

НОВЫЕ ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

534.212±621.378.325

**ЛАЗЕРНАЯ ДИНАМИЧЕСКАЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ
ДИАГНОСТИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД****С. В. Езереv, Л. М. Лямшев, О. В. Пученков**

(Акустический институт им. Н. Н. Андреева АН СССР)

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| Введение | 113 |
| 1. Введение | |
| 2. Экспериментальная техника в лазерной динамической ОА диагностике | |
| 3. Невозмущающая ЛДОА-диагностика | |
| 3.1. Физика линейного термооптического возбуждения звука. 3.2. Методы, основанные на анализе времени прихода звукового отклика. 3.3. Невозмущающая ЛДОА-диагностика с разрешением формы и спектра звукового отклика. 3.4. Особенности ЛДОА-диагностики фотоактивных сред. | |
| 4. Мощные лазерные импульсы на службе ЛДОА-диагностики | |
| 4.1. Предварительные сведения. 4.2. ЛДОА-диагностика поведения конденсированных сред в мощных световых полях. 4.3. Гидродинамические явления в ЛДОА-диагностике. | |
| Заключение | |
| Примечания к тексту | |
| Список литературы | |

Введение. За сто с небольшим лет, прошедших со времени открытия оптоакустического эффекта независимо Беллом, Тиндалем и Рентгеном, исследования взаимодействия модулированного светового пучка с веществом, приводящего к специфическому звуковому отклику среды, оформились в самостоятельное направление на стыке оптики и акустики. Интерес к этому эффекту, существенно возросший с развитием лазерной техники, во многом объясняется довольно неожиданно обнаружившейся возможностью создания относительно недорогих устройств оптоакустической (ОА) или лазерноакустической (ЛА) диагностики с уникальными свойствами частот, недоступными для других аналогичных приборов (примером может служить измерение спектров поглощения порошков). Освоение оптоакустического метода заметный успех лазерной спектроскопии на рубеже 70-х — 80-х годов [1] наряду с развитием нелинейно-оптических методов [2], разработкой пико- и фемтосекундной диагностики [3] и другими достижениями.

Коротко напомним суть ОА диагностики. Импульсное или модулированное (как правило, монохроматическое) оптическое излучение, поглощаясь в образце, возбуждает упругие возмущения в образце или прилегающих к нему средах, а также возмущения его поверхности. Регистрация и анализ этих возмущений позволяют восстанавливать разнообразные физические параметры исследуемой среды и их распределения. Нередко осуществляют измерения спектров поглощения. Для

этих целей используются перестраиваемые по длине волны лазерные источники (ОА спектроскопия).

Оптоакустические измерительные схемы с фиксированной длиной волны источника света применимы для восстановления термодинамических параметров сред, визуализации внутренних дефектов, слоев и т. д., что близко к известным техническим решениям для ультразвуковой (УЗ) интроскопии. Поэтому естественно рассматривать эту разновидность метода как ОА интроскопию.

Исторически первым наиболее широко был исследован тепловой ОА эффект, связанный с быстрым оптическим нагревом и расширением некоторого участка образца. Соответственно более популярной и освоенной служит «невозмущающая» термооптическая ОА диагностика, представляющая вариант калориметрической лазерной спектроскопии, когда осуществляется прямое измерение поглощенной в образце мощности оптического излучения по изменению термодинамических параметров самого образца (температуры, давления и др.). Важная особенность калориметрических методов — это использование канала безызлучательной колебательно-поступательной релаксации и нерезонансный характер процесса. По сравнению с чисто оптическими абсорбционными методами спектроскопии калориметрические, в том числе ОА методы, обладают важным преимуществом: они позволяют измерять поглощенную мощность не на фоне гораздо большей мощности прошедшего через образец света, а непосредственно в образце, на «нулевом» фоне. Отметим также, что с точки зрения некоторых приложений (например, спектральный ИК анализ) аналитические возможности ОА диагностики не уступают возможностям нелинейных резонансных методов спектроскопии рассеяния света [2].

С развитием методов и аппаратуры в основу ОА диагностики были положены и другие, более эффективные механизмы оптической генерации звука (фотохимические процессы, испарение, оптический пробой и др.), в частности связанные с локальными фазовыми превращениями в образце. В этих случаях приходится иметь дело с «возмущающей» ОА диагностикой. Развитие ОА диагностики происходило также по пути совершенствования и усложнения измерительной схемы «источник-образец-приемник».

Выделяются две основные группы методов: а) газомикрофонные (косвенные) методы, б) методы прямой регистрации отклика-сигнала. Первые предполагают измерение колебаний давления в газе, граничащем с образцом, нагреваемым модулированным оптическим излучением, вторые основаны на измерении отклика непосредственно в образце. Ниже будут рассматриваться в основном методы второй группы.

В настоящее время ОА диагностика применяется при исследовании слабопоглощающих сред, анализе следовых концентраций примесей, анализе поверхностей, профилировании, изучении мутных, пористых сред, порошков и биологических тканей. Существуют и другие применения. Эти методы положены в основу чувствительных аналитических приборов для медицины, биологии, технологии элементов радиоэлектронной аппаратуры, контроля окружающей среды. Отдельным аспектам ОА диагностики посвящен ряд монографий и обзоров [4—7].

Дальнейший прогресс ОА диагностики связан с решением задачи оптимальным образом возбудить, зарегистрировать и проанализировать звуковой отклик так, чтобы полностью сохранить информацию об образце. Эту задачу оказалось возможным решить методами лазерной динамической оптоакустической диагностики (ЛДОА-диагностики) [8]. Такая диагностика предполагает использование импульсного лазерного излучения для генерации кратковременных поверхностных или объемных возмущений в твердых или жидких средах (образцах). Регистрация

этих возмущений-откликов с высоким временным разрешением и последующий анализ их формы, частотно-временных и пространственных характеристик сигналов позволяют повысить точность и чувствительность диагностики, перейти от измерения усредненных по пространству характеристик к их распределениям. Последнее важно при изучении сред со сложной структурой (многофазные образцы, биологические ткани, слоисто-неоднородные среды).

Внимание специалистов также привлекают дополнительные возможности ЛДОА-диагностики в исследовании поведения веществ в сильных электромагнитных и акустических полях.

Работы в области ЛДОА-диагностики уже составляют обширную библиографию и нуждаются в систематизации.

Цель обзора — изложение основ лазерной динамической ОА диагностики и опыта ее применения. Будут изложены также некоторые результаты исследований, выполненных авторами. В разделе 1 обзора описаны основы ЛДОА-диагностики, показано, в частности, каким образом развитие амплитудных ОА методов привело к возникновению идеи лазерной динамической ОА диагностики. В разделе 2 обсуждаются вопросы аппаратного обеспечения ЛДОА-диагностики. В разделе 3 проведена систематизация измерительных схем, основанных на динамическом анализе кратковременных звуковых откликов термооптического происхождения. И наконец, в разделе 4 выделены результаты по ЛДОА-диагностике, использующей нелинейные механизмы ОА преобразования.

1. От амплитудных ОА методов к лазерной динамической ОА диагностике. Принципиальная схема диагностических измерений в различных областях исследований включает в себя в качестве основных компонентов: зондирующий (пробный) сигнал или внешнее воздействие, исследуемую среду (образец), информационный сигнал (отклик), регистрация которого позволяет судить о тех или иных свойствах среды (образца).

Методы ОА диагностики основаны на регистрации акустического отклика исследуемого образца на внешнее оптическое воздействие. В общем случае характеристики сигнала сложным образом зависят от параметров оптического излучения и свойства среды. Однако в большинстве случаев, характеризующихся умеренной оптической интенсивностью J_0 и умеренным поглощением образца α , существует линейная зависимость амплитуды отклика

$$P_0 \sim \alpha J_0. \quad (1.1)$$

Таким образом, проводя измерения сигнала для разных длин волн излучения λ и определяя отношение $P_0/J_0(\lambda)$, можно найти спектр оптического поглощения исследуемого образца — $\alpha(\lambda)$. Так мы приходим к идее традиционной ОА спектроскопии. Ее методы существенно основываются на двух допущениях. Во-первых, образец в области оптического поглощения, т. е. на расстояниях $l \sim \alpha^{-1}$, должен быть оптически однородным (в противном случае, измеряя спектр поглощения $\alpha(\lambda)$, получаем некоторую усредненную по объему образца величину коэффициента поглощения). Во-вторых, плотность энергосвечения в среде $\sim \alpha J_0$ не должна быть слишком большой, чтобы в процессе нагрева среды оптическим излучением ее параметры не изменились и имело место линейное соотношение (1.1).

Этим допущениям удается удовлетворить в большом числе практически важных случаев, что и предопределило широкое применение методов ОА спектроскопии. В ОА спектроскопии используют как непрерывное модулированное, так и импульсное оптическое (не обязательно лазерное) излучение, регистрируя сигнал либо непосредственно в об-

разце, либо в прилегающем к нему газе. Следует отметить, что для измерения оптических спектров поглощения $\alpha(\lambda)$ достаточно проводить амплитудную регистрацию сигналов. Это предопределяет преимущественный выбор для измерений в ОА спектроскопии резонансных (по отношению к частоте модуляции излучения) экспериментальных устройств (спектрофоны, резонансные ОА ячейки и т. д.), которые позволяют существенно увеличить чувствительность измерений.

Важным шагом в развитии ОА спектроскопии стало исследование спектров поглощения с применением алгоритмов фурье-преобразования для обработки сигнала (в обзоре подробно не рассматриваются), что, не меняя амплитудного характера измерений, позволяет существенно облегчить процедуру измерения спектра [9].

Для исследования неоднородных сред было предложено усложнить методику амплитудных измерений. Так, например, в работах [10—11] приведена схема определения оптических свойств поверхности сильно-поглощающих образцов в поперечном к оси оптического луча направлении. Стандартная процедура получения «ОА изображения» в подобной ситуации требует поперечного сканирования поверхности образца тонким лучом. Предлагается для измерения пространственного оптического спектра широким оптическим пучком освещать образец через специальным образом изготовленные маски. Пространственный спектр поглощения находится в результате применения процедуры обратного преобразования Адамара (или Фурье) к функции зависимости амплитуды отклика от местоположения приемника.

Другая возможность изучать неоднородные среды, не выходя за рамки амплитудных измерений, появляется при использовании схемы так называемой косвенной регистрации акустического отклика. В этой схеме с помощью микрофона, расположенного в прилегающем к образцу газе, принимаются акустические возмущения, вызванные нагревом образца модулированным лазерным излучением. Причем звуковые колебания в газе могут возникать как за счет нагрева и расширения непосредственно соприкасающихся с поверхностью образца слоев газа, так и вследствие теплового расширения самого образца (модели «теплового» и «механического» поршней [7]). Амплитуда принимаемого микрофоном сигнала зависит от глубины проникновения температурной волны L_T , которая в свою очередь определяется частотой модуляции ω непрерывного оптического излучения, поглощающегося в среде, $L_T \sim \omega^{-1/2}$. Таким образом, за счет изменения ω можно управлять глубиной зондирования, что позволяет чисто качественно судить об изменении свойств образца по глубине. Указанная методика была, в частности, использована авторами [12] для разделения слоев в двухслойной пленочной структуре. При условии, что толщина верхнего слоя не превосходит половины длины термодиффузии для заданной частоты модуляции лазерного излучения, такое разделение осуществляется при сопоставлении спектра двухслойной структуры и индивидуального спектра материала верхнего слоя. Аналогичная методика измерений для исследования тонкопленочных покрытий реализована в [13].

Несмотря на чрезвычайно широкое распространение методов амплитудной ОА диагностики в физико-химических, биологических, медицинских исследованиях, объем информации об изучаемом образце, который эти методы позволяют получить, по-существу, довольно ограничен. Желание преодолеть ограничения, присущие традиционным ОА методам, привело специалистов к независимому внедрению методов лазерной динамической оптоакустической диагностики. В соответствии с определением, данным во введении, ЛДОА-диагностика предполагает подробное разрешение во времени сигналов малой длительности и извлечение дополнительной информации, которую предоставляют момент

прихода акустического отклика, его форма, профиль переднего фронта, соотношение амплитуд фаз его тонкой структуры, эволюция его профиля при распространении и т. д. Разумеется, метод не ограничивается достоинствами высокого временного разрешения⁽¹⁾.

Характерная особенность рассматриваемого метода — возможность использовать мощное лазерное излучение для изменения исходного состояния среды в процессе ее зондирования. Это сопровождается изменением характеристик акустического сигнала, что дает дополнительную информацию о характере изменений среды и ее параметрах. Можно говорить об определенной аналогии с процессом записи и считывания динамической голограммы. В этом случае речь может идти о нелинейной лазерной динамической ОА диагностике вещества. Переход к ЛДОА-диагностике приводит как к количественному выигрышу, например в чувствительности, так и к качественному расширению возможностей измерения характеристик вещества.

На рис. 1 представлена структурная схема, позволяющая пояснить основные принципы ЛДОА-диагностики.

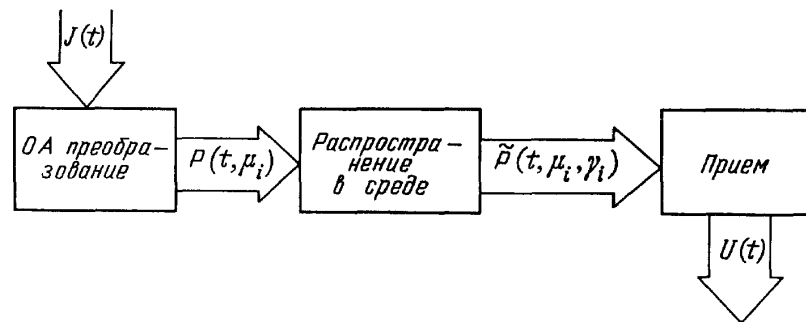


Рис. 1. Схема формирования сигнала в устройствах ОА диагностики с прямой регистрацией

При поглощении лазерного излучения интенсивности $J(t)$ в соответствии со свойствами среды и геометрией ОА взаимодействия возникает акустический сигнал $P(t, \mu_i)$, где через μ_i обозначены параметры среды, непосредственно определяющие характер ОА взаимодействия. Как правило, этот сигнал регистрируется не в области взаимодействия, а на некотором удалении, так что можно выделить этап распространения отклика до точки приема, которая может быть расположена в самом исследуемом образце либо в прилегающей к нему среде (схема косвенной регистрации). Форма регистрируемого сигнала $\tilde{P}(t; \mu_i; \gamma_i)$ отлична от формы исходного сигнала из-за дифракционных эффектов, влияния нелинейно-акустических свойств среды, а также различных релаксационных процессов, приводящих в ряде случаев к появлению частотной зависимости скорости распространения сигнала и искажению его спектра. Параметры среды, влияющие на форму сигнала на этапе распространения, обозначены символически через γ_i . Процесс приема сигнала определяется спектральной чувствительностью акустического приемника и параметрами приемного электрического тракта.

Укажем на две особенности ОА взаимодействия, позволяющие изменять сигналы, возбуждаемые оптическим излучением, в целях диагностики:

1. Область ОА взаимодействия представляет собой источник звука, характеристики которого поддаются гибкому управлению и обеспечивают при необходимости весьма широкополосные импульсы зондирующего акустического излучения. В этом случае этап самого ОА преобразования носит вспомогательный характер и призван обеспечить тре-

буемые характеристики сигнала $P(t, \mu_1)$ на входе в исследуемую часть среды. Центральным становится этап распространения сигнала. Проводя неискажающую регистрацию сигнала $\tilde{P}(t; \mu_1; \gamma_1)$ на выходе из исследуемой среды и сравнивая его форму с формой исходного сигнала $P(t, \mu_1)$, мы можем судить о свойствах среды по трассе распространения. Такая схема составляет основу методов традиционной акустической спектроскопии. Использование лазерных источников для генерации акустического зондирующего импульса значительно расширяет возможности акустической спектроскопии в области высоких частот. Кроме того, появляется возможность изучения нелинейно-акустических свойств сред за счет оптической генерации акустических волн конечной амплитуды, солитонов и ударных волн, создание которых другим способом зачастую не представляется возможным.

