B 2959

PANNON AGRÁRTUDOMÁNYI EGYETEM MEZŐGAZDASÁGTUDOMÁNYI KAR

MOSONMAGYARÓVÁR, MATEMATIKA-FIZIKA TANSZÉK

és

MTA IZOTÓPKUTATÓ INTÉZET,

FIZIKAI FŐOSZTÁLY,

BUDAPEST

VIZSGÁLATOK A FOTOTERMIKUS EFFEKTUS FOTOAKUSZTIKUS SPEKTROSZKÓPIAI ÉS ANYAGVIZSGÁLATI ALKALMAZÁSÁRA

1989.

Készítette: *Dóka Ottó*

B 2959

TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés.....1

1. A jelenség felfedezése, korai elméletek.....3

2. Modern eredmények.....8

3. A fotoakusztikus spektroszkópia.....27

4. A diffuzan reflektáló közegek fotoakusztikus spektroszkópiája.....29

5. A fotoakusztikus spektroszkópok általános felépítése.....36

6. A vizsgálatoknál alkalmazott mérőberendezés leírása.....42

7. Néhány dozimetriai alapfogalom.....47

8. ^{60}Co-nal besugarazott LiF por fotoakusztikus spektroszkópiája.....50

8.1 A minta előkészítése.....53

8.2 Mérési eredmények.....54

9. Tejpor fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálata....73

10. A fotoakusztikus módszer továbbfejlesztésének irányai.....77

10.1 Hőhullámdetektálási módszerek.....79

10.2 A mélységi analízis felbontóképessége.....86

Összefoglalás.....94

Irodalomjegyzék.....98

Bevezetés

A fény-anyag kölcsönhatás vizsgálata fontos információkat szolgáltat mind a fény, mind az anyag sajátosságairól. E kölcsönhatás során az elnyelődött fényenergia az anyag felmelegedését, fotoelektromos effektust, fotokémiai és biokémiai folyamatokat idézhet elő. Ismeretes, hogy ezekkel, a fizika, kémia és biológia különböző speciális területei foglalkoznak. Az abszorpciós spektroszkópia különböző módszerei a transzmittált, vagy reflektált fényt mérik. A fototermikus effektus, amely az elnyelt fényenergia hővé alakulását jelenti, részletesebb kutatása csak az utóbbi évtizedekben került előtérbe. A fototermikus effektus fotoakusztikus mérése során a mintában elnyelődött fényenergia azon részét mérjük, amely **nemsugárzásos folyamatok révén hővé alakul át.**

Vizsgálataink során történeti fejlődésben bemutatjuk a fototermikus effektus fotoakusztikus mérésének általános elméletét. Behatóbban tárgyaljuk porok (erősen szóró közegek) fotoakusztikus spektroszkópiai mérésével kapcsolatos problémákat. A fotoakusztikus spektroszkópokkal szemben támasztott követelmények ismertetése után részletesen tárgyaljuk a vizsgálatainknál használt - általunk épített - berendezést. Kísérleteinkben a dozimetriai célokra használatos LiF (TLD-100) por fotoakusztikus spektrumait vizsgáltuk, a szokásosnál

szélesebb dózistartományban és ezzel a dózis meghatározására egy új kiértékelési eljárást kívánunk adni. Egyéb extrém optikai tulajdonságokkal rendelkező anyagokon is végeztünk méréseket (élelmiszeripari termékek, biológiai minták), amelyek közül a tejporral kapcsolatosakat röviden ismertetjük.

A fototermikus effektus további felhasználásában a nagy intenzitású fény (lézer) abszorpciója során az anyag felületén lejátszódó folyamatok detektálása az utóbbi években az anyagvizsgálatban ígéretes új módszernek tűnik. Az elméleti meggondolások a jelkeltés analíziséből indulnak ki, amelyek következtében különböző detektálási lehetőségek adódnak. A jelkeltéssel és a detektálással kapcsolatosan további elméleti megfontolások és számítások révén elért újabb eredményeinket is ismertetjük.

Vizsgálatainkat jórészt a MTA Izotópkutató Intézetében, a Fizikai Főosztályon, részben pedig a Pannon Agrártudományi Egyetem Mosonmagyaróvári Mezőgazdaságtudományi Karán végeztük el.

1. *A jelenség felfedezése, korai elméletek*

A.G. Bell a telefon tökéletesítésére irányuló munkája során foglalkozott azzal a kérdéssel is, hogy hogyan valósítható meg fény útján a hangátvitel. Kísérleteiben mikrofonmembránként rezgő tükröt használva intenzitás-modulált fénynyalábot állított elő, amelyet szelénellenállásra fókuszált. Ezt hagyományos telefonáramkörbe építette, létrehozva ezáltal a hang elektromos reprodukálását.

Kísérleti eredményeiről először 1880-ban számolt be, azzal a kiegészítéssel, hogy a fénynyalábot forgó tárcsával megszaggatva, majd hallócső végére erősített vékony diafragmára fókuszálva, tehát nem elektromos úton is sikerült hangot kapnia [1].

Ezt követően Bell folytatta meghatározó jelentőségű kísérleteit. Azt találta, hogy diafragmára nincsen szükség, mert jól detektálható jelet nyert akkor is, ha egy a hallócsőhöz illesztett zárt üvegben elhelyezett szilárd anyagokat szaggatottan világított meg. Megfigyeléseiből levont végkövetkeztetése a fotoakusztikus effektus legfontosabb tulajdonságát adta meg; "...a hangok minden esetben a spektrum azon sugaraival állnak kapcsolatban, amelyeket a test abszorbeál".

A jelenséget szivacsos anyagok esetében (pl. lámpakorom), Bell próbálta először magyarázni [2]. Véleménye szerint a fénynyaláb periodikus elnyelődése a légtérben "sűrűsödési"

és "ritkulási" hullámot indít el. Cikke élénk visszhangot váltott ki és jónéhányan próbáltak a jelenségre magyarázatot adni.

Mercadier [3] szerint a szaggatott sugárzás a szilárd test periodikus hőmérsékletváltozását eredményezi, de a hangot a szilárd test felületén adszorbeált gázréteg okozza.

Ezzel szemben Preece [4] arra a következtetésre jutott, hogy a minta felületéről a környező gáznak periodikusan átadott hő a gázban térfogatváltozásokat okoz, amelyek egy lezárt cellában nyomásingadozást, vagyis hangot eredményeznek.
Összefoglalóan a korai kísérletek és elméleti megfontolások a következőt állapították meg:

- Gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú, alkalmas tartóban elhelyezett mintákat spektrálisan bontatlan szaggatott fénnyel megvilágítva, a szaggatás frekvenciájával azonos frekvenciájú hangot lehet kelteni.

- A keletkezett hang erőssége arányos, egyrészt a megvilágítás erősségével, másrészt a minta abszorpciójával.

- A hangot a periodikus abszorpció révén kialakuló hőmérséklet illetve nyomásingadozás okozza.

Százéves távlatból nehéz kvantitatív becslést adni a kísérletekben fellépő hőmérséklet és nyomásváltozásokra. Úgy gondoljuk azonban, hogy az effektus során fellépő nyomásváltozások az akkori kísérleti technika kimutathatósági határán voltak. (Becslésem szerint spektrálisan bontatlan fénynél ez tized Kelvin illetve néhány század Pa nagyságrendű.)

Az ezidőtájban kialakuló anyagvizsgálati módszerek között ez az effektus nem látszott ígéretesnek, mivel spektrális bontás esetén a várható jelszintek meg sem közelítették az akkori eszközök érzékenységét, így a módszer közel fél évszázadon át háttérbe szorult.

Az optikai spektroszkópia fejlődésével a kutatások az infravörös tartományra is kiterjedtek. Az infravörös sugárzás közismert detektálási nehézségei miatt, pl. Viengerow 1938-ban Leningrádban gázkeverékek (N_2-ben CO_2) koncentrációjának meghatározásához egy fotoakusztikus spektroszkópot épített meg. Berendezésében a hang detektálására kondenzátormikrofont használt, amelynek érzékenysége lehetővé tette 0,2 térfogatszázalékos (néhány ppt) CO_2 meghatározását [5].

1939-ben Pfund szintén gázkeverékek koncentrációjának vizsgálatára épített egy berendezést, amelyben nem a nyomásváltozást, hanem a hőmérsékletingadozást mérte termooszlop segítségével.

A gázkeverékek koncentrációanalizisében jelentős fejlődést hozott Luft differenciális módszere, ahol lényegében két

azonos mintatartót használt. Ezzel 1945-re N_2-ben a CO_2 koncentrációt néhány ppm mennyiség esetén mérni tudta.

A fotoakusztikus módszer ötletének alkalmazását az infravörös tartományban az indokolja, hogy a folytonos spektrumú (hőmérsékletsugárzó) fényforrások intenzitása ebben a tartományban nagyságrendekkel nagyobb, mint a látható tartományban, és ez spektrális bontás esetén is így marad.

Szilárdtestek optikai tulajdonságainak és jellemzőinek meghatározására szolgáló kísérleti módszerek az utóbbi néhány évtizedben nagy fejlődésen mentek keresztül (Fourier-, modulációs spektroszkópia, stb.). A legújabb és a hagyományos módszereket is figyelembevéve az optikailag vizsgálható szilárd testek köre behatárolt, a diffúz reflexió és egyéb felületi hibák révén. Ezért minden olyan új módszer fontos, amely újabb adalékot szolgáltat a szilárdtestfizikai kutatásokban.
Szilárdtestek fotoakusztikus vizsgálatának megszületéséhez J.G.Parker [6] azon megfigyelése vezetett, hogy gázanalizátorában akkor is kapott kicsiny, de mérhető jelet, amikor a vizsgálandó gáz a beeső fény számára teljesen átlátszó volt. Ebből arra következtetett, hogy a jelet a cella kvarcablakán elnyelődött fény okozta, ezért mérési eredményeinek analizálásához figyelembe vette a cellába zárt, az abszorpció miatt periodikusan

felmelegedő gáz, és a cella ablaka közötti hőáramot.

Szilárd testek fotoakusztikus spektroszkópiája Parker megfigyelésétől (1973) indult el újra és azóta számos anyag esetében igazolódott e spektroszkópiai módszer hatékonysága.

A fotoakusztikus spektroszkópiai módszert szigetelők, félvezetők, porok, amorf anyagok, biológiai minták tanulmányozására használták [7,8,9].

Szigetelők esetében a fotoakusztikus spektrum az anyag abszorpciós spektrumáról ad közvetlen információt [10].

Félvezetőknél mind a direkt , mind az indikrekt sávátmenetek megfigyelhetők [7,10,11].

2. *Modern eredmények*

A különböző halmazállapotú anyagokon végzett fotoakusztikus mérések eredményei, amelyek a korszerű mérési eszközök és módszerek alkalmazásával jöttek létre, megkövetelték, hogy a fotoakusztikus jel kialakulását kvantitatív összefüggések segítségével is értelmezzék. Az első ilyen modellt a fotoakusztikus effektus magyarázatára A. Rosencwaig és A. Gresho készítette el [12,13].
Mercadier [3] hipotézisének kísérleti ellenőrzésére egy szilárd test fotoakusztikus spektrumát különböző nemesgázokkal töltött cellában mérték meg. Mindenesetben a spektrum alakja ugyanolyan volt, csak a mért jel nagyságában tértek el a mérési eredmények. Ez véleményük szerint azt jelenti, hogy a jelet a szilárd minta fényelnyelése okozza és nem az adszorbeált gázréteg, a gáz minősége csak a kialakult jel nagyságát befolyásolja. Eredményeik azt is mutatták, hogy a szilárd test periodikus abszorpciójának következtében fellépő dilatációs vibráció nem elég nagy az effektus nagyságának magyarázatára. Ezekből arra következtettek, hogy az akusztikus jel elsődleges forrása a periodikusan felmelegedő szilárd test által a környezetnek ugyancsak periodikusan átadott hőáram [12,13].

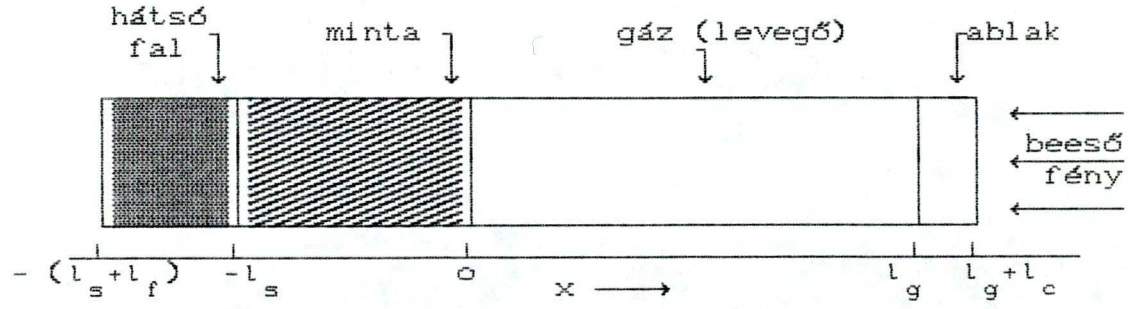
A jel kialakulásának leírásához a következő problémát oldották meg. Meghatározandó volt, hogy a minta periodikus

abszorpciója következtében, mekkora a gázban kialakuló nyomásingadozás, amelyet mikrofonnal detektálhatunk.

Ehhez kiszámolták a hőmérséklet hely és idő szerinti eloszlását a cellában, majd a zárt gáztérben fellépő térfogat- és nyomásváltozásokat is. Modelljükben megadták a fotoakusztikus jel függését a beeső fény intenzitásától, a minta és a hátsó fal, optikai és termikus paramétereitől.

A gázban fellépő nyomásváltozást a minta hőmérsékletváltozása a minta-gáz határon bekövetkező hővezetés által befolyásolja, olymódon, hogy a mintából a gáz felé jövő hőhullámok a gáz vékony határrétegében elnyelődnek és ez a határréteg dugattyúként hat a kamrát kitöltő gázra. A feladatot ez a hővezetés differenciálegyenletének megoldására redukálja. Határfeltételként feltették, hogy a hőmérséklet és a hőáramok a határokon folytonosak.

A probléma matematikai megfogalmazásához tekintsük a 2.1 ábrát, ahol l_c az ablak, l_g a gázréteg, l_s a minta és l_f a hátsó fal vastagságát jelentik.



2.1 ábra: A fotoakusztikus effektus egydimenziós modellje.

Feltételezték, hogy a cella teljes hossza az akusztikus jel hullámhosszához képest kicsi és az ábrán nem jelölt mikrofon a cellában létrejött átlagos nyomásváltozást detektálja. Feltették továbbá, hogy az ablak, a gáz és a hátsó fal a megszaggatott I_o beeső monokromatikus fényintenzitást nem abszorbeálják.

A feladat matematikai megfogalmazása előtt célszerű néhány termikus jellemző definiálása, illetve a megoldás helyfüggése miatt speciális hosszúságparaméterek bevezetése. SI-mértékegységrendszerben megadva ezek a következők:

ϱ_i: az i anyag sűrűségét jelenti (kg/m^3)

c_i: az i anyag fajhője (J/kg K)

$\varkappa_i$: az i anyag hővezetési tényezője(J/m s K).

E három mennyiségből az i-vel jelölt anyag

$$\alpha_i = \frac{\varkappa_i}{\varrho_i c_i}$$

hőmérsékletvezetési tényezőjét (hődiffuziós állandóját, m^2/s) adhatjuk meg.

Az $a_i = (\omega/2\alpha_i)^{1/2}$ az i indexű anyag hődiffuziós együtthatóját (1/m) jelenti, ahol $\omega = 2\pi f$ a moduláció körfrekvenciája, és f a frekvenciája.

Az a_i segítségével a $\mu_i = 1/a_i$ termikus diffuziós hosszt vezethetjük be, amely azt adja meg, hogy a hőhullám amplitúdója milyen távolságon belül csökken e-ed részére.

Az itt tárgyalt feladatban i= c,g,s,f lehet, melyek rendre az ablakot, a gázt, a mintát és a hátsó falat jelentik.

Tegyük fel,hogy a beeső monokromatikus fényt periodikusan moduláljuk, ekkor az intenzitást a következő alakba írhatjuk:

$$I = \frac{1}{2} I_o(1+\cos \omega t) \qquad (2.1)$$

Ha β a beeső λ hullámhosszúságú fényre az anyag optikai abszorpciós együtthatója, akkor a fényabszorpció következtében a mintában a felületétől számított x távolságban (x negatív)

$$\mathcal{H}(x,t) = \frac{1}{2} \beta I_o \exp(\beta x)(1+\cos \omega t) \qquad (2.2)$$

hősűrűség alakul ki.
A hővezetési egyenlet - figyelembevéve a mintában a pontról pontra változó hősűrűséget - a következő formába írható

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \tau}{\partial x} - \frac{\beta I_o}{2 \varkappa_s} \exp(\beta x)[1+\exp(j\omega t)] \qquad (2.3)$$

A differenciálegyenletben szereplő komplex értékű $\tau(x,t)$ valós része, a cellában kialakuló hőmérsékletet adja, a környezethez viszonyítva, a hely és idő függvényében. Így a tényleges hőmérséklet a cellában

$$T(x,t) = Re[\tau(x,t)]+\tau_o$$

ahol τ_o a környezet (szoba) hőmérséklete.

Feltételezzük továbbá, hogy az elnyelt λ hullámhosszúságú fény, teljes egészében hővé alakul át.

A hátsó falra és a gázra a hővezetés egyenletei:

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_f} \frac{\partial \tau}{\partial t} \qquad (2.4)$$

és

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \tau}{\partial t} \qquad (2.5)$$

A hőmérséklet és hőáramok folytonossága a határokon matematikailag a következőt jelentik:

$$\tau_g(0,t) = \tau_s(0,t)$$

$$\tau_f(-l_s,t) = \tau_s(-l_s,t) \qquad (2.6)$$

$$\varkappa_g \frac{\partial \tau_g}{\partial x}(0,t) = \varkappa_s \frac{\partial \tau_s}{\partial x}(0,t)$$

$$\varkappa_f \frac{\partial \tau_f}{\partial x}(-l_s,t) = \varkappa_s \frac{\partial \tau_s}{\partial x}(-l_s,t) \qquad (2.7)$$

Az egyenleteket a peremfeltételek figyelembevételével megoldva, meghatározhatjuk a hőmérsékleteloszlást a cellában, a termikus és a geometriai paraméterek függvényében.

A hőmérsékleteloszlásból A. Rosencwaig és A. Gersho meghatározták a gáz nyomásingadozását, gyakorlati szempontból indokolt egyszerűsítő feltételek mellett, de

SZEGED

ezzel lemondtak a probléma teljesen általános érvényű megoldásáról.

Ennek ellenére eredményük a fotoakusztikus jelenségek széles körének értelmezésére alkalmas. Helyesen értelmezi a fotoakusztikus jelnek a beeső fény intenzitásától, a minta és a cella fizikai konstansaitól való függését. Tág határok között érvényesül a linearitás a fényintenzitásban és az optikai abszorpciós koefficiensben.

A Rosencwaig-Gersho elméletnek bizonyos speciális esetekben (pl. átlátszó minták) a továbbfejlesztése vált szükségessé.

Nagyon átlátszó minták esetében F.A.McDonald [14] megmutatta, hogy a minta saját mechanikai vibrációjából származó jel nem hanyagolható el, sőt a jel kialakulásában meghatározó szerepe lehet.

A fotoakusztikus jel kialakulásának általános elméletét F.A. McDonald és G.C. Wetsel,Jr. dolgozták ki [15].

A fölállított ún. összetett-dugattyú (piszton) modellben a detektált jel kialakulásához figyelembe vették, a minta hődilatációs vibrációját is, ami azt jelenti, hogy a probléma matematikai megoldásánál a hőmérséklet és nyomás csatolt differenciálegyenleteit oldották meg, folyadékmintákra. A csatolt egyenletek síkhullám megoldása azonban nemcsak folyadékokra,hanem izotróp szilárd mintákra is érvényes [16].

A következőkben F.A.McDonald és G.C. Wetsel számításainak lényegesebb lépéseit ismertetjük, bemutatva ezzel a

fotoakusztikus jel kialakulásának minden előző eredményt tartalmazó, általánosított értelmezését, folyadék és szilárd mintákra. Az általuk felállított modell formailag azonos a Rosencwaig-Gersho modellel (2.1 ábra).

A cellában kialakuló termikus és akusztikus folyamatok egydimenziós tárgyalásánál is abból indulunk ki, hogy a termikus energia forrása a modulált fénynyaláb abszorpciója. Ennek következtében akusztikus és a hővezetés miatt hőmérsékleti hullámok keletkeznek. Ezen hullámok kapcsolatát egy csatolt differenciálegyenletrendszerrel irhatjuk le.
A nyomás(p) és hőmérséklet(τ) csatolt egyenletei az idő függvényében esetünkben a következőképpen írhatók fel:

$$\nabla^2 p - \frac{\varrho_o \partial^2 p}{B\, \partial t^2} = - \varrho_o \beta_T \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2} \qquad (2.8)$$

$$\varkappa \nabla^2 \tau - \frac{\varkappa \partial \tau}{\alpha \partial t} + S = - T_o \beta_T \frac{\partial p}{\partial t} \qquad (2.9)$$

ahol ϱ_o és T_o a környező sűrűség és hőmérséklet ,

B : izotermikus tömeg modulusz,

β_T : térfogati hőtágulási tényező,

$\varkappa$: hővezetési tényező,

$\alpha = \frac{\varkappa}{\varrho_o c_p}$: hőmérsékletvezetési tényező,
(c_p az állandó nyomáson mért fajhő)

S : az abszorpció révén a mintában, a hőenergiaforrást jelenti.

Feltesszük, hogy (2.1),(2.2) egyenletek továbbra is érvényesek és a matematikailag könnyebb kezelhetőség miatt a trigonometrikus függvényekről áttérünk a komplex írásmódra. Ekkor a (2.8),(2.9) egyenletek a következő alakban írhatók fel:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\varrho_o \omega^2}{B} p = \varrho_o \beta_T \omega^2 \tau \qquad (2.10)$$

$$\frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} - j \frac{\omega}{\varkappa} \tau + A\exp(\beta x)\exp(j\omega t) = - j \frac{T_o \beta_T \omega}{\varkappa} p \qquad (2.11)$$

ahol $A = \frac{\beta I_o}{2 \varkappa}$.

