constant amplitude and phase of the thermal wave generated in the sample and its surroundings by modulated light beam. It is assumed that thermal properties of the sample and its surroundings are the same. Detailed description in the text

W przypadku przedstawionym na rys. 3.3.3 (próbka lepiej przewodzi ciepło niż jej otoczenie) fale termiczne w próbce w pobliżu miejsca ich generacji nadal mogą być traktowane jak fale kuliste. Jednak powierzchnie falowe fal termicznych w otoczeniu próbki oraz w próbce, w pobliżu jej powierzchni dolnej ( $z = -500 \mu\text{m}$ ), nie są powierzchniami sferycznymi. W

trzecim z rozważanych przypadków odpowiadającym sytuacji, gdy próbka przewodzi ciepło znacznie gorzej od jej otoczenia, fala termiczna może być traktowana jako fala kulista tylko w obszarze nad górną powierzchnią próbki. Natomiast kształty powierzchni falowych fal termicznych w próbce i pod próbką są bardziej złożone. Ilustruje to rys. 3.3.4.

Na podstawie powyższych rozważań można sformułować bardziej ogólny wniosek. Fale termiczne generowane na granicy dwóch ośrodków o różnych własnościach cieplnych przez skupioną wiązkę światła mogą być traktowane jak fale kuliste tylko w materiale o dyfuzyjności cieplnej większej od dyfuzyjności cieplnej otoczenia. Jeżeli fale te docierają do granicy ośrodków, to kształt ich powierzchni falowych ulega zmianie. Sytuacja taka występuje w drugim z rozważanych przypadków.

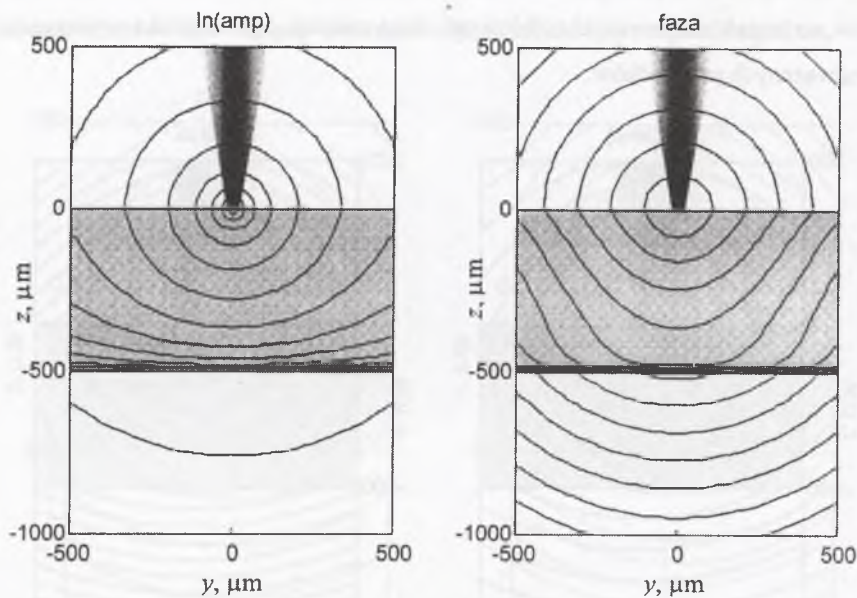


Rys. 3.3.3. Linie stałej amplitudy i fazy fali termicznej generowanej w próbce i jej otoczeniu modulowaną wiązką światła. Przyjęto, że próbka znacznie lepiej przewodzi ciepło od jej otoczenia ( $\beta_g = \beta_s/5$ ,  $\kappa_g = \kappa_s/100$ ). Dokładny opis w tekście

Fig. 3.3.3. Lines of constant amplitude and phase of the thermal wave generated in the sample and its surroundings by modulated light beam. It is assumed that thermal properties of the sample are much better than thermal properties of its surroundings ( $\beta_g = \beta_s/5$ ,  $\kappa_g = \kappa_s/100$ ). Detailed description in the text

Przedstawiony powyżej model teoretyczny opisujący rozchodzenie się fal termicznych w przestrzeni dotyczy jednego z prostszych przypadków spotykanych w eksperymentach fototermicznych – generacji fal termicznych przez gaussowską wiązkę światła w izotropowej, nieprzezroczystej i nieograniczonej płycie. W zależności od rodzaju badanych próbek może

on ulec znacznemu skomplikowaniu. Przykładem niech będzie analiza pola temperatury w próbkach warstwowych [50], anizotropowych [51, 52, 53] czy też problem rozchodzenia się fal termicznych w pobliżu krawędzi próbki [54]. Złożoność modelu teoretycznego stanowi poważną przeszkodę w analizie wyników doświadczalnych. Należy pamiętać, że zazwyczaj celem opisu pola temperatury jest znalezienie związku między sygnałem mierzonym w konkretnej metodzie pomiarowej a własnościami próbki. Skomplikowana postać wzorów analitycznych znacznie to zadanie utrudnia. Dlatego też szuka się możliwości wprowadzenia do



Rys. 3.3.4. Linie stałej amplitudy i fazy fali termicznej generowanej w próbce i jej otoczeniu modulowaną wiązką światła. Przyjęto, że próbka znacznie gorzej przewodzi ciepło od jej otoczenia ( $\beta_g = 5\beta_s$ ,  $\kappa_g = 100\kappa_s$ ). Dokładny opis w tekście

Fig. 3.3.4. Lines of constant amplitude and phase of the thermal wave generated in the sample and its surroundings by modulated light beam. It is assumed that thermal properties of the sample are much worse than thermal properties of its surroundings ( $\beta_g = 5\beta_s$ ,  $\kappa_g = 100\kappa_s$ ). Detailed description in the text

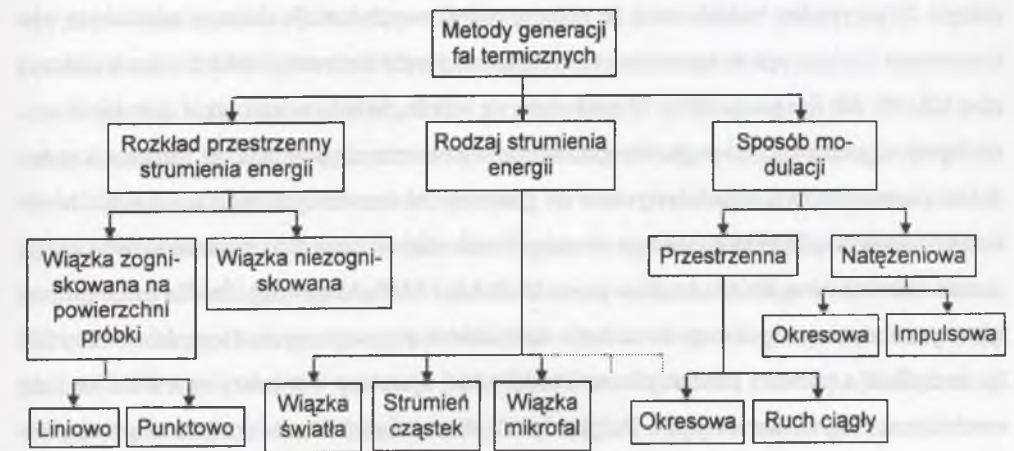
opisu teoretycznego uproszczeń. Najczęściej spotykanym założeniem upraszczającym jest przyjęcie, że fale termiczne są generowane przez źródło punktowe ( $a \rightarrow 0$ ). Można przyjąć, że jest ono spełnione, gdy długość fali termicznej jest znacznie większa od rozmiarów źródła.

## 4. Metody generacji i detekcji fal termicznych

Możliwości fototermicznych metod pomiarowych w znacznej mierze zależą od sposobu, w jaki są generowane fale termiczne, oraz od metody rejestracji sygnału związanego z propagującą się falą termiczną. Dlatego też celowe jest przeanalizowanie podstawowych metod generacji i detekcji fal termicznych. W niniejszym rozdziale szczególną uwagę zwrócono na zalety i wady poszczególnych metod. Powinno to pozwolić lepiej zrozumieć możliwości i ograniczenia metod pomiarowych, które zostały opisane w rozdziale następnym.

### 4.1. Generacja fal termicznych

Generacja fal termicznych następuje w wyniku pochłaniania w próbce i jej otoczeniu energii modulowanego strumienia światła lub innego rodzaju promieniowania. Klasyfikacja metod generacji fal termicznych może być prowadzona ze względu na różne charakterystyki - rodzaj strumienia energii, przestrzenny rozkład natężenia strumienia energii, sposób modulacji strumienia. Podział metod generacji fal termicznych został schematycznie przedstawiony na rys. 4.1.1.



Rys. 4.1.1. Podział metod generacji fal termicznych

Fig. 4.1.1. Division of methods of thermal wave generation

Wybór rodzaju strumienia energii jest zazwyczaj związany z układem, w którym prowadzi się badania eksperymentalne. Najczęściej używana jest wiązka światła laserowego, wysyłana przez lasery różnych typów. Głównym argumentem przemawiającym za metodą optyczną jest prostota układu pomiarowego. Wiązkę światła można stosunkowo łatwo modulować sterując źródłem światła lub wykorzystując modulatory (przerwywacze mechaniczne, modulatory akustooptyczne). Za pomocą standardowych elementów optycznych, takich jak zwierciadła i soczewki, daje się kontrolować położenie wiązki w przestrzeni oraz rozkład natężenia światła w jej przekroju. W układach do pomiarów charakterystyk widmowych stosuje się również lampy dużej mocy wraz z monochromatorami. W niektórych eksperymentach fale termiczne są generowane przy użyciu lamp błyskowych [55]. Przy wyborze źródła światła zwraca się zazwyczaj dość dużą uwagę na średnią moc wiązki (lub energię pojedynczego impulsu). Szuka się zazwyczaj kompromisu pomiędzy możliwie dużą amplitudą zaburzenia pola temperatury, co ułatwia detekcję sygnału i zmniejsza niepewność pomiaru, a zapewnieniem nieniszczącego charakteru pomiaru. Podawane w publikacjach moce wiązki światła zawierają się w przedziale od kilku miliwatów [56] do kilku watów [57]. W typowych eksperymentach moc wiązki światła wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset miliwatów. W niektórych pracach pomiary wykorzystujące fale termiczne prowadzono nie na specjalnie do tego celu przygotowanych stanowiskach, ale w układach o innym zastosowaniu, przystosowanych do takich pomiarów. Wówczas można było użyć innych, istniejących w aparaturze źródeł energii. W przypadku badania struktur półprzewodnikowych istnieje czasami możliwość wykorzystania istniejących w aparaturze technologicznej bądź badawczej źródeł wiązek elektronów [58, 59, 60] lub jonów [61]. W porównaniu z wiązką światła wiązki takie dają się znacznie lepiej zogniskować, co poprawia rozdzielczość przestrzenną pomiaru. W badaniach materiałów magnetycznych wykorzystywano do generacji fal termicznych źródła mikrofal. Możliwość zastosowania modulowanego strumienia mikrofal do generacji sygnału akustycznego została udowodniona doświadczalnie przez Diebolda i McFaddena [62]. Źródło mikrofal jest typowym elementem aparatury do badania rezonansów magnetycznych. Stosunkowo niewielka modyfikacja pozwala poszerzyć możliwości takiej aparatury o pomiary oparte na analizie rozchodzenia się fal termicznych. Przykłady takich rozwiązań można znaleźć w między innymi w pracach [63, 64, 65, 66]. Wymienione tutaj przykłady nie wyczerpują, oczywiście, wszystkich możliwości. Wytworzenie w próbce jakichkolwiek niestacjonarnych źródeł ciepła będzie powodowało powstanie niestacjonarnego pola temperatury, które można opisywać poprzez fale termiczne. W powyższych przykładach pominięto między innymi metody oparte na

nanoszeniu na powierzchnię próbki grzałek oporowych, wykorzystujących ciepło Joule'a-Lenza wydzielane przy przepływie prądu. Rozwiązanie takie stanowi podstawę techniki pomiarowej znanej pod nazwą „metody 3 $\omega$ ”, którą opisano w punkcie 5.4.2. Zaburzenie pola temperatury może być również generowane strumieniem gorącego powietrza [67].

W metodach pomiarowych wykorzystujących fale termiczne informację o własnościach próbki otrzymuje się na podstawie analizy wytworzonego niestacjonarnego zaburzenia pola temperatury – jego ewolucji czasowej i przestrzennej. Gęstość źródeł ciepła generujących zaburzenie musi być zmienna, co oznacza, że konieczna jest ich modulacja. Ogólnie metody modulacji można podzielić na natężeniowe i przestrzenne. W pierwszym przypadku zmienia się natężenie wiązki. Ten typ modulacji stosuje się powszechnie w badaniach fototermicznych. Zmiany natężenia mogą być okresowe lub mieć charakter impulsowy. Wybór częstotliwości modulacji (lub czasu trwania impulsu) jest w znacznym stopniu określony badanymi próbkami – ich wymiarami geometrycznymi i własnościami cieplnymi. Jednak zmienne pole temperatury powstaje również wówczas, gdy zmienia się położenie źródła ciepła – strumień energii jest modulowany przestrzennie. Okresowe zmiany położenia źródła ciepła były wykorzystywane do wytworzenia fali termicznej przez Bussego [68, 69], Luukkale [70] i Quimby'ego [71]. Inny sposób generacji zaburzenia pola temperatury wykorzystywał Kuo wraz ze współpracownikami [72] i Hartikainen [73, 74]. W proponowanych przez tych autorów metodach szybkiego obrazowania skupiona wiązka światła o stałym natężeniu przemiatła powierzchnię próbki. Powstające w próbce, na skutek pochłaniania części energii wiązki, poruszające się źródła ciepła wytwarzają niestacjonarne pole temperatury.

Kolejnym kryterium mogącym służyć do klasyfikacji metod generacji fal termicznych jest przestrzenny rozkład gęstości strumienia energii w przekroju wiązki. Jak już stwierdzono w rozdziale 3, ma on podstawowe znaczenie przy wyborze modelu teoretycznego, stosowanego do opisu propagacji fal termicznych. Jeżeli gęstość strumienia energii jest stała w przekroju wiązki, a wymiary poprzeczne wiązki są znacznie większe od długości fali termicznej, którą ta wiązka generuje, to używa się modelu jednowymiarowego. W tym przypadku metoda generacji fali termicznej nie zapewnia przestrzennej rozdzielczości pomiaru. Wolna od tej wady jest generacja fal termicznych wiązką silnie zogniskowaną. Jednak wówczas opis propagacji fal termicznych znacznie się komplikuje – musi być stosowany model trójwymiarowy. Oryginalna geometria eksperymentu została zaproponowana w pracy [75]. Wiązka światła generująca falę termiczną była skupiana na powierzchni próbki za pomocą soczewki cy-



lindrycznej. Pozwoliło to założyć, że fala termiczna jest wysyłana przez źródło liniowe i znacznie uprościć opis teoretyczny eksperymentu.

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, iż przy wyborze konkretnej metody generacji fal termicznych zazwyczaj bierze się pod uwagę wiele czynników. Analizuje się wymagania związane z własnościami badanych próbek, ich rozmiarami geometrycznymi, rodzajem pomiaru. Duże znaczenie ma również możliwość wykorzystania standardowej aparatury. Należy także podkreślić, że analiza ta powinna także uwzględniać stosowaną metodę detekcji sygnału. Dla przykładu przestrzenną rozdzielczość pomiaru można zapewnić albo stosując zlokalizowaną metodę generacji fal termicznych, albo zlokalizowaną metodę detekcji sygnału. Można również rozważyć generację fali termicznej przez kilka źródeł o określonym względnym przesunięciu fazowym. Busse i Renk zastosowali dwa źródła generujące falę w zgodnych fazach, co pozwoliło na pomiary stereoskopowe [76]. W zaproponowanej przez Zuccona i Mandelisa różnicowej metodzie pomiaru wykorzystano dwa źródła o przeciwnych fazach [77]. Znacznie poprawiono dzięki temu stosunek sygnału do szumu.

#### 4.2. Detekcja sygnału w pomiarach fototermicznych

W pomiarach fototermicznych informacje o badanej próbce uzyskuje się na podstawie analizy rozchodzenia się w niej zaburzenia pola temperatury. Niezależnie od tego, czy zaburzenie ma charakter okresowy czy impulsowy, sygnałem mierzonym są zmiany temperatury próbki lub jej otoczenia, albo inne wielkości związane ze zmianami temperatury. Zjawiska zachodzące w próbce jej otoczeniu oraz metody rejestracji sygnału zostały przedstawione na rys. 1.2.1. Celem niniejszego podrozdziału jest dokładniejsze przeanalizowanie najbardziej popularnych metod detekcji ze zwróceniem szczególnej uwagi na ich zalety i wady. Spojrzenie z pewnej perspektywy na rozwój fototermicznych metod pomiarowych pozwala stwierdzić, że spośród wielu proponowanych przez różnych autorów metod detekcji sygnału obecnie najczęściej stosuje się: detekcję fotoakustyczną, radiometrię w podczerwieni i detekcję wykorzystującą zjawisko mirażu. Dlatego też te metody zostały opisane najbardziej szczegółowo.

Przed przystąpieniem do opisu poszczególnych metod detekcji sygnału należy zwrócić uwagę, że w niniejszym rozdziale metody zostały podzielone ze względu na zjawiska fizyczne, stanowiące ich podstawę. Możliwy jest również podział związany ze sposobem pomiaru sygnału. W metodach wykorzystujących okresowo zmienne zaburzenie pola temperatury mierzy się amplitudę sygnału i jego przesunięcie fazowe względem sygnału modulującego. Po-

miar prowadzony jest na częstotliwości modulacji (lub jej wielokrotności) za pomocą mierników homodynamicznych – jest to pomiar w dziedzinie częstotliwości. W przypadku impulsowego zaburzenia pola temperatury zazwyczaj bada się ewolucję sygnału w czasie – pomiar odbywa się w dziedzinie czasu.

##### 4.2.1. Bezpośredni pomiar temperatury

Ta metoda detekcji sygnału była używana między innymi w pierwszych, wykonanych przez Ångströma, eksperymentach wykorzystujących fale termiczne do badania własności cieplnych ciał [38, 39, 40]. Polega ona na bezpośrednim pomiarze temperatury w wybranym punkcie próbki. Niewątpliwą zaletą metody jest uproszczenie opisu teoretycznego eksperymentu, który ogranicza się tylko do opisu rozkładu temperatury w próbce i jej otoczeniu. W dalszej części niniejszego rozdziału zostało pokazane, że w przypadku pośrednich metod detekcji opis związku między sygnałem mierzonym a temperaturą próbki może stanowić złożony problem, co komplikuje analizę danych doświadczalnych. Do pomiaru temperatury wykorzystywane są zazwyczaj termopary [78, 79, 80]. Mierzona może być temperatura górnej lub dolnej powierzchni próbki. Czujniki temperatury można rozmieszczać w różnych odległościach od źródła ciepła, tak aby badać przestrzenny rozkład pola temperatury. Problemem pozostaje zapewnienie dobrego kontaktu cieplnego między próbką i czujnikiem. Należy pamiętać, że zmiany temperatury związane z rozchodzeniem się fali termicznej są najczęściej bardzo małe. Aby poprawić kontakt cieplny, stosuje się pasty przewodzące ciepło. Interesującym rozwiązaniem może być naparowywanie termopar bezpośrednio na powierzchnię próbki. Rozwiązanie takie jest stosowane w stacjonarnych metodach pomiaru współczynnika przewodnictwa cieplnego [81]. Wykorzystanie zaawansowanych technologii pozwala nie tylko zapewnić dobry kontakt cieplny między czujnikiem temperatury a próbką, ale daje również możliwość tworzenia złożonych struktur, służących wyeliminowaniu części źródeł błędów pomiarowych. Jednak wytworzenie dodatkowych struktur na powierzchni próbki może zmienić jej własności cieplne, co stanowi szczególny problem przy badaniu cienkich warstw.

##### 4.2.2. Radiometria w podczerwieni

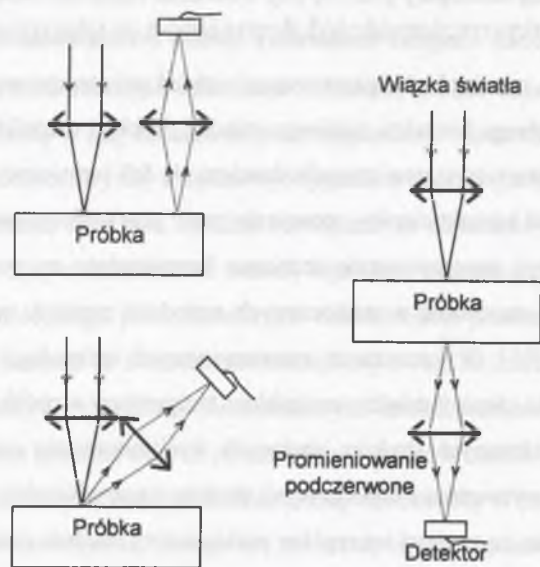
Pomiar temperatury powierzchni próbki jest możliwy również metodą pośrednią, wykorzystującą promieniowanie cieplne wysyłane przez próbkę. Zgodnie z prawem Stefana-Boltzmana, całkowita zdolność emisyjna ciała (ilość energii wysyłana z jednostki powierzchni ciała w jednostce czasu) jest proporcjonalna do czwartej potęgi temperatury

$$E_R = \varepsilon\sigma T^4. \quad (4.2.1)$$

Mierząc zmiany ilości energii wysyłanej przez próbkę można pośrednio rejestrować zmiany jej temperatury. W przypadku ciał, których temperatura jest bliska 300 K, maksymalna zdolność emisyjna przypada na fale o długości około 10  $\mu\text{m}$ , co odpowiada promieniowaniu podczerwonemu. Do rejestracji sygnału używane są detektory podczerwieni – stąd nazwa metody. W pomiarach fototermicznych zaburzenie pola temperatury jest niewielkie, dlatego też można przyjąć, że zmiany zdolności emisyjnej są proporcjonalne do zmian temperatury

$$\delta E_R \approx 4\sigma T^3 \delta T. \quad (4.2.2)$$

Przyjmując, że średnia temperatura próbki jest stała otrzymuje się prostą zależność między zmianami sygnału rejestrowanego przez detektor i zaburzeniem pola temperatury  $\Theta = \delta T \sim \delta E_R$ . W praktycznie wykorzystywanych układach promieniowanie podczerwone wysyłane przez próbkę jest zbierane za pomocą specjalnego układu optycznego, co zapewnia dobrą lokalizację przestrzenną pomiaru. Rozwiązanie takie umożliwia badanie rozkładu zaburzenia pola temperatury na powierzchni próbki. Typowe geometrie układów pomiarowych, w których wykorzystuje się radiometrię w podczerwieni, zostały pokazane na rys. 4.2.1.



Rys. 4.2.1. Podstawowe geometrie eksperymentów fototermicznych, wykorzystujących radiometrię w podczerwieni

Fig. 4.2.1. Main geometries of photothermal experiments using infrared radiometry

Natężenie promieniowania podczerwonego wysyłanego przez próbkę mierzy się za pomocą pojedynczego detektora. W celu uzyskania przestrzennej rozdzielczości detekcji stosuje się proste układy optyczne – zazwyczaj pojedynczą soczewkę lub zwierciadło zbierające

promieniowanie pochodzące z niewielkiej powierzchni próbki. Zaletą metody jest również możliwość uzyskania pełnej bezkontaktowości pomiaru. Co więcej, pomiar może być prowadzony nawet wówczas, gdy dostępna jest tylko jedna powierzchnia próbki. Jako pierwsi opisywaną metodę detekcji wykorzystali Nordal i Kanstad [82, 83] oraz Busse [69]. Jeżeli do pomiaru natężenia promieniowania cieplnego wykorzystać kamerę termowizyjną, to możliwe jest uzyskanie informacji o rozkładzie temperatury na dużej powierzchni próbki. Takie rozwiązanie jest stosowane przede wszystkim w metodach obrazowania za pomocą fal termicznych [55, 84]. Podobny efekt można uzyskać stosując szybki układ skanujący, rejestrujący promieniowanie podczerwone wysyłane przez określoną powierzchnię [85]. Pierwsze opisy teoretyczne radiometrii w podczerwieni w zastosowaniu do pomiarów fototermicznych zaproponowali Nordal i Kanstad [86] oraz Santos i Miranda [87]. W obydwu przypadkach założono, że próbka jest nieprzezroczysta dla podczerwieni. Uogólnioną teorię opisywanej metody detekcji przedstawili Tom, O'Hara i Benin [88]. Założyli, że próbka jest oświetlona światłem, którego natężenie zmienia się z częstością  $\omega$ . Ograniczyli się przy tym do rozpatrzenia przypadku, gdy próbka jest oświetlona równomiernie. Pomimo wprowadzenia takiego założenia upraszczającego, nieuwzględnienia możliwości zastosowania układu optycznego między próbką i detektorem oraz przyjęcia kilku dalszych uproszczeń, ostateczny wzór opisujący sygnał rejestrowany przez detektor jest złożony. Autorzy pokazali jednak, że w przypadkach próbek przezroczystych lub nieprzezroczystych dla światła i podczerwieni zależności opisujące sygnał można znacznie uprościć.

Radiometria w podczerwieni jest jedną z częściej stosowanych metod detekcji sygnału w pomiarach fototermicznych. Wydaje się, że jest to głównie związane z prostym związkiem między sygnałem mierzonym a zaburzeniem pola temperatury. Interpretacja wyników doświadczalnych jest szczególnie prosta, gdy próbka jest nieprzezroczysta dla podczerwieni. Wówczas można przyjąć, że promieniowanie rejestrowane przez detektor pochodzi tylko z powierzchni próbki, a co za tym idzie, niesie informację o temperaturze powierzchni. W przypadku próbek przezroczystych dla podczerwieni rejestrowane promieniowanie pochodzi z całej objętości próbki i analiza sygnału jest znacznie bardziej skomplikowana.

#### 4.2.3. Inne metody pośredniego pomiaru temperatury

Zmiany temperatury materiału powodują zmiany jego różnych własności fizycznych. Fakt ten może być wykorzystywany do pośredniego pomiaru zaburzenia pola temperatury. Stosunkowo często wykorzystywana jest zależność temperaturowa współczynnika odbicia

światła na granicy próbka – gaz nad próbką. Zjawisko to zostało opisane po raz pierwszy w 1967 roku i jest znane jako modulacja współczynnika odbicia światła [89]. Wykorzystywano je przede wszystkim w badaniach własności optycznych różnych materiałów. Możliwość wykorzystania zależności współczynnika odbicia światła od temperatury do analizy rozchodzenia się fal termicznych została pokazana przez Rosencwaiga i współpracowników [90]. Praktycznych możliwości budowy układu pomiarowego jest w tym przypadku kilka. Najprostszym rozwiązaniem jest skierowanie na powierzchnię próbki wiązki światła sondującego i pomiar zmian natężenia światła odbitego. Taki układ pomiarowy został opisany w pracy [91] i zastosowany w urządzeniu Therma Probe 200 System firmy Therma-Wave, Inc., wykorzystywanym jako standardowe narzędzie do badania półprzewodników implantowanych jonowo [92]. Ciekawą konstrukcją układu do detekcji fal termicznych i plazmowych przedstawiono w pracy [93]. Zastosowano dwie sondujące wiązki światła, rozdzielone przestrzennie. Dzięki temu staje się możliwe odseparowanie składowych sygnału, związanych ze zmianami współczynnika odbicia i deformacją próbki. Możliwe staje się również mierzenie sygnału różnicowego, co jak pokazano, poprawia kontrast w metodach obrazowania za pomocą fal termicznych. Jeżeli próbka słabo odbija światło lub zmiany współczynnika odbicia przy zmianach temperatury są małe, to na powierzchnię próbki można nanosić cienką warstwę innego materiału. Zazwyczaj wybiera się złoto [94]. Jednak należy pamiętać, że naniesienie na powierzchnię próbki dodatkowej warstwy zmienia własności cieplne układu. Nieuwzględnienie tego faktu może prowadzić do błędnej interpretacji danych doświadczalnych [95].

Podstawową zaletą metody detekcji wykorzystującej zmiany współczynnika odbicia wywołane zmianami temperatury jest bezkontaktowość pomiaru. Jeżeli zmiany temperatury powierzchni próbki są niewielkie, to można założyć, że zmiany współczynnika odbicia są wprost proporcjonalne do zmian temperatury. Jednak metoda może być wykorzystywana tylko wtedy, gdy powierzchnia próbki dobrze odbija światło. Oprócz tego, jeżeli konieczne jest naniesienie na powierzchnię próbki dodatkowej warstwy odbijającej, to należy pamiętać o możliwym wpływie naniesionej warstwy na własności próbki.

Zmiany temperatury powierzchni próbki można również mierzyć naklejając na tę powierzchnię cienką folię piroelektryczną z naniesionymi elektrodami. Zmiany temperatury folii powodują pojawienie się na jej powierzchni ładunku elektrycznego. Mierzając potencjał elektryczny powierzchni folii można uzyskać informację o zmianach temperatury. Ten sposób pomiaru zmian temperatury w badaniach fototermicznych został zaproponowany przez Coufala [96]. Podstawowe charakterystyki stosowanych folii piroelektrycznych wraz z opisem

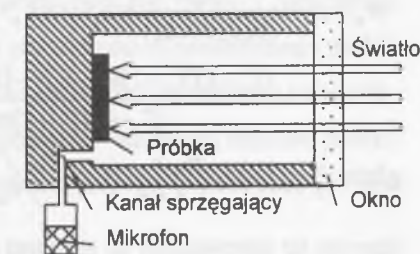
teoretycznym metody można znaleźć w pracy tego samego autora [97]. Jeżeli elektrody rejestrujące zmiany potencjału mają dużą powierzchnię, to sygnał mierzony zawiera informację o rozkładzie temperatury na powierzchni próbki uśrednionym po powierzchni elektrody. Ciekawa metoda rejestracji lokalnych zmian temperatury została przedstawiona przez Mieszkowskiego i Mandelisa [98]. Jeżeli jedna z elektrod nie jest naniesiona bezpośrednio na powierzchnię folii, a jest wykonana w postaci ostrza umieszczonego w pobliżu jej powierzchni, to sygnał rejestrowany za pomocą elektrody zależy od zmian temperatury próbki w bezpośrednim sąsiedztwie ostrza. Zmieniając położenie ostrza można wyznaczyć rozkład temperatury na całej badanej powierzchni. Folie piroelektryczne są przezroczyste i mogą być naklejane tak na oświetlaną, jak i na tylną powierzchnię próbki.

Główną zaletą detekcji piroelektrycznej jest możliwość pomiaru zmian temperatury z rozdzielczością czasową rzędu  $10^{-10}$  s oraz detekcji zlokalizowanej przestrzennie. Główną wadą to konieczność naklejenia folii na próbkę.

Do pośredniego pomiaru zmian temperatury powierzchni próbki można również wykorzystać fakt zależności oporu elektrycznego od temperatury. Jeżeli na powierzchnię próbki naniesie cienki pasek metalu pełniący rolę rezystora, to przy zmianach temperatury powierzchni będzie się zmieniał opór elektryczny tego elementu. Zjawisko to jest wykorzystywane we wspomnianej już metodzie  $3\omega$ , która została opisana w dalszej części książki (punkt 5.4.2).

#### 4.2.4. Detekcja fotoakustyczna

Detekcja fotoakustyczna wykorzystuje klasyczne zjawisko fotoakustyczne. Badana próbka umieszczona jest w specjalnie skonstruowanej komorze sprężonej z czułym mikrofonem, rejestrującym zmiany ciśnienia. Schematycznie układ taki, nazywany komorą fotoakustyczną (ang. *photoacoustic cell*, *PA cell*) pokazano na rys. 4.2.2. Stosowane są dwa typy komór fotoakustycznych. W komorach rezonansowych częstotliwość zaburzenia dobierana jest tak, aby



Rys. 4.2.2. Schemat komórki fotoakustycznej  
Fig. 4.2.2. Scheme of photoacoustic cell

wykorzystać rezonans akustyczny komory. Pozwala to znacznie poprawić czułość detekcji. Podstawową wadą takiego rozwiązania jest brak możliwości pomiaru zależności sygnału od częstotliwości modulacji. Wady tej pozbawione są komory nierezonansowe. Punkt pracy

układu (częstotliwość modulacji) wybiera się wówczas tak, aby komora pracowała daleko od rezonansu. Jednak wówczas czułość układu zdecydowanie spada. Chociaż zasada działania komory fotoakustycznej jest prosta, to zaprojektowanie i wykonanie komory o dobrych parametrach jest dosyć złożonym problemem technicznym. Kilka wyspecjalizowanych firm ma w swej ofercie handlowej komory fotoakustyczne przeznaczone do różnych zastosowań, jednak ich ceny są wysokie.

Mechanizm powstawania sygnału akustycznego w komorze fotoakustycznej jest skomplikowany. Podstawowe teorie opisujące zjawisko fotoakustyczne w ciałach stałych zostały już wymienione i krótko opisane w rozdziale 1. Najczęściej cytowaną w pracach z dziedziny fotoakustyki jest teoria Rosencwaiga i Gersho [14], której podstawy przedstawiono poniżej. Przypomnijmy, że przeanalizowano układ złożony z trzech warstw – gazu nad próbką, próbki i podłoża. Założono, że światło jest pochłaniane tylko w próbce, a sygnał akustyczny powstaje w wyniku zmian objętości cienkiej warstwy gazu przylegającej do powierzchni próbki. Grubość tej warstwy wybrano równą długości fali termicznej w gazie. Geometrię analizowanego układu pokazano na rys. 3.2.2. Jeżeli natężenie światła padającego zmienia się według zależności

$$I = I_0[1 + \cos(\omega t)], \quad (4.2.3)$$

to objętościowa gęstość źródeł ciepła w próbce

$$q(x, t) = \frac{1}{2} \gamma I_0 \exp(\gamma x) [1 + \cos(\omega t)], \quad (4.2.4)$$

a zaburzenie pola temperatury w gazie nad próbką [14]

$$\Theta_g(x, t) = \frac{\gamma I_0}{2\kappa_s(\gamma^2 - \delta_s^2)} \exp(i\omega t - \delta_g x) \times \frac{(\Gamma_1 - 1)(\Gamma_2 + 1) \exp(\delta_s l) - (\Gamma_1 + 1)(\Gamma_2 - 1) \exp(-\delta_s l) + 2(\Gamma_2 - \Gamma_1) \exp(-\gamma l)}{(\Gamma_3 + 1)(\Gamma_2 + 1) \exp(\delta_s l) - (\Gamma_3 - 1)(\Gamma_2 - 1) \exp(-\delta_s l)}, \quad (4.2.5)$$

gdzie  $\Gamma_1 = (1-i)\gamma\sqrt{\beta_g/2\omega}$ ,  $\Gamma_2 = \varepsilon_{hs}/\varepsilon_{hs}$ ,  $\Gamma_3 = \varepsilon_{hs}/\varepsilon_{hs}$ ,  $\delta_j = (1+i)\sqrt{\omega/2\beta_j}$ , a indeksy  $g$ ,  $s$  i  $b$

odnoszą się odpowiednio do gazu nad próbką, próbki i podłoża. Należy przy tym pamiętać, że sens fizyczny ma część rzeczywista wyrażenia 4.2.5. Średnie zaburzenie pola temperatury w warstwie gazu o grubości  $\lambda_{th} = 2\pi\sqrt{2\beta_g/\omega}$  wynosi

$$\bar{\Theta}(t) = \frac{1}{\lambda_{th}} \int_0^{\lambda_{th}} \Theta_g(x, t) dx = \frac{\Theta_g(0, t)}{2\sqrt{2\pi}} \exp\left(-i\frac{\pi}{4}\right). \quad (4.2.6)$$

Jak już wspomniano powyżej, warstwa gazu pełni rolę tłoka. Przemieszczenie tłoka wywołane okresowymi zmianami temperatury, oszacowane na podstawie równania stanu gazu doskonałego, wynosi

$$\delta x = \lambda_{th} \frac{\bar{\Theta}(t)}{T_0}. \quad (4.2.7)$$

Ruch tłoka powoduje powstanie w pozostałej części gazu nad próbką sygnału akustycznego. Ciśnienie akustyczne w gazie jest równe

$$\delta P = \frac{\nu \lambda_{th} P_0}{l_g T_0} \bar{\Theta}(t) = \frac{\nu \lambda_{th} P_0}{2\sqrt{2\pi} l_g T_0} \Theta_g(0, t) \exp\left(-i\frac{\pi}{4}\right). \quad (4.2.8)$$

Ostatni wzór otrzymano przy założeniu adiabatycznego charakteru rozchodzenia się fali akustycznej w gazie. Przyjęto również, że objętość gazu w komorze jest znacznie większa od objętości warstwy pełniącej rolę tłoka ( $\lambda_{th} \ll l_g$ ). W przypadku detekcji fotoakustycznej mikrofon sprzężony z komorą rejestruje ciśnienie akustyczne, tak więc wzór 4.2.8 opisuje sygnał rejestrowany w tej metodzie detekcji. Warto zwrócić uwagę, że rejestrowany sygnał jest proporcjonalny do temperatury powierzchni próbki, co pozwala ograniczyć analizę teoretyczną pola temperatury. Wykorzystując wyrażenie 4.2.5 można wzór opisujący sygnał mierzony przez mikrofon zapisać następująco

$$\delta P = \frac{\gamma \nu P_0 I_0 \sqrt{\beta_g}}{2l_g T_0 \kappa_s \sqrt{\omega(\gamma^2 - \delta_s^2)}} \exp\left[i\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)\right] \times \frac{(\Gamma_1 - 1)(\Gamma_2 + 1) \exp(\delta_s l) - (\Gamma_1 + 1)(\Gamma_2 - 1) \exp(-\delta_s l) + 2(\Gamma_2 - \Gamma_1) \exp(-\gamma l)}{(\Gamma_3 + 1)(\Gamma_2 + 1) \exp(\delta_s l) - (\Gamma_3 - 1)(\Gamma_2 - 1) \exp(-\delta_s l)}. \quad (4.2.9)$$

Otrzymana zależność sygnału od własności próbki, podłoża, gazu nad próbką i parametrów wiązki światła generującej zaburzenie pola temperatury jest złożona. Z praktycznego punktu widzenia ważne jest znalezienie odpowiedzi na pytanie o możliwość wyznaczenia na podstawie zmierzonej amplitudy i fazy sygnału wielkości opisujących właściwości fizyczne próbki. Rosencwaig i Gersho przeanalizowali sześć szczególnych przypadków, które zostały już opisane w podrozdziale 3.2 i zebrane w tabeli 3.2.1.

Jak już wspomniano powyżej, teoria Rosencwaiga i Gersho jest jedną z części wykorzystywanych praktycznie. Jednak należy pamiętać, że opiera się ona na założeniach, które mogą nie być spełnione w warunkach konkretnego eksperymentu. Przede wszystkim rozpatrzono tylko jeden z możliwych mechanizmów powstawania sygnału akustycznego. Bardziej pełny model przedstawili McDonald i Wetsel [16] i uwzględnili wkład drgań mechanicznych próbki do sygnału fotoakustycznego. Opis teoretyczny oparli na wprowadzonym już w pod-

rozdziale 3.3 układzie liniowych równań sprzężonych 3.3.5-3.3.6, które dla niewielkich zaburzeń temperatury można zapisać w postaci

$$\bar{\nabla}^2 \Theta - \frac{1}{\beta} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2} + q = -\frac{T_0 \zeta}{\kappa} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}, \quad (4.2.10)$$

$$\bar{\nabla}^2 P - \frac{\rho}{B} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\rho \zeta \frac{\partial^2 \Theta}{\partial t^2}. \quad (4.2.11)$$

Następną różnicą w porównaniu z modelem RG było zrezygnowanie z założenia, że gaz nad próbką i podłoże są termicznie grube. Ogólne rozwiązanie tak sformułowanego problemu jest trudne. Dlatego też zaproponowano opis uproszczony, nazwany przez autorów modelem tłoka złożonego (ang. *composite-piston model*). Zgodnie z nim zmiany ciśnienia w komorze są wywołane dwoma czynnikami. Analogicznie do teorii RG warstwa gazu przylegająca do powierzchni próbki jest traktowana jak drgający tłok. Na te drgania nakładają się drgania powierzchni próbki, związane z rozszerzalnością cieplną. W rezultacie tworzy się „złożony tłok” wytwarzający sygnał mierzony przez mikrofon. Autorzy nie podają rozwiązań ogólnego – rozpatrują tylko przypadki szczególne. W przypadku badań ciał stałych, mających zazwyczaj małe współczynniki rozszerzalności cieplnej, wpływ drgań powierzchni próbki może być zazwyczaj pominięty, jednak nie jest to reguła [99]. W niektórych eksperymentach bada się próbki porowate i proszki [100]. W tym przypadku mechanizm powstawania sygnału jest znacznie bardziej złożony.

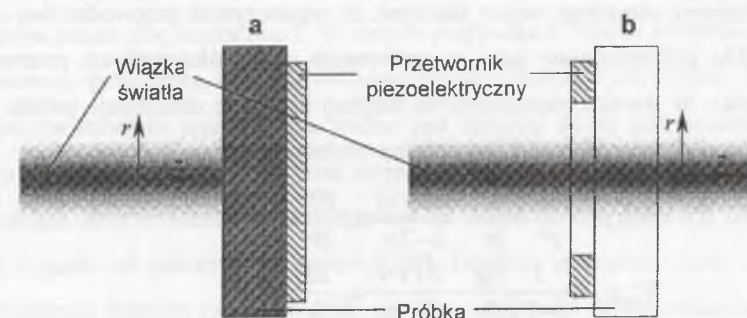
W literaturze dotyczącej zjawiska fotoakustycznego można znaleźć również przykłady innego podejścia do opisu powstawania sygnału w komorze fotoakustycznej. Dla przykładu Aamodt, Murphy i Parker traktują powstawanie zmian ciśnienia w komorze jako wynik złożonych procesów dyfuzji, wywołanych nierównowagowym polem temperatury [15], Korpiun i Büchner korzystają z podstawowych równań termodynamiki [101] i wykorzystują wprowadzone przez Tama i Wonga pojęcie objętości resztkowej komory, nie biorącej bezpośredniego udziału w powstawaniu sygnału (np. objętość kanałów łączących mikrofon z komorą) [102]. Należy jeszcze dodać, że wszystkie wymienione powyżej modele są oparte na założeniu o jednowymiarowym rozkładzie temperatury. Analiza poprawności takiego założenia została przeprowadzona przez Quimby'ego i Yena [46] oraz Chowa [44].

Detekcja fotoakustyczna, pomimo niewygód związanych z koniecznością umieszczenia próbki w komorze, wpływem rezonansów własnych komory na sygnał i ograniczeniem zakresu częstotliwości modulacji do częstotliwości akustycznych, jest nadal często stosowana w pomiarach. Do jej głównych zalet należy zaliczyć stosunkowo prosty, wielokrotnie zweryfikowany doświadczalnie opis powstawania sygnału. Sygnał powstający w komorze fotoaku-

stycznej jest wynikiem uśrednienia wkładów pochodzących od różnych części powierzchni próbki. Tak więc ta metoda detekcji nie zapewnia przestrzennej lokalizacji pomiaru.

#### 4.2.5. Detekcja piezoelektryczna

Idea metody detekcji sygnału przy użyciu przetwornika piezoelektrycznego jest prosta. W wyniku zmian temperatury próbki następuje jej odkształcenie, które jest rejestrowane przez przetwornik piezoelektryczny. Fakt generacji fal akustycznych przy ogrzewaniu powierzchni próbki został opisany w 1963 roku przez White'a [12] i wykorzystany w spektroskopii fotoakustycznej przez Hordvika i Schlossberga [103]. Możliwość wykorzystania detekcji piezoelektrycznej w pomiarach fototermicznych została zaproponowana przez Rosencwaiga [104] i po raz pierwszy zastosowana w obrazowaniu za pomocą fal termicznych przez Rosencwaiga i Bussego [105, 106]. Główną zaletą detekcji piezoelektrycznej w porównaniu z klasyczną detekcją fotoakustyczną jest możliwość uzyskania większej czułości dzięki lepszemu dopasowaniu akustycznemu [107] oraz znacznie szerszy zakres częstotliwości modulacji. Znacznie mu uproszczeniu ulega cały układ pomiarowy, gdyż zamiast skomplikowanej komory fotoakustycznej wykorzystuje się przetwornik przytwierdzony bezpośrednio do powierzchni próbki. Małe rozmiary przetworników piezoelektrycznych pozwalają na prowadzenie eksperymentów fotoakustycznych w aparaturze, nakładającej na układ ograniczenia przestrzenne.



Rys. 4.2.3. Geometria układu do detekcji piezoelektrycznej dla próbki nieprzezroczystej (a) i przezroczystej (b)

Fig. 4.2.3. Geometry of an experimental setup for piezoelectric detection for opaque sample (a) and transparent sample (b)

Opis teoretyczny detekcji piezoelektrycznej w pomiarach fotoakustycznych został opracowany przez Jacksona i Amersa [108]. W cytowanej pracy rozpatrzono dwie możliwe geometrie układu pomiarowego, pokazane na rys. 4.2.3. W przypadku próbki przezroczystej założono, że układ ma symetrię cylindryczną. Przetwornik w kształcie pierścienia jest przy-

twierdzony do przedniej lub tylnej powierzchni próbki. Pole temperatury w próbce zależy praktycznie tylko od odległości od osi układu. Naprężenia powstające w próbce mają charakter radialny. Jeżeli próbka silnie pochłania światło, rozkład temperatury ma nadal symetrię cylindryczną, jednak zależy od odległości od oświetlanej powierzchni próbki. Powstające naprężenia mają składowe prostopadłe do powierzchni próbki, co powoduje wyginanie próbki. Analizę teoretyczną rozpoczęto od wyliczenia rozkładu temperatury w próbce. Przyjęto, że na próbkę pada gaussowska wiązka światła, której natężenie zmienia się harmonicznym w czasie. Objętościowa gęstość źródeł ciepła jest wówczas równa

$$q(r, z, t) = (1 - R) \frac{2P_l}{\pi^2 a^2} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) \exp(-\gamma z) \cos(\omega t). \quad (4.2.12)$$

Rozwiązując równanie Fouriera-Kirchhoffa i zakładając ciągłość temperatury i gęstości strumienia ciepła na granicach próbki można otrzymać wyrażenie opisujące pole temperatury w próbce w postaci

$$T(r, z, t) = \operatorname{Re} \left[ (1 - R) \frac{\gamma P_l}{2\pi^2} \exp(i\omega t) \times \int_0^{\infty} \frac{\xi \exp\left(-\frac{\xi^2 a^2}{4}\right) J_0(\xi r) \left\{ -\gamma \operatorname{ch}[\xi(z-l)] + \gamma \exp(-\gamma l) \operatorname{ch}(\xi z) + \xi \exp(-\gamma z) \operatorname{sh}(\xi l) \right\}}{\kappa \sqrt{\xi^2 + \frac{i\omega}{\beta}} \left( -\xi^2 + \gamma^2 - \frac{i\omega}{\beta} \right) \operatorname{sh}\left(\sqrt{\xi^2 + \frac{i\omega}{\beta}} l\right)} d\xi \right]. \quad (4.2.13)$$

Przy wyprowadzeniu ostatniego wzoru założono, że współczynnik przewodnictwa cieplnego otoczenia próbki jest pomijalnie mały w porównaniu ze współczynnikiem przewodnictwa cieplnego próbki. W wyniku rozszerzalności cieplnej następuje deformacja próbki, która w przybliżeniu quasi-statycznym może być opisana równaniami

$$\nabla_{r,z}^2 w_r - \frac{w_r}{r^2} + \frac{\partial g}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (4.2.14)$$

$$\nabla_{r,z}^2 w_z + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial g}{\partial r} - \frac{2(1+\nu)}{1-2\nu} \alpha_T \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (4.2.15)$$

gdzie  $g = \frac{\partial w_r}{\partial r} + \frac{w_r}{r} + \frac{\partial w_z}{\partial z}$ . Uwzględniając związki między przemieszczeniem i deformacją

$$w_{rr} = \frac{\partial w_r}{\partial r}, \quad w_{zz} = \frac{\partial w_z}{\partial z}, \quad w_{\theta\theta} = \frac{w_r}{r}, \quad w_{rz} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w_r}{\partial z} + \frac{\partial w_z}{\partial r} \right), \quad (4.2.16)$$

można wyliczyć naprężenia powstające w próbce

$$\sigma_{rr} = 2G \left( w_{rr} + \frac{\nu}{1-2\nu} g - \frac{1+\nu}{1-2\nu} \alpha_T T \right), \quad \sigma_{zz} = 2G w_{zz}. \quad (4.2.17)$$

Znając naprężenia i deformacje w próbce można wyliczyć naprężenia i deformacje przetwornika, a następnie na podstawie równań opisujących zjawisko piezoelektryczne

$$\sigma_{kl} = C_{klmn}^E w_{mn} - e_{mkl} E_m, \quad (4.2.18)$$

$$D_k = e_{kmn} w_{mn} + \epsilon_{km}^S E_m, \quad (4.2.19)$$

wyliczyć różnice potencjałów na elektrodach przetwornika.