2. Параметры отклика определяются также и свойствами среды непосредственно в области ОА взаимодействия, характеристиками лазерного излучения и геометрией ОА преобразования. Поэтому, умение рассчитать форму отклика $P(t; \mu_1)$, а также ее трансформацию в процессе распространения

$$P(t; \mu_i) \rightarrow \tilde{P}(t; \mu_i; \gamma_i)$$

и приема

$$\tilde{P}(t; \mu_i; \gamma_i) \rightarrow U(t),$$

позволяет определить распределение оптических и теплофизических характеристик в области взаимодействия:

$$\mu_1 = \mu_1(r).$$

Кроме того, в ситуациях, когда в среде протекают фотоиндуцированные химические реакции или нагревы среды настолько велики, что сопровождаются фазовыми превращениями, мы получаем возможность по форме отклика судить о физических процессах, сопровождающих взаимодействие лазерного излучения с конденсированными средами. В частности, в этом обзоре мы в качестве нового направления ЛДОА-диагностики рассмотрим диагностику фотоиндуцированных химических и фазовых превращений в веществе,

2. Экспериментальная техника в лазерной динамической ОА диагностике. Рассмотренные выше особенности задач, решаемых средствами ЛДОА-диагностики, определяют ряд специфических требований, предъявляемых к экспериментальной технике для регистрации ОА сигналов.

В задачах ЛДОА-диагностики, как правило, используются промышленно изготавливаемые импульсные лазерные источники, дающие экспериментатору широкий выбор энергетических параметров, длин волн и длительностей импульсов излучения. Среди наиболее употребительных CO_2 -, Nd^{3+}YAG - и N_2 -лазеры, а также перестраиваемые лазеры на красителях. Схема регистрации акустических сигналов в экспериментах по ЛДОА-диагностике должна быть оптимизирована с учетом свойств образца, геометрии ОА преобразования, а также параметров регистрируемого отклика. Поэтому в каждом конкретном случае приходится конструировать и изготавливать специальные устройства для преобразования акустических колебаний в электрические; с выхода этих устройств сигнал поступает на электронную аппаратуру для запоминания и обработки.

Отличительной особенностью сигналов, используемых в целях ЛДОА-диагностики, служит их широкий частотный диапазон — от нескольких килогерц до десятков мегагерц. В традиционной акустике,

а также в методиках УЗ неразрушающего контроля материалов, для измерения акустических импульсов наносекундной длительности практически нет аппаратных средств, так как сама возможность генерации столь коротких акустических импульсов появилась лишь с развитием лазерной техники. В связи с этим возникла необходимость в разработке специальных методов и аппаратуры для регистрации ОА сигналов.

В настоящее время в лазерной оптоакустике применяются два основных способа прямых измерений акустических сигналов: с помощью пробного лазерного луча, позволяющего регистрировать тепловую и акустическую модуляцию показателя преломления в среде; с помощью приемников давления (или ОА ячеек) с чувствительными элементами из пьезоэлектрических материалов различного типа. Рассмотрим потенциальные возможности указанных способов регистрации обеспечить широкополосный прием акустических сигналов, возбужденных в среде лазерным излучением.

Бесконтактные методы измерений в оптоакустике широко используются для непосредственной регистрации смещения поверхности жидкости или твердого тела под действием лазерного нагрева — так называемая спектроскопия фототеплового смещения [14]; для регистрации градиентов показателя преломления, вызванных нагревом среды излучением, — методы тепловой линзы, фототеплового преломления [5]; для непосредственной регистрации отклика по вызванным давлением вариациям показателя преломления [15, 16].

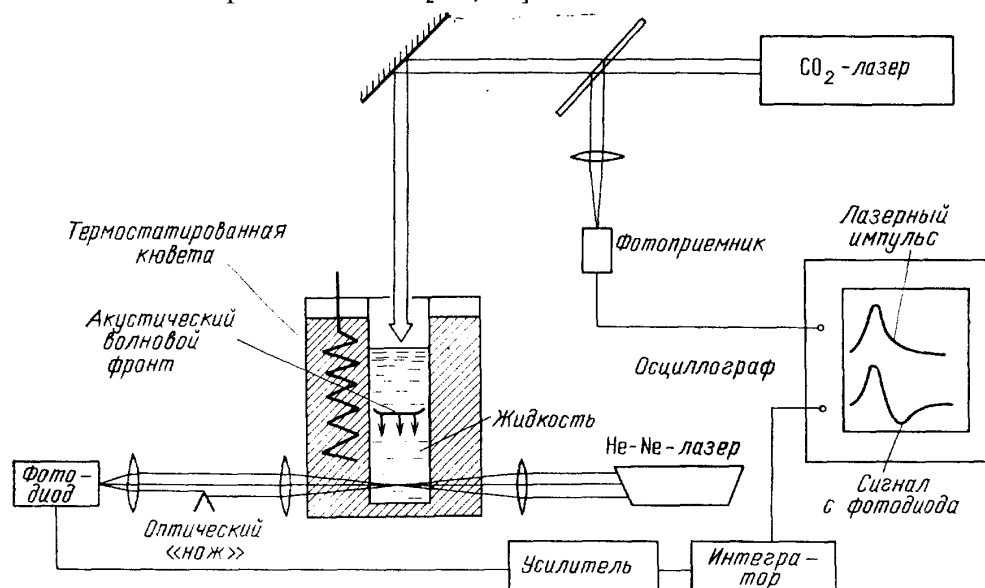


Рис. 2. Экспериментальная схема оптической теневого регистрации акустического сигнала, генерируемого лазерным импульсом в сильно поглощающих жидкостях [16]

Наибольший интерес с точки зрения ЛДОА-диагностики, как показывает анализ экспериментальных результатов, представляет последняя из перечисленных методик. Достоинством этой методики является возможность проводить дистанционные бесконтактные измерения ОА сигналов в средах, прозрачных для зондирующего (пробного) лазерного излучения. Адекватное восстановление формы сигнала в схемах с оптической регистрацией возможно в ситуациях, когда параметры ОА сигнала неизменны вдоль направления распространения зондирующего лазерного луча, как это реализуется, например, в случае цилиндрической геометрии ОА преобразования [15] или в случае квазиплоских волновых фронтов [16].

Типичная схема эксперимента оптической регистрации приведена на рис. 2. Отклонение пробного лазерного луча в момент пересечения его

фокальной области плоским волновым фронтом сигнала $p(t)$ приводит к модуляции напряжения на выходе фотодиода:

$$\Delta V(t) = V_0 \operatorname{erf} \left(k_0 \frac{dp(t)}{dt} \right), \quad k_0 = \pi^{3/2} \frac{2b}{c\lambda} a \frac{\partial n_0}{\partial p} \Big|_{p=0},$$

где V_0 — постоянное напряжение на выходе фотодиода, $2b$ — поперечный размер волнового фронта сигнала, c — скорость звука в жидкости, a — радиус фокальной области зондирующего луча, длина которого λ , n_0 — показатель преломления среды. Для типичных значений производной $dp/dt \lesssim 4 \cdot 10^7$ Па/с можно приближенно записать

$$\Delta V(t) \propto k_0 \frac{dp(t)}{dt}. \quad (2.1)$$

Эта зависимость отражает общую особенность схем оптической регистрации акустических сигналов: сигнал с фотоприемника пропорционален не самому сигналу, а его производной по времени. Разрешение по времени определяется временем распространения звука по поперечному сечению фокальной области лазерного луча: $\Delta t \simeq 2a/c$. В экспериментах [16] достигнуто разрешение ~ 30 нс.

К недостаткам схем с оптической регистрацией, ограничивающим область их практического применения, следует отнести: жесткие требования к оптической однородности исследуемых сред; необходимость определения параметров $c(T)$ и dn/dp для каждой исследуемой среды при проведении абсолютных измерений давления; снижение точности восстановления формы сигналов по мере возрастания их амплитуды и уменьшения длительности.

Более распространенной является регистрация с использованием широкополосных приемников давления, которые изготавливаются, как правило, на основе различных пьезоэлектрических материалов. Помимо традиционно используемых керамических и кристаллических материалов, таких, как цирконат-титанат свинца (ЦТС), метаниобат лития, кварц (датчики на основе этих материалов подробно описаны в [17]), в настоящее время широко используются новые материалы: различного рода пьезополимерные пленки (майлар, поливинилиденфторид (ПВДФ) и т. д.), а также ориентированные поликристаллические пленки органических соединений (ОПП). Такие материалы имеют ряд преимуществ при использовании их в конструкции именно широкополосных приемников звука: низкая (по сравнению с керамикой) добротность, простота получения пленок микронной толщины, изгибная прочность, возможность хорошего акустического согласования с жидкостями благодаря низкому импедансу. К недостаткам пьезоэлектрических пленок следует отнести значительный пьезоэлектрический эффект, зависимость чувствительности от технологии получения и поляризации, влияние старения на электроакустические параметры, а также более низкую, чем у большинства традиционных пьезоэлектриков, абсолютную чувствительность.

Несмотря на отмеченные недостатки, пьезополимерные пленки находят широкое применение в разнообразных конструкциях приемников (см. обзор [5], а также работы [18, 19]), которые отличаются друг от друга главным образом способом крепления пленки, ее размерами и выбором чувствительного материала. Упрощенная схема конструкции типичного устройства для ЛДОА-диагностики представлена на рис. 3.

Наиболее важными характеристиками приемников давления с точки зрения ЛДОА-диагностики являются спектральная чувствительность и динамический диапазон. В некоторых случаях необходимо учитывать также характеристику направленности. Спектральную чувствительность приемника, работающего на толщинной моде колебаний, принято рассчитывать на основе упрощенной теории (см. работу [18] и ссылки в

ней), которая позволяет строго рассчитать частотные свойства приемника как слоисто-неоднородной (в направлении распространения падающей плоской акустической волны) конструкции. В качестве иллюстрации на рис. 4 приведены полученные на основе формул работы [18] зависимости спектральной чувствительности трехслойных пьезоприемников, изготовленных из распространенных конструкционных материалов для регистрации сигнала в воде. Промоделировано также влияние параметров электрической нагрузки на частотные свойства устройств. Из

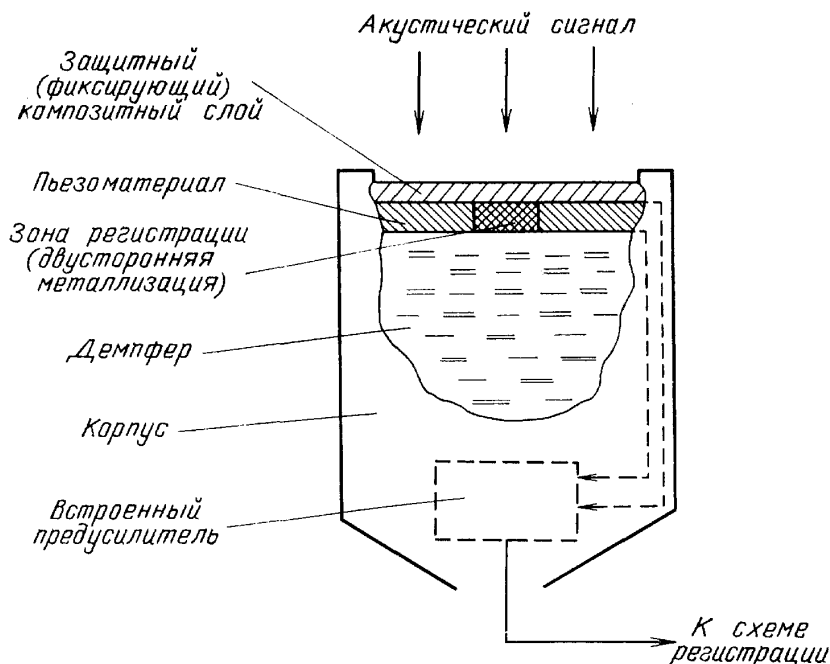


Рис. 3. Принципиальная схема трехслойной конструкции тонкопленочного пьезодатчика для неискажающих измерений коротких акустических сигналов

упрощенной теории следуют простые рекомендации для выбора параметров приемника для неискажающей регистрации сигнала в полосе частот

$$f_n < f < f_v.$$

Толщина пьезоматериала d должна быть $d < c_p/2f_v$ в случае согласования акустических импедансов пленки и демпфера и $d < c_p/4f_v$ в случае применения демпфера с большим волновым сопротивлением (здесь c_p — скорость звука в пьезоматериале). Для получения равномерной частотной характеристики следует стремиться к выбору максимально близких значений акустических импедансов материала пьезоэлемента и демпфера, хотя принципиально возможно использовать значение расчетной характеристики чувствительности для последующей корректировки формы принимаемого сигнала при обработке результатов измерений на ЭВМ. При собственной статической емкости датчика C_0 параметры электрической нагрузки, характеризующиеся входной емкостью C_E и входным сопротивлением R_E , выбираются из условий:

$$C_E < C_0$$

и

$$R_E > [2\pi f_n (C_0 + C_E)]^{-1}.$$

В области частот $[f_n, f_v]$ при выполнении указанных условий спектральная чувствительность пьезоприемника практически не зависит от частоты

и определяется простой формулой

$$Y_0 = d \frac{d_{33}^*}{\varepsilon} \frac{C_0}{C_0 + C_E} \frac{2}{1 + (Z_c/Z_2)}, \quad (2.2)$$

где d_{33}^* — пьезоэлектрический модуль продольных колебаний (размерность [Кл/Н]); ε — относительная диэлектрическая проницаемость, Z_c и Z_2 — акустические импедансы пьезоматериала и демпфера соответственно. В таблице приведены параметры некоторых типов пьезоэлектрических пленок, а также характеристики изготовленных на их основе приемников звука, большинство из которых использовалось для ОА измерений. Особо отметим пьезоэлектрический преобразователь на основе

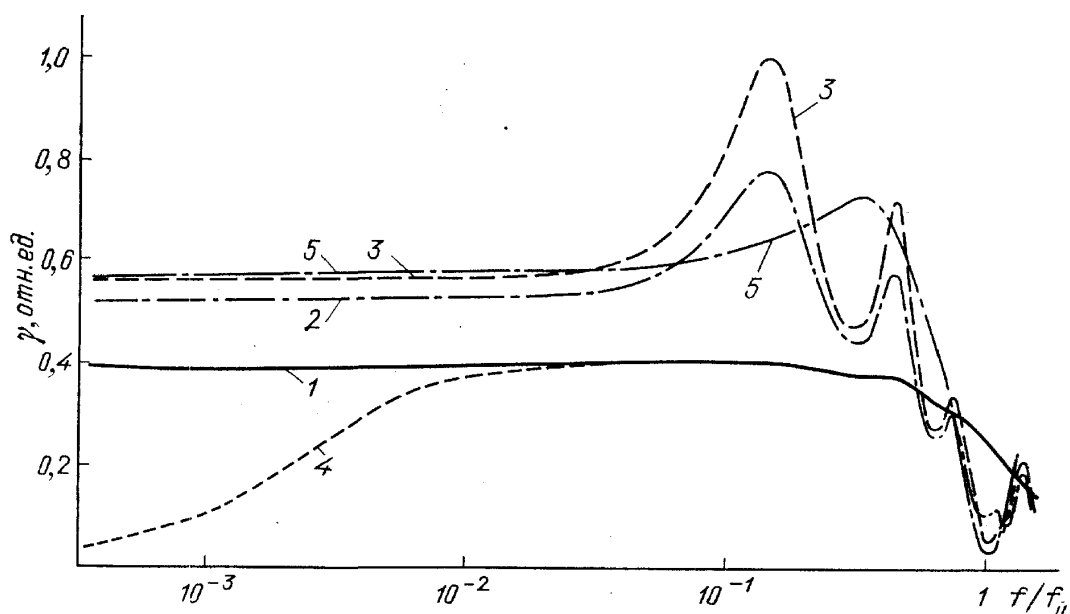


Рис. 4. Спектральная чувствительность трех вариантов пьезодатчиков на основе пленки ПВДФ толщиной 25 мкм (частота толщинного резонанса $f_0 = 32$ МГц). а — Композит — ПВДФ — полиметилметакрилат (кривая 1). б — Композит — ПВДФ — кварц (2). в — Композит — ПВДФ — латунь (3). Толщина защитного слоя композита 0,1 мм, принятое для расчета значение его акустического импеданса: $Z_1 = 3 \cdot 10^6$ кг/м²с. Входные параметры электрической схемы приемного тракта: $R_E = 50$ МОм, $C_E = 10$ пФ. Кривая 4 описывает чувствительность варианта конструкции (а) при малом входном сопротивлении: $R_E = 0,1$ МОм. Кривая 5 отличается от кривой 3 выбором импеданса композита: $Z_1 = 1,5 \cdot 10^6$ кг/м²с

ОПП, подробно описанный в [19]. Авторы отмечают, что ОПП отличается от своих аналогов технологичностью в изготовлении, дешевизной и доступностью. Процесс изготовления ОПП состоит в распылении низкомолекулярного полициклического соединения с полярными заместите-

| Материал | Z_1 10^6 кг/м ² с | d_{33}^* 10^{12} Кл/Н | ε | Использование в пьезоприемниках давления | | | Литература |
|--------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------|--|--------------------------|------------------------------|------------|
| | | | | Толщина пленки, мкм | Чувствительность, мкВ/Па | Рабочий диапазон частот, МГц | |
| ПВДФ * | 3,5 | 35 | 12 | 25 | 0,06 | 1—10 | [22] |
| | | | | 50 | — | 1—10 | [67] |
| ПВДФ (Ф2—МЭ) | 2,9 | 15 | 12 | 20 | 0,6 | 0,1—10 | [18] |
| ОПП | 3,3 | 18 | 4 | ~1 | 0,05 | — | [19] |

* Материал фирмы «Kureha Chemical Industry Company» (Japan).