A megoldást - a minta állapotváltozását izobárnak tekintve - az alábbi alakban keressük:

$$p = P_A \exp(jkx) + P'_A \exp(\beta x) \qquad (2.12)$$

$$\tau = T_A \exp(jkx) + T'_A \exp(\beta x), \qquad (2.13)$$

Behelyettesítve a (2.10),(2.11) egyenletekbe, az exponenciális tagok szerint szétválasztva, a k amplitudó tényezőre és az amplitudókra kapunk négy egyenletet:

$$\begin{aligned} &(- k^2 + \varrho_o \omega^2 / B) P_A - \varrho_o \beta_T \omega^2 T_A = 0 \\ &(- k^2 - j\omega / \varkappa) T_A + (j\omega T_o \beta_T / \varkappa) P_A = 0 \end{aligned} \qquad (2.14)$$

$$\begin{aligned} &(\beta^2 + \varrho_o \omega^2 / B) P'_A - \varrho_o \beta_T \omega^2 T'_A = 0 \\ &(\beta^2 - j\omega / \varkappa) T'_A + (j\omega T_o \beta_T / \varkappa) P'_A = - A \end{aligned} \qquad (2.15)$$

A (2.14) egyenletből a k amplitudótényezőre a

$$k^2 = - \frac{1}{2} \left[\frac{j\omega}{\varkappa} - \frac{\varrho_o \omega^2}{B} \right] \pm \left[\frac{1}{4} \left[\frac{j\omega}{\varkappa} - \frac{\varrho_o \omega^2}{B} \right]^2 - j\omega^3 \varrho_o \left[\frac{T_o \beta_T}{\varkappa} - (B\varkappa)^{-1} \right] \right]^{1/2} \qquad (2.16)$$

megoldást kapjuk, melyet egy adott ω frekvencián a minta fizikai állandói határoznak meg.

Az itt szereplő anyagi paraméterek tipikus értékeinek tanulmányozása két k^2 értéket szolgáltat, attól függően, hogy (2.16)-ban a + (k_+^2), vagy a - (k_-^2) jelet vesszük figyelembe. A

$$k_+^2 \equiv k_s^2 \approx \varrho_o \omega^2 / B \qquad (2.17)$$

egyértelműen azt mutatja, hogy ez a minta dilatációs hullámamplitudó tényezője. A

$$-k_-^2 \equiv \sigma_s^2 \approx j\omega / \alpha \ . \qquad (2.18)$$

pedig a hőmérsékletvezetési hullám amplitudó tényezője. A (2.18)-at a (2.13)-ba írva látható, hogy a hőmérsékleti hullám gyorsan csillapodik. A (2.17) és (2.18) egyenletek felhasználásával a (2.14)-ből képezve az amplitudó hányadosokat

$$d_{as} \equiv (P_A / T_A)_\alpha \approx \varkappa / (\alpha \beta_T T_o) \qquad (2.19)$$

az akusztikus, illetve a

$$d_{ts} \equiv (P_A / T_A)_t \approx -j \varrho_o \beta_T \alpha \omega \ . \qquad (2.20)$$

termikus módus értékeket kapjuk.

A (2.15)-ből pedig

$$T'_A \approx - A / (\beta^2 - \sigma_s^2) \qquad (2.21)$$

$$P'_A = d_\beta T'_A \qquad (2.22)$$

ahol $d_\beta = \varrho_o \beta_T \omega^2 (\beta^2 + \varrho_o \omega^2 / B)^{-1}$ (2.23)

adódik.

Így a (2.8),(2.9) csatolt egyenletek megoldásai:

$$\tau_s = A_s\exp(-jk_s x)+B_s\exp(jk_s x)+C_s\exp(-\sigma_s x)+D_s\exp(\sigma_s x)+T'_A\exp(\beta x) \qquad (2.24)$$

$$p_s=d_{as}[A_s\exp(-jk_s x)+B_s\exp(jk_s x)]+d_{ts}[C_s\exp(-\sigma_s x)+D_s\exp(\sigma_s x)]+ +d_\beta T'_A\exp(\beta x) \qquad (2.25)$$

Az itt szereplő eddig még nem értelmezett együtthatók ($A_s,...,D_s$) értékét a minta anyagi jellemzői határozzák meg. A fotoakusztikus jel szempontjából még figyelembe kell vennünk, a gázban, az ablakban és a hátsó falban lejátszódó folyamatokat. Ezek közül a gázban lejátszódó a legfontosabb. Itt kiindulásként hasonló egyenleteket kell felírni, mint (2.8),(2.9), azzal a különbséggel, hogy a gáz nem abszorbeáló és így az S termikus hőforrás nem játszik szerepet. Továbbá $B=P_o$ és $\beta_T = 1/T_o$ szerepel, ahol P_o a gáz kiindulási nyomása. Ilyen feltételek mellett az akusztikus módusra a

$$k_g^2 \approx \omega^2 \varrho_g/(\gamma P_o) \qquad (2.26)$$

összefüggést kapjuk. Itt $\gamma = c_p/c_v$ a két fajhő hányadosa.
A termikus módusra pedig:

$$\sigma_g^2 = j\omega/\varkappa_g \qquad \text{adódik.} \qquad (2.27)$$

A ϱ_g és $\varkappa_g$ a gáz sűrűségét és hőmérsékletvezetési tényezőjét jelenti.
A nyomás és hőmérséklet hányadosok:

$$d_{ag} \approx \varkappa_g/\varkappa_g \qquad (2.28)$$

$$d_{tg} \approx -j\omega \varkappa_g\varrho_g/T_o \qquad (2.29)$$

Így a megoldások a gázban

$$\tau_g = A_g \exp(-jk_g x) + B_g \exp(jk_g x) + C_g \exp(-\sigma_g x) + D_g \exp(\sigma_g x) \qquad (2.30)$$

$$p_g = d_{ag}[A_g \exp(-jk_g x) + B_g \exp(jk_g x)] + d_{tg}[C_g \exp(-\sigma_g x) + D_g \exp(\sigma_g x)] \qquad (2.31)$$

A cella ablaka és a hátsó fal a hővezetés révén csökkentik a fotoakusztikus jelet. Erre a hatásra a megfelelő differenciálegyenletek megoldása:

$$\tau_c = C_c \exp(-\sigma_c x) + D_c \exp(\sigma_c x) \qquad (2.32)$$

$$\tau_f = C_f \exp(-\sigma_f x) + D_f \exp(\sigma_f x) \qquad (2.33)$$

A hőmérsékletre és a nyomásra kapott összefüggések a mintában és a gázban (2.24),(2.25),(2.30),(2.31), továbbá a cella ablak és a hátsó fal hővezetéséből adódó veszteségek (2.32),(2.33), összesen 12 ismeretlent tartalmaznak. Ezek meghatározásához 12 egyenlet szükséges, amelyek a következőképpen megválasztott határfeltételekből is megkaphatók. A hőmérsékletváltozások és a hőáramok a határokon nem változhatnak ugrásszerűen, ezért

$$x = l_c + l_g\text{-nél} \qquad \tau_c = 0 \qquad (2.34)$$

$$x = l_g\text{-nél} \qquad \tau_c = \tau_g \qquad (2.35)$$

$$x = l_g\text{-nél} \qquad \varkappa_c(\partial\tau_c/\partial x) = \varkappa_g(\partial\tau_g/\partial x) \qquad (2.36)$$

$$x = 0\text{-nál} \qquad \tau_g = \tau_s \qquad (2.37)$$

$x = 0$ -nál $\qquad \varkappa_g(\partial\tau_g/\partial x)=\varkappa_s(\partial\tau_s/\partial x)$ (2.38)

$x = -l_s$-nél $\qquad \tau_s=\tau_f$ (2.39)

$x = -l_s$-nél $\qquad \varkappa_s(\partial\tau_s/\partial x)=\varkappa_f(\partial\tau_f/\partial x)$ (2.40)

$x = -l_s-l_f$ -nél. $\qquad \tau_f = 0$ (2.41)

A határokon a nyomás terjedési sebességére az alábbi határfeltételek vehetők fel $\left[v=\frac{j}{\omega\,\varrho_o}\cdot\frac{d\,p}{d\,x}\right.$ (2.42.1)]

$x = l_g$-nél $\qquad v_g = 0$ (2.42)

$x = 0$ -nál $\qquad v_g = v_s$ (2.43)

$x = -l_s$-nél. $\qquad v_s = 0$ (2.44)

A minta-gáz határon ugyancsak feltehető a nyomás folytonossága, azaz

$x = 0$ -nál $\qquad p_g = p_s$ (2.45)

A fenti határfeltételekkel megkapható a mintában és a gázban a hőmérséklet és a nyomáseloszlás, továbbá az ablakban és a hátsó falban a hőmérsékleteloszlás. Ennek ellenére a rendkívül hosszadalmas számítás gyakorlatilag nem, illetve nehezen kezelhető eredményekhez vezet. Ezért csak a mérések szempontjából alapvető folyamatokat vesszük figyelembe. Abból indulunk ki, hogy a szilárd mintában a modulált fény abszorpciója periodikus fűtést eredményez, amely dilatációs rezgéseket (akusztikus hullámokat) hoz létre mindkét irányba. A hátsó felület felé haladó hullámok (a vastag mintában) hamar elnyelődnek. A minta

felületénél viszont a dilatációs rezgések szuperpoziciója a felület rezgését eredményezi, amely a gázban hanghullámokat hoz létre. Ugyanakkor a mintából egy periodikus hőáram folyik a gázhoz, amely annak periodikus felmelegedését (kitágulását és összehúzódását) eredményezi. Ez utóbbi folyamat, a hőhullámok exponenciális csillapodása miatt, a gáz egy vékony határrétegében , a felülethez közel számottevő.

A fentiek alapján ezért a fotoakusztikus jel kialakulásának számításánál úgy járnak el, hogy először a mintában (majd a gázban) meghatározzák a hőmérsékleteloszlást a dilatációs vibrációt nem tekintve, ami azzal az előnnyel jár, hogy A_s, B_s, A_g, B_g nullák és csak a (2.34)-(2.41) feltételeket használják.

A következő lépésben az ún. hődugattyú elmozdulását számítják.

A mintából a gáz felé irányuló periodikus hőfluxus az $x = 0$ határréteg közelében a gázban periodikus hőmérsékletváltozást hoz létre, a

$$\tau_g = C_g \exp(-\sigma_g x) + D_g \exp(\sigma_g x)$$

kifejezésnek megfelelően.

A szokásosan alkalmazott frekvenciák és a gázok hőtani paraméterei alapján könnyen belátható, hogy a kifejezés második tagja elhanyagolható, és így

$$\tau_g \approx C_g \exp(-\sigma_g x).$$

A hődugattyú tartományában levő gáz a mintából jövő periodikus hőáram miatt periodikus kitáguláson és összehúzódáson megy keresztül. A hődugattyú elmozdulását célszerű elemi elmozdulások összegeként meghatározni. Az elemi elmozdulások - a helytől függő hőmérséklet miatt - arányosak a relatív hőmérsékletváltozásokkal. Így az elmozdulás

$$\delta x_t = \int_0^L (\tau_g / T_o) dx \ .$$

L-re Rosencwaig és Gersho az $L = 2\pi\mu_g$ kifejezést választotta, mivel a hőmérséklet időfüggése a termikus hosszon belül gyakorlatilag 0-ra csökken.

Miután a mintában már ismerjük a hőmérsékleteloszlást, meghatározhatjuk a minta dilatációját. A mintában a p_s nyomás a (2.25)-ből határozható meg, ha A_s és B_s paramétereket a

$x = 0$ -nál $\qquad p_s = 0$ (2.46)

$x = -l_s$ -nél $\qquad v_s = 0$ (2.47)

határfeltételek határozzák meg.

A (2.25)-ből a hőmérsékleti hullám hatását figyelmen kívül hagyva ($C_s = 0, D_s = 0$) a nyomásra a

$$p_s = d_{as}[A_s \exp(-jk_s x) + B_s \exp(jk_s x)] + d_\beta T'_A \exp(\beta x) \qquad (2.48)$$

kifejezést kapjuk.

(2.48)-ból A_s és B_s a határfeltételek figyelembevételével számolható.

Így a minta felületének elmozdulása a rezgésekre vonatkozó

elemi megfontolások és a (2.42.1) alapján

$$\delta x_s = -\frac{j}{\omega} v_s(x=0) = (\omega^2 \varrho_s)^{-1} \left(\frac{d\, p_s}{d\, x} \right)\Big|_{x=0} .$$

Mivel a nyomás exp(jωt) alakban függ az időtől, ezért (2.48) behelyettesítésével az elmozdulásra az idő függvényében a

$$\delta x_s(t) = \left[\frac{-2jk_s d_\beta T'_A \beta \exp(-\beta l_s) - d_\beta T'_A k_s^2 [\exp(-jk_s l_s) - \exp(jk_s l_s)]}{\omega^2 \varrho_s jk_s [\exp(jk_s l_s) + \exp(-jk_s l_s)]} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\omega^2 \varrho_s} d_\beta \beta T'_A \right] \exp(j\omega t) \qquad (2.49)$$

kifejezést kapjuk.

A (2.49) annak ellenére, hogy bizonyos egyszerűsítéseket tartalmaz az általános megoldáshoz képest, még mindig nagyon nehezen kezelhető . Ez a formula egyszerűsödik, ha figyelembe vesszük a vizsgálandó anyagok optikai, termikus és mechanikai paramétereit. Ekkor több speciális esetet különböztethetünk meg, és így az eredeti hosszadalmas számítás helyett viszonylag egyszerűbb formulákkal értékelhetjük a fotoakusztikus jelet [13,17,18].

a./ Gyengén abszorbeáló mintáról beszélünk, ha a $\mu_\beta = 1/\beta$ abszorpciós úthosszra, $\mu_\beta > l_s$ áll fenn.
Ekkor a következő alesetek lehetségesek:
1. termikusan vékony mintáról beszélünk, ha a hőmérsékleti

hullámok diffuziós hossza jóval nagyobb, mint a minta vastagsága, azaz $\mu_s \gg l_s$. A μ_s és μ_β értéke alapján a gyengén abszorbeáló termikusan vékony mintákra a $\mu_s < \mu_\beta$ illetve $\mu_s > \mu_\beta$ további esetek állhatnak fenn.

2. termikusan vastag mintákról beszélünk, ha a hőmérsékleti hullámok termikus diffuziós hossza jóval kisebb mint a minta vastagsága, azaz $\mu_s \ll l_s$.

b./ Erősen abszorbeáló mintákról beszélünk, ha $\mu_\beta \ll l_s$.
Ez esetben is megkülönböztethetők a termikusan vastag és termikusan vékony minták.

A minta mechanikai sajátosságai a dilatációs hullám terjedését befolyásolják, így itt is beszélhetünk dilatációsan (akusztikusan) vastag mintáról, ha $k_s l_s \ll 1$; illetve akusztikusan vékony mintáról, ha $k_s l_s \gg 1$.
Ezek alapján a (2.49) kifejezés termikusan vastag ($\mu_s \ll l_s$) és akusztikusan vékony mintákra a

$$\delta x_s(t) \approx - \frac{j\beta_I I_o}{2\omega \varrho_s c_{ps}} \left[1-\exp(-\beta l_s)\right]\exp(j\omega t). \qquad (2.50)$$

alakra egyszerűsödik.
Látható, hogy az elmozdulás az

$$\frac{1}{2} I_o \left[1-\exp(-\beta l_s)\right]$$

miatt arányos a mintában abszorbeálódott energiával. A szaggatás frekvenciájával pedig fordítva arányos.
A hődugattyú elmozdulása és a minta felületének rezgése szuperponálódik és a cellát kitöltő gázban adiabatikus

nyomásváltozást okoz. Írható, hogy

$$p_g=(\gamma P_o/V_o)\delta V = (\gamma P_o/l_g)\delta x(t) \qquad (2.51)$$

Rosencwaig és Gersho [12,13] a minta felületének rezgését nem tekintve, megadták a gázban a nyomás kifejezését arra az esetre, ha az ablak, a cellát kitöltő gáz, a minta és a hátsó fal termikusan vastagok, továbbá a gázoszlop hossza kisebb, mint az akusztikus hullámhossz.
E feltételek mellett p_g-re a

$$p_g = - \frac{jI_o\beta P_o\gamma}{2\sigma_g l_g T_o \omega \varrho_s c_{ps}(g+1)(b+1)} \qquad (2.52)$$

kifejezést kapták.

Ahol $g = \frac{\varkappa_g \sigma_g}{\varkappa_s \sigma_s}$ és $b = \beta/\sigma_s$.

Rosencwaig és Gersho eredményét a minta rezgésének figyelembevételével Wetsel és Mc Donald módosították:

$$p_g = - \frac{j\gamma I_o P_o}{\omega l_g 2\varrho_s c_{ps}} \left[\frac{\beta}{\sigma_g T_o (g+1)(b+1)} + \beta_T[1-\exp(-\beta l_s)] \right], \qquad (2.53)$$

ahol $\beta_T[1-\exp(-\beta l_s)]$ az akusztikus csatolás hozzájárulása a jelhez.
A (2.52) és (2.53) vizsgálatából eldönthető, hogy mikor melyik formulát célszerű használni. Könnyű belátni, hogy (2.53) a (2.52)-ből az

$$\left[1 + \frac{\delta x_s}{\delta x_t}\right]$$

tényezővel való szorzás után adódik.

A két formulából a hányadosra a következőt kapjuk.

$$\frac{\delta x_m}{\delta x_t} \approx T_o (g+1)(b+1)(\omega / \alpha_g)^{-1/2} \exp(j\pi/4)\beta_T \beta^{-1} [1-\exp(-\beta l_s)]. \qquad (2.54)$$

A (2.53),(2.54) kifejezéseket, a már bevezetett speciális esetek alapján analizálhatjuk és a mérés szempontjából fontos következtetésekre juthatunk.

Gyengén abszorbeáló minta esetén - azaz $\beta l_s \ll 1$ - a minta felületének rezgésétől eltekinthetünk és a jelet a (2.52) alapján értékeljük. Ekkor adott ω esetén p_g és β között lineáris a kapcsolat. Ez a linearitás azonban nem növekszik minden határon túl, mert $\mu_\beta \approx \mu_s$ esetén az elnyelt és hővé alakult energia eléri a minta felületét és β további növekedésével $\mu_\beta < \mu_s$, ami a jel telítődéséhez vezet. A telítődés azt jelenti, hogy β növekedésével p_g már nem lineárisan függ β-tól. A $\mu_\beta > \mu_s$ mindig elérhető - azaz a linearitás látszólag fenntartható -, ha a szaggatási frekvenciát növeljük. A problémát az jelenti, hogy már $\mu_\beta \approx l_s$-nél a minta dilatációs vibrációja - tehát az akusztikus csatolás - is szerepet játszhat. Ekkor már a (2.53) formula pontosabban írja le a kialakult jelet.

A $\mu_\beta \approx l_s$ határtól kezdve, a mintában a beeső összes energia abszorbeálódik, amely a minta dilatációs rezgését okozza. A minta felületét viszont csak azok a hőmérsékleti

hullámok érhetik el, amelyek a μ_s úton elnyelődött energiából keletkeznek. Wetsel és McDonald összetett modelljének bemutatását azzal szeretnénk zárni, hogy a szerzők kísérletileg is ellenőrizték kapott eredményeiket. Vizsgálataikat folyadékokon és szilárd testeken végezték. Megállapíthatjuk, hogy az összetett modell, jól írja le a jel akusztikus és termikus összetevőjét, az abszorpciós koefficiens, a szaggatási frekvencia és termikus paraméterek függvényében. Szilárd minták esetén, a β_T hőtágulási együttható kicsinysége miatt, az akusztikus csatolás kisebb jelentőségű, mint folyadékok esetében.

3. *A fotoakusztikus spektroszkópia*

A fotoakusztikus effektus tárgyalásánál láttuk, hogy a jel létrejöttének primer feltétele az anyag által elnyelt fényenergia hővé konvertálódása. Ennek alapján kézenfekvő a fotoakusztikus jelnek, a gerjesztő hullámhossz szerinti vizsgálata. Mivel a gerjesztő fény intenzitása is változik a hullámhosszal, ezért az egységnyi gerjesztő energiára vonatkoztatott fotoakusztikus jel adja a hullámhossz függvényében a fotoakusztikus spektrumot. Ez a normált spektrum bizonyos esetekben egyenesen arányos az abszorpciós spektrummal. A gerjesztő energia hullámhossz függése fekete test fotoakusztikus jelének mérésével is meghatározható.

Mivel a fotoakusztikus jelet gáz, folyadék és szilárd halmazállapot esetén is mérni tudjuk, így az anyag vizsgálatára irányuló spektroszkópiai módszerek köre kibővül. A jól bevált hagyományos abszorpció mérési módszerek mellett, bizonyos területeken, a fotoakusztikus spektroszkópia igen hasznos kiegészítő eljárássá fejlődött ki.

A fotoakusztikus módszernek az alábbi könnyen belátható előnyei vannak:

Míg kis koncentrációk esetén a gyenge abszorpció miatt a klasszikus módszerrel megfigyelhető intenzitáscsökkenés nehezen mérhető, addig a fotoakusztikus jel a

koncentráción kívül a fényintenzitással is arányos, ezért intenzív fényforrás (lézer) alkalmazásával a jel nagysága jelentősen növelhető.

A gerjesztő intenzitás és az akusztikus jel közötti kapcsolat miatt, kis koncentrációknál, alkalmazható egy olyan fogás, amely az abszorpciós megfigyeléseknél nem szokásos. Arról van szó, hogy tükrök megfelelő elhelyezésével a gerjesztő fényt többször átfuttatjuk az abszorpciós cellán, ami által az abszorpciót megsokszorozzuk. Ezzel az érzékenység két nagyságrenddel növelhető. Ezt a hatást látványosan kihasználták a levegőben levő szennyező anyagok kimutatására, nagyon kis koncentrációk esetében is [19,20].

A fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálatok csak nagyon kevés anyagmennyiséget igényelnek.

További előnye a módszernek, hogy a fény szaggatási frekvenciájának változtatásával a jelet a minta változó vastagságú felületi rétegéből kapjuk.

4. *A diffuzan reflektáló közegek fotoakusztikus spektroszkópiája*

Az erősen fényszóró anyagok (továbbiakban porok) abszorpciójának tanulmányozására a hagyományos módszereket tekintve elsősorban a reflexiós spektroszkópia áll rendelkezésre. Porok esetében azonban a reflexió és az abszorpció közötti kapcsolat meglehetősen összetett probléma. Számos kutató foglalkozott és foglalkozik e kapcsolat törvényszerűségeinek feltárásával és a megfelelő méréstechnika kialakításával [21,22].

