

Single - Beam 을 이용한 광음향 분광법에 관한 연구

°김 중 환\*

\*: 동의대학교

경 중 천\*\*

\*\* : 부산수산대학

A Study on Single - Beam Photoacoustic Spectroscopy

J. H. Kim\*

\*: Dong Eui University

J. H. Jeong\*\*

\*\* : National Fisheries University of Pusan

Abstract

A new type single beam photoacoustic spectrometer suitable for measuring optical absorption of condensed powder matter with the automatic calibration capability of a source power spectrum is introduced.

The signal processing unit of this spectrometer consists of a photoacoustic cell, a lock-in amp., a switching circuit and a personal computer.

The measured optical absorption spectra of a few material by this method are good agreement with the results obtained by the double - beam photoacoustic spectrometer.

I . 서 론

1881년 Tyndall, Roentgen 및 Bell 이 각각 독자적으로 발견했던 광음향효과 ( Photoacoustic effect : PAE ) 를 Rose - newaig<sup>1)</sup> 가 1973년 최초로 고체의 분광학적 연구에 이용했다. 이때부터 이 실험기술은 많은 관심을 끌게되어 물리학, 화학, 생물학, 의학, 공학 등의 연구에 확산되고 있다.

PAE 는 강도변조된 광에너지가 시료에 흡수된 다음 비복사 전이과정울 통해 열로 바뀌고 이 열이 광변조주파수와 같은 주파수의 음파를 발생하는 현상을 말한다. 이때 음파는 두가지 양상으로 발생한다. 첫번째는 발생한 열이 열전도와 열확산을 통해 시료밖으로 나올 때 시료를 둘러싼 기체에 압력요동울 일으키는 열음향 ( thermoacoustic ) mode<sup>2)</sup> 이고,

두번째는 발생한 열이 시료물질의 격자를 진동시키는 열탄성 ( thermoelastic ) mode<sup>3)</sup> 이다. 일반적으로 열음향mode 는 시료를 밀폐된 용기속에 넣고 microphone 으로 검출하여 열탄성 mode 는 PZT 과 같은 압전성 transduce 로 검출할 수

있다.

강도변조된 광을 시료에 입사시켰을 때 발생하는 PA 신호의 세기는 입사광 파장의 함수가 된다. 이때 PA 신호의 세기는 시료에 흡수된 광에너지에 비례하므로 광음향스펙트럼은 시료의 광흡수 스펙트럼이 된다. 이것이 광음향 분광학 ( PAS ) 의 기본원리이다.

재래식 분광법에서 문제가 되는 광산란은 광음향분광법에서는 거의 문제가 되지 않는다. 따라서 재래식 흡수 또는 반사분광법에서 분말, 비정질화합물, 유기물 등의 흡수스펙트럼을 얻으려면 기술적 난점이 많으나 PAS에서는 이러한 난점이 극복된다.

한편 흡수스펙트럼을 얻기 위하여는 사용된 광원의 power 스펙트럼으로 보정해 주어야 한다. 그러므로 beam-splitter 로 분리시킨 double-beam 을 사용하여 한쪽 beam 을 시료에 입사시켜서 시료의 흡수스펙트럼을 발생하게 하고 다른 한쪽 beam 은 carbon black 이나 pyroelectric detector 에 입사시켜 광원의 power spectrum 을 발생하게 한 다음 두 신호를 ratiometer 로 신호처리 하여야 한다.

본 실험에서는 널리 보급되어 있는 personal computer 를 사용하여 한개의 PA cell, 한대의 lock-in amp. 로써 PAS 를 연구할 수 있는 방안 ( single - beam PAS ) 을 제시하였다. 완성된 장치로써 구한 몇가지 반도체의 흡수스펙트럼으로 에너지 gap 을 얻음으로써 본 장치의 성능을 확인하였다.