лями в вакууме с последующим осаждением на подложку в виде пленки толщиной в единицы микрометров. В качестве подложек-звуководов могут быть использованы самые различные материалы: металлы, полупроводники, пластмассы, в том числе и гибкие пластмассовые основы, кристаллические материалы и т. д. Это позволяет в ряде случаев наносить датчики на основе ОПП непосредственно на исследуемые объекты и избегать сложностей, связанных с акустическим согласованием.

Рассмотренная выше модель определения параметров широкополосных приемников имеет ряд существенных ограничений. Она применима при регистрации коротких сигналов длительностью ≤ 100 нс, когда неискажающие измерения обеспечиваются за счет выбора протяженного демпфера и достаточно больших поперечных размеров приемников. При этом время запаздывания отражений от границ элементов конструкции значительно превышает длительность сигнала. С целью уменьшения влияния отражений делаются попытки применения мембранных приемников, звука [20], а также использование различных многофазных композиционных материалов для обеспечения эффективного затухания в материале демпфера [21].

В теоретических расчетах не удается учесть все эффекты, оказывающие влияние на спектральную чувствительность. Кроме того, значения физических постоянных пьезоматериала не всегда точно известны и могут зависеть от частоты в области высоких частот (так, у ПВДФ диэлектрическая проницаемость на частоте 10 МГц снижается на 20% [22]), поэтому возникает необходимость в простой и надежной методике калибровки широкополосных приемников звука. Одна из таких методик калибровки предложена в работах [18, 19]. Она основана на хорошо развитой теории лазерной термооптической генерации и распространения звука в жидкости, которая позволяет рассчитать характеристики акустических импульсов в широком диапазоне давлений. Так, в работе [18] спектральная чувствительность широкополосного датчика определялась по результатам сравнения спектра электрического сигнала на выходе приемного тракта с теоретически рассчитанным спектром сигнала, поступающего на вход датчика, расположенного в ближнем поле источника, где не сказываются эффекты дифракции. Расчетная спектральная чувствительность, как показано в работе, хорошо согласуется с данными калибровки оптоакустическими методами.

Аналогичная методика калибровки апробирована в [19]. В своей работе авторы измеряли также динамический диапазон изготовленных на основе ОПП высокочастотных датчиков в области высоких давлений. Сигнал возбуждался в дистиллированной воде излучением CO_2 -лазера, что с учетом высокого коэффициента поглощения оптического излучения в воде на этой длине волны обеспечивало близкие к оптимальным условия генерации коротких акустических импульсов. Результаты измерений, полученные при усреднении по 20 экземплярам ОПП, указывают, что чувствительность неизменна в диапазоне давлений (10^4 — 10^8) Па и составляет $5 \cdot 10^8$ В/Па.

В ряде случаев ЛДОА-диагностики оказывается необходимой регистрация широкополосных сигналов сложной формы. В качестве примера на рис. 5 приведен сигнал в воде, сопровождающий испарительное ОА взаимодействие [23].

Подобного рода сигналы отличаются от рассматривавшихся в более ранних обзорах (например, [5]) наносекундных сигналов тем, что энергонесущими являются как высокочастотные (в мегагерцовом диапазоне), так и сравнительно низкочастотные их компоненты (в диапазоне десятков и сотен килогерц). Очевидно, что неискажающая регистрация таких сигналов ставит ряд серьезных проблем. Прежде всего, это обеспечение нерезонансного характера амплитудно-частотной характе-

ристики приемника как в области высоких, так и в области низких частот. Для решения задачи необходимо устранить различного рода отражения исходного сигнала от элементов конструкции приемника и согласовать его форму и размеры с конфигурацией регистрируемого поля акустических возмущений. Другой проблемой является низкая чувствительность измерений с применением широкополосных приемных устройств (в типичных конструкциях приемников на основе пьезополимерных пленок она, например, составляет $0,01 - 1$ мкВ/Па [18]), поэтому высокие требования должны предъявляться к помехоустойчивости схемы регистрации по отношению к акустическим и электрическим шумам. В связи с этим в ряде конструкций совмещают кювету с исследуемым веществом и пьезоэлектрический датчик в едином корпусе (см. [5]), причем в большинстве случаев для обеспечения приемлемого соотношения сигнал/шум на выходе приемного тракта приходится изготавливать датчик со встроенным предусилителем [5, 18].

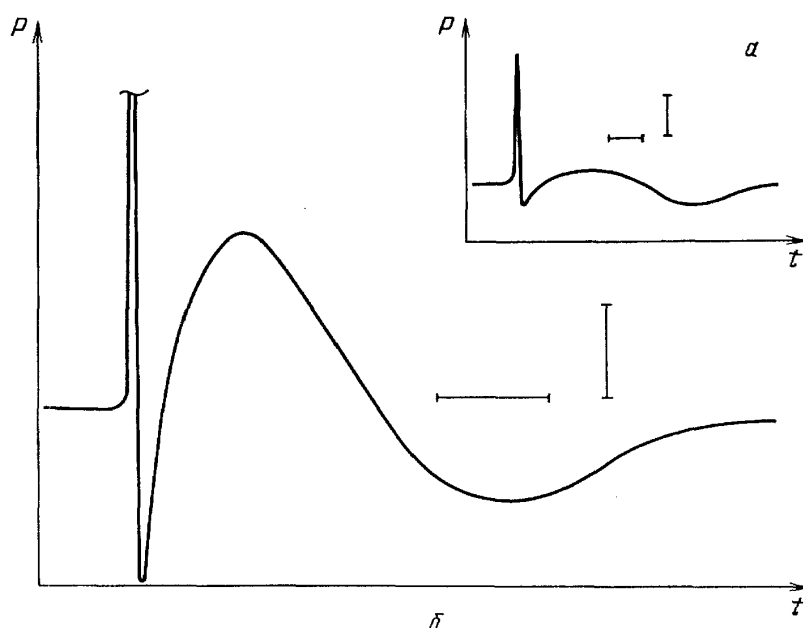


Рис. 5. Осциллограмма широкополосного акустического сигнала, сопровождающего взаимодействие интенсивного излучения CO_2 -лазера с водой (а) и его фрагмента (б) при энергии излучения $E = 500$ мДж [23]. Масштаб по горизонтали 2 мкс/дел. Масштаб по вертикали $5 \cdot 10^4$ Па/дел (а) и 10^4 Па/дел (б).

Комплекс измерительной аппаратуры, необходимой для анализа формы широкополосного ОА сигнала (или его спектра) в экспериментах по динамической диагностике, должен включать помимо приемника и схемы согласования также аналого-цифровой преобразователь (или специализированные цифровые осциллографы с высокой частотой дискретизации) и микро ЭВМ, которая управляет последовательностью операций и позволяет проводить экспресс-обработку регистрируемых сигналов.

3. Невозмущающая ЛДОА-диагностика. В число априорных данных, используемых для восстановления информации об образцах, входят сведения об особенностях формирования импульсных сигналов при ОА преобразовании. Для реализации методов ЛДОА-диагностики такие сведения приобретают решающее значение.

Невозмущающая ЛДОА-диагностика основана на тепловом (термооптическом) ОА эффекте (ранние результаты см. в обзоре [24]). Область теплового ОА преобразования в образце получила название тер-

мооптического излучателя звука или термоакустической антенны. Более эффективные нелинейные механизмы ОА преобразования [25] нашли применение в диагностике сравнительно недавно. В их основе помимо нелинейного теплового режима взаимодействия оптического излучения со средой, лежат процессы испарения, оптического пробоя, а также фотохимические превращения.

Ниже мы кратко остановимся на описании процессов генерации ОА сигналов, ограничиваясь рамками линейного термоупругого механизма, а также рассмотрим возможности лазерного термооптического возбуждения звука для решения задач ЛДОА-диагностики. Совокупность экспериментальных методик, основанных на линейном термооптическом возбуждении звука, мы объединяем в невозмущающую ЛДОА-диагностику.

3.1. Физика линейного термооптического возбуждения звука. Проблема строгого описания физики взаимодействия оптического излучения с конденсированными средами довольно сложна. Однако для описания большинства практически важных ситуаций, рассматриваемых в данном обзоре, плодотворным является упрощенный феноменологический подход, не учитывающий квантовомеханические эффекты. В рамках этого подхода процесс линейного ОА преобразования в жидкостях описывается неоднородным волновым уравнением для давления P с правой частью, описывающей действие тепловых источников звука [26]:

$$\Delta P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\rho \frac{\partial \beta T}{\partial t}, \quad (3.1)$$

где ρ и c — плотность и скорость звука в жидкости, β — коэффициент объемного теплового расширения.

Конкретный вид распределения поля температур $T(t, \mathbf{R})$ находится из уравнения теплопроводности:

$$\rho C_P \frac{\partial T(t, \mathbf{R})}{\partial t} = \operatorname{div}(\kappa_T \operatorname{grad} T(t, \mathbf{R})) - \operatorname{div} \mathbf{S}_{\text{св}}, \quad (3.2)$$

где $S_{\text{св}}(\alpha)$ — плотность потока оптического (лазерного) излучения; C_P и κ_T — удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности жидкости. В рассматриваемых случаях процессы термодиффузии считаются медленными, так что первым членом в правой части (3.2) можно пренебречь.

Отметим, что в случае твердых тел линейные уравнения термоупругости записываются для скалярного и векторного потенциалов вектора смещения. Их общий вид приведен в работе [27]. В условиях, когда можно пренебречь изменением β за время лазерного импульса, из выражений (3.1), (3.2) следует

$$\Delta P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\frac{\beta}{C_P} \frac{\partial q}{\partial t}, \quad (3.3)$$

где q — плотность мощности тепловыделения в среде.

Таким образом, для полного описания звукового отклика в точке наблюдения нужно решить задачу об излучении звука распределенными по закону, заданному уравнением (3.2), тепловыми источниками.

Как следует из (3.1) — (3.2) ОА преобразование определяется параметрами среды: α , β , C_P , c . Каждый из них может иметь неоднородное пространственное и временное распределения. Измеряя сигнал $P(t; x, y, z)$, удается решать задачу восстановления распределений этих параметров и температуры в среде. В случае кратковременных процессов

звуковые отклики представляют собой видеоимпульсы специфических профилей.

Далее рассматриваются основные группы методов невозмущающей лазерной динамической ОА диагностики.

3.2. Методы, основанные на анализе времени прихода звукового отклика. Уже первые опыты по импульсной оптической генерации продольных акустических волн в образцах показали возможность диагностики внутреннего строения образца без использования данных об амплитуде сигнала, с учетом лишь времени распространения отклика от точки наблюдения до точки регистрации. Звуковой отклик в данной постановке играет роль тестового сигнала, метод близок к методам традиционной УЗ дефектоскопии. Преимущества заключаются в бесконтактном возбуждении и приеме ОА сигналов и более высокой разрешающей способности. При достаточно малых длительностях импульсов и хорошей разрешающей способности приемников отдельно регистрируются прямой сигнал и многочисленные эхо-сигналы, соответствующие границам образца, трещинам, внутренним кавернам и т. д. При известной скорости звука в образце картина временных задержек импульсов позволяет легко локализовать дефекты. Таким образом, единственным измеряемым параметром является время приходов откликов.

Плотности выделившейся на поверхности образца энергии подбираются малыми, порядка сотых долей Дж/см², при этом доминирует тепловой ОА эффект и разрушений образца не происходит.

Ранние статьи по ОА диагностике каверн и дефектов в твердых образцах многочисленны (см. монографию [28]). Особо отметим лишь работу [29], в которой впервые реализован полностью дистанционный принцип ОА диагностики, использующий оптическую генерацию УЗ импульса на одной поверхности образца и оптическое считывание эхо-импульсов с противоположной поверхности. Оптическая приемная система позволила обеспечить полосу приема 5 кГц — 150 МГц. Минимальная толщина диагностируемой пластинки из стали — 0,014 см, из свинца — 0,006 см. Такая установка позволила решать и обратные задачи — определять, например, скорость продольных акустических волн в стержнях различных материалов.

Потребности современной микроэлектронной технологии (в частности тонкопленочной) вызывают необходимость использования исключительно коротких субнаносекундных импульсов [30]. В частности, анализ тонкой структуры субнаносекундных акустических отражений в слоистых структурах позволил разделить вклады в сигнал, вносимые толстой подложкой и относительно тонкой пленкой [31], и по отдельности изучать дефекты слоев. Демонстрационный эксперимент проводился с использованием импульсного N₂-лазера атмосферного давления. Приемником служила пленка ZnO толщиной 5 мкм, напыленная на сапфировый стержень. Исследовалась структура, включавшая керамическую пластинку толщиной 0,4 см и напыленную на нее пленку Al₂O₃ толщиной около 30 мкм. Образец располагался на координатном столике с подачей во взаимоперпендикулярных направлениях. Зарегистрированная картина эхо-импульсов представляет повторяющиеся пачки. Обработка данных о времени прихода пачек на ЭВМ позволяет построить пространственную картину неровностей поверхности подложки. В свою очередь, анализ тонкой структуры самой пачки, проводимый с субнаносекундным разрешением, позволяет оценить неоднородность покрытия.

Анализ поверхностных трещин и микронеоднородностей, прилегающих к поверхности образца, проводится по данным прихода не только продольной, но также поперечной и поверхностной волн, сопровождающих ОА преобразование в твердых телах [32]. Все три вида волн, рас-

пространяясь с разными скоростями, взаимодействуют с дефектами и создают детальную картину приповерхностного слоя образца (рис. 6).