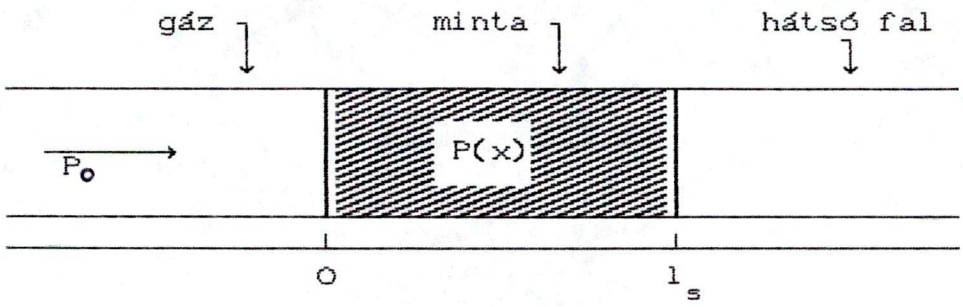
A fotoakusztikus jelben elvileg a szórt fény nem játszik szerepet, mivel csak az elnyelt fotonok eredményezhetnek effektust. Freeman és munkatársai [23] a $K_2Cr_2O_7$ vizes oldatának transzmissziós spektrumát és $K_2Cr_2O_7$ por fotoakusztikus, valamint diffuz reflexiós spektrumát mérték. Azt találták, hogy a fotoakusztikus spektrum is egyezik a valódi abszorpciós spektrummal. Porok esetében azonban a (2.52) vagy (2.53) formulák alapján a valódinál nagyobb abszorpciós koefficiens adódik, aminek az az oka, hogy az anyagba behatoló és belső vagy külső felületekről diffuzan szóródó fotonok újra abszorbeálódhatnak. Ennek az a következménye, hogy a termikus diffuziós hossz tartományából az egydimenziós - a reflexiót elhanyagoló - modellből számítottnál több hőhullám éri el a minta felületét.

P. Helander és munkatársai [24] festékoldatokba különböző átmérőjű - a használt hullámhossztartományban nem

abszorbeáló - műanyag golyókat szuszpendáltak. Így vizsgálták kísérletileg a fotoakusztikus jelben a fényszórás szerepét. Eredményeik értelmezésére kiszámolták a mintában a fotonsűrűséget. Azt kapták, hogy a fényszórás miatt a minta felületéhez közeli rétegekben a fotonsűrűség megnő s így az akusztikus jellé való konverzió sokkal hatásosabb. Ezáltal értelmezhető, hogy a fényszórás miért növeli a fotoakusztikus jelet. Egyik gyakorlati szempontból - és a jelen dolgozat céljait tekintve - fontos következtetésük, hogy a fényszórás szerepe elhanyagolható, ha csak a spektrum alakja érdekel bennünket, mivel a fényszórás nincs befolyással az abszorpciós csúcs helyére.

Amennyiben abszolut abszorpciós értékeket akarunk mérni porokon (pl. koncentráció meghatározása), akkor a fotoakusztikus jel kialakulásában a belső reflexió hatását figyelembe kell venni.

Ilyen irányú meggondolásokat többen végeztek, de legáltalánosabban Z. Yasa és munkatársai [25] analizálták a problémát. A 2. pontban ismertetett elmélet eredményeit a belső diffuz reflexió miatt módosították. A megváltozott fotoneloszlás miatt a mintában más hőmérsékleteloszlás jön létre, mint egy belső reflexióval nem rendelkező anyagban. A feladat tehát, az abszorpció miatt a mintában kialakuló hőmérsékleteloszlás, majd ennek ismeretében a fotoakusztikus jel meghatározása. A számításokat a következő modellre végezték el:



Az ábrából is kitűnik, hogy a gázra és a hátsó falra feltételezték, hogy termikusan vastagok. Itt P_o a felületre beeső fényteljesítményt jelenti P(x) pedig a minta felületétől x távolságban a fényteljesítményt. A hőmérséklet meghatározásához a hővezetés differenciálegyenletét kell megoldani, figyelembe véve a fényteljesítmény eloszlást is.

Így a hőmérsékleteloszlás a mintában:

$$\overline{\tau}(x)=\frac{\alpha_a}{2\varkappa_s\sigma_s}\left[C_o\left[(1+g)\exp(\sigma_s x)+(1-g)\exp(-\sigma_s x)\right]+\right.$$

$$\left.+\exp(-\sigma_s x)\int_o^x P(\xi)\exp(\sigma_s\xi)d\xi-\exp(\sigma_s x)\int_o^x P(\xi)\exp(-\sigma_s\xi)d\xi\right] \qquad (4.1)$$

ahol

$$C_o=\frac{\left[(1-m)\exp(-\sigma_s l_g)\int_o^{l_s}P(x)\exp(\sigma_s x)dx+(1+m)\exp(\sigma_s l_g)\int_o^{l_s}P(x)\exp(-\sigma_s x)dx\right]}{(1+m)(1+g)\exp(\sigma_s l_s)-(1-m)(1-g)\exp(-\sigma_s l_s)}$$

$$g=\frac{\varkappa_g\sigma_g}{\varkappa_s\sigma_s}\quad\text{és}\quad m=\frac{\varkappa_f\sigma_f}{\varkappa_s\sigma_s} \qquad (4.2)$$

Az itt szereplő mennyiségek közül α_a, az abszorpciós hatáskeresztmetszetet jelenti, a többit pedig már a 2. fejezetben definiáltuk.

A $\bar{\tau}(x)$ kifejezésében az $\int_0^{l_s} P(x)\exp(\sigma_s x)dx$

meghatározása az egzakt számolást nagyon bonyolulttá teszi. Mivel a szerzők az integrál számolása során számolási hibát vétettek, ezért ennek explicit alakját megadjuk. Izotróp szórást feltételezve ez a következő

$$\int_0^{l_s} P(x)\exp(\sigma_s x)dx=\frac{P_o}{\sigma_s^2-4\alpha_a\alpha}\left[2R\left(2\alpha-\sigma_s\frac{1+r_o}{1-r_o}\right)+\left(2\alpha+\sigma_s\frac{1+r_l}{1-r_l}\right)\times\right.$$

$$\left.\times 2T\exp(\sigma_s l_s)+\frac{\sigma_s^2-4\alpha^2}{\alpha-\sigma_s}-\frac{\sigma_s\exp[(-\alpha+\sigma_s)l_s]}{\alpha-\sigma_s}\left[4\alpha-\sigma_s-\frac{2(\alpha-\sigma_s)(1+r_l)}{1-r_l}\right]\right] \qquad (4.3)$$

ahol

$\alpha=\alpha_a+\alpha_s$: gyengítési tényező, melyben α_s a szórási együttható,

R: a minta reflexiója,

T: a minta transzmissziója,

r_o , r_l: a mintafelület reflexiója a belső diffuz fényre a minta-gáz határon illetve a minta-hátsó fal határon.

A $\bar{\tau}(x)$ ismeretében az $S(\omega)$ fotoakusztikus jel az

$$S(\omega)=T_e(\omega)\left[\frac{1}{\sigma_g}\bar{\tau}(0)+\frac{\beta_s}{\beta_g}\int_0^{l_s}\bar{\tau}(x)dx\right] \qquad (4.4)$$

alakban írható fel, ahol

$\bar{\tau}(0)$: az átlagos hőmérséklet a gáz-minta határon,

β_s, β_g: a minta és a gáz hőtágulási tényezőjét jelentik.

$T_e(\omega)$ pedig, egy a detektorra jellemző tényező.

A (4.4) kifejezésben az első tag, a mintából a gáz felé irányuló hőáram által okozott jelösszetevő, a második tag pedig a minta hőtágulásából származik. A második tagban az integrálra fennáll az

$$\int_0^{l_s} \bar{\tau}(x)dx = \frac{1}{\varkappa_s \sigma_s^2}\left[\alpha_a \int_0^{l_s} P(x)dx - \varkappa_f \sigma_f \bar{\tau}(l_s) - \varkappa_g \sigma_g \bar{\tau}(0)\right] \quad (4.5)$$

egyenlőség, ahol a zárójelen belüli második és harmadik kifejezések a hátsó fal illetve a gáz felé távozó veszteségeket fejezik ki. Az itt szereplő $\bar{\tau}(l_s)$ és $\bar{\tau}(0)$ mennyiségek a (4.1), (4.2) összefüggésekből egyszerű helyettesítéssel megadhatók.

A megfelelő kifejezéseknek a (4.4)-be történő helyettesítésével megkaphatjuk a fotoakusztikus jelet, az anyagi paraméterek valamint a belső diffuz reflexiót jellemző mennyiségek függvényében. Ennek felírásától - a kifejezés áttekinthetetlensége miatt - eltekintünk és a 2. fejezethez hasonlóan, csak néhány speciális esetet vizsgálunk meg.

1. Termikusan vékony minták

Ebben az esetben $\mu_s \gg l_s$ vagy $\mu_s \gg \mu_\beta$ azaz $\sigma_s l_s \ll 1$ így a (4.3)-ban az exponenciális tényező elhagyható, tehát

$$\int_0^{l_s} P(x)\exp(\sigma_s x)dx \approx \int_0^{l_s} P(x)dx.$$

Így (4.3)-ból

$$\alpha_a \int_0^{l_s} P(x)dx = [1-(R+T)]P_o \quad \text{adódik.} \quad (4.6)$$

A (4.3) összefüggésben most a σ_s-t az α mellett elhanyagolhatjuk, ugyanis $\sigma_s \ll \alpha$.

(4.4)-ből a fotoakusztikus jelre az

$$S(\omega) \approx T_e(\omega) \frac{P_o}{\kappa_s \sigma_s \sigma_g} F(\omega)[1-(R+T)], \qquad (4.7)$$

kifejezést kapjuk, ahol

$$F(\omega) = \frac{[(1-m)\exp(-\sigma_s l_s)][1-\frac{\beta_s \sigma_f}{\beta_f \sigma_s}]+[(1+b)\exp(\sigma_s l_s)][1+\frac{\beta_s \sigma_f}{\beta_f \sigma_s}]}{(1+m)(1+g)\exp(\sigma_s l_s)-(1-m)(1-g)\exp(-\sigma_s l_s)} -$$

$$- \frac{\frac{2m\beta_s \sigma_f}{\beta_f \sigma_s}}{(1+m)(1+g)\exp(\sigma_s l_s)-(1-m)(1-g)\exp(-\sigma_s l_s)}$$

A (4.7) eredmény formailag is igazolja azt, hogy $S(\omega)$ arányos a minta abszorpciójával. Továbbá az is igazolható ezen kifejezés alapján, hogy az $S(\omega)$ fotoakusztikus jelet az optikailag vékony közegek szórása csak kevésbé befolyásolja [25].

Optikailag vastag mintáknál viszont T=0, amelyből az következik, hogy a fotoakusztikus jel arányos lesz $S \approx (1-R)$-rel, azaz elvben ekvivalens a reflexiós mérésekkel. Ez az eredmény jó egyezést mutat a kísérletileg találtakkal [23].

2. Termikusan vastag minták ($\mu_s \ll \mu_\beta$, $\mu_s \ll l_s$).

Ekkor a (4.3)-ban az α elhanygolható a σ_s mellett. Így a fotoakusztikus jelre kapott közelítő összefüggés

$$S \approx T_e(\omega) P_o \left[\frac{\alpha_a}{\sigma_s \sigma_g (\kappa_s \sigma_s + \kappa_g \sigma_g)} \left[1 + \frac{2(1+r_o)}{1-r_o} R \right] + \frac{\beta_s}{\beta_g \kappa_s \sigma_s^2} [1-(R+T)] \right]$$

(4.8)

A külső zárójelen belüli két kifejezés közül az első, a minta-gáz határon a hődiffuzióból származó jel, amely ennek megfelelően a termikus diffuziós hosszon belül elnyelt energiával arányos, ez az energia azonban a szórás miatt megnövekszik. Ennek következtében tehát a jel növeléséhez vezet.
A második kifejezés a minta termikus expanziójából ered.

Összefoglalva tehát megállapíthatjuk, hogy a fotoakusztikus spektrum optikailag vékony mintáknál függetlennek tekinthető a fényszórástól. Erősen fényszóró közegek esetén a diffuz reflexió miatt ugyanazokat a meggondolásokat kell alkalmazni a fotoakusztikus spektroszkópiában, mint a diffuz reflexiós spektroszkópiában.

A fotoakusztikus módszer előnyeit a diffuz reflexiós spektroszkópiával szemben D. Meichenin és F. Auzel [26] vizsgálták. Ezek a következők:

- nagyobb a hasznos spektrális tartomány
- jobb az érzékenysége
- kevesebb minta szükséges.

5. A fotoakusztikus spektroszkópok általános felépítése

A kvalitatív fotoakusztikus effektusból a kvantitatív mérési adatokat szolgáltató spektroszkópiai módszer, csak a megfelelő kísérleti eszközök által valósulhatott meg. Az alapfeladat az, hogy meg kell mérni a mintában abszorbeálódó energia révén kalakuló akusztikus jelet a hullámhossz függvényében. A rendszer működését az elvi felépítési ábra alapján fogjuk ismertetni (5.1.ábra).

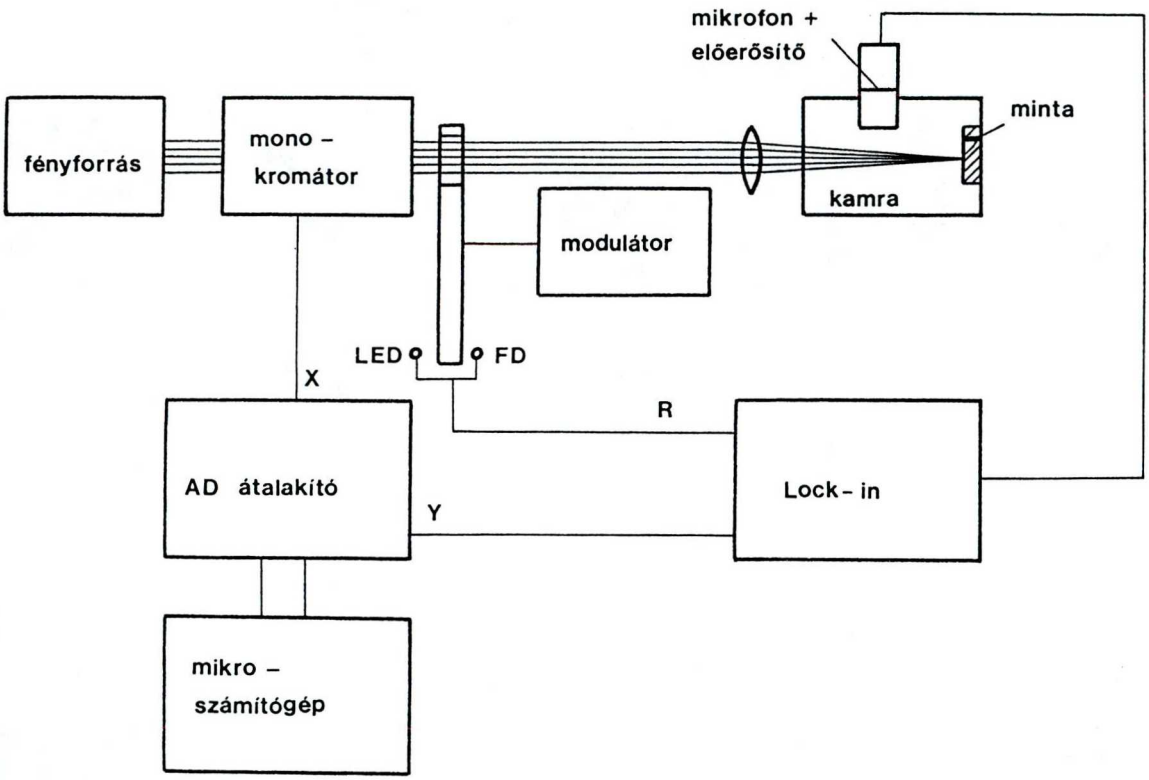
A fotoakusztikus spektroszkóp három fő egységre bontható fel:

a) optikai rendszer

b) mintatér és detektor

c) elektronikus mérő és vezérlő rendszer

a./ Az optikai rendszer főbb részei: hangolható fényforrás, fénymodulátor és folytonos fényforrás esetén monokromátor. A hangolható fényforrás egyik széles körben elterjedt megvalósítása, hogy valamilyen folytonos spektrumú fényforrásból a kívánt frekvenciákat monokromátorral választják ki. Folytonos fényforrásként leggyakrabban a nagynyomású xenon lámpát használják, amelynek emissziós spektruma az UV-től a közeli infravörösig használható intenzitású [27,28,29].
Szűkebb spektrumtartomány esetén rendkívül előnyös a hangolható festéklézerek alakalmazása. Széles



5.1. ábra: A fotoakusztikus spektroszkóp blokk diagramja. (LED: fényemittáló dióda; FD: fotodióda; R: referenciajel; AD: analóg-digitál; X, Y a hullámhosszal arányos ill. a fotoakusztikus jel)

spektrumtartomány átfogása azonban csak több festéklézerrel valósítható meg.

Ha egy meghatározott hullámhosszon a fotoakusztikus jelet a moduláció frekvenciájának függvényében vizsgáljuk, pl. inhomogén mintán rétegvastagságmérést végzünk, akkor a szokásosnál nagyságrendekkel nagyobb fényteljesítmény miatt lézer alkalmazása indokolt.

A lézertechnika alkalmazásával a fotoakusztikus spektroszkópiának egy külön ága fejlődött ki, amelyet lézeres fotoakusztikus spektroszkópiának neveznek [30,31].

A fénymodulátor feladata a mintára eső fény intenzitásának kívánt frekvenciával történő szaggatása. Elvileg a legegyszerűbb egy megfelelő nyílásokkal ellátott forgó tárcsa. A tárcsa meghajtásánál fontos követelmény a frekvencia stabilitása és szabályozhatósága. A fázisérzékeny detektálás miatt fontos, hogy a frekvencia ingadozása 1%-on belül legyen. Az ilyen típusú modulátorokkal a frekvencia kb. 10 KHz-ig terjed ki.

Más modulátorok is ismeretesek, amelyeknek alapja, az anyagok optikai vagy akusztikus tulajdonságainak megváltozása (Kerr-cella, akusztikai modulátor). Ezek vezérlése elektronikusan történik.

Minden modulátor esetén a szaggatási frekvenciával megegyező referencia frekvenciára van szükségünk az erősítő számára.

Monokromátorként rendszerint rácsos monokromátorokat szoktak alkalmazni, mivel ezek nagy fényerejűek és viszonylag jó a lineáris diszperzió tartományuk.

b./ Ezt az egységet a mintatartó kamra a referenciakamra, valamint az ezekhez csatlakozó detektorok alkotják. A detektorra általában kétféle megoldás terjedt el:

- akusztikus [13,18]
- piezoelektromos [13,18,32,33].

A kamrák gyakorlati kivitelezése erősen attól függ, hogy a készüléket milyen célokra kívánjuk használni.

A szokásos megoldásban ez egy kisméretű (néhány cm^3) zárt kamra, amelybe a megszaggatott fénysugár egy ablakon keresztül jut be a mintára. A kamrák elkészítése minden berendezés és minta esetén kulcskérdés mivel a berendezés akusztikai jellemzőit ez döntően befolyásolja. Az ablak anyagának nagyon kis abszorpciójúnak kell lennie, mivel a benne keletkező fotoakusztikus jel a mérésben zajként jelentkezik. Ugyancsak zajt okoz a kamra falán elnyelődött fény is. A kamrát ezért, nagy hőtehetetlenségű, vagy kis elnyelésű anyagból érdemes készíteni. Erre a célra polírozott aluminiumot vagy rozsdamentes acélt szoktak alakalmazni. A kvarckamrák előnyeit a következő fejezetben részletezzük. Nemkívánatos jelet okozhatnak a kamra falára vagy ablakára rárakódott szennyeződések is, ezért a kamrának könnyen tisztíthatónak kell lennie.

A kamra térfogatát általában úgy szokták megválasztani,

hogy mérete a levegőben mérhető termikus diffuziós hossznál (100 Hz-nél, μ_g=2.5 10^{-2}cm) egy nagyságrenddel nagyobbak legyenek. Ugyanakkor törekedni kell arra, hogy a térfogat minél kisebb legyen, mivel a fotoakusztikus jel a térfogattal fordítva arányos.

Külön problémát jelent, ha igen kis abszorpciójú anyagot vizsgálunk, ekkor ugyanis az ablak által okozott zaj nagyon nehézzé teszi a mérést. Ha a mérési feladat nem kívánja meg a szaggatási frekvencia változtatását, akkor a mérőkamrát úgy célszerű kialakítani, hogy az adott frekvencián akusztikai rezonancia lépjen fel [34,35]. Egy hengeralakú, r sugarú, d magasságú kamra esetén ez a rezonanciafrekvencia [13,28]:

$$f_o = \frac{c_o}{2} \left[\frac{\pi r^2}{d V_e} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (5.1)$$

ahol c_o a hang terjedési sebessége a gázban és

$V_e = \frac{V_g V_s}{V_g + V_s}$ melyben V_g, V_s a kamrában lévő gáz illetve minta térfogata.

Mivel a fotoakusztikus spektrum az egységnyi beeső energiára vonatkoztatott relativ abszorpciós spektrum, ezért a beeső fényenergiát is mérni kell. Ezt a leggyakrabban a mintakamrával azonos felépítésű ún. referenciakamrával oldják meg, amelybe mintaként olyan anyagot kell tenni, hogy az abszorpciós együttható minden hullámhosszra állandó legyen. Ennek a feltételnek az optikai hullámhossztartományban legjobban a szénpor (korom) tesz eleget.

A kamrákhoz csatolt mikrofonokkal szemben alapvető követelmények, hogy kis méretük mellett, egyenletes frekvenciakarakterisztikával rendelkezzenek, továbbá érzékenységük minél nagyobb legyen.
Ezeknek a feltételeknek legjobban a kodenzátormikrofonok tesznek eleget.

c./ Az elektronikus rendszer a mikrofonokról jövő jel szűrését és erősítését végzi. A jel/zaj viszony javítása érdekében lock-in erősítést alkalmazunk. A lock-in erősítő működésének lényege, hogy csak a szaggatás frekvenciájának megfelelő frekvenciában és fázisban érkező jelet erősíti, majd egyenirányítja. Ehhez szükségünk van tehát egy a fénymodulátorról jövő referencia jelre, amelyet a szaggatott fény útjába elhelyezett fotodiódával állítunk elő.

Hullámhosszonként az erősítőkről kapott jelek hányadosát rögzítve megkapjuk a fotoakusztikus spektrumot.

6. A vizsgálatoknál alkalmazott mérőberendezés leírása

Az előző fejezetben ismertetett fontosabb követelmények figyelembevételével építettünk össze egy berendezést, az MTA Izotópkutató Intézetében.

