

МАРИЦА Н. ПОПОВИЋ
ЗОРАН А. СТОЈАНОВИЋ
СЛОБОДАНКА П.
ГАЛОВИЋ

Институт за нуклеарне науке
"Винча", Београд

НАУЧНИ РАД

536.659+544.421.032.4:621.375.826

УТИЦАЈ ТОПЛОТНЕ МЕМОРИЈЕ НА ФОТОТЕРМАЛНИ ИМПУЛСНИ ОДЗИВ*

Изложен је аналитички модел који описује површинске температурне варијације средина са топлоћном меморијом побуђених ласерским импулсима. Анализиран је утицај топлоћне меморије поређењем добијених резултата са резултатима класичних модела, који занемарују топлоћну меморију материјала, за различите дужине импулса и за различите облике импулсне побуде на примеру полубесконечног узорка. Показано је да је овај утицај изражен у околини стирних промена побудног флукса и при кратким побудним импулсима.

Фототермалне (ФТ) мерне технике се последњих неколико деценија врло интензивно развијају налазећи све већу примену у многим областима природних и техничких наука: електротехници, физици, хемији, биологији, медицини, науци о материјалима и другим областима [1–3]. Ове технике, разноврсне и неструктуривне, могу да се употребе под различитим експерименталним условима за одређивање топлотних, оптичких и других са њима повезаних физичких својстава чврстих тела, биолошких материјала, електронских направа, али и у карактеризацији процесних параметара, на пример у процесу производње интегрисаних кола [1–5]. Један од правца њиховог развоја требало би да омогући формирање ФТ микроскопије, дефектоскопије и томографије које би се користиле за испитивање испод–површинске структуре, раслојавања, макроскопских дефеката у испитиваним структурама или као допунске дијагностичке методе у медицини [6–8].

ФТ методе су засноване на директном или индиректном снимању површинских температурских варијација које се јављају као последица настанка и простирања топлоте кроз испитивану структуру услед апсорпције побудног ласерског зрачења [9]. Разноврсне методе које данас постоје, развијене осмишљавањем различитих начина детекције термичког поремећаја, могу према типу побудног снопа да се класификују у три велике групе: спектроскопске, модулационе спектроскопске и импулсне мерне технике [2,10]. ФТ спектроскопије се све интензивније развијају и чешће користе од импулсних ФТ техника због математички једноставнијих модела и знатно лакше деконволуције ФТ спектра, мада мерени сигнали у импулсним техникама садрже исте информације о физичким својствима испитиваног узорка као и снимљени спектри. Може се чак рећи да у снимљеном

временском одзиву постоје информације о карактеристикама узорка које долазе до изражаја у прелазном режиму а које у спектрима није могуће видети. Осим тога, импулсне технике захтевају знатно мање времена од спектроскопских због тога што је при импулсном мерењу потребан само један термички циклус [11–14]. Ова њихова особина им омогућује директну примену у контроли процеса термичке обраде у реалном времену [15]. Утрошено време за термичку анализу може постати врло значајно и при ФТ скенирању великих површина [16]. Да би се искористиле описане предности импулсних ФТ техника неопходно је да се даље развијају и усавршавају теоријски модели и инверзне процедуре, односно технике деконволуције ФТ временског одзива.

Већина досадашњих модела ФТ временског одзива занемарује топлотну меморију материјала [11–16] осим оних које смо ми развили у претходним радовима [17]. С обзиром да је развој ласерске технике омогућио употребу импулсних ласера чије се дужине импулса мере фемтосекундама, може се очекивати да у тако кратким временским интервалима долази до изражаја топлотна меморија материјала чак и код монокристалних метала и полупроводника [18–20]. Ово би могло врло ефикасно да се искористи за одређивање топлотног времена релаксације и брзине простирања топлоте, параметара који карактеришу топлотну меморију материјала, нарочито код монокристалних чврстих тела где би коришћење спектроскопских техника захтевало практично тешко остварљиве или неостварљиво високе учестаности [20].

