

광음향 분광학의 광학적 측정

최중길

연세대학교 이과대학 화학과

(1991년 1월 21일 받음)

I. 서 론

넓은 의미에서의 분광학(spectroscopy)은 물질(matter)과 에너지의 상호작용을 연구하는 것으로 여러분야와 여기에 적용되는 기법을 포함하는 학문이다. 광분광학(optical spectroscopy)에서 사용되는 에너지는 X-ray에서 microwave의 영역을 갖는 optical photon 또는 quanta의 형태로 존재한다. 분광학이 응용면에서 다양하고 넓은 영역에서 사용될 수 있다는 점과, 그리고 비파괴적인 성질때문에 광분광학은 물질의 특성을 연구하는 도구로서 가장 중요한 기법의 하나이며 지난 1세기 이상을 통해 널리 사용되어온 연구 방법인 것이다. 그동안 일반적으로 사용되어 왔던 투과 또는 흡수 분광법은 투명한 시료의 경우, 즉, 매우 약한 흡수 특성을 나타내는 경우나 분말, 무정형의 고체, 그리고 불규칙한 표면들의 특성을 연구하는 경우에 일반적인 분광법을 적용하기에는 많은 어려운 문제점들이 있어 심각한 제한성을 가지고 있다.

광음향(optoacoustic 또는 photoacoustic)^[1-4] 효과란 어떤 물질이 광 에너지(광자)를 흡수 함으로써 음향파가 발생하는 일련의 과정을 말한다. 광음향분광학(photoacoustic spectroscopy, 또는 PAS)의 기법은 일반적인 분광법과 다르게, 조사된 에너지가 optical photon(luminescence 등)의 형태에 있지 않더라도, photon과 물질의 상호작용이 물질에 의해 흡수되는 에너지를 직접 측정함으로써 광 흡수성이 대단히 적은 물질에 적용될 수 있는 높은 검출감도를 갖는 기법이다. 또한 시료 자체의 흡수율에 정비례하는 흡수강도를 직접 측정함으로써 시료의 형태에 제약을 받지 않음은 물론 시료의 전처리 과정도 필요치 않다는데 현존하는 다른 어느 방법에 비해 커다란 장점을 지니고 있어, 기체는 물론 액체 및 고체에 이르기 까지 거의 모든 시료에 대한 그 응용이 날로 높아가고 있다.

어떠한 시스템에 있어서의 감도(sensitivity)는 궁극적으로 계의 잡음(noise)에 의해 결정되는데 광음향계에서의 잡음은 광음향 효과와 이러한 신호를 감지하는 마이크로폰에 기인하게 된다. 일반적인 마이크로폰에서, 신호는 diaphragm과 뒷판(backing plate) 사이의 전기용량의 변화에 의해 생기게 되는데, 이러한 변화는 대체로 수 pico-farad 정도가 되어 대단히 낮은 출력 임피던스를 나타내게 된다. 따라서 output을 field effect transistor(FET)와 같은 대단히 높은 임피던스를 갖는 preamplifier로 증폭시킬 필요가 있는데, 이때 아무리 좋은 preamplifier라 할지라도 자체의 잡음에 제약을 받게 된다.^[5,6] Preamplifier와 관련된 잡음에는 주파수에 반비례하는 shunt current noise와 저항의 Johnson noise가 있고, 주파수에 무관하고 크기가 일정한 white noise가 있는데 저주파수 영역에서는 주파수에 반비례(1/f)하는 잡음이, 고주파수 영역에서는 반대로 white noise가 우세하게 된다. 따라서 낮은 주파수에서의 마이크로폰의 감도는 주로 preamplifier의 1/f 잡음에 제약을 받게 되는 것이다.