Konkretna postać rozwiązania zależy od przyjętych warunków brzegowych. Jackson i Amer oprócz opisanych już wcześniej założeń przyjęli, że próbka jest swobodna (brak naprężeń na jej powierzchni), a przetwornik jest cienki. Sygnał (różnica potencjałów) mierzony na elektrodach przetwornika jest opisany wzorem

$$S = \Gamma \int_0^{\infty} (w_{rr} + w_{\theta\theta}) \Big|_{z=0,l} r dr, \quad (4.2.20)$$

gdzie  $\Gamma$  – stała związana z wymiarami i własnościami przetwornika. Podstawienie  $z = 0$  odpowiada sytuacji, gdy przetwornik jest przytwierdzony do oświetlanej powierzchni próbki, podstawienie  $z = l$  sytuacji, gdy przetwornik jest na powierzchni tylnej. Pełna postać rozwiązania jest złożona i cytowanie jej w tym miejscu nie jest celowe.

Detekcja piezoelektryczna oprócz zalet wymienionych powyżej ma również kilka poważnych wad. Pierwszym problemem jest trudność zapewnienia kontaktu mechanicznego próbki z przetwornikiem. Najprostszym rozwiązaniem jest naklejenie przetwornika na próbkę. Jednak rozwiązanie takie jest możliwe praktycznie tylko wówczas, gdy dysponuje się próbką, która może ulec zniszczeniu. W innych przypadkach można ewentualnie wykorzystywać warstwy sprzęgające, takie jak w badaniach ultradźwiękowych. Jednak niezależnie od metody przytwierdzania przetwornika trudno jest uzyskać dobrą powtarzalność pomiaru. Wpływ na wyniki pomiarów mogą mieć niejednorodności warstwy sprzęgającej. Kolejnym problemem jest obserwowana w eksperymentach ze zlokalizowaną generacją fal termicznych zależność sygnału od położenia na próbce [106]. Detekcja piezoelektryczna, podobnie jak opisana wcześniej detekcja fotoakustyczna, nie daje możliwości przestrzennej lokalizacji pomiaru. Sygnał mierzony niesie informacje o deformacji próbki uśrednionej po powierzchni przetwornika.

Przedstawiony opis teoretyczny detekcji piezoelektrycznej oparty jest na wielu przybliżeniach, które w rzeczywistych warunkach eksperymentu mogą nie być spełnione. Rezygnacja z części założeń upraszczających powoduje znaczne skomplikowanie modelu i trudności w jego wykorzystaniu do analizy danych doświadczalnych.

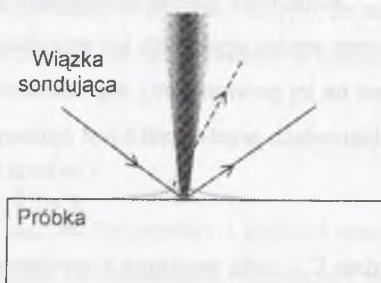
#### 4.2.6. Optyczne metody pomiaru deformacji próbek

Deformacja próbki związana z zaburzeniem pola temperatury może być mierzona metodami optycznymi. Rozwiązanie takie pozwala uniknąć niedogodności związanych z koniecznością zapewnienia kontaktu przetwornika piezoelektrycznego z próbką. Ponadto metody optyczne, zwłaszcza wykorzystujące interferencję światła, są znacznie czulsze.

Optyczne metody pomiaru deformacji wykorzystują zmiany parametrów wiązki światła odbitej od powierzchni badanej próbki, wywołane deformacją. Ze względu na rodzaj rejestrowanych zmian metody te można podzielić na dwie grupy. Pierwsza obejmuje metody deflekcyjne. Ideę pomiaru przedstawiono schematycznie na rys. 4.2.4. Lokalne zmiany temperatury próbki powodują zmiany krzywizny powierzchni, co z kolei powoduje zmianę kierunku propagacji wiązki światła odbitej od tej powierzchni. Zmiany położenia wiązki sondującej są rejestrowane przez detektor położenia – najczęściej fotodiodeę czterosegmentową. Jedne z pierwszych prac eksperymentalnych, w których wykorzystano taką metodę detekcji sygnału, zostały opublikowane przez Rosencwaiga i współpracowników [109] oraz Mundy'ego i współpracowników [110]. Wiązka sondująca jest zazwyczaj wiązką gaussowską, można więc również wykorzystać inny układ detekcji zmian położenia złożony z przesłony z niewielkim otworem (znacznie mniejszym od średnicy wiązki) i fotodiody mierzącej natężenie światła przechodzącego przez otwór. Zmiany położenia wiązki będą powodować zmiany oświetlenia fotodiody, a co za tym idzie, zmiany prądu przez nią płynącego.

Równoległe z pierwszymi doniesieniami o zastosowaniu detekcji deflekcyjnej w badaniach fototermicznych opublikowano opisy teoretyczne analizowanej metody detekcji [111, 112]. Na szczególną uwagę zasługuje opis zaproponowany przez Welscha [113]. Analizę teoretyczną można podzielić na dwa etapy. W pierwszym należy znaleźć przemieszczenie powierzchni próbki wywołane jej ogrzewaniem modulowaną wiązką światła. Problem sprowadza się do obliczenia pola temperatury w próbce i rozwiązania równania Naviera-Stokesa

$$(1-2\nu)\bar{\nabla}^2\bar{w} + \bar{\nabla}(\bar{\nabla}\cdot\bar{w}) = 2(1+\nu)\alpha_T\bar{\nabla}\Theta. \quad (4.2.21)$$



Rys. 4.2.4. Zmiana kierunku propagacji wiązki odbitej spowodowana deformacją powierzchni próbki

Fig. 4.2.4. Alteration of propagation direction of reflected light beam causes by deformation of sample surface

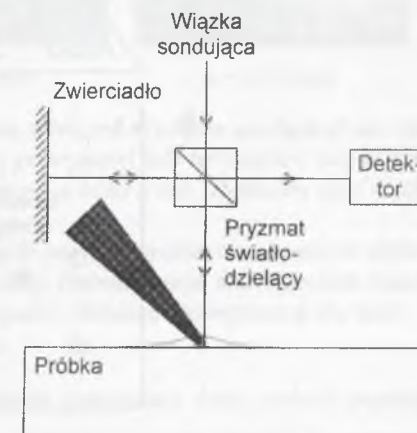
Jeżeli założyć, że rozpatrywany układ ma symetrię cylindryczną, to równanie powyższe można sprowadzić do układu równań identycznych z 4.2.14-4.2.15. W zależności od przyjętego rozkładu źródeł ciepła i warunków brzegowych rozwiązanie może mieć różną postać. Przykłady można znaleźć w cytowanych pracach teoretycznych. Oszacowane maksymalne wychylenie powierzchni w typowych warunkach nie przekracza  $10^{-10}$  m [111]. Następnym etapem analizy jest znalezienie odchylenia wiązki sondującej od pierwotnego kierunku. Jest ono równe podwojonemu kątowi, jaki tworzy płaszczyzna styczna do powierzchni próbki wystawiona w punkcie odbicia wiązki sondującej z powierzchnią próbki niezdeformowanej

$$\psi(r, t) = 2 \left. \frac{\partial w_z}{\partial r} \right|_{r=0}. \quad (4.2.22)$$

Należy przy tym pamiętać, że wkład w sygnał mierzony przez detektor położenia mogą wносить również inne efekty, a nie tylko odchylenie wiązki związane z deformacją powierzchni. W wyniku ogrzania gazu nad próbką tworzy się w nim tak zwana soczewka cieplna, która również może powodować odchylenie wiązki. Zjawisko to zostało dokładniej przeanalizowane w punkcie 4.2.7 niniejszego rozdziału. Wpływ odchylenia na soczewce cieplnej na sygnał mierzony w analizowanej metodzie detekcji został zbadany doświadczalnie w pracy [112].

W większości teorii opisujących detekcję deflekcyjną sondująca wiązka światła jest traktowana jak pojedynczy promień świetlny. W rzeczywistości ma ona skończone rozmiary poprzeczne i różne jej części odchylane są w różny sposób, co będzie powodować zmianę rozkładu natężenia światła w wiązce sondującej. Efekt ten może mieć znaczenie, jeżeli średnica wiązki sondującej będzie porównywalna z długością fali termicznej w próbce.

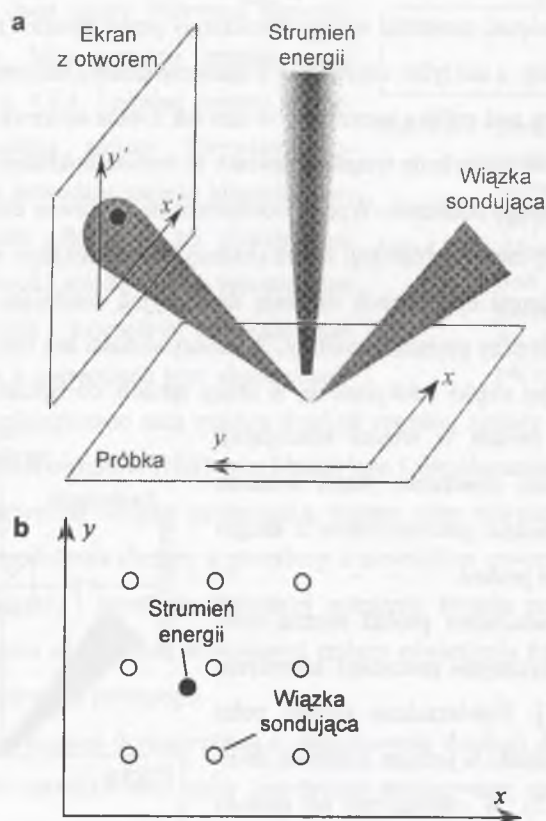
Deformacje powierzchni próbki można również rejestrować optycznymi metodami interferencyjnymi [114, 115]. Powierzchnia próbki pełni wówczas rolę zwierciadła w jednym z ramion interferometru (rys. 4.2.5). W odróżnieniu od metody deflekcyjnej, gdzie sygnał był proporcjonalny do nachylenia powierzchni próbki, w metodzie interferencyjnej sygnał jest związany z przemieszczeniem tej powierzchni. Praktyczne zastosowanie metod wykorzystujących interferencję wiąże się z ko-



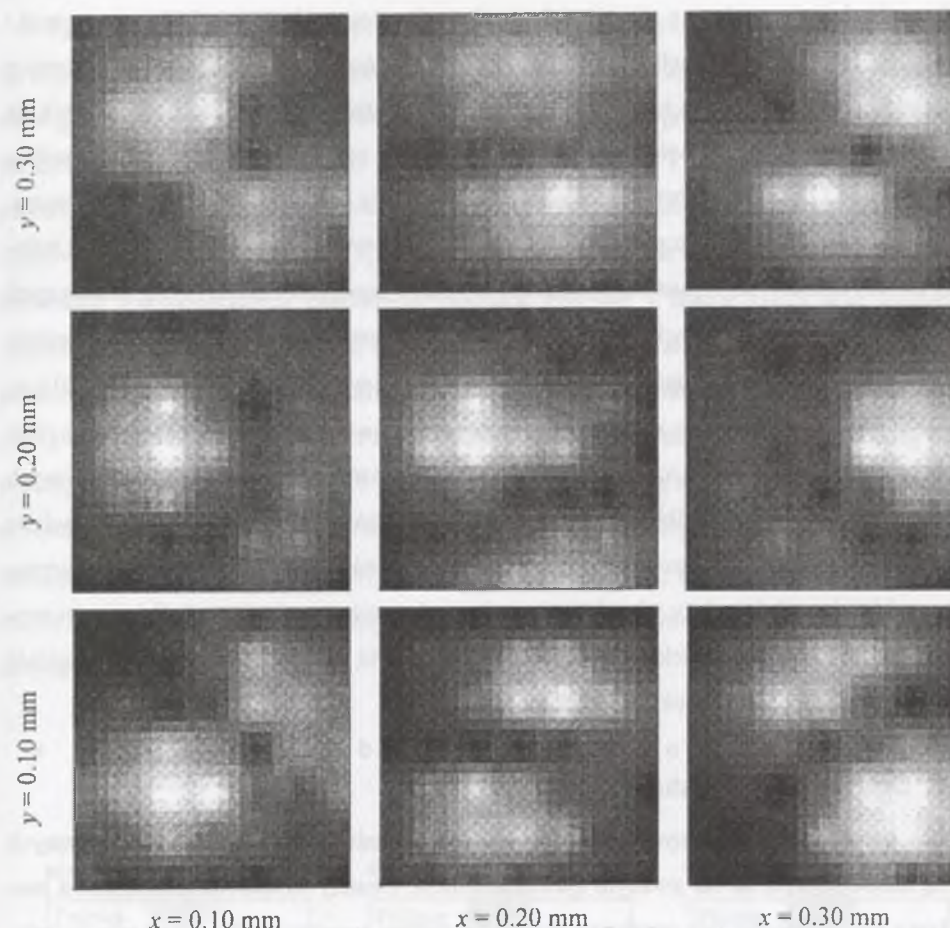
Rys. 4.2.5. Interferencyjna detekcja deformacji powierzchni próbki

Fig. 4.2.5. Interference detection of sample surface deformation

niecznością rozwiązania kilku problemów. Podstawowy to zapewnienie odpowiedniej czułości metody. Jak już wcześniej wspomniano, przemieszczenie powierzchni próbki w typowych warunkach eksperymentalnych nie przekracza  $10^{-10}$  m. Dlatego też stosuje się specjalne układy interferometrów, mające na celu zwiększenie czułości. Przykładem może być wykorzystanie detekcji heterodynowej [116]. Kolejnym problemem jest duża czułość metod interferencyjnych na zakłócenia zewnętrzne, szczególnie drgania mechaniczne. Sodnik i Tiziani zaproponowali specjalny układ interferometru, pozwalający w znacznym stopniu wyeliminować wpływ tego rodzaju zakłóceń [117]. Ciekawym rozwiązaniem jest wykorzystanie do generacji fal termicznych i detekcji tej samej wiązki światła [118].



Rys. 4.2.6. Geometria eksperymentu, w którym analizowano charakterystyki detekcji z optyczną rejestracją deformacji powierzchni (a) i wzajemne położenia wiązki generującej fale termiczne i wiązki sondującej, dla których prowadzono pomiary (b)  
 Fig. 4.2.6. Geometry of experiment, in which characteristics of detection by optical registration of surface deformation have been analyzed (a) and relative positions of a beam generating thermal wave and detection beam for which the measurements were carried out



Rys. 4.2.7. Zależność amplitudy sygnału od położenia detektora w wiązce sondującej dla różnych wzajemnych położenia wiązki światła generującej fale termiczne i wiązki sondującej. Każdy obraz odpowiada kwadratowi o boku 6 mm. Dokładny opis w tekście  
 Fig. 4.2.7. Dependence of signal amplitude on detector position in detection beam for different relative positions of a beam generating thermal wave and detection beam. Each picture corresponds to 6 mm side square. Detailed description in the text

Optyczne metody detekcji deformacji powierzchni zapewniają dużą czułość pomiaru oraz nie wymagają bezpośredniego kontaktu z próbką. Oprócz tego umożliwiają przestrzenną lokalizację pomiaru. Do głównych wad opisanych metod zaliczyć należy przede wszystkim dużą czułość na drgania mechaniczne. Dotyczy to głównie układów wykorzystujących interferometrię. Oprócz tego metody detekcji wykorzystujące odbicie wiązki sondującej od powierzchni próbki mogą być stosowane tylko dla próbek o gładkiej, zwierciadlanej powierzchni.



ni. Sygnał mierzony w dużym stopniu zależy od wzajemnego położenia wiązki generującej i sondującej. Jeżeli do rejestracji odchylenia wiązki sondującej używany jest układ złożony z fotodetektora umieszczonego za przesłoną z niewielkim otworem, to dodatkowo pojawia się silna zależność sygnału od położenia detektora w wiązce sondującej. Zależności te analizowano w pracy [119]. W eksperymencie, którego geometrię pokazano schematycznie na rys. 4.2.6a, mierzono zależność amplitudy i fazy sygnału rejestrowanego przez fotodiodeę od położenia układu detekcyjnego (otworu w ekranie) w wiązce sondującej dla różnych wzajemnych położań miejsca odbicia wiązki sondującej i wiązki generującej fale termiczne. Obydwe wiązki światła były silnie skupione na powierzchni próbki w plamki o średnicy około 20  $\mu\text{m}$ . W miejscu ustawienia ekranu z otworem wiązka sondująca miała średnicę około 6 mm. Detektor przemieszczano w wiązce sondującej po siatce punktów równomiernie pokrywających kwadrat o boku 6 mm. Wyniki pomiaru amplitudy dla wzajemnych położań wiązek światła pokazanych na rys. 4.2.6b przedstawia rys. 4.2.7. Z pokazanych obrazów wynika, że mierzony sygnał bardzo silnie zależy tak od wzajemnego położenia strumienia energii i wiązki sondującej, jak i od położenia detektora w tej wiązce. Pociąga to za sobą konieczność szczególnie dokładnej kontroli geometrii układu pomiarowego.

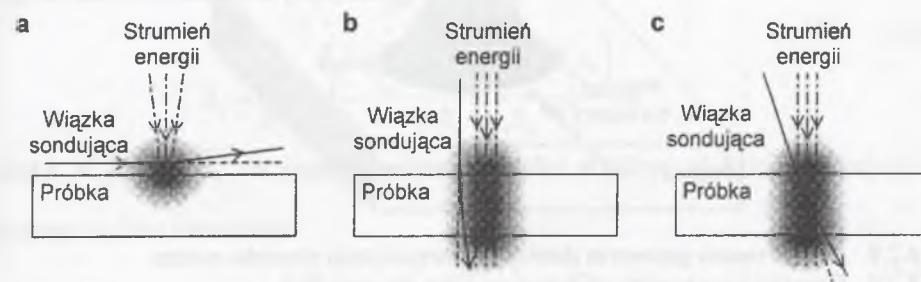
#### 4.2.7. Detekcja wykorzystująca zjawisko mirażu

Do najczęściej stosowanych technik rejestracji sygnału w pomiarach fototermicznych należą metody oparte na tak zwanym zjawisku mirażu. Zmiany temperatury związane z rozchodzącą się w ośrodku falą termiczną powodują zmiany współczynnika załamania światła. Dla gazów zależność współczynnika załamania światła od temperatury jest opisana wyrażeniem [120]

$$n(T) = 1 - \frac{n(T = 273 \text{ K}) - 1}{1 + b(T - 273 \text{ K})}, \quad (4.2.23)$$

gdzie  $b$  – stała, słabo zależąca od długości fali i równa  $3.67 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Obszar, w którym zachodzą zmiany własności optycznych, jest nazywany soczewką cieplną. W metodach detekcji wykorzystujących zjawisko mirażu rejestrowane są zmiany parametrów sondującej wiązki światła po jej przejściu przez soczewkę cieplną. W praktyce najczęściej rejestruje się zmiany kierunku propagacji wiązki sondującej i ten efekt został szczegółowo opisany poniżej. Jednak możliwy jest również pomiar oparty na rejestracji zmian rozkładu natężenia światła w wiązce sondującej, na przykład jej rozogniskowania [121].

Typowe geometrie układów pomiarowych wykorzystujących zjawisko mirażu do detekcji sygnału w pomiarach fototermicznych pokazano na rys. 4.2.8. Najczęściej wyróżnia się dwie geometrie – poprzeczną i równoległą. W pierwszym przypadku sondująca wiązka światła biegnie prostopadle do wiązki generującej fale termiczne i równoległe do powierzchni próbki, zazwyczaj tuż nad jej powierzchnią (rys. 4.2.7a). Daje to możliwość prowadzenia pomiarów niezależnie od własności optycznych próbki. Po raz pierwszy taką metodę detekcji w badaniach fototermicznych zastosowali Boccara, Fournier i Badoz [122] oraz Murphy i Aamodt [49]. Jeżeli badane próbki są termicznie cienkie lub przezroczyste, to można również prowadzić pomiary w geometrii odwróconej, kiedy wiązka sondująca przechodzi pod próbką [123]. Dla próbek przezroczystych można rejestrować odchylenie wiązki przechodzącej przez próbkę [124]. W przypadku próbek przezroczystych możliwe są również pomiary w geometrii równoległej lub mieszanej, kiedy wiązka sondująca jest równoległa do strumienia energii generującego zaburzenie (rys. 4.2.7b) bądź tworzy z nim pewien, zazwyczaj niewielki kąt (rys. 4.2.7c). W badaniach fototermicznych taką geometrię eksperymentu zaproponował Boccara ze współpracownikami [125].



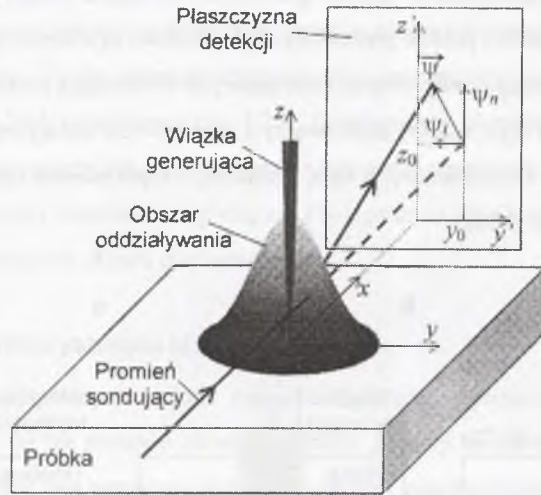
Rys. 4.2.8. Typowe geometrie układu pomiarowego w detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu: a - geometria poprzeczna, b - geometria równoległa, c - geometria mieszana  
Fig. 4.2.8. Typical geometries of measuring setup for detection using mirage effect: a - transverse geometry, b - collinear geometry, c - mixed geometry

Jeden z pierwszych opisów teoretycznych detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu został przedstawiony przez Aamodta i Murphy'ego [49]. Podobnie jak wcześniej przedstawione teorie dotyczące pomiarów, dzieli się on na dwie odrębne części. Pierwsza to analiza zmiennego pola temperatury generowanego modulowanym strumieniem energii. Problem ten został już opisany w podrozdziale 3.3. Część druga to analiza odchylenia promienia świetlnego na powstającej nad powierzchnią próbki soczewce cieplnej. Kąt odchylenia, w zapisie wektorowym, jest równy [47]

$$\bar{\psi} = \int_r \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \bar{\nabla} T \times d\bar{l}, \quad (4.2.24)$$

gdzie całkowanie odbywa się po drodze promienia. W typowych eksperymentach fototermicznych zmiany temperatury ośrodka są małe, co pozwala założyć, że czynnik  $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT}$  pozostaje stały. Jego wartość dla powietrza może być oszacowana na podstawie wzoru 4.2.23 i jest rzędu  $10^{-6}$ . Dla cieczy i ciał stałych opisujący czynnik jest o 1-2 rzędy większy. Przy powyższym założeniu wzór 4.2.24 można zapisać następująco

$$\bar{\psi} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_r \bar{\nabla} T \times d\bar{l}, \quad (4.2.25)$$



Rys. 4.2.9. Rozpatrywana geometria detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu  
Fig. 4.2.9. Considering geometry of detection using mirage effect

W dalszej analizie ograniczono się do geometrii oddziaływania przedstawionej na rys. 4.2.9. Skupiona, modulowana wiązka światła oświetla powierzchnię próbki generując fale termiczne w próbce i gazie nad próbką. Lokalne zmiany temperatury gazu powodują zmiany współczynnika załamania, co z kolei prowadzi do odchylenia wiązki sondującej. W ogólnym przypadku geometrię układu określa odległość  $y_0$  osi wiązki sondującej od osi wiązki generującej fale termiczne oraz odległość  $z_0$  osi wiązki sondującej od powierzchni próbki. Doświadczalnie wyznaczane są dwie składowe odchylenia wiązki sondującej, jedna w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki (odchylenie normalne), druga – w kierunku równoległym do powierzchni (odchylenie styczne). Jeżeli uwzględnić, że występujący we wzorze 4.2.25 gradient temperatury w ośrodku  $\bar{\nabla} T$  jest związany z zaburzeniem pola temperatury

$\Theta$ , to dla rozważanej geometrii składowe te są określone następującymi wzorami

$$\psi_n = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Theta_g}{\partial z} dx, \quad (4.2.26)$$

$$\psi_t = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \Theta_g}{\partial y} dx. \quad (4.2.27)$$

Zamieniając kolejność całkowania i różniczkowania można powyższe wzory zapisać w postaci

$$\psi_n = -\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\partial \Xi_g}{\partial z}, \quad (4.2.28)$$

$$\psi_t = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\partial \Xi_g}{\partial y}, \quad (4.2.29)$$

gdzie  $\Xi_g(y_0, z_0, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta_g(x, y_0, z_0, t) dx$ . Funkcja  $\Xi_g$  jest zerową składową fourierowską funk-

cji  $\Theta_g$  względem zmiennej  $x$ . Konkretna postać wzorów opisujących odchylenie promienia sondującego zależy od rozkładu temperatury. Zakładając, że fale termiczne są generowane w ośrodku nieprzezroczystym, półnieskończonym przez gaussowską wiązkę światła i przechodząc do dziedziny częstości [126] otrzymuje się

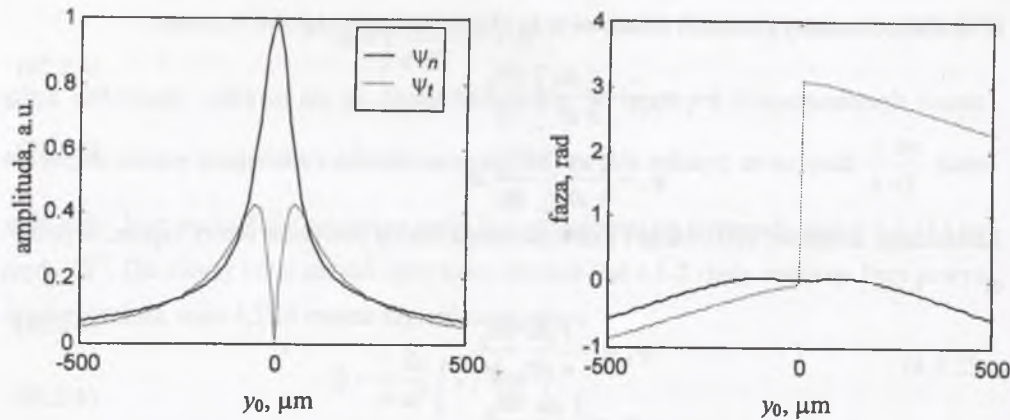
$$\hat{\Xi}_g = \frac{1}{2} P_1 \kappa_s \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(-\frac{a^2 \xi^2}{4} - i \xi y_0 - \delta_g z_0\right)}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g} d\xi, \quad (4.2.30)$$

gdzie  $\delta_g = \sqrt{\xi^2 + i\omega/\beta_g}$ . W rozpatrywanym przypadku składowe odchylenia promienia sondującego są dane równaniami

$$\hat{\psi}_n = \frac{P_1 \kappa_s}{2n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta_g \exp\left(-\frac{a^2 \xi^2}{4} - i \xi y_0 - \delta_g z_0\right)}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g} d\xi, \quad (4.2.31)$$

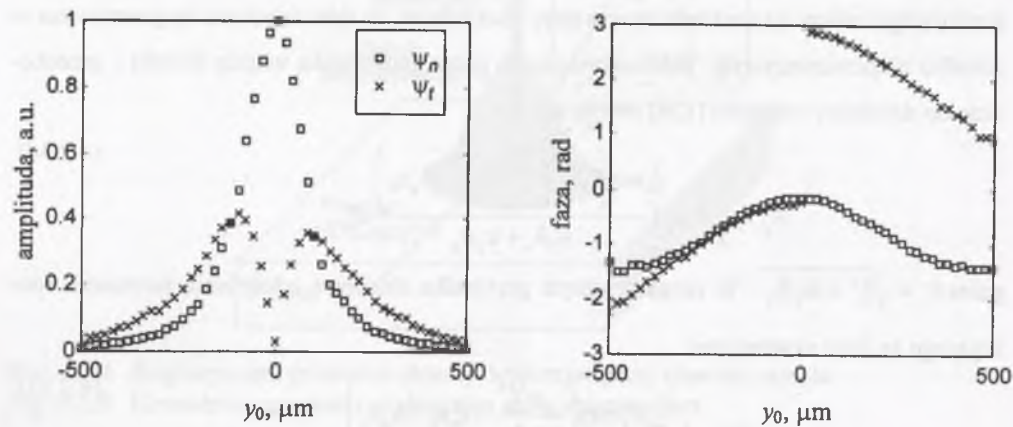
$$\hat{\psi}_t = -i \frac{P_1 \kappa_s}{2n} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi \exp\left(-\frac{a^2 \xi^2}{4} - i \xi y_0 - \delta_g z_0\right)}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g} d\xi. \quad (4.2.32)$$

Na rys. 4.2.10 pokazano przykładową, wyliczoną przez autora na podstawie powyższych wzorów zależność odchylenia normalnego i stycznego od odległości między osią wiązki generującej i promieniem sondującym. Obliczenia przeprowadzono dla próbki aluminiowej ( $\kappa_s = 2.1 \cdot 10^2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_s = 8.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ) i powietrza ( $\kappa_g = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_g = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Ponadto przyjęto:  $\omega = 628 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $a = 10 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $z_0 = 50 \text{ } \mu\text{m}$ . Dla porównania na rys. 4.2.11 pokazano przykładowe wyniki doświadczalne uzyskane przez autora.



Rys. 4.2.10. Amplituda i faza normalnego i stycznego odchylenia promienia sondującego (obliczenia na podstawie wzorów 4.2.31 i 4.2.32)

Fig. 4.2.10. Amplitude and phase of normal and tangential deflection of detection beam (calculations based on equations 4.2.31 and 4.2.32)



Rys. 4.2.11. Amplituda i faza normalnego i stycznego odchylenia wiązki sondującej – przykładowe wyniki pomiarów

Fig. 4.2.11. Amplitude and phase of normal and tangential deflection of detection beam – exemplary experimental results

Podstawową wadą przedstawionego powyżej opisu detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu jest potraktowanie wiązki sondującej jak promienia świetlnego. W rzeczywistości wiązka sondująca ma skończone rozmiary poprzeczne. Problem ten został zauważony już w cytowanej pracy [47]. Aamodt i Murphy zaproponowali, aby wiązkę sondującą traktować jak zbiór promieni, a sygnał mierzony wyliczać z zależności

$$\Psi_{n,t} = \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} N(y,z) \psi_{n,t}(y,z) dy dz. \quad (4.2.33)$$

Tak obliczony sygnał jest sumą ważoną odchyżeń poszczególnych promieni. Jeżeli wiązka sondująca jest wiązką gaussowską, to czynnik normujący występujący we wzorze 4.2.33 jest równy

$$N(y,z) = \frac{\exp\left[-\frac{(y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}{a_s^2}\right]}{\int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} \exp\left[-\frac{(y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}{a_s^2}\right] dy dz} \quad (4.2.34)$$

W powyższym wzorze i dalej indeks  $s$  dotyczy wielkości opisujących wiązkę sondującą. Taką postać czynnika normującego można znaleźć między innymi w pracy [127]. Jedną z pierwszych analiz wpływu skończonych rozmiarów poprzecznych wiązki sondującej na mierzony sygnał przeprowadzili Legal Lasalle, Lepoutre i Roger [128]. Wykazali, że różnice pomiędzy modelem promieniowym, opisanym wzorami 4.2.26 i 4.2.27 oraz modelem z sumowaniem odchyżeń po wiązce – wzór 4.2.33, rosną wraz ze wzrostem częstości modulacji i promienia wiązki sondującej. Dla rozważonego już powyżej przypadku fal termicznych generowanych w ośrodku nieprzezroczystym, półnieskończonym przez gaussowską wiązkę światła sygnały wyliczone na podstawie wzorów 4.2.33 i 4.2.34 są dane zależnościami [126]

$$\hat{\Psi}_n = \Gamma_n \exp\left(-i \frac{\omega a_s^2}{4\beta_g}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta_g \exp\left(-\frac{a_s^2 \xi^2}{4} - i\xi y_0 - \delta_g z_0\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta_g a_s}{2} - \frac{z_0}{a_s}\right)}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g} d\xi, \quad (4.2.35)$$

$$\hat{\Psi}_t = \Gamma_t \exp\left(-i \frac{\omega a_s^2}{4\beta_g}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi \exp\left(-\frac{a_s^2 \xi^2}{4} - i\xi y_0 - \delta_g z_0\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta_g a_s}{2} - \frac{z_0}{a_s}\right)}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g} d\xi, \quad (4.2.36)$$

gdzie  $\Gamma_n$  i  $\Gamma_t$  – stałe. Porównując wzory otrzymane na podstawie modelu promieniowego (równania 4.2.31 i 4.2.32) i oraz modelu z sumowaniem odchyżeń po wiązce (równania 4.2.35 i 4.2.36) można zauważyć, że w drugim przypadku w wyrażeniu podcałkowym pojawia się dodatkowo komplementarna funkcja błędu, której wartości zależą od promienia wiązki sondującej, odległości wiązki sondującej od powierzchni próbki, dyfuzyjności cieplnej gazu i częstości modulacji. Oprócz tego w obydwu wzorach otrzymanych z drugiego modelu występuje czynnik opisujący dodatkowe przesunięcie fazowe, również zależne od promienia wiązki sondującej, dyfuzyjności cieplnej gazu i częstości modulacji.

Opisane modele teoretyczne detekcji sygnału z wykorzystaniem zjawiska mirażu są oparte na optyce geometrycznej. Nie uwzględniają tym samym efektów związanych z dyfrakcją i interferencją. Opis oparty na podejściu falowym zaproponowali Glazov i Muratkov

[129, 130, 131, 132, 133]. Analizę przeprowadzili dla geometrii układu pokazanej na rys. 4.2.12. Założyli, że do detekcji sygnału wykorzystuje się skupioną wiązkę gaussowską. Przyjęli również, że odległość od obszaru, w którym zachodzi ugięcie wiązki sondującej od detektora, jest znacznie większa od poprzecznych rozmiarów wiązki sondującej w obszarze oddziaływania. W takim przypadku do opisu rozkładu natężenia pola elektrycznego w wiązce sondującej w płaszczyźnie detektora może być zastosowana całka Fresnela-Kirchhoffa zapisana w następującej postaci

$$E(y', z', t) = \frac{i}{\lambda_s L} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} E(y, z, t) \exp\left\{-\frac{i\pi}{\lambda_s L} [(y' - y)^2 + (z' - z)^2]\right\} dy dz. \quad (4.2.37)$$

gdzie współrzędne  $y$  i  $z$  odnoszą się do obszaru, w którym następuje oddziaływanie wiązki sondującej z soczewką cieplną, a współrzędne  $y'$ ,  $z'$  – do płaszczyzny detektora. Zmiany temperatury ośrodka w eksperymentach fototermicznych są zazwyczaj niewielkie, więc można założyć, że powstająca soczewka cieplna jest soczewką fazową. Jeżeli ponadto przyjąć, że soczewka ta jest cienka, to jej wpływ na pole elektryczne wiązki sondującej opisuje wzór

$$E(y, z, t) \approx E_0(y, z, t) \exp(i\Delta\phi) \approx E_0(y, z, t)(1 + i\Delta\phi). \quad (4.2.38)$$

W ostatnim równaniu i dalej indeksem 0 oznaczono wielkości opisujące wiązkę sondującą w przypadku braku zaburzenia ośrodka. Dodatkowe przesunięcie fazowe wywołane soczewką cieplną jest związane z zaburzeniem pola temperatury zależnością

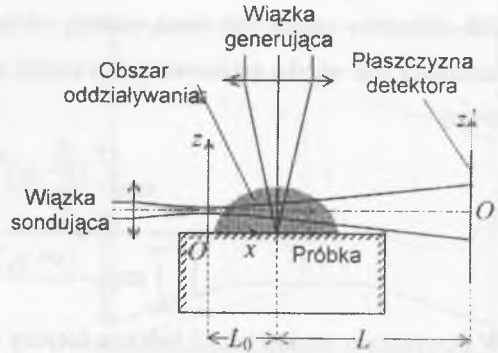
$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{\partial n}{\partial T} \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(x, y, z, t) dx. \quad (4.2.39)$$

Sygnal mierzony przez detektor jest związany ze zmianami rozkładu natężenia światła w wiązce sondującej.

Z równania 4.2.38 wynika, że rozkład natężenia pola elektrycznego w płaszczyźnie detektora można wyrazić wzorem

$$E(y', z', t) = E_0(y', z', t) + \Delta E(y', z', t), \quad (4.2.40)$$

a wówczas rozkład natężenia światła



Rys. 4.2.12. Geometria oddziaływania przyjęta do analizy zjawiska mirażu w ramach optyki falowej

Fig. 4.2.12. Geometry of interaction assumed for analysis of mirage effect in the frame of wave optics

$$I(y', z', t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon^s}{\mu^s}} |E(y', z', t)|^2 \approx I_0(y', z', t) + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon^s}{\mu^s}} [E_0(y', z', t) \Delta \bar{E}(y', z', t) + \bar{E}_0(y', z', t) \Delta E(y', z', t)], \quad (4.2.41)$$

gdzie pominięto składniki małe drugiego rzędu. Zaburzenie pola elektrycznego wiązki sondującej w płaszczyźnie detektora opisuje równanie

$$\Delta E(y', z', t) = -\frac{1}{\lambda_s L} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=0}^{+\infty} E_0(y, z, t) \Delta \phi(y, z, t) \exp\left\{-\frac{i\pi}{\lambda_s L} [(y' - y)^2 + (z' - z)^2]\right\} dy dz. \quad (4.2.42)$$

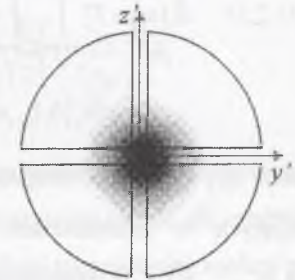
Do detekcji zmian rozkładu natężenia światła w wiązce sondującej wykorzystywana jest zazwyczaj fotodioda czterosegmentowa. Różnica sygnałów rejestrowanych przez górną i dolną połówkę fotodiody daje sygnał związany z odchyleniem normalnym, natomiast różnica pomiędzy sygnałami pochodzącymi z lewej i prawej połówki – z odchyleniem stycznym. W analizowanym przypadku sygnały odpowiadające obydwu składowym odchylenia mogą być wyliczone następująco

$$S_n(t) = 2\Gamma \int_{y'=-\infty}^{+\infty} \int_{z'=0}^{+\infty} [I(y', z', t) - I_0(y', z', t)] dy' dz', \quad (4.2.43)$$

$$S_t(t) = 2\Gamma \int_{y'=0}^{+\infty} \int_{z'=-\infty}^{+\infty} [I(y', z', t) - I_0(y', z', t)] dy' dz', \quad (4.2.44)$$

gdzie  $I(y', z', t) - I_0(y', z', t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon^s}{\mu^s}} [E_0(y', z', t) \Delta \bar{E}(y', z', t) + \bar{E}_0(y', z', t) \Delta E(y', z', t)]$ ,

$\Gamma$  – stała określona czułością detektora. Przy zapisie powyższych wzorów założono, że środek detektora pokrywa się z początkiem układu współrzędnych  $O'y'z'$ , a wymiary detektora są znacznie większe od rozmiarów poprzecznych wiązki sondującej (rys. 4.2.13). Wzory 4.2.3 i 4.2.42 - 4.2.44 są wzorami ogólnymi. Przy opisie konkretnego eksperymentu należy określić rozkład natężenia pola elektrycznego w wiązce sondującej  $E_0(x, y, z, t)$  oraz zaburzenie pola temperatury  $\Theta(x, y, z, t)$ . Metody analizy pola temperatury zostały opisane w rozdziale 2. Wiazką sondującą jest zazwyczaj wiązka światła z lasera małej mocy. Dobrym przybliżeniem jest wówczas założenie, że jest to wiązka gaussowska opisana równaniem [134]



Rys. 4.2.13. Detektor (fotodiody czterosegmentowa) i wiązka sondująca

Fig. 4.2.13. Detector (four-segment diode) and detection beam

$$E_0(y, z) = \left( \frac{\mu^s}{\varepsilon^s} \right)^{1/4} \left[ \frac{2P_{th}}{\pi a_{ps}^2} \left( 1 + \frac{L_0^2}{k_s^2 a_{ps}^4} \right)^{-1} \right]^{1/2} \exp \left\{ -i \left[ k_s L_0 - \arctg \left( \frac{L_0}{k_s a_{ps}^2} \right) \right] \right\} \times \exp \left\{ -\frac{(y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}{2a_{ps}^2} \left[ \left( 1 + \frac{L_0^2}{k_s^2 a_{ps}^4} \right)^{-1} + i \frac{k_s a_{ps}^2}{L_0} \left( 1 + \frac{k_s^2 a_{ps}^4}{L_0^2} \right)^{-1} \right] \right\}, \quad (4.2.45)$$

gdzie  $a_{ps}$  – promień gaussowski wiązki sondującej w przewężeniu. Dla próbki będącej jednorodną płytą i gaussowskiej wiązki generującej zaburzenie rozkład temperatury w gazie nad próbką może być obliczony ze wzoru 3.3.16. Skomplikowana postać zależności, które są wykorzystywane do wyliczenia sygnału normalnego i stycznego w opisie falowym powoduje, że nie jest możliwe zapisanie w przejrzystej postaci wzorów analitycznych dla dwóch wymiennych składowych sygnału. Ogólna postać tych zależności jest przedstawiona w pracach [130, 133]. Wzory ulegają znacznemu uproszczeniu przy założeniu, że przewężenie wiązki sondującej znajduje się w obszarze soczewki cieplnej ( $L_0 = 0$ ), oraz że detekcja odbywa się w polu dalekim ( $L \gg k_s a_{ps}^2$ ). Wówczas składowa normalna i styczna sygnału związanego z odchyleniem wiązki są równe

$$\hat{S}_n(\omega) = \Gamma'_n \int_{z=0}^{+\infty} \int_{\xi_y=-\infty}^{+\infty} \exp \left[ i\xi_y y - \delta_g z - \frac{\xi_y^2 a_{ps}^2}{4} - \frac{(z-z_0)^2}{a_{ps}^2} \right] \times \quad (4.2.46)$$

$$\times \hat{\Theta}_g(0, \xi_y, \omega) \operatorname{erfi} \left( \frac{z-z_0}{\sqrt{2}a_{ps}} \right) d\xi_y dz,$$

$$\hat{S}_t(\omega) = \Gamma'_t \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{\xi_y=-\infty}^{+\infty} \exp \left[ i\xi_y y - \delta_g z - \frac{\delta_g^2 a_{ps}^2}{4} - \frac{(y-y_0)^2}{a_{ps}^2} \right] \times \quad (4.2.47)$$

$$\times \hat{\Theta}_g(0, \xi_y, \omega) \operatorname{erfi} \left( \frac{y-y_0}{\sqrt{2}a_{ps}} \right) \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z_0}{a_{ps}} - \frac{\delta_g a_{ps}}{2} \right) \right] d\xi_y dz,$$

gdzie  $\Gamma'_n$ ,  $\Gamma'_t$  – stałe, otrzymane w wyniku zgrupowania wszystkich wielkości stałych występujących w zależnościach, na podstawie których wyprowadzono powyższe wzory,  $\hat{\Theta}_g(\xi_x, \xi_y, \omega)$  – transformata Fouriera zaburzenia temperatury powierzchni próbki  $\Theta_g(x, y, z=0, t)$ ,  $\delta_g = \sqrt{\xi_y^2 + i\omega/\beta_j}$ . Jeżeli fala termiczna jest generowana wiązką gaussowską w próbce nieprzezroczystej i grubej cieplnie, to [126]

$$\hat{\Theta}_g(0, \xi_y, \omega) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} P_t \exp \left( -\frac{\xi_y^2 a^2}{4} \right) \frac{\kappa_s}{\kappa_s \delta_s + \kappa_g \delta_g}. \quad (4.2.48)$$

Należy w tym miejscu przypomnieć, że z praktycznego punktu widzenia podstawowym celem tworzenia opisu teoretycznego eksperymentów fototermicznych jest uzyskanie odpo-

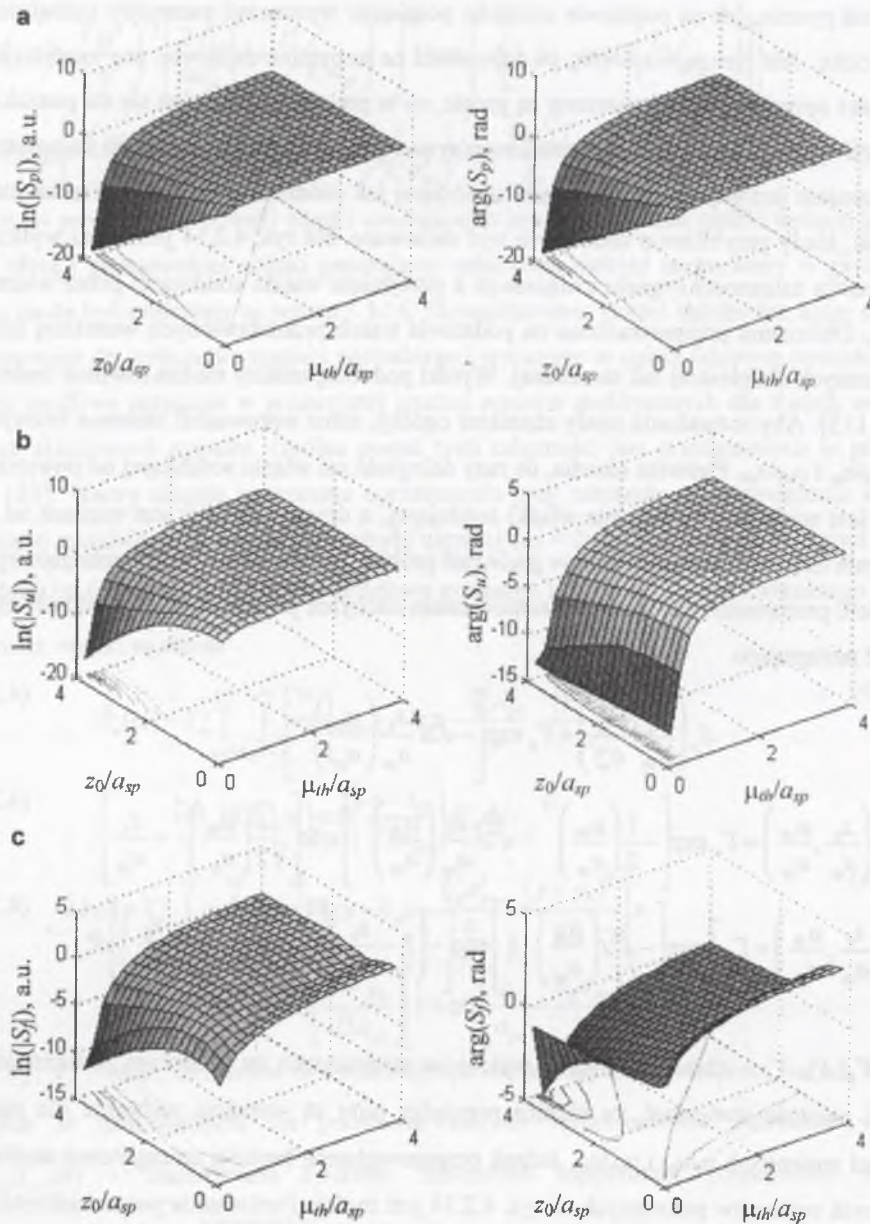
wiedzi na pytanie, jak na podstawie wyników pomiarów wyznaczyć parametry opisujące badaną próbkę. Jest rzeczą oczywistą, że odpowiedź na to pytanie najłatwiej jest znaleźć, jeżeli zależności opisujące sygnał mierzony są proste, co w praktyce sprowadza się do poszukiwania możliwych uproszczeń. W przypadku opisywanej metody detekcji sygnału najprostszym przybliżeniem jest potraktowanie wiązki sondującej jak promienia świetnego. Trzeba jednak wyjaśnić, kiedy przybliżenie takie może być stosowane. Na rys. 4.2.14 pokazano wyliczone przez autora zależności sygnału związanego z przejściem wiązki sondującej przez soczewkę cieplną. Obliczenia przeprowadzono na podstawie trzech przedstawionych wcześniej modeli teoretycznych dla płaskiej fali termicznej. Wyniki podobnej analizy można również znaleźć w pracy [135]. Aby rozważania miały charakter ogólny, autor wprowadził zmienne bezwymiarowe  $z_0/a_{sp}$  i  $\mu_{th}/a_{sp}$ . Pierwsza określa, ile razy odległość osi wiązki sondującej od powierzchni próbki jest większa od promienia wiązki sondującej, a druga – ile razy jest większa od tego promienia termiczna droga dyfuzji w gazie nad próbką. Odpowiednie wzory opisujące sygnał w modelu promieniowym, modelu z sumowaniem odchyłeń po wiązce i teorii falowej można zapisać następująco

$$S_p \left( \frac{z_0}{a_{sp}}, \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right) = \Gamma_p \exp \left[ -\sqrt{2i} \frac{z_0}{a_{sp}} \left( \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right)^{-1} \right], \quad (4.2.49)$$

$$S_u \left( \frac{z_0}{a_{sp}}, \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right) = \Gamma_u \exp \left[ -\frac{i}{2} \left( \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right)^{-2} - \sqrt{2i} \frac{z_0}{a_{sp}} \left( \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right)^{-1} \right] \operatorname{erfc} \left[ \sqrt{\frac{i}{2}} \left( \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right)^{-1} - \frac{z_0}{a_{sp}} \right], \quad (4.2.50)$$