У овом раду је развијен аналитички модел који описује површинске температурске варијације полубесконечног узорка побуђеног ласерским импулсима различитих облика. На основу добијених израза анализиран је утицај топлотне меморије на ФТ временски одзив.

ТЕОРИЈСКО РАЗМАТРАЊЕ

Оптички и термички процеси који се дешавају у узорку побуђеном ласерским импулсом разматрани су у једнодимензионалној апроксимацији која одговара конфигурацији шематски илустрованој на слици 1.

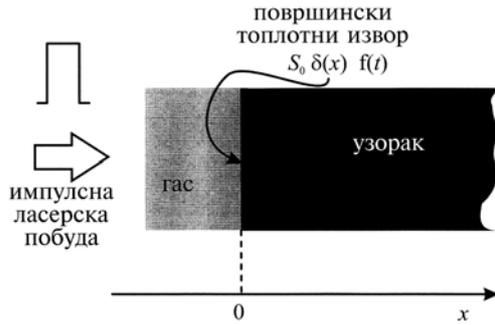
*Рад саопштен на скупу "Пети семинар младих истраживача", Децембар 25–26, 2006.

Адреса аутора: М.Н. Поповић, Институт за нуклеарне науке "Винча", Београд

E-mail: bobagal@vin.bg.ac.yu

Рад примљен: Децембар 25, 2006.

Рад прихваћен: Јануар 23, 2007.



Слика 1. Шематски приказ геометрије проблема
Figure 1. Schematic diagram of the problem geometry

Оптички непровидан и геометријски дебео узорак налази се у контакту са слојем ваздуха велике дебљине тако да се може сматрати да се термички поремећај на обе спољашње границе губи, односно може се третирати да су и узорак и ваздух полубесконачне средине. Узорак се побуђује ласерским импулсима облика Хевисајдове функције или правоугаоним импулсом трајања μ . Сматра се да су нерадијативни декорационо – релаксациони процеси, који прате оптичку апсорпцију и генеришу термички поремећај у узорку, тренутни [16].

Простирање топлоте се, под горе наведеним условима, описује следећим диференцијалним једначинама:

$$\frac{\partial \vartheta_i(x,t)}{\partial t^2} - \frac{1}{D_{Ti}} \left[\frac{\partial \vartheta_i(x,t)}{\partial t} + \tau \frac{\partial^2 \vartheta_i(x,t)}{\partial t^2} \right] = -\frac{1}{k_i} \left[S_0 \delta(x) f(t) + \tau_i S_0 \delta(x) \frac{\partial f(t)}{\partial t} \right], \quad i = a, s \quad (1)$$

$$q_i(x,t) + \tau_i \frac{\partial q_i(x,t)}{\partial t} = -k_i \frac{\partial \vartheta_i(x,t)}{\partial x}, \quad i = a, s \quad (2)$$

са нултим граничним условима:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \vartheta_a = 0, \quad i = a, s \quad (3)$$

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \vartheta_s = 0, \quad i = a, s \quad (4)$$

условима континуитета на хетеромеђуповршини:

$$\vartheta_a|_{x=0} = \vartheta_s|_{x=0}, \quad i = a, s \quad (5)$$

$$q_a|_{x=0} = q_s|_{x=0} - S_0 f(t), \quad i = a, s \quad (6)$$

и са нултим почетним условима:

$$\vartheta_i(x, t = 0) = 0, \quad i = a, s \quad (7)$$

$$\frac{\partial \vartheta_i}{\partial t}(x, t = 0) = 0, \quad i = a, s \quad (8)$$

где су: k_i – топлотна проводност [W/mK], D_T – топлотна дифузивност [m^2/s], S – запреминска брзина генерисања топлотних извора [W/m^3], q – вектор топлотног флукса [W/m^2], τ је топлотно време релаксације и представља ону карактеристику материјала којом се описује његова топлотна меморија, а са ϑ је означена динамичка температура.