Fényforrásként egy 1600 W-os Xe-lámpát (Tungsram,OFR-1600) használtunk. A homorú tükörrel felszerelt lámpaházban elhelyezett fényforrás üzemeltetése szürt egyenáramú tápegységről történt (Filmtechnika Vállalat). A lámpa emissziójának spektrális eloszlását a 6.2 ábra mutatja.

Monokromátorként egy Jobin - Yvon H-20 típusú, 3.5 fényerejű, rácsos monokromátort használtunk. A monokromátor meghajtását egy programozható, léptető motor végezte. A résszélesség 2x7 mm^2 volt, ami 8 nm-es spektrális felbontást eredményezett.

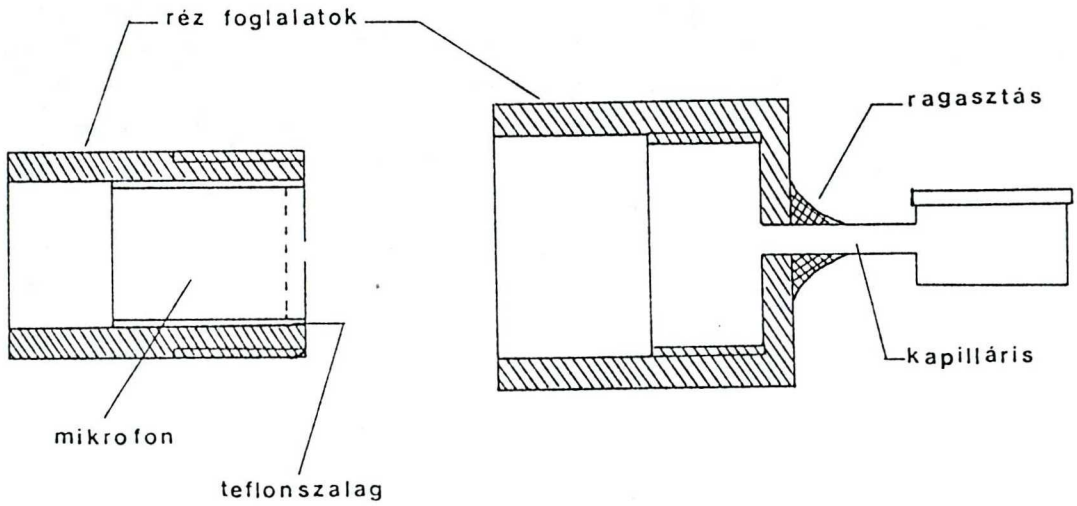
A monokromátorból kilépő fénynyalábot forgó tárcsával szaggattuk. A tárcsa egy egyenáramú motor tengelyére volt szerelve. A motor meghajtása stabilizált tápegységről történt. A fordulatszámot frekvenciamérővel ellenőriztük.

A monokromátor kilépő rését lencse és tükör segítségével a mintatartó kamrára képeztük le.

Hengeralakú mintakamránk kvarcból készült, amelynek méretei a következők, átmérője 6 mm, magassága 2 mm. Az általunk készített mintatartó eleget tesz azoknak a követelményeknek, melyeket az előző pontban felállítottunk. A kvarcból készült kamrának több előnye is van. A kvarc kis abszorpciója miatt az optikai

spektrumtartományban az ún. koherens jel (nincsen minta a kamrában) nagyon kicsi (100 nV). A fémből készült kamráknál az egyik problémát általában az jelenti, hogy szennyeződések maradnak a kamrában, amelyek az abszorpció miatt rontják a jel/zaj viszonyt. A kvarc esetében ez nem áll fenn, mert nagyon jól tisztítható. A kis kamraméretek miatt egészen kevés anyagmennyiség is elegendő a jel felvételére, mivel a jel a térfogattal fordítva arányos.
Ha szórt fény éri a mikrofon membránját, akkor ennek abszorpciója hamis jelet okozhat, ezt úgy kerültük el, hogy egy 4 mm hosszú és kb. 150 μm belső átmérőjű kapillárison keresztül csatlakozott a mikrofon a kamrához.
A mikrofon szintén hengeres, 5 mm x 6 mm-es, amely egy beépített FET erősítőt tartalmaz. Típusa WM-063T Matsushita Co. A rendelkezésünkre álló mikrofonok közül kiválasztottuk a legnagyobb jel/zaj viszonnyal rendelkezőt. Az egyes mikrofonok között ez az eltérés kb 20 %. A gyártó által megadott érzékenysége 0.6 mV/μbar.
A mikrofon kis mérete azért fontos, mert így a zárt cella kis térfogatát tudjuk biztosítani.
A kamra lezárását úgy oldottuk meg, hogy a peremét és az ugyancsak kvarcból készült 1 mm vastag ablakot felpolíroztuk és kevés szilikon olajjal megkenve a kamra peremét, az ablak zárta a kamrát.
A nemkívánatos külső zajoktól való elszigetelés érdekében a mikrofont egy rézből készült duplafalú foglalatba tettük, amellyel az érzékelő térfogat változtatható, és

így (5.1) összefüggésnek megfelelő rezonanciafrekvencia megkereshető. E célból a 6.1 ábrán látható elrendezésben a teflon szalaggal körbetekert mikrofont a belső réz tartóba szilikon gumival rögzitettük. A rézcső külső felületét finom menettel láttuk el. Ez a rendszer a külső, a belső felületén finom menettel ellátott réz foglalatban előre-hátra mozgatható.



6.1 ábra: A mikrofon és a kamra illesztése.

Ezt a duplafalú hengeres mikrofontartót beépítettük, egy a mikrofon elektronikáját is tartalmazó réz tartóba, amely az esetleges külső akusztikus és elektromos zajoktól tovább szigeteli a mikrofont.

A referenciakamra felépítése a mintakamrával teljesen megegyező. Referencia anyagként grafitport használtunk. A referencia kamra jele, 445 nm-en és 30 Hz szaggatási frekvenciánál a koherens jelhez viszonyítva 10^4-es jel/zaj viszonyt jelent, ami jobb mint az irodalmi adatok.

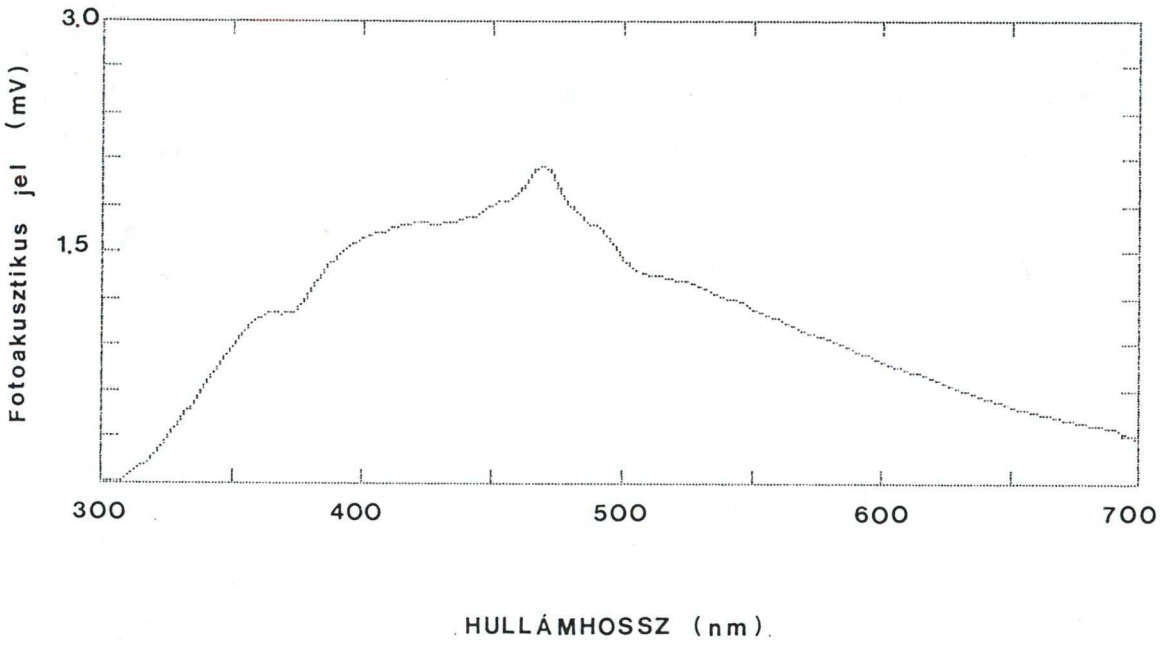
A mikrofonok jelét lock-in erősítőkre vittük. A használt típusok Ithaco Dynatrac 3 és NV 256/B (KFKI) voltak. A szükséges külső referenciajelet az erősítők, a fénymodulátor házán elhelyezett fotodióda-LED rendszertől kapták. A fénymodulátor frekvenciájának folyamatos mérésére ugyanezt a rendszert használtuk.

Az erősítők kimenő jelét analóg-digitális átalakítókon keresztül, IEEE adatbusz alkalmazásával mikroszámítógépre vittük. A mikroszámítógép az adatok tárolását és feldolgozását végezte. Az adatfeldolgozáshoz a hullámhosszal arányos jelre van szükségünk, amelyet a monokromátor meghajtó, léptető motor analóg kimenete szolgáltat. Ez, átalakító alkalmazásával, szintén számítógépre került. A fotoakusztikus spektrumot a számítógéphez csatolt printerrel a hullámhossz függvényében ábrázoltuk.

Az összeépített berendezéssel, a referenciakamra által adott fotoakusztikus jel látható a 6.3 ábrán a hullámhossz függvényében. A lámpa spektrális tartományát 300 nm-től 700 nm-ig használtuk. A 600-700 nm között jelentkező másodrendű elhajlási maximum miatt optikai szűrőt használtunk, mivel a kapott jelben semmilyen változást nem észleltünk, a szűrőt később nem használtuk.

A következő fejezetekben a fotoakusztikus spektroszkópia dozimetriai alkalmazásának lehetőségeit vizsgáljuk meg.

6. 2 ábra: A referenciakamra által adott fotoakusztikus jel.



7. *Néhány dozimetriai alapfogalom*

Mint ismeretes a dozimetria az ionizáló sugárzások dózisának mérésével foglalkozó tudományág. Sugárdózison pedig egész általánosan a tömegegységnyi anyag által felvett sugármennyiséget értjük.

Az ionizáló sugárzásmérők az ún. dozimèterek közül számunkra az integrális mennyiséget, pl. energiát, mérők fontosak. Ekkor a detektoron a sugárzás hatására bekövetkezett változást kell meghatározni. A változást meghatározó módszerek szerint szokás beszélni termolumineszcens, termoáram, liolumineszcens, stb. dozimetriáról. A helyes eredmény érdekében a kialakult dozimetriai eljárásoknál nagyon körültekintően kell eljárni, azaz a dózismèréshez a kiértékelés is hozzátartozik.

A dózismérők fontos jellemzője érzékenységük, amelyen az egységnyi dózisra bekövetkező hatást értjük.

A sugárdózisnak többféle egysége is használatos. Hosszú ideig használatban volt a röntgen (R). Mivel ez nem az anyagban elnyelt energiát adja, ezért besugárzási dózisnak nevezték el. A sugárzás hatására azonban az elnyelt dózis a jellemző, amelynek egysége a gray (Gy).

Az alapfeladatunk, hogy az elnyelt dózis mértékét meghatározzuk. Erre a már fentebb felsorolt módszerek nyújtanak lehetőséget, amelyek a sugárzás-anyag kölcsönhatásán alapszanak. E módszerek közül a termolumineszcens módszer az egyik legrégebben ismert és az egyik legfontosabb is. A későbbiek miatt célszerűnek

tartjuk röviden ismertetni ennek lényegét és nehézségeit. Alapjait a szilárd testek sávszerkezetének egyszerűsített modelljével érthetjük meg.

Szigetelőknél a szabad elektronok a vegyértéksávban helyezkednek el, a vezetési sáv üres. Ionizáló sugárzás hatására az elektronok a vezetési sávba emelkedhetnek, ahonnan azonban igen rövid idő alatt visszatérnek a vegyértéksávba. Szennyezőanyagok, ún. aktivátorok hatására a helyzet megváltozik, mert a vezetési és vegyértéksáv közötti sávban, csapdaszintek jönnek létre. A vezetési sávból visszaeső elektronok egy része ezekbe a csapdákba befogódhat. Mivel ezekről a szintekről a vegyértéksávba való visszatérés az esetek többségében nagyon kis valószínűségű, így a sugárzásból nyert energia egy részét az anyag tárolni képes. Energia közlésével az elektronok ismét a vezetési sávba emelhetők, ahonnan a vegyértéksávba való visszatérés viszont már igen nagy valószínűségű. Ez az energiaközlés többféle módon végbemehet (UV fénnyel, melegítéssel). A termolumineszcens dozimetriában az elektronok csapdákból történő kiszabadítása melegítéssel történik. A vezetési sávból a vegyértéksávba az átmenet az elektronok energiájának csökkenésével jár, amelyek így látható vagy UV fényt bocsátanak ki. Így a termolumineszcens dozimetriában a hőmérséklet függvényében a kibocsátott fény intenzitását mérik.

A mérés során illetve a besugárzástól kezdődően különböző zavaró effektusok léphetnek fel, amelyek a sugárzás

hatására a termolumineszcens anyagban tárolt jelzést csökkentik vagy sugárzás nélkül is jelzést hoznak létre és ezáltal a mérés eredményét meghamisítják. Az egyik ilyen zavaró tényező a felejtés vagy fading. Ez azt jelenti, hogy a csapdákban lévő töltéshordozók már szobahőmérsékleten is nem elhanyagolható valószínűséggel kiszabadulhatnak a csapdából és más csapdákba, vagy a vezetési sávba juthatnak. Az effektust háttérfény is előidézheti. A különböző termolumineszcens anyagok különböző mértékben érzékenyek a fényre, általában érvényes azonban, hogy a nagy energiájú fény, különösen az UV fény, megnöveli a dozimeter felejtését Ezt az effektust fehérítésnek, vagy bleachingnek nevezzük.

További zavaró körülmény lehet a termolumineszcens anyag "előélete", amely alatt a felhasználás előtt az anyagot ért sugárzást és a különböző hőkezeleléseket értjük.

Minden dozimetriai anyag esetében fontos, hogy az anyagban tárolt jelzés egyenesen arányos legyen az elnyelt dózissal. Termolumineszcens anyagok esetén általában azonban három tartomány különíthető el. Az első szakasz lineáris, a második egy szupralineáris szakasz, amikor a kapott jelzés a lineárisnál meredekebben emelkedik, a harmadik a telítődés szakasza, amikor a dózis növekedésével a kapott jelzés a lineárisnál kisebb mértékben vagy egyáltalán nem emelkedik, esetleg csökken.

Mivel mi a fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazásával egy új kiértékelési módszert szeretnénk kidolgozni, mindenképpen szükséges ezeknek az effektusoknak illetve követelményeknek a módszerrel való kapcsolatát vizsgálni.

8. ^{60}Co - nal besugarazott LiF por fotoakusztikus vizsgálata

A termolumineszcens dozimetriában a legelterjedtebben használt dozimeter a LiF, elsősorban a személyi és a környezeti dózisok mérésére.

A LiF jelzése azonban körülbelül 1 kGy dózis hatására telítésbe megy, és már ennél jóval kisebb dózisoknál is gondot okoz a szupralinearitás [36,37] és az ismételt felhasználhatóság hiánya. Elképzelhető olyan más, alkalmas termolumineszcens anyag kidolgozása, amely nagyobb dózisnál mutat telítődést, de a LiF kitüntetett szerepe indokolttá teszi, hogy megvizsgáljuk a kiterjesztés lehetőségét. Ilyen irányú lépések történtek pl. az optikai abszorpció mérésével [38], de ennek alkalmazhatóságát az korlátozza, hogy csak jól előkészített egykristály használható és a kis abszorpció is kedvezőtlen. Az előző pontok alapján kézenfekvőnek tűnik megvizsgálni, hogy a fotoakusztikus módszer, mennyiben képes a LiF dozimetriai tulajdonságainak szélesebb körű kihasználására.

Az optikai és a fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálatok alapját is az képezi, hogy a besugarazás során minden esetben - a dózistól függően - különböző hibahelyek ún. szincentrumok keletkeznek az alkáli halogenid kristályokban, így a LiF-ban is. Mivel a kialakuló hibahelyek és ezek koncentrációja is függ a dózistól [39,40,41,42], így spektroszkópiai módszerek

alkalmazásával ezekről kvalitatív és kvantitatív információkat nyertünk az MTA Izotópkutató Intézetében végzett méréseink során [43].

Vizsgálatainkban LiF TLD-100 (Harshaw) port alkalmaztunk. A LiF fehér színű, kristályos szerkezetű, vízben alig oldódó anyag. Elterjedt dozimetriai alkalmazását érzékenysége, kis felejtése, valamint linearitása indokolja.

Hátránya azonban, hogy érzékenysége függ az anyag "előéletétől". Ha LiF-dal kis dózisokat mérünk, akkor a detektor minden további nélkül ismételten felhasználható. Nagy dózis (1 Gy vagy nagyobb) megváltoztatja az érzékenységet. Mivel a besugárzás és a hőkezelés különféle kombinációi különböző módon hatnak, ezért nagyobb dózisok mérésénél, olyan hőkezelést kell alkalmazni, amely az érzékenységet az eredeti értékre visszaállítja. Ez rendszerint 1 h 400 °C-on, majd egy hosszabb ideig tartó alacsonyabb hőmérsékletű hőkezeléssel történik.

Mint ahogy már a termolumineszcens dozimetriánál leírtuk, a dozimetriai anyagok, így a LiF esetében is, a tulajdonságok nagymértékben függnek az aktivátor milyenségétől és koncentrációjától. LiF esetében a Mg és Ti doppoló anyagok együttes alkalmazása adja a legnagyobb érzékenységet [44,45].

A fotoakusztikus módszer dozimetriai alkalmazására kevés nemzetközi irodalom áll rendelkezésünkre.

Inabe és munkatársai [46] Cu és Ca-mal szennyezett NaCl kristályt vizsgáltak fotoakusztikus módszerrel. Mérési

eredményeiket optikai abszorpciós mérésekkel vetették össze. Megállapították, hogy a fotoakusztikus jelet a kialakult lumineszcencia centrumok nemsugárzásos átmenetei okozzák.

Inabe és munkatársai [47] KBr,KCl és NaCl-ban kialakuló F centrum fotoakusztikus vizsgálatát végezték el.

Egyik esetben sem vizsgálták azonban a dozimetriai alkalmazás lehetőségét.

LiF-ra szintén Inabe és munkatársai [48] végeztek vizsgálatokat. LiF egykristály optikai abszorpciójának mérését, LiF por fotoakusztikus és termolumineszcens mérésével vetették össze. Abszorpciós csúcsokat találtak 444 nm-nél (F_2 centrum) és 620 nm-nél (F_2^+ centrum). Jó egyezés van az optikai abszorpciós spektrum és a fotoakusztikus spektrum között. A mintát fokozatosan kifűtve korrelációt kerestek a termolumineszcens csúcsok és a fotoakusztikus csúcsok között.

Vizsgálataink kiindulópontjául az Inabe méréseket tekintettük, de más - a dozimetriában fontos szerepet játszó - szempontokat is figyelembe vettünk.

- Felvettük a 300-700 nm hullámhossztartományban kölönböző dózisokkal besugárzott minták fotoakusztikus spektrumát.

- A méréseket mind hőkezelt, mind hőkezeletlen mintán elvégeztük.

- Porok fotoakusztikus elméleténél kapott (4.8) összefüggés felhasználásával a mérések alapján igazoltuk, hogy a kapott jel valóban az abszorpcióval arányos.

- Meghatároztuk a használt hullámhossztartományban talált fotoakusztikus csúcsok dózisfüggését.

- Mértük a 444 nm-es csúcs fadingjét hőkezelt és nem hőkezelt minta esetén is.

- Hőkezelt és nem hőkezelt mintánál is megvizsgáltuk, hogy a monokromatikus ill. fehér fény hatására bekövetkező fehéredés (bleaching) hogyan befolyásolja a fotoakusztikus spektrumot.

8.1. A mintdk előkészítése

A vizsgálatoknál a széles körben standardként használt LiF TLD-100 (Harshaw) port alkalmaztuk. A por szemcseátmérője 80 és 200 μm között volt.

A por egy részét a besugárzás előtt hőkezeltük a termolumineszcenciában szokásos módon, 1 h-t 400 C°-on majd 2 h-t 100 C°-on.

A besugárzást ^{60}Co gamma forrással végeztük el, amelynél a levegőben abszorbeált dózis 21 kGy/h volt. Mintáinkat (hőkezelt és nem hőkezelt) 3,3; 10; 33; 100; 330 kGy és 1 MGy dózissal sugaraztuk be.

A fotoakusztikus méréseket 30 Hz szaggatási frekvencián végeztük el. A kb. 0.05 g tömegű LiF jellemzően 10-100 μV nagyságú jelet adott.