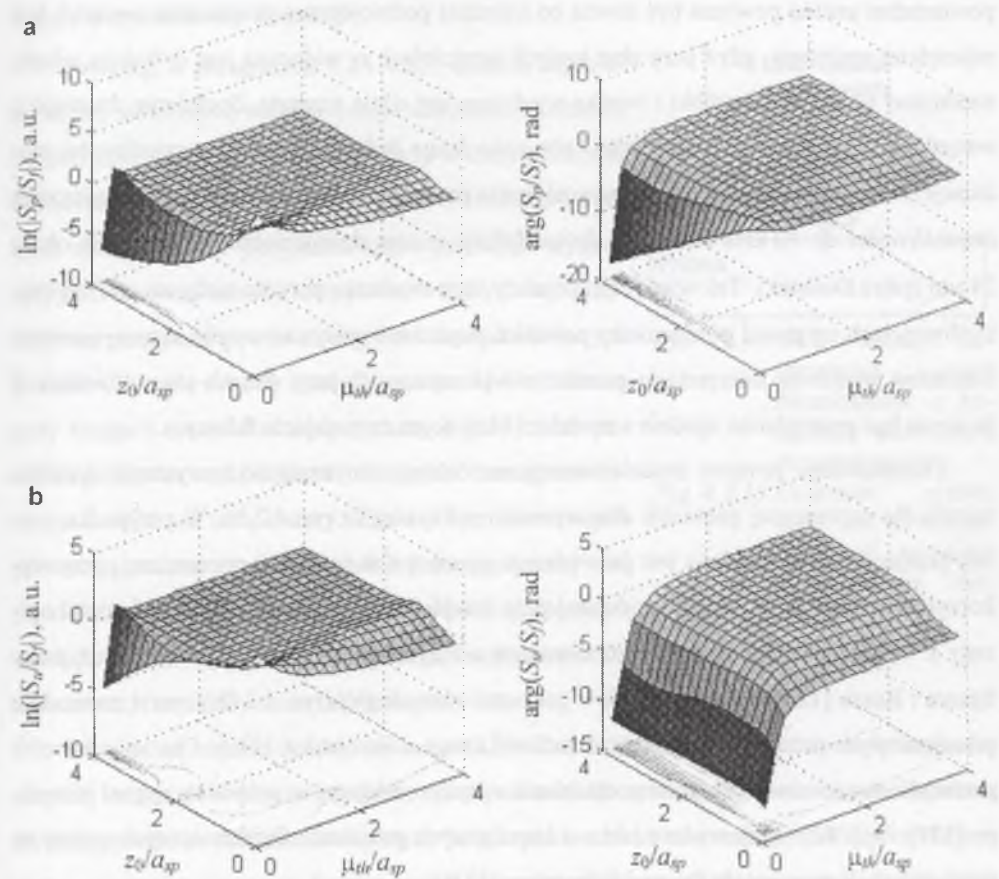
$$S_f \left( \frac{z_0}{a_{sp}}, \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right) = \Gamma_f \int_0^{\infty} \exp \left[ -\sqrt{2i} \left( \frac{\mu_{th}}{a_{sp}} \right)^{-1} \xi \right] \exp \left[ -\left( \xi - \frac{z_0}{a_{sp}} \right)^2 \right] \operatorname{erfi} \left[ \sqrt{\frac{i}{2}} \left( \xi - \frac{z_0}{a_{sp}} \right) \right] d\xi, \quad (4.2.51)$$

gdzie  $\Gamma_p$ ,  $\Gamma_u$ ,  $\Gamma_f$  – stałe. Porównanie wykresów otrzymanych na podstawie poszczególnych modeli pozwala stwierdzić, że różnice pomiędzy nimi są wyraźnie widoczne dla małych wartości zmiennych  $z_0/a_{sp}$  i  $\mu_{th}/a_{sp}$ . Jednak przeprowadzenie bardziej szczegółowej analizy na podstawie wykresów pokazanych na rys. 4.2.14 jest trudne. Porównania poszczególnych modeli łatwiej jest dokonać opierając na stosunku amplitud i różnicy faz sygnałów, wyliczonych ze wzorów 4.2.49–4.2.51. Przyjmując, że najbardziej poprawna jest teoria falowa, uzasadnione jest porównanie innych modeli z tą właśnie teorią. Na rys. 4.2.15 pokazano obliczone przez autora amplitudy i fazy stosunków sygnałów  $S_p/S_f$  i  $S_u/S_f$ . Można uznać, że



Rys. 4.2.14. Zależność sygnału mierzonego z wykorzystaniem zjawiska mirażu od bezwymiarowych parametrów opisujących układ pomiarowy. Obliczenia przeprowadzono dla jednowymiarowego pola temperatury na podstawie modelu promieniowego (a), modelu z sumowaniem odchyłeń po wiązce (b) i teorii falowej (c)

Fig. 4.2.14. Dependence of signal measured using mirage effect on dimensionless parameters describing measuring setup. Calculations were carried out for 1D temperature field basing on the ray model (a) the model with averaging over the beam (b) and the wave theory (c)



Rys. 4.2.15. Stosunek sygnałów związanych z odchyleniem wiązki sondującej na soczewce cieplnej wyliczonych z modelu promieniowego i teorii falowej (a), oraz wyliczonych z modelu z sumowaniem po wiązce i teorii falowej (b)

Fig. 4.2.15. Ratio of signals connected with detection beam deflection calculated from ray model and wave theory (a, and) model with averaging over the beam and wave theory (b)

opisy przybliżone są w dobrej zgodzie z teorią falową, jeżeli logarytm naturalny amplitudy i różnica faz wspomnianych stosunków sygnałów są bliskie zero. Warunek ten jest spełniony dla  $z_0/a_{sp} > 2$  i  $\mu_{th}/a_{sp} > 2$  tak dla modelu promieniowego, jak i dla modelu z sumowaniem odchyłeń po wiązce. Jednocześnie można zauważyć, że zastosowanie bardziej złożonego modelu z sumowaniem po wiązce nie ma uzasadnienia praktycznego, gdyż nie poszerza w znaczącym stopniu przedziału parametrów, w którym uzyskuje się dobrą zgodność z teorią falową. W praktyce pierwszy z warunków, zgodnie z którym odległość osi wiązki sondującej od

powierzchni próbki powinna być równa co najmniej podwojonemu promieniowi wiązki, jest najczęściej spełniony, gdyż przy zbyt małych wartościach  $z_0$  widoczna jest dyfrakcja wiązki sondującej na krawędzi próbki i wiązka sondująca jest silnie rozmyta. Spełnienie drugiego z warunków nie jest już tak oczywiste. Termiczna droga dyfuzji zależy od częstotliwości modulacji. Przy częstotliwości 100 Hz wynosi ona w powietrzu 241  $\mu\text{m}$ , natomiast przy wzroście częstotliwości do 10 kHz termiczna droga dyfuzji maleje dziesięciokrotnie i wynosi około 24  $\mu\text{m}$  (patrz Dodatek). Tak więc jeżeli pomiary są prowadzone przy stosunkowo małych częstotliwościach, to model promieniowy powinien poprawnie opisywać wyniki eksperymentów. Natomiast poprawna interpretacja pomiarów wykonywanych przy dużych częstotliwościach powinna być prowadzona zgodnie z modelem bazującym na podejściu falowym.

Przedstawione powyżej modele teoretyczne detekcji dotyczyły wykorzystania zjawiska mirażu dla poprzecznej geometrii eksperymentu pokazanej na rys. 4.2.8a. W przypadku próbek przezroczystych możliwe jest prowadzenie pomiarów w geometrii poprzecznej, przy wykorzystaniu odchylenia wiązki sondującej przy przejściu przez próbkę. Układ taki został opisany z wykorzystaniem modelu z sumowaniem odchyłeń po wiązce w cytowanej już pracy Speara i Russo [127]. Teorię detekcji w geometrii równoległej (rys. 4.2.8b) opartą na modelu promieniowym przedstawili Salazar, Sánchez-Lavega i Fernández [136]. Dla tej geometrii przeanalizowano również wpływ pochłaniania wiązki sondującej w próbce na sygnał mierzony [137]. Opis falowy zjawiska mirażu w impulsowych pomiarach fototermicznych oparty na teorii dyfrakcji opracowały Power i Schweitzer [138].

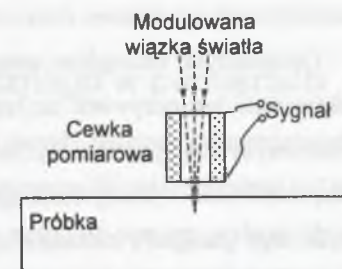
Powszechność wykorzystywania zjawiska mirażu do detekcji sygnału w pomiarach fototermicznych jest związana z prostotą i dużą uniwersalnością układu pomiarowego. Pomiary nie wymagają zazwyczaj wstępnego przygotowania próbki, zapewniona jest również bezkontaktowość pomiaru. Nie stawia się także specjalnych wymagań dotyczących własności optycznych próbki. Nie bez znaczenia jest również fakt, że układ do rejestracji odchylenia wiązki sondującej jest stosunkowo tani. Przy spełnieniu określonych warunków może być stosowany prosty model teoretyczny, dający związek między sygnałem mierzonym i przestrzennym rozkładem temperatury. Do podstawowych wad detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu należy zaliczyć, podobnie jak w przypadku innych optycznych metod detekcji, silny wpływ na sygnał mierzony niewielkich zmian geometrii układu. W przypadku pomiarów przy częstotliwościach wyższych od około 1 kHz może się ponadto okazać konieczne wykorzystanie przy analizie wyników dość skomplikowanej teorii falowej.

#### 4.2.8. Inne metody detekcji

Powyżej, w paragrafach 4.2.1-4.2.7, opisano najpowszechniej wykorzystywane w pomiarach fototermicznych metody detekcji sygnału. Są to metody w dużym stopniu uniwersalne, znajdujące zastosowanie w badaniach różnych materiałów. W przypadku części pomiarów wygodniej jest stosować metody nietypowe, w których wykorzystuje się zazwyczaj pewne szczególne własności badanych próbek. Ciekawą metodę detekcji zastosował Netzelmann przy badaniu materiałów magnetycznych [139]. Idea pomiaru polega na wykorzystaniu zależności namagnesowania materiału od temperatury. Zmiany namagnesowania powodują zmiany strumienia indukcji magnetycznej nad powierzchnią próbki, które są rejestrowane miniaturową cewką pomiarową (rys. 4.2.16). Metodę zastosowano do obrazowania struktury materiałów magnetycznych.

Oryginalną metodę detekcji zastosowali Eichler, Salje i Stahl w pomiarach dyfuzyjności cieplnej materiałów przezroczystych, opartą na analizie zaniku wygenerowanych impulsem światła przejściowych siatek cieplnych (ang. *transient thermal gratings*) [140]. Powstającej siatce cieplnej towarzyszy fazowa siatka optyczna związana z lokalnymi zmianami współczynnika załamania spowodowanymi zmianami temperatury. Przepuszczając sondującą wiązkę światła przez obszar, w którym powstaje siatka i rejestrując zanik natężenia światła w wybranym rzędzie dyfrakcyjnym uzyskuje się informacje o zaniku siatki optycznej, a więc również o relaksacji zaburzenia pola temperatury.

W opracowanej przez Williamsa fototermicznej metodzie obrazowania wysokiej rozdzielczości zastosowano detekcję wykorzystującą kolinearne oddziaływanie akustooptyczne [141]. Generująca falę termiczną wiązka światła była modulowana z częstotliwością bliską 1 GHz. W wyniku zjawiska fotoakustycznego w gazie nad próbką rozchodziła się fala sprężysta o tej samej częstotliwości, która oddziaływała z padającą na próbkę sondującą wiązką światła. W wyniku oddziaływania akustooptycznego dochodzi do „odbicia” części wiązki sondującej od fali akustycznej, przy czym wiązka odbita ma zmienioną częstotliwość. Dzięki mieszanemu optycznemu wiązki odbitej w oddziaływaniu akustooptycznym i wiązki odbitej od



Rys. 4.2.16. Układ detekcji zastosowany przez Netzelmana w badaniach materiałów magnetycznych

Fig. 4.2.16. Detection system used in investigations of magnetic materials by Netzelmann

powierzchni próbki, której częstotliwość pozostaje niezmienną oraz zastosowaniu detekcji heterodynowej uzyskiwano dużą czułość pomiaru.

Opisane tutaj szczególne metody detekcji mogą być potraktowane jako swego rodzaju ciekawostki. Jest oczywiste, że krąg ich zastosowań ograniczony jest zazwyczaj do jednej, konkretnej sytuacji pomiarowej. Jednak z drugiej strony pozwalają zwrócić uwagę na jeszcze jedną możliwość wykorzystania zjawiska fototermicznego w pomiarach. W opisanej na początku tego paragrafu metodzie opracowanej przez Netzelmana wykorzystano zależność własności magnetycznych próbki od temperatury. Odpowiedni wybór metody detekcji umożliwił badanie tych własności. Wybierając metodę detekcji czułą na własności optyczne, elektryczne czy mechaniczne, można badać te własności metodami fototermicznymi. Pomiarzy tego typu są czasami nazywane pomiarami z modulacją temperaturową własności materiału. Warunek jest jeden – własności te muszą zależeć od temperatury.

## 5. Wykorzystanie zjawiska fototermicznego w pomiarach

W poprzednim rozdziale opisane zostały podstawowe metody generacji fal termicznych i detekcji związanego z ich propagacją zaburzenia pola temperatury. Niniejszy rozdział jest poświęcony przedstawieniu możliwości wykorzystania tych metod do pomiaru wybranych parametrów, opisujących własności fizyczne ciał stałych. Opisane poniżej techniki pomiaru zostały podzielone na kilka grup – spektroskopię, techniki obrazowania, pomiar własności cieplnych oraz wyznaczanie głębokościowych profili własności w próbkach niejednorodnych. Przedstawiono techniki „klasyczne”, które są stosowane w wielu laboratoriach na świecie. We wszystkich przypadkach przeanalizowano zalety i ograniczenia opisywanych technik pomiaru. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że istnieje również wiele technik nie mających szerszego zastosowania, a stanowiących rozwiązanie konkretnego problemu pomiarowego. Wybrane z nich zostały opisane na końcu rozdziału.

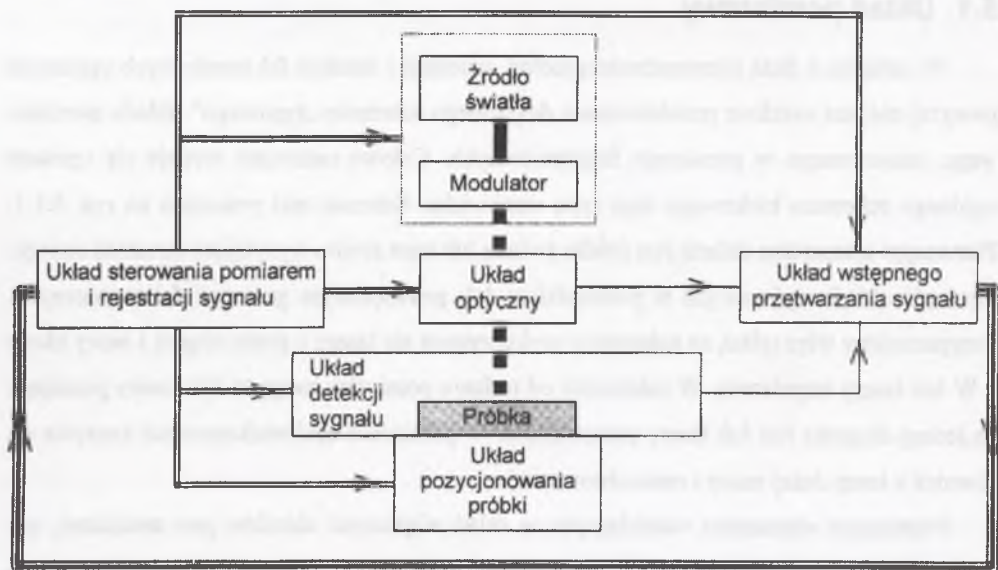
### 5.1. Układ pomiarowy

W związku z dużą różnorodnością metod generacji i detekcji fal termicznych opisanych powyżej nie jest możliwe przedstawienie dokładnego schematu „typowego” układu pomiarowego, stosowanego w pomiarach fototermicznych. Celowe natomiast wydaje się opisanie ogólnego schematu blokowego tego typu stanowiska. Schemat taki pokazano na rys. 5.1.1. Pierwszym elementem układu jest źródło światła lub inne źródło wysyłające strumień energii. Tę część układu opisano już w podrozdziale 4.1, poświęconym generacji fal termicznych. Przypomnijmy więc tylko, że najczęściej wykorzystuje się lasery o pracy ciągłej i mocy około 1 W lub lasery impulsowe. W zależności od rodzaju pomiarów mogą to być lasery pracujące na jednej długości fali lub lasery przestrajalne. W pomiarach spektroskopowych korzysta się również z lamp dużej mocy i monochromatorów.

Następnym elementem wchodzącym w skład większości układów jest modulator, pozwalający zmieniać natężenie strumienia energii padającego na próbkę. Najprostszym rozwiązaniem jest zastosowanie modulatora mechanicznego. Dobre modulatory mechaniczne pracują w zakresie częstotliwości od kilku Hz do około 3 kHz i zapewniają dużą stabilność częstotliwości modulacji. Do ich podstawowych zalet można zaliczyć to, że nie wpływają na



rozkład natężenia światła w przekroju wiązki, działają tak samo dla dowolnej długości fali światła, a amplituda natężenia światła w wiązce modulowanej jest taka sama, jak natężenia światła w wiązce przed modulacją (nie powodują dodatkowych strat energii). Wady to przede wszystkim ograniczenie od góry zakresu częstotliwości, dla których może być prowadzony pomiar oraz brak wpływu na sposób modulacji (np. stopień wypełnienia). Alternatywą jest zastosowanie modulatora akustooptycznego. Jego podstawowe zalety to możliwość sterowania natężeniem światła według zadanej zależności oraz możliwość pracy na znacznie wyższych częstotliwościach – nawet do kilkudziesięciu MHz. Wady to stosunkowo duże straty energii. Najczęściej wiązką roboczą jest wiązka ugięta, a sprawność urządzenia nie przekracza 50%. Ponadto jeżeli wiązka światła nie jest monochromatyczna, to składowe wiązki o różnych długościach fali są uginane pod różnymi kątami, co powoduje jej rozmycie. Bardzo wygodnym rozwiązaniem jest zastosowanie w charakterze źródła światła diody laserowej. W tym przypadku istnieje zazwyczaj możliwość bezpośredniego sterowania natężeniem światła za pomocą sygnału elektrycznego, podawanego na układ zasilający diodę. Jeżeli wiązką generującą zaburzenie jest wytwarzana przez układy pracujące impulsowo (lasery impulsowe, lampy błyskowe), to jej modulacja ma charakter „naturalny” – związany z pracą układu.



Rys. 5.1.1. Schemat blokowy układu do pomiarów fototermicznych  
Fig. 5.1.1. Block diagram of a system for photothermal measurements

Kolejnym elementem typowego stanowiska do pomiarów fototermicznych jest układ optyczny, którego zadaniem jest uformowanie wiązki światła generującej fale termiczne (np.

jej skupienie) i skierowanie jej na próbkę. Jego zasadnicze elementy to zwierciadła i soczewki. W pomiarach związanych z obrazowaniem za pomocą fal termicznych układ optyczny zawiera również deflektory, dające możliwość zmiany położenia skupionej wiązki światła na powierzchni badanej próbki. W skład typowego układu optycznego wchodzi także miernik natężenia wiązki promieniowania, która pada na próbkę. Czasami stosowany jest dodatkowo czujnik mierzący natężenie światła odbitego od powierzchni próbki. Dzięki temu można jednocześnie z pomiarami fototermicznymi uzyskać informacje o współczynniku odbicia próbki.

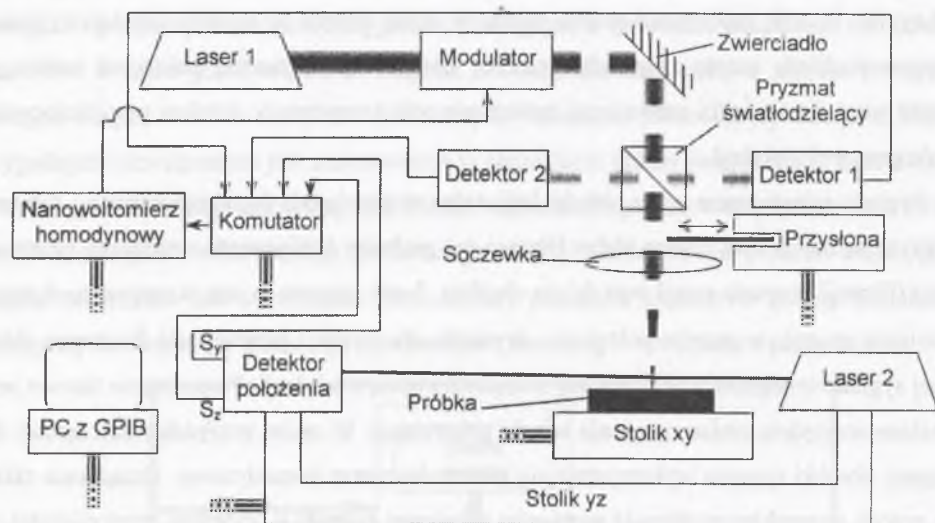
Układ pozycjonowania próbki i układ detekcji sygnału są zazwyczaj powiązane konstrukcyjnie. Sposób mocowania próbki zależy w dużej mierze od metody detekcji sygnału. Opisywane układy często zawierają elementy umożliwiające zmianę położenia badanego obiektu względem wiązki generującej zaburzenie pola temperatury, a także pozwalające na wybór geometrii detekcji.

Sygnały rejestrowane przez układy detekcyjne w pomiarach fotoakustycznych i fototermicznych są najczęściej bardzo słabe. Dlatego też zachodzi konieczność wstępnego przetwarzania (filtracji) sygnału przed jego dalszą obróbką. Jeżeli stosowana jest okresowa modulacja strumienia energii, to pomiar polega na określeniu amplitudy i przesunięcia fazowego składowej sygnału o częstotliwości zgodnej z częstotliwością modulacji. Przesunięcie fazowe jest określane względem zmian natężenia wiązki generującej. W takim przypadku najczęściej do wstępnej obróbki sygnału wykorzystuje się nanowoltomierze homodynowe. Urządzenie takie daje przede wszystkim możliwość pomiarów składowej sygnału o wybranej częstotliwości w obecności silnych szumów. Jeżeli ponadto dysponuje się nanowoltomierzem dwukanałowym, to można jednocześnie mierzyć dwie składowe sygnału – jedną zgodną w fazie z zaburzeniem i drugą przesuniętą w fazie o  $\pi/2$ . Informacja uzyskiwana z obydwu kanałów pomiarowych pozwala wyliczyć amplitudę i fazę sygnału. W niektórych metodach rejestruje się wyższe składowe harmoniczne sygnału. W impulsowych pomiarach fototermicznych wstępne przetwarzanie sygnału polega zazwyczaj na uśrednieniu od kilku do kilkuset odpowiedzi czasowych układu na zaburzenie. Jedną z możliwości jest wykorzystanie w tym celu oscyloskopu cyfrowego posiadającego funkcję uśredniania przebiegów.

W większości pomiarów fototermicznych wyznacza się zależności rejestrowanego sygnału od różnych parametrów – częstotliwości modulacji, położenia miejsca generacji zaburzenia pola temperatury na próbce, zmiennych opisujących wzajemne położenie miejsca generacji i detekcji zaburzenia. Powoduje to, że pomiary są czasochłonne. Dlatego też większość fototermicznych stanowisk pomiarowych jest wyposażona w układ automatycznego sterowa-

nia i rejestracji sygnału. Pozwala to na automatyczne prowadzenie pomiarów, zgodnie z wcześniej opracowaną procedurą. Układy te wykorzystują zazwyczaj standardowe magistrale pomiarowe, takie jak na przykład magistrala GPIB.

Opisany powyżej schemat blokowy układu do pomiarów fototermicznych ilustruje ogólne zasady projektowania i realizacji tego typu stanowisk. Oczywiście, konkretne rozwiązania zależą od rodzaju prowadzonych badań i posiadanych możliwości aparaturowych. Na rys. 5.1.2 pokazano schemat układu zbudowanego i wykorzystywanego przez autora niniejszej pracy.



Rys. 5.1.2. Schemat układu pomiarowego wykorzystywanego przez autora  
Fig. 5.1.2. Diagram of measuring system using by the author

Do generacji zaburzenia pola temperatury wykorzystywano wiązkę światła z lasera argonowego o długości fali 514.5 nm lub 488.0 nm i maksymalnej mocy około 1.5 W. Natężenie wiązki modulowano za pomocą modulatora akustooptycznego, pracującego w obszarze Bragga. Sprawność modulatora wynosiła około 50%, wiązką roboczą była wiązka ugięta pierwszego rzędu. Rozwiązanie takie pozwala uzyskać modulację natężenia o głębokości 100%. Modulator jest sterowany sygnałem zewnętrznym, dzięki czemu można zmieniać stopień wypełnienia i charakter zależności natężenia światła ugiętego od czasu. Wiązka ugięta za pomocą układu zwierciadeł i soczewek jest kierowana na próbkę. W zależności od rodzaju pomiarów może ona zostać skupiona na powierzchni próbki w plamkę o średnicy około 10  $\mu\text{m}$  lub oświetlać obszar o wymiarach  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ . Maksymalna moc wiązki na próbce wynosi około 300 mW. Niewielka część wiązki ogrzewającej próbkę jest kierowana na fotodetektor (De-

tektor 1), co umożliwia ciągłą kontrolę jej natężenia w czasie pomiaru. Drugi fotodetektor (Detektor 2) mierzy natężenie światła odbitego od powierzchni próbki. Dodatkowo w układzie jest zamontowana przysłona odcinająca dostęp strumienia energii do badanego materiału. Próbka jest umieszczona na stoliku pozwalającym na przesuw w dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, dzięki czemu można wykonywać pomiary dla różnych położeń wiązki generującej względem próbki. Do rejestracji zaburzenia pola temperatury wykorzystywane jest zjawisko mirażu. Wiązka sondująca z lasera helowo-neonowego o mocy około 2 mW przechodzi nad powierzchnią badanej próbki przez obszar, w którym nastąpiło zaburzenie pola temperatury – soczewką cieplną. Wiązka jest wstępnie skupiana tak, że jej promień w przewężeniu jest równy około 40  $\mu\text{m}$ . Przewężenie znajduje się w miejscu, gdzie tworzy się soczewka cieplna. Niewielkie skupienie wiązki sondującej pozwala założyć, że w obszarze oddziaływania z soczewką cieplną promień wiązki pozostaje praktycznie stały. W odległości około 1 m od obszaru oddziaływania umieszczona jest fotodiody czterosegmentowa, mierząca zmiany położenia wiązki sondującej w przestrzeni. Układ wstępnej obróbki sygnału pozwala na wyodrębnienie informacji o odchyleniu wiązki sondującej w dwóch kierunkach – równoległym i prostopadłym do powierzchni próbki. Całość układu detekcyjnego (laser i detektor położenia) jest umieszczona na suporcie pozwalającym na ruch układu w kierunku równoległym i prostopadłym do powierzchni próbki. Sygnały z fotodetektorów mierzących natężenie światła padającego i odbitego oraz sygnały związane z odchyleniem wiązki sondującej są poprzez komutator podawane na wejście dwukanałowego nanowoltomierza homodynowego. Stosowano nanowoltomierz firmy EG&G model 5210. Jako sygnał odniesienia wykorzystywany jest sygnał z generatora wewnętrznego nanowoltomierza. Ten sam sygnał jest podawany na wejście modulatora akustooptycznego i służy do modulacji wiązki światła generującej falę termiczną. W typowych pomiarach wyznaczana jest amplituda i faza sygnału związanego z odchyleniem wiązki sondującej, amplituda i faza natężenia światła w wiązce generującej fale termiczne, oraz amplituda i faza zakłóceń, mierzona przy przesłoniętej wiązce generującej. Wyniki pomiarów amplitudy i fazy sygnału deflekcyjnego są korygowane ze względu na zmiany amplitudy i fazy natężenia światła padającego na próbkę (dokładniej jego składowej o częstości  $\omega$ ) oraz szumy. Wyniki są zapisywane w pamięci komputera sterującego pracą całego stanowiska. Sterowanie odbywa się za pośrednictwem magistrali GPIB. Możliwe jest sterowanie: przesuwem stolika z próbką i suportu z układem detekcyjnym, przysłoną, komutatorem oraz pełna kontrola wszystkich funkcji nanowoltomierza homodynowego. Opracowano procedury sterowania stanowiskiem dla typowych pomiarów, takich jak wyznaczanie własno-

ści cieplnych i obrazowanie. Istnieje możliwość dostosowania stanowiska do pomiarów impulsowych. Podstawowa zmiana polega na zamianie nanowoltomierza na oscyloskop cyfrowy z pamięcią. W prowadzonych pomiarach stosowano oscyloskop firmy Tektronix model TDS350.

W części badań wykorzystywano detekcję piezoelektryczną i optyczny pomiar deformacji próbki. Jednak podstawowe elementy stanowiska pozostawały niezmiennie.

## 5.2. Spektroskopia

Jednym z głównych zastosowań pomiarowych zjawiska fotoakustycznego i fototermicznego jest spektroskopia. Wynika to z samej natury obydwu zjawisk, których pierwszym etapem jest pochłanianie energii modulowanej wiązki światła (lub innego strumienia energii), co pozwala uzyskać informacje o mechanizmie pochłaniania energii w próbce. Należy przy tym pamiętać, że spektroskopia fotoakustyczna, czy też szerzej - fototermiczna jest spektroskopią kalorymetryczną. Na sygnał mierzony ma wpływ tylko ta część energii pochłoniętej w próbce, która w wyniku procesów relaksacji zamienia się na ciepło (rys. 1.2.1). Jak już wspomniano w podrozdziale 1.1, pierwsze prace, w których przeanalizowano możliwości wykorzystania zjawiska fotoakustycznego w spektroskopii ciał stałych, zostały opublikowane przez Rosencwaiga w latach 1973-1977 [2, 142, 143, 144]. W roku 1980 ukazała się książka tego samego autora, w której można znaleźć zebrane wyniki prowadzonych przez niego badań wraz z przeglądem rezultatów uzyskanych przez innych badaczy [18]. Z punktu widzenia pomiarów spektroskopowych podstawowy wniosek jest następujący – wyniki pomiarów fotoakustycznych zawierają informacje o własnościach optycznych próbki w dwóch przypadkach (tabela 3.2.1):

- jeżeli próbka jest przezroczysta ( $\mu_{opt} \gg l$ ),
- jeżeli próbka jest nieprzezroczysta ( $\mu_{opt} \ll l$ ) i gruba cieplnie ( $\mu_{th} \ll l$ ), a optyczna droga pochłaniania jest większa od termicznej drogi dyfuzji ( $\mu_{opt} \gg \mu_{th}$ ).

W klasycznej spektroskopii fotoakustycznej, jak wynika to z samej nazwy metody, wykorzystuje się akustyczną detekcję sygnału. Wraz z upowszechnieniem się optycznych metod detekcji sygnału, opartych głównie na odchyleniu sondującej wiązki światła od pierwotnego kierunku propagacji, pojawił się termin fototermiczna spektroskopia deflekcyjna (ang. *photothermal deflection spectroscopy* – PDS). Jako jedni z pierwszych zaczęli go stosować Jackson, Amer, Boccara i Fournier (np. w [145]). Obecnie ta nazwa jest powszechnie stosowana. Oczywiście, jak stwierdzono w poprzednim rozdziale, detekcja sygnału w pomiarach fototer-

micznych, w tym również pomiarach spektroskopowych, może być realizowana w różny sposób. Wiąza się z tym proponowane przez autorów nazwy opracowywanych lub wykorzystywanych przez nich metod pomiaru. Przykłady to spektroskopia fotopiroelektryczna (ang. *photopyroelectric spectroscopy*) [146], piroelektryczna spektroskopia fototermiczna (ang. *pyroelectric photothermal spectroscopy*) [147] czy fototermiczna spektroskopia interferencyjna (ang. *photothermal interference spectroscopy*) [148], jednak żadna z tych ostatnich nie jest szerzej stosowana.

Jedną z ciekawszych cech spektroskopii fotoakustycznej i fototermicznej jest możliwość wyboru grubości warstwy, której własności będą miały wpływ na mierzony sygnał. Zmieniając częstotliwość modulacji padającego na próbkę światła zmienia się długość fali termicznej, a tym samym grubość warstwy, która wnosi wkład w zaburzenie temperatury powierzchni próbki. Oprócz tego fale termiczne wygenerowane w miejscach oddalonych od powierzchni dochodzą do niej opóźnione w fazie. Pozwala to odseparować wkłady w sygnał mierzony pochodzące od różnych warstw próbki. W szczególności możliwe jest oddzielenie wpływu absorpcji światła na powierzchni i w objętości próbki [149, 150, 151, 152]. Spektroskopia fotoakustyczna i fototermiczna jest metodą czułą. Stosując odpowiednią metodę detekcji można mierzyć współczynniki pochłaniania światła rzędu  $10^{-4} \text{ m}^{-1}$ , co pozwala badać materiały słabo pochłaniające światło i cienkie warstwy (np. [113, 153, 154]). Wadą fototermicznych pomiarów spektroskopowych jest to, że są one oparte na pomiarze pośrednim – rejestrowany eksperymentalnie sygnał jest związany ze zmianami temperatury próbki, spowodowanymi pochłanianiem przez nią światła. Wiąza się z tym trudności w wyznaczeniu bezwzględnej wartości współczynnika pochłaniania, dlatego najczęściej przeprowadza się pomiary względne. Sygnał mierzony dla badanej próbki jest porównywany z sygnałem mierzonym dla wzorca. Natomiast w literaturze można również znaleźć propozycje bardziej wyrafinowanych metod pomiarowych. W celu wyznaczenia bezwzględnej wartości współczynnika pochłaniania proponowano wykorzystać zależność sygnału od częstotliwości modulacji [155], związek między mierzoną amplitudą i fazą sygnału [156] lub obydwie te zależności łącznie [157]. Wspomniane trudności można również próbować rozwiązać poprzez specjalną konstrukcję komór pomiarowych [158].

W typowych pomiarach spektroskopowych wyznacza się zależność parametrów materiału (zazwyczaj współczynnika pochłaniania światła) od długości fali. Jednak fakt, że spektroskopia fotoakustyczna i fototermiczna jest spektroskopią kalorymetryczną, stwarza dodatkowe możliwości badawcze. Jak już napisano wcześniej, sygnał mierzony zależy od ilości

ciepła wydzielonego w próbce. Ilość ta jest określona dwoma czynnikami – ilością energii pochłoniętej w materiale oraz udziałem relaksacji homogenicznej, prowadzącej do wydzielania ciepła, w procesach relaksacji zaburzenia. Ponadto, w zależności od czasów charakterystycznych procesów relaksacji homogenicznej, pojawia się określone opóźnienie między pochłonięciem energii i wydzielaniem ciepła. Fakt ten jest wykorzystywany do badania procesów relaksacji wzbudzenia atomów i struktur atomowych, w szczególności procesów bezpromienistych. Procesom bezpromienistej relaksacji wzbudzeń poświęconych jest wiele książek (na przykład [159, 160]) i artykułów (na przykład [161, 162]). Badania eksperymentalne procesów relaksacji bezpromienistej, wykorzystujące zjawisko fototermiczne, były prowadzone dla półprzewodników i struktur półprzewodnikowych [163, 164, 165]. W przypadku półprzewodników procesy relaksacji zaburzenia mają szczególnie złożony charakter. Pochłanianie światła w próbce może powodować generowanie nierównowagowych nośników ładunku. Nośniki te dyfundują i rekombinują, co prowadzi do przestrzennego rozdzielania obszarów, w których pochłaniane jest światło, i obszarów, w których wydziela się ciepło. Dzięki temu zjawisko fototermiczne może być wykorzystane do badania kinetyki nośników ładunku w półprzewodnikach [166, 167, 168]. Więcej informacji na temat fototermicznych metod badania półprzewodników zamieszczono w podrozdziale 5.6.

Metody badania procesów relaksacji są oparte na pomiarze zależności przesunięcia fazowego sygnału od częstotliwości w przypadku modulacji okresowej (np. w pracach [169, 170]) lub wyznaczaniu czasów charakterystycznych w przypadku modulacji impulsowej (zobacz np. [171]). Bardzo interesującą metodę pomiaru, łączącą prostotę interpretacji opóźnienia czasowego mierzonego w pomiarach impulsowych i związanego z procesami relaksacji, z zaletami pomiarów homodynowych zaproponowali Mandelis i Chen [172]. Zaburzenie pola temperatury jest generowane prostokątnymi impulsami światła o czasie trwania  $\tau_p$ , powtarzanymi z częstością  $\omega$  (okresem  $2\pi/\omega$ ). Woltomierz homodynowy mierzy składową sygnału o częstości  $\omega$ . Jeżeli stała czasowa (czas uśredniania) woltomierza jest znacznie dłuższa od okresu powtarzania impulsów, to na wyjściu woltomierza otrzymuje się amplitudę podstawowej składowej Fouriera sygnału. Na podstawie zależności tej amplitudy od okresu repetycji impulsów można w stosunkowo prosty sposób wyznaczyć czas relaksacji zaburzenia w materiale.

Zawarte w niniejszym podrozdziale informacje mają charakter ogólny. Spektroskopia fotoakustyczna i fototermiczna doczekała się już dosyć wielu opracowań monograficznych, w tym również książkowych, z których najważniejsze zostały zacytowane powyżej. Dlatego też

nie wydaje się celowe zamieszczanie tutaj bardziej szczegółowych opisów konkretnych technik pomiarów spektroskopowych. Wyjątek stanowią badania procesów relaksacji zaburzenia w półprzewodnikach, które zostały scharakteryzowane w końcowej części rozdziału.

### 5.3. Obrazowanie

Jednym z pierwszych zastosowań zjawiska fototermicznego, które wychodziło poza szeroko rozumiane pomiary spektroskopowe, było wykorzystanie fal termicznych do obrazowania. Pierwsze „obrazy fototermiczne” zostały pokazane w pracach [173, 174], opublikowanych w 1978 roku. Kolejnych kilka lat to okres, w którym pojawiają się doniesienia o wykorzystaniu fal termicznych do obrazowania różnych struktur powierzchniowych i podpowierzchniowych. Obiektem badań były między innymi układy scalone [175, 176], różne struktury powierzchniowe [56, 58, 177] i podpowierzchniowe [68]. Mikroskopia fototermiczna staje się jedną z metod zbierania informacji o przestrzennym rozkładzie własności próbki i jest opisywana w pracach zbiorowych dotyczących technik obrazowania [178]. Jak w przypadku każdej nowej metody pomiarowej pojawia się problem interpretacji wyników. Sygnał mierzony zależy od własności optycznych i cieplnych próbki. W zależności od wyboru metody detekcji na sygnał mogą mieć również wpływ inne czynniki, na przykład geometria układu. Jakościowa analiza zachodzących w czasie pomiaru procesów prowadzi do wniosku, że obraz powstały w wyniku pomiaru amplitudy odpowiada zazwyczaj obrazowi optycznemu powierzchni próbki. Natomiast obraz fazowy daje informacje o jej własnościach cieplnych [179]. Słuszność tego wniosku potwierdzają wyniki pomiarów testujących stanowisko do obrazowania za pomocą fal termicznych przedstawione w pracy [180].

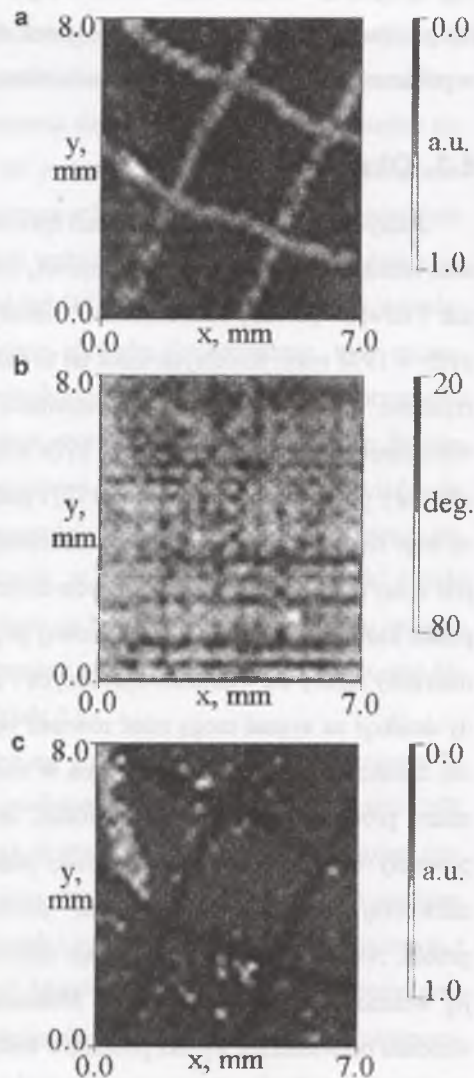
Próbkę stanowił przetwornik piezoelektryczny, wykorzystywany w stanowisku do detekcji sygnału, na którego powierzchni do celów pomiarów testujących narysowano kilka przecinających się linii (rys. 5.3.1). Następnie wykonano pomiary, mające na celu uzyskanie fototermicznego obrazu próbki. Obszar o wy-



Rys. 5.3.1. Wzór narysowany na powierzchni przetwornika  
Fig. 5.3.1. Pattern drawn on the surface of transducer

miarach  $7 \times 8 \text{ mm}^2$  skanowano skupioną w plamkę o średnicy około  $10 \mu\text{m}$  wiązką światła, której natężenie modulowano z częstotliwością  $4100 \text{ Hz}$ . Dla punktów rozmieszczonych na siatce o okresie  $0.2 \text{ mm}$  mierzono amplitudę i fazę sygnału powstającego na elektrodach przetwornika oraz natężenie światła odbitego od powierzchni. W rezultacie otrzymano dwa obrazy fototermiczne badanego obszaru – amplitudowy i fazowy, oraz jego obraz w świetle odbitym. Wyniki pomiarów pokazano na rys. 5.3.2. Zgodnie z oczekiwaniami, optyczny obraz odbiciowy i amplitudowy obraz fototermiczny powtarzają obraz zarejestrowany za pomocą kamery. Natomiast naniesiony na powierzchnię przetwornika wzór nie jest praktycznie widoczny w fototermicznym obrazie fazowym. Cienka warstwa tuszu nie zmienia w wyraźny sposób lokalnych własności cieplnych badanej próbki.

Własności fal termicznych powodują, że fototermiczne metody obrazowania dają ciekawe możliwości. Przede wszystkim fale te wnikać na pewną głębokość w materiał, co pozwala na obrazowanie struktur znajdujących się w głębszych warstwach próbki. Dzięki temu można na przykład wykrywać obszary złej adhezji warstwy do podłoża [181, 182], badać jakość warstwy dopasowującej, nanoszonej na przetwornik piezoelektryczny [183], badać jakość połączeń pomiędzy podłożem i nakładanymi na nie mikrostrukturami w układach hybrydowych [184]. Interesujące wyniki fototermicznego obrazowania struktury wewnętrznej materiałów kompozytowych uzyskał Hartikainen [67]. Opublikowano również wiele prac, w



Rys. 5.3.2. Wyniki pomiarów testowych: fototermiczny obraz amplitudowy (a) i fazowy (b), oraz optyczny obraz odbiciowy (c)  
 Fig. 5.3.2. Results of test measurements: photothermal amplitude (a) and phase (b) images, and optical reflectance image (c)

których obrazowano struktury podpowierzchniowe wytworzone w próbkach testowych [57, 116, 185, 186, 187]. Bardzo ciekawy system obrazowania fototermicznego do zastosowań przemysłowych, którego zadaniem jest wykrywanie wewnętrznych defektów wyrobów, został opracowany przez grupę badawczą pod kierownictwem Bussego. Badany obiekt jest ogrzewany za pomocą silnej wiązki światła lub strumienia gorącego powietrza. Natężenie strumienia energii zmienia się z częstotliwością mniejszą niż  $1 \text{ Hz}$  – w niektórych pomiarach częstotliwość wynosiła  $0.03 \text{ Hz}$ . Promieniowanie podczerwone wysyłane z powierzchni badanego obiektu jest rejestrowane przez kamerę termowizyjną. Obraz z kamery zbierany jest kilkakrotnie w czasie okresu, co pozwala na odtworzenie amplitudy i fazy sygnału. Układ był wykorzystywany między innymi do badania struktury wewnętrznych kanałów chłodzących w łopatkach turbin i analizy jednorodności różnych pokryć [188].