한편, 계의 검출감도를 높이기 위해서는 신호 대 잡음비(SNR)를 높여야 하는데, 광음향 신호의 크기는 변조 주파수에 반비례하는 특성을 갖고 있어^[7,8] 신호의 크기를 높이기 위해서는 낮은 주파수를 사용해야 할 것이다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 마이크로폰과 preamplifier의 1/f의 잡음이 광음향 신호와 같은 1/f의 특성을 갖기 때문에 SNR의 증가를 가져오지 못한다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 일반적으로 사용되는 방법은 광음향 셀의 공명을 이용하여 음향 신호를 증폭시키며 대체로 높은 주파수에서 실험을 하므로써 preamplifier의 1/f 잡음이 white 잡음에 비하여 상대적으로 작은 영역에서 실험을 하는 것이다. 그러나 작은 광음향 셀을 사용할 경우 대단히 높은 주파수에서 셀의 공명이 일어나기 때문에, 변조기(mechanical chopper)를 사용할 때 많은

제약을 받게 된다.

최근 초전도체를 포함한 신소재 및 첨단 기술의 연구 개발이라는 세계적인 추이에 따라 고온 및 저온에서의 물성 연구에 대한 관심이 더욱 고조되고 있고, 따라서 이러한 영역에서의 광음향 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 일반적으로 마이크로폰과 preamplifier 속에 들어 있는 전기 부품들은 고온이나 저온 또는 부식성이 강한 환경에서는 사용할 수 없기 때문에 이러한 환경에서의 광음향 신호 측정은 불가능하게 되며 아울러 특별한 기술을 요하게 되는 것이다.

본 논문에서는 광음향학에서 일반적으로 사용되는 마이크로폰 대신 광학적인 방법으로 광음향 신호를 측정하며, preamplifier의 1/f 잡음을 제거하여 SNR을 높일 수 있는 최근 연구된 몇가지 optical microphone 방법^[9, 12]을 소개하고자 한다.

II. Laser Schlieren Technique

1. Laser Schlieren Microphone (Optophone)

Schlieren (영어로는 path의 뜻) 기법의 일반적인 특성은 어떤 계에 교란(disturbance, 밀도의 변화등)이 생겼을 때 조사된 빛의 경로가 변하는 것을 knife-edge를 사용하여 빛의 일부를 광검출기로 감지하면 빛의 세기가 변조되는 원리를 이용하여 그 변화를 측정하는 방법이다.

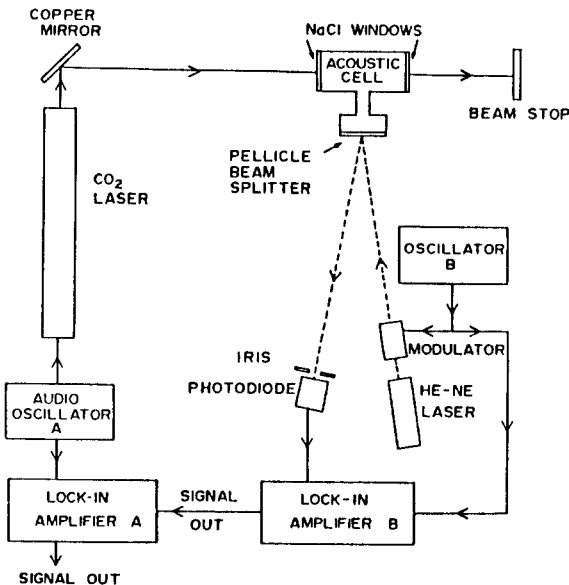


Fig. 1. Schematic diagram of the laser schlieren microphone (Ref. 9).

원래 shock 튜브에서 일어나는 시간에 따른 밀도의 변화를 측정하기 위해 고안되었는데 이 방법은 shock wave에서 대단히 적고 빠른 밀도의 변화와 진동 완화 시간을 측정하는데 응용되어 왔다.^[13-15]

Laser schlieren microphone (optophone 이라고도 함)은 원리상으로 shock tube에서 사용되던 schlieren 시스템과 동일하며, Choi와 Diebold^[9]에 의해 고안된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. Helmholtz 광음향 셀속의 SF₆가 셀의 공명 주파수로 변조된 10.6μm의 CO₂ 레이저를 흡수하게 되면 변조주파수에 해당되는 광음향 신호가 생기게 되어 셀에 부착된 pellicle beam splitter의 표면이 주기적으로 떨리게 된다. 이때, pellicle로부터 반사되어 나온 He-Ne 레이저빔은 membrane의 편향 형태 (deflection pattern)에 따라 focusing, defocusing 되어 조리개를 지난후 빛의 진폭에 변조가 일어나게 된다. 즉, 셀 속에 생긴 광음향 신호의 크기에 따라 membrane의 변위에 차이가 생기게 되고, 이것은 곧 photodiode에 감지된 전기적 신호의 차이로 나타나게 되며 이 신호는 셀 속에 들어있는 시료의 흡수 차이에 비례하게 되는 것이다.