II . 원리 및 실험방법

Microphone 으로 검출되는 PAE 에 의한 음파의 세기  $Q(\nu)$  는 다음 식으로 주어진다.<sup>3)</sup>

$$Q(\nu) = C \cdot I(\nu) \cdot h\nu \cdot \eta(\nu) \cdot P_2(\nu) \cdot P_1(\nu) \dots\dots\dots (1)$$

여기서  $C$ 는 system 상수,  $I(\nu)$ 는 광원의 power spectrum,  $h\nu$ 는 입사광자의 에너지,  $\eta(\nu)$ 는 시료가 흡수한 광에너지 중에서 phonon 또는 열로 바뀌어지는율이며,  $P_{\beta}(\nu)$ 는 시료의 광흡수율,  $P_r(\nu)$ 는 시료가 흡수한 열에너지 중에서 음파로 전달되는 율을 나타낸다.

Carbon black은  $P_{\beta}(\nu) = 1$ ,  $\eta(\nu) = 1$ 로 들 수 있다. 따라서 carbon black의 신호는 다음과 같다.

$$Q_c(\nu) = C \cdot I(\nu) \cdot h\nu \cdot P_r(\nu) \quad \dots\dots\dots (2)$$

동일한 조건하에 다른 시료에 대한 PA스펙트럼은

$$Q_s(\nu) = C \cdot I(\nu) \cdot h\nu \cdot \eta(\nu) \cdot P_{\beta}(\nu) \cdot P_r(\nu) \quad \dots\dots\dots (3)$$

로 주어진다.

같은 광원으로 얻은 시료의 PA스펙트럼을 carbon black의 PA스펙트럼으로 보정하면

$$\frac{Q_s(\nu)}{Q_c(\nu)} = \eta(\nu) \cdot P_{\beta}(\nu) \quad \dots\dots\dots (4)$$

가 된다. 즉 시료에 대한 PA신호와 carbon black에 대한 PA신호를 각각 얻어서 같은 광주파수에 대한 그들의 신호의 비를 구하면 시료의 고유한 스펙트럼을 구할 수 있다.

본 연구에서는 각각 구한  $Q_s(\nu)$  및  $Q_c(\nu)$ 를 같은 광주파수  $\nu$ 에 대한 비를 얻기 위하여 개인용 computer를 사용하였는데 그 실험장치의 개략도는 그림 1과 같다.

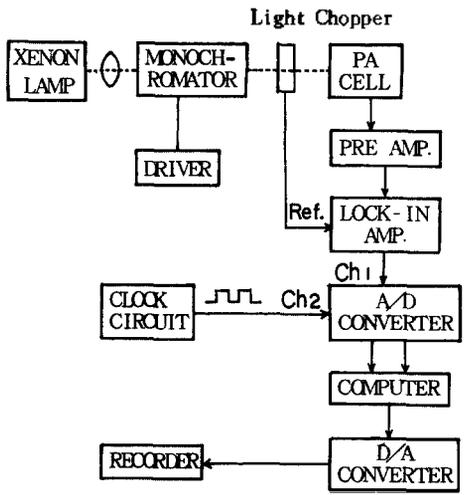


Fig.1 Block diagram of single-beam photoacoustic spectrometer using personal computer.

광원으로는 450 Watt Xe lamp을 사용하였다. 광원에서 나온 빛은 monochromator를 지나 가변형 광절단기(chopper)에서 주기적으로 단절된 다음 PA cell에서 검출한 PA 신호는 전단증폭기를 거쳐 lock-in amp.로써 선택 증폭하였다. Lock-in에서 얻어지는 analog 신호를 4배 증폭시킨 다음 A-D변환기의 Ch.1에서 2 bit의 Digital로 변환시킨 다음 computer에 기억시켰다.

한편 clock 회로에서 발생시킨 주기가 일정한 구형파를 A/D converter의 Ch.2를 거쳐 computer에 입력시켰다. Ch.1과 Ch.2에서 얻은 값들을 신호처리 하여 Ch.1에서 얻은  $Q(\nu)$  값들 사이의  $\Delta\nu$  값을 일정하게 되도록 하였다.