Rozchodzenie się fal termicznych zależy od własności cieplnych materiału, które są w znacznym stopniu określone przez strukturę wewnętrzną i jej defekty [189]. Dlatego obrazy uzyskiwane w metodach fototermicznych zawierają informacje o defektach struktury, na przykład pęknięciach [190, 191, 192] czy granicach ziaren [95]. Zmiany własności cieplnych mogą być również spowodowane wprowadzeniem do próbki nawet niewielkich ilości domieszki. Jak wiadomo, domieszkowanie jest jedną z podstawowych operacji technologicznych przy produkcji układów scalonych. Możliwość obrazowania przestrzennego rozkładu obszarów domieszkowanych pozwala kontrolować proces domieszkowania. Szczególnie dobre wyniki obrazowania fototermicznego uzyskano przy badaniu obszarów domieszkowanych za pomocą implantacji jonowej. Fakt ten można tłumaczyć podwójnym wpływem tego rodzaju domieszkowania na własności cieplne. Z jednej strony wprowadzenie domieszki do materiału powoduje wzrost koncentracji centrów rozproszonych fononów, co zmniejsza współczynnik przewodnictwa cieplnego. Z drugiej strony bombardowanie materiału jonami o dużej energii prowadzi do powstawania dodatkowych defektów struktury krystalicznej, a w skrajnym przypadku do amorfizacji przypowierzchniowej warstwy materiału. Efekty te również wpływają niekorzystnie na transport ciepła. Przykłady pomiarów prowadzonych dla różnych próbek można znaleźć w pracach [59, 193, 194, 195, 196]. We wszystkich przypadkach obszar implantowany jest dobrze widoczny w obrazie fototermicznym. Co ważne, metody fototermiczne są w opisywanym przypadku znacznie czulsze od innych technik obrazowania, na przykład mikroskopii ultradźwiękowej. W prowadzonych przez autora badaniach krzemu implantowanego jonami fosforu możliwe było zobrazowanie domieszkowanych obszarów już przy dawkach  $10^{12}$  jonów/cm<sup>2</sup> i energiach jonów  $60 \text{ keV}$  [180, 197]. Poniżej podano niektóre

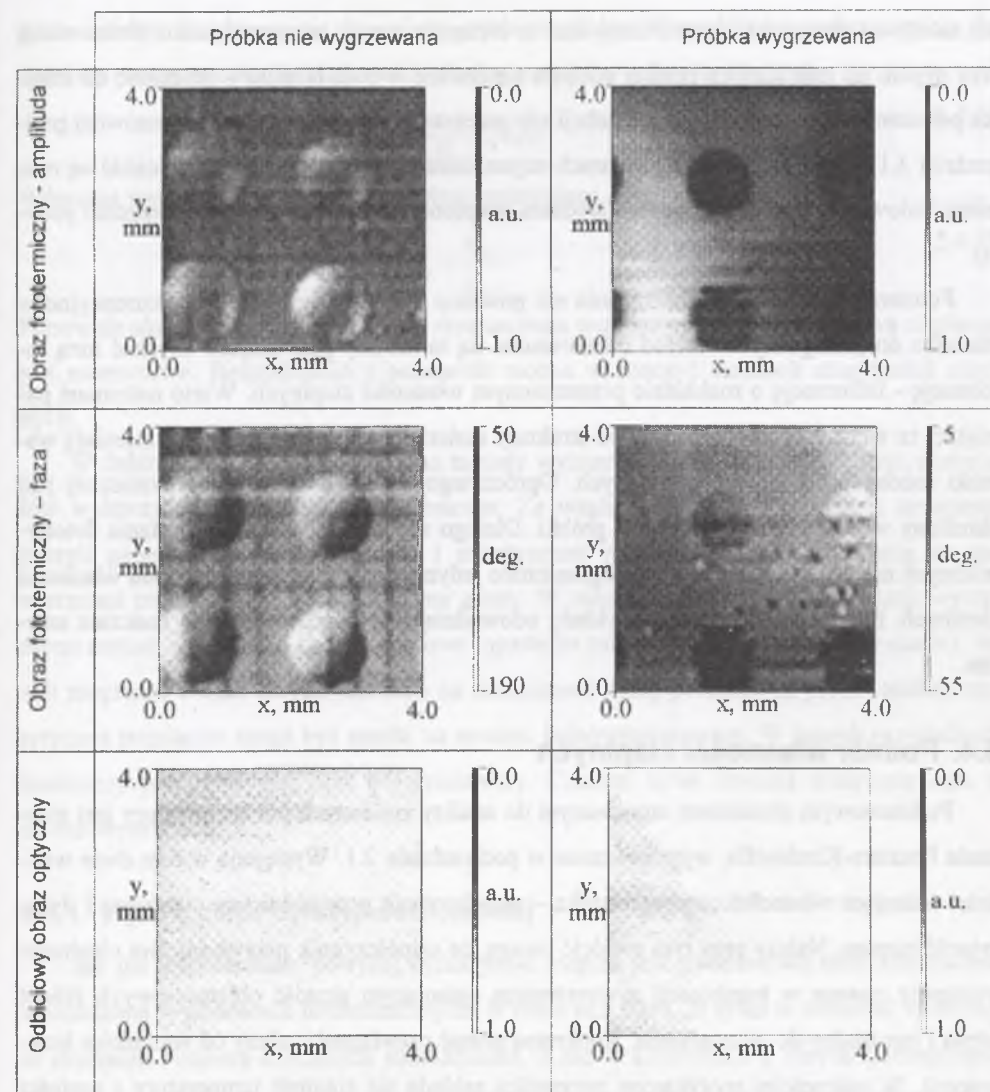
wyniki tych prac. Implantację prowadzono w krzemie typu p. Próbki były zorientowane w kierunku  $\langle 100 \rangle$ . Obszary implantowane miały kształt kół o średnicy 1 mm i tworzyły na powierzchni próbki regularną siatkę o okresie 2.5 mm. Po implantacji każda próbka była dzielona na dwie części. Jedna nie podlegała dalszej obróbce, a drugą wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 1000°C. Przed pomiarami z powierzchni obydwu usuwano metodą trawienia w kwasie fluorowodorowym warstwę dwutlenku krzemu.

Na rysunkach 5.3.3 pokazano obrazy fototermiczne wraz z odbiciowym obrazem optycznym otrzymane dla przykładowej pary próbek. W obydwu przypadkach obszary implantowane są dobrze widoczne tak w amplitudowym, jak i fazowym obrazie fototermicznym. Nie są natomiast widoczne w odbiciowym obrazie optycznym. Dla próbki nie wygrzanej różnice w amplitudzie i fazie sygnału pochodzącego od miejsc implantowanych i nie implantowanych były znacznie większe. Jednocześnie dla próbki nie wygrzanej wyraźniejszy był obraz fazowy, co świadczy o zmianie własności cieplnych materiału w rezultacie implantacji. Ponadto można zauważyć, że w obrębie samego obszaru implantowanego amplituda i faza sygnału nie były stałe, a więc rozkład własności cieplnych w tym obszarze nie jest jednorodny. W trakcie wygrzewania zachodzi dyfuzja domieszki, co prowadzi do wyrównywania się jej koncentracji. Równocześnie następuje częściowa przebudowa struktury krystalicznej. W efekcie zmniejsza się koncentracja defektów i ulegają poprawie własności cieplne próbki. W obrazie fototermicznym obszary implantowane są jednorodne i słabiej widoczne – ich własności cieplne tylko w niewielkim stopniu różnią się od własności materiału przed implantacją.

W podrozdziale 5.6 zostały opisane przykłady zastosowania zjawiska fototermicznego w badaniach ilościowych półprzewodników implantowanych jonowo.

Powyżej opisano kilka możliwych zastosowań obrazowania przy użyciu fal termicznych. Jest oczywiste, że przytoczone przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości. Nie wspomniano chociażby o obrazowaniu materiałów magnetycznych [139, 198, 199] czy też struktur biologicznych [200]. Stosując detekcję wykorzystującą zjawisko mirażu autor obrazował strukturę warstw diamentopodobnych naniesionych na stal medyczną [126]. Czytelnik zainteresowany fototermicznymi metodami obrazowania może znaleźć dodatkowe informacje w pracach przeglądowych Bussego [201, 202, 203].

Podstawową charakterystyką dowolnej metody obrazowania jest rozdzielczość przestrzenna. Problem rozdzielczości przestrzennej w obrazowaniu fototermicznym był



Rys. 5.3.3. Wyniki obrazowania próbek krzemowych implantowanych jonami fosforu  
Fig. 5.3.3. Results of imaging of ion implanted silicon samples

analizowany tak teoretycznie [204, 205], jak i doświadczalnie [205, 206]. Podstawowe wnioski można sformułować następująco. Rozdzielczość przestrzenna w pomiarach fototermicznych zależy od kilku czynników – rozmiarów źródła generującego falę termiczną, termicznej drogi dyfuzji (długości fali termicznej) i głębokości zalegania obrazowanych struktur. Dobrą rozdzielczość można uzyskać jedynie wówczas, gdy badana struktura jest na głębokości nie przewyższającej termicznej drogi dyfuzji. Natomiast, co ciekawe, dla struktur powierzchniowych lub znajdujących się bardzo blisko powierzchni rozdzielczość tylko w niewielkim stopniu

niu zależy od długości fali termicznej. Jest to związane z tym, że w przypadku obrazowania przy użyciu fal termicznych pomiar odbywa się zawsze w polu bliskim – odległość od miejsca powstania sygnału do miejsca detekcji nie przekracza jednej długości fali (porównaj podrozdział 3.1). Dlatego w wielu pomiarach czynnikiem ograniczającym rozdzielczość są rozmiary liniowe źródła fali termicznej (średnica skupionej wiązki światła na powierzchni próbki).

Fototermiczne metody obrazowania nie powinny być traktowane jako konkurencyjne w stosunku do „klasycznych” metod obrazowania. Są to metody pozwalające uzyskać inną informację – informację o rozkładzie przestrzennym własności cieplnych. Warto natomiast pamiętać, że własności cieplne zależą od struktury materiału, a defekty struktury zmieniają warunki rozchodzenia się fal termicznych. Oprócz tego proces generacji fali termicznej jest określony własnościami optycznymi próbki. Dlatego też możliwości wykorzystania fototermicznych metod obrazowania nie są ograniczone jedynie do analizowania rozkładu własności cieplnych. Przytoczone powyżej przykłady udowadniają, że możliwości te są znacznie szersze.

#### 5.4. Pomiar własności cieplnych

Podstawowym równaniem stosowanym do analizy zmiennych pól temperatury jest równanie Fouriera-Kirchhoffa, wyprowadzone w podrozdziale 2.1. Występują w nim dwie wielkości opisujące własności cieplne ośrodka – współczynnik przewodnictwa cieplnego i dyfuzyjność cieplna. Należy przy tym zwrócić uwagę, że współczynnik przewodnictwa cieplnego występuje zawsze w kombinacji z wyrażeniem opisującym gęstość objętościowych źródeł ciepła i jest trudny do wyznaczenia. Konkretna postać rozwiązania zależy od warunków brzegowych. W najczęściej spotykanym przypadku zakłada się ciągłość temperatury i gęstości strumienia ciepła na granicy ośrodków. W drugim z wymienionych warunków brzegowych pojawiają się współczynniki przewodnictwa cieplnego sąsiadujących ośrodków (zobacz np. wzór 3.2.10). Jednak w rozwiązaniu opisującym pole temperatury w układzie warstwowym współczynniki te występują zawsze w kombinacji z pierwiastkiem z dyfuzyjności cieplnej (zobacz wzór 4.2.5). Zachowanie się fali termicznej na granicy ośrodków opisują współczynniki  $\Gamma_{ij}$  postaci

$$\Gamma_{ij} = \frac{\kappa_i}{\kappa_j} \sqrt{\frac{\beta_j}{\beta_i}}, \quad (5.4.1)$$

gdzie indeksy  $i, j$  odnoszą się do sąsiadujących ośrodków. W części prac wprowadza się dodatkowy parametr opisujący własności cieplne materiału – efuzyjność cieplną

$$\varepsilon_{th} = \frac{\kappa}{\sqrt{\beta}} = \sqrt{\kappa\rho c}. \quad (5.4.2)$$

Wówczas współczynniki  $\Gamma_{ij}$  można zapisać następująco

$$\Gamma_{ij} = \frac{\varepsilon_{th i}}{\varepsilon_{th j}}. \quad (5.4.3)$$

Ponownie okazuje się, że bezpośrednie wyznaczenie współczynnika przewodnictwa cieplnego jest niemożliwe. Bezpośrednio z pomiarów można wyznaczyć stosunek efuzyjności cieplnych.

W dalszej części rozdziału opisano metody wyznaczania parametrów cieplnych materiałów wykorzystujące zjawisko fototermiczne. Ze względu na sposób modulacji strumienia energii generującego fale termiczne i przestrzenny rozkład natężenia strumienia na powierzchni próbki metody podzielono na grupy. W zależności od sposobu modulacji wyróżniono metody impulsowe i metody falowe (oparte na zaburzeniu periodycznym w czasie). Jeżeli natężenie wiązki energii jest stałe na stosunkowo dużej powierzchni próbki analiza teoretyczna pomiarów może być oparta na modelu jednowymiarowym. W innych przypadkach konieczny jest zazwyczaj opis trójwymiarowy. Czasami bywa również stosowany opis w dwóch wymiarach.

##### 5.4.1. Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej

Jak już wspomniano powyżej, dyfuzyjność cieplna jest podstawową stałą materiałową wyznaczaną w pomiarach fototermicznych. Wynika to z faktu, że tylko ta wielkość występuje w równaniu Fouriera-Kirchhoffa samodzielnie, a nie w kombinacji z innymi parametrami. Stosunkowo duża liczba fototermicznych metod pomiaru dyfuzyjności cieplnej powoduje, że wygodnie jest rozpatrzyć oddzielnie dwie grupy metod – metody impulsowe i metody falowe.

##### Metody impulsowe

Powszechnie uważana za pierwszą impulsowa metoda pomiaru dyfuzyjności cieplnej została opracowana przez Parkera i współpracowników [78]. Jest ona oparta na opisie zaburzenia temperatury w nieprzezroczystej płycie o grubości  $l$ , wywołanego krótkim impulsem światła. Założono, że impuls oświetla równomiernie górną powierzchnię płyty, co pozwala sprowadzić opis pola temperatury do przypadku jednowymiarowego. Zakładając że światło

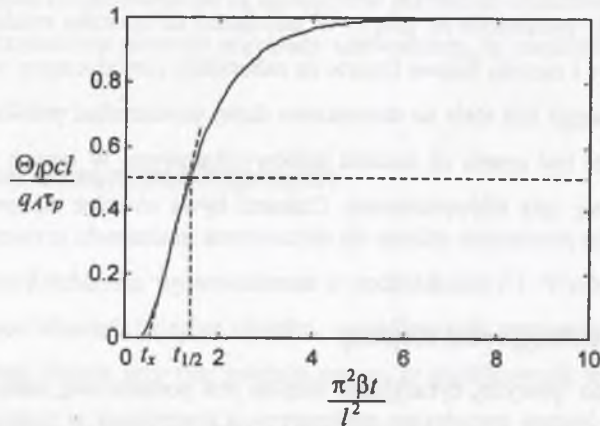
jest pochłaniane w warstwie o grubości  $l_0$ , rozkład zaburzenia temperatury w płycie można zapisać następująco [78]

$$\Theta(x,t) = \frac{q_A \tau_p}{\rho c l} \left[ 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \cos\left(\frac{j\pi x}{l}\right) \frac{\sin(j\pi l_0/l)}{j\pi l_0/l} \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2}{l^2} \beta t\right) \right], \quad (5.4.4)$$

gdzie  $x = 0$  odpowiada górnej (oświetlanej) powierzchni płyty, a  $x = l$  – jej powierzchni dolnej. Jeżeli ponadto przyjąć, że światło jest pochłaniane praktycznie na powierzchni płyty ( $l_0/l \rightarrow 0$ ), to zaburzenie temperatury dolnej powierzchni płyty opisuje wzór

$$\Theta_l(t) = \frac{q_A \tau_p}{\rho c l} \left[ 1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \exp\left(-\frac{j^2 \pi^2}{l^2} \beta t\right) \right]. \quad (5.4.5)$$

Na rys. 5.3.4 pokazano wyliczoną przez autora na podstawie powyższego wzoru zależność tej temperatury od czasu. W celu zachowania ogólności rozwiązania zależność przedstawiono w zmiennych bezwymiarowych.



Rys. 5.3.4. Zależność temperatury dolnej powierzchni płyty oświetlonej krótkim impulsem światła od czasu (wyrażona w zmiennych bezwymiarowych)

Fig. 5.3.4. Dependence of temperature of bottom surface of a plate illuminated by short light pulse on time (expressed in dimensionless variables)

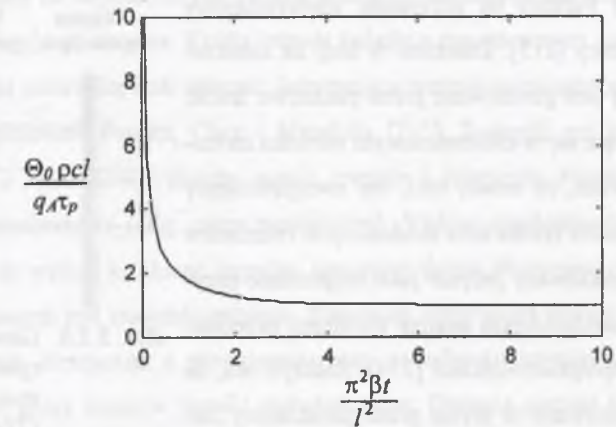
Parker wraz ze współpracownikami zaproponował dwie metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej płyty na podstawie pomiaru zależności temperatury jej dolnej powierzchni od czasu. Pierwsza jest oparta na wyznaczeniu czasu, po którym temperatura ta osiąga połowę wartości maksymalnej  $t_{1/2}$ . Związek pomiędzy tym czasem i dyfuzyjnością cieplną opisuje wzór

$$\beta = 1.38 \frac{l^2}{\pi^2 t_{1/2}}. \quad (5.4.6)$$

Jednak w praktyce określenie temperatury maksymalnej jest trudne. Dlatego zazwyczaj łatwiej jest skorzystać z faktu, że styczna do prostoliniowej części mierzonej zależności przeciętna oś odciętych w punkcie o współrzędnej 0.48, co odpowiada czasowi  $t_x$ . Związek między czasem  $t_x$  i dyfuzyjnością jest następujący

$$\beta = 0.48 \frac{l^2}{\pi^2 t_x}. \quad (5.4.7)$$

Analogiczną analizę można przeprowadzić również dla górnej powierzchni płyty. Na rys. 5.3.5 pokazano zależność ilustrującą zmiany temperatury tej powierzchni, wyliczoną na podstawie wzoru 5.4.4. Do obliczeń przyjęto  $l_0/l = 0.01$ .



Rys. 5.3.5. Zależność temperatury górnej powierzchni płyty oświetlonej krótkim impulsem światła od czasu (wyrażona w zmiennych bezwymiarowych)

Fig. 5.3.5. Dependence of temperature of top surface of a plate illuminated by short light pulse on time (expressed in dimensionless variables)

Pomiary wykonane przez autorów opisywanej pracy wykazały bardzo dobrą zgodność wyników z otrzymywanymi za pomocą innych metod. Technikę pomiarową opracowaną przez Parkera i współpracowników wykorzystywano między innymi w badaniach własności cieplnych diamentu [207, 208].

Prostota analizowanej metody stanowi jej oczywistą zaletę, należy jednak pamiętać, że jest ona wynikiem wykorzystania silnie uproszczonego modelu eksperymentu. Nie uwzględniono między innymi wymiany ciepła między płytą i otoczeniem, niejednorodnego rozkładu natężenia światła w przekroju wiązki oraz skończonego czasu trwania impulsu generującego zaburzenie pola temperatury. Jeżeli zmiany temperatury próbki są duże, konieczne staje się również wzięcie pod uwagę zależności własności cieplnych próbki od temperatury. Wszystko

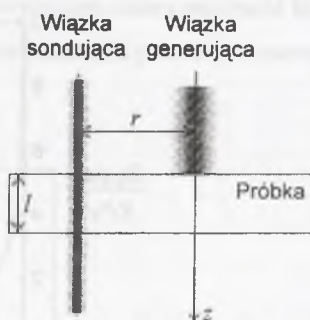


to spowodowało, że metoda Parkera doczekała się wielu modyfikacji. Zostały one zebrane i usystematyzowane w artykule przeglądowym Balageasa [209]. Metoda jest obecnie wykorzystywana nie tylko do badania jednorodnych płyt, ale również próbek warstwowych (zobacz np. [210]) i pokryć (np. w [211]). Informacja o zmianach temperatury powierzchni próbki jest zazwyczaj rejestrowana z wykorzystaniem radiometrii w podczerwieni. Jednak sygnał może być również mierzony innymi metodami – na przykład z wykorzystaniem zjawiska mirażu [212].

Opis czasowej ewolucji zaburzenia pola temperatury wywołanego istnieniem impulsowych źródeł w przypadku trójwymiarowym jest znacznie bardziej złożony. Najprostsze uogólnienie metody Parkera na przypadek trójwymiarowy można znaleźć w pracy [213]. Założono w niej, że zaburzenie pola temperatury jest generowane przez punktowe źródło impulsowe, znajdujące się w nieskończonym ośrodku izotropowym. Jest oczywiste, że model taki, nie uwzględniający skończonych rozmiarów źródła oraz skończonych rozmiarów próbki, może być traktowany jedynie jako najprostsze przybliżenie. Znacznie dokładniejszą analizę problemu przedstawił Bertolotti ze współpracownikami [214]. Założyli oni, że zaburzenie jest generowane w płycie przez prostokątny impuls światła o czasie trwania  $t_0$ , a wiązka generująca jest wiązką gaussowską. Zaburzenie pola temperatury jest rejestrowane z wykorzystaniem zjawiska mirażu w geometrii równoległej, przy czym wiązka sondująca jest również wiązką gaussowską. Schematycznie opisaną geometrię pokazano na rys. 5.3.6. Przy powyższych założeniach sygnał związany z odchyleniem wiązki sondującej jest opisany wzorem

$$\Psi = \begin{cases} \Gamma \frac{1 - \exp(-\gamma l)}{2\pi\kappa t_0 r} \left[ \exp\left(-\frac{2r^2}{a_{ef}^2 + 8\beta t}\right) - \exp\left(-\frac{2r^2}{a_{ef}^2}\right) \right], & 0 < t < t_0, \\ \Gamma \frac{1 - \exp(-\gamma l)}{2\pi\kappa t_0 r} \left[ \exp\left(-\frac{2r^2}{a_{ef}^2 + 8\beta t}\right) - \exp\left(-\frac{2r^2}{a_{ef}^2 + 8\beta(t-t_0)}\right) \right], & t > t_0, \end{cases} \quad (5.4.8)$$

gdzie  $\Gamma$  – stała,  $a_{ef}^2 = a^2 + a_s^2$ , a  $a$  i  $a_s$  to odpowiednio promienie gaussowskie wiązki generującej i sondującej. Jak widać, uwzględnienie realnej geometrii eksperymentu znacznie komplikuje wzory opisujące sygnał mierzony. Jednak jeżeli spełnione są warunki  $r \gg a_{ef}$  i  $t_{max} \gg t_0$ ,



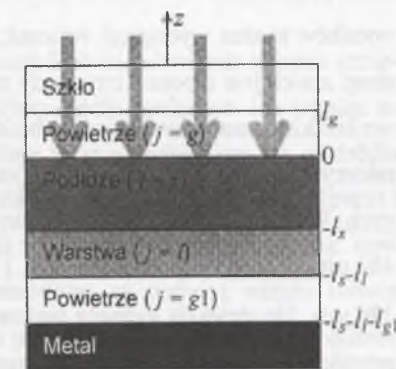
Rys. 5.3.6. Geometria eksperymentu rozpatrywana w pracy [214]

Fig. 5.3.6. Geometry of experiment considered in [214]

gdzie  $t_{max}$  – czas, po którym odchylenie wiązki sondującej jest maksymalne, to dyfuzyjność cieplna próbki dana jest prostą zależnością

$$\beta = \frac{r^2 - a_{ef}^2}{8t_{max}}. \quad (5.4.9)$$

Podstawowym problemem pomiarów impulsowych jest fakt, że ilość dostarczanej w impulsie energii jest stosunkowo mała, co powoduje, że również zmiany temperatury próbki są niewielkie. Ogranicza ją nie tylko stosowane źródło światła, ale również istnienie pewnego progowego natężenia światła w impulsie, powyżej którego następuje uszkodzenie lub zniszczenie próbki. Dodatkowo w większości metod stawiany jest wymóg, aby czas trwania impulsu był znacznie krótszy od wyznaczonych czasów charakterystycznych, na podstawie których określana jest dyfuzyjność cieplna. Krótki impuls światła o ograniczonym natężeniu może dostarczyć do próbki niewielką ilość energii. Interesującą metodę rozwiązania tego ostatniego problemu zaproponowali Peralta, Chen i Mandelis [215]. Zastąpili oni krótki impuls światła przebiegiem o stosunkowo długim czasie trwania i natężeniu światła modulowanym ze zmienną częstotliwością (ang. *chirp modulation*). Widmo częstotliwości takiego przebiegu jest zbliżone do widma krótkiego impulsu, natomiast dzięki dłuższemu czasowi trwania energia w nim zawarta jest znacznie większa. Natomiast odpowiedź układu na takie pobudzenie jest praktycznie identyczna z rejestrowaną przy pobudzeniu impulsowym. Potwierdzają to przedstawione przez autorów wyniki doświadczalne. Opisana metoda jest powszechnie stosowana w technice radarowej. Inny sposób rozwiązania problemu związanego z małą energią dostarczaną próbce w wyniku zaburzenia impulsowego to zastąpienie analizy odpowiedzi układu na krótki impuls analizą odpowiedzi na skok prostokątny (w przypadku badań fototermicznych – włączenie lub wyłączenie oświetlenia). Zarys teorii takiej metody pomiarowej autor niniejszej monografii opisał w pracy [216]. Rozważano układ złożony z sześciu warstw, przy czym przyjęto, że temperatura warstw granicznych pozostaje stała. Układ był oświetlany impulsem światła o czasie trwania na tyle długim, aby ustalił się nowy równowagowy rozkład temperatury. Przyjęto, że natężenie światła w przekroju wiązki generującej jest stałe, a próbka jest nieprzezroczysta. Geometrię układu pokazuje rys. 5.3.7. Dla po-



Rys. 5.3.7. Geometria układu analizowanego w pracy [216]

Fig. 5.3.7. Geometry of a system considered in [216]

szczególnej warstwy zapisano równanie jednowymiarowe Fouriera-Kirchhoffa

$$\frac{\partial^2 \Theta_j}{\partial z^2} = \frac{1}{\beta_j} \frac{\partial \Theta_j}{\partial t}, \quad j = g, s, l, g1, \quad (5.4.10)$$

uzupełnione warunkiem początkowym

$$\Theta_j(z, t=0) = 0 \quad (5.4.11)$$

i warunkami brzegowymi

$$\Theta_g(l_g, t) = \Theta_g(-l_g - l_l - l_{g1}, t) = 0, \quad \Theta_g(0, t) = \Theta_s(0, t), \quad \Theta_s(-l_s, t) = \Theta_l(-l_s, t), \quad (5.4.12)$$

$$\Theta_l(-l_s - l_l, t) = \Theta_{g1}(-l_s - l_l, t), \quad -\kappa_g \frac{\partial \Theta_g}{\partial z} \Big|_{z=0} = -\kappa_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial z} \Big|_{z=0} + (1-R)I \cdot H(t),$$

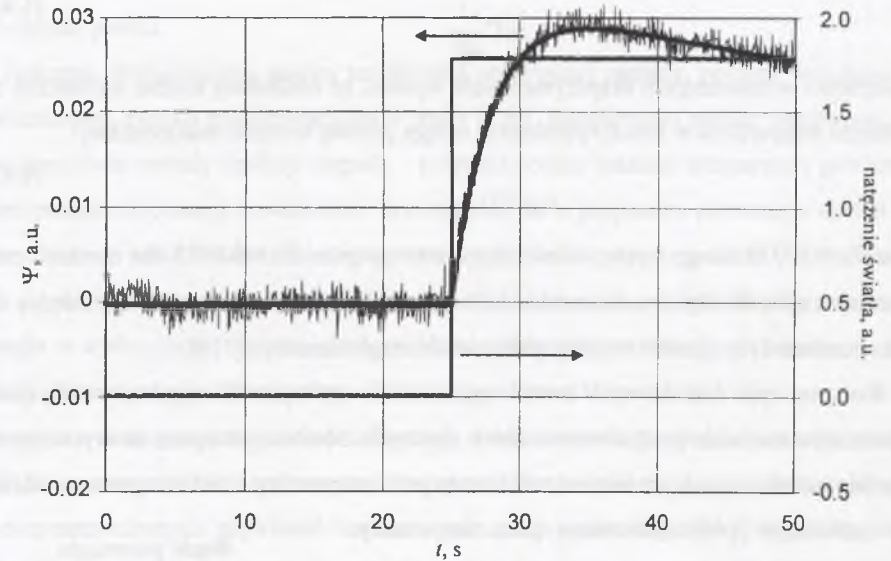
$$-\kappa_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial z} \Big|_{z=-l_s} = -\kappa_l \frac{\partial \Theta_l}{\partial z} \Big|_{z=-l_s}, \quad -\kappa_l \frac{\partial \Theta_l}{\partial z} \Big|_{z=-l_l-l_s} = -\kappa_{g1} \frac{\partial \Theta_{g1}}{\partial z} \Big|_{z=-l_l-l_s}.$$

Ogólną postać rozwiązania dla  $j$ -tej warstwy można zapisać następująco

$$\Theta_j(z, t) = A_j z + B_j + \sum_{m=1}^{\infty} \left[ N_{jm} \sin\left(\frac{z}{\sqrt{\beta_j \tau_m}}\right) + M_{jm} \cos\left(\frac{z}{\sqrt{\beta_j \tau_m}}\right) \right] \exp\left(-\frac{t}{\tau_m}\right), \quad (5.4.13)$$

gdzie stałe  $A_j$ ,  $B_j$ ,  $N_{jm}$ ,  $M_{jm}$  znajduje się z układu równań 5.4.12, czasy charakterystyczne  $\tau_m$  z równania wiekowego tego układu. Nie udało się znaleźć rozwiązania analitycznego powyższego układu równań. Natomiast zadając parametry układu można rozwiązać numerycznie równanie wiekowe i wyznaczyć czasy charakterystyczne  $\tau_m$ . Przyjmując:  $l_g = l_{g1} = l_s = 500 \mu\text{m}$ ,  $l_l = 1 \text{ mm}$ ,  $\kappa_g = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_g = 0.2 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $\kappa_s = 100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_s = 0.9 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $\kappa_l = 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\beta_l = 0.1 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ , wyliczono kilka pierwszych czasów charakterystycznych:  $\tau_1 = 6.42 \text{ s}$ ,  $\tau_2 = 1.27 \text{ ms}$ ,  $\tau_3 = 0.286 \text{ ms}$ ,  $\tau_4 = 0.141 \text{ ms}$ . Z przedstawionych wyników można wyciągnąć wniosek, że kolejne czasy charakterystyczne szybko maleją. Już drugi z nich jest o ponad trzy rzędy mniejszy od pierwszego. Wynika z tego, że po stosunkowo krótkim czasie dominującym będzie proces opisany pierwszym, najdłuższym czasem charakterystycznym. Stwierdzono, że jest on stosunkowo duży dla warstw dobrze przewodzących. Wstępne badania doświadczalne autor przeprowadził dla płytki aluminiowej o grubości  $480 \mu\text{m}$ . Warstwy powietrza nad i pod próbką miały grubość odpowiednio  $2060 \mu\text{m}$  i  $380 \mu\text{m}$ . Do detekcji sygnału wykorzystano odchylenie sondującej wiązki światła przy jej przejściu przez warstwę powietrza nad próbką. Wyniki pokazano na rys. 5.3.8. Do zależności odchylenia wiązki od czasu dopasowano metodą najmniejszych kwadratów krzywą będącą złożeniem dwóch eksponent. Wyznaczone czasy charakterystyczne były równe  $\tau_1 = 3.05 \text{ s}$ ,  $\tau_0 = 21.65 \text{ s}$ . Pierwszy z nich co do rzędu wielkości zgadza się z pierwszym czasem charakterystycznym, otrzymanym w analizie teoretycznej. Natomiast drugi, znacznie dłuższy, jest

prawdopodobnie związany z mechanizmami wymiany ciepła, nie uwzględnionymi w modelu teoretycznym. Problem ten jest znany w literaturze [209]. Przeprowadzono również analizę teoretyczną [216] i doświadczalną [217] wpływu cienkiej warstwy pokrycia na powierzchni próbki na pierwszy czas charakterystyczny, jednak uzyskane wyniki mają na razie charakter wstępny i muszą zostać zweryfikowane.



Rys. 5.3.8. Zarejestrowane zależności natężenia światła padającego na próbkę i odchylenia wiązki sondującej od czasu. Dokładniejszy opis eksperymentu w tekście  
Fig. 5.3.8. Registered dependencies of incident light intensity and deflection of probe beam on time. More detail description in the text

Problem małej amplitudy sygnału mierzonego w metodach impulsowych nabiera szczególnego znaczenia w przypadku generacji zaburzenia przez źródło punktowe. Jak wynika ze wzorów 5.4.8, zaburzenie pola temperatury szybko maleje wraz z oddalaniem się od źródła zaburzenia - wzrostem  $r$ . Ciekawe rozwiązanie tego problemu zaproponowali Cielo, Utracki i Lamontagne [218]. W ich metodzie, nazwanej techniką zbieżnej się fali cieplnej (ang. *converging-thermal-wave technique*), zaburzenie jest generowane za pomocą wiązki światła uformowanej tak, aby na powierzchni próbki tworzyła pierścien o promieniu  $r$ . Zaburzenie temperatury próbki jest mierzone w środku pierścienia i dane wzorem

$$\Theta(r) = \Gamma \frac{Q}{4\pi\kappa l} \exp\left(-\frac{r^2}{4\beta t}\right), \quad (5.4.14)$$

gdzie współczynnik  $\Gamma$  jest równy  $2/3$  dla grubych próbek nieprzezroczystych i 1 dla cienkich próbek półprzezroczystych. Analiza numeryczna wykazała, że maksymalny przyrost temperatury w tym punkcie jest o ponad rząd większy niż w przypadku zaburzenia generowanego przez źródło punktowe i sygnału mierzonego w odległości  $r$  od niego, przy tej samej energii impulsu. Temperatura osiąga maksimum po czasie

$$t_m = \Gamma \frac{r^2}{4\beta} \quad (5.4.15)$$

Z zależności wyznaczanych eksperymentalnie wynika, że dokładniej można wyznaczyć czas, po którym temperatura w środku pierścienia osiąga połowę wartości maksymalnej

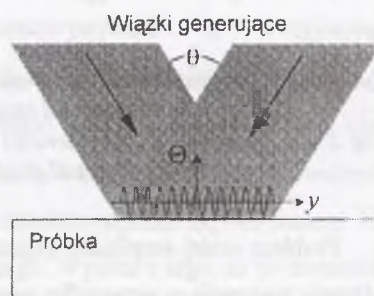
$$t_{1/2} = \Gamma_1 \frac{r^2}{\beta} \quad (5.4.16)$$

gdzie  $\Gamma_1 = 0.0730$  dla grubych próbek nieprzezroczystych i  $\Gamma_1 = 0.0935$  dla cienkich próbek półprzezroczystych. Opisywana metoda była z powodzeniem wykorzystywana między innymi do pomiaru dyfuzyjności cieplnej polikrystalicznego diamentu [219].

Kończąc opis impulsowych metod wyznaczania dyfuzyjności cieplnej należy jeszcze wspomnieć o metodzie przejściowych siatek cieplnych. Metoda jest oparta na wytworzeniu w materiale okresowego w przestrzeni zaburzenia pola temperatury i badaniu procesu relaksacji tego zaburzenia [140]. Zaburzenie pola temperatury jest generowane w próbce przez krótki impuls światła laserowego. Impuls jest dzielony na dwie wiązki, które następnie interferują. W rezultacie natężenie światła na powierzchni próbki zmienia się periodycznie w przestrzeni (rys. 5.3.9). Okres przestrzenny tej struktury zależy od długości fali światła i kąta pomiędzy wiązkami. Pochłanianie energii z interferujących wiązek prowadzi do wytworzenia w pobliżu powierzchni próbki periodycznego zaburzenia pola temperatury. Po ustaniu działania czynnika zaburzającego następuje powrót układu do stanu równowagi, a zaburzenie temperatury powierzchni jest opisane wzorem

$$\Theta = \Theta_m \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} y\right), \quad (5.4.17)$$

gdzie



Rys. 5.3.9. Generacja przestrzennie periodycznego zaburzenia pola temperatury (siatki cieplnej)

Fig.5.3.9. Generation of space-periodic disturbance of temperature field (thermal grating)

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta/2)} \quad (5.4.18)$$

Dla małych kątów  $\theta$  czas relaksacji zaburzenia

$$\tau = \frac{\lambda^2}{4\pi^2\theta^2\beta} \quad (5.4.19)$$

Tak więc znajdując czas charakterystyczny zaniku siatki cieplnej można wyznaczyć dyfuzyjność cieplną próbki.

Znacznie dokładniejsza analiza teoretyczna opisywanej metody, poparta wynikami doświadczalnymi, została przeprowadzona w pracy [220]. Rozpatrzono próbkę warstwową oraz rozważono dwie metody detekcji sygnału – pośredni pomiar lokalnej temperatury powierzchni oraz pomiar deformacji powierzchni. Stwierdzono, że w przypadku pierwszej z metod charakter czasowy zaniku zaburzenia temperatury zależy od miejsca pomiaru. W maksimach siatki cieplnej jest on praktycznie niezależny od własności cieplnych próbki. Aby uzyskać informacje o dyfuzyjności cieplnej, należy badać relaksację zaburzenia w minimach siatki cieplnej. Natomiast sygnał związany z deformacją powierzchni może być mierzony w dowolnym miejscu siatki i zawsze zawiera informację o własnościach cieplnych badanego materiału. Ważną cechą pomiarów wykorzystujących przejściowe siatki cieplne jest fakt, że dla próbek nieprzezroczystych głębokość wnikania zaburzenia pola temperatury w próbkę jest w przybliżeniu równa  $\Lambda/2\pi$ . Tak więc zależy ona od okresu siatki i może być łatwo zmieniana poprzez zmianę kąta między wiązkami generującymi zaburzenie. Wyznaczana z pomiarów dyfuzyjność cieplna jest wartością efektywną dla warstwy przypowierzchniowej o grubości odpowiadającej głębokości wnikania zaburzenia. Metoda przejściowych siatek cieplnych umożliwia analizę zależności własności cieplnych próbki od odległości od jej powierzchni, a także wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej cienkich warstw. Co więcej, odpowiednia analiza wyników doświadczalnych pozwala wyznaczać dyfuzyjność cieplną dla kierunku równoległego i prostopadłego do powierzchni warstwy. Warto w tym miejscu zwrócić jeszcze uwagę, że w metodzie przejściowych siatek cieplnych opis pola temperatury jest oparty na modelu dwuwymiarowym.

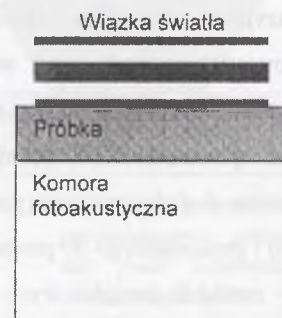
Podstawową zaletą impulsowych metod wyznaczania dyfuzyjności cieplnej jest krótki czas trwania pomiaru i prosty związek pomiędzy szukaną wielkością a czasem charakterystycznym wyznaczanym doświadczalnie. Należy jednak pamiętać, że metoda ma również kilka wad. Przede wszystkim zmiany temperatury próbki są najczęściej niewielkie, a więc trudno jest uzyskać dobry stosunek sygnału do szumu. Modele teoretyczne są oparte na licznych

uproszczeniach i nie uwzględniają zazwyczaj wszystkich mechanizmów powrotu układu do stanu równowagi. W metodach opartych na wyznaczaniu czasów, po których zaburzenie osiąga wartość maksymalną (lub jego połowę) konieczne jest spełnienie warunku, aby czas trwania impulsu światła był znacznie krótszy od czasów charakterystycznych, co w przypadku cienkich próbek o dużej dyfuzyjności cieplnej może być trudne.

### Metody falowe

W falowych metodach wyznaczania dyfuzyjności cieplnej wykorzystywany jest wpływ tej wielkości na rozchodzenie się fali termicznej w ośrodku. Jak pokazano w podrozdziale 3.1, w przypadku fali termicznej współczynnik tłumienia jest równy liczbie falowej i wynosi  $k_{th} = \sqrt{\omega/2\beta}$  (wzór 3.1.18). Już na podstawie tego faktu można zaproponować dwa sposoby wyznaczania dyfuzyjności cieplnej: pierwszy - oparty na analizie zaniku amplitudy i zmianie fazy fali termicznej przy oddalaniu się od źródła, drugi - wykorzystujący zależność współczynnika tłumienia i liczby falowej od częstości fali (częstości modulacji). Jest oczywiste, że przy ustalonym miejscu detekcji zmiana tych wielkości będzie powodowała zmiany amplitudy i fazy sygnału. W praktyce wykorzystywane są obydwie możliwości, przy czym pierwsza najczęściej wówczas, gdy fala termiczna jest generowana przez źródło zlokalizowane (punktowe), a druga - gdy fala termiczna może być uznana za falę płaską.

Pierwsze metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej były oparte na jednowymiarowym modelu rozchodzenia się fali termicznej w ośrodku (przybliżeniu fal płaskich). Pionierska jest metoda opracowana przez Ångströma [40], modyfikowana później przez różnych badaczy [221, 222]. Opiera się na pomiarze opóźnienia czasowego związanego z propagacją fali termicznej między wybranymi punktami ośrodka. Obecnie znacznie częściej wyznaczane jest nie opóźnienie czasowe, a zmiana fazy fali termicznej. Przegląd wczesnych metod pomiaru dyfuzyjności cieplnej, opartych na analizie rozchodzenia się fali termicznej, można znaleźć w książce opublikowanej przez Toloukiana i współpracowników [223]. W metodach tych powszechnie stosowano detekcję zaburzenia pola temperatury za pomocą termopar. Pierwsza fotoakustyczna metoda pomiaru dyfuzyjności została zaproponowana przez Adamsa i Kirkbrighta [224, 225]. Geometrię



Rys. 5.3.10. Geometria układu pomiarowego w metodzie Adamsa i Kirkbrighta

Fig. 5.3.10. Geometry of measuring system proposed by Adams and Kirkbright

ich układu pomiarowego pokazano schematycznie na rys. 5.3.10. Badali oni nieprzezroczyste płyty o grubości  $l$ , których powierzchnia była oświetlana modulowaną wiązką światła. Wyznaczano zależność przesunięcia fazowego pomiędzy wiązką generującą zaburzenie pola temperatury i zmianami ciśnienia w komorze od częstości modulacji. Z analizy teoretycznej wiadomo [225], że zależność ta ma postać

$$\Delta\phi = l \sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} + \phi_0, \quad (5.4.20)$$

gdzie  $\phi_0$  - dodatkowe stałe przesunięcie fazowe związane z torem detekcji sygnału. Dyfuzyjność cieplną wyznaczano na podstawie dopasowania prostej do zależności  $\Delta\phi$  od  $f^{1/2}$ . Metoda Adamsa i Kirkbrighta oparta jest na zależności liczby falowej fali termicznej od częstości i wykorzystuje fakt, że zmiana fazy fali przy przejściu przez warstwę o grubości  $l$  jest równa iloczynowi grubości warstwy i liczby falowej  $k_{th}l$ . Inną ideę pomiaru wykorzystali Lachaine i Poulet [226]. Ich układ pomiarowy odpowiadał układowi analizowanemu przez Rosencwaiga i Gersho (rys. 3.2.2). W przypadku próbki nieprzezroczystej różnica w fazie sygnału mierzonego dla próbki o grubości  $l$  i próbki termicznie grubej może być wyliczona z zależności

$$\operatorname{tg}(\Delta\phi) = \frac{2(1 - \epsilon_{thb}/\epsilon_{ths}) \sin\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta_s}} l\right)}{1 + \epsilon_{thb}/\epsilon_{ths} - \left[ \exp\left(2\sqrt{\frac{\pi f}{\beta_s}} l\right) - \left(\frac{1 - \epsilon_{thb}/\epsilon_{ths}}{1 + \epsilon_{thb}/\epsilon_{ths}}\right) \exp\left(-2\sqrt{\frac{\pi f}{\beta_s}} l\right) \right]}, \quad (5.4.21)$$

gdzie indeksy  $s, b$  odpowiadają próbce i podłożu. Metoda wykorzystuje odbicie fal termicznych od dolnej powierzchni próbki. Dopasowując do zmierzonej zależności  $\Delta\phi$  od  $f^{1/2}$  krzywą teoretyczną można wyznaczyć dyfuzyjność cieplną próbki. Autorzy zwrócili również uwagę, że zmieniając materiał podłoża można również wyznaczyć dyfuzyjność cieplną próbki. Utrudnieniem w opisywanej metodzie jest konieczność wykonania dwóch niezależnych pomiarów - jednego dla próbki badanej i drugiego dla grubej cieplnie próbki odniesienia.

Technikę pomiaru pozwalającą zminimalizować wpływ układu pomiarowego na uzyskiwane wyniki przedstawiono w pracy Leite i współpracowników [227]. Autorzy ci porównywali sygnały mierzone przy oświetleniu próbki od przodu (od strony komory fotoakustycznej) i od tyłu (rys. 5.3.11). Stosunek amplitud i różnica faz tych sygnałów są dane wzorami

$$\frac{|S_F|}{|S_R|} = \frac{I_{mF}}{I_{mR}} \sqrt{\operatorname{ch}^2\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right) - \sin^2\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right)}, \quad (5.4.22)$$

$$\operatorname{tg}(\Delta\phi) = \operatorname{th}\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right) \operatorname{tg}\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right), \quad (5.4.23)$$

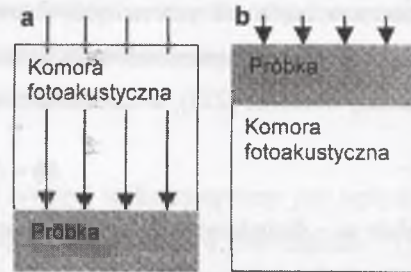
gdzie indeksy  $F$  i  $R$  odpowiadają oświetleniu od przodu i od tyłu. Można zauważyć, że obydwie wielkości zależą jedynie od parametrów próbki i częstotliwości. Teoretycznie możliwe jest wyznaczenie dyfuzyjności na podstawie pojedynczej pary pomiarów. Jednak korzystniejsze z punktu widzenia dokładności pomiaru jest eksperymentalne wyznaczenie zależności stosunku amplitud i różnicy faz od częstotliwości i dopasowanie do nich krzywych teoretycznych. Analiza danych doświadczalnych wykazała, że zależności opisane wzorami 5.4.22 i 5.4.23 dobrze opisują wyniki eksperymentalne jedynie dla małych częstotliwości. Dla częstotliwości większych model Rosencwaiga i Gersho nie pozwala poprawnie opisać wyników pomiarów. Znacznie lepsze rezultaty daje zastosowanie modelu tła złożonego, który uwzględnia wpływ na sygnał deformacji próbki i dyfuzji ciepła w otaczającym ją gazie [228].

Analogiczną metodę wykorzystującą do detekcji sygnału zjawisko mirażu opisali Zhang, Roger, Fournier i inni w pracy [229]. Autorzy ci badali warstwy o grubości kilku  $\mu\text{m}$  naniesione na podłoża szklane. Sondująca wiązka światła biegła nad powierzchnią warstwy. Mierzono sygnał związany z odchyleniem wiązki sondującej przy oświetleniu próbki od strony warstwy i od strony podłoża. Wyznaczano różnicę faz rejestrowanych sygnałów jako funkcję częstotliwości i na podstawie dopasowania zależności teoretycznej

$$\operatorname{tg}(\Delta\phi) = \frac{1 - \frac{\varepsilon_{hs} - \varepsilon_{hb}}{\varepsilon_{hs} + \varepsilon_{hb}} \exp\left(-2\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right)}{1 + \frac{\varepsilon_{hs} - \varepsilon_{hb}}{\varepsilon_{hs} + \varepsilon_{hb}} \exp\left(-2\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right)} \operatorname{tg}\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\beta}} l\right) \quad (5.4.24)$$

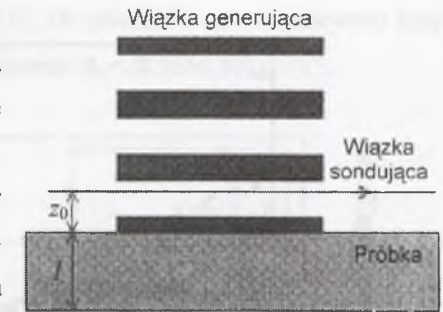
wyznaczano dyfuzyjność cieplną warstwy (indeksy  $s$  i  $b$  odnoszą się do warstwy i podłoża).