Fig. 2는 CO₂ 레이저의 변조 주파수에 따르는 optophone의 response를 나타낸 것으로 500 Hz 부근에 Helmholtz 셀의 공명이 일어남을 알 수 있고, response의 모양이 microphone을 사용했을 때와 같음이 밝혀졌다. Laser schlieren microphone에 대한 감응의 이론적인 고찰은 참고문헌 [9]에 잘 나타나 있으며, 광음향 셀에서 생기는 신호에 직접 비례함을 알 수 있다.

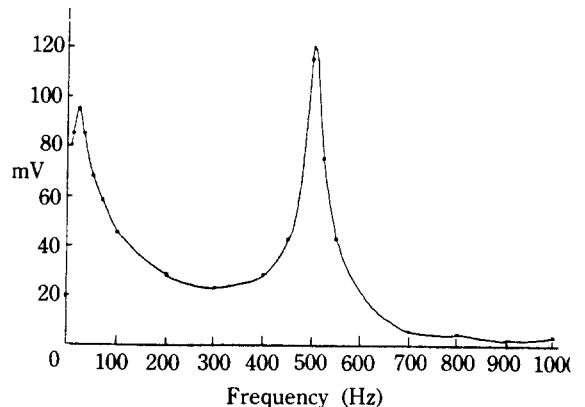


Fig. 2. Response curve of the laser schlieren microphone for different infrared laser modulating frequencies. The measurements were made with a CO₂ laser power of 1 Watt and 1×10^{-5} mole fraction of SF₆ in N₂.

2. Double Lockin Amplifier Detection

Fig. 1에 나타났듯이 이 방법의 특징은 double modulation 방법을 사용하는 것이다. He-Ne 레이저 빔을 acousto-optic modulator를 이용하여 대단히 높은 주파수 (50 kHz)로 변조시켜 1/f noise가 shot noise에 비해 대단히 작은 곳에서 전기적 신호가 기록되기 때문에 그만큼 시스템의 잡음을 줄일 수 있어 SNR의 증가를 가져올 수 있다. 즉, He-Ne 레이저빔의 변조 주파수를 reference (50 kHz)로 한 lockin amplifier B에서 photodiode의 신호가 증폭이 되며, 이 출력이 CO₂ 레이저빔의 변조 주파수 (Helmholtz 셀의 공명 주파수이며 광음향 신호의 주파수와 동일)를 reference로 한 lockin amplifier A로 들어 가게 된다. 따라서 lockin amplifier B에 의해 50 kHz에 해당하는 잡음 만이 남아있는 상태에서 광음향 신호가 증폭이 되기 때문에 상대적으로 SNR이 증가하게 된다. 이러한 double modulation 과정을 좀더 상세하게 Fig. 3에 도시하였다.

Fig. 4에는 lockin amplifier A의 신호크기와 N₂속에 희석된 SF₆의 mole fraction에 대한 schlieren microphone의 감응을 도시하였다. Optophone 신호의 특성을 실제 마이크로폰과 비교하기 위하여 pellicle을 electret 마이크로폰으로 대체시킨후 측정한 결과에서도 Fig. 4에 나타난 바와 같이 optophone의 검출 특성이 일반적인 마이크로폰과 일치함을 알 수 있으며 검출한계도 비슷한 양상을 갖고 있음을 알 수 있다.

1/f noise를 줄이기 위한 이러한 고주파수변조는 많은 기기에서 널리 사용되고 있으며 SNR 증가에 대한 정상적인 고찰은 참고문헌 [16]에서도 언급되어 있다. 앞에서 얻어진 결과들은 optical 마이크로폰이 실제 마이크로폰과 똑같은 역할을 할 수 있으며 일반적인 마이크로폰을 사용할 수 없는 조건에서 대신 사용할 수 있는 가능성을 확인한 결과이다.