8.2 Mérési eredmények

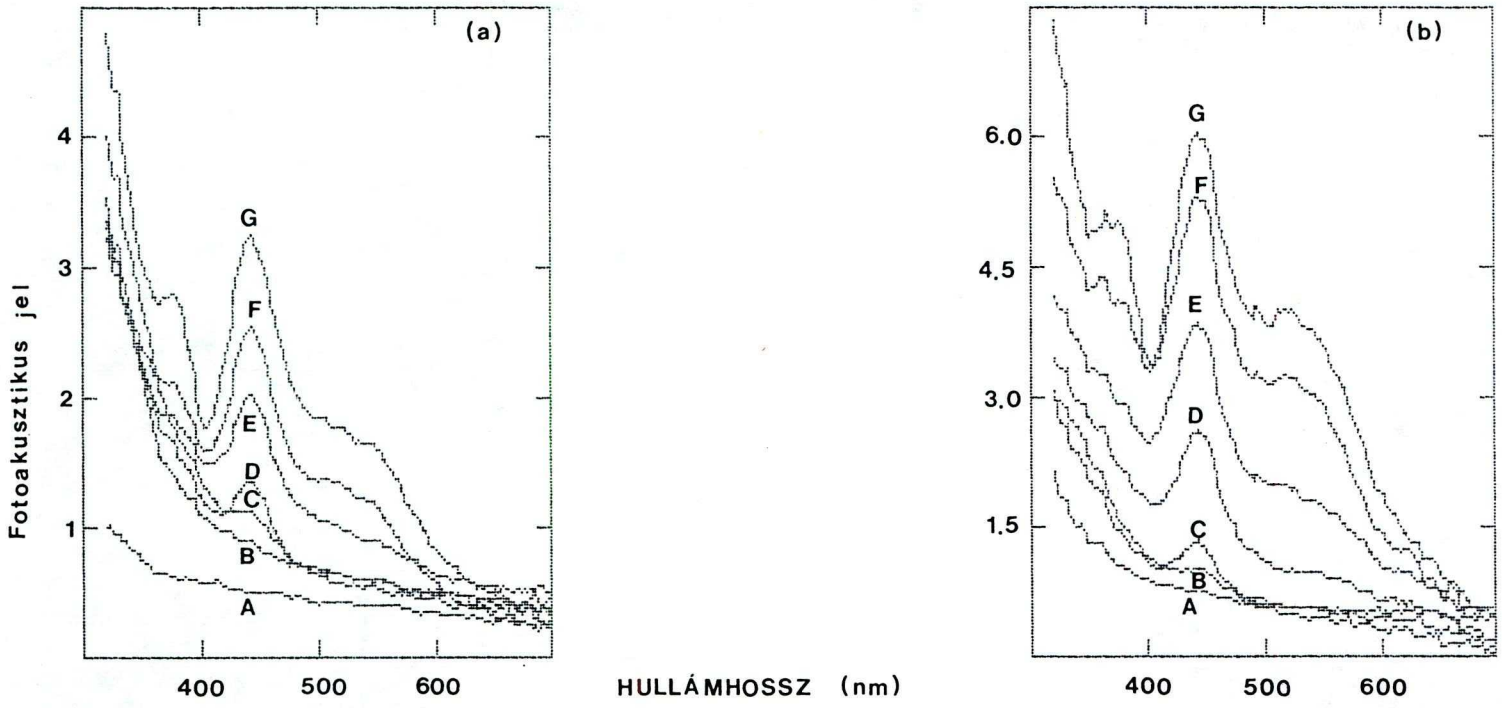
A különböző dózisokkal besugarazott, valamint a besugárzatlan hőkezelt és nem hőkezelt minták fotoakusztikus spektrumait mutatjuk be a 8.1 ábrán. Az ábrákon a fotoakusztikus jelet mindenütt a fotoakusztikus spektrumnak megfelelően tetszőleges relatív egységekben ábrázoltuk. Fotoakusztikus csúcsokat találtunk 380 nm-nél (R_2 centrum), 444 nm-nél (F_2 centrum, de gyakran M centrumnak is nevezik) és 547 nm-nél (N_2 centrum). Az általunk vizsgált teljes spektrumtartományban a dózis növekedésével a hullámhossztól függetlenül mindenütt nő a fotoakusztikus jel.

A fotoakusztikus csúcsok dózisfüggése közel logaritmikus, amint azt a 8.2 ábra mutatja. Az ábrán az egyes csúcsokat a besugárzatlan minta fotoakusztikus jeléhez képest ábrázoltuk. Az ábra a háttér növekedéséhez képest is mutatja a 444 nm-es csúcs magasságát, amelyet a következőképpen határoztunk meg:

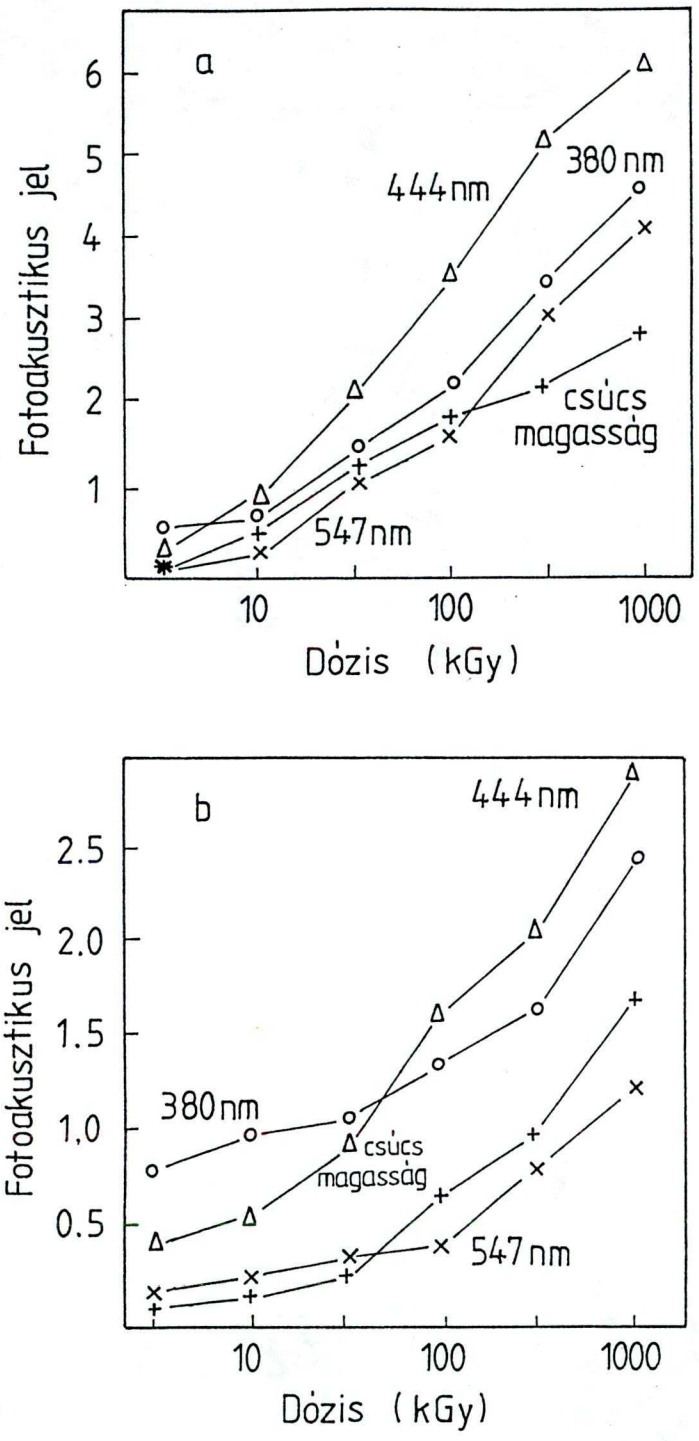
$$\text{Csúcsmagasság}(444\text{nm}) = \text{FA}(444\text{nm}) - [\,\text{FA}(408\text{nm}) + \text{FA}(480\text{nm})\,]/2 \qquad (8.1)$$

ahol FA(y nm) az y nm-nél mért fotoakusztikus jelet jelenti.

Látható, hogy mind a hőkezelt, mind a nem hőkezelt mintáknál a 444 nm-es csúcs a legérzékenyebb, ezt a 380 nm-nél illetve az 547 nm-nél talált csúcsok követik. Nem hagyható figyelmen kívül, hogy a hőkezelt minta fele olyan érzékeny, mint a nem hőkezelt.



8.1 ábra: A hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) LiF (TLD-100) minták fotoakusztikus spektrumainak dózisfüggése. A besugárzott dózis: A, 0 kGy; B, 3.3 kGy; C, 10 kGy; D, 33 kGy; E, 100 kGy; F, 330 kGy; G, 1 MGy.



8.2 ábra: A nem hőkezelt (a) és a hőkezelt (b) LiF (TLD-100) por fotoakusztikus jelének dózisfüggése. A besugárzatlan mintához képest (o) a 380 nm, (Δ) a 444 nm, (x) az 547 nm-en mért jelet, (+) 444 nm-en a csúcsmagasságot jelölik.

A poroknál felírt (4.8) összefüggés alapján, 30 Hz szaggatási frekvencián és 444 nm-en meghatároztuk a zárójelben álló két kifejezés értékét.

Ehhez a LiF abszorpciós koefficiensét transzmissziós módon fotoakusztikus technikával mértük. Az 1 MGy dózissal besugarazott mintát etilalkoholba tettük, amelynek törésmutatója 434 nm-en 1.3700 [49] és így a LiF 486.1 nm-en mért 1.3948 törésmutatójától [49] kevéssé tér el. A az etilalkohol + LiF réteget tartalmazó kamrán áthaladó fényt egy szénport tartalmazó kamrával mértük. Az kapott jelet a referenciakamra fotoakusztikus jelével hasonlítottuk össze és így a LiF abszorpciója számolható.

Így

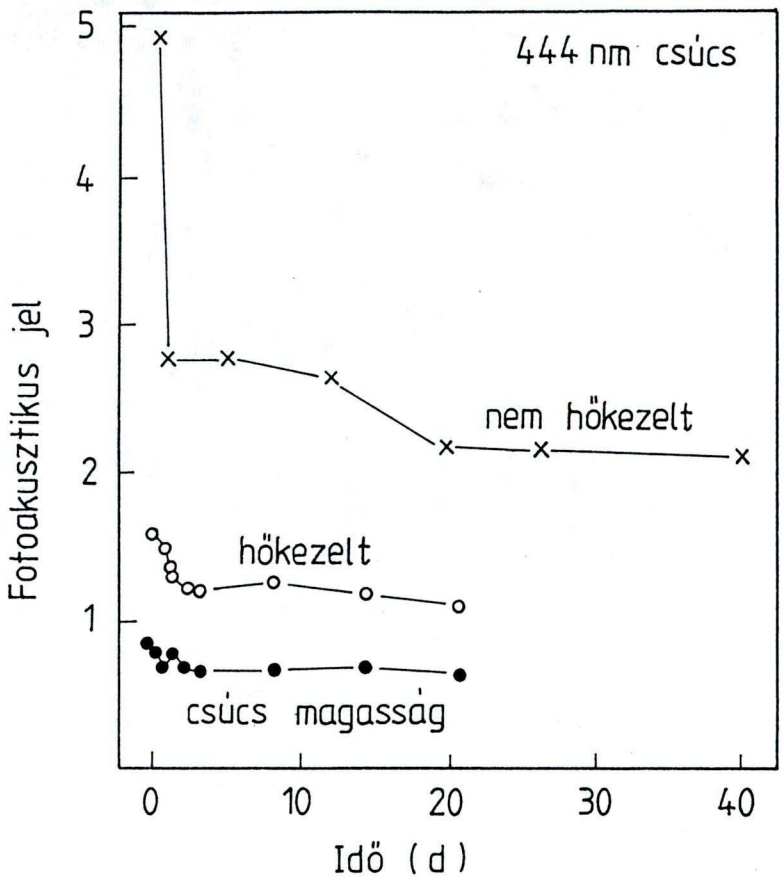
$$\frac{\beta_s}{\beta_g \varkappa_s \sigma_s^2} = 2.626 \times 10^{-11} \qquad [\ \mathrm{Km^3W^{-1}}\ ]$$

$$\frac{\alpha_a}{\sigma_s \sigma_g (\varkappa_s \sigma_s + \varkappa_g \sigma_g)} = 2.556 \times 10^{-10} \qquad [\ \mathrm{Km^3W^{-1}}\ ].$$

A kapott becslés azt mutatja, hogy a termikus expanzióból származó jelösszetevő egy nagyságrenddel kisebb, mint az α_a abszorpciós koefficienssel arányos tag, amely így azt jelenti, hogy a mért jel valóban az abszorpcióval arányos.

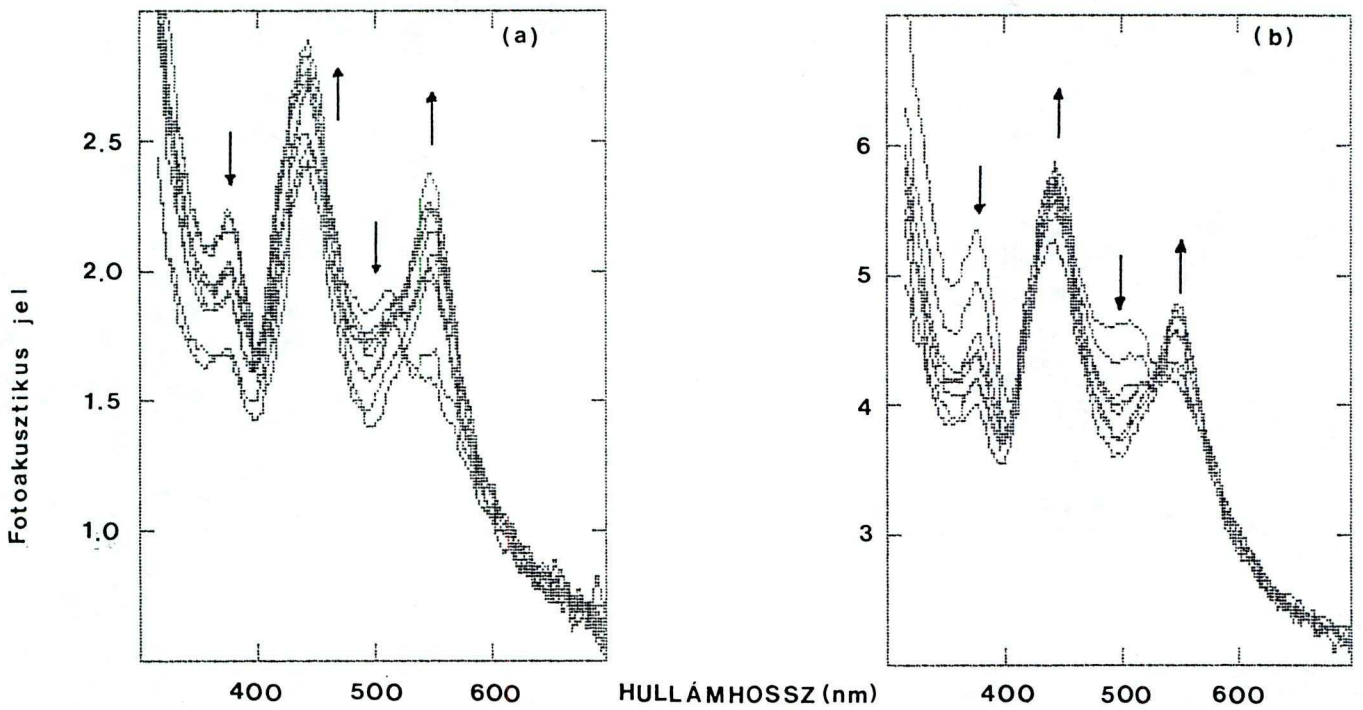
A 444 nm-es csúcs felejtését szintén mind a két esetben tanulmányoztuk. A nem hőkezelt mintát 300 kGy-vel a hőkezeltet 100 kGy-vel sugaraztuk be. A mérési eredmények a 8.3 ábrán láthatók. Az x-szel jelölt pontok a nem hőkezelt, a o-rel jelölt pontok a hőkezelt minta felejtését mutatják. A ●-tal jelölt pontok a hőkezelt minta felejtését mutatják a (8.1) összefüggés alapján meghatározva.

Míg a fotoakusztikus csúcs teljes magassága az első három napon jelentős csökkenést mutat - és további lassú csökkenést még 15 nap után is -, addig a 444 nm-es csúcsmagasság, amelyet a (8.1) összefüggés alapján határoztunk meg (● pontok), a mérési hibán belül állandó marad 3 napon túl is, mind a hőkezelt mind a nem hőkezelt esetben (nincs ábrázolva).

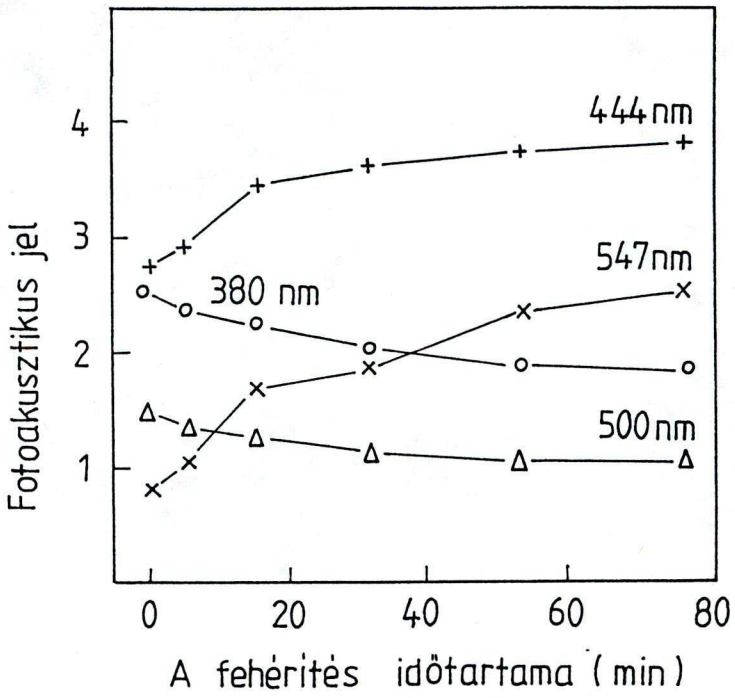


8.3 ábra: A 444 nm-nél mért nem hőkezelt (x), 300 kGy-vel besugárzott minta, valamint a hőkezelt (o) és 100 kGy-vel besugárzott minta felejtése. A (•), hőkezelt minta esetén a csúcs magasságát jelenti a (8.1) szerint.

Mint már említettük, az ionizáló sugárzások dozimetriája szempontjából nagyon fontos feltárni, hogy a fénynek kitett minták a sugárzás után, megváltoztatják-e a jelüket. Az 1 MGy dózissal besugárzott hőkezelt és nem hőkezelt minta esetén is megvizsgáltuk a 366 nm-es, 300 nm-es, 254 nm-es fény valamint összetett, fehér fény hatását a fotoakusztikus jelre. A besugárzott mintákat a vizsgálatok előtt egy hónapig sötétben tartottuk. A 366 nm-es és 300 nm-es fény hatását a monokromátor beállításával végeztük, tehát a Xe lámpa volt a fényforrás. A 254 nm-en történő fehérítéshez egy CAMAG típusú fényforrást használtunk. Végül a fehér fény hatását a monokromátor 0 nm-re állításával vizsgáltuk.
A 366 nm-en különböző ideig tartott minták (hőkezelt és nem hőkezelt) fotoakusztikus spektrumait mutatja a 8.4 ábra. Az ábrákon a nyilak a fotoakusztikus jel változásának irányát jelzik. A két esetben teljesen hasonló spektrumokat kaptunk, mindössze abban látszik egy kis különbség, hogy a nem hőkezelt minta 444 nm-nél lévő csúcsa kevésbé érzékeny, mint a hőkezelté. Az ábrákon látható, hogy 500 nm-nél egy völgy alakul ki és így 520 nm körül a görbék metszik egymást. A hőkezelt minta csúcsainak változását külön a 8.5 ábrán mutatjuk. Megállapítható, hogy a fotoakusztikus jel 380 nm-nél 20 perc után kb. 20 %-kal csökken, ellenben a 444 nm-es csúcs kb. 30 %-kal növekszik, továbbá 547 nm-nél a fehérítés időtartama alatt egy csúcs emelkedik ki (N_2 centrum).



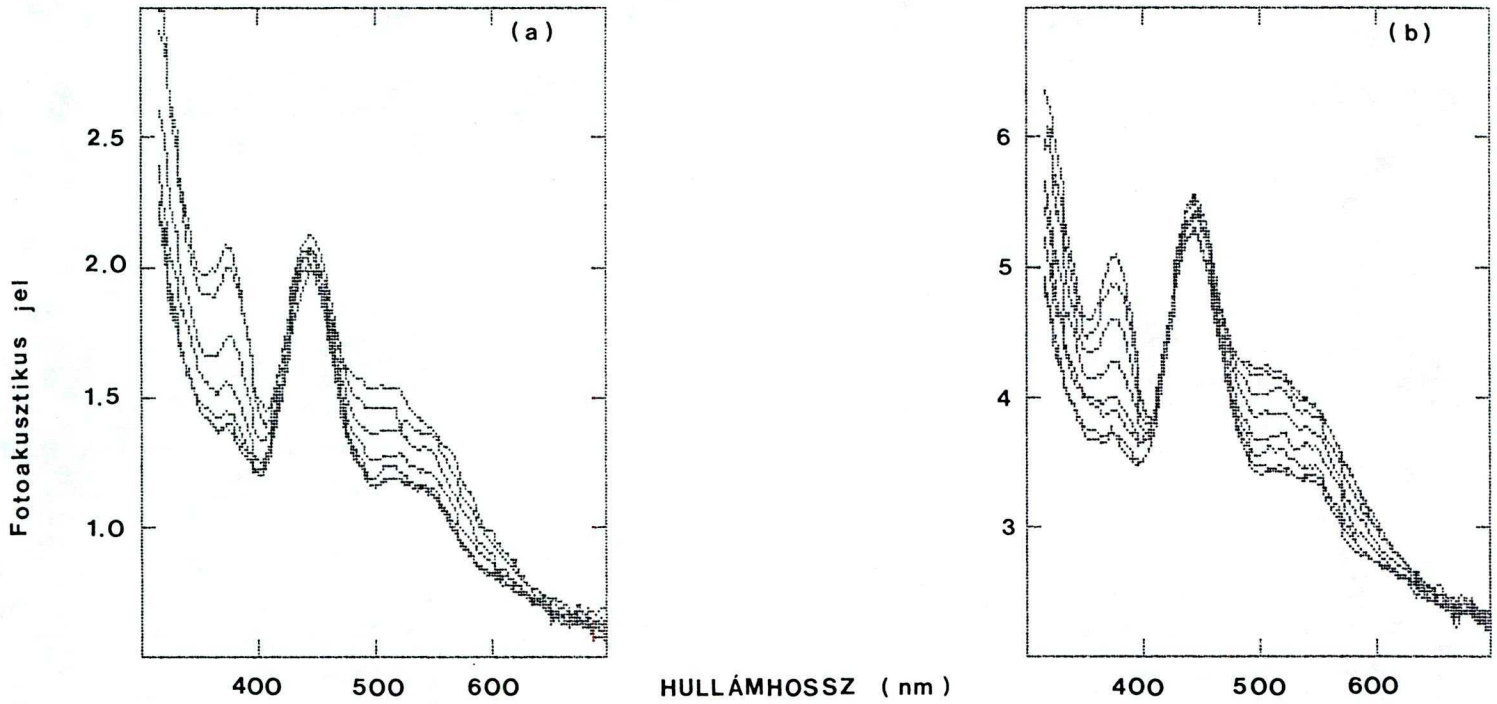
8.4 ábra: A 366 nm-en fehérített hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) minták fotoakusztikus spektrumai. A fehérítés ideje (a): 0 s, 5 min, 15 min, 30 min, 50 min, 75 min, 105 min, 140 min, 180 min, 225 min; (b): 0 s, 5 min, 15 min, 30 min, 50 min, 75 min, 105 min, 135 min. Az ábrán a nyilak a csúcsok változásának irányát mutatják.