그림 2는 자체 제작한 clock 회로도이다.

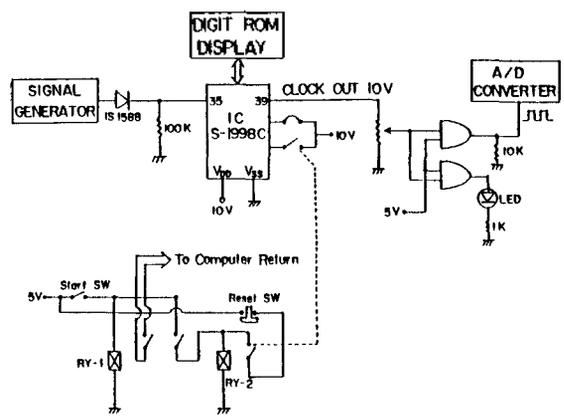


Fig.2 Diagram of clock-circuit

Start switch를 누르는 순간 computer의 return key가 작동되어 신호를 받아들이기 시작하도록 하였다. 또 이때 출력되는 구형파의 초기 위상을 일정하게 하였다.

상기한 두 과정에서 부터 동일한  $\nu$ 값에 대한  $Q_s(\nu)/Q_c(\nu)$ 를 얻을 수 있었다.

### III. 결과 및 논의

그림 3의 (a)는 carbon black PA spectrum이다. 이 spectrum을 흡수 spectrum을 normalize시키는 기준신호( $Q_c(\nu)$ )로 삼았다. (b)는 normalize된 carbon black의 흡수스펙트럼이다.  $Q_c(\nu)/Q_s(\nu)$ 이므로 파장의 변화에 무관하다. 기준신호의 spectrum이 기록이 심한 곳에서는 약간의 진동이 있으나 대체로 양호한 편이다.

(c)는 double beam PAS로써 얻은 carbon black의 흡수

스펙트럼이다.<sup>4)</sup> (b) 신호는 (c) 신호에 비해 손실이 없음을 알 수 있다.

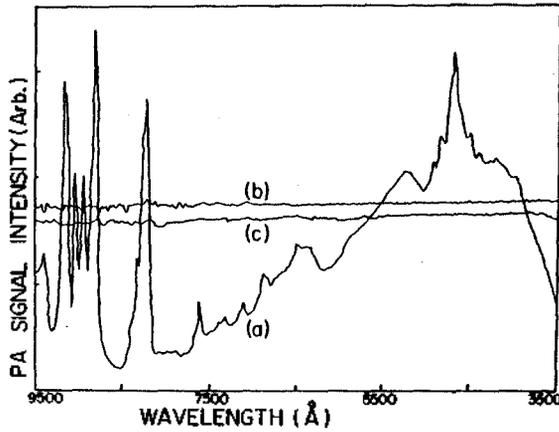


Fig.3 (a) The photoacoustic spectrum of carbon black (b) Normalized photoacoustic spectrum of carbon black. (c) Normalized photoacoustic spectrum of carbon black double-beam PAS.

그림 4는 반도체인 CdS 및 GaP 고체분말시료에 대한 PA 신호이다. CdS spectrum의 기울기는 날카롭고 GaP 의 그것은 완만하다. 왜냐하면 CdS는 direct band gap 반도체이고 GaP는 indirect band gap 반도체이기 때문이다.

본 실험에서 측정된 band gap의 측정치는 Long<sup>5)</sup>이 측정 한 CdS의 band gap (2.42 eV), Somoano<sup>6)</sup>가 측정 한 GaP의 indirect band gap (2.20 eV) 및 direct band gap (2.63 eV)과 비교하면 잘 일치하고 있다.