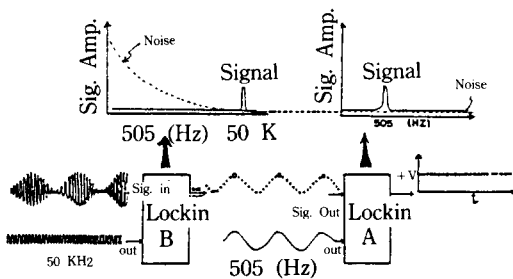


Fig. 3. Diagram of the double modulation scheme used in the laser schlieren microphone.

3. Optophone의 분광학적 응용

앞에서 언급한 schlieren microphone에서 실제 응용상의 어려움은 진동과 실험실 안의 잡음이다. 또한 레이저 자체의 power fluctuation이 검출 한계에 결정적인 요인이 된다는 것이다. 이러한 문제점을 줄이기 위하여 Chuang과 Zare^[10]는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 두개의 동일한 광검출기 (photodiode)로 구성되어 있는 position sensing detector를 사용하고 두 부분의 output이 동일 모드 제거 회로를 통하여 실험실 상의 진동이나 공기 진동에 따른 random noise를 제거하는 실험을 제안하였다. 이 결과에 따르면 optophone의 SNR이 마이크로폰에서와 거의 일치함을 알 수 있었다.

이러한 optophone을 사용하여 파장에 따른 methanol의 5-0 OH 신축진동의 배진동 (overtone) 스펙트럼을 얻은 결과가 Fig. 6에 도시되어 있는데, 이는 마이크로폰을 사용한 결과와^[17] 일치한다. 또한 이 실험에서 optophone과 일반 마이크로폰의 감도를 비교, 확인하기 위하여 두 가지 압력에서 얻은 OH 신축진동의 (5-0 배진동) 스펙트럼은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 일치함을 알 수 있으며 이 방법의 검출감도는 일반 마이크로폰에 비해 못지 않음이 확인된 것이다.

III. 고체 시료를 위한 Optical Microphone

De Paula등은 Fig. 8에 도시 된 실험 장치를 사용하여

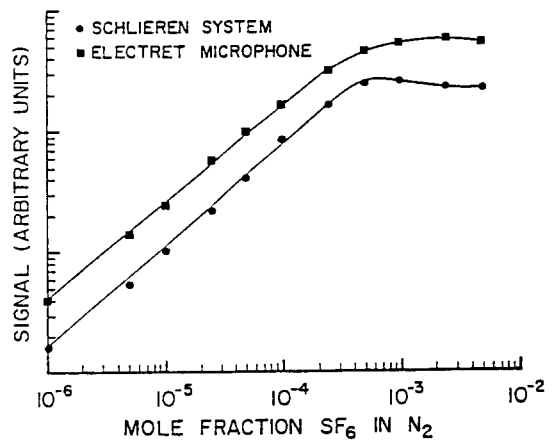


Fig. 4. Response curve of the laser schlieren microphone for different infrared laser modulating frequencies. The measurements were made with a CO₂ laser power of 1 Watt and 1×10⁻⁵ mole fraction of SF₆ in N₂.

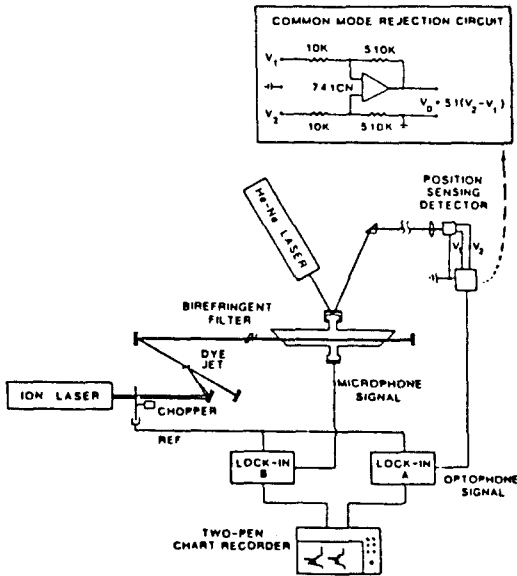


Fig. 5. Schematic diagram of the experimental apparatus showing the simultaneous use of a microphone and an optophone to record overtone spectra. (Ref. 10).