В особую группу выделяются работы томографического направления, использующие сигналы оптоакустического происхождения для измерения пространственно неоднородного распределения величины скорости звука в образце. Это позволяет контролировать процессы кристаллизации из расплавов, анализировать температурные градиенты в образцах

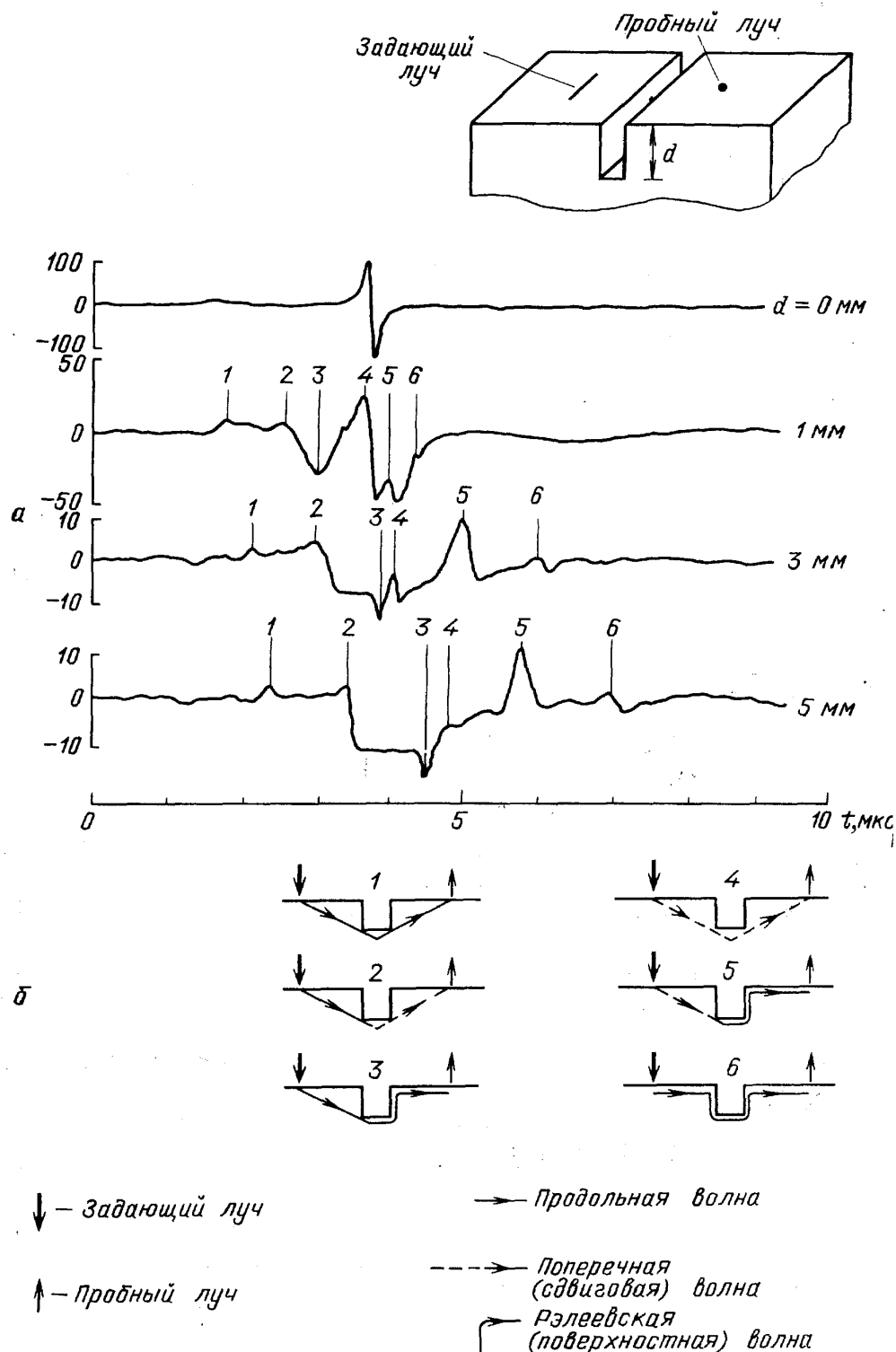


Рис. 6. Оптоакустическая диагностика трещин в образцах [6]. а — Схема возбуждения и регистрации и структура звукового отклика для различных значений глубины тестовой прорези при постоянной ширине прорези 1 мм. б — Соответствующие рис. 6, а шесть возможных траекторий возмущений. В процессе диагностики излучение YAG: Nd^{3+} -лазера фокусировалось в линию цилиндрической оптикой

в реальном масштабе времени. Так, для исследования кинетики кристаллизации металлостеклянных нитей измерялось время пробега акустического импульса «лазерного происхождения» по отрезку нити строго отмеренной длины, что обеспечило контроль скорости звука на протяжении всего процесса термообработки [33]. Возрастание скорости звука свидетельствовало об увеличении степени кристаллизации. На этой стадии опыта результаты измерений сопоставлялись с данными традиционных методов: рентгенодиагностики и металлографии. Следующая стадия опыта отмечена количественными результатами. С использованием значений продольной скорости звука определены с точностью $\pm 0,2\%$ значения модуля Юнга. Так, впервые определено, что для нитей состава $\text{Pd}_{0,775}\text{Cu}_{0,06}\text{Si}_{0,165}$ в аморфном состоянии (на выходе из расплава) это значение 9,28 МПа, а в установившемся кристаллическом (после термообработки) — 13,0 МПа. Более изощренная, но также вполне доступная методика использовалась для ОА исследования анизотропии свойств образцов [34].

3.3. Невозмущающая ЛДОА-диагностика с разрешением формы и спектра звукового отклика². Особенностью рассматриваемой группы методов является высокое временное разрешение при приеме, позволяющее выделить наиболее информативные элементы профиля сигнала [37].

Для большинства аналитических приборов и методов характерна одномерная геометрия системы «источник-образец-приемник» (непрозрачные образцы). При этом всегда выполняется условие $\alpha a \gg 1$, $\alpha \tau_n \ll 1$. В соответствии с решением (3.1), (3.2) профиль сигнала в ближнем поле тепловых ОА источников представляет или N-волну, если область преобразования граничит с газом, или однополярный импульс, если ОА преобразование происходит на границе исследуемой среды и акустически более жесткого слоя. Так, в первом случае решение уравнений (3.1) и (3.2), описывающее передний фронт N-волны, имеет вид [38]

$$P(t) \sim \beta(|\tilde{c}\tilde{t}|) \alpha(|\tilde{c}\tilde{t}|) \exp\left(-\int_0^{|\tilde{c}\tilde{t}|} \alpha(\eta) d\eta\right), \quad \tilde{t} < 0, \quad (3.4)$$

где $\tilde{t} = t - (z/c)$ — время в бегущей системе координат. Имеется в виду, что сигнал регистрируется в ближней (прожекторной) зоне на продолжении оси лазерного луча. Из (3.4) можно видеть, что передний фронт импульса является экспоненциальным: $P(\tilde{t}) \approx e^{\alpha|\tilde{c}\tilde{t}|}$, отсюда следует выражение, положенное в основу экспериментальной методики восстановления распределения коэффициента оптического поглощения по глубине образца $\alpha(z)$ (рис. 7) (здесь и далее считаем, что ось z направлена вдоль лазерного пучка в глубь среды, плоскость x, y совпадает с границей образца):

$$\alpha(|\tilde{c}\tilde{t}|) = P'(|\tilde{c}\tilde{t}|) \left(\int_{|\tilde{c}\tilde{t}|}^{\infty} P'(\eta) d\eta \right)^{-1}.$$

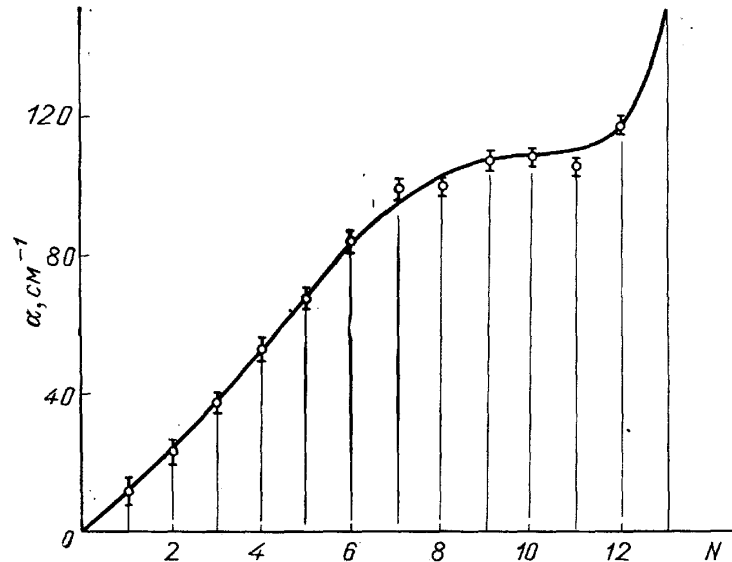
С использованием (3.4) аналогичное восстановление возможно и в случае диагностики температурных неоднородностей, в свою очередь влияющих на распределение $\beta(z)$.

Был проведен [38] модельный эксперимент по ОА интроскопии тонкого однородно поглощающего слоя водного раствора красителя, неравномерно нагретого внешним источником лучистой энергии. Толщина слоя составляла 2 мм. Для возбуждения зондирующего импульса использовалось излучение Nd^{3+}YAG -лазера. Передний фронт импульса регистрировался «на просвет» широкополосным пьезодатчиком. На рис. 8

представлено изменение переднего фронта акустического сигнала (а) и найденная соответствующая зависимость температуры от глубины слоя поглощения (б). Исходным был однородный профиль (1). Кривые 2 и 3 получены после нагревания в течение 8 и 15 мин соответственно.

Одномерная геометрия преобразования позволяет использовать область ОА преобразования в качестве стандартного тонкослойного источника очень кратковременного зондирующего сигнала, с помощью которого можно, например, определить нелинейный акустический параметр

Рис. 7. Результаты диагностики распределения по глубине коэффициента поглощения модельной слоистой неоднородной структуры с использованием соотношения (3.3) [38]. N — номер слоя по глубине



среды. Это можно сделать, наблюдая нелинейную эволюцию импульса по мере распространения. Исходный импульс для жесткой граничной поверхности описывается выражением [39]

$$P(\theta) \sim \xi_0 \left[\exp\left(\frac{\xi_0^2}{2}\right) \right] \left[e^{\xi_0 \theta} \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_0}{2} + \theta\right) + e^{-\xi_0 \theta} \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi_0}{2} - \theta\right) \right],$$

где $\xi_0 = \alpha c \tau_L$, $\theta = [t - (z/c)] \tau_L^{-1}$, и представляет симметричный импульс положительной полярности с максимумом при $\theta = 0$. Вследствие акустической нелинейности по мере распространения происходит увеличение

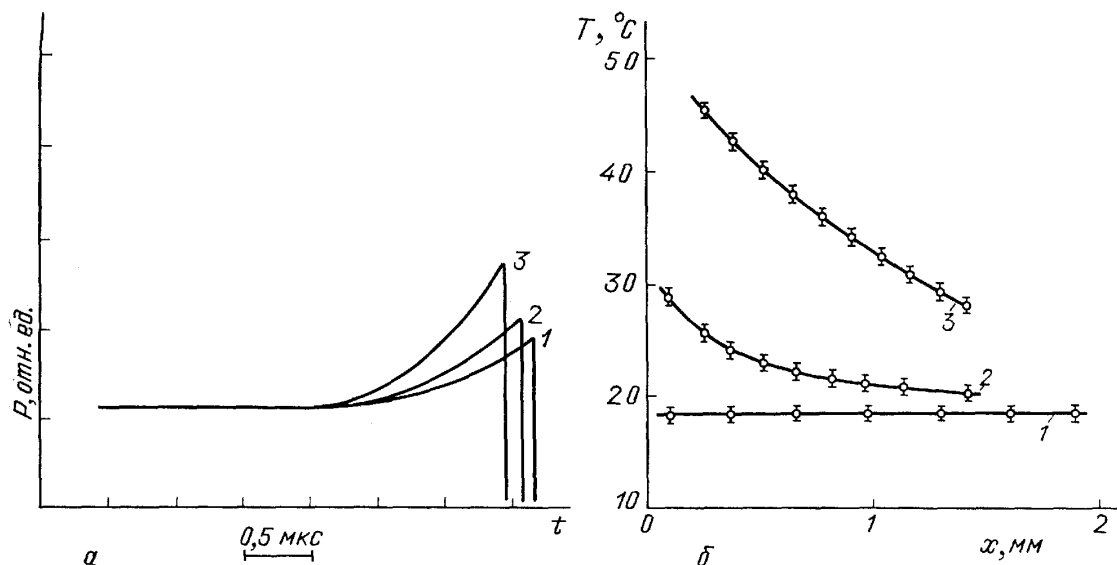


Рис. 8. Результаты регистрации переднего фронта импульса давления (а) и восстановления распределения температуры по глубине (б) в воде при комнатной температуре (1) и неоднородно нагретой (2, 3) [38]

крутизны переднего фронта импульса. Импульс теряет симметрию. Относительное запаздывание вершины относительно «подошвы» импульса, замеренное в двух точках z_1 и z_2 , составляет

$$(t_2 - t_1) = \frac{\varepsilon P_0 (z_1 - z_2)}{\rho c^3},$$

где P_0 — максимальное давление, ε — параметр акустической нелинейности. Таким образом, определение $(t_2 - t_1)$ позволяет оценить и ε . Этим методом в работе [39] получены значения ε для ряда жидкостей. Недостатком метода является влияние на форму зондирующего импульса эффектов дифракции.

Более совершенная методика была применена в работе [16], где удалось добиться большей точности в определении ε за счет измерения $t_2 - t_1$ в одной точке, но при двух различных энергиях лазерного импульса, которым соответствуют пиковые давления P_{01} и P_{02} :

$$\varepsilon = 2 \left[\frac{\rho c^3 (t_2 - t_1)}{z (P_{01} - P_{02})} - 1 \right].$$

В предыдущем примере рассматривался метод, основанный на эффекте нелинейных искажений, накопившихся по мере распространения импульса.

Однако возможны случаи локальных откликов среды на прохождение импульса оптоакустического происхождения, что позволяет проанализировать те или иные виды распределения физических параметров среды вне источника.

Так, в работах [40, 41] анализируется полная форма электрического отклика, снимаемого с обкладок конденсатора, составленного из электродов и исследуемой диэлектрической среды. Интерес представляет пространственное распределение заряда в диэлектрике, распределение пьезомодуля и другие параметры. Особенность этих методов в том, что зондирующий упругий сигнал превращается в сигнал по току или напряжению непосредственно в исследуемой среде. Зондирующий импульс, возбуждаемый в одной из обкладок расфокусированным лазерным лучом, имеет протяженность $\sigma_{\text{л}}$, много меньшую пространственных особенностей распределений заряда в исследуемом диэлектрике. В слое, подвергающемся сжатию проходящим импульсом, происходит изменение плотности заряда, что приводит к появлению импульса напряжения на обкладках конденсатора, причем, если сжатие не превосходит предела упругости, форма тока короткого замыкания повторяет профиль плотности распределения заряда вдоль оси лазерного пучка

$$i(t) \sim \chi P_0 c^2 \tau_{\text{л}} \rho_q(z) \frac{S}{d},$$

где P_0 — пиковое давление, $\rho_q(z)$ — искомая плотность распределения заряда, S и d — площадь и толщина образца соответственно; χ — сжимаемость образца. Таким образом, открывается возможность решить актуальную в настоящее время задачу анализа степени неравномерности заряда, имплантированного в диэлектрик различными видами ионизирующих излучений.

Некоторые задачи диагностики электрических свойств сред требуют более подробного анализа физики процесса. Основы методики даны в подробной теоретической работе [42], авторы которой использовали уравнения Клаузиуса-Моссоти для восстановления связи между значениями заряда и деформации в образце. Применение теории работы [42] позволяет решать задачу восстановления распределения пьезомодуля образца при оптоакустическом зондировании путем регистрации сигнала по току и интегрирования его профиля. В качестве примера рассмотрим

ОА зондирование тонкой пьезоэлектрической пленки ПВДФ, которая находит все возрастающее применение в различных областях техники [43]. В указанной работе лазерный пучок возбуждал сигнал в одном из электродов, сжимающих образец пленки. Диаметр лазерного пучка совпадал с диаметром электрода, так что и в этом случае имела место одномерная геометрия. Форма отклика и искомое распределение пьезомодуля $e_{33}^*(z)$ связаны соотношением

$$i(t) = -\frac{S}{d} \frac{P_0 \tau_L}{\rho} \frac{d}{dz} e_{33}^*(ct),$$

где по-прежнему P_0 — пиковое давление в импульсе, ρ — плотность образца. Интеграл

$$\int_0^{t_0} i(t) dt$$

пропорционален распределению $e_{33}^*(ct_0)$, что позволяет восстановить его пространственные характеристики и определить полный протекший заряд. В эксперименте [43] достигнута пространственная разрешающая способность метода $\sim 1,5$ мкм и менее.

В средах с умеренным поглощением соотношение $\alpha a \gg 1$ может и не выполняться. Более характерна ситуация $\alpha a \sim 1$, соответственно, одномерная геометрия не соблюдается. Интерес представляют характеристики откликов в дальнем поле [44, 45]. Результаты исследований акустических сигналов в дальнем поле для случаев простых конфигураций области ОА преобразования хорошо известны [24].