Горње парцијалне диференцијалне једначине (1) и (2) са граничним и почетним условима, јед. (3) и (8) решаване су у комплексном домену, применом Лапласове трансформације. На тај начин су парцијалне диференцијалне једначине у простору (x,t) редуковане на скуп обичних диференцијалних једначина у простору (x,p) , једначине (9) и (10):

$$\frac{d^2 \tilde{\vartheta}_i(x,p)}{dx^2} - \tilde{\sigma}_i^2 \tilde{\vartheta}_i(x,p) = 0, \quad i = a, s \quad (9)$$

$$\tilde{q}_i(x,p) = -\frac{1}{\tilde{Z}_{ci} \tilde{\sigma}_i} \frac{d \tilde{\vartheta}_i(x,p)}{dx}, \quad i = a, s \quad (10)$$

са хомогеним граничним условима:

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \vartheta_a(x,p) = 0 \quad (11)$$

$$\lim_{x \rightarrow -\infty} \vartheta_s(x,p) = 0 \quad (12)$$

и условима континуитета на хетеромеђуповршини:

$$\vartheta_s|_{x=0} = \vartheta_a|_{x=0} \quad (13)$$

$$q_s|_{x=0} = q_a|_{x=0} + S_0 \tilde{F}(p). \quad (14)$$

Решење једначина (9) и (10) дато је следећим изразима:

$$\tilde{\vartheta}_a(x,p) = A_1 e^{\tilde{\sigma}_a x} + A_2 e^{-\tilde{\sigma}_a x} \quad (15)$$

$$\tilde{\vartheta}_s(x,p) = A_3 e^{\tilde{\sigma}_s x} + A_4 e^{-\tilde{\sigma}_s x} \quad (16)$$

$$\tilde{q}_a(x,p) = \frac{A_1}{Z_{ca}} e^{\tilde{\sigma}_a x} - \frac{A_2}{Z_{ca}} e^{-\tilde{\sigma}_a x} \quad (17)$$

$$\tilde{q}_s(x,p) = \frac{A_3}{Z_{cs}} e^{\tilde{\sigma}_s x} - \frac{A_4}{Z_{cs}} e^{-\tilde{\sigma}_s x} \quad (18)$$

У горњим изразима је са σ_i означен комплексни таласни вектор

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{p(1 + \tau_i p)}{D_{Ti}}} \quad (19)$$

а са Z_{ci} карактеристична топлотна импеданса:

$$Z_{ci} = \frac{\sqrt{D_{Ti}}}{k_i} \sqrt{\frac{1 + \tau_i p}{p}}. \quad (20)$$

Заменом граничних услова, једначине (11) и (12), у једначине (15 – 18) добија се

$$\tilde{\vartheta}_a(x,p) = \frac{S_0 \tilde{F}(p)}{\frac{1}{\tilde{Z}_{ca}} + \frac{1}{\tilde{Z}_{cs}}} e^{\tilde{\sigma}_a x} \quad (21)$$

$$\tilde{\vartheta}_s(x,p) = \frac{S_0 \tilde{F}(p)}{\frac{1}{\tilde{Z}_{ca}} + \frac{1}{\tilde{Z}_{cs}}} e^{-\tilde{\sigma}_s x} \quad (22)$$

Из израза (22) изводи се израз за површинске температурске варијације узорка

$$\tilde{g}_s = \frac{S_0 \tilde{F}(p) \tilde{Z}_{cs}}{\tilde{r}_a + 1} \quad (23)$$

где је $\tilde{r}_a = \frac{\tilde{Z}_{cs}}{\tilde{Z}_{ca}}$ бездимензиони коефицијент који говори о утицају ваздуха у контакту са узорком.