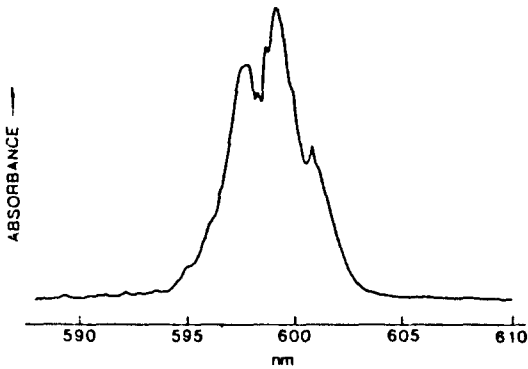


Fig. 6. The power-normalized 5-0 OH stretching overtone in methanol (20 Torr) recorded using an optophone. The dye laser beam is modulated at 575 Hz.

앞에서 언급한 optophone에 고체 시료의 광음향 신호를 검출하기 위한 새로운 셀을 고안 하였다.^[12] 프리즘 형태로 만들어진 광음향 셀에 관을 만들어 한 쪽이 뚫려 있어 바깥에 노출 되게 만들고 관의 끝에서 0.1 mm 정도 사이를 두고 작은 사다리꼴 원통형의 pellicle을 셀 옆에 부착시켰다. 이 셀의 특징은 셀이 닫혀져 있지 않으며

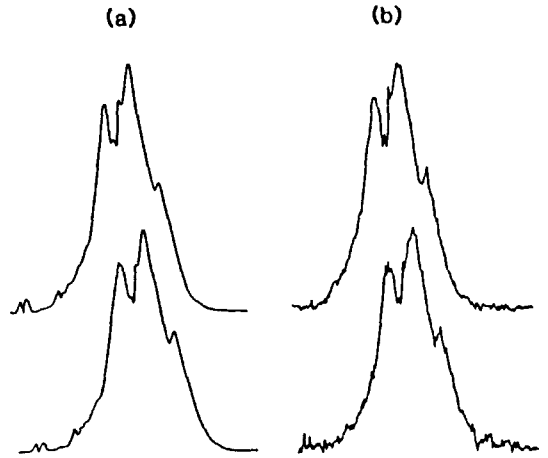


Fig. 7. Comparison of microphone (upper trace) and optophone (lower trace) outputs for the 5-0 OH stretching overtone in CH_3OH at (a) 15 Torr and (b) 5 Torr. Both spectra have been normalized for the variation of intracavity laser power with wavelength.

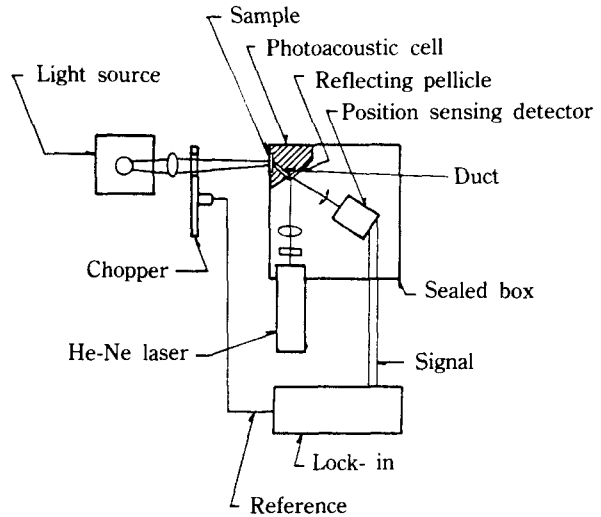


Fig. 8. Schematic diagram of the experimental apparatus. (Ref. 12).