Zaletą metod pomiaru opartych na porównaniu sygnałów mierzonych w dwóch różnych geometriach eksperymentu jest możliwość zminimalizowania wpływu na otrzymywane wyniki trudnych do opisanego czynników związanych geometrią pomiaru i torem detekcji sygnału. Jednak należy pamiętać, że w przypadku generacji fal termicznych na dwóch przeciwnych powierzchniach próbki wyznaczenie stosunku sygnałów ma sens tylko w przedziale często-



Rys. 5.3.11. Oświetlenie próbki od przodu (a) i od tyłu (b)  
Fig. 5.3.11. Front (a) and rear (b) illumination of a sample

tliwości modulacji, w którym termiczna droga dyfuzji w próbce jest większa od grubości próbki. Dla większych częstotliwości próbka jest gruba cieplnie i fala termiczna jest całkowicie tłumiona w próbce. Oznacza to, że jeden z porównywanych sygnałów przestaje istnieć. Pewną wadą tych metod jest również konieczność zapewnienia dostępu do obydwu powierzchni ograniczających próbkę. W pracy [230] autor tej monografii zaproponował metodę



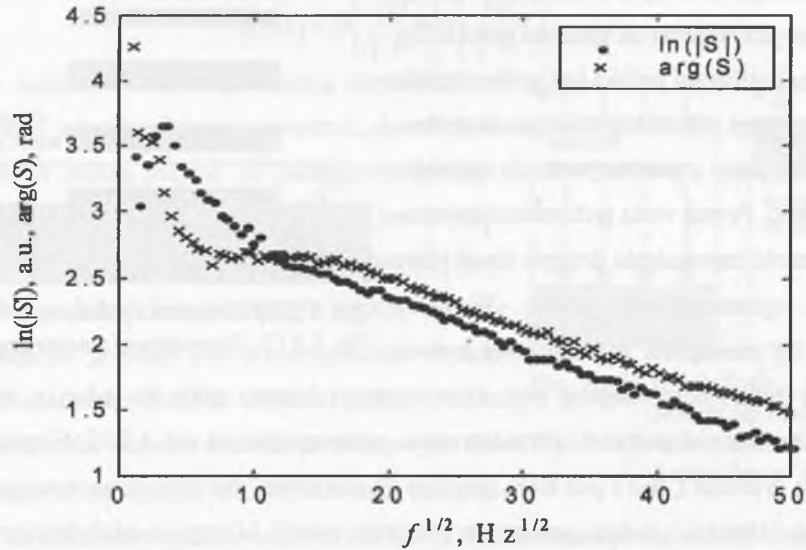
wyznaczania dyfuzyjności cieplnej płyt, która wymaga dostępu tylko do jednej z jej powierzchni. Geometrię eksperymentu przedstawiono schematycznie na rys. 5.3.12. Nieprzezroczysta płyta o grubości  $l$ , nad i pod którą znajduje się powietrze, jest oświetlana modulowaną wiązką światła. Natężenie światła jest stałe w przekroju wiązki. Mierzy się odchylenie wiązki sondującej, przechodzącej w odległości  $z_0$  od oświetlanej powierzchni. Traktując wiązkę sondującą jak pojedynczy promień sygnał mierzony można opisać równaniem

$$S = \Gamma \operatorname{cth}\left(\sqrt{\frac{2\pi f}{\beta_s}} l\right) \exp\left(-\sqrt{\frac{2\pi f}{\beta_g}} z_0\right), \quad (5.4.25)$$

gdzie  $\Gamma$  – pewna stała, a indeksy  $s$  i  $g$  odnoszą się odpowiednio do próbki i gazu. Jak można zauważyć, sygnał jest opisany iloczynem dwóch czynników, z których pierwszy jest określony dyfuzyjnością cieplną i grubością próbki, a drugi – dyfuzyjnością cieplną gazu i odległością między powierzchnią próbki i wiązką sondującą. Na rys. 5.3.13 pokazano zmierzone zależności logarytmu naturalnego amplitudy i fazy sygnału od pierwiastka z częstotliwości modulacji. Pomiary były prowadzone dla płytki krzemowej o grubości 520  $\mu\text{m}$ . W granicy dużych częstotliwości, kiedy próbka jest gruba cieplnie ( $\beta_s/\pi f > l^2$ ), można przyjąć, że  $\operatorname{cth}\left(\sqrt{2\pi f/\beta_s} l\right) \rightarrow -1$  i opisać sygnał wzorem przybliżonym

$$S_{hf} \approx -\Gamma \exp\left(-\sqrt{\pi f/\beta_g} z_0\right) \exp\left(-i\sqrt{\pi f/\beta_g} z_0\right). \quad (5.4.26)$$

Tak więc w zakresie dużych częstotliwości logarytm naturalny amplitudy i faza sygnału zależą liniowo od  $f^{1/2}$ . Fakt ten potwierdzają przedstawione dane doświadczalne. Dopasowując proste do części wykresów wymienionych wielkości od  $f^{1/2}$  w zakresie dużych częstotliwości można wyznaczyć wartość ilorazu  $z_0/\sqrt{\beta_g}$ . Dla przedstawionych danych  $z_0/\sqrt{\beta_g} = (1.13 \pm 0.10) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{1/2}$ . Warto w tym miejscu zauważyć, że wyznaczenie odległości wiązki



Rys. 5.3.13. Zależność amplitudy i fazy sygnału zmierzonego dla płytki krzemowej o grubości 520  $\mu\text{m}$  od pierwiastka z częstotliwości modulacji

Fig. 5.3.13. Dependence of amplitude and phase of the signal measured 520  $\mu\text{m}$  thick silicon wafer on frequency square root

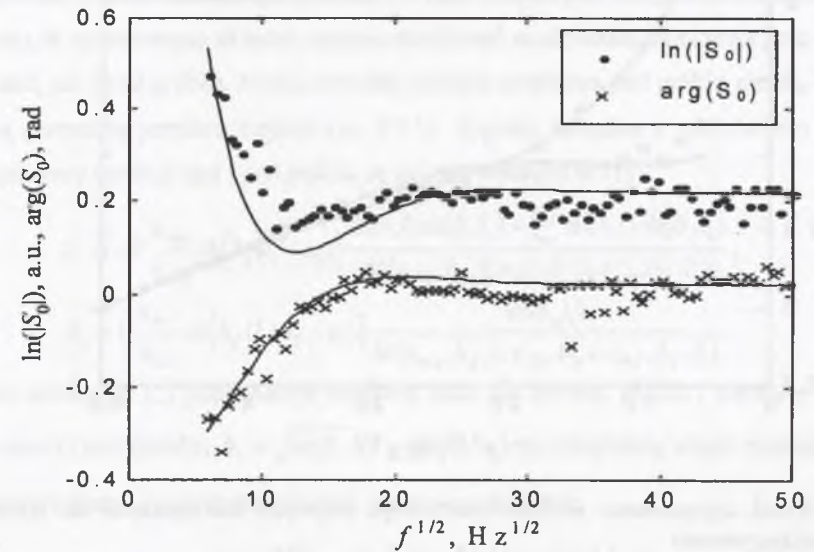
sondującej od powierzchni próbki nie jest sprawą prostą. Jeżeli znana jest dyfuzyjność cieplna powietrza, to opisywana metoda umożliwi oszacowanie tej odległości na podstawie wyniku wspomnianego powyżej dopasowania. Ponadto mierząc sygnały dla dwóch wartości  $z_0$ , których różnica jest znana, można wyznaczyć tak odległość wiązki sondującej od próbki, jak i dyfuzyjność cieplną powietrza.

Po znalezieniu  $z_0/\sqrt{\beta_g}$  istnieje możliwość obliczenia skorygowanych, odpowiadających  $z_0 = 0$ , zależności sygnału od częstotliwości

$$S_0 = S \cdot \exp\left(\sqrt{\frac{2\pi i f}{\beta_g}} z_0\right) = \Gamma \operatorname{cth}\left(\sqrt{\frac{2\pi i f}{\beta_g}} l\right). \quad (5.4.27)$$

Tak skorygowany sygnał zależy już tylko od własności próbki i częstotliwości modulacji. Jeżeli grubość próbki jest znana, to wyznaczenie dyfuzyjności cieplnej próbki sprowadza się do dopasowania krzywych teoretycznych do skorygowanych wyników eksperymentalnych, przy czym jedynym parametrem występującym w dopasowaniu jest  $\beta_g$ . Stała  $\Gamma$  jest dobierana tak, aby amplituda sygnału dążyła w granicy wysokich częstotliwości do 1. Na rys. 5.3.14 pokazano skorygowane zależności logarytmu naturalnego amplitudy i fazy sygnału od pierwiastka

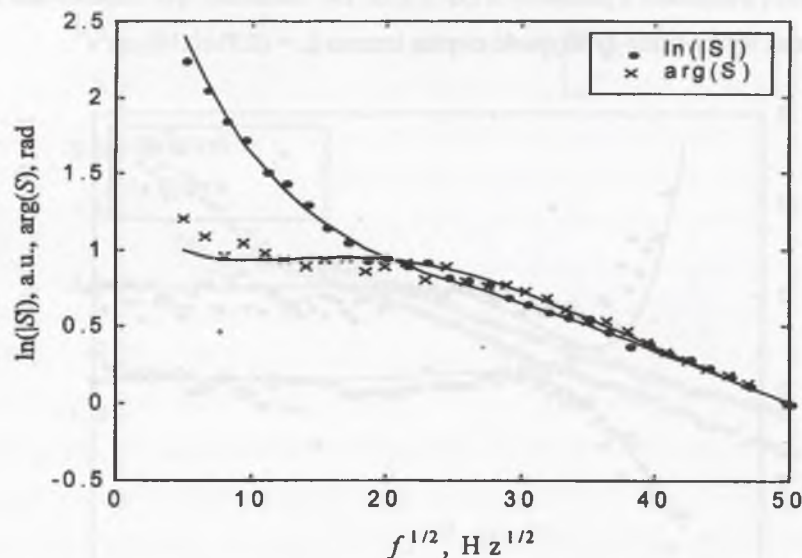
z częstotliwości, otrzymane z pomiarów z rys. 5.3.13. Do zależności tych dopasowano krzywe teoretyczne i wyznaczono dyfuzyjność cieplną krzemu  $\beta_s = (0.95 \pm 0.10) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



Rys. 5.3.14. Skorygowana zależność amplitudy i fazy sygnału od pierwiastka z częstotliwości modulacji z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi

Fig. 5.3.14. Corrected dependence of amplitude and phase of the signal on frequency square root with fitted theoretical curves

Zaletą opisaną metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej jest stosowanie prostych metod matematycznych, związanych z dopasowaniem parametrów modelu teoretycznego do danych doświadczalnych. Oczywiście można również próbować dopasowywać krzywe teoretyczne bezpośrednio do danych doświadczalnych, z pominięciem etapu korekcji danych. Wykorzystuje się wówczas metody dopasowania wieloparametrowego. W wielu przypadkach metoda taka daje bardzo dobre rezultaty. Na rys. 5.3.15 pokazano wyniki dopasowania wieloparametrowego krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych, zmierzonych dla innej płytki. Dopasowywano jednocześnie trzy parametry – dyfuzyjność cieplną próbki, dyfuzyjność cieplną powietrza i występującą we wzorze 5.4.25 stałą  $\Gamma$ . Wartość  $z_0$  wyznaczano z niezależnych pomiarów optycznych. Otrzymane wyniki pozostają w dobrej zgodności zarówno z danymi literaturowymi, jak i z wynikami uzyskiwanymi wcześniej opisaną metodą. Jednak należy pamiętać, że dopasowanie wieloparametrowe, szczególnie gdy wzory analityczne są skomplikowane, może prowadzić do poważnych błędów. Dlatego też w przypadku takich

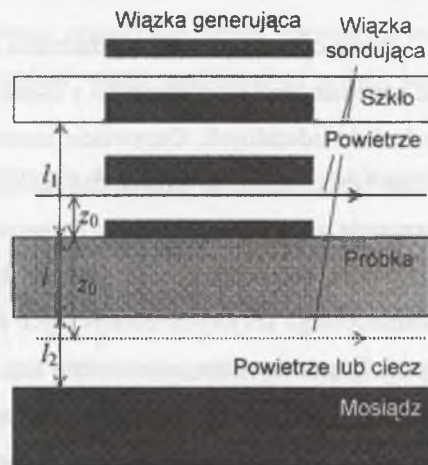


Rys. 5.3.15. Wynik dopasowania wieloparametrowego krzywych teoretycznych do wyników eksperymentu

Fig. 5.3.15. Result of multiparameter fitting of theoretical curves to experimental data

metod należy zwrócić szczególną uwagę na wstępną weryfikację poprawności dopasowania. Dobre rezultaty daje zawężenie przedziału, w którym mogą znajdować się wielkości dopasowywane do wartości realnie spotykanych. Jednak podstawę stanowi ograniczenie liczby dopasowywanych parametrów modelu do niezbędnego minimum.

Wadą modelu układu pomiarowego, który pokazano na rys. 5.3.12, jest nieprecyzyjne zdefiniowanie warunków brzegowych. Przypomnijmy, że mają one zasadnicze znaczenie dla postaci końcowego wzoru, opisującego sygnał. W pracy [231] Bodzenta i Mazur zaproponowali, aby badaną próbkę umieszczać między dwiema grubymi płytkami o dużej pojemności cieplnej, co pozwala założyć, że ich temperatura w czasie trwania pomiaru pozostaje stała. Jest to



Rys. 5.3.16. Zmodyfikowana geometria pomiaru – komora fototermiczna

Fig. 5.3.16. Modified geometry of measurement – photothermal cell

geometria identyczna z rozważaną w cytowanej już pracy [216], w której autor badał odpowiedź na włączenie zaburzenia. W praktyce próbkę umieszcza się pomiędzy płytkami szklaną o grubości 5 mm i mosiężną o grubości 10 mm, tworzącymi swego rodzaju komorę fototermiczną. W opisywanym układzie istnieje możliwość sondowania zaburzenia pola temperatury tak nad, jak i pod próbką. Można również zastąpić powietrze pod próbką cieczą. Zmodyfikowaną geometrię pomiaru ilustruje rys. 5.3.16. Sygnały związane z odchyleniem wiązki sondującej przy detekcji nad i pod próbką są opisane wzorami [231]

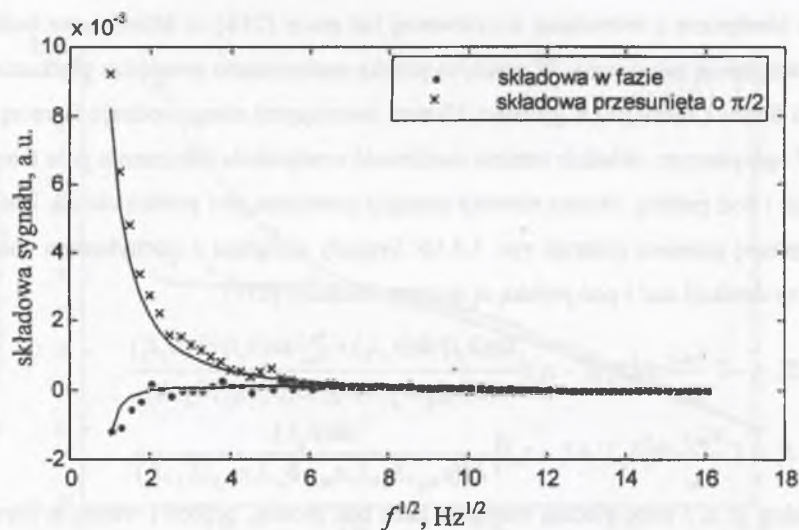
$$S_f = -\Gamma \frac{\epsilon_{thg}}{\epsilon_{ths}} \operatorname{ch}[\delta_g(l_1 - z_0)] \frac{\operatorname{ch}(\delta_s l) \operatorname{sh}(\delta_f l_2) + \frac{\epsilon_{sf}}{\epsilon_{sr}} \operatorname{sh}(\delta_s l) \operatorname{ch}(\delta_f l_2)}{M(\epsilon_{thg}, \delta_g, l_1, \epsilon_{ths}, \delta_s, l, \epsilon_{thf}, \delta_f, l_2)}, \quad (5.4.28)$$

$$S_r = \Gamma \frac{\epsilon_{thf}}{\epsilon_{ths}} \operatorname{ch}[\delta_f(l_1 + l_2 - z_0)] \frac{\operatorname{sh}(\delta_g l_1)}{M(\epsilon_{thg}, \delta_g, l_1, \epsilon_{ths}, \delta_s, l, \epsilon_{thf}, \delta_f, l_2)}, \quad (5.4.29)$$

gdzie indeksy  $g, s, f$  odpowiadają warstwie gazu nad próbką, próbce i warstwie płynu (gazu lub cieczy) pod próbką,  $\delta_j = \sqrt{i\omega/\beta_j}$ ,  $\Gamma$  – stała,  $z_0$  jest odległością wiązki sondującej od górnej (oświetlanej) powierzchni próbki i jest zawsze dodatnie,

$$\begin{aligned} M(\epsilon_{thg}, \delta_g, l_1, \epsilon_{ths}, \delta_s, l, \epsilon_{thf}, \delta_f, l_2) = & \\ = \operatorname{sh}(\delta_g l_1) \left[ \operatorname{sh}(\delta_s l) \operatorname{sh}(\delta_f l_2) + \frac{\epsilon_{sf}}{\epsilon_{sr}} \operatorname{ch}(\delta_s l) \operatorname{ch}(\delta_f l_2) \right] + & \\ + \frac{\epsilon_{sg}}{\epsilon_{sr}} \operatorname{ch}(\delta_g l_1) \left[ \operatorname{ch}(\delta_s l) \operatorname{sh}(\delta_f l_2) + \frac{\epsilon_{sf}}{\epsilon_{sr}} \operatorname{sh}(\delta_s l) \operatorname{ch}(\delta_f l_2) \right]. & \end{aligned}$$

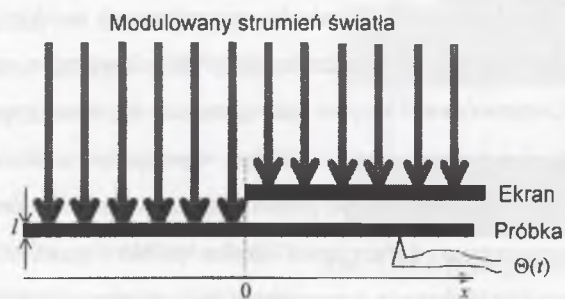
W opisywanym układzie dyfuzyjność cieplna próbki może być wyznaczana tak z pomiarów zaburzenia pola temperatury w gazie nad próbką, jak i w gazie pod nią. W drugim przypadku wpływ własności cieplnych próbki na sygnał jest znacznie większy, jednak pomiary muszą być prowadzone przy stosunkowo małych częstotliwościach. Zaburzenie pola temperatury musi dochodzić do gazu pod próbką, a więc termiczna droga dyfuzji musi być mniejsza od grubości próbki. Przykładowe wyniki pomiarów prowadzonych w takiej geometrii pokazano na rys. 5.3.17. Pomiary były przeprowadzone dla płytki ołowianej o grubości 830  $\mu\text{m}$ , dla dwóch wartości  $z_0$ . Dopasowywano krzywe teoretyczne do składowej sygnału będącej w fazie z wymuszeniem i składowej przesuniętej względem wymuszenia o  $\pi/2$ , a nie jak poprzednio, do zależności amplitudy i fazy sygnału od pierwiastka częstotliwości. Znajdowano cztery parametry modelu teoretycznego: dyfuzyjności cieplne próbki i gazu, stałą  $\Gamma$  oraz stosunek  $\epsilon_{thg}/\epsilon_{ths}$ . Wyznaczone na podstawie dopasowania wieloparametrowego wartości dyfuzyjności cieplnej ołowiu i powietrza są odpowiednio równe  $\beta_s = 0.29 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  i  $\beta_g = 0.21 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Oszacowana dokładność wyznaczenia obydwu wielkości wynosi około 15%.



Rys. 5.3.17. Składowe sygnału zmierzonego dla płytki ołowianej przy detekcji pod próbką wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi (dokładny opis w tekście)

Fig. 5.3.17. Signal components measured for lead sample by detection under the sample with fitted theoretical curves (detailed description in the text)

Wszystkie opisane powyżej metody falowe wyznaczania dyfuzyjności cieplnej są oparte na jednowymiarowym modelu rozchodzenia się fali termicznej w ośrodku warstwowym. Wykorzystują one zależność liczby falowej i współczynnika tłumienia fali termicznej od częstotliwości. Inną koncepcję pomiaru, praktycznie identyczną z metodą Ångströma, przedstawiono w pracy [232] i nazwano metodą kalometrii zmiennoprądowej (ang. *ac-calorimetric method*). Schemat geometrii pomiaru pokazano na rys. 5.3.18. W tej pracy autorzy założyli, że próbka jest płytą o grubości  $l$  oświetlaną światłem, którego natężenie zmienia się w czasie



Rys. 5.3.18. Geometria pomiaru w metodzie wyznaczania dyfuzyjności cieplnej opisanej w [232]

Fig. 5.3.18. Geometry of measurement in the method of thermal diffusivity determination described in [232]

z częstością  $\omega$ . Natężenie światła nie zależy natomiast od położenia w przestrzeni. Część próbki jest przesłonięta półnieskończonym ekranem, którego brzeg odpowiada współrzędnej  $x = 0$ . Próbka jest termicznie cienka, co pozwala przyjąć, że jej temperatura jest tylko funkcją współrzędnej  $x$  i czasu  $t$ . Rozwiązując równanie Fouriera-Kirchhoffa zapisane w postaci

$$\rho c \frac{\partial \Theta}{\partial t} + \frac{\alpha}{l} \Theta - \kappa \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} = \frac{I(x, t)}{l}, \quad (5.4.30)$$

gdzie  $I(x, t) = I_0 \exp(i\omega t)$  dla  $x < 0$  i  $I(x, t) = 0$  dla  $x > 0$  można wyliczyć rozkład zaburzenia pola temperatury w próbce. W rozwiązaniu ogólnym równania 5.4.30 pojawia się czas charakterystyczny  $\tau = \rho c l / \alpha$ . Jeżeli spełniony jest warunek  $\omega \tau \gg 1$ , to zaburzenie temperatury w przesłoniętej części płyty (dla  $x > 0$ ) jest opisane wzorem

$$\Theta = \frac{I_0}{2\omega \rho c l} \exp\left(-\sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} x\right) \exp\left[-i\left(\sqrt{\frac{\omega}{2\beta}} x + \frac{\pi}{2}\right)\right] \exp(i\omega t). \quad (5.4.31)$$

Tak więc w płycie, w kierunku osi  $x$  rozchodzi się fala termiczna. Mierząc zależność amplitudy lub fazy zaburzenia temperatury od  $x$  dla stałej częstości  $\omega$ , lub od  $\omega$  dla ustalonej wartości  $x$  można wyznaczyć dyfuzyjność cieplną płyty. W praktyce mierzy się zazwyczaj zależności logarytmu naturalnego amplitudy i fazy zaburzenia od  $x$  i do tych zależności dopasowuje prostą. Zmiany temperatury próbki mierzy się za pomocą termopary. Analizę wpływu różnych czynników na wyniki pomiaru można znaleźć w cyklu prac Hatty i współpracowników [233, 234, 235, 236, 237, 238, 239]. Metoda, bardzo prosta w swoich założeniach, była stosowana do pomiaru dyfuzyjności cieplnej cienkich folii metalowych [240], włókien [241] i syntetycznego diamentu [242]. Jest również wykorzystywana w dostępnym komercyjnie urządzeniu do badania własności cieplnych PIT-1 firmy Sinku-Riko, Inc [243].

Podstawową zaletą metod opartych na propagacji płaskich fal termicznych jest prostota modelu teoretycznego. We wszystkich analizowanych powyżej przypadkach sygnał mierzony był opisany stosunkowo nieskomplikowanym wzorem analitycznym, co ułatwia analizę wyników pomiaru. Przejście do modelu trójwymiarowego powoduje znaczne skomplikowanie opisu teoretycznego. Konsekwencją jest brak prostej zależności między wyznaczaną wielkością i danymi doświadczalnymi. Dyfuzyjność cieplną próbki wyznacza się najczęściej na podstawie dosyć złożonego i obciążonego stosunkowo dużą niepewnością dopasowania zależności teoretycznych do zmierzonych. Wyjątek stanowi tutaj grupa metod opartych na analizie rozchodzenia się fali termicznej od punkтового (lub dokładniej, silnie zlokalizowanego) źródła. W tym przypadku podstawą pomiaru jest analiza wpływu zmian odległości od źródła na amplitudę i fazę fali. Tak więc idea pomiaru jest podobna jak w klasycznej metodzie



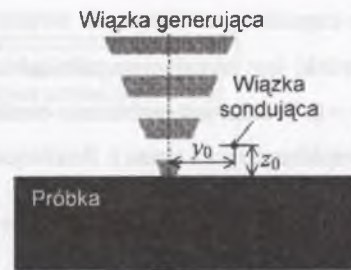
Ångströma, tyle tylko, że analiza jest prowadzona w trzech wymiarach. Pierwsza technika pomiaru dyfuzyjności cieplnej wykorzystująca zależność fazy sygnału od odległości od punktowego źródła fali termicznej została opisana w 1986 roku przez Kuo i współpracowników [244, 245]. Fala termiczna była generowana przez silnie skupioną wiązkę światła w próbce nieprzezroczystej i grubej cieplnie. Informację o zaburzeniu pola temperatury uzyskiwano na podstawie pomiaru odchylenia sondującej wiązki światła, przechodzącej przez soczewkę cieplną, która tworzy się w gazie nad próbką. Schematycznie geometrię pomiaru pokazano na rys. 5.3.19. Do wyznaczania dyfuzyjności cieplnej próbki wykorzystywano zależność odchylenia stycznego od odległości pomiędzy osiami wiązki generującej i sondującej  $\psi_s(y_0)$ . Wyznaczano odległość między punktami, w których fazy sygnału różnią się od fazy w punkcie  $y_0 = 0$  o  $\pi/2$ . Odpowiada to punktom, w których składowa sygnału będąca w fazie z zaburzeniem jest równa 0 (rys. 5.3.20). Przyjęto, że odległość ta jest opisana prostym wzorem

$$\Delta y_0 = \frac{\lambda_{th}}{2} + d, \quad (5.4.32)$$

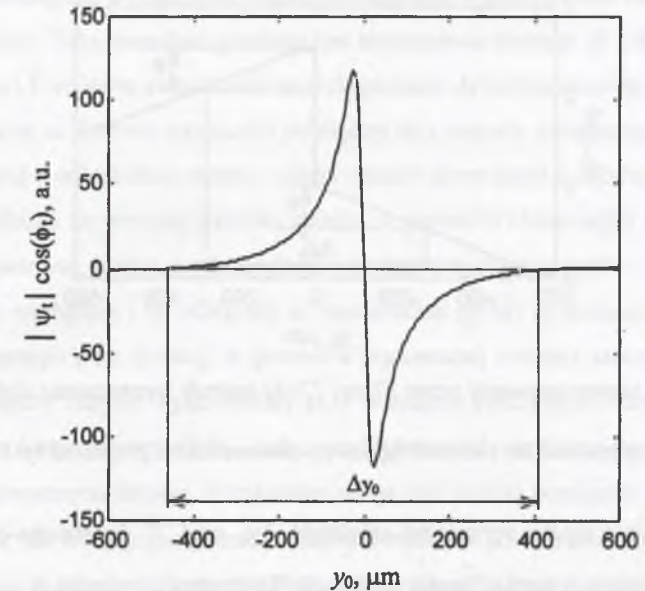
gdzie  $d$  – stała, związana ze średnicą wiązki generującej. Uwzględniając zależność długości fali termicznej od częstotliwości powyższe równanie można zapisać w postaci

$$\Delta y_0 = \sqrt{\frac{\pi\beta}{f}} + d. \quad (5.4.33)$$

Tak więc wyznaczając doświadczalnie  $\Delta y_0$  można wyliczyć dyfuzyjność cieplną próbki. Sytuację komplikuje nieco występująca we wzorze stała  $d$ . Aby uniknąć konieczności jej określania wyznacza się  $\Delta y_0$  dla kilku częstotliwości modulacji, a następnie dopasowuje prostą do zależności  $\Delta y_0$  od  $f^{-1/2}$  i wylicza  $\beta$ . Wyniki uzyskane opisaną metodą pozostają w dobrej zgodności z wartościami tablicowymi, w szerokim zakresie wartości [244]. Przedstawiony w pracy [245] opis teoretyczny metody dotyczył próbek nieprzezroczystych i grubych cieplnie. Ogólną teorię metody zaproponował Salazar ze współpracownikami [48]. Podstawowe zalety metody to bezkontaktowość oraz jej nieniszczący charakter. Natomiast pewną jej wadą jest konieczność wykonania pomiarów w stosunkowo szerokim zakresie  $y_0$ , co powoduje, że amplituda mierzonego sygnału jest mała i trudno dokładnie wyznaczyć miejsce przecięcia się wykresu  $|\psi_s| \cos(\phi_s) = f(y_0)$  z osią odciętych.



Rys. 5.3.19. Geometria pomiarów związanych z wyznaczaniem dyfuzyjności cieplnej  
Fig. 5.3.19. Geometry of measurements connected with determination of thermal diffusivity



Rys. 5.3.20. Wyznaczanie dyfuzyjności cieplnej na podstawie przecięcia się wykresu składowej sygnału zgodnej w fazie z zaburzeniem z osią odciętych  
Fig. 5.3.20. Determination of thermal diffusivity basing on crossing of in-phase signal component with abscissa axis

Modyfikację metody, pozwalającą zawęzić zakres zmian  $y_0$  zaproponowała Figari [246, 247]. Opierając się na analizie teoretycznej stwierdziła, że dyfuzyjność cieplną próbki można wyznaczyć na podstawie pomiaru odległości pomiędzy punktami, w których faza sygnału związanego z odchyleniem stycznym jest przesunięta względem fazy w punkcie  $y_0 = 0$  odpowiednio o  $\phi$ , przy czym  $\phi$  może być dowolne (rys. 5.3.21). Zmodyfikowany wzór 5.3.33 należy wówczas zapisać następująco

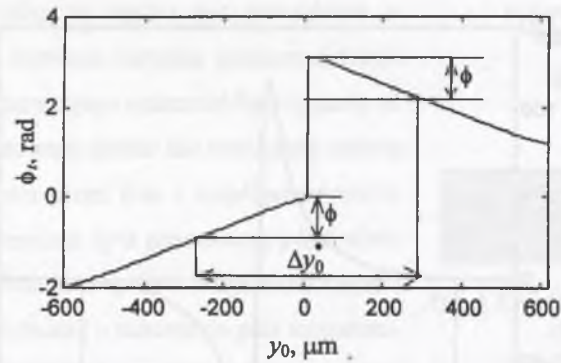
$$\Delta y_0^*(\phi) = \Gamma^*(\phi) \sqrt{\pi\beta} f^{-1/2} + d, \quad (5.4.34)$$

gdzie  $\Gamma^*$  – stała, zależna od przyjętej w pomiarze wartości  $\phi$ . W pracy [246] podano wyznaczone numerycznie wartości tej stałej dla kilku wybranych wartości  $\phi$ . Analiza przeprowadzona przez autora monografii [126, 248] pozwoliła stwierdzić, że dla  $\phi > 0.35$  rad

$$\Gamma^* = A^* \phi + B^*, \quad (5.4.35)$$

gdzie  $A^* = 0.665 \text{ rad}^{-1}$ ,  $B^* = 0.155$ . Podstawiając zależność 5.4.35 do wzoru 5.4.34 otrzymujemy

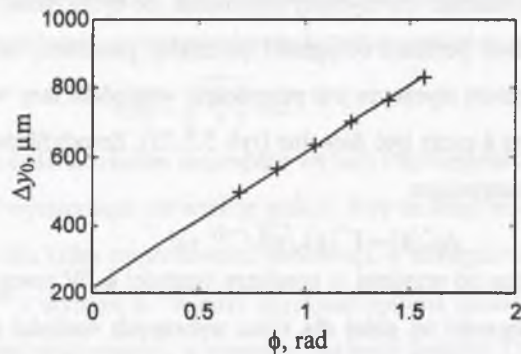
$$\Delta y_0^* = A^* \sqrt{\frac{\pi\beta}{f}} \phi + \left( B^* \sqrt{\frac{\pi\beta}{f}} + d \right). \quad (5.4.36)$$



Rys. 5.3.21. Idea zaproponowanej przez Figari [246] metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej

Fig. 5.3.21. Idea of method for thermal diffusivity determination proposed by Figari [246]

Doświadczalnie można wyznaczyć zależność  $\Delta y_0^*$  od  $f^{-1/2}$  dla stałego  $\phi$  lub zależność  $\Delta y_0^*$  od  $\phi$  dla określonej częstotliwości modulacji. W obydwu przypadkach zależności można aproksymować prostą, której współczynnik kierunkowy jest określony przez dyfuzyjność cieplną próbki. Przykładowe wyniki pomiarów wykonanych przez autora dla GaAs pokazano na rys. 5.3.22. Wyznaczona na podstawie dopasowania prostej do punktów pomiarowych dyfuzyjność cieplna badanej próbki  $\beta = (0.29 \pm 0.03) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



Rys. 5.3.22. Wyznaczona eksperymentalnie dla GaAs zależność  $\Delta y_0$  od  $\phi$  wraz z dopasowaną prostą (według [126])

Fig. 5.3.22. Experimentally determined for GaAs dependence of  $\Delta y_0$  on  $\phi$  with fitted straight line (by [126])

Opisana technika pomiaru dyfuzyjności cieplnej jest nieefektywna. Wymaga pomiaru zależności odchylenia stycznego wiązki sondującej od odległości pomiędzy wiązką sondującą

i generującą, a następnie wyznaczenia położenia punktów, w których faza sygnału przyjmuje określone wartości. Taka metodyka pomiaru jest stosunkowo złożona. W 1993 roku Salazar, Sánchez-Lavega i Fernández przedstawili metodę pomiaru dyfuzyjności cieplnej próbek przezroczystych opartą na liniowej zależności pomiędzy fazą sygnału związanego z odchyleniem wiązki sondującej i odległością między osiami wiązki generującej i sondującej, przy czym detekcję prowadzono za pomocą zjawiska mirażu w geometrii równoległej [136]. Jeżeli pominąć wpływ gazu nad próbką na rozchodzenie się fali termicznej w próbce, oraz założyć, że promień wiązki sondującej i jej odległość od powierzchni próbki są pomijalnie małe, to faza odchylenia stycznego przy detekcji w geometrii poprzecznej również zależy liniowo od  $y_0$ . Fakt ten był między innymi wykorzystany przy pomiarze dyfuzyjności cieplnej polikrystalicznych warstw diamentowych [249]. Jednak posługiwanie się modelem przybliżonym może prowadzić do poważnych błędów. Przykładem mogą być wyniki pomiarów małych dyfuzyjności [250], których wiarygodność została zakwestionowana [251]. Analizę możliwości i zakresu zależności liniowych w eksperymentach fototermicznych można znaleźć w pracy Salazara i Sáncheza-Lavegi [252]. Rozwiązując numerycznie równanie Fouriera-Kirchhoffa dla płyty otoczonej gazem autorzy ci przeanalizowali zależności:

- zaburzenia temperatury powierzchni próbki  $\Theta(0)$  od odległości od osi wiązki generującej  $r$ ,
- odchylenia wiązki sondującej w geometrii równoległej  $\psi$  od odległości między osiami wiązki generującej i sondującej  $r_0$ ,
- odchylenia normalnego  $\psi_n$  w geometrii poprzecznej od odległości wiązki sondującej od powierzchni próbki  $z_0$ ,
- odchylenia stycznego w geometrii poprzecznej  $\psi_t$  od odległości między osiami wiązki generującej i sondującej  $y_0$ ,
- współrzędnych pierwszego niecentralnego przejścia przez 0 składowych wymienionych wielkości zgodnych w fazie z zaburzeniem (ich części rzeczywistych)  $r|_{\text{Re}(\Theta)=0}$ ,  $r_0|_{\text{Re}(\psi)=0}$ ,  $z_0|_{\text{Re}(\psi_n)=0}$ ,  $y_0|_{\text{Re}(\psi_t)=0}$  od częstotliwości modulacji.

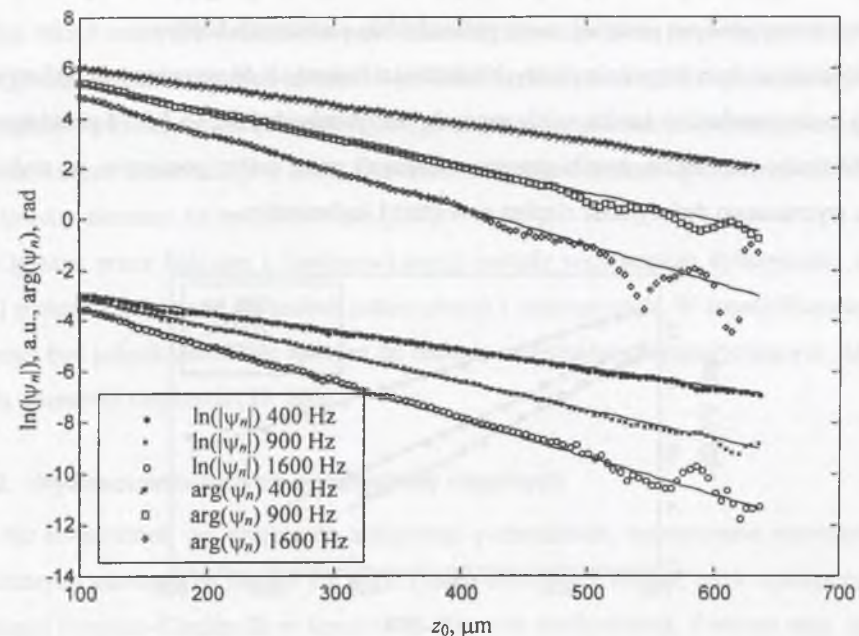
W modelu Salazar i Sáncheza-Lavega założyli, że wiązka generująca i sondująca są wiązkami gaussowskimi o promieniach odpowiednio  $a$  i  $a_s$ . Wyniki analizy zostały zebrane w tabeli 5.3.1. Pod powierzchnią przednią rozumiana jest powierzchnia, na którą pada wiązka generująca falę termiczną. Wraz z zależnościami liniowymi zostały podane warunki, dla których ich istnienie zostało sprawdzone. Jeżeli zależności te pozostają słuszne w szerszym za-

kresie parametrów lub są słuszne tylko w ich ograniczonym zakresie, to odpowiednie adnotacje umieszczono w uwagach.

Tabela 5.3.1

Zależności liniowe występujące w pomiarach fototermicznych (według [252]). Wprowadzono oznaczenia: NGC – próbka nieprzezroczysta, gruba cieplnie, NCC – próbka nieprzezroczysta, cienka cieplnie, P – próbka przezroczysta, a indeksy  $s$  i  $g$  odnoszą się odpowiednio do próbki i gazu

Zależność liniowa	Miejsce pomiaru	Współczynnik kierunkowy prostej	Uwagi
$\arg(\Theta) = F(r)$ dla $a = a_s = 0$	na powierzchni przedniej na powierzchni tylnej	$-\sqrt{\pi f / \beta_s}$ $-\sqrt{\pi f / \beta_s}$	pozostaje słuszne dla $a, a_s \neq 0$
$\arg(\psi) = F(r_0)$ dla $a = 0$	przejście wiązki sondującej przez próbkę	$-\sqrt{\pi f / \beta_s}$	
$\arg(\psi_n) = F(z_0)$ dla $a = a_s = y_0 = 0$	nad powierzchnią przednią pod powierzchnią tylną przejście przez próbkę	$-\sqrt{\pi f / \beta_g}$ $-\sqrt{\pi f / \beta_g}$ $-\sqrt{\pi f / \beta_s}$	pozostaje słuszne dla $a \gg \mu_{th,s}$ , możliwe przejście do modelu jednowymiarowego
$\arg(\psi_s) = F(y_0)$ dla $a = a_s = z_0 = 0$	nad powierzchnią przednią pod powierzchnią tylną przejście przez próbkę	$-\sqrt{\pi f / \beta_s}$ $-\sqrt{\pi f / \beta_s}$ $-\sqrt{\pi f / \beta_s}$	przy zwiększaniu $a, a_s, z_0$ i zmniejszaniu się $\mu_{th,s}$ zmienia się nachylenie prostej, a dla dużych $a, a_s$ i $z_0$ zależność przestaje być liniowa
$r _{\text{Re}(\Theta)=0} = F(f^{-1/2})$ dla $a = a_s = 0$	na powierzchni przedniej na powierzchni tylnej	$\sqrt{m\pi\beta_s}$ $\sqrt{m\pi\beta_s}$	$m = 1.00$ dla NGC, $m = 0.562$ dla NCC i P dla $a, a_s, z_0 \neq 0$ zależność przestaje być liniowa, jednak dla niskich częstotliwości ( $f < 200$ Hz) odchylenia od liniowości są niewielkie, jeżeli $\beta_s > 0.02 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
$r_0 _{\text{Re}(\psi)=0} = F(f^{-1/2})$ dla $a = a_s = 0$	przejście przez próbkę	$\sqrt{1.38\pi\beta_s}$	
$y_0 _{\text{Re}(\psi_s)=0} = F(f^{-1/2})$ dla $a = a_s = z_0 = 0$	nad powierzchnią przednią pod powierzchnią tylną przejście przez próbkę	$\sqrt{m\pi\beta_s}$ $\sqrt{m\pi\beta_s}$ $\sqrt{m\pi\beta_s}$	$m = 1.44$ dla NGC, $m = 1.00$ dla NCC i P



Rys. 5.3.23. Zależność amplitudy i fazy odchylenia normalnego wiązki sondującej od wysokości wiązki od powierzchni próbki dla trzech częstotliwości modulacji. Pomiar przeprowadzono przy równomiernym oświetleniu powierzchni. Na podstawie dopasowania prostych wyznaczono dyfuzyjność cieplną powietrza  $\beta_g = (0.23 \pm 0.02) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

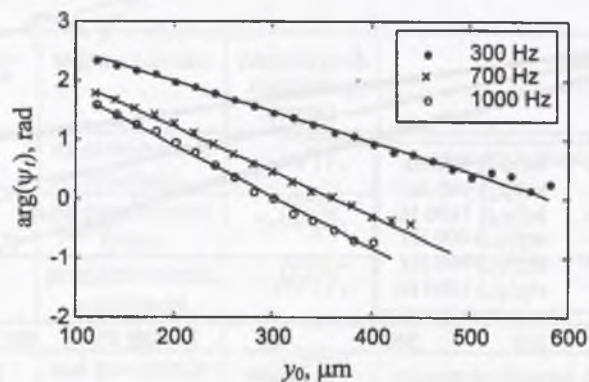
Fig. 5.3.23. Dependence of amplitude and phase of normal deflection of probe beam on height of the probe beam above sample surface for three modulation frequencies. Measurements were carried out for homogeneous illumination of the surface. Basing on fitting of straight lines the thermal diffusivity of air  $\beta_g = (0.23 \pm 0.02) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  was determined

Na podstawie przeprowadzonej analizy numerycznej oraz wyników pomiarów, które były prowadzone dla różnych materiałów w kilku laboratoriach, stwierdzono, że najbardziej wiarygodne wyniki otrzymuje się przy wyznaczaniu dyfuzyjności cieplnej:

- próbki z zależności temperatury powierzchni oświetlanej od  $r$ ,
- próbki z zależności odchylenia wiązki sondującej w geometrii równoległej od  $r_0$ ,
- próbki z zależności fazy odchylenia stycznego wiązki sondującej w geometrii poprzecznej od  $y_0$ , jeżeli  $\beta_s > 0.02 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,
- gazu nad próbką z zależności logarytmu naturalnego amplitudy i fazy odchylenia normalnego wiązki sondującej od  $z_0$ , przy równomiernym oświetleniu powierzchni próbki.

W pozostałych przypadkach korzystanie z zależności liniowych przy interpretacji pomiarów, jak już wspomniano powyżej, może prowadzić do poważnych błędów.

Przykłady wykorzystywania prostych zależności liniowych do wyznaczania dyfuzyjności cieplnej można znaleźć w bardzo wielu pracach. Na rysunkach 5.3.23 i 5.3.24 przedstawiono niepublikowane dotychczas wyniki przeprowadzonych przez autora pomiarów, na podstawie których wyznaczono dyfuzyjność cieplną powietrza i leukosafiru.



Rys. 5.3.24. Zależność fazy odchylenia stycznego wiązki sondującej od odległości pomiędzy osią wiązki generującej i sondującej zmierzona dla trzech częstotliwości. Na podstawie dopasowania prostych wyznaczono dyfuzyjność cieplną leukosafiru  $\beta_s = (0.66 \pm 0.05) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Fig. 5.3.24. Dependence of phase of tangential deflection of probe beam on distance between power and probe beams axes for three frequencies. Basing on fitting of straight lines the thermal diffusivity of leukosapphire  $\beta_s = (0.66 \pm 0.05)$  was determined

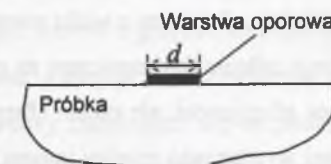
Alternatywą dla stosowania prostych, opartych na założeniu o prostoliniowych zależnościach pomiędzy wielkościami, metod analizy danych doświadczalnych jest korzystanie z bardziej ogólnych modeli opisujących pomiary. Jednak w przypadku, gdy konieczne jest opisanie rozchodzenia się fali termicznej w trzech wymiarach, a próbka jest niejednorodna, zależności opisujące sygnał są złożone. Podobnie jak w opisanych wcześniej metodach opartych na modelach jednowymiarowych, parametry modelu wyznacza się na podstawie dopasowania wieloparametrowego. Taki sposób analizy był wykorzystywany między innymi w pracach [253, 254, 255]. Jednak ilość parametrów w modelach trójwymiarowych jest zazwyczaj stosunkowo duża, a ich wpływ na analizowane zależności bardzo podobny [256, 257]. W rezultacie jednoznaczne wyznaczenie parametrów modelu i co za tym idzie, dyfuzyjności cieplnej próbki może stanowić poważny problem. Pomimo tych trudności fototermiczne metody pomiarowe ze zlokalizowaną generacją zaburzenia (fali termicznej) są obecnie powszechnie sto-

sowane wszędzie tam, gdzie klasyczne metody pomiaru parametrów cieplnych zawodzą. Oprócz takich zalet, jak bezkontaktowość i nieniszczący charakter pozwalają one na pomiar dyfuzyjności w bardzo małych obszarach próbki. Przykładem mogą być pomiary dyfuzyjności cieplnej wykonane w obrębie pojedynczego ziarna o wymiarach kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  w polikrystalicznym diamencie [94, 258]. Prowadzono również analizę wpływu pojedynczej granicy między ziarnami na transport ciepła [259].

Opisane przez Salazara i Sáncheza-Lavegę metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej [252] zostały opracowane dla próbek jednorodnych i izotropowych. W zmodyfikowanej wersji mogą być jednak stosowane również do badania materiałów charakteryzujących się anizotropią własności cieplnych [53, 260].

#### 5.4.2. Wyznaczanie innych parametrów cieplnych

Jak stwierdzono we wstępie do niniejszego podrozdziału, wyznaczanie metodami fototermicznymi parametrów innych niż dyfuzyjność cieplna jest trudne, gdyż występują one w równaniu Fouriera-Kirchhoffa w kombinacji z innymi wielkościami. Pomimo tego, że w tytule wielu artykułów opisujących wyniki pomiarów parametrów cieplnych metodami fototermicznymi pojawia się stwierdzenie o pomiarze współczynnika przewodnictwa cieplnego, to w rzeczywistości doświadczalnie wyznaczana jest dyfuzyjność cieplna, z której na podstawie tablicowych wartości gęstości i ciepła właściwego wylicza się współczynnik przewodnictwa cieplnego. Przykładem mogą być prace [80, 261]. Jedyną chyba metodą, w której wyznacza się bezpośrednio współczynnik przewodnictwa cieplnego, jest opracowana przez Cahilla metoda  $3\omega$  [262]. Co prawda, podstawą metody nie jest analiza propagacji w próbce fal termicznych, ale jej opis teoretyczny bazuje na rozwiązaniu równania Fouriera-Kirchhoffa przy założeniu istnienia okresowych źródeł ciepła, a więc jest analogiczny do stosowanego przy analizie innych eksperymentów fototermicznych. Natomiast prostota metody czyni ją przydatną w rozwiązywaniu wielu problemów związanych z pomiarem własności cieplnych. Metoda bazuje na radialnym rozplywie ciepła od źródła w postaci wąskiego paska, znajdującego się na powierzchni próbki półnieskończonej (rys. 5.3.25). Jako źródło ciepła jest wykorzystywany cienki pasek oporowy naniesiony na powierzchnię badanej próbki, przez który



Rys. 5.3.25. Geometria pomiaru w metodzie  $3\omega$   
Fig. 5.3.25. Geometry of measurement in  $3\omega$  method

przepuszczany jest prąd przemienny o częstotliwości  $\omega$ . Można przyjąć, że źródła ciepła są źródłami powierzchniowymi, a ich gęstość zmienia się z częstotliwością  $2\omega$ . Zaburzenie pola temperatury w próbce i warstwie oporowej ma składową o częstotliwości zmian również równej  $2\omega$ . Zmiany temperatury warstwy powodują zmiany jej oporu, które mogą być rejestrowane poprzez pomiar spadku potencjału (napięcia) na całej długości paska oporowego lub jego części. Prąd płynący przez warstwę zmienia się z częstotliwością  $\omega$ , a opór warstwy z częstotliwością  $2\omega$ , tak więc rejestrowane napięcie ma składową o częstotliwości  $3\omega$ . Tak więc warstwa oporowa pełni jednocześnie rolę grzejnika i detektora zmian temperatury. Składową napięcia o częstotliwości  $3\omega$  mierzy się za pomocą woltomierza homodynamicznego. Jeżeli przyjąć, że amplituda prądu płynącego przez warstwę oporową jest stała, to amplituda i faza składowej o częstotliwości  $3\omega$  jest określona przez zmiany temperatury warstwy. W przypadku gdy warstwa jest cienka, to jej temperatura jest praktycznie równa temperaturze próbki. Na podstawie przeprowadzonej analizy teoretycznej Cahill wykazał, że mierząc amplitudy składowej sygnału o częstotliwości  $3\omega$  dla dwóch częstotliwości modulacji oraz amplitudę składowej o częstotliwości  $\omega$ , a także znając średni opór warstwy, długość paska oporowego  $b$  i temperaturowy współczynnik oporu materiału warstwy można wyliczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego podłoża.

$$\kappa = \frac{U_e^3(\omega) \ln\left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)}{4\pi b R_e^2 [U_e(3\omega_1) - U_e(3\omega_2)]} \frac{dR_e}{dT} \quad (5.4.37)$$

Metoda  $3\omega$  była stosowana na przykład do pomiaru współczynnika przewodnictwa cieplnego polikrystalicznych warstw diamentowych [263].