Поређењем израза (23) са изразима добијеним у претходним моделма који занемарују утицај топлотне меморије [11–16], показује се да се овај израз формално може свести на познате изразе осим што се комплексна константа простирања $\tilde{\sigma}_s$ и коефицијент \tilde{r}_a разликују. Изрази (21–23) у потпуности се могу свести на изразе добијене у нашим претходним радовима [17].

Одзив у временском домену добија се налажењем инверзне Лапласове трансформације израза (23):

$$\vartheta_s(0, t) = L^{-1}\{\tilde{g}_s(0, s)\} \quad (24)$$

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Израз (24), који описује нормализовани ФТ сигнал, зависи од термофизичких својстава узорка, али и од термофизичких својстава окружења, као и од облика и величине оптичке побуде. То значи да су информације о свим овим величинама садржане у ФТ временском одзиву. Како смо у овој студији заинтересовани за утицај топлотне меморије узорка на ФТ одзив, у даљој анализи смо увели неке претпоставке које ће омогућити јасније сагледавање овог утицаја. Прво, сматрали смо да је ваздух далеко слабији топлотни проводник од узорка, што значи да се може сматрати да $r_a \rightarrow 0$ [20]. Израз (23) се уз ову претпоставку редукује на следећи облик:

$$\tilde{g}_s = S_0 \tilde{F}(p) Z_{cs} \quad (25)$$

Друга претпоставка коју уводимо односи се на облик временске зависности побудног сигнала. У овом раду разматрали смо два облика побудног сигнала: Хевисајдов импулс описан изразом (26) и правоугаони импулс дужине μ описан изразом (27):

$$f(t) = h(t) \quad (26)$$

$$f(t) = h(t) - h(t - \mu). \quad (27)$$

За наведене облике побудног сигнала, површинске температурске варијације у комплексном простору описане су изразима:

$$\tilde{g}_s = \frac{S_0}{p} Z_{cs} \quad (28)$$

$$\tilde{g}_s = \frac{S_0 \sqrt{D_{T_s}} \sqrt{1 + \tau_s p}}{p \sqrt{p} k_s} \quad (29)$$

Налажењем инверзне Лапласове трансформације израза (28) и (29) добија се аналитички опис временског ФТ одзива на два разматрана облика импулсне побуде

$$\vartheta_s(0, t) = S_0 \frac{\sqrt{D_{T_s}} \tau_s}{k_s} g(t) h(t) \quad (30)$$

где је:

$$g(t) = e^{-\frac{t}{2\tau_s}} \left[\left(1 + \frac{t}{\tau_s} \right) I_0 \left(\frac{t}{2\tau_s} \right) + \frac{t}{\tau_s} I_1 \left(\frac{t}{2\tau_s} \right) \right] \quad (30a)$$

и

$$\vartheta_s(0, t) = S_0 \frac{\sqrt{D_{T_s}} \tau_s}{k_s} (g(t) h(t) - g(t - \mu) h(t - \mu)) \quad (31)$$

Из израза (30) и (31) може да се уочи да класични термофизички параметри, топлотна дифузивност и коефицијент провођења топлоте, утичу на величину површинске температурске варијације у неком тренутку тако што је скалирају. Зависност ФТ временског одзива од меморијског параметра узорка, топлотног времена релаксације, далеко је сложенија. Да би се овај утицај детаљније анализирао погодно је упоредити временске одзиве, дефинисане изразима (30) и (31), нормиране на константу K

$$K = \frac{S_0 \sqrt{D_{T_s}} \tau_s}{k_s} \quad (32)$$

и зависне од нормираног времена T

$$T = \frac{t}{2\tau_s} \quad (33)$$

који су на основу једначина (30–33) дати следећим изразима

$$y_1 = g(T) h(T) \quad (34)$$

$$y_3 = g(T) h(T) - g(T - \mu_n) h(T - \mu_n) \quad (35)$$

где су:

$$g(T) = e^{-T} [(1 + 2T) I_0(T) + 2T I_1(T)] \quad (36)$$

и

$$\mu_n = \frac{\mu}{2\tau_s} \quad (37)$$

са површинским температурским варијацијама нормираним на исту константу, y_2 и y_4 , које се добијају из модела који занемарују утицај топлотне меморије:

$$y_2 = 2\sqrt{2} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{\pi}} h(t) \quad (38)$$

$$y_4 = 2\sqrt{2} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{\pi}} h(t) - 2\sqrt{2} \frac{\sqrt{T - \mu_n}}{\sqrt{\pi}} h(\sqrt{t - \mu_n}) \quad (39)$$

Анализом израза (34) и (38) за случај кад $t \rightarrow 0$, односно $T \rightarrow 0$ узимајући у обзир апроксимативни израз за $I_\nu(t)$ за мали аргумент [21]

$$I_\nu(t) \approx \frac{\left(\frac{1}{2}t\right)^\nu}{\Gamma(\nu + 1)} \quad \nu \neq -1, -2, \dots \quad (40)$$

добија се

$$\lim_{T \rightarrow 0} y_1 = 1 \quad (41)$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} y_2 = 0 \quad (42)$$

Из горњих израза је сасвим јасно да у близини стрмог пораста побудног сигнала термичка меморија значајно утиче на величину ФТ временског одзива. За велике вредности временске променљиве знајући да је [21]

$$I_v(t) \approx \frac{e^t}{\sqrt{2\pi t}} \left\{ 1 - \frac{\mu - 1}{8t} + \frac{(\mu - 1)(\mu - 9)}{2!(8t)^2} - \dots \right\} \quad (43)$$

$$\mu = 4 v^2$$

добија се

$$y_2 \approx 2\sqrt{2} \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{\pi}} \approx y_4 \quad (44)$$

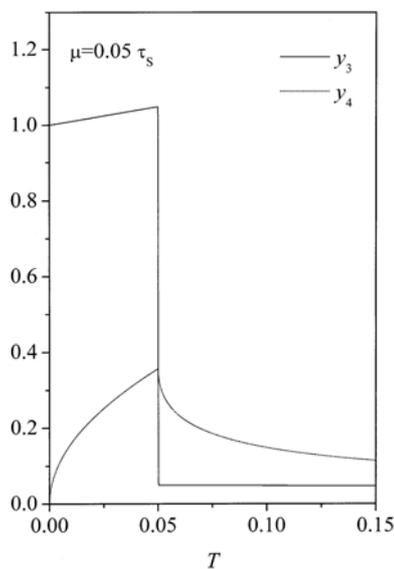
За велике вредности временског интервала површинске температурске варијације имају приближно исту вредност без обзира на вредност меморијског параметра.

На слици 2 је приказана процентуална разлика између величине површинских температурских варијација са урачунатом топлотном меморијом и без ње за различите вредности параметра T . Са слике 2 може да се процени да се ова разлика практично губи за $t_s > T_m$, где је $T_m = 15$. Временски интервал у коме је утицај топлотне меморије значајан није исти за све средине већ је повезан са величином топлотног времена релаксације релацијом

$$t_m = 2 \pi \tau_s T_m \quad (45)$$

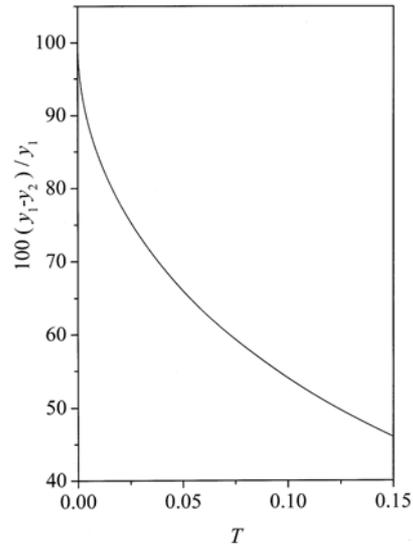
На основу процењене величине за термичко време релаксације овај интервал се креће од 10^{-14} секунди за монокристалне метале па до 10^2 секунди за органска чврста тела и биолошка ткива [10,20].