Для импульсного режима плотность мощности тепловыделения в формуле (3.3) запишется в виде

$$q(x, y, z, t) = \alpha I_0 g(t) f(x, y) e^{-\alpha z},$$

где I_0 — пиковая интенсивность в пятне, функции $g(t)$ и $f(x, y)$ задают форму оптического импульса и распределение интенсивности в поперечном сечении пучка соответственно. Решение (3.3) в практически важном случае «длинных» лазерных импульсов

$$\tau_L \gg \frac{a \sin \varphi}{c}, \frac{\cos \varphi}{\alpha c}$$

(φ — угол между нормалью к поверхности и направлением на точку наблюдения, a — радиус поперечного сечения пучка) приводит к приближенному выражению для давления [24]:

$$p = \frac{1}{4\pi} \frac{\beta a^2 \cos \varphi}{\alpha c C_p} \frac{I_0}{r} g''\left(t - \frac{r}{c}\right).$$

Характерный вид отклика в этом случае представляет М-образный импульс. Характеристики его не зависят от поперечного распределения интенсивности.

Напротив, влияние поперечного распределения оптической интенсивности проявляется в случае достаточно коротких импульсов, более того, должно выполняться условие для направления на точку наблюдения

$$\sin \varphi \gg \frac{c \tau_L}{a}.$$

При этом условии акустический сигнал как бы «считывает» картину напряжений, созданных в области ОА преобразования. При выполнении

также условия $\alpha a \gg 1$ (область ОА преобразования в виде тонкого диска) выражение для $p(t)$ приобретает наглядный вид [46].

$$P(t) = \frac{E_0 \beta \cos \varphi \cdot c^2}{2\pi r \alpha c_p \sin^2 \varphi} F''_{yy}(y) \Big|_{y = \frac{ct-r}{\sin \varphi}}, \quad (3.5)$$

где E_0 — энергия в импульсе, $F(y) = \int f(x, y) dx$ — функция, характеризующая эффективное распределение элементарных тепловых источников звука вдоль оси y , выбранной в направлении проекции точки наблюдения на границу раздела сред.

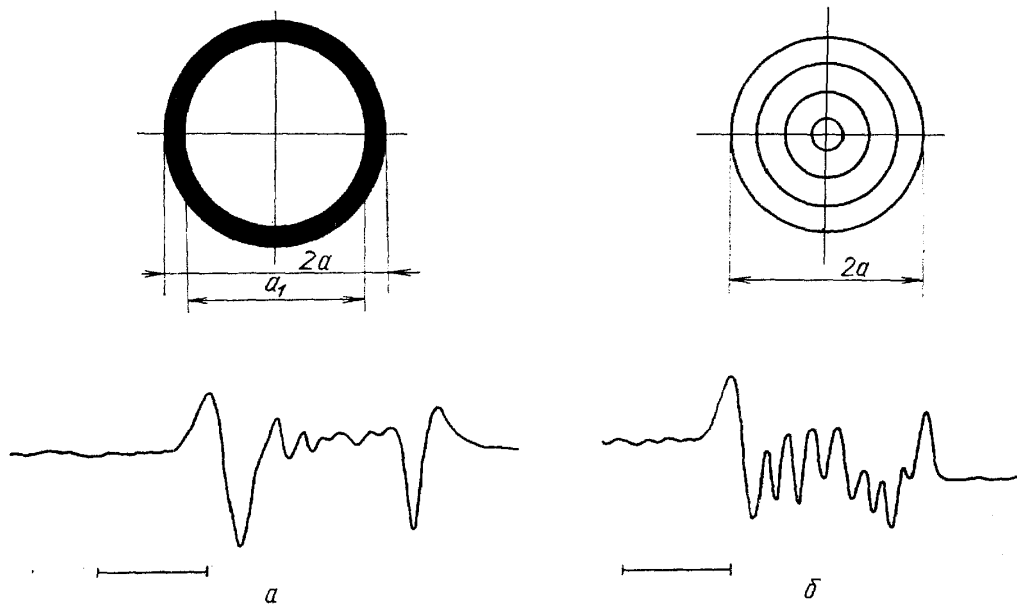


Рис. 9. Экспериментально зарегистрированные профили акустического сигнала в дальнем поле (водный раствор сульфата меди) [46]. Сигнал возбуждался импульсом YAG—Nd³⁺-лазера на свободной поверхности раствора. а — Кольцевое распределение интенсивности, $a=1,8$ см, $a_1=0,5$ см, $\alpha=18$ см⁻¹, $\varphi=83^\circ$. б — Система нескольких колец, $a=2,2$ см, $\alpha=18$ см⁻¹, $\varphi=52^\circ$. Масштаб по горизонтали 10 мкс/дел

Анализ выражения (3.5) указывает на специфические особенности излучения звука пространственно неоднородным ОА источником. Учет этих особенностей открывает возможность дополнительного управления характеристиками сигнала за счет пространственной модуляции поперечного распределения интенсивности в лазерном пучке. Например, возможно в определенных точках образца формировать лазерным моноимпульсом квазигармонические упругие возмущения в целях чисто акустической спектроскопии (рис. 9). Кроме того, закономерности излучения звука пространственно неоднородным ОА источником привлекают внимание из-за обсуждающихся в настоящее время перспектив использования мощных многомодовых лазеров для целей ОА спектроскопии, ОА микроскопии, а также ОА диагностики мощных лазерных пучков.

Другим примером диагностики сред по данным регистрации формы отклика является анализ газонасыщенных сред. В таких средах характер термооптической генерации звука приобретает специфические черты по сравнению со средами однородными. В работе [47] показано, что наиболее эффективно такое зондирование по данным анализа изменения исходного спектра акустического возмущения. Авторам [47] удалось свести проблему описания термооптической генерации звука в двухфазной среде (в определенном диапазоне объемной концентрации свободного газа) к обычной теоретической схеме для гомогенных конденсированных

сред, в формулах которой вместо обычного волнового числа звука k , входит некоторое эффективное волновое число \tilde{k} :

$$\tilde{k} = \frac{\omega}{c - \Delta c(\omega)} + i\kappa(\omega),$$

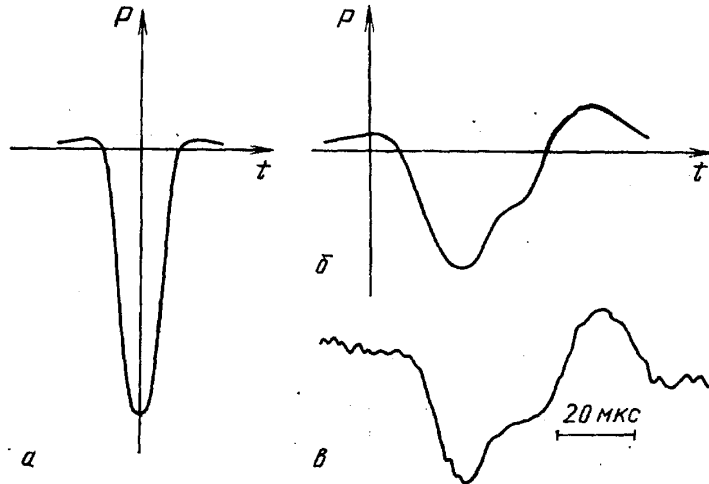
где ω — частота возбуждаемой звуковой волны, а частотнозависимые величины Δc (определяет дисперсию звука) и κ (коэффициент затухания) определяются формулами [48]

$$\Delta c(\omega) = 2\pi c^3 \int \frac{n(R)(\xi^2 - 1)R dR}{\omega^2 [(\xi^2 - 1)^2 + \delta^2]}, \quad (3.6)$$

$$\kappa(\omega) = 2\pi c \int \frac{\delta n(R)R dR}{\omega [(\xi^2 - 1)^2 + \delta^2]}; \quad (3.7)$$

здесь $\xi = \omega_0/\omega$, $\delta = \delta(\omega)$ — постоянная затухания пульсаций; $\omega_0 = (3\gamma P_r) \times (\rho R^2)^{-1/2}$ — частота собственных пульсаций пузырька; γ — показатель адиабаты; P_r — равновесное давление в жидкости; R — радиус пузырька.

Рис. 10. Сравнение акустических сигналов, возбуждаемых импульсом YAG—Nd³⁺-лазера в воде без пузырьков (а) и в воде с удельным содержанием газа $\sim 2 \cdot 10^{-5}$ (б, в) [47]. а, б — Расчет. в — Эксперимент. Условия расчета и эксперимента: $\alpha = 0,14 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 50 \text{ нс}$, $\varphi = 27^\circ$, $r = 25 \text{ см}$



В интегралы (3.6), (3.7) входит искомое распределение пузырьков газа по размерам $n(R)$, найдя которое, можно определить свободное газосодержание u :

$$u = \frac{4}{3} \pi \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} R^3 n(R) dR.$$

Анализ поля импульсного термооптического источника звука в двухфазной среде удобно провести в терминах спектральной плотности давления:

$$\tilde{P}(\omega) = - \frac{i \exp(i\tilde{k} \cdot r) \omega}{r} F(\omega) \frac{\alpha \beta}{C_p} I_0 \frac{\tilde{k} \cos \varphi}{\tilde{k}^2 \cos^2 \varphi + \alpha^2} \exp \left[- \left(\frac{\tilde{k} a \sin \varphi}{2} \right)^2 \right], \quad (3.8)$$

где

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt$$

— спектр огибающей интенсивности лазерного импульса.

В работе [47] авторами была проведена экспериментальная проверка теоретической модели термооптического излучателя в двухфазной среде.

На рис. 10 расчетный сигнал сопоставлен с зарегистрированным в ходе эксперимента. Хорошее соответствие между результатами эксперимента и расчетом позволяет сделать вывод о применимости развитого в [47] подхода к теоретическому описанию процесса оптической генерации звука в двухфазной среде.

Анализ формулы (3.8) позволяет предложить следующую методику восстановления распределения пузырьков по радиусам [95]. Если приемник акустического сигнала расположить на продолжении оси лазерного луча в среде ($\varphi=0$), то выражение для определения зависимостей $\kappa(\omega)$ и $\Delta c(\omega)$ имеет следующий вид:

$$\frac{\tilde{k}}{k} \frac{k^2 + \alpha^2}{\tilde{k}^2 + \alpha^2} \exp[i(k - \tilde{k})r] = \frac{\tilde{P}_n(\omega)}{\tilde{P}_0(\omega)}, \quad (3.9)$$

где $\tilde{P}_0(\omega)$ — спектр возбуждаемого излучением акустического сигнала в среде без пузырьков, $\tilde{P}_n(\omega)$ — спектр экспериментально измеренного при той же геометрии задачи сигнала в двухфазной среде с неизвестным газосодержанием. Если содержание свободного газа невелико, так что $\Delta c/c_0 \ll 1$ и $\kappa \ll \omega/c_0$, то предэкспоненциальный множитель в левой части (3.9) мало отличается от единицы, и основное влияние на форму принимаемого в двухфазной среде акустического сигнала оказывают эффекты поглощения и дисперсии при распространении от области ОА преобразования до точки регистрации. В этом приближении можно независимо найти величины $\kappa(\omega)$ и $\Delta c(\omega)$, экспериментально определяя либо амплитуду, либо фазу отношения $\tilde{P}_n(\omega)/\tilde{P}_0(\omega)$. Так, формула для нахождения $\kappa(\omega)$ имеет вид

$$\kappa(\omega) = -\frac{1}{r} \ln \left| \frac{\tilde{P}_n(\omega)}{\tilde{P}_0(\omega)} \right|.$$

Соответственно, закон распределения пузырьков газа в единице объема по радиусам $n(R)$ связан с $\kappa(\omega)$ соотношением (3.7). Обычно при исследовании закона $n(R)$ полагают, что он меняется достаточно плавно в сравнении с остальной частью подынтегрального выражения в (3.7) и его можно вынести за знак интеграла, который в этом случае легко вычисляется:

$$n(R) = \frac{2A}{\pi c_0 R^3} \kappa\left(\frac{A}{R}\right), \quad (3.10)$$

где $A = (3\gamma P/\rho_0)^{1/2}$. В ряде экспериментальных ситуаций (например, при измерении распределения пузырьков в приповерхностном слое океана [51]), когда распределение $n(R)$ не является достаточно гладким, точнее, не выполнено условие

$$\left| \frac{R_0 \delta}{n(R_0)} \left(\frac{\partial n}{\partial R} \right)_{R=R_0} \right| \ll 1,$$

точность восстановления функции $n(R)$ по формуле (3.10) невысока. Повысить точность восстановления позволяет использование исходного интегрального соотношения (3.7). При этом необходимо решать обратную задачу, математическим выражением которой является интегральное уравнение Фредгольма I рода. Методы решения подобного рода задач достаточно полно описаны в работах [49, 50]. Проведенное в [95] численное моделирование на ЭВМ показывает, что даже при значительных ошибках, которые могут возникать в ходе диагностического эксперимента по измерению $\kappa(\omega)$, применение регуляризирующих алгоритмов для решения указанного интегрального уравнения позволяет довольно точно найти зависимость $n(R)$ в двухфазной среде.

Еще одним примером спектрального подхода в невозмущающей ЛДОА-диагностике может служить восстановление частотно-зависящего поглощения звука в пористых средах, получаемого как отношение спектров откликов в пористой среде и контрольной алюминиевой пластинке [6]. Известны и другие работы. Так, в [52] предложено использовать спектральное представление отклика для разделения вкладов объемных и поверхностных источников звука, и, следовательно, для раздельного восстановления поглощательной способности поверхности и толщи среды, при этом удастся избавиться от вклада рассеяния света в образце, что искажает показания традиционной оптической спектроскопии.

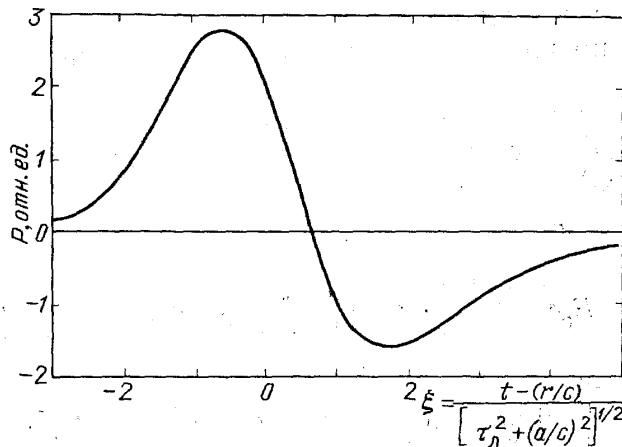


Рис. 11. Форма ОА сигнала в слабопоглощающих средах в условиях цилиндрической геометрии энерговыведения [54]

Важнейшие достоинства ЛДОА-диагностики реализуются в высокой чувствительности анализа слабопоглощающих сред, возможности измерения следовых концентраций веществ в растворах. Для таких задач характерна протяженная, цилиндрическая конфигурация области ОА преобразования, когда выполняется условие $\alpha a \ll 1$. При расчете предполагают, что область выделения оптической энергии представляет бесконечно протяженный цилиндр с равномерным распределением тепловых источников вдоль оси цилиндра (что означает пренебрежение экспоненциальным ослаблением интенсивности лазерного излучения при распространении в среде в силу малости показателя поглощения α). Соответствующее решение уравнения (3.1) для формы сигнала вне области источников, в данном случае получено, например, в работах [53, 54]. Форма акустического сигнала на некотором удалении от оси лазерного луча имеет вид N-волны и приведена на рис. 11. Цилиндрическая геометрия ОА преобразования является базовой экспериментальной схемой ОА спектроскопии слабопоглощающих сред с прямой регистрацией сигнала, причем в амплитудных вариантах диагностики нет необходимости проводить неискажающую регистрацию N-волны. Достаточно измерить амплитуду колебаний в переходном процессе, который возникает в измерительной ОА ячейке под действием такого сигнала.

Протяженная конфигурация области поглощения излучения может быть удобна для наблюдения некоторых физических особенностей ОА преобразования. Интересные выводы получены в работе [55] в рамках квантовомеханического подхода к описанию процесса лазерной генерации звука в слабопоглощающих средах. Помимо известного выражения, описывающего обычную цилиндрическую N-волну разгрузки, автором с учетом некоторых дополнительных рассуждений получены два новых слагаемых, описывающих поправку к акустическому сигналу. Одно из них зависит от поляризации лазерного излучения и не может быть получено, при феноменологическом описании. Так как, к сожалению, теория

[55] вводит ряд параметров, численные значения которых неизвестны даже приблизительно, то автор предлагает для выяснения величины предсказанного эффекта провести тщательное сравнение формы регистрируемых ОА сигналов в двух точках, одна из которых располагалась бы в плоскости поляризации излучения, а другая на прямой, перпендикулярной этой плоскости. Хотя такой эксперимент, насколько нам известно, еще не осуществлен, тем не менее данный пример показывает ценность динамического подхода к ОА исследованиям, который в ряде случаев позволяет делать выводы фундаментального характера.