Innymi wielkościami, które mogą być wyznaczane z pomiarów fototermicznych, są efuzyjność cieplna i opór cieplny. Rozważania teoretyczne wraz z analizą numeryczną możliwości pomiaru tych parametrów zostały przeprowadzone przez Reichlinga i Grönbecka [50]. Jak już wspomniano we wstępie do tego rozdziału, w przypadku rozchodzenia się fali termicznej w układzie złożonym z wielu warstw stosunek efuzyjności cieplnych graniczących ośrodków opisuje odbicie fali termicznej na granicy. Co prawda, w rozwiązaniu pojawia się zawsze stosunek efuzyjności, ale często efuzyjność jednego z ośrodków jest znana. Metodę pomiaru, w której wyznaczano między innymi efuzyjność cieplną próbki, opisano w [264]. Badano próbki w kształcie płyt o znanej grubości. Pomiaru wykonywano w komorze fotoakustycznej, przy czym istniała możliwość wyboru gazu lub cieczy, z którą stykała się tylna (nie oświetlana) powierzchnia próbki. Mierzono dwukrotnie zależność sygnału fotoakustycznego od częstotliwości – raz dla próbki „spoczywającej” na powietrzu, drugi raz dla próbki na wodzie. Na tej

podstawie wyznaczano dyfuzyjność i efuzyjność cieplną próbki. Znając te dwa parametry można obliczyć współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\kappa = \epsilon_{th} \sqrt{\beta}$  oraz iloczyn  $\rho c = \epsilon_{th} / \sqrt{\beta}$ .

Ostatnią wielkością związaną z opisem przepływu ciepła, którą wyznacza się metodami fototermicznymi, jest opór cieplny. Parametr ten pojawia się w warunku brzegowym III rodzaju (równanie 2.3.3) i charakteryzuje wpływ cienkiej warstwy rozdzielającej dwa ośrodki na przepływ ciepła. Opór cieplny może być traktowany jako stosunek grubości warstwy do jej efektywnego współczynnika przewodnictwa cieplnego

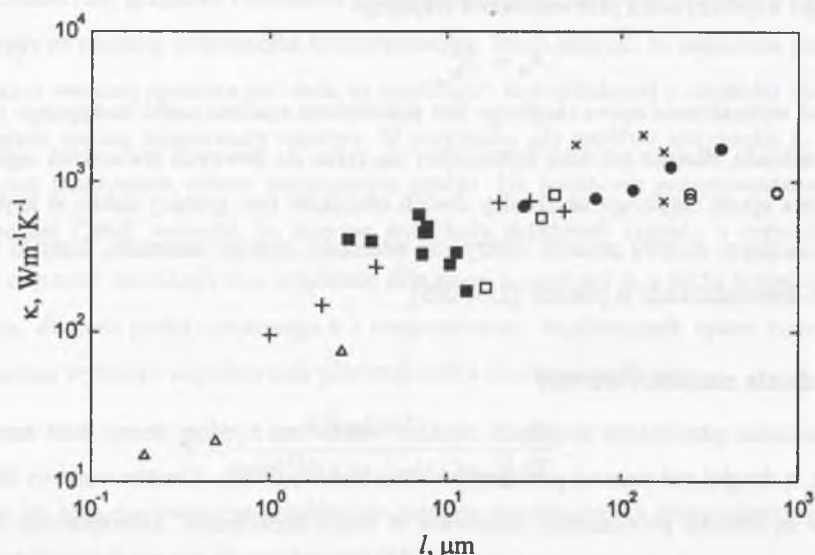
$$R_{th} = \frac{l}{\kappa_d} \quad (5.4.38)$$

Problemowi wyznaczania oporu cieplnego jest poświęcona znaczna część następnego punktu tego podrozdziału, dlatego też tutaj ograniczymy się tylko do pewnych stwierdzeń ogólnych. Fakt istnienia oporu cieplnego na granicy dwóch ośrodków (np. granicy ziaren w kryształach) może w znacznym stopniu zmienić efektywne własności cieplne materiału. Zostało to potwierdzone doświadczalnie w pracach [259, 265].

### 5.4.3. Badanie cienkich warstw

Wyznaczanie parametrów cieplnych cienkich warstw ma z jednej strony duże znaczenie praktyczne, z drugiej zaś stanowi poważny problem metrologiczny. Cienkie warstwy różnych materiałów są obecnie powszechnie stosowane w wielu dziedzinach. Zabezpieczają układy scalone, stanowią pokrycia zabezpieczające elementów optycznych, są nanoszone na różnego rodzaju narzędzia, pełnią rolę bariery dyfuzyjnej nanoszonej na wszczepy medyczne. Często ich własności cieplne są krytyczne dla działania skomplikowanych urządzeń. Należy tutaj nadmienić, że nie stanowi zazwyczaj problemu pomiar parametrów cieplnych warstw swobodnych, „zdzjętych” z podłoża, na które były naniesione. Stosuje się wówczas typowe metody pomiarowe opisane w punkcie 5.4.1. Jednak w przypadku warstw o grubości mniejszej od  $1 \mu\text{m}$  otrzymanie ich w stanie swobodnym nie jest możliwe – ulegają one zniszczeniu pod własnym ciężarem. Konieczny jest pomiar własności warstwy znajdującej się na podłożu. Wiąże się z tym podstawowa trudność. Wpływ cienkiej warstwy na własności cieplne próbki jako całości jest niewielki i konieczne okazuje się stosowanie wyszukanych metod pomiaru i późniejszego opracowania wyników, aby go odnaleźć. Trzeba także pamiętać, że własności cieplne cienkich warstw są zdecydowanie różne od własności dużych próbek. Cienkie warstwy zawierają dużo defektów struktury, co powoduje drastyczne zmniejszenie współczynni-

ka przewodnictwa cieplnego. Dokładną analizę wpływu struktury warstwy na jej własności cieplne zawierają prace autora tej monografii [189, 266]. W tym miejscu warto jedynie zamieścić wykres ilustrujący związek pomiędzy grubością warstwy i jej współczynnikiem przewodnictwa cieplnego (rys 5.3.26). Wykres został opracowany na podstawie danych przedstawionych w różnych artykułach, a dotyczących własności cieplnych warstw syntetycznego diamentu, przy czym na wykresie reprezentowane są jedynie próbki o najwyższych zmierzonych wartościach  $\kappa$ .



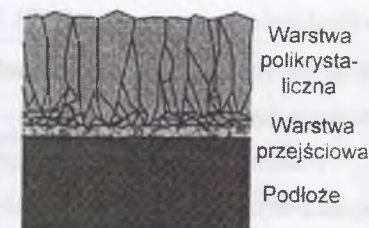
Rys. 5.3.26. Związek pomiędzy współczynnikiem przewodnictwa cieplnego syntetycznego diamentu i grubością warstwy. Źródło danych:  $\circ$  - [267],  $\bullet$  - [207],  $\times$  - [268],  $+$  - [269],  $\square$  - [261],  $\blacksquare$  - [270],  $\triangle$  - [271]

Fig. 5.3.26. Correlation between thermal conductivity of synthetic diamond and thickness of its layer. Data sources:  $\circ$  - [272],  $\bullet$  - [207],  $\times$  - [273],  $+$  - [274],  $\square$  - [261],  $\blacksquare$  - [275],  $\triangle$  - [276]

Jak widać, wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy następuje znaczące zmniejszenie wartości współczynnika przewodnictwa cieplnego, sięgające nawet dwóch rzędów wielkości. Jeżeli wziąć pod uwagę, że przedstawione wyniki odpowiadają próbkom o najlepszej strukturze, to w wielu przypadkach różnica pomiędzy wartością współczynnika przewodnictwa cieplnego w monokryształe (próbce o dużej objętości) i cienkiej warstwie może być jeszcze większa.

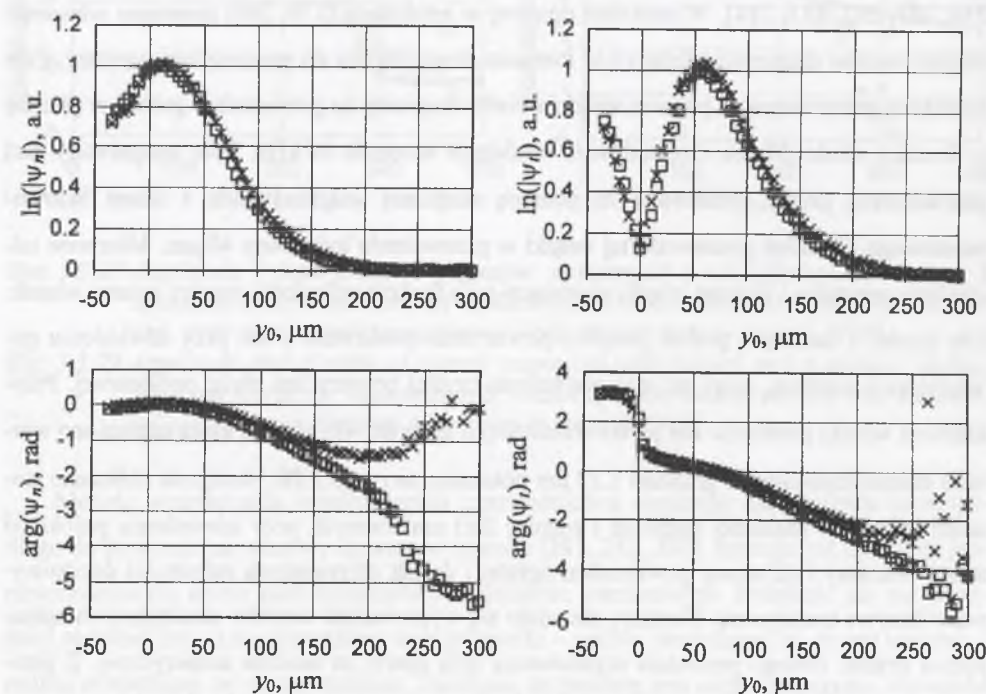
Dodatkowym problemem związanym z wyznaczaniem własności cieplnych cienkich warstw jest fakt występującej w wielu przypadkach silnej anizotropii własności cieplnych.

Sytuacja taka występuje na przykład dla warstw syntetycznego diamentu. Jej przyczynę można wyjaśnić na podstawie budowy wewnętrznej warstwy, której szkic pokazano na rys. 5.3.27. Warstwa jest zbudowana z krystalitów. W miarę oddalania się od podłoża ich rozmiary rosną, jednak zachowana pozostaje struktura kolumnowa w warstwie. Powoduje to, że współczynnik przewodnictwa cieplnego dla kierunku prostopadłego do powierzchni warstwy (kierunku wzdłuż ziaren) jest większy niż dla kierunku równoległego do powierzchni warstwy. Dodatkowo pomiędzy warstwą diamentową i podłożem znajduje się zawierająca dużo defektów struktury, praktycznie amorficzna warstwa przejściowa o grubości



Rys. 5.3.27. Struktura warstwy polikrystalicznego diamentu

Fig. 5.3.27. Structure of polycrystalline diamond layer

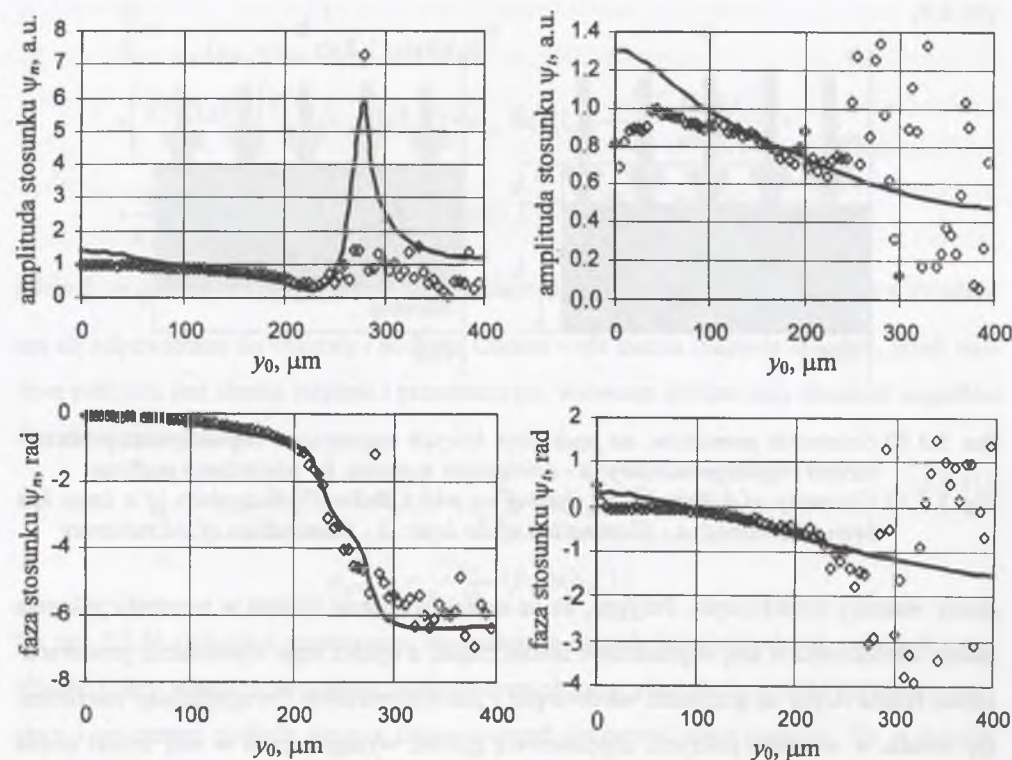


Rys. 5.3.28. Amplituda i faza odchylenia normalnego i stycznego wiązki sondującej zmierzona przy oświetleniu powierzchni z naniesioną warstwą ( $\square$ ) i nie pokrytej powierzchni próbki ( $\times$ ) [279]

Fig. 5.3.28. Amplitude and phase of normal and transverse deflection of probe beam measured for illumination of surface with deposited layer ( $\square$ ) and non-coated surface of the sample ( $\times$ ) [279]

kilkudziesięciu nanometrów [277]. Warstwa ta bardzo źle przewodzi ciepło. Dla warstw cienkich, których grubość nie przekracza  $1 \mu\text{m}$ , wpływ warstwy przejściowej na własności cieplne staje się znaczący.

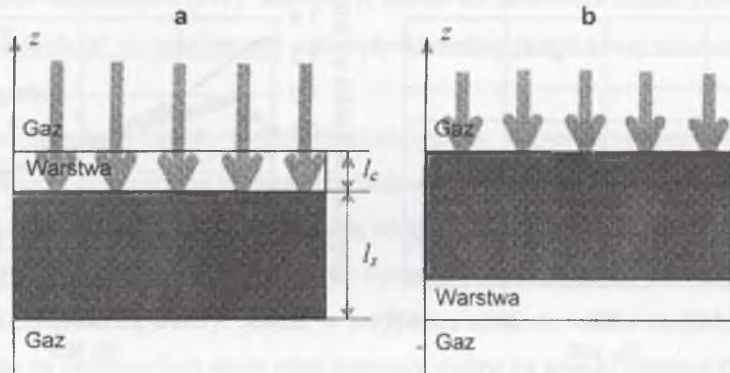
Pomimo tego, że własności cieplne cienkich warstw, w tym szczególnie warstw węglowych o strukturze diamentu, są intensywnie badane, rzadkością są pomiary wykonywane dla warstw znajdujących się na podłożu. Badania takie nie były wykonywane metodami fototermicznymi. Pomiary opisane w pracy [278] wymagały naniesienia na powierzchnię próbki grzejnika i czujnika temperatury. Jednak w przypadku cienkich warstw naniesienie dodatkowych struktur na powierzchnię może mieć znaczący wpływ na wyniki pomiaru [95]. Również usunięcie podłoża wraz z warstwą przejściową powoduje zmianę efektywnych własności cieplnych warstwy. Autor tej monografii wraz ze współpracownikami zaproponował kilka metod wyznaczania własności cieplnych cienkich warstw metodami fototermicznymi [279, 280, 281, 282, 283, 284]. W metodzie opisanej w artykułach [279, 280] mierzono własności cieplne warstw diamentopodobnych w kierunku równoległym do powierzchni warstwy. Fale termiczną generowano za pomocą wiązki światła skupionej na powierzchni próbki w plamkę o średnicy około  $20 \mu\text{m}$ . Częstotliwość modulacji wynosiła  $10 \text{ kHz}$ . Pole temperatury nad powierzchnią próbki sondowano za pomocą skupionej wiązki światła z lasera helowo-neonowego. Promień gaussowski tej wiązki w przewężeniu był równy  $40 \mu\text{m}$ . Mierzono odchylenie normalne i styczne wiązki sondującej jako funkcję odległości między osiami wiązek. Dla każdej z badanych próbek pomiary powtarzano dwukrotnie – raz przy oświetleniu powierzchni z warstwą, drugi raz przy oświetleniu czystej powierzchni płytki podłożowej. Przykładowe wyniki pomiarów dla płytki krzemowej o grubości  $480 \mu\text{m}$ , na którą naniesiono warstwę diamentopodobną o grubości  $1.32 \mu\text{m}$  pokazano na rys. 5.3.28. Następnie obliczano stosunki sygnałów (stosunki amplitud i różnicę faz) zmierzonych przy oświetleniu próbki od strony warstwy i od strony powierzchni czystej i do tak otrzymanych zależności dopasowywano krzywe teoretyczne. Niestety, nie udało się wyprowadzić wzorów analitycznych opisujących sygnał, dlatego procedura dopasowania była oparta na analizie numerycznej. Z przeprowadzonej analizy numerycznej wynika, że dopasowanie to jest czułe głównie na zmiany współczynnika przewodnictwa cieplnego warstwy i słabo zależy od jej dyfuzyjności cieplnej. Przykładowe wyniki dopasowania pokazano na rys. 5.3.29. Oszacowana wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego dla badanych warstw była rzędu  $1 \pm 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Należy pamiętać, że wyznaczony w omówionej metodzie współczynnik przewodnictwa cieplnego opisuje transport ciepła wzdłuż warstwy.



Rys. 5.3.29. Amplituda i faza stosunku sygnałów związanych z odchyleniem normalnym i stycznym, zmierzonych przy oświetleniu powierzchni z warstwą i powierzchni czystej, wraz z krzywymi teoretycznymi (dokładniejszy opis w tekście) [279]

Fig. 5.3.29. Amplitude and of ratio of signals connected with normal and transverse deflections, measured for illumination of coated and non-coated surface with theoretical curves (more detailed description in the text) [279]

Metodę wyznaczania współczynnika przewodnictwa cieplnego dla kierunku prostopadłego do powierzchni warstwy opisano w pracach [281, 282, 283]. Metoda jest oparta na jednowymiarowym opisie pola temperatury w układzie warstwowym. Podobnie jak we wcześniej opisanej metodzie, rozważono dwa przypadki – próbki oświetlonej od strony warstwy i próbki oświetlonej od strony podłoża. Założono, że podłoże jest nieprzezroczyste, natomiast warstwa pokrycia jest częściowo przezroczysta. Geometrię układu pokazano na rys. 5.3.30. Do detekcji sygnału wykorzystano ugięcie sondującej wiązki światła na soczewce cieplnej, powstającej nad próbką. Podstawowym problemem w analizie pola temperatury w przedstawionym układzie było poprawne opisanie występujących w przypadku oświetlenia próbki od



Rys. 5.3.30. Geometria pomiarów, na podstawie których wyznaczano współczynnik przewodnictwa cieplnego warstwy: a - oświetlenie warstwy, b - oświetlenie podłoża

Fig. 5.3.30. Geometry of measurements, basing on which thermal conductivity of a layer has been determined: a - illumination of the layer, b - illumination of the substrate

strony warstwy źródeł ciepła. Przyjęto, że na skutek pochłaniania światła w warstwie pokrycia należy zdefiniować w niej objętościowe źródła ciepła, a oprócz tego wprowadzić powierzchniowe źródła ciepła na granicach warstwa-gaz i podłoże-warstwa. Uwzględniając interferencję światła w warstwie pokrycia, objętościową gęstość występujących w niej źródeł ciepła można opisać wzorem

$$q = (1 - R)\gamma I_0 \left\{ \Gamma_1 \exp(\gamma z) + \Gamma_2 \exp[-\gamma(2l_c - z)] + \Gamma_3 \cos\left(\frac{2\pi n_c}{\lambda} z - \varphi\right) \right\} \exp(i\omega t), \quad (5.4.39)$$

gdzie  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$  i  $\varphi$  - stałe, określone własnościami optycznymi gazu, warstwy i podłoża. Opis wspomnianych powyżej powierzchniowych źródeł ciepła sprowadza się do określenia ich gęstości  $q_{A1} \exp(i\omega t)$  i  $q_{A2} \exp(i\omega t)$ . Przy oświetleniu próbki od strony podłoża sytuacja jest znacznie prostsza, gdyż pojawia się tylko powierzchniowe źródło ciepła o gęstości  $q_{A3} \exp(i\omega t)$  na granicy podłoże-gaz. Rozwiązując jednowymiarowe równanie Fouriera-Kirchhoffa dla analizowanego przypadku i zakładając ciągłość temperatury i gęstości strumienia ciepła na granicach warstw można otrzymać wyrażenia analityczne opisujące zaburzenie pola temperatury, a następnie wzory na sygnał mierzony w dwóch geometriach pomiaru. Doświadczalnie wyznaczano zależność amplitudy i fazy odchylenia wiązki sondującej od częstotliwości modulacji. Wpływ cienkiej warstwy pokrycia na mierzony sygnał jest niewielki, więc analizę wyników doświadczalnych prowadzono dla stosunku sygnałów zmierzonych przy oświetleniu warstwy i podłoża. Zależność teoretyczna, opisująca ten stosunek, jest następująca

$$\frac{S_c}{S_s} = \frac{1}{q_{A3} [\varepsilon_{ths} + \varepsilon_{thc} \operatorname{th}(\delta_c l_c) \operatorname{th}(\delta_s l_s)]} \times \quad (5.4.40)$$

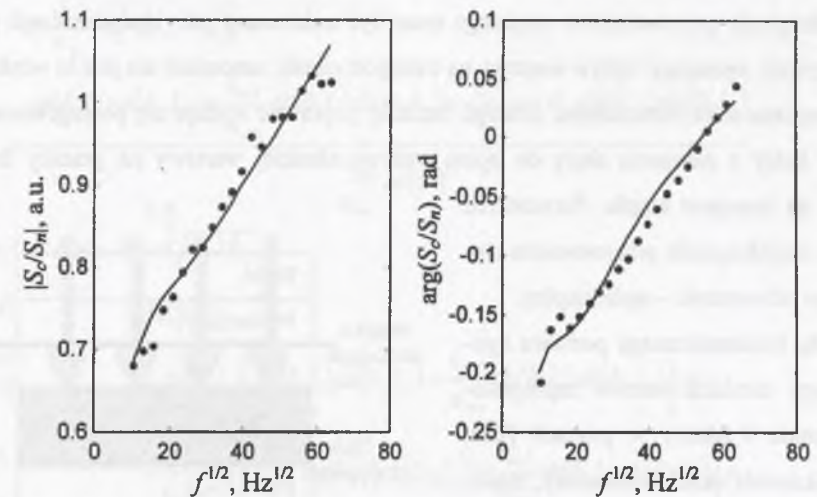
$$\times \left( \frac{2\pi i \gamma q_{A1} \beta_c}{\omega} \left\{ \frac{\Gamma_1^* \delta_s}{\kappa_s} [\varepsilon_{ths} \operatorname{th}(\delta_s l_s) + \varepsilon_{thc} \operatorname{th}(\delta_c l_c)] - \frac{\sqrt{i} \Gamma_2^* \operatorname{th}(\delta_s l_s)}{\beta_s \operatorname{ch}(\delta_c l_c)} \right\} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\kappa_s} \left[ \frac{\Gamma_3^* \gamma q_{A1} \kappa_c}{\varepsilon_{thc}} [\varepsilon_{thc} + \varepsilon_{ths} \operatorname{th}(\delta_c l_c) \operatorname{th}(\delta_s l_s)] + \frac{\Gamma_4^* \gamma q_{A1} \kappa_c + q_{A2} \kappa_s}{\sqrt{\beta_s} \operatorname{ch}(\delta_c l_c)} \right] \right),$$

gdzie  $\delta_j = \sqrt{i\omega / \beta_j}$ ,  $\Gamma_1^*, \Gamma_2^*, \Gamma_3^*, \Gamma_4^*$  - stałe, będące kombinacją  $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ , a indeksy c i s odnoszą się odpowiednio do warstwy i podłoża. Ostatni wzór można znacznie uprościć, jeżeli warstwa pokrycia jest cienka cieplnie i przezroczysta. Wówczas analizowany stosunek sygnałów wyraża się równaniem

$$\frac{S_c}{S_s} = \frac{\gamma q_{A1} \frac{\kappa_c}{\kappa_s} (\Gamma_4^* - 2\pi \Gamma_1^* l_c) + q_{A2} \frac{\kappa_c}{\kappa_s} - \pi \gamma q_{A1} \Gamma_1^* l_c^2 \delta_s \operatorname{th}(\delta_s l_s)}{q_{A3} \left( \kappa_s + \frac{\varepsilon_{thc}}{\beta_s \sqrt{\beta_c}} l_c \delta_s \operatorname{th}(\delta_s l_s) \right)}. \quad (5.4.41)$$

Na rys. 5.3.31 pokazano wyznaczane na podstawie danych doświadczalnych zależności amplitudy i fazy stosunku sygnałów zarejestrowanych przy oświetleniu próbki od strony warstwy i od strony podłoża wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi. Na podstawie



Rys. 5.3.31. Amplituda i faza stosunku sygnałów zmierzonych przy oświetleniu próbki od strony warstwy i od strony podłoża z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi (według [282])

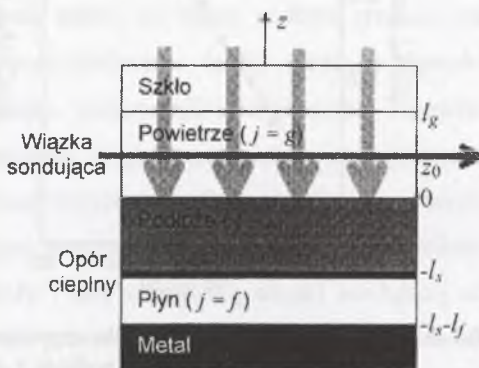
Fig. 5.3.31. Amplitude and phase of ratio of signals measured for illumination of the layer and illumination of the substrate with fitted theoretical curves (from [282])



wyników dopasowania można oszacować współczynnik przewodnictwa cieplnego warstwy w kierunku prostopadłym do jej powierzchni. Dla badanych warstw diamentopodobnych wyniki mieściły się w przedziale  $0.2 \pm 0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Podobnie jak w poprzednio opisanej metodzie procedura dopasowująca była mało czuła na zmiany dyfuzyjności cieplnej warstwy.

Ważnym wnioskiem z obydwu opisanych metod wyznaczania własności cieplnych cienkich warstw naniesionych na cienkie podłoża jest fakt, że podstawowym parametrem cieplnym warstwy, który może być wyznaczony na podstawie pomiarów fototermicznych, jest współczynnik przewodnictwa cieplnego. Analiza numeryczna pokazuje niewielki wpływ dyfuzyjności cieplnej warstwy na kształt dopasowywanych krzywych. Tak więc z punktu widzenia opisywanych pomiarów warstwa jest charakteryzowana dwiema wielkościami – wspomnianym już współczynnikiem przewodnictwa cieplnego i grubością. W pracy [285] autorzy wykazali, że w przypadku opisu układów warstwowych warstwy cienkie cieplnie można charakteryzować jednym parametrem – oporem cieplnym. Pozwala to znacznie uprościć model teoretyczny, na podstawie którego prowadzi się analizę wyników doświadczalnych. Oprócz tego używanie oporu cieplnego do opisu cienkich warstw ma jeszcze jedną zaletę. Jak wynika chociażby z rys. 5.3.27 struktura wewnętrzna cienkich warstw jest skomplikowana, a jej własności zmieniają się wraz z oddalaniem się od jej powierzchni. Dodatkowo występuje warstwa przejściowa o trudnych do określenia parametrach. Wyznaczany w pomiarach współczynnik przewodnictwa cieplnego musi być traktowany jako swego rodzaju parametr efektywny, opisujący wpływ warstwy na transport ciepła, natomiast nie jest to właściwie ściśle rozumiana stała materiałowa. Dlatego bardziej poprawne wydaje się posługiwanie parametrem, który z założenia służy do opisu wpływu cienkiej warstwy na granicy dwóch ośrodków na transport ciepła. Parametrem takim jest współczynnik przejmowania ciepła lub jego odwrotność – opór cieplny.

Metodę fototermicznego pomiaru oporu cieplnego cienkich warstw zaproponowali Bodzenta i Mazur w pracach [266, 284]. Analizowali układ warstwowy, analogiczny do przedstawionego na rys. 5.3.7. Różnice polegały na zastąpieniu warstwy o grubości  $l_1$  oporem cieplnym i rozważeniu możliwości zastąpienia gazu pod próbką



Rys. 5.3.32. Układ warstwowy z oporem cieplnym

Fig. 5.3.32. Layered system with thermal resistance

cieczą. Zdecydowano się również na prowadzenie pomiarów tylko przy oświetleniu próbki od strony podłoża, co znacznie uprościło analizę rozkładu źródeł ciepła w próbce. Zmodyfikowany układ pokazano na rys. 5.3.32. Analiza teoretyczna w rozważanym przypadku jest oparta na równaniu Fouriera-Kirchhoffa zapisanym w postaci 5.4.10. Wprowadzenie oporu cieplnego oraz uwzględnienie faktu, że w rozważanym przypadku zaburzenie pola temperatury jest generowane modulowaną wiązką światła prowadzi do zmiany części warunków brzegowych 5.4.12. W zmodyfikowanej postaci można je zapisać następująco

$$\begin{aligned} \Theta_g(l_g, t) &= \Theta_f(-l_s - l_f, t) = 0, \quad \Theta_g(0, t) = \Theta_s(0, t), \\ -\kappa_g \frac{\partial \Theta_g}{\partial z} \Big|_{z=0} &= -\kappa_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial z} \Big|_{z=0} + (1-R)I_0 \exp(i\omega t), \\ -\kappa_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial z} \Big|_{z=-l_s} &= -\kappa_f \frac{\partial \Theta_f}{\partial z} \Big|_{z=-l_s}, \\ -\kappa_s \frac{\partial \Theta_s}{\partial z} \Big|_{z=-l_s} &= \frac{1}{R_{th}} [\Theta_s(-l_s, t) - \Theta_f(-l_s, t)]. \end{aligned} \quad (5.4.42)$$

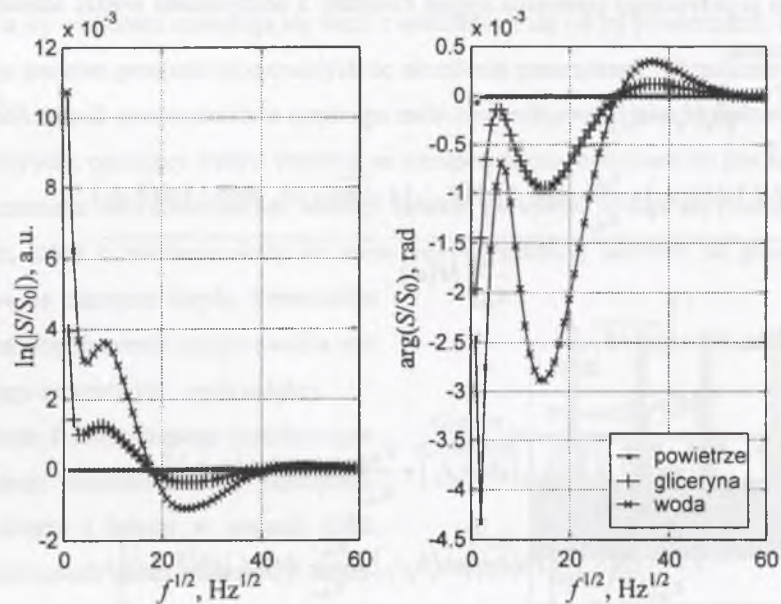
Indeksy przy poszczególnych wielkościach odpowiadają wprowadzonym na rys. 5.3.32. Rozwiązanie równania 5.4.10 z warunkami brzegowymi 5.4.42 nie stanowi problemu. W przybliżeniu pojedynczego promienia sygnał związany z odchyleniem wiązki sondującej jest opisany wzorem

$$\begin{aligned} S &= \frac{\Gamma}{\kappa_g} \text{ch}[\delta_g(l_g - z_0)] \times \\ &\times \frac{\text{ch}(\delta_s l_s) \text{sh}(\delta_f l_f) + \frac{\epsilon_{thf}}{\epsilon_{ths}} \text{sh}(\delta_s l_s) \text{ch}(\delta_f l_f) + \sqrt{i\omega} \epsilon_{thf} R_{th} \text{ch}(\delta_s l_s) \text{ch}(\delta_f l_f)}{\frac{\epsilon_{thg}}{\epsilon_{ths}} M(\omega)}, \end{aligned} \quad (5.4.43)$$

gdzie  $\Gamma$  – stała,  $\delta_j = \sqrt{i\omega / \beta_j}$ ,

$$\begin{aligned} M(\omega) &= \\ &= \text{sh}(\delta_g l_g) \left[ \text{sh}(\delta_s l_s) \text{sh}(\delta_f l_f) + \frac{\epsilon_{thf}}{\epsilon_{ths}} \text{ch}(\delta_s l_s) \text{ch}(\delta_f l_f) \right] + \\ &+ \frac{\epsilon_{thg}}{\epsilon_{ths}} \text{ch}(\delta_g l_g) \left[ \text{ch}(\delta_s l_s) \text{sh}(\delta_f l_f) + \frac{\epsilon_{thf}}{\epsilon_{ths}} \text{sh}(\delta_s l_s) \text{ch}(\delta_f l_f) \right] + \\ &+ \sqrt{i\omega} \epsilon_{thf} R_{th} \left[ \text{sh}(\delta_s l_s) \text{sh}(\delta_g l_g) + \frac{\epsilon_{thg}}{\epsilon_{ths}} \text{ch}(\delta_s l_s) \text{ch}(\delta_g l_g) \right]. \end{aligned}$$

Jak już wspomniano powyżej, pomiar parametrów cieplnych cienkich warstw jest trudny. Dlatego też szczególną uwagę należy zwrócić na wybranie możliwie optymalnych warunków pomiaru. Wyniki analizy numerycznej eksperymentu, przeprowadzonej przez autora tej monografii i współpracowników, można znaleźć w pracy [286]. Poniżej zostały przedstawione wybrane wyniki i wynikające z nich wnioski. Podobnie jak we wcześniej opisanych metodach analiza danych doświadczalnych była oparta na porównaniu wyników otrzymanych z dwóch pomiarów. W tym przypadku porównywano zależności częstotliwościowe sygnałów zmierzane dla próbki z warstwą  $S(f)$  i próbki bez warstwy  $S_0(f)$ . Opisywana metoda wykorzystuje wpływ cienkiej warstwy na przepływ ciepła pomiędzy próbką i warstwą płynu pod próbką. Można się spodziewać, że wpływ ten będzie tym łatwiejszy do zauważenia, im strumień ciepła przenikający przez granicę próbka-płyn będzie większy. Należy więc dążyć do zmniejszenia współczynnika odbicia fali termicznej od tej granicy. Przypomnijmy, że współczynnik ten jest określony przez stosunek efuzyjności cieplnych sąsiadujących ośrodków. Na rys. 5.3.33 pokazano wyliczone przez autora dla różnych materiałów pod próbką zależności  $S/S_0$  od częstotliwości. W obliczeniach przyjęto, że warstwę pokrycia naniesiono na płytkę krzemową o

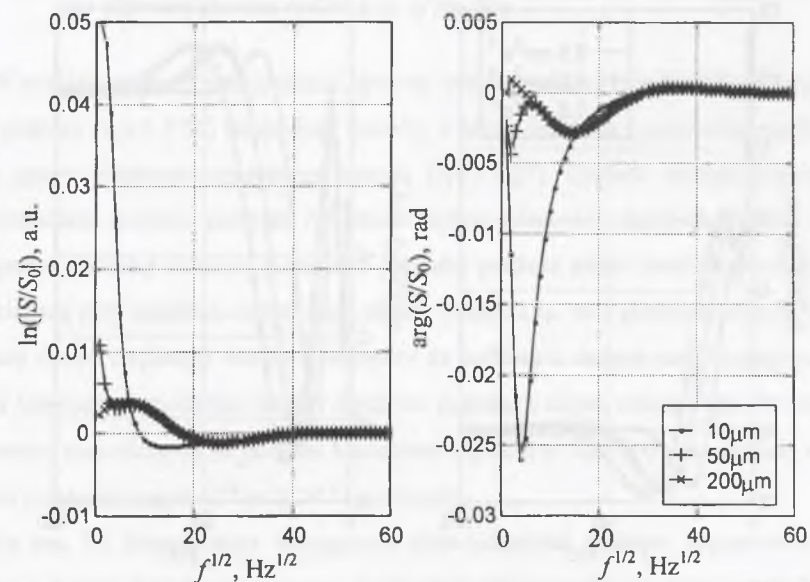


Rys. 5.3.33. Zależności stosunku sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy dla różnych materiałów pod próbką

Fig. 5.3.33. Dependencies of ratio of signals from sample with coating and non-coated sample for different fluids under the sample

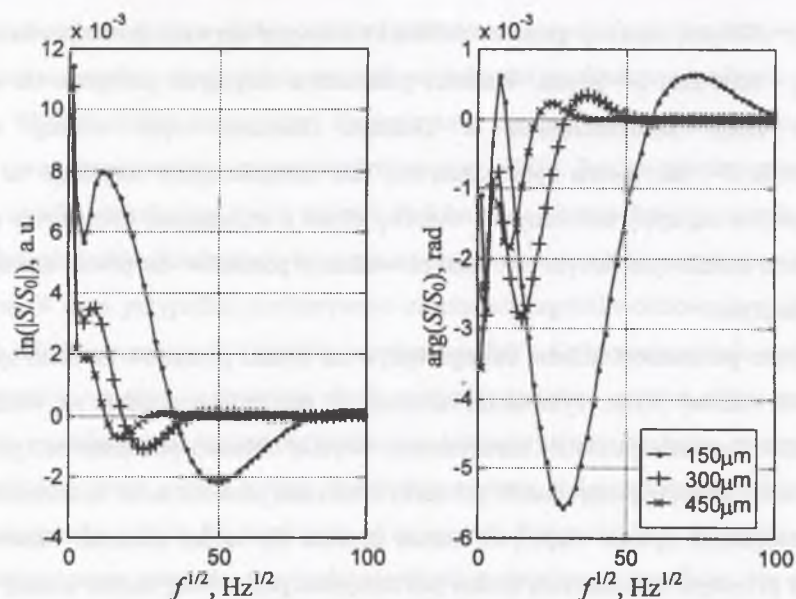
grubości  $l_s = 300 \mu\text{m}$ , warstwy gazu nad próbką i cieczy pod nią mają grubości równe odpowiednio  $l_g = 1000 \mu\text{m}$ ,  $l_f = 50 \mu\text{m}$ . Wartości parametrów cieplnych potrzebne do obliczeń wzięto z tablic zamieszczonych w Dodatku. Założono opór cieplny warstwy  $R_{th} = 10^{-5} \text{m}^2\text{K W}^{-1}$ . Jak można było oczekiwać, fakt istnienia oporu cieplnego na granicy próbka-płyn jest najlepiej widoczny dla warstwy płynu o największej efuzyjności cieplnej. Potwierdzona została tym samym celowość prowadzenia pomiarów dla próbki umieszczonej na warstwie płynu.

Kolejnym parametrem układu, którego wpływ na wyniki pomiarów należało sprawdzić jest grubość warstwy płynu. Tym razem założono, że pod próbką znajduje się woda. Pozostałe parametry modelu pozostały niezmiennicze. Wyniki obliczeń pokazano na rys. 5.3.34. Wynika z nich, że największą czułość pomiaru, rozumianą jako zdolność wyznaczenia możliwie najmniejszych oporów cieplnych, można uzyskać dla bardzo cienkich warstw płynu. Niestety, z przyczyn technicznych, trudno jest otrzymać pod próbką bardzo cienką warstwę cieczy o stałej grubości. W prowadzonych badaniach eksperymentalnych warstwa wody miała grubość  $45 \mu\text{m}$ , dlatego też dalszą analizę numeryczną prowadzono dla warstwy cieczy o takiej grubości.



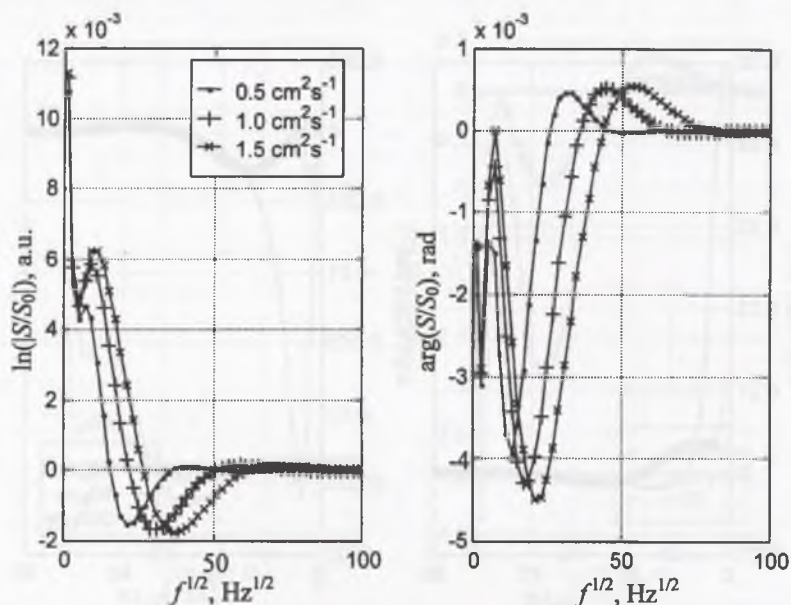
Rys. 5.3.34. Zależności stosunku sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy dla różnych grubości warstwy wody pod próbką

Fig. 5.3.34. Dependencies of ratio of signals from sample with coating and non-coated sample for different thickness of water layer under the sample



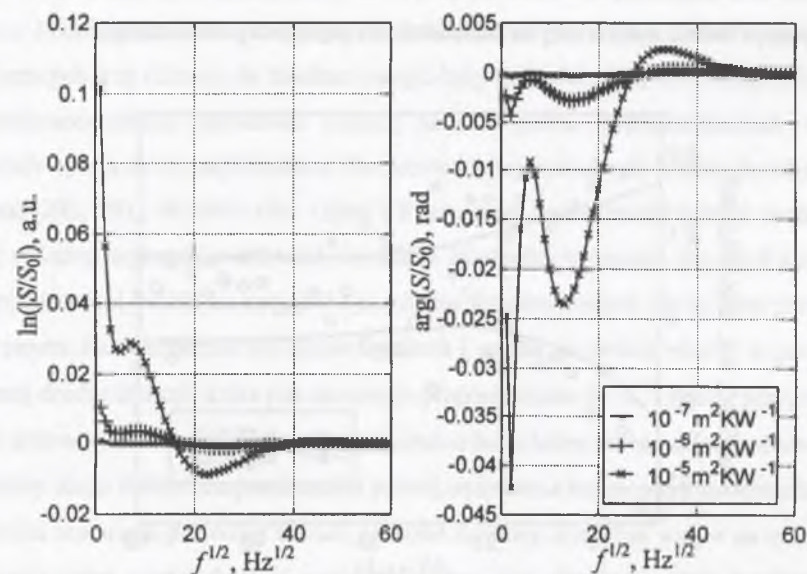
Rys. 5.3.35. Zależności stosunku sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy dla różnych grubości podłoża

Fig. 5.3.35. Dependencies of ratio of signals from sample with coating and non-coated sample for different substrate thickness



Rys. 5.3.36. Zależności stosunku sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy dla różnych wartości dyfuzyjności cieplnej podłoża

Fig. 5.3.36. Dependencies of ratio of signals from sample with coating and non-coated sample for different thermal diffusivities of substrate



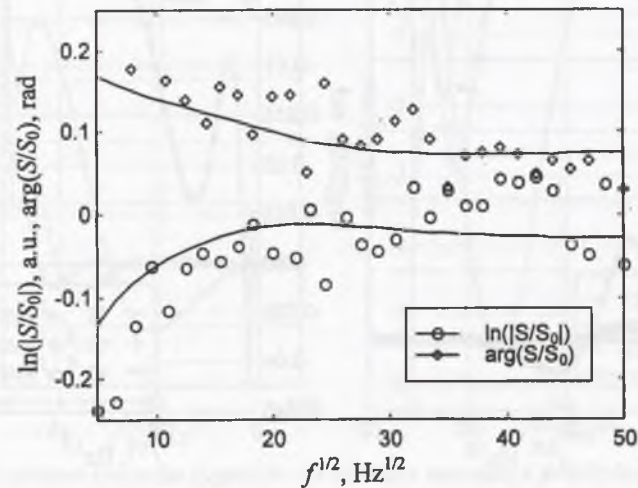
Rys. 5.3.37. Zależności stosunku sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy dla różnych wartości oporu cieplnego warstwy

Fig. 5.3.37. Dependencies of ratio of signals from sample with coating and non-coated sample for different thermal resistances of the film

W analizie numerycznej zbadano również wpływ grubości (rys.5.3.35) i własności cieplnych podłoża (rys.5.3.36) na czułość metody, a także oceniono rzeczywiste możliwości pomiaru oporu cieplnego opisywaną metodą (rys.5.3.37). Czułość metody rośnie wraz ze zmniejszaniem grubości podłoża. Natomiast wpływ własności cieplnych podłoża na czułość jest sprawą bardziej złożoną. Korzystne jest, aby podłoże miało możliwie wysoką dyfuzyjność cieplną przy możliwie małej efuzyjności. Oznacza to, że z punktu widzenia możliwości pomiaru oporu cieplnego warstwy najlepsze są podłoża o dużym współczynniku przewodnictwa cieplnego i możliwie małym iloczynie gęstości i ciepła właściwego. Stwierdzono, że dla warstw naniesionych na podłoża krzemowe o grubości 200÷300 μm możliwy jest pomiar oporów cieplnych rzędu  $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$  i większych.

Na rys. 5.3.38 pokazano wyznaczony doświadczalnie stosunek sygnałów od próbki z warstwą i próbki bez warstwy wraz z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi. Pomiaru zostały wykonane dla płytki krzemowej o grubości 250 μm, na którą naniesiono amorficzną warstwę węglową o grubości mniejszej od 1 μm. Oszacowany na podstawie dopasowania opór cieplny warstwy wynosi  $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ . Dokładność oszacowania została oceniona na

50%. Dokładność pomiaru jest niewielka, jednak należy wziąć pod uwagę, że pomiar własności cieplnych takich warstw innymi metodami jest najczęściej niemożliwy.