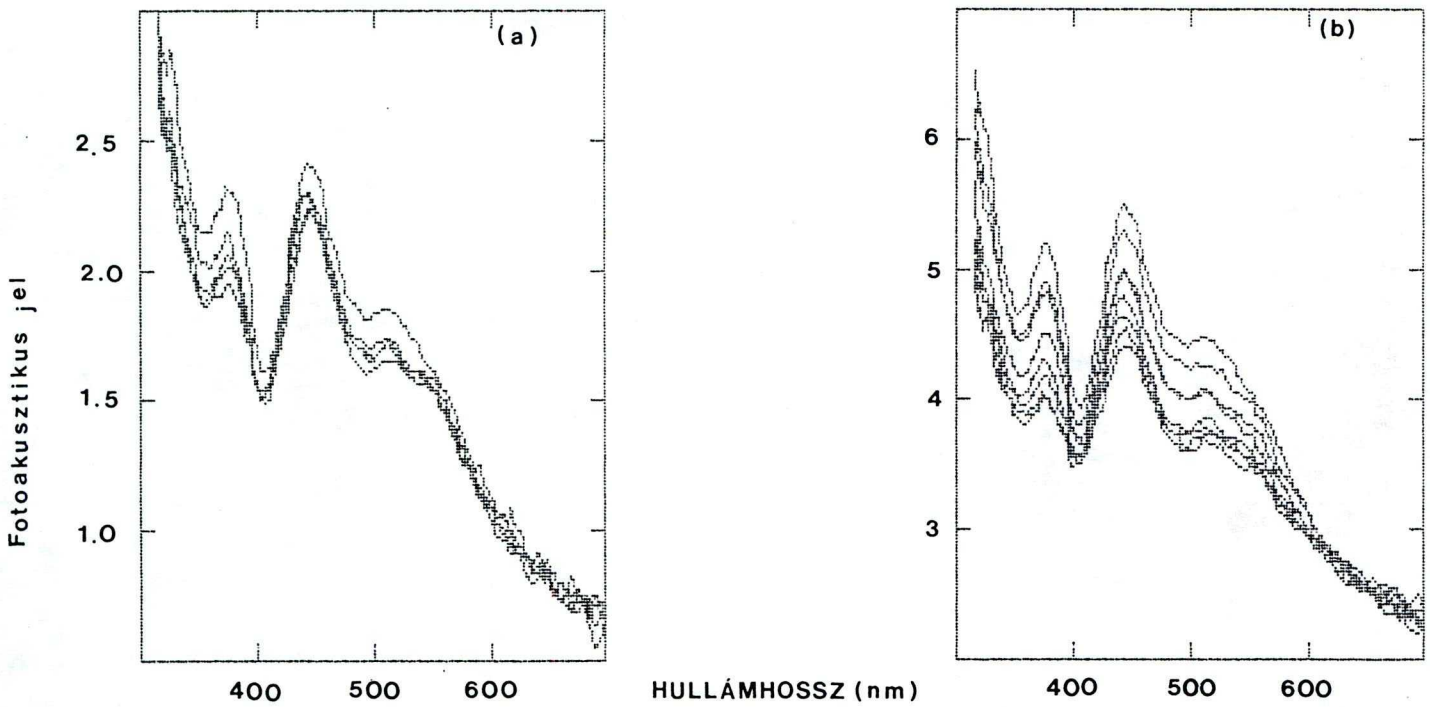
8.5 ábra: A hőkezelt minta fehérítése 366 nm-en. (+) a 444 nm, (o) a 380 nm, (Δ) az 500 nm és (x) az 547 nm-nél mért jelet mutatják.

A 300 nm-en fehérített minták fotoakusztikus spektrumait a 8.6 ábra mutatja. Erről azt mondhatjuk el, hogy a 444 nm-es csúcs kivételével csökken a jel (ennek változása a mérési hibán belül marad) és a 380 nm-es csúcs a fehérítés végére eltűnik. A 444 nm-es csúcs stabilan marad és a spektrum jól láthatóan megtisztul az egyenletes háttértől.

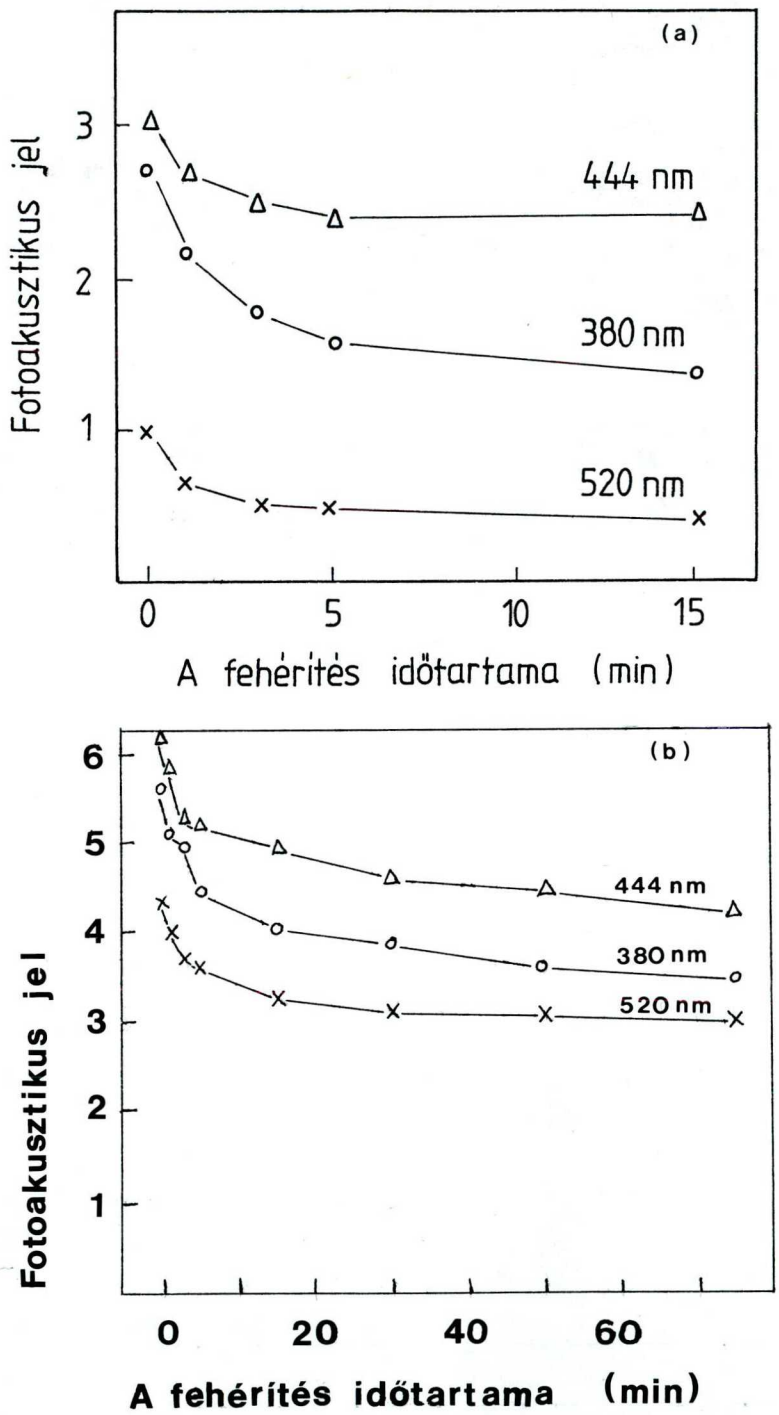
A 254 nm-en tartott minták eredményét a 8.7 ábra mutatja. A 8.8 ábrán három hullámhosszon külön is ábrázoltuk a fotoakusztikus jel változását. Ezen kifejezően látható, hogy a fehéredés kb. 5 perc után megszűnik és hullámhosszonként különböző mértékű jelcsökkenést okoz. A nem hőkezelt minták hasonló viselkedést mutatnak, azonban a fehéredés megszűnése később következik be, kb.30 perc után, és a jelcsökkenés mértéke is eltér a hőkezelt mintákétól.



8.6 ábra: A 300 nm-en fehérített hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) minták fotoakusztikus spektrumai. A fehérítés ideje (a): 0 s, 5 min, 15 min, 30 min, 50 min, 75 min, 105 min; (b): 0 s, 5 min, 15 min, 30 min, 50 min, 75 min, 105 min, 140 min.



8.7 ábra: A 254 nm-en fehérített hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) minták fotoakusztikus spektrumai. A fehérítés ideje (a): 0 s, 1 min, 3 min, 5 min, 15 min; (b): 0 s,1 min, 3 min, 5 min, 15 min, 30 min, 50 min, 75 min.

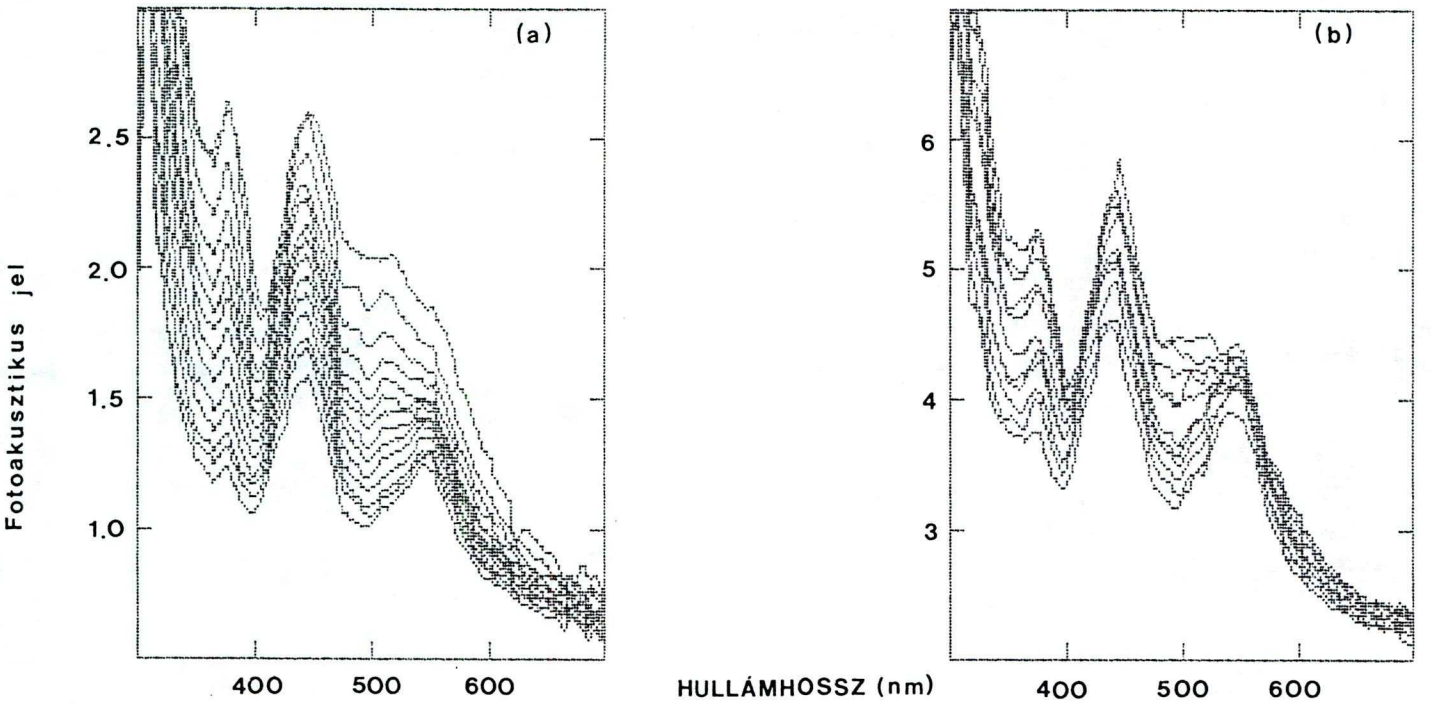


8.8 ábra: A hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) minták 254 nm-en fehérítve.

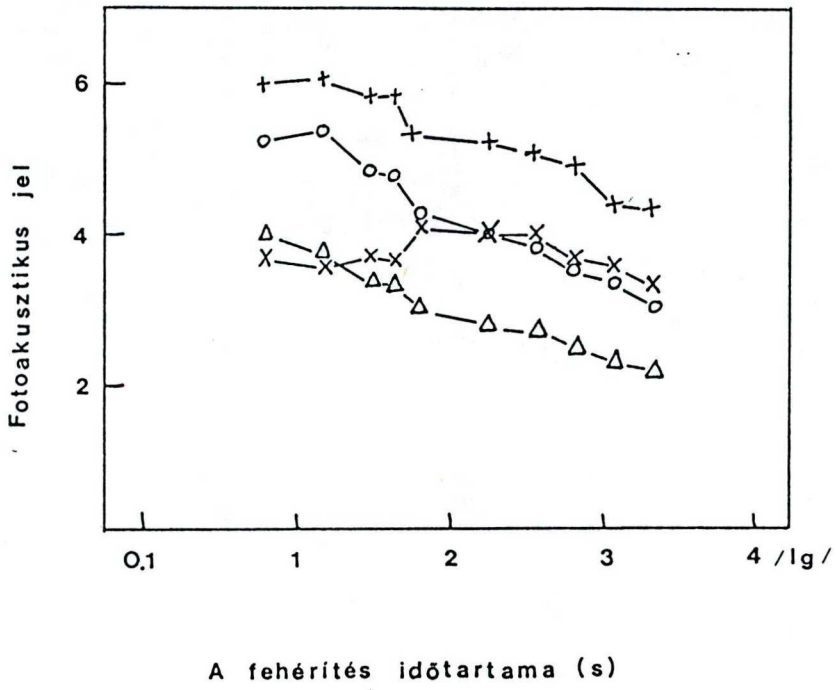
Fehér fény hatását a fotoakusztikus jelre a 8.9 ábra mutatja. Ebben az esetben eltérő a hőkezelt és nem hőkezelt minták viselkedése. A nem hőkezelt mintánál az 547 nm-nél lévő csúcs az 500 nm körül kialakuló völgynek köszönhetően feltűnővé válik és kihangsúlyozódik, de hosszabb fehérítési idő után elkezd csökkenni. A 444 és 547 nm-nél bekövetkező jelváltozás miatt, 520 nm körül a görbék keresztezik egymást. A 8.10 ábrán a 380, 444, 500, 547 nm-en mért fotoakusztikus jelet külön is ábrázoltuk. A 444 nm-nél a jelcsökkenés kb. 20 %. Az ábrán egyértelműen látható az 500 nm-en kialakuló völgy, valamint az 547 nm-es jelnövekedés majd csökkenés.

A hőkezelt minta fotoakusztikus jele (8.9 a ábra) mindenütt csökkenést mutat. Az 547 nm-nél lévő csúcs most is tisztán megmutatkozik. 150 perc után 444 nm-nél a teljes jel csökkenése kb. 40 %.

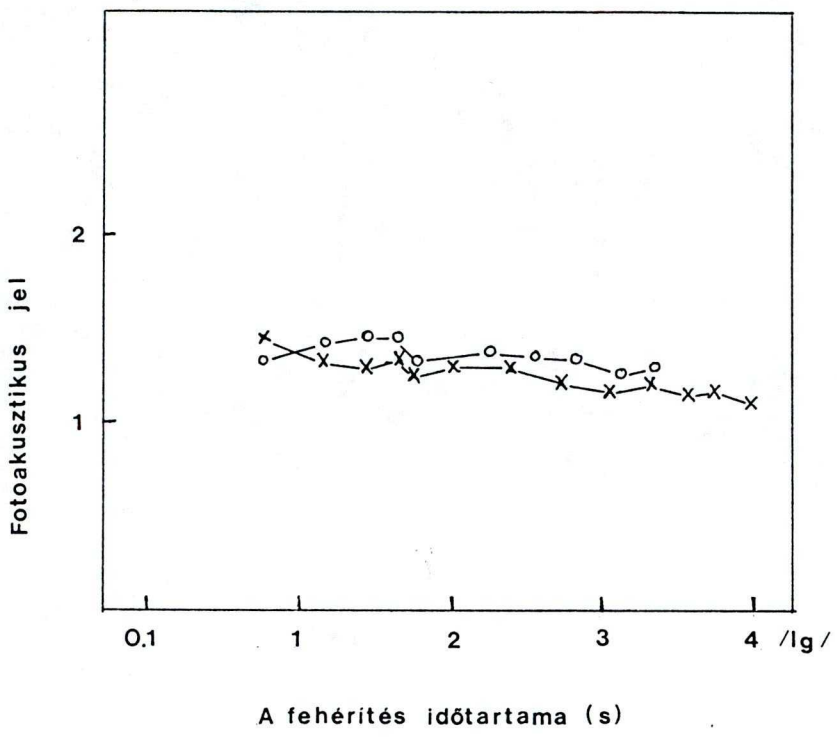
A hőkezelt és nem hőkezelt minták esetében is azonban, ha a 444 nm-nél lévő csúcs magasságát a (8.1) összefüggés alapján ábrázoljuk (8.11 ábra), akkor a hőkezelt mintánál a standard eltérés 5 %, a nem hőkezeltnél 7 %. Így tehát a mérési hibát figyelembe véve mondhatjuk, hogy a 444 nm-nél a (8.1) szerint kapott jel konstans.



8.9 ábra: A hőkezelt (a) és nem hőkezelt (b) minta fehérítése fehér fénnyel. A fehérítés ideje (a): 0 s, 5 s, 15 s, 30 s, 45 s, 1 min, 2 min, 4 min, 9 min, 19 min, 34 min, 60 min, 90 min, 150 min; (b): 0 s, 5 s, 15 s, 30 s, 45 s, 1 min, 3 min, 6 min, 11 min, 21 min, 36 min.



8.10 ábra: A nem hőkezelt minta fehérítése fehér fénnyel. (+) 444 nm, (o) 380 nm, ( ) 500 nm és (x) 547 nm-nél. 500 nm-nél jól látható a környezetéhez képest kialakuló völgy. 547 nm-nél a jel növekedése, majd csökkenése figyelhető meg.



8.11 ábra: Fehér fény hatására a 444 nm-es csúcs magassága a (8.1) összefüggés szerint (x) hőkezelt, (o) nem hőkezelt mintánál.

Összefoglalóan elmondhatjuk, hogy a besugárzás által okozott jel jól definiált agglomerátum centrumok révén keletkezik. Ezenkívül azonban egy jellegtelen háttérabszorpció is mutatkozik. A fehérítés hatására a jellegtelen rész és az R_2 centrum is minden esetben eltűnik. Az M centrumok koncentrációja alig változik, míg az N_2 centrumoknál kapott sáv növekszik.

Az optikai fehérítés során kapott spektrumaink, a jellegtelen háttérjelre vonatkozóakat kivéve, teljesen megegyeznek Baeyens és munkatársai [38] LiF egykristályon végzett optikai abszorpciós méréseivel. Ilyen jellegtelen hátteret ők ugyanis nem találtak. Az említett jellegtelen résztől eltekintve az optikai abszorpció és a fotoakusztikus mérések nagyon hasonló dózisfüggést mutatnak. Besugárzásaikhoz ők is ^{60}Co gamma forrást használtak. Így az általuk nem mért jellegtelen abszorpció az egyébként meglévő jó egyezés miatt csak a mérési módszer különbözőségére vezethető vissza. A fotoakusztikus spektroszkópia által feltárt jellegtelen, de markáns abszorpció eredete nem tisztázott, a LiF kristályokban, porokban eddig nem ismeretes centrumok létére mutat.

A további kutatás első lépéseként eldöntendő kérdés az lenne, hogy a jelenség felületi vagy térfogati jelenség-e. Ennek megválaszolására a fotoakusztikus spektroszkópia unikális (mélységtérképező) tulajdonságai miatt alkalmas. További információkat szolgáltatna egykristályok fotoakusztikus mérése is.

Kapott eredményeinket Inabe és munkatársai [48] méréseivel összehasonlítva, azonban lényeges különbséget is találunk. Mi ugyanis nyomát sem láttuk az általuk talált 620 nm-es csúcsnak. Míg nálunk, a fehérítés során is egyértelműen megmutatkozó, 547 nm-es sáv náluk teljesen hiányzik. A két mérés körülményei annyiban térnek el, hogy ők X sugárzást mi pedig ^{60}Co gamma sugárzást használtunk. Gyanítható an ez a különbségek fő oka.

A fotoakusztikus módszer dozimetriai alkalmazásáról végső következtetésként elmondhatjuk:

-megmutattuk, hogy a módszer alkalmas LiF TLD-100 por optikai tulajdonságainak mérésére;

-bizonyítottuk továbbá, hogy a LiF:Mg,Ti (TLD-100) por dozimetriai tartománya lényegesen kiterjeszthető fotoakusztikus spektroszkópiai módszerrel;

-a LiF TLD-100 por felejtési és fehérítési tulajdonságainak tanulmányozásából azt a következtetést kell levonnunk, hogy dozimetriai alkalmazáskor a szokásos hőkezelési eljárások javasoltak;

-a használat ideje alatt fényabszorbeáló csomagolást alkalmazva, a dozimeter kiolvasása kb. 3 napos késéssel még elvégezhető;

-ha a 444 nm-es csúcsot (M centrum) használjuk kiértékelésre, akkor a fehéredéssel és felejtéssel kapcsolatos problémák erősen csökkennek, gyakorlatilag figyelmen kívül hagyhatók.

A fotoakusztikus spektroszkópia dozimetriai tartománya tovább növelhető a vizsgálat spektrális tartományának kiterjesztésével. Az M centrumok kialakulása ugyanis csak akkor kezdődik, amikor az F centrumok (200 nm) koncentrációja elegendően magas. Így, ha az abszorpciót ebben a sávban mérjük, feltételezhető, hogy a fotoakusztikus módszer tartományát további egy vagy két nagyságrenddel ki lehet terjeszteni.

9. Tejpor fotoakusztikus spektroszkópiai vizsgálata

A fotoakusztikus módszer sokszínű alakalmazási lehetőségei közül demonstrációs célból a következőkben, röviden egy mezőgazdasági, pontosabban élelmiszeripari vonatkozású mérést mutatunk be. A Szegedi Élelmiszeripari Főiskola a Mosonmagyaróvári Tejkísérleti Intézettel együttműködve ferroglükomátot épített be tejporba.

A különböző ferroglükomátot tartalmazó tejporok ferroglükomát koncentrációjának meghatározására röntgenfluoreszcencia spektroszkópiát (XRF), alkalmaztunk. E módszerrel - mint az közismert - a vaskoncentráció határozható meg igen pontosan, azonban a vizsgálatok időigényesek. A szokásos abszorpciós technikával a tej(por) a jelentős fényszórás miatt nem vizsgálható. Kézenfekvő volt megvizsgálni, hogy fotoakusztikus spektroszkópiai módszerrel meghatározható-e a ferroglükomat koncentráció.