На слици 3 и 4 приказане су нормализоване површинске температурске варијације, y_3 – пуна линија и



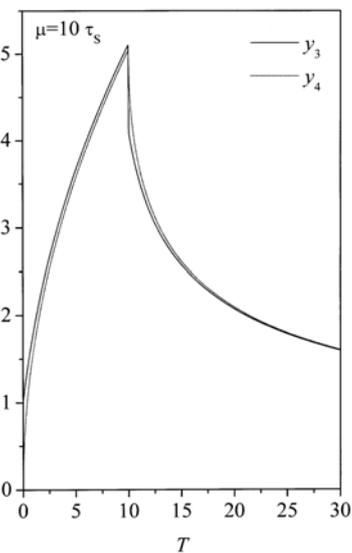
Слика 2. Процентуална разлика између вредности нормализованих површинских температурских варијација полубесконечног непрозрачног узорка побуђеног Хевисајдовом функцијом у зависности од нормализованог параметра T у случају када је узета у обзир и у случају када је занемарена дифузиона меморија.

Figure 2. Percent difference between two values of normalized surface variations for a semi-infinite, optically opaque sample excited by a Heaviside function that were calculated by including and excluding the thermal memory as a function of normalized T



Слика 3. Нормализована површинска температурска варијација полубесконечног непрозрачног узорка у зависности од нормализованог параметра T за случај када је урачуната дифузиона меморија (пуна линија) и за случај када је занемарена (тачкаста линија). Узорак је побуђен правоугаоним импулсом трајања $\mu = 0.05 \tau_s$.

Figure 3. Normalized surface temperature variations of a semi-infinite, optically opaque sample as a function of the normalized parameter T for both cases, the case of thermal memory presence (solid line) and the case of thermal memory absence (dashed line). The sample was initiated by a rectangular pulse of width $\mu = 0.05 \tau_s$.



Слика 4. Нормализована површинска температурска варијација полубесконечног непрозрачног узорка у зависности од нормализованог параметра T за случај када је урачуната дифузиона меморија (пуна линија) и за случај када је занемарена (тачкаста линија). Узорак је побуђен правоугаоним импулсом трајања $\mu = 10 \tau_s$.

Figure 4. Normalized surface temperature variations of a semi-infinite, optically opaque sample as a function of the normalized parameter T for both cases, the case of thermal memory presence (solid line) and the case of thermal memory absence (dashed line). The sample was initiated by a rectangular pulse of width $\mu = 10 \tau_s$.

u_4 – тачкаста линија, изрази (35) и (39), за две различите дужине правоугаоног побудног импулса $\mu < \tau_s$ и $\mu > \tau_s$ у зависности од нормализованог параметра T . Као што се уочава на слици 3, а јасно види на слици 4, утицај топлотне меморије је изражен не само у околини стрмог пораста побудног флукса већ и у околини његовог стрмог пада у интервалу t_m иза стрмог пада.

За импулсе дужине $\mu > \tau_s$ утицај топлотне меморије је изражен у целом интервалу мерења (ФТ временски одзив се мери током трајања побудног импулса и неко време по његовом престанку [16]).

ЗАКЉУЧАК

Анализом израза који описују површинске температурске варијације полубесkonaчног и оптички непровидног узорка побуђеног Хевисајдовом функцијом или правоугаоним импулсом одређеног трајања показано је да топлотна меморија значајно утиче на временски ФТ одзив у близини стрмих промена побудног флукса. Осим тога, топлотна меморија утиче на ФТ одзив у целом интервалу деловања побудног правоугаоног импулса и неко време по његовом престанку уколико побудни флукс генерише ласерски импулс краћи од термичког времена релаксације испитиваног узорка.