Rys. 5.3.38. Zależności stosunku sygnałów zmierzonych dla próbki z warstwą i próbki bez warstwy z dopasowanymi krzywymi teoretycznymi  
Fig. 5.3.38. Dependencies of ratio of signals measured for sample with coating and non-coated sample with fitted theoretical curves

Podsumowując można stwierdzić, że fototermiczne metody pomiaru własności cieplnych są jednymi z niewielu, które pozwalają na badanie cienkich warstw znajdujących się na grubych podłożach. W wielu przypadkach wymagają one jeszcze dopracowania, ale uzyskiwane wyniki są obiecujące.

## 5.5. Badanie głębokościowych profili własności w próbkach niejednorodnych

Pomysł wykorzystania fal termicznych do badania własności materiałów w funkcji odległości od powierzchni próbki pojawił się równocześnie z analizą możliwości zastosowania fal termicznych w pomiarach. Już w 1977 roku Afromowitz, Yeh i Yee przeanalizowali możliwość wyznaczania profili głębokościowych współczynnika pochłaniania światła [287]. Zaproponowana przez nich metoda analizy wyników, oparta na odwrotnej transformacji Laplace'a, została zmodyfikowana i zastosowana praktycznie przez Haratę i Sawadę [288]. Analogiczną metodę stosowała również Power [289]. Pomiaru profili głębokościowych współczyn-

nika pochłaniania są oparte na wykorzystaniu przestrzennej zależności gęstości źródeł ciepła w próbce. Podobna idea została wykorzystana do badania profili głębokościowych własności magnetycznych z tą różnicą, że źródłem energii były mikrofały [64, 290, 291]. Palmer wraz ze współpracownikami opracował metodę badania profili głębokościowych własności optycznych opartą na zmodyfikowanej fourierowskiej spektroskopii fotoakustycznej w podczerwieni [292, 293]. W 1982 roku Opsal i Rosencwaig opublikowali wyniki analizy teoretycznej, w której wykazali możliwość określania zależności własności cieplnych od odległości od powierzchni próbki na podstawie pomiarów fototermicznych [294]. Idea pomiaru jest bardzo prosta. Fala termiczna jest silnie tłumiona i zanika na drodze równej w przybliżeniu termicznej drodze dyfuzji, która jest odwrotnie proporcjonalna do  $\omega^{1/2}$ . Tylko przypowierzchniowa warstwa materiału, w którą wnika zaburzenie lub z której informacja o zaburzeniu pola temperatury może dotrzeć do powierzchni próbki, wpływa na temperaturę powierzchni. Zmiana częstości modulacji powoduje zmianę grubości warstwy, która ma wpływ na tę temperaturę. W większości metod detekcji sygnał mierzony jest określony przez temperaturę powierzchni próbki, więc zależność sygnału od częstotliwości modulacji zawiera informację o zmianach własności próbki związanych z oddalaniem się od jej powierzchni. Pierwsze prace eksperymentalne, w których wykazano możliwość prowadzenia pomiarów dla warstwy przypowierzchniowej o wybranej grubości były związane z obrazowaniem defektów podpowierzchniowych. Udowodniono, że graniczna głębokość zalegania defektów, które są widoczne w obrazach fototermicznych, maleje ze wzrostem częstości modulacji. Przykładowe wyniki można znaleźć w [181, 185, 295]. Jest to najprostszy przykład jakościowego badania profili głębokościowych. Pierwsze pomiary ilościowe dotyczyły układów złożonych z kilku warstw. Ogólne informacje dotyczące badań fototermicznych układów warstwowych zostały zawarte w podrozdziale 3.2. W tym punkcie ograniczymy się jedynie do metod badania próbek, których własności zmieniają się w sposób ciągły. Problem został postawiony przez Takhura, który rozważył propagację fal termicznych w ośrodku, którego współczynnik przewodnictwa cieplnego jest zależny od odległości od powierzchni [296]. Jednak złożona postać otrzymanych rozwiązań praktycznie uniemożliwiała ich wykorzystanie praktyczne. Kolejny krok w rozwoju teorii rozchodzenia się fal termicznych w ośrodkach niejednorodnych poczynili Vidberg, Jaarinen i Riska [297]. Rozważyli oni zmiany temperatury powierzchni próbki niejednorodnej jako funkcję odległości od punkowego źródła fali termicznej. Jest to jedna z nielicznych metod badania profili głębokościowych oparta na trójwymiarowym modelu propagacji fal termicznych. Model został zastosowany do wyznaczenia głębokościowego profilu

współczynnika przewodnictwa cieplnego stali utwardzanej powierzchniowo. Jednak nietypowa geometria eksperymentu sprawia, że metoda przez nich opracowana ma bardzo ograniczone zastosowanie. Metodę wykorzystującą model jednowymiarowy opracowali Gusev, Velinov i Bransalov [298]. Założyli niewielkie zmiany własności cieplnych w przypowierzchniowej warstwie materiału. Model nie miał charakteru ogólnego, dotyczył płytek półprzewodnikowych implantowanych jonowo. Pierwszą ogólną teorię wyznaczania profili głębokościowych na podstawie zależności sygnału fotoakustycznego od częstotliwości stworzyli Mandelis, Peralta i Thoen [299]. Teoria została oparta na formalizmie Hamiltona-Jacobiego zastosowanym do opisu fal termicznych [300]. Rozważono próbkę półnieskończoną, zajmującą półprzestrzeń  $z > 0$ . Założono, że dyfuzyjność cieplna próbki jest opisana dowolną funkcją  $z$ . Po ogólnym sformułowaniu problemu analizę ograniczono do przypadku, gdy pochłanianie światła następuje w warstwie przypowierzchniowej znacznie cieńszej od termicznej drogi dyfuzji ( $\gamma^{-1} \ll \mu_{th}$ ), a dyfuzyjność cieplna próbki zmienia się zgodnie z zależnością

$$\beta(z) = \frac{\beta_0}{(1 + \Delta)^2} [1 + \Delta \exp(-\Gamma z)]^2, \quad (5.5.1)$$

gdzie  $\Delta = \sqrt{\beta_0/\beta_\infty} - 1$ ,  $\beta_0 = \beta(z = 0)$ ,  $\beta_\infty = \beta(z \rightarrow \infty)$ ,  $\Gamma$  – stała. Przy powyższych założeniach zaburzenie temperatury powierzchni próbki można opisać wzorem

$$\Theta(z = 0, \omega) = \Theta_0(z = 0, \omega) \left\{ 1 + \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\epsilon_{th0}}{\epsilon_{th\infty}}} \exp \left[ -\frac{(1+i)}{2\Gamma} \sqrt{\frac{\omega}{2\beta_\infty}} \ln \left( \frac{\beta_0}{\beta_\infty} \right) \right] \right\}, \quad (5.5.2)$$

gdzie  $\epsilon_{th0} = \epsilon_{th}(z = 0)$ ,  $\epsilon_{th\infty} = \epsilon_{th}(z \rightarrow \infty)$ ,  $\Theta_0$  – zaburzenie pola temperatury w przypadku próbki jednorodnej o dyfuzyjności  $\beta_\infty$ . Ostatni wzór posłużył za podstawę do opracowania procedury rozwiązania zadania odwrotnego – wyznaczenia z zależności  $\Theta(z = 0, \omega)$  funkcji  $\beta(z)$ , przy czym założono, że zależność  $\Theta_0(z = 0, \omega)$  jest znana. Analiza numeryczna pokazała bardzo dobrą zgodność pomiędzy założoną i odtworzoną zależnością  $\beta(z)$ . Opisaną metodę zastosowano do badania głębokościowych profili dyfuzyjności cieplnej w ciekłych kryształach poddanych działaniu pola magnetycznego [301] oraz próbkach stalowych i stopach poddanych laserowej obróbce powierzchni [302, 303].

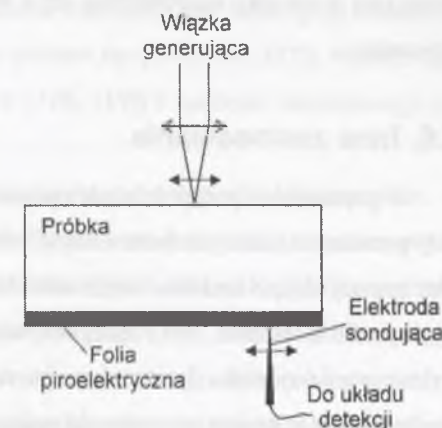
Metoda opracowana w grupie Mandelisa została zmodyfikowana przez Glorieux, Fiveza i Thoena [41]. Rozpatrzyli oni próbkę złożoną z  $n$  warstw, z których każda ma inne własności optyczne i cieplne. Jako szczególny przypadek przeanalizowali próbkę nieprzezroczystą, której współczynnik przewodnictwa cieplnego jest funkcją głębokości (odległości od powierzchni). Aby wykorzystać opracowany przez siebie model teoretyczny, zamienili ciągły rozkład

współczynnika przewodnictwa cieplnego rozkładem dyskretnym (schodkowym). Na podstawie analizy numerycznej stwierdzili, że możliwe jest odtworzenie rozkładu współczynnika przewodnictwa cieplnego na podstawie zależności sygnału fotoakustycznego od częstotliwości modulacji. Niestety, wniosków tych nie zweryfikowali doświadczalnie.

Uprozczone podejście do problemu wyznaczania profili głębokościowych przedstawiono w pracy Fiveza i Thoena [304]. Założono, że próbka jest półnieskończona, w warstwie przypowierzchniowej współczynnik przewodnictwa cieplnego zmienia się liniowo w funkcji odległości od powierzchni, a dalej pozostaje stały. Przyjęto również, że współczynnik pochłaniania światła w próbce nie zmienia się. Pozwala to znacznie uprościć rozwiązanie problemu odwrotnego. Niestety, podobnie jak w przypadku poprzedniej pracy, wniosków z analizy teoretycznej nie poparto wynikami doświadczalnymi.

Rozwinięciem pracy Fiveza i Thoena jest teoria fototermicznego wyznaczania głębokościowych profili własności cieplnych, którą opracowali Lan, Seidel i Walther [305]. Założyli oni, że zależność współczynnika przewodnictwa cieplnego od odległości od powierzchni próbki jest opisana funkcją kawałkami liniową. Sprowadza się to do założenia, że próbka jest złożona z  $m$  warstw, w których współczynnik przewodnictwa cieplnego zmienia się liniowo. Przy takim założeniu wyprowadzono wzór opisujący zależność temperatury powierzchni próbki od częstotliwości modulacji, a następnie opracowano procedurę numeryczną wyznaczania głębokościowego profilu współczynnika przewodnictwa cieplnego. Metodę przetestowano numerycznie i zastosowano do analizy danych doświadczalnych [305, 306, 307]. Uzyskane rezultaty są bardzo obiecujące.

Jak wynika z przedstawionego przeglądu metod badania głębokościowych profili własności próbki, zagadnienie jest trudne. Jak dotychczas, najlepsze wyniki uzyskano dla modelu opartego na propagacji płaskiej fali termicznej w próbce warstwowej. Co prawda, były również podejmowane próby przeniesienia na grunt badań fototermicznych metod znanych z innych metod pomiarowych, wykorzystujących rozchodzenie się fal w ośrodku. W jednej z prac dotyczących obrazowania defektów podpowierzchniowych



Rys. 5.5.1. Schemat układu do tomografii fototermicznej.

Fig. 5.5.1. Scheme of a system for photo-thermal tomography.

pojawiła się idea pomiarów stereoskopowych [76]. Została ona rozwinięta w teorii tomografii fototermicznej, opracowanej przez Mandelisa [308]. Analizę przeprowadzono dla układu pokazanego na rys. 5.5.1. Falę termiczną generuje skupiona na górnej powierzchni próbki modulowana wiązka światła. Pomiary prowadzone są dla kolejnych położenia wiązki generującej, leżących na prostej. Detekcja sygnału następuje na dolnej powierzchni próbki, na którą naklejono folię piroelektryczną. Do detekcji wykorzystuje się elektrodę ostrzową, co zapewnia przestrzenną lokalizację detekcji. Przy ustalonym położeniu wiązki generującej elektroda jest przesuwana wzdłuż prostej i w dyskretnych położeniach dokonywany jest pomiar. Na podstawie tak zmierzonych zależności jest odtwarzany przestrzenny rozkład własności cieplnych w przekroju próbki. Przykładowe wyniki pomiarów zamieszczono w pracach [309, 310]. Metoda stanowi swego rodzaju ciekawostkę. Rekonstrukcję przestrzennego rozkładu własności próbki w obydwu pracach oparto na założeniu o promieniowym rozchodzeniu się fali termicznej, co jest równoznaczne z założeniem o pomijalnie małej długości fali termicznej w porównaniu z wymiarami obiektów, które na swojej drodze napotyka. Założenie to nie może być spełnione w pomiarach fototermicznych, gdyż fala termiczna zanika na drodze porównywalnej z długością fali. Pomiary fototermiczne zawsze odbywają się w polu bliskim (porównaj rozdział 3), w którym opisywanie propagacji fali poprzez promienie nie ma sensu.

Podsumowując można stwierdzić, że w chwili obecnej nie ma jeszcze powszechnie uznanej i stosowanej, fototermicznej metody badania profili głębokościowych. Największe perspektywy na szersze wykorzystanie mają metody oparte na rozchodzeniu się płaskiej fali termicznej w ośrodku warstwowym, czyli metody oparte na jednowymiarowym modelu teoretycznym.

## 5.6. Inne zastosowania

W poprzednich podrozdziałach opisano najczęściej wykorzystywane fototermiczne metody pomiarowe, takie jak spektroskopia, obrazowanie i metody pomiaru własności cieplnych oraz metody dające unikalne możliwości badawcze – możliwość wyznaczania głębokościowych profili własności. Jest rzeczą oczywistą, że nie wyczerpuje to wszystkich możliwości wykorzystania zjawiska fototermicznego w pomiarach. Wszędzie tam, gdzie w wyniku zachodzących w materiale procesów pojawiają się źródła ciepła lub następuje zmiana własności cieplnych istnieje potencjalna możliwość prowadzenia pomiarów opartych na zjawisku fototermicznym.

Materiałami, w których pod wpływem oświetlenia zachodzą interesujące procesy fizyczne są między innymi półprzewodniki. W wyniku zjawiska fotoelektrycznego wewnętrznego może następować generacja nadmiarowych nośników ładunku – par dziura-elektron. Nośniki te charakteryzują się skończonym czasem życia, po którym zachodzi ich rekombinacja z wydzieleniem kwantu energii. Jeżeli rekombinacja jest bezpromienista, to energia ta zostaje zamieniona w energię wewnętrzną – w materiale pojawiają się źródła ciepła. Co ważne z punktu widzenia pomiarów fototermicznych, pojawianie się źródeł ciepła jest przesunięte w czasie względem zaburzenia. W pomiarach impulsowych przesunięcie to może być mierzone bezpośrednio, w metodach falowych będzie powodowało opóźnienie fazowe sygnału mierzonego. Jednak wpływ na sygnał mierzony będą miały również inne procesy zachodzące w półprzewodniku. Lokalny wzrost koncentracji nośników spowodowany pochłanianiem światła będzie prowadził do ich dyfuzji. W efekcie rekombinacja nośników będzie zachodziła w innym miejscu niż ich generacja – przestrzenny rozkład źródeł ciepła będzie inny niż wynikający z własności optycznych próbki. Silny wpływ na rozkład źródeł ciepła w materiale będą miały centra rekombinacji. Z przedstawionej analizy jakościowej wynika, że zjawisko fototermiczne może znaleźć zastosowanie w badaniach kinetyki nośników ładunku.

Opis teoretyczny zjawiska fototermicznego w półprzewodnikach jest złożony. Oprócz cytowanych już wcześniej prac Sablikova i Sandomirskiego [167, 168] i pracy zbiorowej pod redakcją Mandelisa [166], opis zjawiska fototermicznego w półprzewodnikach można znaleźć w [311, 312, 313, 314, 315]. Przegląd prac eksperymentalnych pozwala stwierdzić, że najczęściej wyznaczanym parametrem, oprócz parametrów cieplnych, jest czas życia nośników, przy czym metodyka pomiarów może być różna (zobacz np. [313, 316, 317]). Oprócz tego mierzono współczynnik dyfuzji nośników (np. w [318, 319]) i prędkość rekombinacji powierzchniowej (np. w [316]).

Zjawisko fototermiczne jest również wykorzystywane w badaniu heterostruktur, w szczególności procesów zachodzących na złączach. Stosunkowo dużo prac jest poświęconych badaniom ogniw słonecznych – ich wydajności kwantowej [163, 320, 321], lokalizacji źródeł ciepła w strukturze ogniwa [322], mechanizmom strat energii [323, 324]. W pracy przeglądowej Mandelisa zostały opisane metody wyznaczania wewnętrznej wydajności energetycznej i wewnętrznej wydajności kwantowej na granicy półprzewodnik-elektrolit [163]. Fotoelektrody półprzewodnikowe są stosowane w procesach elektrochemicznych. Kanemitsu i Imamura badali efektywność generacji nośników w układzie warstwowym złożonym z półprzewodników organicznych [325]. Wcześniej Tam badał podobne efekty w cienkich war-

stwach półprzewodników [326]. Pomiar fotoakustyczny stanowił podstawę wyznaczania występujących w supersieciach naprężeń związanych z niedopasowaniem stałych sieci [327] i koncentracji defektów struktury [328].

Wymienione powyżej przykłady wykorzystania zjawiska fototermicznego w pomiarach dotyczyły wyznaczania wielkości opisujących własności fizyczne materiałów i struktur. W takich przypadkach podstawą do analizy wyników doświadczalnych jest zazwyczaj stosunkowo złożony model teoretyczny. Jednak zaproponowano również wiele fototermicznych metod pomiarowych opartych na prostym modelu fenomenologicznym. Przykładem mogą być tutaj metody wyznaczania dozy jonów i stopnia zniszczenia struktury krystalicznej opisane w pracach [329, 330]. Na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie dla próbek wzorcowych zależności sygnału fotoakustycznego od dozy jonów opracowali metodę szybkiego określania dozy w procesie technologicznym. Podobną w założeniach metodę oceny procesu suchego trawienia powierzchni półprzewodników opisał Engelhardt [92]. We wszystkich trzech ostatnio cytowanych pracach autorzy praktycznie nie analizują podstaw teoretycznych pomiaru. Jakościowy opis zjawiska fototermicznego i zjawisk towarzyszących powstawaniu sygnału stanowi podstawę metody określania granicznej energii impulsu światła, powyżej której następuje zniszczenie powierzchni próbki [331].

Z innych, ciekawych przykładów wykorzystania zjawiska fototermicznego można jeszcze wspomnieć metodę sprawdzania autentyczności banknotów amerykańskich i brytyjskich, opartą na fototermicznym pomiarze własności termofizycznych papieru [332]. Busse opisał szereg fototermicznych metod pomiaru różnych parametrów tworzyw sztucznych, między innymi grubości i czasu schnięcia warstw farb poliuretanowych i akrylowych [333]. Imhoff ze współpracownikami zastosował analogiczne metody do badania starzenia się warstwy farby na skutek działania czynników zewnętrznych [334]. Można również znaleźć opis metody badania głębokości wnikania tuszu w papier [335]. Zjawisko fototermiczne może być również wykorzystywane jako narzędzie do detekcji zmian własności próbki, spowodowanych zachodzącymi w niej procesami. Przykładem mogą być tutaj czujniki wodoru, w których detekcja sygnału jest oparta na zjawisku fototermicznym [336].

Wymienione w tym podrozdziale fototermiczne metody pomiarowe, czy też szerzej – metody pomiarowe wykorzystujące zjawisko fototermiczne, mają różne znaczenie praktyczne. Niektóre znalazły stałe miejsce w badaniach materiałów, inne należy traktować jako

swego rodzaju ciekawostką. Natomiast przytoczone przykłady pozwalają stwierdzić, że zjawisko fotoakustyczne i fototermiczne może być użyteczne w rozwiązywaniu wielu trudnych problemów związanych z pomiarami, dając zarazem, jak chociażby w przypadku badania głębokościowych profili własności, unikalne możliwości.

## 6. Podsumowanie

Podstawowym celem autora było pokazanie możliwości wykorzystania zjawiska fotoakustycznego i fototermicznego w pomiarach własności fizycznych materiałów, ze szczególnym uwzględnieniem badań ciał stałych. Idea pomiaru jest bardzo prosta. Jeżeli w materiale pojawiają się źródła ciepła, to nastąpi zaburzenie pola temperatury, które będzie się rozchodziło w badanej próbce i jej otoczeniu. Sposób, w jaki propaguje się zaburzenie, zależy od własności cieplnych ośrodka, natomiast charakter zaburzenia – od charakteru źródeł ciepła. Rejestrując, bezpośrednio lub pośrednio, zmiany temperatury w określonym miejscu ośrodka, można uzyskać informacje tak o źródłach ciepła, jak i o własnościach cieplnych materiałów.

Stosunkowo szeroki krąg zastosowań fototermicznych metod pomiarowych wynika z kilku przyczyn. Generacja zaburzenia pola temperatury jest zadaniem prostym. Najczęściej sprowadza się do oświetlenia próbki modulowaną wiązką energii i wykorzystaniu faktu, że część energii wiązki zostanie pochłonięta w próbce i w wyniku procesów relaksacji homogenicznej zamieni się na ciepło, co prowadzi do lokalnych zmian temperatury. Przestrzenny i czasowy rozkład źródeł ciepła jest zależny od mechanizmu pochłaniania energii w materiale i zachodzących później procesów relaksacji. Zaburzenie pola temperatury rozchodzi się w przestrzeni, dzięki czemu informacja o istniejących w próbce źródłach ciepła dociera do wszystkich punktów ośrodka. Rozchodzenie się zaburzenia zależy od własności cieplnych ośrodka, które z kolei silnie zależą od struktury materiału i istniejących w nim defektów. Z tego krótkiego opisu jakościowego wynika, że zjawisko fototermiczne może być wykorzystane do badania pochłaniania energii w materiale, analizy procesów relaksacji i wyznaczania własności cieplnych. Możliwe jest także badanie procesów mających wpływ na własności cieplne. Dodatkowe możliwości pomiarowe wynikają z własności fal termicznych. Szczególnie ciekawa z punktu widzenia pomiarów jest zależność głębokości wnikania fali termicznej w próbkę od jej częstotliwości. Pozwala to kontrolować wielkość obszaru, którego własności mają wpływ na sygnał. Tak więc w pomiarach fototermicznych można stosunkowo łatwo wybierać rozdzielczość przestrzenną pomiaru. Do zalet pomiarów fototermicznych należy niewątpliwie zaliczyć fakt, że większość z nich to pomiary nieniszczące, a przy wyborze odpowiedniej metody detekcji - pomiary nie wymagające bezpośredniego kontaktu z próbką. Nie bez znaczenia jest również względna prostota układów pomiarowych.

Analizując możliwości związane z wykorzystaniem zjawiska fototermicznego i fotoakustycznego w pomiarach należy również pamiętać o problemach, towarzyszących praktycznej realizacji pomiarów fototermicznych. Podstawowy jest związany ze stosunkowo złożonym opisem matematycznym eksperymentów fototermicznych, co znacznie utrudnia poprawną interpretację danych doświadczalnych. Problem ten może być częściowo rozwiązany poprzez zastosowanie modeli uproszczonych, jednak wówczas należy zwracać szczególną uwagę na spełnienie założeń upraszczających. W metodach opartych na propagacji fal termicznych należy pamiętać, że w związku z bardzo silnym tłumieniem tych fal pomiar zawsze odbywa się w polu bliskim i trudno jest zaobserwować efekty interferencyjne. W pomiarach ilościowych możliwa do osiągnięcia dokładność jest niewysoka - zazwyczaj rzędu kilkunastu procent.

W monografii ograniczono się do rozpatrzenia fototermicznych metod badań ciał stałych, przy czym skoncentrowano się na pomiarach parametrów cieplnych. Szczegółowo opisano badania prowadzone w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej. W szczególności zamieszczone zostały wyniki badań samego autora. Dotyczyły one: zastosowania fal termicznych do obrazowania struktur powierzchniowych i podpowierzchniowych [180, 197], analizy zależności sygnału w fotodeflekcyjnej metodzie detekcji od geometrii układu pomiarowego [119], opisu teoretycznego detekcji wykorzystującej zjawisko mirażu [135, 337, 338] estymacji parametrów w pomiarach fototermicznych [256, 257], impulsowych pomiarów fototermicznych [216, 217], pomiarów własności cieplnych próbek jednorodnych [230, 231, 339] i cienkich warstw [279, 280, 281, 282, 283, 340], metod opisu eksperymentów fototermicznych i analiz numerycznych [285, 286, 341]. Autor niniejszej monografii opublikował również kilka prac przeglądowych, dotyczących zastosowania fal termicznych w pomiarach [126, 342, 343, 344, 345] oraz własności cieplnych cienkich warstw [189, 266]. W monografii zamieszczono również nie publikowane dotychczas wyniki analiz numerycznych i pomiarów. Z wyjątkiem wyników przedstawionych na rys. 5.3.26, wszystkie przedstawione w monografii zależności prezentują oryginalne wyniki uzyskane przez autora i jego współpracowników.

W niniejszej monografii skrótkowo potraktowano zagadnienia związane z badaniami półprzewodników i struktur półprzewodnikowych, praktycznie pominięto zagadnienia związane z wykorzystaniem zjawiska fotoakustycznego i fototermicznego w biologii. Duża różnorodność dziedzin, w których stosowane są badania fotoakustyczne i fototermiczne sprawia, że konieczny jest kompromis pomiędzy możliwie wyczerpującym opisem konkretnych metod pomiarowych i zakresem opisywanych metod.



Obecnie na świecie pracuje wiele grup naukowców zajmujących się opracowaniem nowych fototermicznych metod pomiarowych i wykorzystaniem metod istniejących w pomiarach. Każdego roku odbywa się kilka dużych konferencji poświęconych tym zagadnieniom, ukazują się setki artykułów w czasopismach o zasięgu międzynarodowym i lokalnym. Pomiar fototermiczny stał się w wielu dziedzinach standardowym narzędziem badawczym. Przykładem może być wyznaczanie parametrów cieplnych warstw syntetycznego diamentu. Mam nadzieję, że ta książka pozwala poznać i zrozumieć podstawy fizyczne pomiarów fototermicznych i ukazuje związane z nimi możliwości badawcze.

## Podziękowania

Autor pragnie podziękować Komitetowi Badań Naukowych za sfinansowanie dużej części badań, których wyniki przedstawiono w monografii. Badania były prowadzone w ramach następujących projektów badawczych:

- projekt nr 2 P302 084 06  
„Opracowanie fototermicznych metod badania ciał stałych”,
- projekt nr 7 T08C 025 12  
„Opracowanie technologii wytwarzania warstw węglowych o optymalnych własnościach cieplnych i ocena możliwości ich zastosowania do odprowadzania ciepła”,
- projekt nr 8 T10C 004 12  
„Opracowanie nieniszczących metod badania struktur warstwowych i warstw powierzchniowych ciał stałych w oparciu o zjawisko fotoakustyczne i fototermiczne”.

**Dodatek - Własności cieplne wybranych materiałów**

Materiał	$\rho$ kg m <sup>3</sup>	$c$ J kg·K	$\kappa$ W m·K	$\beta$ cm <sup>2</sup> s	$\epsilon_{th}$ W√s m <sup>2</sup> K	$\mu_{th}(f)$ μm					
						1 Hz	10 Hz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Gazy</b>											
Acetylen	1.070	1691	2.14·10 <sup>-2</sup>	0.118	6.22	1.94·10 <sup>3</sup>	614	194	61.4	19.4	6.14
Argon	1.635	520.3	1.77·10 <sup>-2</sup>	0.208	3.88	2.57·10 <sup>3</sup>	814	257	81.4	25.7	8.14
Azot	1.146	1040	2.57·10 <sup>-2</sup>	0.216	5.53	2.62·10 <sup>3</sup>	829	262	82.9	26.2	8.29
Bromowódór	3.339	360.1	9.70·10 <sup>-3</sup>	8.07·10 <sup>-2</sup>	3.42	1.60·10 <sup>3</sup>	507	160	50.7	16.0	5.07
Chlor	2.950	478.5	2.13·10 <sup>-2</sup>	0.151	5.48	2.19·10 <sup>3</sup>	693	219	69.3	21.9	6.93
Chlorowódór	1.490	799.2	1.46·10 <sup>-2</sup>	0.123	4.17	1.98·10 <sup>3</sup>	625	198	62.5	19.8	6.25
Dwutlenek azotu	1.894	808.2	1.61·10 <sup>-2</sup>	0.105	4.96	1.83·10 <sup>3</sup>	579	183	57.9	18.3	5.79
Dwutlenek siarki	2.680	621.9	9.60·10 <sup>-3</sup>	5.76·10 <sup>-2</sup>	4.00	1.35·10 <sup>3</sup>	428	135	42.8	13.5	4.28
Dwutlenek węgla	1.811	843.8	0.166	1.09	15.9	5.88·10 <sup>3</sup>	1.86·10 <sup>3</sup>	588	186	58.8	18.6
Etan	1.237	1746	2.13·10 <sup>-2</sup>	9.86·10 <sup>-2</sup>	6.78	1.77·10 <sup>3</sup>	560	177	56.0	17.7	5.60
Fluorowódór	0.8440	1457	2.13·10 <sup>-2</sup>	0.173	5.12	2.35·10 <sup>3</sup>	743	235	74.3	23.5	7.43
Hel	0.1640	5193	0.155	1.82	11.5	7.61·10 <sup>3</sup>	2.41·10 <sup>3</sup>	761	241	76.1	24.1
Jodowódór	5.245	228.0	6.20·10 <sup>-3</sup>	5.19·10 <sup>-2</sup>	2.72	1.28·10 <sup>3</sup>	406	128	40.6	12.8	4.06
Krypton	3.430	248.0	9.50·10 <sup>-3</sup>	0.112	2.84	1.89·10 <sup>3</sup>	596	189	59.6	18.9	5.96
Ksenon	5.396	158.3	5.50·10 <sup>-3</sup>	6.44·10 <sup>-2</sup>	2.17	1.43·10 <sup>3</sup>	453	143	45.3	14.3	4.53
Metan	0.6570	2225	3.43·10 <sup>-2</sup>	0.235	7.08	2.73·10 <sup>3</sup>	864	273	86.4	27.3	8.64
Neon	0.8240	1030	4.93·10 <sup>-2</sup>	0.581	6.47	4.30·10 <sup>3</sup>	1.36·10 <sup>3</sup>	430	136	43.0	13.6
Powietrze	1.185	1008	2.60·10 <sup>-2</sup>	0.218	5.57	2.63·10 <sup>3</sup>	832	263	83.2	26.3	8.32
Siarkowódór	1.410	1005	1.45·10 <sup>-2</sup>	0.102	4.53	1.80·10 <sup>3</sup>	571	180	57.1	18.0	5.71
Sześćciofluorek siarki	6.027	664.4	1.28·10 <sup>-2</sup>	3.20·10 <sup>-2</sup>	7.16	1.01·10 <sup>3</sup>	319	101	31.9	10.1	3.19
Tlen	1.309	918.2	2.65·10 <sup>-2</sup>	0.220	5.64	2.65·10 <sup>3</sup>	838	265	83.8	26.5	8.38
Tlenek azotu	1.228	995.1	2.51·10 <sup>-2</sup>	0.205	5.54	2.56·10 <sup>3</sup>	809	256	80.9	25.6	8.09
Tlenek węgla	1.145	1040	2.50·10 <sup>-2</sup>	0.210	5.46	2.58·10 <sup>3</sup>	817	258	81.7	25.8	8.17
Wódór	8.230·10 <sup>-2</sup>	1.430·10 <sup>4</sup>	0.185	1.57	14.8	7.07·10 <sup>3</sup>	2.24·10 <sup>3</sup>	707	224	70.7	22.4
<b>Ciecze</b>											
Aceton	785.0	2152	0.180	1.07·10 <sup>-3</sup>	551	184	58.2	18.4	5.82	1.84	0.582
Amoniak	602.8	2092	0.480	3.81·10 <sup>-3</sup>	778	348	110	34.8	11.0	3.48	1.10
Anilina	1018	2143	0.170	7.80·10 <sup>-4</sup>	609	158	49.8	15.8	4.98	1.58	0.498
Benzen	873.7	1739	0.141	9.28·10 <sup>-4</sup>	463	172	54.4	17.2	5.44	1.72	0.544
Benzyna	720.0	2100	0.110	7.28·10 <sup>-4</sup>	408	152	48.1	15.2	4.81	1.52	0.481
Brom	3102	473.6	0.124	8.44·10 <sup>-4</sup>	427	164	51.8	16.4	5.18	1.64	0.518
Chloroform	1480	974.2	0.120	8.32·10 <sup>-4</sup>	416	163	51.5	16.3	5.15	1.63	0.515
Cykloheksan	773.9	1860	0.123	8.55·10 <sup>-4</sup>	421	165	52.2	16.5	5.22	1.65	0.522

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Ciecze (ciąg dalszy)</b>												
Czterochlorek węgla	1584	871.1	0.110	7.97·10 <sup>-4</sup>	390	159	50.4	15.9	5.04	1.59	0.504	
Dwusiarczek węgla	1257	995.5	0.210	1.68·10 <sup>-3</sup>	513	231	73.1	23.1	7.31	2.31	0.731	
Etanol	785.1	2442	0.180	9.39·10 <sup>-4</sup>	587	173	54.7	17.3	5.47	1.73	0.547	
Gliceryna	1258	2421	0.260	8.53·10 <sup>-4</sup>	890	165	52.1	16.5	5.21	1.65	0.521	
Glikol	1110	2428	0.260	9.65·10 <sup>-4</sup>	837	175	55.4	17.5	5.54	1.75	0.554	
Heksan	654.8	2263	0.120	8.10·10 <sup>-4</sup>	422	161	50.8	16.1	5.08	1.61	0.508	
Kwas azotowy	1513	1744	0.282	1.07·10 <sup>-3</sup>	863	184	58.3	18.4	5.83	1.84	0.583	
Kwas octowy	1050	2050	0.190	8.83·10 <sup>-4</sup>	639	168	53.0	16.8	5.30	1.68	0.530	
Kwas siarkowy	1831	1403	0.335	1.30·10 <sup>-3</sup>	927	204	64.4	20.4	6.44	2.04	0.644	
Metanol	786.6	2532	0.210	1.05·10 <sup>-3</sup>	647	183	57.9	18.3	5.79	1.83	0.579	
Rtęć	1.353·10 <sup>4</sup>	139.5	8.32	4.41·10 <sup>-2</sup>	396·10 <sup>3</sup>	1.18·10 <sup>3</sup>	375	118	37.5	11.8	3.75	
Toluen	862.3	1705	0.140	9.52·10 <sup>-4</sup>	454	174	55.1	17.4	5.51	1.74	0.551	
Woda	997.1	4175	0.607	1.46·10 <sup>-3</sup>	1.59·10 <sup>3</sup>	215	68.1	21.5	6.81	2.15	0.681	

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Ciała stałe – czyste pierwiastki</b>												
Antymon	6690	207.0	66.7	0.482	9.61·10 <sup>3</sup>	3.92·10 <sup>3</sup>	1.24·10 <sup>3</sup>	392	124	39.2	12.4	
Arsen	5780	328.3	50.0	0.263	9.74·10 <sup>3</sup>	2.90·10 <sup>3</sup>	916	290	91.6	29.0	9.16	
Beryl	1850	1824	200	0.593	2.60·10 <sup>4</sup>	4.34·10 <sup>3</sup>	1.37·10 <sup>3</sup>	434	137	43.4	13.7	
Bismut	9810	122.0	7.90	6.60·10 <sup>-2</sup>	3.08·10 <sup>3</sup>	1.45·10 <sup>3</sup>	458	145	45.8	14.5	4.58	
Cez	1900	242.4	35.9	0.780	4.07·10 <sup>3</sup>	4.98·10 <sup>3</sup>	1.58·10 <sup>3</sup>	498	158	49.8	15.8	
Chrom	7170	452.0	93.8	0.289	1.74·10 <sup>4</sup>	3.04·10 <sup>3</sup>	960	304	96.0	30.4	9.60	
Cyna	7280	228.3	66.7	0.401	1.05·10 <sup>4</sup>	3.57·10 <sup>3</sup>	1.13·10 <sup>3</sup>	357	113	35.7	11.3	
Cynk	7140	388.4	116	0.418	1.79·10 <sup>4</sup>	3.65·10 <sup>3</sup>	1.15·10 <sup>3</sup>	365	115	36.5	11.5	
Cyrkon	6510	278.4	22.7	0.125	6.41·10 <sup>3</sup>	2.00·10 <sup>3</sup>	631	200	63.1	20.0	6.31	
Fosfor	1823	769.0	0.235	1.68·10 <sup>-3</sup>	574	231	73.0	23.1	7.30	2.31	0.730	
Gal	5900	372.9	35.0	0.159	8.78·10 <sup>3</sup>	2.25·10 <sup>3</sup>	712	225	71.2	22.5	7.12	
German	5323	320.9	60.0	0.351	1.01·10 <sup>4</sup>	3.34·10 <sup>3</sup>	1.06·10 <sup>3</sup>	334	106	33.4	10.6	
Glin	2700	902.5	237	0.973	2.40·10 <sup>4</sup>	5.56·10 <sup>3</sup>	1.76·10 <sup>3</sup>	556	176	55.6	17.6	
Hafn	1.329·10 <sup>4</sup>	143.9	23.0	0.120	6.63·10 <sup>3</sup>	1.96·10 <sup>3</sup>	619	196	61.9	19.6	6.19	
Ind	7300	234.3	81.7	0.478	1.18·10 <sup>4</sup>	3.90·10 <sup>3</sup>	1.23·10 <sup>3</sup>	390	123	39.0	12.3	
Iryd	2.261·10 <sup>4</sup>	130.6	147	0.498	2.08·10 <sup>4</sup>	3.98·10 <sup>3</sup>	1.26·10 <sup>3</sup>	398	126	39.8	12.6	
Kadm	8650	231.1	96.6	0.483	1.39·10 <sup>4</sup>	3.92·10 <sup>3</sup>	1.24·10 <sup>3</sup>	392	124	39.2	12.4	
Kobalt	8900	420.8	100	0.267	1.94·10 <sup>4</sup>	2.92·10 <sup>3</sup>	922	292	92.2	29.2	9.22	
Krzem	2328	705.0	148	0.902	1.56·10 <sup>4</sup>	5.36·10 <sup>3</sup>	1.69·10 <sup>3</sup>	536	169	53.6	16.9	
Lit	534.0	3569	84.7	0.444	1.27·10 <sup>4</sup>	3.76·10 <sup>3</sup>	1.19·10 <sup>3</sup>	376	119	37.6	11.9	
Magnez	1740	1024	156	0.875	1.67·10 <sup>4</sup>	5.28·10 <sup>3</sup>	1.67·10 <sup>3</sup>	528	167	52.8	16.7	
Mangan	7470	478.7	7.80	0.218·10 <sup>-3</sup>	5.28·10 <sup>3</sup>	833	263	83.3	26.3	8.33	2.63	
Miedź	8950	384.6	401	1.16	3.72·10 <sup>4</sup>	6.09·10 <sup>3</sup>	1.93·10 <sup>3</sup>	609	193	60.9	19.3	
Molibden	1.025·10 <sup>4</sup>	250.2	138	0.538	1.88·10 <sup>4</sup>	4.14·10 <sup>3</sup>	1.31·10 <sup>3</sup>	414	131	41.4	13.1	
Neptun	2.045·10 <sup>4</sup>	124.9	6.30	2.47·10 <sup>-2</sup>	4.01·10 <sup>3</sup>	886	280	88.6	28.0	8.86	2.80	
Nikiel	8910	444.7	90.8	0.229	1.90·10 <sup>4</sup>	2.70·10 <sup>3</sup>	854	270	85.4	27.0	8.54	
Ołów	1.134·10 <sup>4</sup>	128.4	34.9	0.240	7.13·10 <sup>3</sup>	2.76·10 <sup>3</sup>	874	276	87.4	27.6	8.74	
Osm	2.257·10 <sup>4</sup>	129.8	87.6	0.299	1.60·10 <sup>4</sup>	3.08·10 <sup>3</sup>	975	308	97.5	30.8	9.75	
Pallad	1.199·10 <sup>4</sup>	244.3	71.8	0.245	1.45·10 <sup>4</sup>	2.79·10 <sup>3</sup>	883	279	88.3	27.9	8.83	
Platyna	2.141·10 <sup>4</sup>	132.8	71.6	0.252	1.43·10 <sup>4</sup>	2.83·10 <sup>3</sup>	895	283	89.5	28.3	8.95	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Ciała stałe – czyste pierwiastki (ciąg dalszy)</b>											
Pluton	1.986·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	127.8 <sup>A</sup>	6.72 <sup>A</sup>	2.65·10 <sup>-2</sup>	4.13·10 <sup>3</sup>	918	290	91.8	29.0	9.18	2.90
Polas	860.0 <sup>A</sup>	757.1 <sup>A</sup>	102 <sup>A</sup>	1.57	8.15·10 <sup>3</sup>	7.06·10 <sup>3</sup>	2.23·10 <sup>3</sup>	706	223	70.6	22.3
Ren	2.100·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	136.9 <sup>A</sup>	48.0 <sup>A</sup>	0.167	1.17·10 <sup>4</sup>	2.30·10 <sup>3</sup>	729	230	72.9	23.0	7.29
Rod	1.240·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	242.9 <sup>A</sup>	150 <sup>A</sup>	0.498	2.13·10 <sup>4</sup>	3.98·10 <sup>3</sup>	1.26·10 <sup>3</sup>	398	126	39.8	12.6
Rubid	1530	363.4 <sup>A</sup>	55.0 <sup>A</sup>	0.989	5.53·10 <sup>3</sup>	5.61·10 <sup>3</sup>	1.77·10 <sup>3</sup>	561	177	56.1	17.7
Ruten	1.241·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	238.4 <sup>A</sup>	117 <sup>A</sup>	0.395	1.86·10 <sup>4</sup>	3.55·10 <sup>3</sup>	1.12·10 <sup>3</sup>	355	112	35.5	11.2
Selen	4810 <sup>A</sup>	321.7 <sup>A</sup>	2.00 <sup>A</sup>	1.29·10 <sup>-2</sup>	1.76·10 <sup>3</sup>	641	203	64.1	20.3	6.41	2.03
Siarka	2070 <sup>A</sup>	707.6 <sup>A</sup>	0.270 <sup>A</sup>	1.84·10 <sup>-3</sup>	629	242	76.6	24.2	7.66	2.42	0.766
Sód	970.0 <sup>A</sup>	1228 <sup>A</sup>	142 <sup>A</sup>	1.19	1.30·10 <sup>4</sup>	6.16·10 <sup>3</sup>	1.95·10 <sup>3</sup>	616	195	61.6	19.5
Srebro	1.049·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	235.0 <sup>A</sup>	429 <sup>A</sup>	1.74	3.25·10 <sup>4</sup>	7.44·10 <sup>3</sup>	2.35·10 <sup>3</sup>	744	235	74.4	23.5
Tal	1.186·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	128.7 <sup>A</sup>	46.1 <sup>A</sup>	0.302	8.39·10 <sup>3</sup>	3.10·10 <sup>3</sup>	981	310	98.1	31.0	9.81
Tantal	1.665·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	139.8 <sup>A</sup>	57.5 <sup>A</sup>	0.247	1.16·10 <sup>4</sup>	2.80·10 <sup>3</sup>	887	280	88.7	28.0	8.87
Tytan	4500 <sup>A</sup>	523.5 <sup>A</sup>	21.9 <sup>A</sup>	9.30·10 <sup>-2</sup>	7.18·10 <sup>3</sup>	1.72·10 <sup>3</sup>	544	172	54.4	17.2	5.44
Uran	1.905·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	116.2 <sup>A</sup>	27.6 <sup>A</sup>	0.125	7.82·10 <sup>3</sup>	1.99·10 <sup>3</sup>	630	199	63.0	19.9	6.30
Wapń	1550 <sup>A</sup>	646.2 <sup>A</sup>	195 <sup>A</sup>	1.95	1.40·10 <sup>4</sup>	7.87·10 <sup>3</sup>	2.49·10 <sup>3</sup>	787	249	78.7	24.9
Wolfram	1.927·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	132.2 <sup>A</sup>	174 <sup>A</sup>	0.683	2.11·10 <sup>4</sup>	4.66·10 <sup>3</sup>	1.47·10 <sup>3</sup>	466	147	46.6	14.7
Złoto	1.928·10 <sup>4</sup> <sup>A</sup>	129.1 <sup>A</sup>	317 <sup>A</sup>	1.27	2.81·10 <sup>4</sup>	6.37·10 <sup>3</sup>	2.01·10 <sup>3</sup>	637	201	63.7	20.1
Żelazo	7870 <sup>A</sup>	449.1 <sup>A</sup>	80.3 <sup>A</sup>	0.227	1.68·10 <sup>4</sup>	2.69·10 <sup>3</sup>	850	269	85.0	26.9	8.50
<b>Ciała stałe - różne</b>											
Asfalt	1400 <sup>B</sup>	1680 <sup>B</sup>	0.700 <sup>B</sup>	2.98·10 <sup>-3</sup>	1.28·10 <sup>3</sup>	308	97.3	30.8	9.73	3.08	0.973
Bakelit	1270 <sup>C</sup>	1590 <sup>C</sup>	0.233 <sup>C</sup>	1.15·10 <sup>-3</sup>	686	192	60.6	19.2	6.06	1.92	0.606
Bawełna	330.0 <sup>C</sup>	1300 <sup>C</sup>	7.00·10 <sup>-2</sup> <sup>C</sup>	1.63·10 <sup>-3</sup>	173	228	72.1	22.8	7.21	2.28	0.721
Brąz 95Cu 5Al	7800 <sup>C</sup>	420.0 <sup>C</sup>	82.6 <sup>C</sup>	0.252	1.64·10 <sup>4</sup>	2.83·10 <sup>3</sup>	896	283	89.6	28.3	8.96
Cegła	1800 <sup>B</sup>	850.0 <sup>B</sup>	0.700 <sup>B</sup>	4.58·10 <sup>-3</sup>	1.03·10 <sup>3</sup>	382	121	38.2	12.1	3.82	1.21
Diament	3510 <sup>A</sup>	509.0 <sup>A</sup>	2.32·10 <sup>3</sup> <sup>A</sup>	13.0	6.44·10 <sup>4</sup>	2.03·10 <sup>4</sup>	6.43·10 <sup>3</sup>	2.03·10 <sup>3</sup>	643	203	64.3
Duraluminium	2800 <sup>C</sup>	913.0 <sup>C</sup>	180 <sup>C</sup>	0.704	2.15·10 <sup>4</sup>	4.73·10 <sup>3</sup>	1.50·10 <sup>3</sup>	473	150	47.3	15.0
Grafit	1685 <sup>C</sup>	710.0 <sup>C</sup>	8.10·10 <sup>-2</sup> <sup>C</sup>	6.77·10 <sup>-4</sup>	311	147	46.4	14.7	4.64	1.47	0.464
Granit	2700 <sup>A</sup>	670.0 <sup>A</sup>	3.40 <sup>A</sup>	1.88·10 <sup>-2</sup>	2.48·10 <sup>3</sup>	773	245	77.3	24.5	7.73	2.45
Guma	970.0 <sup>A</sup>	1590 <sup>A</sup>	0.150 <sup>A</sup>	9.73·10 <sup>-4</sup>	481	176	55.6	17.6	5.56	1.76	0.556
Jedwab tkany	300.0 <sup>C</sup>	1260 <sup>C</sup>	4.70·10 <sup>-2</sup> <sup>C</sup>	1.24·10 <sup>-3</sup>	133	199	62.9	19.9	6.29	1.99	0.629
Kevlar 49	1460 <sup>A</sup>	1400 <sup>A</sup>	5.00·10 <sup>-2</sup> <sup>A</sup>	2.45·10 <sup>-4</sup>	320	88.2	27.9	8.82	2.79	0.882	0.279
Konstant	8800 <sup>C</sup>	419.0 <sup>C</sup>	41.9 <sup>C</sup>	0.114	1.24·10 <sup>4</sup>	1.90·10 <sup>3</sup>	601	190	60.1	19.0	6.01
Korund	3960 <sup>A</sup>	775.0 <sup>A</sup>	36.0 <sup>A</sup>	0.117	1.05·10 <sup>4</sup>	1.93·10 <sup>3</sup>	611	193	61.1	19.3	6.11
Kwarc topiony	2200 <sup>A</sup>	740.0 <sup>A</sup>	1.38 <sup>A</sup>	8.48·10 <sup>-3</sup>	1.50·10 <sup>3</sup>	519	164	51.9	16.4	5.19	1.64
Lód (0°C)	916.0 <sup>A</sup>	2097 <sup>A</sup>	2.34 <sup>A</sup>	1.22·10 <sup>-2</sup>	2.12·10 <sup>3</sup>	623	197	62.3	19.7	6.23	1.97
Nichrom	8500 <sup>C</sup>	419.0 <sup>C</sup>	12.6 <sup>C</sup>	3.53·10 <sup>-2</sup>	6.69·10 <sup>3</sup>	1.06·10 <sup>3</sup>	335	106	33.5	10.6	3.35
Papier	1300 <sup>C</sup>	1500 <sup>C</sup>	0.210 <sup>C</sup>	1.08·10 <sup>-3</sup>	640	185	58.5	18.5	5.85	1.85	0.585
PCW	1420 <sup>A</sup>	1040 <sup>A</sup>	0.170 <sup>A</sup>	1.15·10 <sup>-3</sup>	501	191	60.5	19.1	6.05	1.91	0.605
Pianka poliuretanowa	12.00 <sup>A</sup>	900.0 <sup>A</sup>	2.00·10 <sup>-2</sup> <sup>A</sup>	1.85·10 <sup>-2</sup>	14.7	768	243	76.8	24.3	7.68	2.43
Pleksi	1190 <sup>B</sup>	1380 <sup>B</sup>	0.193 <sup>B</sup>	1.18·10 <sup>-3</sup>	563	193	61.2	19.3	6.12	1.93	0.612
Poliamid 6,6	1250 <sup>A</sup>	1470 <sup>A</sup>	0.250 <sup>A</sup>	1.36·10 <sup>-3</sup>	678	208	65.8	20.8	6.58	2.086	0.658
Polietylen (HD)	960.0 <sup>A</sup>	1700 <sup>A</sup>	0.450 <sup>A</sup>	2.76·10 <sup>-3</sup>	857	296	93.7	29.6	9.37	2.96	0.937
Polietylen (LD)	920.0 <sup>A</sup>	1660 <sup>A</sup>	0.330 <sup>A</sup>	2.16·10 <sup>-3</sup>	710	262	82.9	26.2	8.29	2.62	0.829
Polistyren	1050 <sup>A</sup>	1220 <sup>A</sup>	0.120 <sup>A</sup>	9.37·10 <sup>-4</sup>	392	173	54.6	17.3	5.46	1.73	0.546
Porcelana	2400 <sup>B</sup>	1080 <sup>B</sup>	1.80 <sup>B</sup>	6.94·10 <sup>-3</sup>	2.16·10 <sup>3</sup>	470	149	47.0	14.9	4.70	1.49

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>Ciała stałe - różne (ciąg dalszy)</b>											
Sól kuchenna	2170 <sup>A</sup>	864.0 <sup>A</sup>	6.50 <sup>A</sup>	3.47·10 <sup>-2</sup>	3.49·10 <sup>3</sup>	1.05·10 <sup>3</sup>	332	105	33.2	10.5	3.32
Stal	7800 <sup>A</sup>	450.0 <sup>A</sup>	80.0 <sup>A</sup>	0.228	1.68·10 <sup>4</sup>	2.69·10 <sup>3</sup>	852	269	85.2	26.9	8.52
Styropian	16.00 <sup>A</sup>	1200 <sup>A</sup>	4.00·10 <sup>-2</sup> <sup>A</sup>	2.08·10 <sup>-2</sup>	27.7	814	258	81.4	25.8	8.14	2.58
Szkoło	2500 <sup>A</sup>	700.0 <sup>A</sup>	1.10 <sup>A</sup>	6.29·10 <sup>-3</sup>	1.39·10 <sup>3</sup>	447	141	44.7	14.1	4.47	1.41
Śnieg (0°C)	200.0 <sup>C</sup>	780.0 <sup>C</sup>	0.150 <sup>C</sup>	9.62·10 <sup>-3</sup>	153	553	175	55.3	17.5	5.53	1.75
Tekstolit	1350 <sup>C</sup>	1500 <sup>C</sup>	0.340 <sup>C</sup>	1.68·10 <sup>-3</sup>	830	231	73.1	23.1	7.31	2.31	0.731

Źródło:

<sup>A</sup> *Tablice chemiczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1997.<sup>B</sup> *Tablice fizyczno-astrofizyczne*, Wydawnictwo Adamantan, Warszawa 1995.<sup>C</sup> S. Wiśniewski, T. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, WNT, Warszawa 1994.