특별한 주파수에 감응하는 상황에서 신호의 크기를 최적으로 만들기 위하여 pellicle의 크기를 조절함으로써 공명 주파수를 조정 할 수 있도록 하였다. 또한 position sensing photodiode를 쓰고 검출 시스템 전체가 밀폐된 상자 속에 들어가게 만들어 잡음을 최대한 제거

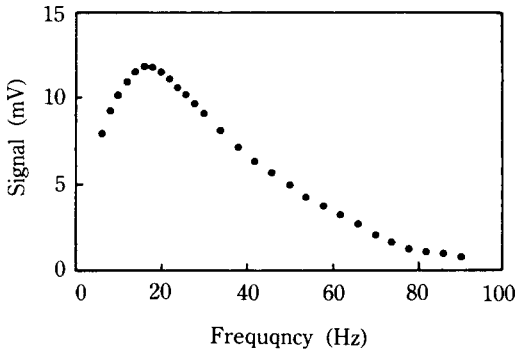


Fig. 9. Dependence of the optical microphone on the modulation frequency of the excitation beam.

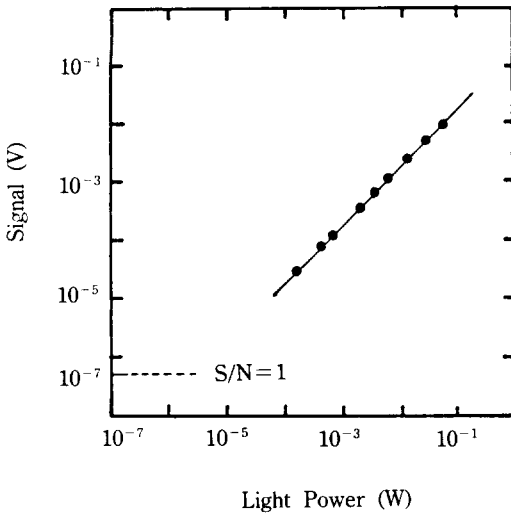


Fig. 10. Response of the optical microphone as a function of the incident power at 17 Hz.

할 수 있게 하였다.

Fig. 9와 10은 각각 변조 주파수에 대한 optical 마이크로폰 신호의 감응과, 일정한 주파수에서 여기광의 세기에 따른 감응을 나타낸 그림들이다. 이들 그림에서 쉽게 관찰할 수 있는 것은 광음향 분광학에서 일반적으로 관찰할 수 있는 특징과 일치함을 알 수 있으며 Helmholtz resonator를 쓰지 않고도 pellicle에 의한 낮은 공명 주파수를 얻을 수 있다는 것이다. Fig. 11은 Teflon disk 표면에 검정색 칠을 하여 optical 마이크로폰으로 얻은 스펙트럼으로서, carbon black의 스펙트럼과 일치하였으며 고체 시료에 대한 이 방법의 분광학적인 응용과, 대단히 작은 셀을 사용할 수 있는 가능성을 나타낸 결과이다.

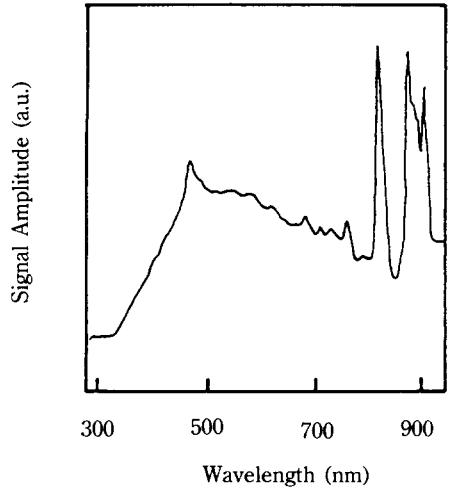


Fig. 11. The spectrum of a sample with its external surface blackened.

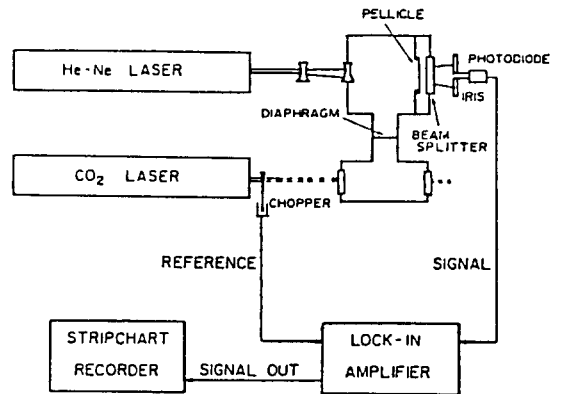


Fig. 12. Schematic diagram of the experimental apparatus. (Ref. 11).