A tejtermékekről közölt fotoakusztikus spektrumok [50] azt mutatják, hogy jellemző abszorpciós csúcsok, 300 nm-nél kisebb hullámhosszon találhatók (250 nm, 260 nm, 280 nm-nél).

Jóllehet a mi fényforrásunk csak a 300 - 700 nm - es hullámhossztartományban ad megfelelő intenzitást, ennek ellenére vizsgálataink azt mutatják, hogy ebben a spektrumtartományban is végezhetők mérések.

A fotoakusztikus módszer előnyének tekintjük azt is, hogy ezzel a teljes rendszer (ferroglükomátot tartalmazó tejpor) spektroszkópiai vizsgálata végezhető el.

Ezért megmértük a természetes tejpor, továbbá 10^2ppm, 10^3ppm, 10^4 ppm koncentrációban ferroglükomátot tartalmazó tejporok fotoakusztikus spektrumait.

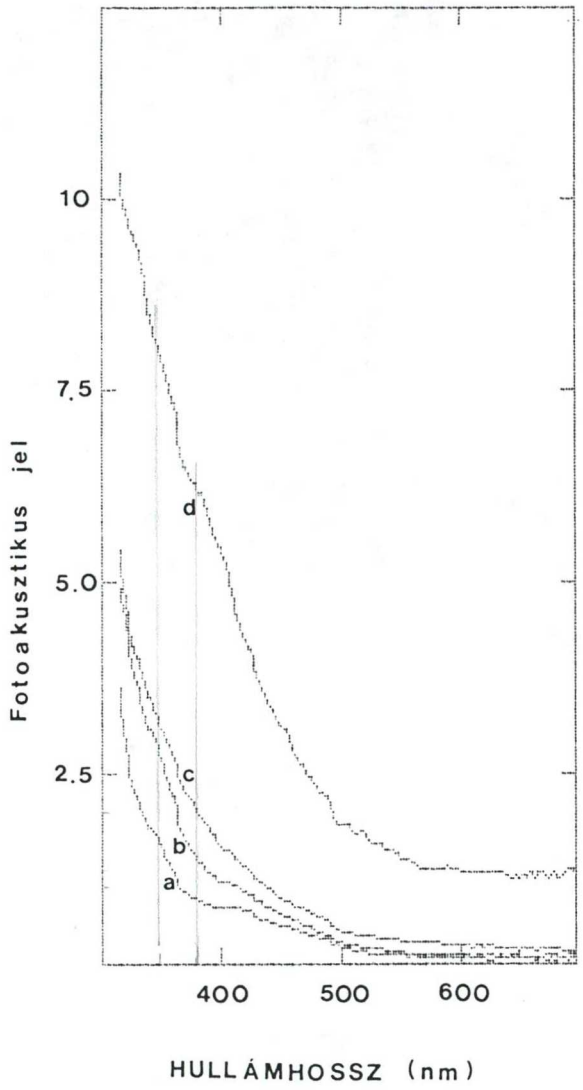
A mérések azt mutatják - 9.1 ábra -, hogy a különböző koncentrációt tartalmazó minták, különböző fotoakusztikus spektrumokat adnak. A 300 - 700 nm-es tartományban jellemző fotoakusztikus csúcsot - [50]-vel egyezésben - nem találtunk. A mért eredmények alapján azonban a 350-400 nm-es hullámhossztartomány alkalmasnak tűnik a ferroglükomat koncentrációjának meghatározására. Ha ugyanis a 348 nm-nél illetve a 380 nm-nél mért fotoakusztikus jelet a ferroglükomát tartalom függvényében ábrázoljuk (9.2 ábra), akkor jó közelítéssel mindkét esetben egyenest kapunk. A kapott eredményekre regressziószámítást végeztünk:

$$r_{348} = 0.96$$

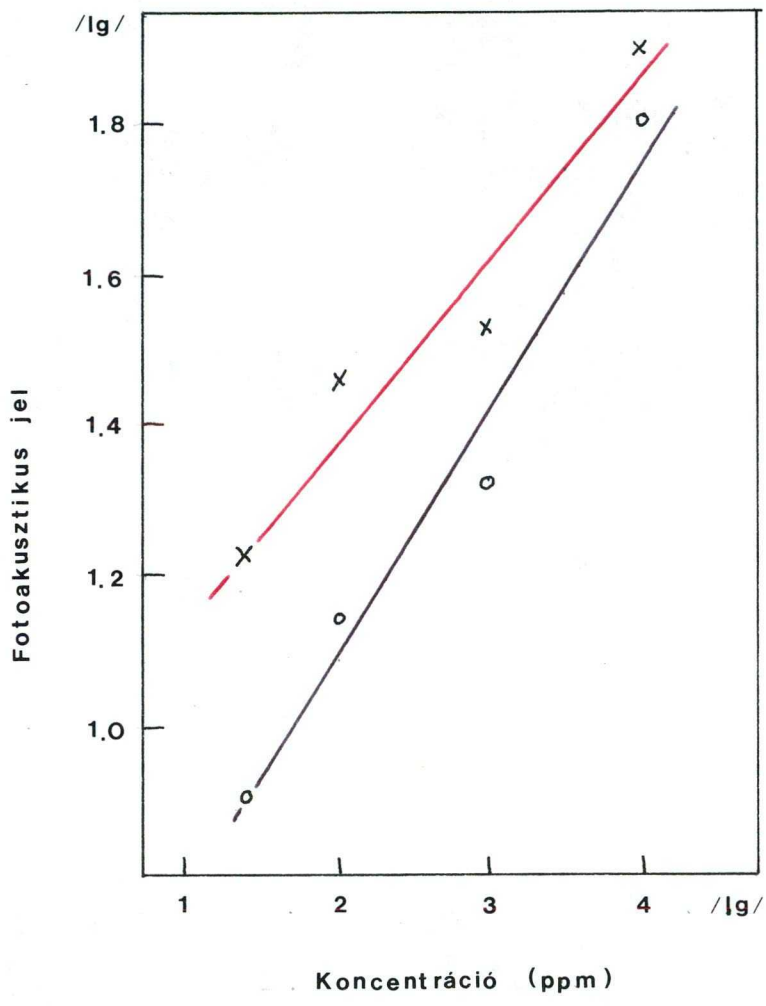
$$r_{380} = 0.98$$

Azt mondhatjuk, hogy a gyakorlatban jól használható hitelesítési egyenest kaptunk a valódi abszorpciós együttható meghatározása nélkül is.

A szórás egyik valószínű oka, hogy a tejpor higroszkópos és így a minta adagolása nem elég pontos.



9.1 ábra: (a): természetes tejpor, (b): 10^2 ppm, (c): 10^3 ppm, (d): 10^4 ppm koncentrációban ferroglükomátot tartalmazó tejpor fotoakusztikus spektrumai.



9.2 ábra: (x) 380 nm-en, (o) 348 nm-en a fotoakusztikus jel a ferroglükomát koncentráció függvényében, lg-lg ábrázolásban.

1o. A fotoakusztikus módszer továbbfejlesztésének irányai

Mint azt az előzőekben láttuk, a fotoakusztikus effektus spektroszkópiai módszerré válása az effektus felfedezése után sokáig váratott magára. A 70-es évek elejétől kezdődően a módszer fokozottan az érdeklődés középpontjába került. Az effektus elméletének kidolgozása során nyilvánvalóvá vált, hogy a **jelgenerálás szempontjából döntő az abszorpciós úthossz és a termikus diffuziós úthossz viszonya**. Ez a termikus diffuziós hossz - mint láttuk - a frekvencia függvénye, azaz a modulációs frekvencia változtatásával változtatható a kialakuló hőhullámhossz, amely így azt jelenti, hogy a mért jel a felület alatti különböző mélységű rétegek paramétereitől függ [51,52].

Az utóbbi években növekszik az érdeklődés az olyan mérési módszerek iránt, amelyek felületek, felületi vékonyrétegek, filmek anyagi paramétereinek roncsolásmentes, in-situ vizsgálatát teszik lehetővé. Habár a hagyományos optikai reflexió mérés változatos lehetőséget kínál a szilárd testfelületek [53] és vékony filmrétegek [54] tulajdonságainak vizsgálatára, ennek a módszereknek az alkalmazása elég bonyolult és kényelmetlen.

A fotoakusztikus módszer azonban szintén roncsolásmentes, in-situ mérésre alkalmas és - a fentiek szerint - egy egyedülálló mélységi analizist tesz lehetővé. Ezt a mélységi analizist fotoakusztikus leképezésnek nevezzük.

Ha a periodikus fűtést lézernyalábbal oldjuk meg, amely jól fókuszálható a felület egy pontjára, és a felületet egy pásztázó nyalábbal letapogatjuk, akkor így "mikroszkópot" készíthetünk. Mivel ez általában a hőhullámok által az anyagi paraméterekben bekövetkező változásokat detektálja, ezért **hőhullámmikroszkópnak** nevezzük. Az így kapott jelet visszaalakíthatjuk képpé [68], amellyel azonban nemcsak a felszínt láthatjuk, hanem - a hőhullámoknak köszönhetően - a felszín alatti általunk kiválasztott néhány mikrométernyi vékony réteget is. A hőhullámmikroszkóp így érzékeny az anyag hővezető képességében bekövetkező kicsi változásokra is (szemcsehatárokra, torzult struktúrákra, egyéb hibákra), és lehetőséget nyújt mikrostruktúrák leképezésére is. Ennek a mikroszkópikus technikának további előnye, hogy háromdimenziós térképezést tesz lehetővé nem átlátszó anyagok esetében is, aminek óriási gyakorlati jelentősége van a félvezetőiparban, de biológiai, mezőgazdasági minták esetében is. Ez a felismerés vezetett el a hőhullám módszerek többirányú fejlesztéséhez.

10.1 Hőhullámdetektáló módszerek

A kifejlesztett technikák alapját a periodikusan abszorbeált energia következtében létrejövő változások detektálási módjai jelentik. A detektálás módja szerint a következő technikákat különböztetjük meg:

- **fototermikus elmozdulásmérést**, amely a felület termoelasztikus deformációjának optikai mérését foglalja magába [55];

- **modulált termoreflexió mérést**, amikor az anyag reflexiójában az optikailag indukált változást detektáljuk, és a komplex dielektromos állandó változásáról kapunk információt [56];

- **fototermikus sugárzásmérést**, ahol az optikailag indukált változásokat a felület feketetest sugárzásán keresztül mérjük [57];

- **fototermikus interferometriát**, amelyről megmutattuk [58], hogy a fototermikus elmozdulásmérést és a modulált termoreflexiós módszert is magába foglalja.

Az utóbbi állítás bizonyításához egy egydimenziós modellt, és a Wetsel [59] által megadott formulákat használjuk. Az optikai behatolási mélységre feltesszük, hogy nagyon kicsi a hőhullámhosszhoz képest, amely a látható hullámhossztartományban, mind fémek, mind félvezetők

esetére általánosan fennáll.

A csatolt hődiffuziós egyenletek izotróp, a félteret kitöltő közegre a következőképpen írhatók fel:

$$\varkappa \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} - \varrho C_v \frac{\partial \tau}{\partial t} = \tau_e \lambda \frac{\partial^2 u}{\partial t \partial x} \qquad (9.1)$$

$$\varrho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \xi \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \lambda \frac{\partial \tau}{\partial x} \qquad (9.2)$$

ahol $\varkappa$ a hővezetés, τ a hőmérséklet, ϱ a sűrűség, C_v az állandó térfogaton mért fajhő, τ_e a környező hőmérséklet; $\lambda = \beta_t B$ ahol β_t a térfogati hőtágulási tényező, B a kompresszió modulus: $B = (\lambda' + 2\mu'/3)$ és λ', μ' a Lame' konstansok, u az elasztikus elmozdulás és $\xi = \lambda' + 2\mu'$.

A modellre feltételezhetjük, hogy a félteret kitöltő közeg határa feszültségmentes és x=0 -nál a felületi hőforrás sűrűsége h. A hőmérsékletre és az elmozdulásra a közelítő kifejezések:

$$\tau(x,t) \approx \frac{h}{\varkappa \mu} \left[(b - \delta) b \exp(-jkx) + \exp(-\mu x) \right] \exp(j\omega t) \qquad (9.3)$$

$$u(x,t) \approx \frac{\lambda h}{\xi \varkappa \mu^2} \left[\frac{jk \exp(-jkx)}{\mu} - \exp(-\mu x) \right] \exp(j\omega t) \qquad (9.4)$$

ahol ω a modulációs frekvencia, továbbá

$$\mu = (1+j)(\omega \varrho C_v / 2\varkappa)^{1/2} \quad , \quad k^2 = \omega^2 \varrho / \xi \quad ,$$

$$b = k^2/\mu^2 \qquad \text{és} \qquad \delta = \lambda^2 \tau_e / \varrho \xi C_v .$$

A (9.3), (9.4) kifejezések első tagjai a terjedést írják le, második tagjai pedig kritikusan csillapodó hőhullámokat eredményeznek.
Szilárd anyagokra GHz nagyságú frekvenciákig a δ és b paraméterek sokkal kisebbek, mint 1, valamint $\tau(x,t)$ és $u(x,t)$ a felületen dominánsak.

Először a **fototermikus elmozdulás** mérését vizsgáljuk. Ekkor egy modulált "fűtő nyalábot" használunk és egy másik - nem abszorbeálódó - nyalábot fókuszálunk a fűtőnyaláb központja körül az oszcilláló felületi csúcson belül. Így ennek megfelelően a detektáló nyaláb periodikus eltérítést szenved. Ez késéldetektorral és differenciális bemenetű fázisérzékeny erősítővel meghatározható. Feltételezzük, hogy a fűtés helye sokkal kisebb, mint a

$$D = \left[\frac{2\kappa}{\omega \varrho C_v} \right]^{1/2}$$

termikus diffuziós hossz (ez aluminiumra 510 μm, sárgarézre 330 μm, ezüstre 740 μm), és sokkal nagyobb, mint az elhajló nyaláb átmérője. Ebben az esetben a detektáló nyaláb elhajlása arányos lesz a minta felületének deformációjával és a következő adódott:

$$S_I \approx [\lambda h / \xi C_v \omega \varrho] \sin(\omega t) \qquad (9.5)$$

Így a jel nagysága **fordítottan arányos a modulációs frekvenciával**.

A moduált termoreflexiós módszer a reflexió hőmérsékletfüggését használja ki és a detektáló nyaláb intenzitásában bekövetkező változást méri.

Írjuk fel a komplex dielektromos állandó hőmérsékletfüggését az

$$\varepsilon = \varepsilon_1(1+v_1\tau) + j\varepsilon_2(1+v_2\tau)$$

alakban, ahol ε_1, ε_2 az ε dielektromos állandó valós és képzetes részét, $\varepsilon_1 v_1$, $\varepsilon_2 v_2$ a dielektromos állandó valós és képzetes részeinek hőmérsékletfüggését jelentik. Megmutatható, hogy a reflexiós koefficiens relatív megváltozásának hőmérséklet függése [60]:

$$\frac{\Delta R}{R_o} = -\frac{4(n_o^2-\varkappa_o^2)[3n_o\varkappa_o^2 - n_o^3 + n_o]v_1 + 8n_o\varkappa_o[\varkappa_o^3 - 3n_o^2\varkappa_o + \varkappa_o]v_2}{2(n_o^2+\varkappa_o^2)[(1+n_o^2+\varkappa_o^2)^2 - 4n_o^2]}\,\tau$$

ahol

$$R_o = \frac{(1-n_o)^2 + \varkappa_o^2}{(1+n_o)^2 + \varkappa_o^2},$$

és n_o, $\varkappa_o$ a közeg törésmutatója és extinkciós koefficiense.

Kiszámoltuk, hogy a jel a $\tau(0,t)$ felületi hőmérséklettől a következő módon függ

$$S_{II} \approx (h/\sqrt{\omega\varrho C_v \varkappa})\cos(\omega t - \pi/4),$$

amiről látható, hogy **a modulációs frekvencia négyzetgyökével fordítottan arányos.**

Az interferometrikus módszernél a helyzet némileg bonyolultabb, mert két effektust kell figyelembe venni: egyrészt az elasztikus deformáció egy valódi változást eredményez, amelyet az S_I kifejezés ír le az arányosságot egyenlőséggé változtatva;
másrészt a reflektált nyaláb fázisának a felületen történő változása nyilvánvalóan az optikai úthossz periodikus változását okozza.
Ezt a fázisváltozást a következő alakba írhatjuk fel [60]

$$\Delta\phi = \frac{1}{n_o^2+\varkappa_o^2}\left[\frac{(n_o^2-\varkappa_o^2)\varkappa_o(1+\varkappa_o^2-n_o^2)v_1 - 2\varkappa_o n_o(3\varkappa_o^2+1-n_o^2)v_2}{4\varkappa_o^2+(n_o^2+\varkappa_o^2-1)^2}\right]\tau,$$

ahol $\Delta\phi$ a reflektált nyaláb fázisának változását jelenti a τ hőmérséklet függvényében. Az interferometrikus módszernél **a két jelösszetevő különböző módon függ a modulációs frekvenciától.**

Referenciapontként, aranyra és sziliciumra kiszámoltuk az interferometrikus módszer jelösszetevőinek értékeit és ezeket a 9.I. táblázat mutatja.

	Au		Si	
	$\Delta\phi$ (10^{-4} rad)	$s^{\phi}(0)$ (10^{-9} nm)	$\Delta\phi$ (10^{-4} rad)	$s^{\phi}(0)$ (10^{-9} nm)
$v_1 = v_2$	38.4	304.0	0.224	1.06
$v_1 = 0$	18.9	150.4	0.185	0.88
$v_2 = 0$	6.9	54.8	0.109	0.52
$v_1 = -v_2$	2.22	17.68	0.154	0.74
$s(0)$	312.0		32.8	
	n_o=0.84; $\varkappa_o$=1.84 λ=500 nm		n_o=4.86; $\varkappa_o$=3.84 λ=300 nm	

9.I. táblázat: A komplex dielektromos állandó, és a deformáció következtében megváltozott optikai úthossz ac. amplitúdójának látszólagos [$s^{\phi}(0)$] és valódi [$s(0)$] részei, az interferometrikus módszernél, 1 MHz modulációs frekvencián.

A táblázatban szereplő néhány v_1 és v_2 értékpárt a reflexiós koefficiens hőmérsékletfüggésének kísérleti értékei alapján választottuk. Látható, hogy az interferometrikus módszerben a periodikus fázisváltozás következtében fellép egy újabb jelösszetevő. A kapott jelet ez az összetevő a modulációs frekvencia négyzetgyökével arányosan befolyásolja.

A számolást a Rosencwaig-Gersho elmélet [12,13] alapján is elvégeztük. A kapott eredmények teljesen megegyeznek Wetsel formuláiból számoltakkal.

Összefoglalóan a vizsgált detektálási módokról elmondhatjuk, hogy a fototermikus elmozdulásmérésnél a periodikus abszorpció következtében fellépő deformációt mérjük, a modulációs termoreflexiónál a mért jel csak az anyag felületi hőmérsékletével arányos. Az interferometrikus módszerről pedig kimutattuk, hogy az előző két módszer frekvenciafüggésének kombinációja és nyilvánvalóan függ az optikai úthossz változásától is.
Az eddig végzett interferometrikus mérésekben nem tükröződik a két effektus és így ezek a valódi felületi deformációt csak közelítőleg határozzák meg.

10.2 A mélységi analízis felbontóképessége

Jóllehet megkísérelték egyszerűen megoldani a hőhullámmikroszkópok felbontóképességének problémáját, ez azonban nem túl egyszerű, mert nehézségek adódnak az ismeretlen paraméterek miatt, amelyek a hőhullámok reflexió tényezőjét és a felület hővezetését is magukba foglalják. Ráadásul nincsenek direkt módszerek a hőhullámok detektálására és a kérdést tovább bonyolítja, hogy a felület deformációját, a törésmutatót vagy a reflexió változását mérik. Mivel a hőhullámok a modulációs frekvenciával szoros kapcsolatban állnak, fontos kérdés, hogy a felbontóképesség hogy függ a frekvenciától és ennek révén, hogyan növelhető.

Általában igaz, hogy a különböző fotoakusztikus, fototermikus módszerek felbontóképessége behatárolt a fűtőnyaláb fókusza és a kialakuló hőhullámhossz révén. Bizonyított, hogy a felbontóképesség növekszik a szaggatási frekvenciával, mégpedig annak négyzetgyökével arányosan [13]. Továbbá vannak olyan vitatott kísérletek, amelyek szerint a nemlineáris leképezés növeli a felbontóképességet [61]. A nemlineáris leképezési módszer alapja, hogy az anyagi paraméterek függnek a hőmérséklettől és ez a mért jelben felharmonikusok megjelenéséhez vezet. Az elméleti vizsgálatok a nemlineáris határfeltételeken alapszanak és azt mutatják, hogy ez nem jelent nyereséget a lineáris leképezéshez képest, abban az értelemben, hogy ha f a modulációs

frekvencia és az n-edik felharmonikuson detektálunk, a felbontóképesség megegyezik az nf modulációs frekvencián kapott értékkel [62].

Mi egy sokkal általánosabb esetet vizsgáltunk [63,64] és megmutattuk, hogy ha nemlineáris anyagi paramétereket veszünk figyelembe, akkor a nemlineáris felbontóképességre jobb eredményt kapunk, mint a lineáris esetben.
Ennek bizonyításához először a hullámok kialakulását tekintjük át.
Az alapvető fizikai folyamatot fókuszált, intenzitásmodulált lézernyalábbal lehet létrehozni. Ezt a folyamatot a hődiffúziós egyenlet írja le:

$$\Delta\tau - \frac{\varrho C}{\varkappa}\,\partial_t\tau = -\frac{Q(r,t)}{\varkappa} \qquad (10.1)$$

ahol Δ a Laplace operátor, τ a hőmérséklet, $Q(r,t)$ az időegység alatt r-nél, a dV térfogatban abszorbeálódott energia, ϱ a sűrűség, C a fajhő, $\varkappa$ a hővezetés. A moduláció periodikus fűtést eredményez és diffúz hőhullámokat kelt, amelyek viselkedését a gerjesztő nyaláb és az anyagi paraméterek határozzák meg.
A hőhullámmódszerek felbontóképességének becslésében az alábbi feltevéseket szokták tenni:

- az anyag felületén egyenletes fűtést feltételezve, megoldjuk a hődiffúziós egyenletet;
- meghatározzuk a D diffuziós hosszt;
- feltesszük, hogy D a felbontóképesség határértéke [65].