Uwagi:

1. Niektóre zamieszczone w tabeli dane dotyczące współczynnika przewodnictwa cieplnego mają charakter orientacyjny. W skrajnych przypadkach podawane w różnych źródłach wartości różnią się nawet o rząd wielkości.
2. W przypadku materiałów o trudnych do jednoznacznego określenia właściwościach (materiały ceramiczne, tkaniny) umieszczono średnie wartości parametrów.
3. Wielkości zamieszczone w kolumnach 5-12 zostały obliczone na podstawie danych z kolumn 2-4 według następujących wzorów:

$$\beta = \frac{\kappa}{\rho c}, \quad \varepsilon_{th} = \sqrt{\kappa \rho c}, \quad \mu_{th} = \sqrt{\frac{\beta}{\pi f}}$$

## Literatura

1. A.G. Bell, *Am. J. Sci.* **20**, 305 (1880).
2. A. Rosencwaig, *Physics Today* **9**, 23 (1975).
3. A.G. Bell, *Philos. Mag.* **11**, 510 (1881).
4. J. Tyndall, *Proc. R. Soc. London* **31**, 307 (1881).
5. W.C. Röntgen, *Philos. Mag.* **11**, 308 (1881).
6. M.L. Viengerov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **19**, 687 (1938).
7. A.H. Pfund, *Science* **90**, 326 (1939).
8. K.F. Luft, *Ztschr. Tech. Phys.* **24**, 97 (1943).
9. G. Gorelik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **54**, 779 (1946).
10. P.V. Slobodskaya, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **12**, 656 (1948).
11. J.E. Michaels, *Planet. Space Sci.* **7**, 427 (1961).
12. R.M. White, *J. Appl. Phys.* **34**, 3559 (1963).
13. N.J. Kroll, *Appl. Phys.* **36**, 34 (1965).
14. A. Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.* **47**, 64 (1976).
15. L.C. Aamodt, J.C. Murphy, J.G. Parker, *J. Appl. Phys.* **48**, 927 (1977).
16. F.A. McDonald, G.C. Wetsel, Jr., *J. Appl. Phys.* **49**, 2313 (1978).
17. F.A. McDonald, G.C. Wetsel, Jr., in *Physical Acoustics* (W.P. Mason, R.N. Thurston, eds.), Vol. XVIII, Academic Press, Boston 1988, p. 168.
18. A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York 1980.
19. A.C. Tam, in *Ultrasensitive Laser Spectroscopy* (D.S. Kliger, ed.), Academic Press, New York 1983, p. 13.
20. W.P. Żarow, W.S. Lietohow, *Łaziernaja optiko-akusticz'eskaja spiektroskopija*, Nauka, Moskwa 1984.
21. M.Z. Silva, F. Lepoutre, P. Korpium, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9385-9399 (1995).
22. M.Z. Silva, Ph. Forge, F. Lepoutre, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9401-9424 (1995).
23. S. Wiśniewski, *Wymiana ciepła*, PWN, Warszawa 1979.
24. A.W. Łykov, *Teoria ciepłoprzewodności*, Wysszaja Szkoła, Moskwa 1967.
25. *Ćwiczenia laboratoryjne z fizyki*, pod red. F. Kaczmarka, PWN, Warszawa 1982.
26. P. Vernotte, *Comptes Rendus* **246**, 3154 (1958).
27. P. Vernotte, *Comptes Rendus* **247**, 2103 (1958).
28. P. Vernotte, *J. de la Transm. de la Chaleur* **6** (1961).
29. A.W. Łykov, *Tieplotrowodnost' i diffuzia*, Gizliegprom, Moskwa 1948.
30. S. Kaliski, *Biuletyn WAT* **14**, 25 (1965).
31. W. Gogół, *Archiwum Budowy Maszyn* **15**, 145 (1968).
32. Encyklopedia fizyki, PWN, Warszawa 1972, t. I, 527.
33. G.S. Landsberg, *Optyka*, Nauka, Moskwa 1976.
34. C.J. Smith, *Optics*, Edward Arnold Ltd, London 1960.
35. A. Mandelis, *J. Opt. Soc. Am. A* **6**, 298 (1989).
36. A. Mandelis, K.F. Leung, *J. Opt. Soc. Am. A* **8**, 186 (1991).
37. D.Y. Tzou, *Int. J. Heat Mass Transfer* **36**, 401 (1993).
38. A.J. Ångström, *Ann. Phys.* **114**, 513 (1861).
39. A.J. Ångström, *Phil. Mag.* **25**, 130 (1863).
40. A.J. Ångström, *Phil. Mag.* **26**, 161 (1863).
41. C. Glorieux, J. Fivez, J. Thoen, *J. Appl. Phys.* **73**, 684 (1993).
42. F.A. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 123 (1980).
43. F.A. McDonald, *J. Appl. Phys.* **52**, 381 (1981).
44. H.C. Chow, *J. Appl. Phys.* **51**, 4053 (1980).
45. R.S. Quimby, W.M. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 43 (1979).
46. R.S. Quimby, W.M. Yen, *J. Appl. Phys.* **51**, 1252 (1980).
47. L.C. Aamodt, J.C. Murphy, *J. Appl. Phys.* **52**, 4903 (1981).
48. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, J. Fernández, *J. Appl. Phys.* **65**, 4150 (1989).
49. J.C. Murphy, L.C. Aamodt, *J. Appl. Phys.* **51**, 4580 (1980).
50. M. Reichling, H. Grönbeck, *J. Appl. Phys.* **75**, 1914 (1994).
51. M. Vaez Iravani, M. Nikoonahad, *J. Appl. Phys.* **62**, 4065 (1987).
52. H. Grönbeck, M. Reichling, *J. Appl. Phys.* **78**, 6408 (1995).
53. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, A. Ocariz, J. Guitonny, G.C. Pandey, D. Fournier, A.C. Boccara, *J. Appl. Phys.* **79**, 3984 (1996).
54. A. Sánchez-Lavega, A. Salazar, *J. Appl. Phys.* **74**, 536 (1993).
55. T. Ahmed, Z.J. Feng, P.K. Kuo, J. Hartikainen, J. Jaarinen, *J. Nondestr. Eval.* **6**, 169 (1987).
56. M. Luukkala, A. Penttinen, *Electron. Lett.* **15**, 325 (1979).
57. G. Busse, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 759 (1979).
58. E. Brandis, A. Rosencwaig, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 98 (1980).
59. A. Rosencwaig, R.M. White, *Appl. Phys. Lett.* **38**, 165 (1981).
60. T. Baumann, F. Dacol, R.L. Melcher, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 71 (1983).
61. H. Ogiso, S. Nakano, Y. Nagata, K. Yamanaka, T. Koda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**(Sup. 29-1), 13 (1990).

62. G. Diebold, D.L. McFadden, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 447 (1976).
63. C.L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl, L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **55**, 3460 (1984).
64. O. v. Geisau, U. Netzelmann, J. Pelzl, *J. Appl. Phys.* **63**, 3347 (1988).
65. O. v. Geisau, U. Netzelmann, J. Pelzl, *IEEE Trans. Mag.* **MAG-24**, 1954 (1988).
66. O. v. Geisau, U. Netzelmann, S.M. Rezende, J. Pelzl, *IEEE Trans. Mag.* **MAG-26**, 1471 (1990).
67. J. Hartikainen, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 670 (1989).
68. G. Busse, A. Ograbeck, *J. Appl. Phys.* **51**, 3576 (1980).
69. G. Busse, *Opt. Commun.* **36**, 441 (1981).
70. M. Luukkala, *Electr. Lett.* **17**, 540 (1981).
71. R.S. Quimby, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 1037 (1984).
72. P.K. Kuo, J. Hartikainen, I.C. Oppenheim, L.D. Favro, Z.J. Feng, R.L. Thomas, *Rev. Prog. Quant. Nondest. Eval.* **7A**, 273 (1989).
73. J. Hartikainen, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 1334 (1989).
74. J. Hartikainen, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1188 (1989).
75. W. Hurler, M. Pietralla, A. Hammerschmidt, *Diamond Relat. Mater.* **4**, 954 (1995).
76. G. Busse, K.F. Renk, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 366 (1983).
77. J.F. Zuccon, A. Mandelis, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **UFFC-35**, 5 (1988).
78. W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
79. M. Luukkala, A. Letho, A. Jaarinen, M. Jokinen, *IEEE 1982 Ultrason. Symp. Proc.*, 227 (1982).
80. A. Pinto Neto, H. Vargas, L.C.M. Miranda, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 496 (1991).
81. J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, B. Bacon, L. Seibles, W. Banholzer, *J. Appl. Phys.* **71**, 5353 (1992).
82. S.O. Kanstad, P.-E. Nordal, *Powder Tech.* **22**, 133 (1978).
83. P.-E. Nordal, S.O. Kanstad, in *Scanned Image Microscopy* (E.A. Ash, ed.), Academic Press, London 1980, pp. 331-339.
84. D. Wu, G. Zenzinger, W. Karpen, G. Busse, *Materials Science Forum* **210-213**, 289 (1996).
85. J. Hartikainen, *Acta Polytechnica Scandinavica Ph* **164**, 1 (1989).
86. P. Nordal, S. Kanstad, *Physica Scripta* **20**, 659 (1979).
87. R. Santos, L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **52**, 4194 (1981).
88. R.D. Tom, E.P. O'Hara, D. Benin, *J. Appl. Phys.* **53**, 5392 (1982).
89. E.Y. Wang, W.A. Albers, C.E. Bleil, in *II-VI Semiconducting Compounds* (D.G. Thomas, ed.), Benjamin, New York 1967, p. 136.
90. A. Rosencwaig, J. Opsal, W.L. Smith, D.L. Willenborg, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 1013 (1985).

91. J. Opsal, M.W. Taylor, W.L. Smith, A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.* **61**, 240 (1987).
92. M. Engelhardt, *Solid State Tech.* **33**, 151 (1990).
93. M.B. Suddendorf, M. Liu, M.G. Somekh, *Scanning* **14**, 247 (1992).
94. J. Hartmann, M. Reichling, E. Matthias, *Proc. 9<sup>th</sup> Intern. Conf. on Photoacoustic and Photothermal Phenomena*, Nanjing (China) 1996, S-297.
95. J. Hartmann, P. Voigt, M. Reichling, *J. Appl. Phys.* **81**, 2966 (1997).
96. H. Coufal, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 59 (1984).
97. H. Coufal, *Thin Solid Films* **193/194**, 905 (1990).
98. M. Mieszkowski, A. Mandelis, *J. Opt. Soc. Am. A* **7**, 552 (1990).
99. F.A. McDonald, *Appl. Opt.* **18**, 1363 (1979).
100. A. Sikorska, S. Zachara, *Proc. SPIE* **1844**, 319 (1992).
101. P. Korpiun, B. Büchner, *Appl. Phys. B* **30**, 121 (1983).
102. A.C. Tam, Y.H. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 471 (1980).
103. A. Hordvik, H. Schlossberg, *Appl. Opt.* **16**, 101 (1977).
104. A. Rosencwaig, *Am. Lab.* **11**, 39 (1979).
105. A. Rosencwaig, G. Busse, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 725 (1980).
106. G. Busse, A. Rosencwaig, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 815 (1980).
107. M.M. Farrow, R.K. Burnham, M. Auzanneau, S. Olsen, N. Purdie, E.M. Eyring, *Appl. Opt.* **17**, 1093 (1978).
108. W. Jackson, N.M. Amer, *J. Appl. Phys.* **51**, 3343 (1980).
109. A. Rosencwaig, J. Opsal, D.L. Willenborg, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 166 (1983).
110. W.C. Mundy, R.S. Hughes, C.K. Carniglia, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 985 (1983).
111. M.A. Olmstead, N.M. Amer, S. Kohn, D. Fournier, A.C. Boccara, *Appl. Phys. A* **32**, 141 (1983).
112. J. Opsal, A. Rosencwaig, D.L. Willenborg, *Appl. Opt.* **22**, 3169 (1983).
113. E. Welsch, *J. Mod. Opt.* **38**, 2159 (1991).
114. S. Ameri, E.A. Ash, V. Neuman, C.R. Petts, *Electron. Lett.* **17**, 37 (1981).
115. L.C.M. Miranda, *Appl. Opt.* **22**, 2882 (1983).
116. H. Takamatsu, *Appl. Phys.* **29**, 2847 (1990).
117. Z. Sodnik, H.J. Tiziani, *Opt. Commun.* **58**, 295 (1986).
118. L. Chen, K.H. Yang, S.Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1349 (1987).
119. J. Bodzenta, B. Pustelna, R. Bukowski, Z. Kleszczewski, *Materiały OSA '93*, Rzeszów 1993, 363.
120. *International Critical Tables*, National Research Council, McGraw Hill, New York 1930, vol. VII, p. 4.
121. A. Marcano O., J. Castillo, *Braz. J. Phys.* **22**, 25 (1992).
122. A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 130 (1980).

123. C.J. Manning, R.A. Palmer, F. Charbonnier, *J. Appl. Phys.* **71**, 2433 (1992).
124. J.D. Spear, R.E. Russo, *J. Appl. Phys.* **70**, 580 (1991).
125. A.C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, N.M. Amer, *Opt. Lett.* **5**, 377 (1980).
126. J. Bodzenta, R. Bukowski, Z. Kleszczewski, J. Mazur, B. Pustelny, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Matematyka-Fizyka z. 73*, 51 (1996).
127. J.D. Spear, R.E. Russo, *J. Appl. Phys.* **70**, 580 (1991).
128. E. Legal Lasalle, F. Lepoutre, J.P. Roger, *J. Appl. Phys.* **64**, 1 (1988).
129. A.Ł. Głazow, K.Ł. Muratikow, *Pis'ma w Żurnal Technicz'eskiej Fiziki* **16**, 81 (1990).
130. A. Glazov, K. Muratikov, *Opt. Commun.* **84**, 283 (1991).
131. A.Ł. Głazow, K.Ł. Muratikow, *Żurnal Technicz'eskiej Fiziki* **63**(4), 160 (1993).
132. A.Ł. Głazow, K.Ł. Muratikow, *Żurnal Technicz'eskiej Fiziki* **63**(7), 115 (1993).
133. A. Glazov, K. Muratikov, *J. Appl. Phys.* **76**, 3279 (1994).
134. A. Yariv, P. Yeh, *Optical Waves in Crystals*, John Wiley & Sons, New York 1984.
135. J. Bodzenta, J. Mazur, *Proc. 26<sup>th</sup> Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Ustroń 1997, 71.
136. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, J. Fernández, *J. Appl. Phys.* **74**, 1539 (1993).
137. M. Bertolotti, L. Fabbri, E. Fazio, R. Li Voti, C. Sibilìa, G. Leakhou, A. Ferrari, *J. Appl. Phys.* **69**, 3421 (1991).
138. J.F. Power, M.A. Schweitzer, *Opt. Eng.* **36**, 521 (1997).
139. U. Netzelmann, *Proc. 4<sup>th</sup> Workshop on Photoacoustics and Photothermics*, Ustroń 1999, 139.
140. H. Eichler, G. Salje, H. Stahl, *J. Appl. Phys.* **44**, 5383 (1973).
141. C.C. Williams, *IEEE Trans. Son. and Ultrason.* **SU-32**, 365 (1985).
142. A. Rosencwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973).
143. A. Rosencwaig, *Science* **181**, 657 (1973).
144. A. Rosencwaig, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 1133 (1977).
145. W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier, *Appl. Opt.* **20**, 1333 (1981).
146. A. Mandelis, F. Boroumand, H. Solka, J. Highfield, H. van den Bergh, *Appl. Spectrosc.* **44**, 132 (1990).
147. K. Tanaka, Y. Ichimura, K. Sindoh, *J. Appl. Phys.* **63**, 1815 (1988).
148. M. Müller, S. Basun, S. Glaser, K.F. Renk, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3476 (1991).
149. H.S. Bennett, R.A. Forman, *J. Appl. Phys.* **48**, 1432 (1977).
150. J.F. McClelland, R.N. Kniseley, in *Laser and Electron Beam Processing of Materials* (C.W. White, P.S. Percy, eds.), Academic Press, New York 1980, p. 208.
151. P. Helander, I. Lundström, *J. Appl. Phys.* **54**, 5069 (1983).
152. E. Welsch, H.-G. Walther, K. Friedrich, P. Eckardt, *J. Appl. Phys.* **67**, 6575 (1990).
153. M. Fathallah, M. Ben Said, R. Bennaceur, *phys. stat. sol. (a)* **99**, 521 (1987).

154. E. Welsch, in *Handbook of Optical Properties. Vol. I: Thin Films for Optical Coatings* (R.E. Hummel, K.H. Guenther, eds.), CRC Press, Boca Raton 1995, p. 243.
155. G.C. Wetsel, F.A. McDonald, *Appl. Phys. Lett.* **30**, 252 (1977).
156. Y.C. Teng, B.S.H. Royce, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 557 (1980).
157. A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **54**, 3404 (1983).
158. S.V. Egerev, A.V. Fokin, A.E. Pashin, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 2691 (1996).
159. R. Englman, *Non-Radiative Decays of Ions and Molecules in Solids*, North-Holland, Amsterdam 1979.
160. *Radiationless Processes*, B. Dibandjo, V. Goldberg, eds., Plenum Press, New York 1980.
161. M. Grinberg, A. Mandelis, K. Fieldsted, *Phys. Rev. B* **48**, 5935 (1993).
162. M. Grinberg, W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **55**, 5581 (1997).
163. D. Cahen, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 810 (1978).
164. A. Mandelis, *Anal. Sci.* **6**, 491 (1990).
165. R.E. Wagner, A. Mandelis, *Phys. Rev. B* **38**, 9920 (1988).
166. *Photoacoustic and Thermal Wave Phenomena in Semiconductors* (A. Mandelis, ed.), Elsevier Science, New York 1987.
167. V.A. Sablikov, V.B. Sandomirskii, *phys. stat. sol. (b)* **120**, 471 (1983).
168. A.N. Vasilev, V.A. Sablikov, V.B. Sandomirskii, *Izv. Vuzov: Fizika* **36**, 119 (1987).
169. A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce, *J. Appl. Phys.* **50**, 7138 (1979).
170. R.C. Powell, D.P. Neikirk, D. Sardar, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 486 (1980).
171. A. Mandelis, B.S.H. Royce, *J. Appl. Phys.* **50**, 4330 (1979).
172. A. Mandelis, Z. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 2977 (1992).
173. Y.H. Wong, R.L. Thomas, G.F. Hawkins, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 538 (1978).
174. H.K. Wickramasinghe, R.C. Bray, V. Jipson, C.F. Quate, J.R. Salcedo, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 923 (1978).
175. A. Rosencwaig, G. Busse, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 725 (1980).
176. L.D. Favro, P.K. Kuo, J.J. Pouch, R.L. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 953 (1980).
177. M. Luukkala, S.G. Askerov, *Electron. Lett.* **16**, 84 (1980).
178. *Scanned Image Microscopy* (E.A. Ash, ed.), Academic Press, New York 1980.
179. A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.* **51**, 2210 (1980).
180. J. Bodzenta, B. Pustelna, Z. Kleszczewski, *Ultrasonics* **31**, 315 (1993).
181. P.M. Patel, D.P. Almond, H. Reiter, *Appl. Phys. B* **43**, 9 (1987).
182. K. Hane, T. Kanie, S. Hattori, *J. Appl. Phys.* **64**, 2229 (1988).
183. J. Stor-Pellinen, M. Oksanen, R. Vuohelainen, J. Rantala, J. Hartikainen, M. Luukkala, *IEEE 1989 Ultrason. Symp. Proc.* **1**, 665 (1989).

184. Z.A. Chaudhury, T.Ahmed, G.M. Newaz, L. Wang, S.A. Akbar, *Materials Letters* **34**, 76 (1998).
185. G. Busse, A. Rosencwaig, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 815 (1980).
186. R.L. Thomas, J.J. Pouch, Y.H. Wong, L.D. Favro, P.K. Kuo, *J. Appl. Phys.* **51**, 1152 (1980).
187. T. Savada, H. Schimizu, S. Oda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, L25 (1981).
188. G. Wu, G. Zenzinger, W. Karpen, G. Busse, *Materials Science Forum* **210-213**, 289 (1996).
189. J. Bodzenta, *Chaos, Solitons & Fractals* **10**, 2087 (1999).
190. K.R. Grice, L.J. Inglehart, L.D. Favro, P.K. Kuo, R.L. Thomas, *J. Appl. Phys.* **54**, 6245 (1983).
191. J. Hartikainen, J. Jaarinen, M. Luukkala, *Rev. Prog. Quant. Nondestr. Eval.* **8B**, 1321 (1989).
192. J. Rantala, J. Hartikainen, J. Jaarinen, *Appl. Phys. A* **50**, 465 (1990).
193. R.A. McFarlane, L.D. Hess, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 137 (1980).
194. J.J. Pouch, R.L. Thomas, Y.H. Wong, J. Schuldies, J. Srinivasan, *J. Opt. Soc. Am.* **70**, 562 (1980).
195. H. Ogiso, S. Nakano, Y. Nagata, K. Yamanaka, T. Koda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (Sup. 30-1), 250 (1990).
196. Y. Nagata, K. Yamanaka, H. Ogiso, S. Nakano, T. Koda, *Nondestr. Test. Eval.* **8-9**, 1013 (1992).
197. J. Bodzenta, B. Pustelna, Z. Kleszczewski, *Proc. SPIE* **1844**, 187 (1992).
198. T. Orth, U. Netzelmann, J. Pelzl, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1979 (1988).
199. J. Pelzl, U. Netzelmann, T. Orth, R. Kordecki, in *Springer Series in Optical Sciences* **62, Photoacoustic and Photothermal Phenomena II** (J.C. Murphy, J.W. MacLachlan-Spicer, L. Aamodt, B.S.H. Royce, eds), Springer-Verlag, Heidelberg 1990, p. 2.
200. D.S. Burghi, N.J. Dovichi, *Appl. Opt.* **26**, 4665 (1987).
201. G. Busse, *IEEE Trans. Son. and Ultrason.* **SU-32**, 355 (1985).
202. G. Busse, in *Physical Acoustics vol. XVIII* (W.P. Mason, R.N. Thurston, eds.), Academic Press, San Diego 1988, p. 403.
203. G. Busse, in *Physical Acoustics* (O. Leroy, M.A. Breazeale, Eds.), Plenum Press, New York 1991, p. 31.
204. O. Dóka, A. Miklós, A. Lőrincz, *Appl. Phys. A* **48**, 415 (1989).
205. K. Friedrich, H.G. Walther, *J. Mod. Opt.* **38**, 89 (1991).
206. L.J. Inglehart, K.R. Grice, L.D. Favro, P.K. Kuo, R.L. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 446 (1983).
207. J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, J.A. Herb, C.F. Gardinier, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1576 (1992).
208. J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, B. Bacon, L. Seibles, *J. Appl. Phys.* **71**, 5353 (1992).

209. D.L. Balageas, *High Temperatures – High Pressures* **21**, 85 (1989).
210. R.E. Taylor, *High Temperatures – High Pressures* **15**, 299 (1983).
211. R.E. Imhof, F.R. Thornley, J.R. Gilchrist, D.J.S. Birch, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 1829 (1986).
212. K.V. Lapshin, A.N. Petrovsky, A.O. Salnick, V.V. Zuev, *Pis'ma w Zhurnal Technit-scheskoj Fiziki* **20**, 60 (1994).
213. R.E. Imhof, D.J.S. Birch, M.M. Moxin, J.F. Webb, P.H. Willson, T.A. Strivens, *British Journal of NDT* (w druku – informacja prywatna).
214. M. Bertolotti, G. Liakhou, R. Li Voti, F. Michelotti, C. Sibilis, *J. Appl. Phys.* **74**, 7078 (1993).
215. S.B. Peralta, Z.H. Chen, A. Mandelis, *Ferroelectrics* **118**, 425 (1991).
216. J. Bodzenta, *Materiały II Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1997, 37.
217. J. Bodzenta, J. Mazur, *Proc. 26<sup>th</sup> Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Ustroń 1997, 75.
218. P. Cielo, L.A. Utracki, M. Lamontagne, *Can. J. Phys.* **64**, 1172 (1986).
219. G. Lu, W.T. Swann, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1556 (1991).
220. O.W. Kāding, H. Skurk, A.A. Maznev, E. Matthias, *Appl. Phys. A* **61**, 253 (1995).
221. R.W. King, *Phys. Rev.* **6**, 437 (1915).
222. B. Abeles, G.D. Cody, D.S. Beers, *J. Appl. Phys.* **31**, 1585 (1960).
223. Y.S. Toloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho, M.C. Nicolasu, *Thermal Diffusivity*, IFI/Plenum Press, New York 1973.
224. M.J. Adams, G.F. Kirkbright, *Analyst* **102**, 281 (1977).
225. M.J. Adams, G.F. Kirkbright, *Analyst* **102**, 678 (1977).
226. A. Lachaine, P. Poulet, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 953 (1984).
227. N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas, L.C.M. Miranda, *J. Appl. Phys.* **61**, 3025 (1987).
228. G. Rousset, F. Lepoutre, L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* **54**, 2383 (1983).
229. Z.C. Zhang, J.P. Roger, D. Fournier, A.C. Boccara, J.C. Wang, *Thin Solid Films* **186**, 361 (1990).
230. J. Bodzenta, J. Mazur, R. Bukowski, Z. Kleszczewski, *Proc. SPIE* **2643**, 286 (1995).
231. J. Bodzenta, J. Mazur, *Proc. SPIE* **3581**, 278 (1998).
232. I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, A. Maesono, *Rev. Sci. Instrum.* **56**, 1643 (1985).
233. I. Hatta, R. Kato, A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L493 (1986).
234. I. Hatta, R. Kato, A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 475 (1987).
235. I. Hatta, H. Yao, R. Kato, A. Maesono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 2651 (1990).
236. Y. Gu, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1295 (1991).
237. R. Kato, A. Maesono, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3656 (1993).

238. Y. Gu, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1137 (1991).
239. Y. Gu, X. tang, Y. Xu, I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1365 (1993).
240. T. Yamane, Y. Mori, S. Katayama, M. Todoki, *J. Appl. Phys.* **82**, 1153 (1997).
241. T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki, I. Hatta, *J. Appl. Phys.* **80**, 4358 (1996).
242. A. Maesono, R.P. Tye, *Proc 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. Applications of Diamond Films and Related Materials* (A. Feldman, Y. Tzeng, W.A. Yarbrough, M. Yoshikawa, M. Murakawa, eds.), Tokyo (Japan) 1995, 631.
243. Katalog firmy ULVAC Sinku-Riko, Inc., produkt Nr 8708-A18/97.
244. P.K. Kuo, M.J. Lin, C.B. Reyes, L.D. Favro, R.L. Thomas, D.S. Kim, Shu-yi Zhang, L.J. Inglehart, D. Fournier, A.C. Boccara, N. Yacoubi, *Can. J. Phys.* **64**, 1165 (1986).
245. P.K. Kuo, E.D. Sandler, L.D. Favro, R.L. Thomas, *Can. J. Phys.* **64**, 1168 (1986).
246. A. Figari, *J. Appl. Phys.* **71**, 3138 (1992).
247. A. Figari, *Quantitative Infrared Thermography Conference Proc.*, Châtenay-Malabry (France) 1992.
248. Z. Kleszczewski, J. Bodzenta, B. Pustelny, *Materiały I Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1995, 89.
249. K. Plamann, D. Fournier, B.C. Forget, A.C. Boccara, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 699 (1996).
250. M. Bertolotti, R. Li Voti, G. Liakhou, C. Sibilis, *Rev Sci. Instrum.* **64**, 1576 (1993).
251. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, *Rev Sci. Instrum.* **66**, 275 (1995).
252. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, *Rev Sci. Instrum.* **65**, 2896 (1994).
253. T.R. Anthony, W.F. Banholzer, J.F. Fleischer, L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, R.W. Pryor, *Phys. Rev. B* **42**, 1104 (1990).
254. J. Rantala, *Acta Polytechnica Scandinavica Ph186*, 1 (1993).
255. J. Rantala, L. Wei, P.K. Kuo, J. Jaarinen, M. Luukkala, R.L. Thomas, *J. Appl. Phys.* **73**, 2714 (1993).
256. R. Bukowski, J. Bodzenta, J. Mazur, Z. Kleszczewski, *Materiały I Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1995, 41.
257. R. Bukowski, J. Bodzenta, J. Mazur, Z. Kleszczewski, *Materials Science Forum* **210-213**, 295 (1996).
258. M. Reichling, T. Klotzbücher, J. Hartmann, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 756 (1998).
259. J. Hartmann, M. Costello, M. Reichling, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 117 (1998).
260. A. Salazar, A. Sánchez-Lavega, A. Ocariz, J. Guitonny, J.C. Pandey, D. Fournier, A.C. Boccara, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 626 (1995).
261. A.N. Petrovsky, A.O. Salnick, D.O. Mukhin, B.V. Spitsyn, *Mater. Sci. Eng.* **B11**, 353 (1992).
262. D.G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
263. T.R. Anthony, J.L. Fleischer, J.R. Olson, D.G. Cahill, *J. Appl. Phys.* **69**, 8122 (1991).
264. M. Maliński, L. Bychto, R. Kisiel, *Molecular and Quantum Acoustics* **19**, 169 (1998).

265. M. Reichling, *Proc. 26<sup>th</sup> Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Ustroń 1997, 87.
266. J. Bodzenta, in *Frontiers in Interdisciplinary Physics*, IAPS Press, San Diego 1989, w druku.
267. Z. Chen, A. Mandelis, *Phys. Rev. B* **46**, 13526 (1992).
268. E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 688 (1996).
269. Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blanck, O. Chauvet, Ch. Hellwig, K. Plamann, *phys. stat. sol. (a)* **154**, 219 (1996).
270. J.E. Graebner, J.A. Mucha, L. Seibles, G.W. Kammlott, *J. Appl. Phys.* **71**, 3143 (1992).
271. K.E. Goodson, O.W. Käding, M. Rösler, R. Zachai, *J. Appl. Phys.* **77**, 1385 (1995).
272. Z. Chen, A. Mandelis, *Phys. Rev. B* **46**, 13526 (1992).
273. E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl, *Diamond Relat. Mater.* **5**, 688 (1996).
274. Y. von Kaenel, J. Stiegler, E. Blanck, O. Chauvet, Ch. Hellwig, K. Plamann, *phys. stat. sol. (a)* **154**, 219 (1996).
275. J.E. Graebner, J.A. Mucha, L. Seibles, G.W. Kammlott, *J. Appl. Phys.* **71**, 3143 (1992).
276. K.E. Goodson, O.W. Käding, M. Rösler, R. Zachai, *J. Appl. Phys.* **77**, 1385 (1995).
277. J. Szmidt, *Electron Technology* **29**, 201 (1996).
278. K.E. Goodson, O.W. Käding, M. Rösler, R. Zachai, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3134 (1995).
279. J. Bodzenta, J. Mazur, S. Mitura, P. Niedzielski, *JCVD* **3**, 311 (1995).
280. J. Bodzenta, J. Mazur, R. Bukowski, Z. Kleszczewski, *Materials Science Forum* **210-213**, 439 (1996).
281. J. Bodzenta, J. Mazur, Z. Kleszczewski, *JCVD* **5**, 288 (1997).
282. J. Mazur, J. Bodzenta, Z. Kleszczewski, in *Diamond Based Composites and Related Materials* (M.A. Prelas, A. Benedictus, L.-T.S. Lin, G. Popovichi, P. Gielisse, eds.), NATO ASI Series 3. High Technology – Vol. 38, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1997, p. 261.
283. J. Bodzenta, J. Mazur, Z. Kleszczewski, in *Diamond and Diamond-Like Film Application* (P.J. Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovichi, M.A. Prelas, eds.), Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster 1998, p. 321.
284. J. Bodzenta, J. Mazur, B. Burak, *Proc. 28<sup>th</sup> Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Ustroń 1999, 111.
285. J. Mazur, J. Bodzenta, *Proc. 28<sup>th</sup> Winter School on Molecular and Quantum Acoustics*, Ustroń 1999, 133.
286. J. Bodzenta, J. Mazur, B. Burak, *Materiały OSA '99*, Kraków-Zakopane 1999, 243.
287. M.A. Afromowitz, P.-S. Yeh, S. Yee, *J. Appl. Phys.* **48**, 209 (1977).
288. A. Harata, T. Sawada, *J. Appl. Phys.* **65**, 959 (1989).
289. J.F. Power, *Appl. Spectrosc.* **45**, 1240 (1991).



290. C.L. Cesar, H. Vargas, L.C.M. Miranda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, 599 (1985).
291. U. Netzelmann, J. Pelzl, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 854 (1984).
292. R.A. Palmer, R.M. Dittmar, *Thin Solid Films* **223**, 31 (1993).
293. E.Y. Jiang, R.A. Palmer, N.E. Barr, N. Morosoff, *Appl. Spectrosc.* **51**, 1238 (1997).
294. J. Opsal, A. Rosencwaig, *J. Appl. Phys.* **53**, 4240 (1982).
295. G. Busse, A. Rosencwaig, *J. Photoacoustics* **1**, 365 (1983).
296. A.K.S. Takhur, *Lett. Mass Heat Transfer* **9**, 385 (1982).
297. H.J. Vidberg, J. Jaarinen, D.O. Riska, *Can. J. Phys.* **64**, 1178 (1986).
298. V. Gusev, T. Velinov, K. Bransalov, *Semicond. Sci. Technol.* **4**, 20 (1989).
299. A. Mandelis, S.B. Peralta, J. Thoen, *J. Appl. Phys.* **70**, 1761 (1991).
300. A. Mandelis, *J. Math. Phys.* **26**, 2676 (1985).
301. A. Mandelis, E. Schoubs, S.B. Peralta, J. Thoen, *J. Appl. Phys.* **70**, 1771 (1991).
302. T.-C. Ma, M. Munidasa, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **71**, 6029 (1992).
303. M. Munidasa, T.-C. Ma, A. Mandelis, S.K. Brown, L. Mannik, *Mater. Sci. Eng.* **A159**, 111 (1992).
304. J. Fivez, J. Thoen, *J. Appl. Phys.* **75**, 7696 (1994).
305. T.T.N. Lan, U. Seidel, H.G. Walther, *J. Appl. Phys.* **77**, 4736 (1995).
306. T.T.N. Lan, U. Seidel, H.G. Walther, G. Goch, B. Schmitz, *J. Appl. Phys.* **78**, 4108 (1995).
307. U. Seidel, T.T.N. Lan, H.G. Walther, B. Schmitz, J. Geerkens, G. Goch, *Opt. Eng.* **36**, 376 (1997).
308. A. Mandelis, *J. Phys. A: Math. Gen.* **24**, 2485 (1991).
309. M. Munidasa, A. Mandelis, *J. Opt. Soc. Am. A* **8**, 1851 (1991).
310. M. Munidasa, A. Mandelis, C. Ferguson, *Appl. Phys. A* **54**, 244 (1992).
311. A.N. Petrovsky, A.O. Salnick, V.V. Zuev, V.V. Grigoryev, M.M. Mikhtiev, in *Springer Series in Optical Sciences 69, Photoacoustic and Photothermal Phenomena III* (D. Bičanić, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg 1992, p. 390.
312. V.V. Grigoryev, V.V. Zuev, M.M. Mikhtiev, A.N. Petrovsky, A.O. Salnick, *Fizika i Technika Poluprovodnikov* **24**, 2031 (1990).
313. Z.H. Chen, R. Bleiss, A. Mandelis, A. Buczkowski, F. Shimura, *J. Appl. Phys.* **73**, 5043 (1993).
314. J.C. Cheng, S.Y. Zhang, *J. Appl. Phys.* **74**, 5718 (1993).
315. G. González de la Cruz, Yu. G. Gurevich, *J. Appl. Phys.* **80**, 1726 (1996).
316. S.J. Sheard, M.G. Somekh, T. Hiller, *Mater. Sci. Eng.* **B5**, 101 (1990).
317. A.O. Salnick, A.N. Petrovsky, D.O. Mukhin, V.V. Zuev, in *Springer Series in Optical Sciences 69, Photoacoustic and Photothermal Phenomena III* (D. Bičanić, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg 1992, p. 381.

318. B. Büchner, N. Cella, D. Cahen, *Proc. 10<sup>th</sup> E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Lisbon (Portugal) 1991, 653.
319. B. Büchner, N. Cella, D. Cahen, in *Springer Series in Optical Sciences 69, Photoacoustic and Photothermal Phenomena III* (D. Bičanić, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg 1992, p. 403.
320. H.Y. Choe, H.J. Seo, B.K. Moon, H.L. Park, H.S. Kim, K.S. Yi, C. Kum, S.I. Yun, *J. Korean Phys. Soc.* **20**, 268 (1987).
321. D. Cahen, P.-E. Nordal, S.O. Kanstad, *Solar Cells* **25**, 155 (1988).
322. F.R. Kessler, U. Barkow, S. Kolodinski, *phys. stat. sol. (a)* **126**, 545 (1991).
323. D. Cahen, D.H. Scott, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 446 (1985).
324. D. Cahen, B. Büchner, H. Flaisher, M. Wolf, in *Springer Series in Optical Sciences 62, Photoacoustic and Photothermal Phenomena II* (J.C. Murphy, J.W. MacLachlan-Spicer, L. Aamodt, B.S.H. Royce, eds), Springer-Verlag, Heidelberg 1990, p. 389.
325. Y. Kanemitsu, S. Imamura, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 872 (1989).
326. A.C. Tam, *Appl. Phys. Lett.* **37**, 978 (1980).
327. Y. Kanemitsu, H. nabeta, H. Matsue, A. Yamamoto, Y. Nagata, K. Yamanaka, T. Koda, Y. Masumoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**(Sup. 31-1), 29 (1991).
328. A. Asano, T. Ichimura, Y. Uchida, H. Sakai, *J. Appl. Phys.* **63**, 2346 (1988).
329. L. Luciani, U. Zammit, M. Marinelli, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, S. Martellucci, *Appl. Phys. A* **49**, 205 (1989).
330. G. Washidzu, T. Hara, R. Ichikawa, H. Takamatsu, S. Sumie, Y. Nishimoto, Y. Nakai, H. Hashizume, T. Miyoshi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1025 (1991).
331. S. Petzoldt, A.P. Elg, M. Reichling, J. Reif, E. Matthias, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2005 (1988).
332. A. Othonos, A. Mandelis, M. Nestoros, C. Christofides, *Opt. Eng.* **36**, 400 (1997).
333. G. Busse, *NDT&E International* **27**, 253 (1994).
334. R.E. Imhoff, D.J.S. Birch, F.R. Thornley, J.R. Gilchrist, T.A. Strivens, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **18**, L103 (1985).
335. J.P. Jaarinen, R.Y. Rajala, T.P. Tiusanen, M. Luukkala, *IEEE Trans. Son. and Ultrason.* **SU-32**, 375 (1985).
336. C. Christofides, A. Mandelis, *J. Appl. Phys.* **68**, R1 (1990).
337. J. Bodzenta, J. Mazur, Z. Kleszczewski, *Molecular and Quantum Acoustics* **17**, 311 (1996).
338. J. Mazur, J. Bodzenta, Z. Kleszczewski, *Materiały II Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1997, 209.
339. J. Bodzenta, J. Mazur, R. Bukowski, *Materiały I Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1995, 33.
340. M. Langer, S. Mitura, J. Bodzenta, *Materiały I Seminarium „Zagadnienia termiczne w elektronice”*, Szklarska Poręba 1996, 149.
341. J. Bodzenta, J. Mazur, *Materiały OSA '99*, Kraków-Zakopane 1999, 295.

342. R. Bukowski, J. Bodzenta, Z. Kleszczewski, *Akustyka Molekularna i Kwantowa* 13, 33 (1992).
343. J. Bodzenta, R. Bukowski, Z. Kleszczewski, *Akustyka Molekularna i Kwantowa* 13, 49 (1992).
344. J. Bodzenta, *Materiały I Seminarium „Zagadnienia termiczne w elektronice”*, Szklarska Poręba 1996, 55.
345. J. Bodzenta, *Materiały II Krajowej Konferencji „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”*, Gliwice 1997, 25.

## FALE TERMICZNE W BADANIACH CIAŁ STAŁYCH

### Streszczenie

Monografia poświęcona jest możliwościom wykorzystania wygenerowanych światłem o zmiennym natężeniu nierównowagowych pól temperatury w badaniach ciał stałych. Jest to dziedzina nauki, która bardzo intensywnie rozwinęła się w ostatnich latach i znalazła szerokie zastosowania praktyczne.

Praca składa się z sześciu rozdziałów, których treść obejmuje aspekty teoretyczne i praktyczne związane z wykorzystaniem fal termicznych w pomiarach. Rozdział pierwszy, stanowiący wprowadzenie do dalszej części monografii, to ogólna charakterystyka zjawiska fototermicznego i fotoakustycznego. Zawiera on rys historyczny i zwraca uwagę na praktyczne możliwości wykorzystania obydwu zjawisk w pomiarach. W rozdziale drugim autor przedstawił podstawy teoretyczne opisu zmiennych pól temperatury, ze szczególnym uwzględnieniem pól wytworzonych przez okresowo zmienne źródła ciepła. Istnienie w ośrodku takich źródeł powoduje rozchodzenie się w nim fal termicznych. Ich własnościom poświęcony jest rozdział trzeci, w którym opisano również podstawowe modele opisu oddziaływania fal termicznych z próbką. Rozdział ten kończy część pierwszą pracy, mającą dać czytelnikowi możliwość zapoznania się z podstawami teoretycznymi wykorzystania fal termicznych w pomiarach.

Rozdział czwarty poświęcony jest w całości metodom generacji i detekcji fal termicznych. W przypadku metod detekcji autor opisał najczęściej stosowane metody, wraz z przedstawieniem opisu teoretycznego procesów fizycznych odpowiedzialnych za rejestrację sygnału. Kolejny rozdział stanowi przegląd możliwości zastosowania fal termicznych w pomiarach. Scharakteryzowano w nim typowy układ pomiarowy i opisano podstawowe grupy pomiarów fototermicznych: spektroskopię, obrazowanie, wyznaczenie własności cieplnych. Zaprezentowano również możliwości badania głębokościowych profili własności w próbkach niejednorodnych. Całość monografii podsumowuje rozdział szósty.

Monografia prezentuje pełny i wyczerpująco omówiony zakres tematyczny, obejmujący podstawy fizyczne zjawiska fototermicznego i fotoakustycznego, podstawy teoretyczne fototermicznych metod pomiarowych i opis ich praktycznej realizacji. Całość ilustrują przykładowe wyniki analiz numerycznych i eksperymentów.

## THERMAL WAVES IN INVESTIGATIONS OF SOLIDS

### Abstract

The monograph is devoted to possibilities of application of non-equilibrium temperature fields generated by intensity modulated light in investigations of solids. This field of science has intensively developed during last years and has found wide practical applications.

The book consists of six chapters, which covers theoretical and practical aspects connecting with use of thermal waves in measurements. The first chapter is a general characteristic of photothermal and photoacoustic effects, and is an introduction to subsequent part of the monograph. It includes historical sketch and pays an attention to possibilities of practical applications of both effects. In the second chapter theoretical backgrounds of description of variable temperature fields, especially fields generated by periodically variable heat sources are presented. Existence of such sources in the medium results in propagation of thermal waves in it. The third chapter is devoted to properties of thermal waves and basic theoretical models for description of its interaction with a sample. This chapter completes the first part of the book, which should get acquainted a reader with theoretical basics of use thermal waves in measurements.

In the fourth chapter methods of generation and detection of thermal waves are described. For the most often used detection methods, theoretical descriptions of physical processes responsible for signal registration are shown. The next chapter is a review of applications of thermal waves in measurements. In this chapter typical measuring setup and main group of photothermal measurements i.e. spectroscopy, imaging, determination of thermal parameters are described. Potentialities of investigation of depth profiles of properties in non-homogeneous samples are also presented. Whole the monograph is summarized in the chapter six.

The monograph presents complete and comprehensive scope of topics, covering physical basics of photothermal and photoacoustic effects, theoretical backgrounds of photothermal measuring methods and descriptions of its practical realizations. The whole is illustrated by exemplary results of numerical analysis and experiments.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P.3359/99/85

Druk: Drukarnia Głogów, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 48 50