IV. Interferometric Microphone

앞에서 설명된 광학적 검출기(optophone)는 비교적 정교하지 않은 디자인 인데도 보통의 마이크로폰과 같은 감도를 보였으며 압력 변화를 측정 할 수 있는 광학적 방법의 개선은 이론적 한계에 접근하는 마이크로폰의 감도를 얻을 수 있다는 것을 제시하였다.

Park과 Diebold^[11]는 flexible reflecting diaphragm (pellicle)이 Fabry-Perot 간섭계의 한 소자로 사용되는 optophone 디자인을 고안하였다. 간섭계 cavity 안의 압력이 변하면, 거울들 사이의 간격이 변화함에 따라 fri-

nge 모양의 변화가 생기게 되는데 이것을 광검출기로 측정하였다. Fig. 11에 나타난 실험장치는 이미 앞에서 언급된 optophone 장치와 거의 유사하나 광음향 셀이 8×10^{-4} cm 두께의 Teflon막에 의하여 음향파는 투과시키고 기체는 혼합되지 못하도록 두 부분으로 분리되어 있다는 것이다. 아래 chamber에서 발생한 광음향신호는 Teflon diaphragm에 의해 간섭계 chamber에 전달되고 간섭 무늬는 면적이 넓은 광검출기에 의해 검출되는데 CO₂ 레이저의 변조 주파수가 6~300 Hz 범위에서 1/f에 비례하는 것을 관찰하였다. 또한, 이론적인 고찰에 의해 (Ref. 11참조) 광음향 신호와 SNR이 finesse의 함수로 주어짐을 보여 주었다. 이와 같이 광음향 측정에 간섭계를 사용한 optophone의 개발은 실험 목적과 시료 및 사용특성, 그리고 비용 및 실험상의 용이도에 따라 선택할 수 있는 다양성을 제시한다는데 실용적인 측면에서 커다란 의의가 있는 것이다.

V. 결 론

Bell이 광음향 효과를 발견한 지^[18] 100 여년이 지난 지금 광음향 분광학의 재발견은 자연과학의 기술적인 발전이라는 측면에서 볼 때 매우 새롭고 의미있는 것이며, 광음향 분광학의 다양한 응용은 여러 분야의 새로운 방법의 개발을 가져왔다. 특히 여러가지 photothermal 검출 방법의 발전은 광음향 분광학의 새로운 갈래로 정착되었으며, photodisplacement spectroscopy^[19,20], beam deflection spectroscopy^[21,22], photothermal radiometry^[23,24], 그리고 photopyroelectric spectroscopy^[25,26] 등 이에대한 많은 연구와 응용이 행해지고 있다.

본 연구에서 언급된 optophone 방법은 광음향 분광학에 필수적인 마이크로폰 대신, 광학적인 측정 방법으로 일반적인 마이크로폰을 사용하여 얻을 수 없는 여러가지 특성을 검출 할 수 있는 방법이다. 결론적으로 이와 같은 방법들은 광음향 신호인, photon에 의해 생긴 음향 신호가 다시 광학적인 방법으로 측정되는 acousto - optic 방법인 것이다. 이러한 optophone의 실제 감도가 마이크로폰 보다 못하지 않음은 이미 앞에서 언급 되었고, 몇가지 공통적인 독특한 특성을 요약하면 다음과 같다.

첫째, 대단히 빠른 time response를 갖는다는 것이고, 둘째, 검출기와 pellicle 사이의 거리를 늘림으로 gain을 마음대로 증가시킬 수 있어 궁극적으로는 잡음으로부터 자유로와 질 수 있다는 것이다. 세째로는 일반적으로 마이크로폰의 preamplifier가 고입력 임피던스를 갖고 있어 외부의 전자기적 잡음이 쉽게 추가될 수 있는 반면,

이 방법은 입력 임피던스가 대단히 낮기 때문에 이러한 주위의 전자기적 잡음에 비교적 영향을 받지 않는다는 것이다. 마지막 특성은 실용적인 면에서 찾을 수 있는데 고온, 저온 또는 부식성이 강하거나 방사성이 있는 시료의 분광학적인 측정을 하고자 할 때 일반적인 마이크로폰의 사용이 불가능하여 non-contact한 방법이 필수적일 때 optophone의 가치는 더욱 중요해질 것이며 그 응용이 실로 기대되는 것이다.