Ez utóbbi feltevés azonban nem igaz, ha a felületi réteg sokkal vékonyabb, mint a hődiffuziós hossz, ekkor ugyanis ez a réteg alig járul hozzá a hődiffúziós folyamatokhoz. Ilyenkor az alsóbb rétegek paraméterei határozzák meg a felbontóképességet és ez sokkal jobb lehet, mint a felület diffúziós hossza által adott érték [66,67].
A feladat egydimenziós megoldása, bizonyos speciális esetektől eltekintve, meglehetősen jó közelítést ad így ezt használjuk.

Legyen az anyag a pozitív félsíkon és a felület x=0-nál. Tegyük fel, hogy az anyag kitölti a félteret ebben az esetben ugyanis egyszerűen feltételezhető, hogy a dc. kifejezések a mélységgel arányosak. Az ebből adódó divergencia valódi, véges mélységgel rendelkező közegekben nem lép fel, azonban a véges mélység a képleteket szükségtelenül elbonyolítja, és a divergens tag nem befolyásolja a mérendő ac. komponenst. Az ac. kifejezéseknél a féltér közelítés nem okoz semmilyen problémát.
Feltéve, hogy az abszorpciós hatáskeresztmetszet nagy, így a hőelnyelés a következő határfeltételbe tehető be:

$$\varkappa \, \partial_x \tau \Big|_{x=0} = P(t) \qquad (10.2)$$

ahol P(t) a t időtől függő teljesítmény:

$$P(t)=\mathrm{Re}\langle P_o[1+\exp(j2\pi ft)]\rangle \qquad (10.3)$$

A homogén hődiffúziós egyenlet megoldása a következő alakban írható fel:

$$\tau_o = \mathrm{Re}\langle a_{oo}x + A_{1o}\exp(-j\omega t)\exp(-\mu_{1o}x)\rangle, \qquad (10.4)$$

$$\mu_{1o} = \frac{1+j}{\sqrt{2}}\left[\frac{\varrho\omega C}{\varkappa}\right]^{1/2}, \qquad (10.5)$$

ahol $\omega = 2\pi f$ és $\mathrm{Re}\langle . \rangle$ az argumentum valós részét jelöli.
A (10.5)-ből így a D hődiffúziós hosszra - a már ismert kifejezés - adódik:

$$D = \left[\frac{\varkappa}{\omega\varrho C}\right]^{1/2}. \qquad (10.6)$$

Ha azonban feltételezzük, hogy az anyagi paraméterek lineárisan függnek a hőmérséklettől, azaz

$$\varrho C = (\varrho C)_o(1 - \delta_1\tau), \qquad (10.7)$$

$$\varkappa = \varkappa_o\,(1 - \delta_2\tau), \qquad (10.8)$$

ahol $\delta_1, \delta_2 \ll 1$, akkor ezeket már nem írhatjuk be a (10.1) egyenletbe, mert ennek eredménye az lesz, hogy a paraméterek a τ-tól nem függnek. Ezért vissza kell nyúlnunk a hődiffúziós egyenlet integrális alakjához:

$$\int_S \varkappa\,\partial_n\tau\,d\sigma - \partial_t\int_V \varrho C\tau\,dV = 0\,, \qquad (10.9)$$

ahol S a V térfogatelem felülete. $\partial_n\tau$ a felületre merőleges deriváltat jelenti és $d\sigma$ egy infinitezimális felületelem.
(10.9)-ből a (10.7),(10.8) hőmérsékletfüggést figyelembe véve a (10.1) hődiffúziós egyenlet megváltozik és egydimenzióra a következőt kapjuk:

$$(\varrho C)_o(\partial_t\tau - 2\delta_1\tau\,\partial_t\tau) - \varkappa_o[\partial_x^2\tau - \delta_2(\partial_x\tau)^2 - \delta_2\tau\partial_x^2\tau] = 0 \qquad (10.10)$$

A továbbiakban feltesszük, hogy a τ hőmérséklet a következő

$$\tau = \tau_o + \tau_1 \qquad (10.11)$$

alakban írható fel, ahol τ_o a lineáris egyenlet megoldását, τ_1 pedig a nemlineáris korrekciót - amely δ_1, δ_2 - ben lineáris - jelentik. A (10.11)-et (10.10)-be helyettesítve és csak az elsőrendű tagokat megtartva kapjuk

$$\varrho C\partial_t\tau_1 - 2\delta_1\varrho C\tau_o\partial_t\tau_o - \varkappa\partial_x^2\tau_1 + \varkappa\delta_2(\partial_x\tau_o)^2 + \varkappa\delta_2\tau_o\partial_x^2\tau_o = 0 \qquad (10.12)$$

ahol a $\varkappa$ és ϱC mellől az egyszerűség kedvéért elhagytuk a o indexet. τ_1-et a következő alakban kerestük:

$$\tau = \mathrm{Re}\{a_{oo} + a_{o2}x^2 + A_{1o}\exp[-(\mu_{1o}x + \mu_{11}x + \mu_{12}x^2)]\exp(j\omega t) +$$

$$+ A_{21}\exp(-\mu_{21}x)\exp(2j\omega t) + A_{2h}\exp(-\mu_{2h}x)\exp(2j\omega t)\}. \qquad (10.13)$$

Az indexeléshez a következőket jegyezzük meg: Az első index az illető kifejezés frekvenciáját jelzi, a második indexként o a nulladrendű megoldást jelenti. A 2 és 1 szimbólumok második indexként kis lineáris korrekciót jelentenek δ_1-ben illetve δ_2-ben. A h index azt mutatja, hogy a paraméter szerepet játszik a határfeltételben. Taylor sorfejtéssel a τ_1 elválasztható τ - tól.

A kifejezés eredményét a (10.12)-be helyettesítve meghatározhatók a τ_1 paraméterei. Ezekre az alábbiakat kaptuk

$$a_{oo} = P_o/\varkappa \,, \qquad (10.14a)$$

$$\mu_{1o} = \frac{1+j}{\sqrt{2}} \left[\frac{\varrho\omega C}{\varkappa}\right]^{1/2} , \qquad (10.14b)$$

$$A_{1o} = -\left[P_o/\mu_{1o}\varkappa\right]/\left[1 - (P_o/\mu_{1o}\varkappa)(2\delta_1 + 7\delta_2)/4\right], \qquad (10.14c)$$

$$\mu_{21} = 2\mu_{1o} \,, \qquad (10.14d)$$

$$\mu_{2h} = \sqrt{2}\ \mu_{1o} \,, \qquad (10.14e)$$

$$\mu_{11} = -P_o(2\delta_1 - 3\delta_2)/4\varkappa \,, \qquad (10.14f)$$

$$\mu_{12} = -\mu_{1o} P_o (2\delta_1 + \delta_2)/4\varkappa \,, \qquad (10.14g)$$

$$A_{21} = -(\delta_1 + \delta_2)A_{1o}^2 \,, \qquad (10.14h)$$

$$A_{2h} = (2\delta_1+\delta_2)A_{1o}^2/\sqrt{2} \,, \qquad (10.14i)$$

$$a_{o2} = -P_o^2\delta_2/2\varkappa^2 \,. \qquad (10.14j)$$

A fenti megoldás során kihasználtuk, hogy $\mu_{11}x \ll 1$ és $\mu_{12}x^2 \ll 1$, és így a μ_{11}, μ_{12}-re kapott kifejezések valós részei hőhullámhosszakat határoznak meg, amelyekről feltettük, hogy a felbontóképesség határát jelentik. A megoldás kielégití a határfeltételt Wetsel és Spicer [62] eredményével azonos módon. A (10.14)-ből látható, hogy μ_{2h} felbontóképessége jobb a [62]-ben kapott μ_{1o}-énál. Az itt kapott μ_{2h} felbontóképességet [62]-ben akkor kapnánk meg ha a 2f szaggatási frekvencián lineárisan detektálnánk. Az anyag nemlinearitásából származó különbségek azonban a

frekvenciában szignifikáns eltéréseket okoznak, a lineáris esethez képest. A μ_{21}-re kapott eredményből látható, hogy a 2f szaggatási frekvencián való detektálás ekvivalens a 4f (μ_{4o}) szaggatási frekvencián való lineáris detektálással.

A μ_{2h} és μ_{21} kifejezések amplitúdói nagyságrendileg hasonló kapcsolatban vannak egymással, mint az A_{2h}, A_{21} kifejezések

a $\delta_1 + \delta_2 \approx 0$

és

$2\delta_1 + 3\delta_2 \approx 0$ esetek kivételével, ugyanis

$$\frac{A_{21}}{A_{2h}} = -\sqrt{2}\ \frac{\delta_1 + \delta_2}{2\delta_1 + 3\delta_2} \quad . \qquad (10.15)$$

A kapott eredményeket általánosítva olymódon, hogy a (10.7), (10.8) egyenletekben magasabbrendű tagokat is figyelembe veszünk, a hőhullámhosszakra kapott kifejezések a következők lesznek:

$$\mu_{nh} = \sqrt{n}\ \mu_{1o} \ ,$$

$$\mu_{n1} = n\ \mu_{1o} \ ,$$

$$\mu_{nh} = \left[\frac{jn\varrho\omega C}{\varkappa}\right]^{1/2} \ ,$$

$$\mu_{n1} = \mu_m + \mu_{n-m} \ . \qquad (0 < m < n),$$

A kapott eredményeket összegezve a következőket állapíthatjuk meg: ha csak a határfeltételekben vezetjük be a nemlinearitást [62], akkor az f modulációs frekvencia n-dik harmónikusán a detektálás ekvivalens a lineáris eset nf frekvencia detektálásával. Ha a nemlinearitást az anyagi paraméterekbe is beletesszük úgy, ha a modulációs frekvencia magasabb harmonikusán detektálunk, ez komoly nyereséget jelent. Ugyanis az f modulációs frekvencia n-edik harmonikusán detektálva a felbontóképesség a lineáris detektálási módszer n^2f modulációs frekvencián kapott eredményével lesz ekvivalens.

Összefoglalás

Munkánkban célul tűztük ki - az irodalom alapján - egy fotoakusztikus spektroszkóp megépítését, valamint olyan mintatartó elkészítését, amellyel por alakú minták fotoakusztikus spektrumát a lehető legjobb jel/zaj viszony mellett lehet meghatározni. A kísérleti berendezés elkészítésén túl, a fotoakusztikus spektroszkópia egyik legáltalánosabb modelljének kidolgozását is nyomon követtük. Az elméleti megfontolásokat porok esetén külön tanulmányoztuk és a Yasa et al. által kapott eredményt korrigáltuk.

Az elkészített berendezéssel, különböző dózissal besugárzott LiF (TLD-100) por fotoakusztikus spektrumát határoztuk meg, a módszer dozimetriai célokra való alkalmasságát igazolva. Megvizsgáltuk a hőkezelés, a felejtés és a fehérítés hatását a fotoakusztikus jelre. Eredményeinket röviden a következőkben foglalhatjuk össze:

- Az általunk tervezett és kivitelezett kvarc mintatartó, a hozzá csatlakozó kapillárissal és a kis térfogat miatt, igen kedvező jel/zaj viszonyt eredményez (a háttérzaj kb. 100 nV, a szénporral mért jel pedig néhány mV kb. 1 mW beeső fényintenzitás esetén). A kamra minden további megfontolás nélkül nagyon egyszerűen továbbfejleszthető folyadékok fotoakusztikus spektrumának felvételére is.

- Dozimetriai vizsgálataink azt mutatják, hogy a módszerrel eredményesen nyomon követhető a LiF por optikai tulajdonságainak dózisfüggése és így ennek dozimetriai tartománya nagyságrendekkel kiterjeszthető a termolumineszcens és optikai spektroszkópiai módszerekéhez képest.

- A LiF por felejtési és fehérítési tulajdonságainak tanulmányozásából arra következtettünk, hogy ha a 444 nm-es csúcsot használjuk kiértékelésre, akkor gyakorlatilag ezek a zavaró körülmények megszünnek.

- A hőkezelt és nem hőkezelt minták vizsgálata azt mutatja, hogy a termolumineszcenciában szokásos hőkezelési eljárások javasoltak.

A felsorolt eredmények a fotoakusztikus módszer versenyképességét igazolják az eddig alkalmazott módszerekkel szemben és meggyőződésünk, hogy előnyei a további kutatás szükségességét támasztják alá.

További célként tűztük ki, hogy az utóbbi években - a fototermikus effektus alapján - eredményesen fejlődő kutatások elméleti modelljeit pontosítsuk.
A felülettel nem érintkező optikai anyagvizsgálati módszerekkel kapcsolatos megfontolásaink azt igazolják, hogy az interferometrikus módszernél mért jelben két effektus játszik szerepet, amelyek frekvenciafüggése eltérő. Bizonyítottuk, hogy a fototermikus elmozdulásból

egy "valódi" - a frekvenciával fordítottan arányos - jelösszetevő származik, míg a felület reflexiójának megváltozása a detektáló nyaláb fázisváltozását eredményezi - a frekvencia négyzetgyökével fordított arányban - és így ez "látszólagos" elmozdulást jelent.

Választ kerestünk arra a kérdésre is, hogy ezekben a módszerekben oly fontos szerepet játszó hőhullámok milyen kapcsolatban vannak a modulációs frekvenciával. Használva azt a szokásos feltételezést, hogy a kialakuló hőhullámok hullámhossza a fototermikus leképezési módszerek felbontóképességének határértéke, meghatároztuk a hőhullámmikroszkópok felbontóképességét abban az esetben, amikor a detektálás a modulációs frekvencia felharmonikusán történik. Az eddig alkalmazott nemlineáris modellek helyett - ezek a határfeltételek nemlinearitását használják ki - azt a sokkal általánosabb esetet tekintettünk, amikor a térfogati anyagi paraméterek hőmérsékletfüggése is okozhat nemlinearitást.

Számításunk azt mutatta, hogy a modulációs frekvencia felharmónikusán detektálva jobb felbontóképességet érhetünk el, mint amit az irodalomban eddig közölt számítási eredmények alapján várhatunk. Ez utóbbiak a modulációs frekvencián detektálnak és a nemllinearitást, csak a határfeltételekben veszik figyelenmbe.

K Ö S Z Ö N E T N Y I L V Á N Í T Á S

Ezúton szeretném megköszönni

Dr. BÍRÓ TAMÁSnak, a fizikai tudomány kandidátusának, a Fizikai Főosztály főosztályvezetőjének, hogy munkám elvégzését lehetővé tette,

Dr. LŐRINCZ ANDRÁSnak, a fizikai tudomány kandidátusának, a téma lelkiismeretes vezetését, a kísérleti- és elméleti munka során nyújtott nélkülözhetetlen tanácsait és segítségét,

MIKLÓS ANDRÁS fizikusnak, hasznos tanácsait és a felmerülő problémák megvitatását,

Dr. SZÖLLŐSY LÁSZLÓ egyetemi tanár, tanszékvezetőnek, hogy számomra a módszert "felfedezte", szakmai és erkölcsi segítségét, amelyek nagymértékben hozzájárultak a dolgozat elkészüléséhez.

Dr. FARKAS ÉVA, egyetemi adjunktusnak, hogy az általa összegyűjtött szakirodalmat rendelkezésemre bocsátotta.

Irodalomjegyzék

[1] A. G. Bell: American J. of Science 120 305 (1880)

[2] A. G. Bell: Philos. Mag. 11 308 (1881)

[3] M. E. Mercadier: c. r. Acad. Sci. (Paris) 92 409 (1881)

[4] W. H. Preece: Proc. R. Soc. London 31 506 (1881)

[5] M. L. Viengerov: Dokl. Akad. Nauk SSSR 19 687 (1938)

[6] J. G. Parker: Appl. Opt. 12 2974 (1973)

[7] A. Rosencwaig: Anal. Chem. 47 592A (1975)

[8] A. Rosencwaig: Advances in Electronics and Electron Physics 46 Academic Press, New York (1978)

[9] C. Buschmann, H. Prehn, H. Lichtenthaler: Photosynthesis Research 5 29 (1984)

[10] A. Rosencwaig: Opt. Commun. 7 305 (1973)

[11] A. Rosencwaig: Phys. Today 28 23 (1975)

[12] A. Rosencwaig, A. Gersho: J. Appl. Phys. 47 64 (1976)

[13] A. Rosencwaig: Photoacoustics and Photoacoustic spectroscopy, 57 John Wiley & Sons, New York (1980)

[14] F. A. Mc Donald: Appl. Opt. 18 1363 (1979)

[15] F. A. Mc Donald, G. C. Wetsel Jr.: J. Appl. Phys. 49 2313 (1978)

[16] R. N. Thurston: Physical Acoustics Part A 1 Academic Press, New York (1964)

[17] Yoh-Han Pao: Optoacoustic Spectroscopy and Detection Academic Press, New York (1977)

[18] A. C. Tam: Reviews of Modern Physics 58 517 (1986)

[19] L. B. Kreuzer, N. D. Kenyon, C. K. N. Patel: Science 177 347 (1972)

[20] P. D. Goldan, K. Goto: J. Appl. Phys. 45 4350 (1974)

[21] G. Kortüm: Kalorimetrie Photometrie und Spektroskopie Spinger, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1962)

[22] N. T. Melamed: J. Appl. Phys. 34 560 (1963)

[23] J. J. Freeman, R. M. Friedman, H. S. Reichard: J. Phys. Chem. 84 315 (1980)

[24] P. Helander, I. Lundström, D. McQueen: J. Appl. Phys. 51 3841 (1980)

[25] Z. A. Yasa, W. B. Jackson, N. M. Amer: Appl. Opt. 21 21 (1982)

[26] D. Meichenin, F. Ausel: CNET, Paris (1983)

[27] J.F.Mc Clelland,R.N.Kniseley: Appl.Opt. 15 2658 (1976)
[28] D.Cahen,E.I.Lerner,A.Auerbach:
Rev.Sci.Instrm. 49 1206 (1978)
[29] F.W.Karasek: Notes on Analytical Instr. 28 38 (1977)
[30] S.Oda,T.Sawada,M.Nomura,H.Kamada:
Anal.Chem. 51 686 (1979)
[31] T.Sawada,S.Oda,H.Shimizu,H.Kamada:
Anal.Chem. 51 688 (1979)
[32] M.M.Farrow,R.K.Burnham,M.Auzanneau,S.L.Olsen,
N.Purdie,E.M.Eyring: Appl.Opt. 17 1093 (1978)
[33] C.K.N.Patel,A.C.Tam: Rev.Mod.Phys. 53 517 (1981)
[34] K.Frank,P.Hess: Chem.Phys.Lett. 68 540 (1979)
[35] M.Fiedler,P.Hess: Photoacoustic and Phototermal
Phenomena Eds.: P.Hess,J.Pelzl;
Springer Ser.Opt.Sci. 58 79 (1988)
[36] S.V.Moharil,S.P.Kathuria:
J.Phys.D: Appl.Phys. 8 2191 (1975)
[37] D.W.Zimmerman,J.R.Cameron:
Thermoluminescence of geological materials
(ed.D.J.McDougall;Academic Press, New York) (1968)
[38] B.Baeyens,F.Coninckx,P.Maier,H.Schonbacher:
Proc.Int.Symp.High-Dose Dosimetry (Vienna)
(Vienna:IAEA) 275 (1984)
[39] V.K.Jain: Rad.Prot.Dosimetry 2 141 (1982)
[40] S.W.S.McKeever: Rad.Prot.Dosimetry 8 3 (1984)
[41] V.K.Jain,S.P.Kathuria,A.K.Ganguly:
J.Phys.C: Solid State Phys. 8 2191 (1975)
[42] V.K.Jain: Phys.Stat.Sol.(a) 66 341 (1981)
[43] O.Dóka,T.Bíró,A.Lőrincz:
J.Phys.D: Appl.Phys. 21 820 (1988)
[44] D.W.Zimmerman,D.E.Jones:
Appl.Phys.Letters 10 82 (1967)
[45] M.J.Rositer,D.B.Rees-Evans,S.C.Ellis:
J.Phys.D 3 1816 (1970)
[46] K.Inabe,S.Nakamura,N.Takeuchi:
Rad.Prot.Dosimetry 6 61 (1984)

[47] K. Inabe, S. Nakamura, N. Takeuchi:
J. Phys. Soc. Japan 53 1621 (1984)
[48] K. Inabe, Y. Utsui, T. Kurobori, N. Takeuchi:
Japan J. Appl. Phys. 23 L439 (1984)
[49] AIP Handbook (New York: Mc Graw-Hill) (1972)
[50] R. Martel, C. N. N'Soukpoé: Kossi, P. Paquin, R. M. Leblanc:
J. Dairy Science 70 1822 (1987)
[51] Y. V. Wong, R. L. Thomas, G. F. Hawkins:
Appl. Phys. Letters 32 538 (1978)
[52] T. Nguyen. A. Rosencwaig: Appl. Surf. Sci. 24 54 (1985)
[53] G. Heiland, W. Mönch: Surf. Sci. 37 30 (1973)
[54] A. Hordvick: Appl. Opt. 16 2827 (1977)
[55] M. A. Olmstead, N. M. Amer, S. Kohn, D. Fournier, A. C. Boccara:
Appl. Phys. A 32 141 (1983)
[56] A. Rosencwaig, J. Opsal, W. L. Smith, D. L. Willenborg:
Appl. Phys. Letters 46 1013 (1985)
[57] P. -E. Nordal, S. O. Kanstad: Infrared. Phys. 25 295 (1985)
[58] O. Dóka, A. Miklós, A. Lőrincz: J. Appl. Phys. 63 2156 (1988)
[59] G. C. Wetsel, Jr.: IEEE Transactions on Ultrasonics,
Ferroelektrics and Frequency Control UFFC-33 450 (1986)
[60] A. Miklós, A. Lőrincz: Appl. Phys. B 48 261 (1989)
[61] L. J. Balk, D. G. Davies, N. Kultscher:
Scan. Electron. Microsc. 4 1601 (1984)
[62] G. C. Wetsel, Jr., J. B. Spicer: Can. J. Phys. 64 1269 (1986)
[63] O. Dóka, A. Miklós, A. Lőrincz: Appl. Phys. A 48 415 (1989)
[64] A. Miklós, O. Dóka, A. Lőrincz: Proc. of Optika '88,
Third International Symp. of Modern Optics Sept. 13-16
(Eds.: G. Lupkovics, A. Podmaniczky)
Optical Session of the Optical Acoustic and Filmtechnical Society, Budapest, Vol. II., 374 (1988)
[65] W. B. Jackson, N. M. Amer: J. Appl. Phys. 51 3343 (1986)
[66] L. J. Inglehart, K. R. Grice, L. D. Favro, P. K. Kuo, R. L. Thomas:
Appl. Phys. Letters 43 446 (1983)
[67] K. R. Grice, L. J. Inglehart, L. D. Favro, P. K. Kuo, R. L. Thomas:
J. Appl. Phys. 54 6245 (1983)
[68] T. Nguyen, A. Rosencwaig: Chemtech 16 634 (1986)