Для целей ЛДОА-диагностики слабопоглощающих сред разработана схема регистрации акустического сигнала непосредственно на оси области ОА преобразования, когда координата z' точки наблюдения удовлетворяет условию $z' \ll \alpha^{-1}$. Представление о характере возникающих сигналов позволяет получить расчеты, проведенные для полупространства со свободной границей и двух типов распределения интенсивности по поперечному сечению лазерного луча, равномерного и гауссового. Так, в случае гауссового распределения давление всюду на оси области ($0 < z' < \infty$) имеет вид

$$P(t, z') = \frac{\alpha \beta c}{ac_P \tau_n} E_0 e^{-\left(\frac{\alpha a}{2}\right)^2} \left\{ e^{-\alpha z'} \int_{t-z'/c}^t \dot{f}(y) e^{-(\hat{y})^2} \left[\operatorname{erfi}\left(\hat{y} - \frac{\alpha a}{2}\right) - \operatorname{erfi}\left(-\hat{y} - \frac{\alpha a}{2}\right) \right] dy + \right. \\ \left. + \int_{-\infty}^{t-z'/c} \dot{f}(y) e^{-(\hat{y})^2} \left[-2 \operatorname{sh}(\alpha z') \operatorname{erfi}\left(\hat{y} - \frac{\alpha a}{2}\right) + e^{\alpha z'} \operatorname{erfi} z_+ - e^{-\alpha z'} \operatorname{erfi} z_- \right] dy \right\},$$

где

$$\operatorname{erfi} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt, \\ \hat{y} = \frac{c}{a}(t - y), \quad z_{\pm} = \pm \frac{z'}{a} - \frac{\alpha a}{2}.$$

Интересно сравнить сигнал разгрузки на оси области энерговыделения для двух типов поперечного распределения оптической интенсивности (рис. 12). Наличие резких границ у области энерговыделения в случае равномерного распределения интенсивности приводит к формированию мощного импульса разрежения на оси области (в случае гауссового распределения он практически отсутствует). Такие импульсы могут явиться причиной как разрушения твердых образцов, так и кавитации в жидких средах-образцах. Согласно сделанным в [56] оценкам в воде при комнатной температуре, $\alpha = 0,2 \text{ см}^{-1}$, $E_0 = 1-10 \text{ Дж}$, значения амплитуд фазы разрежения достигают нескольких МПа. Информативной составляющей является второй импульс сигнала (рис. 12), излучаемый из тонкого приповерхностного слоя среды толщиной $\sim c\tau_n$. Выделение этого импульса из состава всего сигнала позволяет повысить чувствительность метода. Амплитуда этой составляющей

$$P_2 = \frac{\alpha \beta c^2 E_0}{\pi a^2 C_P}, \quad (3.11)$$

где E_0 — полная энергия в импульсе. Полезно сравнить чувствительность по α , задаваемую формулой (3.11), с чувствительностью традиционной оптоакустической спектроскопии с пьезоэлектрической регистрацией

сигнала вне области на расстоянии r от ее оси [57]:

$$P_0 = \frac{\alpha \beta c^2 E_0}{\pi r^{1/2} a^{3/2} C_P}.$$

При равных α имеем $P_2/P_0 = (r/a)^{1/2} > 1$. Помимо выигрыша в чувствительности регистрация второго импульса в области энерговыведения обеспечивает меньшую зависимость измерений от нелинейных тепловых эффектов и дает возможность измерять малые коэффициенты поглощения на

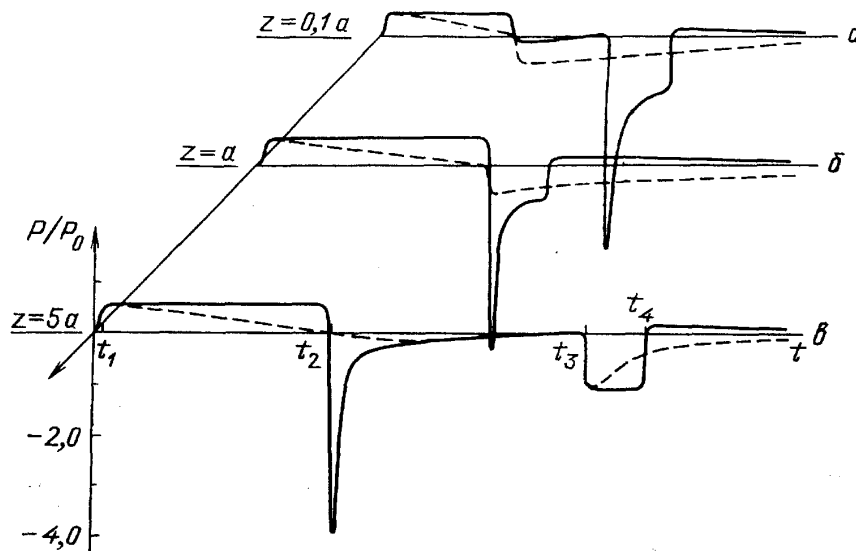


Рис. 12. ОА сигнал в точке наблюдения, расположенной на оси области выделения лазерной энергии, для двух видов распределения интенсивности излучения в поперечном сечении луча: $I(r) = I_0(r \leq a)$, 0 ($r > a$) (сплошная линия); $I(r) = I_0 \exp(-r^2/a^2)$ (штриховая) [56]. Координата z точки наблюдения удовлетворяет условию $z < a$ (а), $z = a$ (б) и $z > a$ (в). На графике $t_1 = a/c$, $t_2 = z/c$, $t_3 = (z^2 + a^2)^{1/2}/c$, $P_0 = (\alpha \cdot \beta / C_P) c^2 E_0 / \pi a^2$

фоне относительно сильного рассеяния, что по признанию авторов работы [57], ограничивает предельные возможности традиционной ОА спектроскопии. На рис. 13 представлен профиль такого импульса из приповерхностной области среды, зарегистрированный неискажающим образом в эксперименте авторами работы [18] для гауссового распределения интенсивности по поперечному сечению лазерного луча. Анализ формы принимаемого отклика необходим и в некоторых специфических условиях, например, при возбуждении звука в воде при температурах, близких к $T_0 \approx 4^\circ \text{C}$ [25]. Проблема состоит в том, что согласно линейной теории (уравнение (3.1)) звук возбуждаться не должен, так как обращается в ноль коэффициент теплового расширения воды:

$$\beta(T_0)|_{T_0=4^\circ \text{C}} = 0.$$

Однако экспериментально обнаружено [16, 58], что полное исчезновения акустического сигнала не происходит. Исходя из условий проведения конкретных экспериментов (сильное или слабое поглощение излучения в среде), предполагаются различные теоретические модели этого явления. В эксперименте работы [16] проводилась регистрация сигналов, возбуждаемых излучением CO_2 -лазера в легкой и тяжелой воде (коэффициенты оптического поглощения 870 и 420 см^{-1}). Приемник располагался в непосредственной близости к поверхности воды на глубине 2 мм и принимал плоскую акустическую волну, не искаженную дифракционными эффектами. Тщательно измерялась температурная зависимость формы и амплитуды сигналов в диапазоне $-2 + 23^\circ \text{C}$ при различ-

ных значениях интенсивности лазерного излучения. Оценки автора показывают, что выделившейся лазерной энергии достаточно для нагрева области поглощения на величину $\Delta T \approx 1-2^\circ\text{C}$. В этой ситуации минимум амплитуды акустического сигнала должен смещаться от 4°C в сторону низких температур на величину ΔT , что и было подтверждено экспериментально. Приведенные в статье [16] зависимости амплитуды сигналов от мощности лазерного излучения для различных значений равновесной

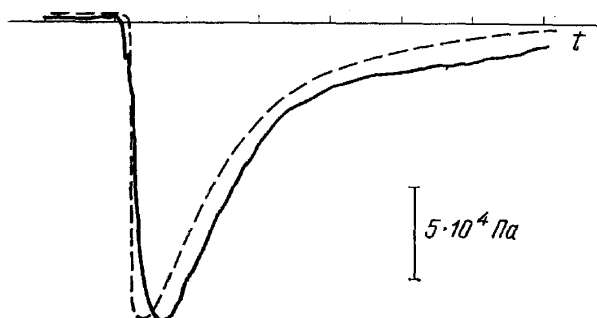


Рис. 13. Акустический сигнал, регистрируемый на оси области ОА преобразования в жидкости со свободной границей (расчетная форма показана штриховой линией) [18]. Коэффициент оптического поглощения $\alpha = 5 \text{ см}^{-1}$. Глубина точки наблюдения 10 мм, радиус поперечного сечения лазерного луча 3 мм; масштаб по горизонтали 200 нс/дел

температуры дают, по мнению автора, основание объяснить наблюдаемую вблизи 4°C эволюцию профиля сигнала изменением коэффициента $\beta(T)$ в процессе лазерного нагрева воды. Теоретические оценки и дополнительные измерения показывают, что другие возможные механизмы не должны давать заметного вклада в акустический сигнал при 4°C в условиях существенного нагрева области взаимодействия с водой, реализуемых в эксперименте [16]. Однако окончательно подобный вывод можно сделать, лишь сравнивая регистрируемую экспериментально трансформацию сигнала при переходе температуры воды через 4°C с теоретическим расчетом эффекта тепловой нелинейности. Учет нелинейных тепловых эффектов в первом приближении по приращению температуры дает решение волнового уравнения (3.1) с правой частью, учитывающей пространственно неоднородный характер тепловыделения и изменение β за время лазерного импульса:

$$\Delta P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = -\beta(T_0) \frac{\alpha}{C_P} f(x, y) e^{-\alpha z} \frac{\partial g(t)}{\partial t} + \left. \frac{\partial \beta}{\partial T} \right|_{T=T_0} \frac{[(\alpha/C_P) f(x, y)]^2}{\rho} e^{-2\alpha z} \frac{\partial}{\partial t} \left(g(t) \int_0^t g(y) dy \right), \quad (3.12)$$

где T_0 — равновесная температура области ОА преобразования.

Анализ решения этого уравнения для дальнего поля проведен в [59]. В [60] показано, что эволюция формы сигнала вблизи 4°C не носит универсального характера и полностью определяется местоположением точки наблюдения и параметрами лазерного излучения. В этих условиях некорректно сравнивать формы сигналов, полученных в экспериментах с различной геометрией ОА преобразования и приема [16], [58].

Тепловая нелинейность, как отмечается в [61], не позволяет объяснить результаты эксперимента [58], где для возбуждения звука в воде при температуре 4°C использовалось излучение рубинового лазера малой энергии ($\lambda = 694 \text{ нм}$, $E_0 \sim 10^{-4} \text{ Дж}$). В [61] предложена оригинальная теория, трактующая ОА взаимодействие на основе положений термодинамики необратимых процессов. Автор считает, что результаты [58] можно удовлетворительно объяснить, если предположить существование нового механизма релаксации в воде при 4°C , который может быть свя-

зан с перестройкой ее кластерной структуры. В этом случае правая часть (3.12) должна иметь вид

$$-\frac{\alpha}{C_P} \left(\beta \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\tau_\beta}{T_0} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) g(t) f(x, y) e^{-\alpha z},$$

где τ_β — характерная постоянная времени релаксационного процесса. На рис. 14 сопоставлены результаты эксперимента [58] и теоретического расчета, в котором величина τ_β подбиралась так, чтобы обеспечить наилучшее соответствие. К сожалению, наличие такого релаксационного процесса пока не подтверждается другими экспериментальными данными (например, результатами измерения поглощения звука в воде), поэтому вопрос о происхождении акустического сигнала при температуре 4° С в экспериментах [58] продолжает дискутироваться.

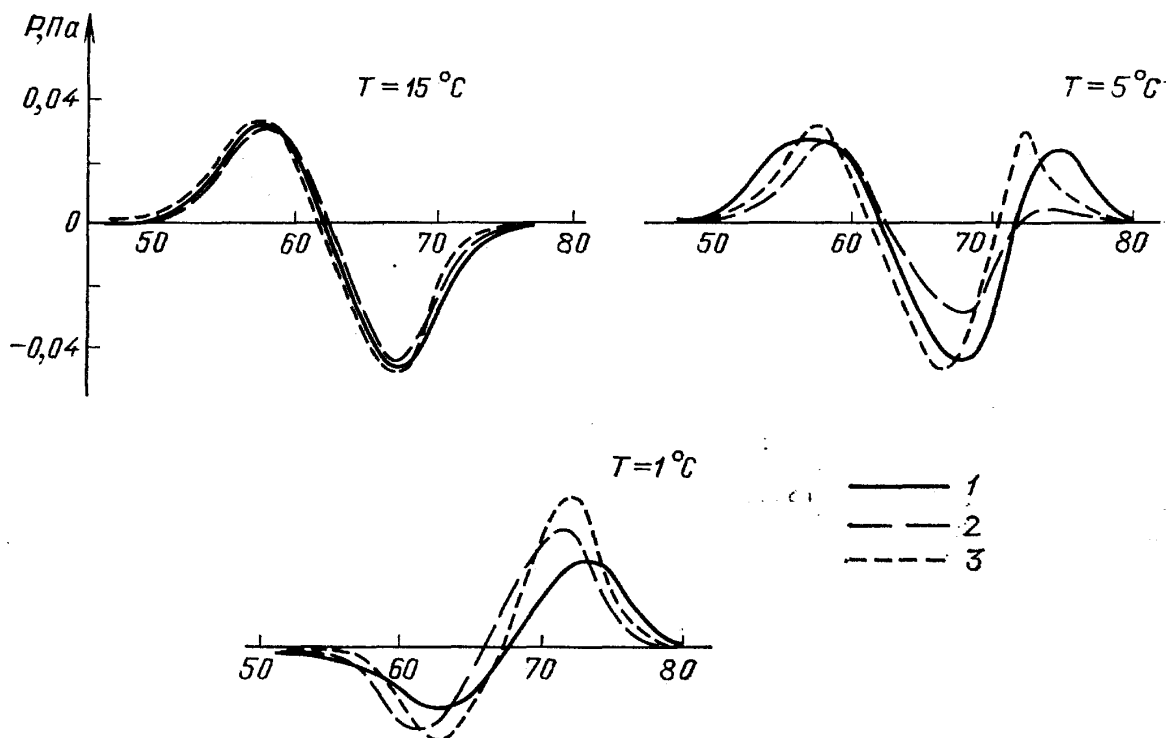


Рис. 14. Экспериментально зарегистрированная эволюция формы ОА сигналов в воде при уменьшении температуры и ее теоретическое моделирование. 1 — эксперимент, 2, 3 — теория: $\tau_\beta = 10^{-8}$ с (2) и $3 \cdot 10^{-8}$ с (3) [61]

Помимо рассмотренных вариантов ОА диагностики на объемных акустических волнах, при исследовании твердых тел в последнее время нашла широкое применение ОА диагностика на поверхностных акустических волнах (ПАВ), различные аспекты которой подробно рассмотрены в обзоре [62]. Отмечается, что обладая всеми достоинствами ОА диагностики на объемных волнах (бесконтактностью, локальностью, высокой чувствительностью к поглощаемой энергии), ОА диагностика на ПАВ может оказаться особенно полезной при исследовании приповерхностных слоев конденсированных сред. В частности, наличие однозначной связи спектра ПАВ со спектром распределения интенсивности излучения по глубине позволяет адекватным образом восстанавливать распределение коэффициента поглощения света. По оценкам, сделанным в [62], разрешающая способность метода ограничена на уровне $\sim 0,3$ —1 мкм, поэтому ПАВ-диагностика представляется весьма перспективной как средство текущего контроля технологических процессов в микроэлектронике.

3.4. Особенности ЛДОА-диагностики фотоактивных сред. Выше мы в основном рассматривали ситуации, когда взаимодействие лазерного излучения с конденсированными средами сопровождается практически безынерционной (за время $t \sim 10^{-12}$ с) передачей энергии возбужденных состояний к поступательным степеням свободы молекул, т. е. практически мгновенным выделением тепла. Однако в приведенной в предыдущем параграфе модели ОА взаимодействия в воде при 4°C предполагалось существование и процесса релаксации, связанного с перестройкой кластерной структуры воды и имеющего постоянную времени $\tau_p \sim 10^{-8}$ с. Наличие такого процесса, как видно из рис. 16, существенно влияет на форму сигнала. Этот раздел посвящен анализу возможности диагностировать процессы релаксации в *фотоактивных средах* по форме принимаемого отклика.