С обзиром на спроведену анализу као и на чињеницу да се данас користе ласери који имају импулсе чије је трајање реда фемтосекунде, може се закључити да ФТ импулсне методе могу бити искоришћене за мерење термичких меморијских параметара монокристалних чврстих тела пре свега метала и полупроводника, код којих ФТ спектроскопија није применљива због веома високих учестаности модулације на којима ово својство материјала долази до изражаја [20].

ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Scudieri and M. Bertolotti, Photoacoustic and Photothermal Phenomena: 10th International Conference

AIP Conference Proceedings, Elsevier, New York, 1999.

- [2] S.E. Bialkowski, Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [3] G.C. Pandey, A.C. Boccara, D. Fournier, Trends in NDE Science & Technology, vol. 3, 1996, pp. 1511–1526.
- [4] M.E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, J.A. Garcia, Y. Riopel, Solid–State Electron. **44** (2000) 703–711.
- [5] A. Mandelis, Solid–State Electron. **42** (1998) 1–15.
- [6] A. Hammicke, H.M. Pollock, M. Reading, M. Clayborn, P. Turner, K. Jewkes, Appl. Spectrosc. **53** (1999) 810–815.
- [7] P.C. Beard, Proc. Spie, vol. 4618, 2002, pp. 54–62.
- [8] L.C. Nicolades, M. Munidasa, A. Mandelis, Inverse Problems **13** (1997) 1410–1425.
- [9] H. Vargas and L. C. M. Miranda, Phys. Rep. **16** (1988) 45–101.
- [10] S. Galović, Doktorska disertacija, Beograd, 2003.
- [11] P. Cielo, J. Appl. Phys. **56** (1984) 230–234.
- [12] D. L. Balageas, J. C. Kapez, and P. Cielo, J. Appl. Phys. **59** (1986) 348–357.
- [13] R. C. Miller, Can. J. Phys. **64** (1986) 1049–1052.
- [14] L. C. Aamdor and J. C. Murphy, J. Appl. Phys. **49** (1971) 3036–3045.
- [15] G. Chen and P. Hui, Thin Solid Films **339** (1999) 58–67.
- [16] A. Mandelis and B. H. Royce, J. Appl. Phys. **50** (1979) 4330–4338.
- [17] S. Galovic, D. Kostoski, G. Stamboliev, E. Suljovrujic, Rad. Phys. Chem. **67** (2003) 459–461.
- [18] J.G. Fujimoto, J.M. Lin, E.P. Ippen, Phys. Rev. Lett. **53** (1984) 1837–1840.
- [19] J. Marciak–Kozłowska, Z. Mucha M. Kozłowski, Int. J. Thermophys. **16** (1995) 1489–1497.
- [20] S. Galovic, D. Kostoski, J. Appl. Phys. **93** (2003) 3063–3070.
- [21] M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical Functions, Dover, New York, 1970.

SUMMARY

THERMAL MEMORY EFFECTS TO PHOTOTHERMAL PULSE RESPONSE

(Scientific paper)

Marica N. Popović, Zoran A. Stojanović, Slobodanka P. Galović
Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade

An analytical model that describes surface temperature variations of media with thermal memory stimulated by laser pulses was developed. The influence of thermal memory for semi–infinite sample was analyzed by comparing our results with classical model results which neglect the thermal memory of materials for different pulse widths and for different pulse shapes. It was shown that this influence was outstanding around steep changes of the incentive flux and for short incident pulses.

Key words: Thermal memory • Heat propagation rate • Thermal relaxation time • Thermophysical parameters • Photothermal pulse methods • Photothermal time response •

Кључне речи: Топлотна меморија • Брзина простирања топлоте • Топлотно време релаксације • Термофизички параметри • Фототермалне импулсне методе • Фототермални временски одзив •