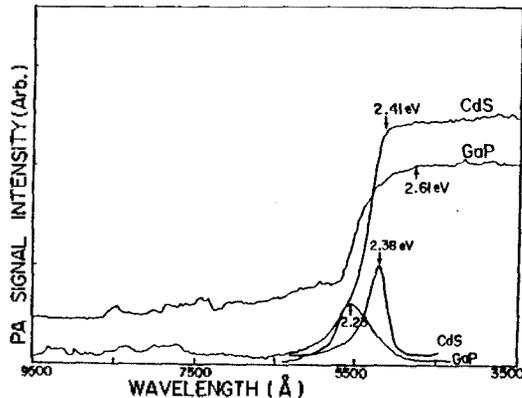


Fig.4 Photoacoustic spectra of semiconductors in powder form and their's gradient.

그림 5는 본 실험실에서 제작한 투명한 ( $Pb_{1-x}La_x$ ) ( $Zr_yTi_{1-y}O_3$ ) [PLZT (x%/y%/(1-y)%)로 약함]에 대한 흡수스펙트럼이다. PLZT는 자외선 영역에서 높은 투과율을 보이는데 흡수단은  $3700 \text{ \AA}$  ( $3.35 \text{ eV}$ ) 부근이었다. 이것은 다른 연구자<sup>7)</sup>의 결과와 잘 일치하고 있다. 그리고 PLZT의 스펙트럼의 기울기는 GaP와 CdS의 기울기의 중

간 형태를 가지고 있음을 볼 수 있다.

이것으로부터 PLZT가 비정질이기 때문에 기울기가 조금 더 완만해짐을 고려하면, PLZT는 direct band gap을 갖지 않는가 생각되어 진다.

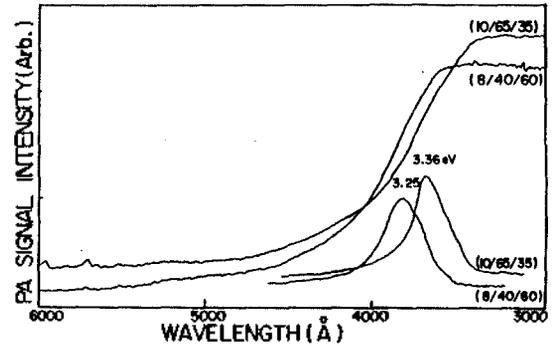


Fig.5 Photoacoustic spectra of PLZT (8/40/60), PLZT (10/65/35) and their's gradient.

#### IV. 결 론

본 실험에서 사용한 single beam PAS 장치로써 몇가지 고체분말시료에 대한 PA spectrum을 얻은 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Double beam PAS와 비교하여 보다 간단한 장치로써 그에 손색없는 spectrum을 얻을 수 있었다.
- (2) Spectrum의 신호 ( $Q_s(\nu)/Q_c(\nu)$ )의 resolution이 좋지 못할 때에 double beam PAS방법으로는 beam splitter의 반사율을 다시 조정하여 재 실험해야 하나 본 장치로서는  $Q_c$  및  $Q_s$ 가 disk에 기억되어 있으므로  $Q_s(\nu)/Q_c(\nu)$ 에 적당한 상수배를 하면 되므로 computer로서만 그 작업이 가능하다.
- (3) CdS의 direct band gap은 2.41 eV이었으며 GaP의 indirect band gap은 2.23 eV, direct band gap은 2.61 eV였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) A. Rosencwaig, Opt. Commun., 7, 305 (1973)
- 2) A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys., 47, 64 (1976)
- 3) F.A. McDonald and G.C. Westsel, J. Appl. Phys., 49, 2313 (1978)
- 4) 권수근, 이학석사학위논문, 부산대학교대학원 (1983. 8)
- 5) D. Long, Energy band in Semiconductors, Wiley (1968)
- 6) R.B. Somoano, Angew. Chem. Int., 17, 234 (1978)
- 7) G.H Haertling, J. Amer. Cer. So. 54, 303 (1971)