Следуя работе [4], фотоактивными мы будем называть среды, при диагностике которых следует принимать во внимание затраты поглощенной оптической энергии на фотоактивацию (фотоионизация, фотодиссоциация, химические реакции возбужденных частиц и т. д.). Время на релаксации в этих средах превосходит время столкновительной релаксации.

Процессы релаксации в фотоактивных средах принято связывать с происходящими под действием лазерного излучения обратимыми (или необратимыми) изменениями структурной организации, химического состава, фотоэлектрическими процессами, а также фотолюминесценцией. В таких средах не вся поглощенная энергия лазерного излучения сразу переходит в тепло, либо часть этой энергии переходит в другие виды энергии и не дает вклада в процесс звукообразования. Величину акустического сигнала в этом случае можно представить в следующем виде [4]:

$$P = KI\kappa \left(1 - \sum \frac{\eta_{\text{ФА}} \Delta E_{\text{ФР}}}{N_A \hbar \omega} - \frac{\eta_{\text{Л}} \omega_{\text{Л}}}{\omega} - \eta_{\text{ФВ}} \right), \quad (3.13)$$

где I — интенсивность излучения на входе ОА ячейки, κ — доля энергии излучения, поглощенная в образце, K — коэффициент пропорциональности, зависящий от свойств образца, геометрии эксперимента; коэффициенты $\eta_{\text{ФА}}$, $\eta_{\text{Л}}$, $\eta_{\text{ФВ}}$ определяют квантовые выходы фотохимических реакций, люминесценции и фотовольтаических эффектов соответственно, $\Delta E_{\text{ФР}}$ — изменение внутренней энергии (на моль), связанное с образованием продуктов при фотохимических реакциях; N_A — число Авогадро, \hbar — постоянная Планка, ω , $\omega_{\text{Л}}$ — частота возбуждающего излучения и частота люминесценции.

Как следует из уравнения (3.13), лазерное возбуждение и регистрация отклика в фотоактивных средах позволяют получить информацию о величине квантового выхода того или иного фотопроцесса, об энергии фотохимических реакций и их промежуточных фаз, а при анализе формы (спектра) отклика — и о кинетике происходящих фотопроцессов.

Оптоакустические методы в исследовании фотоактивных сред применяются сравнительно недавно, причем потенциальные возможности ОА диагностики, в особенности ее динамических вариантов, пока еще не реализуются в достаточной мере.

Рассмотрим некоторые варианты ОА диагностики, разработанные для анализа фотоактивных сред. В работе [63] теоретически моделируются сложные фотохимические процессы, протекающие при фотосинтезе. Фотосинтез представляет собой многоступенчатую последовательность обратимых и необратимых реакций, каждая из которых характеризуется определенными значениями энергии образования промежуточных (либо конечных) химических соединений, а также постоянной ско-

рости реакции. В [63] предлагается исследовать реакции, освещая образец лазерным излучением, модулированным по гармоническому закону частотой ω . Авторами получены соответствующие аналитические выражения для частотной зависимости тепловыделения при наличии в исследуемой среде фотореакций трех основных типов. Теоретически показано, что при соответствующем выборе частоты модуляции можно измерять как энергии промежуточных состояний, так и энергии образования стабильных продуктов реакции. Выбор частоты определяется тем, что при наличии в среде фотопроцессов с характерными постоянными скорости реакции k_i частотная зависимость сигнала $\tilde{P}(\omega)$ должна содержать экстремумы при $\omega = k_i$.

Экспериментальная регистрация спектральных зависимостей $\tilde{P}(\omega)$ позволяет решать обратную задачу восстановления энергетических и кинетических характеристик сложных фотохимических реакций. Такие измерения проведены, например, в работе [64], где регистрация сигнала проводилась по газомикрофонной схеме. Исследовался фотоцикл суспензии фрагментов пурпурной мембраны, экстрагированной из бактерии *Halobacterium halobium*. Частота модуляции излучения изменялась в диапазоне 5—500 Гц. Так как частотная зависимость сигнала в схеме с микрофонной регистрацией в прилегающем к образцу газе довольно сложна (она определяется процессами термодиффузии, а также частотными свойствами экспериментальной ОА ячейки), то для выявления информации о фотохимических превращениях приходилось проводить нормировку сигнала. В качестве опорного был использован сигнал P_{REF} от суспензии той же концентрации, в которой фотопроцессы подавлялись за счет добавления NH_2OH . Полученный нормированный сигнал как функция частоты модуляции для различных значений pH суспензии и различных концентраций NaCl в ней приведен на рис. 15. Отмеченные скачки зависимости на частотах 130, 60 и 35 Гц соответствуют постоянным известным промежуточным компонент фотоцикла. Скачки на частотах 85, 200 и 300 Гц, как считают авторы, могут быть связаны с конформационными изменениями протеинов, возникающими, соответственно, через 2, 0,8 и 0,5 мс после начала облучения.

В работе [65] сделана первая попытка применить импульсную методику ОА исследований к излучению фотоактивных сред. Рассматривалась одна из самых хорошо изученных фотохимических реакций — реакция фоторазложения триплета бензофенона под действием анилина. Теория фотоакустической калориметрии трактовалась в приближении точечного ОА источника, а закон поступления в среду энергии лазерного излучения аппроксимировался δ -функцией. В этих условиях происходящие в среде фотопревращения определяют экспоненциальный закон для объемной плотности тепловыделения:

$$q(t) \sim e^{-t/\tau_p}, \quad (3.14)$$

где τ_p — время жизни промежуточных метастабильных продуктов фоторазложения. Регистрация сигнала осуществлялась с помощью резонансного пьезоприемника, аналогичного описанному в [57], импульсная характеристика которого имеет вид

$$s(t) = A \sin(\nu t) e^{-t/\tau_0},$$

значения постоянных $\nu = 10^5 \text{ с}^{-1}$, $\tau_0 \approx 1 \text{ мс}$. Предлагается, используя резонансные свойства приемника, проводить измерения быстрых релаксационных процессов $\tau_p < 1/\nu$. Таким образом, измерения сводятся к чисто амплитудной регистрации величины первого отрицательного пика колебательного процесса, возникающего при возбуждении приемника коротким сигналом. Сравнение полученных данных регистрации сигнала

с данными аналогичных измерений в растворах, в которых фотохимические процессы не происходят, позволило найти квантовый выход реакции фоторазложения бензофенона с образованием пары стабильных радикалов и впервые определить теплоту реакции: $\Delta H = 46 \pm 5$ ккал/моль. Позднее аналогичная методика была использована для определения энергии диссоциации карбонильной группы из гексакарбониллов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ в растворах этанола и циклогексана [66].

В рассмотренных выше работах для анализа фотоактивных сред применены самые простые, малоинформативные варианты ОА диагностики. Между тем, для ситуации, рассмотренной в работе [65], можно рассчитать форму сигнала, не прибегая к приближению точечного источника. Такой расчет содержится в работе [67], где проведено численное моделирование ситуации, когда в среде существуют механизмы релаксации, постоянные времени которых превышают и длительность лазерного импульса, и время распространения звука по поперечному сечению

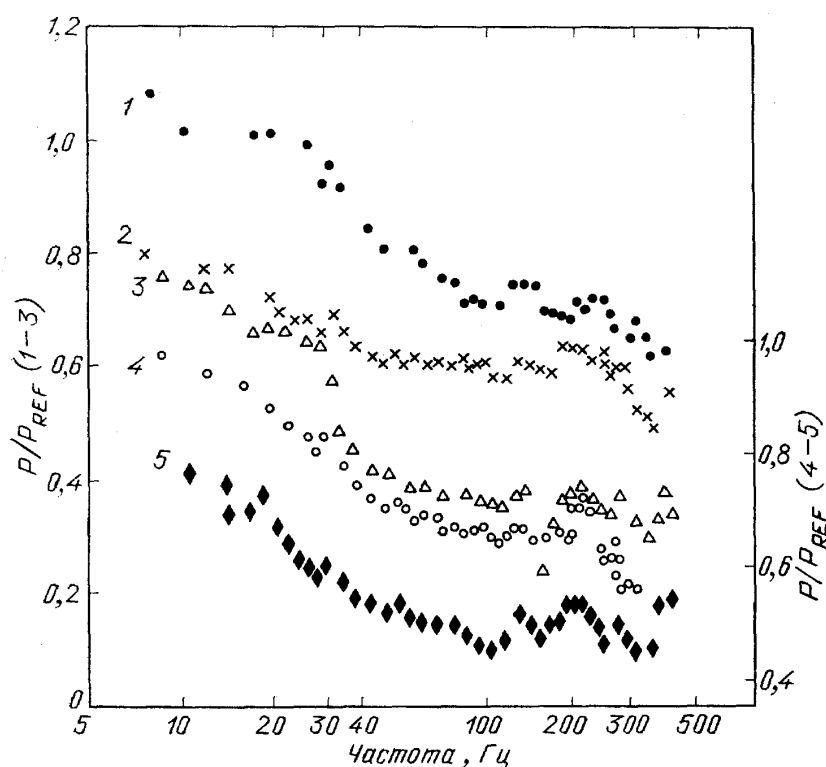


Рис. 15. Зависимость амплитуды нормированного оптоакустического сигнала от частоты модуляции непрерывного лазерного излучения в суспензиях мембран при различных значениях водородного показателя pH и концентрации соли (NaCl): 1 — pH=7,7, 0 М; 2 — pH=7,7, 1 М; 3 — pH=7,0, 0 М; 4 — pH=9,0, 0 М; 5 — pH=9,0, 1 М [64]

фокусированного лазерного луча. В этом случае динамика тепловыделения также определяется формулой (3.14). Расчетная эволюция формы регистрируемой цилиндрической волны при увеличении времени релаксации представлена на рис. 16. Регистрация формы отклика с помощью широкополосных приемников, аналогичных описанным в разделе 2, позволяет получить информацию о динамике того или иного процесса релаксации. Так как отклик в фотоактивной среде с большими временами релаксации описывается в виде свертки временной зависимости релаксации фотовозбуждения и «инструментальной» функции отклика (совпадающей с формой сигнала в среде с субнаносекундной релаксацией), то обратное преобразование дает динамику выделения тепла в фотоактивной среде. При наличии одного процесса релаксации легко восстановить и время жизни возбужденного состояния τ_r . Описанная процедура восстановления для ряда фотохимических реакций проведе-

на в [68], причем экспериментальная методика позволила определить постоянные τ_p в диапазоне 60 нс — 10 мкс. Принципы расчета, изложенные в [67, 68], можно распространить и на случай сложных, многоступенчатых фотопревращений в фотоактивных средах. Регистрация акустических сигналов в таких средах с высоким временным разрешением позволит исследовать быстротекущие фотопротексы с неизвестной кинетикой.

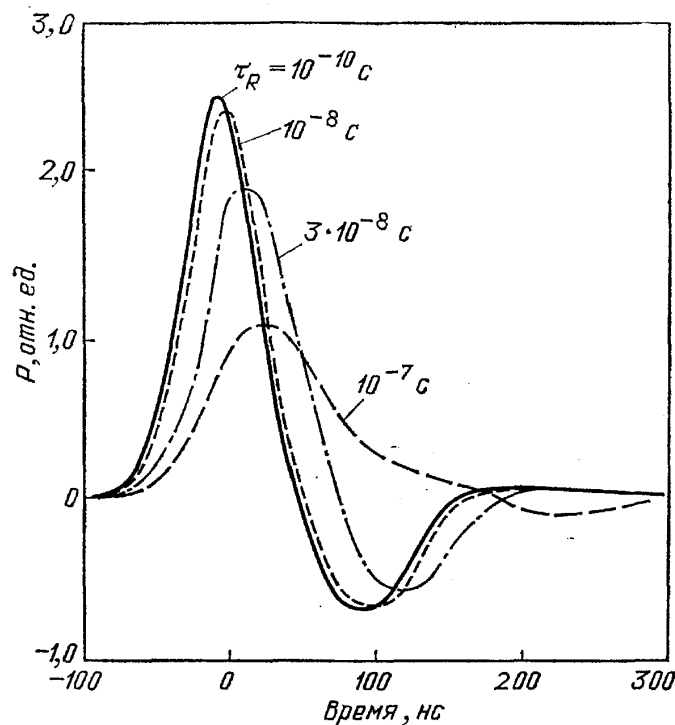


Рис. 16. Расчетные формы ОА сигналов в слабопоглощающей жидкости при различных значениях постоянной времени релаксации τ_R [67]

Данный обзор посвящен диагностике конденсированных сред. Следует, однако, упомянуть, что и специалисты по газовой ОА диагностике в последние годы находят привлекательными методы, основанные не только на определении амплитуды отклика, но и на исследовании его формы. Подробно, например, исследована форма импульсного отклика в газоаналитических приборах [69] для возбуждения звука милли- и наносекундным импульсом рубинового лазера. Форма такого отклика сложным образом связана с термодинамическими и релаксационными характеристиками газовой среды и параметрами оптического импульса. Правда, картина осложняется многочисленными отражениями от стенок камеры. Измеренное время нарастания огибающей всего пакета ОА откликов используются для определения времени релаксации и динамики фотосенсибилизации [70, 71]. И наконец, в работе [72] обращено внимание на более эффективный способ диагностики подобных свойств. Оказывается, что при переходе от регистрации пакета к выделению отдельных откликов широкополосным приемником с определением соотношения амплитуд фаз сжатия и разрежения существенно повышается чувствительность метода и расширяется динамический диапазон измерений.

4. Мощные лазерные импульсы на службе ЛДОА-диагностики.

4.1. Предварительные сведения. С ростом лазерной интенсивности процесс невозмущающего нагрева образца уступает место фазовым превращениям. С точки зрения генерации звука эти эффекты

являются существенно нелинейными ввиду сильных возмущений равновесного состояния среды [25] и приводят к росту эффективности ОА преобразования. Несмотря на обширные исследования в области физики взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом, многие вопросы остаются невыясненными, например, мало что можно сказать о режимах взаимодействия, оптимальных с точки зрения эффективности преобразования оптической энергии в механическую.

В настоящее время существует приближенная классификация механизмов генерации звука в условиях оптически стимулированных быстрых фазовых превращений. В оптически прозрачных конденсированных средах с ростом лазерной интенсивности тепловой механизм сменяется объемным оптическим пробоем с образованием плазменных микрополостей, играющих роль эффективных источников ударных волн. Порог пробоя по интенсивности зависит от наличия в среде неоднородностей, и в однородных средах его значение может быть очень велико (10^9 Вт/см² и выше в жидкостях, прошедших специальную очистку). Микрополости отличаются высокими начальными скоростями расширения ($\sim 10^6$ м/с). На расстоянии 10^{-2} см от полости регистрируется ударная волна с амплитудой $\sim 10^4$ МПа [73]. В загрязненных средах микрополости могут объединяться в протяженную лазерную искру, при этом эффективность преобразования оптической энергии в акустическую достигает рекордных величин (10—30%). Наличие в среде микрочастиц существенно (на несколько порядков) снижает величину порога. Это позволило авторам [74] использовать мощное лазерное излучение для контроля чистоты сред в микроэлектронике. При попадании микрочастиц, присутствующих в объеме исследуемой среды, в фокальную область лазерного луча (использовалась вторая гармоника импульсного ИАГ-лазера, излучение которой слабо поглощается в исследуемой жидкости) происходит оптический пробой с центром в месте нахождения загрязняющей частицы. Так как эффективность звукообразования при пробое намного превышает эффективность, соответствующую тепловому механизму генерации звука, то акустические сигналы от таких «пробойных» источников отчетливо видны на фоне ОА сигнала, регистрируемого в отсутствие загрязнений. Таким образом, применяя широкополосные акустические приемники можно выделять сигналы, соответствующие каждой из микрочастиц, находящихся в фокальной области зондирующего луча. В ходе соответствующего эксперимента [74] авторам удалось зарегистрировать концентрацию микрочастиц полистирена в растворах на уровне 0,5 ppb. Возбужденный таким образом акустический сигнал используется не только для зондирования вещества (см. ниже раздел 4.2), но также в медицинских целях (в перспективных задачах офтальмологии и литотрипсии, см., например, [75]) и в технологии.