앞에서 언급된 몇가지 광학적 마이크로폰 외에도 Michelson interferometer의 원리, 또는 laser doppler velocity interferometer의 원리를 이용한 acousto-optic 검출 방법에 대한 개발과 다른 방법과의 비교가 현재 본 연구실에서 진행 중이다.

VI. 참 고 문 헌

- [1] L. B. Kreuzer, N. Kenyon and C. K. N. Patel, Science **177**, 347 (1972).
- [2] L. B. Kreuzer, J. Appl. Phys. **42**, 2934 (1971).
- [3] L. F. Dewey, Jr., R. D. Kamm and C. E. Hackett, Appl. Phys. Lett. **23**, 633 (1973).
- [4] C. K. N. Patel, Science **202**, 157 (1978).
- [5] P. D. Golden and K. Goto, J. Appl. Phys., **45**, 4350 (1974).
- [6] G. M. Sessler and J. E. West, J. Acoust. Soc. Am. **34**, 1787 (1962).
- [7] Y. Pao ed., "Optoacoustic Spectroscopy and Detection" (Academic Press, New York, 1977).
- [8] A. Rosencwaig, "Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy" (John Wiley & Sons, New York, 1980).
- [9] J. G. Choi and G. J. Diebold, Appl. Optics **21**, 4087 (1982).
- [10] M. C. Chuang and R. N. Zare, Chem. Phys. Lett. **1**, 47 (1985).
- [11] S. M. Park and G. J. Diebold, Rev. Sci. Instrum. **58**, 772 (1987).
- [12] M. H. de Paula, A. A. de Carvalho, C. A. Vinha, N. Cella and H. Vargas, J. Appl. Phys. **64**, 3722 (1988).
- [13] J. H. Kiefer and R. W. Lutz, Phys. Fluids **8**, 1393 (1965).
- [14] J. H. Kiefer and R. W. Lutz, J. Chem. Phys. **44**, 658 (1966).
- [15] G. Diebold and R. Santoro, Rev. Sci. Instrum. **45**, 733 (1974).
- [16] J. C. Fisher, Tek Talk **6**, 1, available from EGG-

PARC, Princeton, N.J.

- [17] J. Jasinski, Chem. Phys. Lett. **109**, 462 (1984).
[18] A. G. Bell, Ann. J. Sci. **20**, 305 (1880); Philos. Mag. **11**, 510 (1881).
[19] S. Ameri, E. A. Ash, V. Henman and C. R. Petts, Electron. Lett. **17**, 337 (1981).
[20] L. C. M. Miranda, Appl. Opt. **22**, 2882 (1983).
[21] D. Fournier, A. C. Boocara and J. Badoz, Appl. Phys. Lett. **32**, 640 (1978).
[22] J. C. Murphy and L. C. Aamodt, Appl. Phys. Lett. **38**, 196 (1981).
[23] P. F. Nordal and S. O. Kanstad, Phys. Soc. **20**, 659 (1979).
[24] R. Santos and L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys. **52**, 4194 (1981).
[25] H. Coufal, Appl. Phys. Lett. **44**, 59 (1984).
[26] A. Mandelis, Chem. Phys. Lett. **108**, 388 (1984).

Acousto-Optic Detection for Photoacoustic Spectroscopy

Joong-Gill Choi

Department of Chemistry, Yonsei University, 134 Shinchon, 120-749, Korea

(Received: January 21, 1991)

This paper describes several optical microphones, "optophone", where a low-power He-Ne laser beam is deflected by a reflecting diaphragm mounted on a photoacoustic cell. A comparison of an acousto-optic detection to a conventional microphone shows comparable sensitivities for the photoacoustic detection. The greatest application of these detections may be found where small volume spectrophone cells are employed, or where conventional microphones cannot be employed because of high or low temperature or chemical corrosion problems.