В сильно поглощающих свет средах рост плотности выделившейся энергии ведет к плавлению, испарению (поверхностному и объемному) вещества, зажиганию плазмы над поверхностью. По мере приближения величины энерговыделения к значениям соответствующей величины удельной теплоты фазового перехода исходящий звуковой сигнал теплового происхождения претерпевает изменения и сложным образом сочетается с вкладами «возмущающей» природы, вызванными импульсом отдачи капельного султана и плазменного факела, взрывным расширением приповерхностной области среды, нелинейными рекомбинационными эффектами (в полупроводниках) и т. д. В этих случаях можно говорить о комбинированном механизме оптической генерации звука. Возбуждаемый звуковой отклик оказывается весьма информативным и используется в ЛДОА-диагностике, главным образом в целях сбора данных о поведении вещества в сильных световых полях (см. ниже раз-

дел 4.2). Такие исследования должны дать возможность определить рамки режимов программированного оптического воздействия (например, лазерный отжиг полупроводников) и оптимальных режимов генерации звуковых импульсов, в том числе импульсов рекордных амплитуд. В свою очередь, такие импульсы используются для стимулирования нелинейных эффектов [76], дистанционного зондирования неоднородных сред, например морей и океанов [77], и решения задач управляемого термоядерного синтеза [78].

Проиллюстрируем особенности нового направления ЛДОА-диагностики на конкретных примерах.

4.2. ЛДОА - диагностика поведения конденсированных сред в сильных световых полях. Бесконтактный контроль ряда технологических процессов (лазерное сверление, резание) обеспечивается путем регистрации акустических сигналов, сопровождающих эти процессы. Так, в работе [79] продемонстрирована возможность дистанционного контроля лазерного сверления. Двумя последовательными лазерными импульсами проводилось сверление легко испаряемого композитного материала, укрепленного на медной подложке. Цилиндрическим пьезоприемником, расположенным в воздухе над образцом, измерялся акустический отклик, который затем интегрировался по времени наблюдения. Так как свойства материала не были достаточно однородны в поперечном (по отношению к направлению сверления) сечении, то результаты измерений статистически обрабатывались для большого числа точек сверления. Отверстие никогда не достигало подложки после действия первого лазерного импульса, о чем свидетельствует практически постоянный интегральный акустический отклик. В зависимости от того, достигалась ли подложка после действия повторного лазерного импульса или нет, интегральный отклик либо возрастал (по сравнению с откликом на первый лазерный импульс), либо падал. Авторы на основании таких измерений делают вывод, что глубину отверстия и момент достижения подложки можно контролировать, регистрируя акустические сигналы, сопровождающие процесс лазерного сверления.

Указывая на перспективность применения лазерного испарения полимеров и биологических тканей в микротехнологии и микрохирургии, авторы работ [80, 81] средствами ОА диагностики исследуют сам процесс взаимодействия излучения со средой. В работе [80] проведены комбинированные калориметрические и акустические измерения вблизи энергетического порога испарения для трех длин волн лазерного излучения. Превышение порога сопровождается резким ростом акустического сигнала, что вызвано дополнительным действием на поверхность образца импульса отдачи продуктов испарения. Примененная методика регистрации сигнала узкополосным пьезодатчиком на частоте ~ 20 МГц позволяла проводить лишь амплитудные измерения.

Для более детального изучения особенностей испарения органических полимеров излучением эксимерных лазеров в работе [81] был использован широкополосный акустический приемник на основе ПВДФ. Это позволило получить информацию о временной эволюции процесса лазерного испарения с высоким временным разрешением (≤ 5 нс). Форма акустических сигналов позволяет судить о том или ином механизме взаимодействия излучения различной энергии с полимерными материалами. Так, при исследовании взаимодействия импульсов ХеСl-лазера (длина волны 308 нм) и АгF-лазера (193 нм) с полиимидом зарегистрированы униполярные акустические сигналы, которые следуют за импульсом лазерного излучения с небольшой временной задержкой (4—6 нс), что свидетельствует о начале процесса испарения. В исследованном интервале плотности энергии излучения (40—300 мДж/см² для

ХеСl-лазера и 24—470 мДж/см² для AgF-лазера) сигнал чисто термоупругого происхождения не наблюдался, поэтому форма акустического отклика остается при повышении энергии излучения практически неизменной. Важным результатом ОА диагностики является тот факт, что регистрация униполярных акустических сигналов свидетельствует о начале лазерного испарения задолго до наступления общепринятого порога фотодекомпозиции для данного полимера. В материале с меньшим значением коэффициента оптического поглощения (полиметилметакрилат, $\alpha \sim 4000$ см⁻¹) повышение энергии излучения сопровождается трансформацией акустического сигнала от N-образной формы, характерной

для возмущения термоупругого происхождения, к униполярной, соответствующей действию импульса давления отдачи продуктов лазерного испарения, вылетающих с поверхности. Однако так как процесс испарения начинается с небольшой задержкой, то и при больших энергиях излучения на переднем фронте акустического импульса различим вклад термоупругого механизма генерации звука (рис. 17).

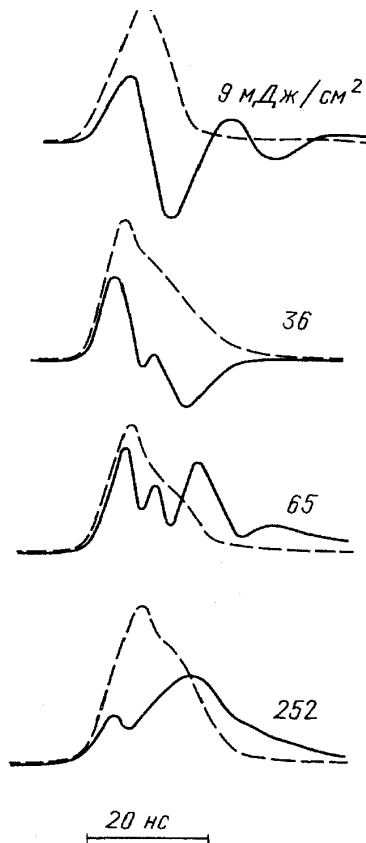


Рис. 17. Трансформация акустического сигнала, возбуждаемого излучением AgF-лазера в полиметилметакрилате, с ростом энергии лазерного излучения [81]. Штриховой линией представлена форма лазерного импульса

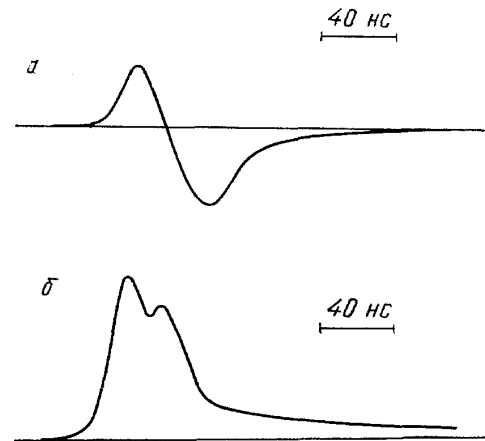


Рис. 18. Акустический сигнал в ткани аорты, облучаемой импульсом КгF-лазера ($\lambda=248$ нм) длительностью 10 нс. а — Допороговый термоупругий отклик — плотность энергии 140 мДж/см². б — Испарительный режим при 480 мДж/см² [82]

Авторы работы [82] с помощью широкополосного ПВДФ-приемника исследовали процессы взаимодействия УФ и видимого лазерного излучения с нормальными и патологическими тканями человеческой аорты в допороговом (термоупругом) и испарительном режимах. Наблюдаемый в допороговом режиме акустический сигнал по форме хорошо совпал с теоретически рассчитанным по известным формулам для ближнего поля термооптического излучателя звука. Это позволило в соответствии с процедурой, описанной в [38], определить коэффициент поглощения α . Оказалось, что в патологической ткани α несколько меньше, но эта разница не превосходит ошибки измерений, указанной авторами. При повышении энергии лазерного излучения, как и в случае полимеров, возникает добавочный импульс сжатия, обусловленный действием

давления отдачи. На переднем фронте суммарного акустического сигнала можно выделить вклад теплового механизма, который для данных времен рассмотрения (десятки наносекунд) можно считать практически безынерционным, в то время как процесс испарения, по мнению авторов [82], начинается примерно спустя 10 нс после начала импульса лазерного излучения (рис. 18). Достижение порога сопровождается не только изменением формы, но и резким возрастанием амплитуды акустического сигнала. Поэтому, пользуясь графиком зависимости амплитуды акустического сигнала от плотности энергии излучения, можно определить величину энергии, соответствующей началу испарения. Найденные таким образом значения пороговых энерговкладов также оказались различными для двух видов тканей: нормальной и патологической.

Для успешного диагностирования поведения сред в сильных световых полях следует подробно анализировать форму акустических сигналов, которая определяется физическими процессами в области взаимодействия излучения со средой, а также быстроменяющимися теплофизическими параметрами среды.

Подобный анализ проведен в работе [23], где средствами ЛДОА-диагностики исследовалось нестационарное взаимодействие излучения CO_2 -лазера с водой. Сложность происходящих в тонком приповерхностном слое ($\sim 10^{-3}$ см) явлений не позволяет дать полного теоретического описания. Экспериментальные же исследования долгое время ограничивались анализом амплитуд импульсов давления и значений порога оптической интенсивности, при котором начинают проявляться сопровождающие фазовый переход нелинейные эффекты. Уточнить относительные роли вкладов различных эффектов и восстановить временной ход нестационарного давления в приповерхностном слое позволяет анализ формы акустического сигнала, регистрируемого в дальнем поле ОА источника, возбуждаемого в воде импульсом CO_2 -лазера. Вариант акустической диагностики с регистрацией в дальнем поле обладает определенными преимуществами, в частности, возможно полностью восстанавливать профиль давления в приповерхностном слое и получать дополнительную информацию, регистрируя сигнал под углом к оси лазерного луча. В упомянутой работе [23] подробно исследовалась лишь первая фаза (~ 400 нс) полного акустического сигнала, длительность которого равна полной длительности лазерного импульса ($\sim 8\text{--}10$ мкс). Построенная в [23] сводная таблица осциллограмм первой фазы акустического сигнала для различных значений угла наблюдения φ и измеренных значений полной энергии лазерного импульса E_0 позволяет судить о соотношении вкладов различных механизмов в суммарный сигнал (рис. 19).

Теоретически предсказанная различная угловая зависимость вкладов «испарительных» и «тепловых» источников подтвердилась в ходе эксперимента, что позволило установить природу обоих пиков первой фазы сигнала (средний ряд осциллограмм для $E_0 = 140$ мДж) и приписать их соответственно вкладам термооптических и испарительных источников. Факт совместного действия источников был известен и ранее, однако соотношение вкладов при заданной E_0 считалось неизменным. График рис. 19 наглядно демонстрирует, что соотношение вкладов изменяется в зависимости от угла φ . Так, сигнал, наблюдаемый под углами, близкими к $\varphi = \pi/2$, связан только с испарительными источниками, обладающими более широкой диаграммой направленности излучения [23]. Этот факт и был использован в ходе диагностики. Была построена зависимость амплитуды акустического сигнала от энергии E_0 для $\varphi = 75^\circ$ (при этих значениях φ вкладом термооптических источников можно уже пренебречь). Экспериментальные точки можно аппроксимировать двумя пересекающимися прямыми. Точка пересечения от-

вечает порогу перехода от поверхностного испарения к объемному фазовому превращению, когда удельная плотность выделившейся в среде энергии близка к значению эффективной теплоты парообразования для воды.

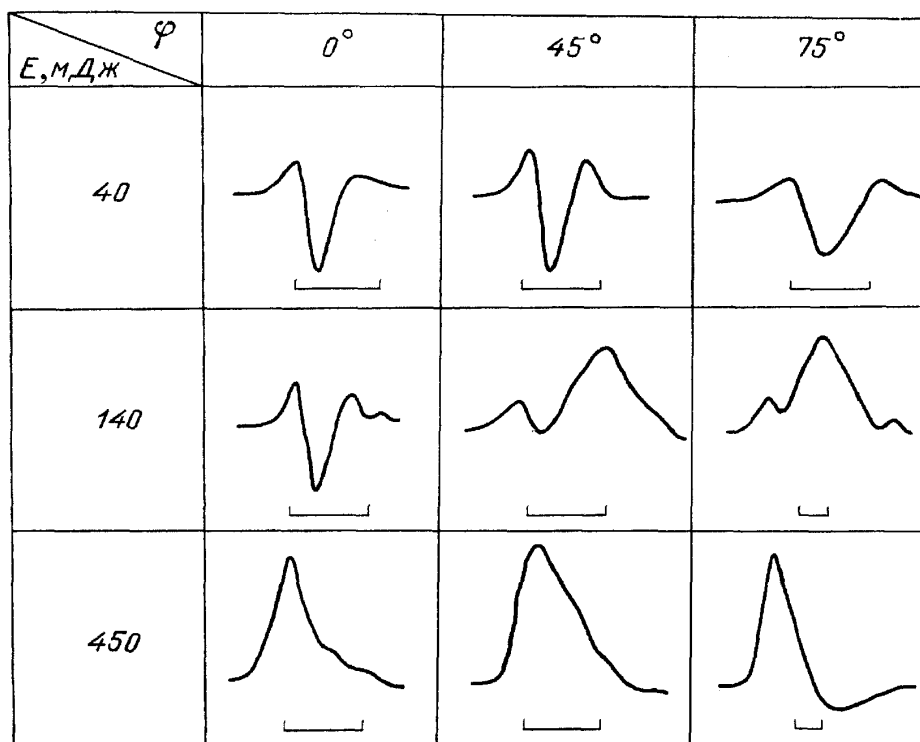


Рис. 19. Профили акустического сигнала в воде при различных энергиях падающего излучения CO_2 -лазера E_0 и углах наблюдения φ [23]. Масштаб по горизонтали 400 нс/дел

По данным регистрации акустических сигналов в осевом направлении в дальнем поле был восстановлен временной ход давления в приповерхностном слое $\bar{P}(t)$. Характерное время нарастания этого давления составляет 300—350 нс, в то время как спад интенсивности лазерного излучения начинается к 50 нс. Подобное «запаздывание» приводит к необходимости осторожной интерпретации зависимостей амплитуды давления от амплитуды интенсивности излучения, полученных в ранних работах [25]. Результаты эксперимента [23] свидетельствуют о том, что в пределах точности измерений ($\pm 20\%$) начальная нестационарная стадия процесса характеризуется постоянством соотношения $\bar{P}(t_1)/E(t_1)$, где $E(t_1)$ — некоторое характерное для начальной стадии процесса значение выделившейся энергии, а t_1 — момент времени, к которому указанная энергия поглотится в воде. Полученные результаты позволили предложить ряд несложных теоретических оценок для описания процесса нестационарного взаимодействия оптического излучения с сильно поглощающей диэлектрической жидкостью, которые могут быть полезными при дальнейшем изучении явления.

Исследование сигналов, возникающих при взаимодействии лазерного излучения с веществом, может оказаться важным для диагностики поведения полупроводников в сильном световом поле. Настоящий обзор не претендует на исчерпывающее обобщение результатов многочисленных исследований физики ОА преобразования в полупроводниках. Мы ограничимся сведениями, раскрывающими особенности ЛДОА-диагностики полупроводниковых материалов. Такая диагностика необходима при лазерном отжиге, лазерном легировании и испарении тонких пле-

нок и успешно дополняет новые нелинейно-оптические методы диагностики «на отражение» [83]. Действительно, информативность таких сигналов высока и открывает новые возможности по сравнению с ранее рассматривавшимися примерами анализа диэлектриков. Здесь также оказываются полезными методы разделения вкладов различных процессов, стимулированных облучением, в общий сигнал. Отметим, однако, что дифракционные методы разделения вкладов, рассмотренные в предыдущем примере, в данном случае не «срабатывают» из-за специфической тонкослойной конфигурации образцов.

Взаимодействие лазерного излучения с сильно поглощающим полупроводником стимулирует цепочку быстропротекающих и не до конца изученных процессов [83—85]: возбуждение и релаксацию электронной подсистемы, электрон-фононную релаксацию, фонон-фононную релаксацию, и, наконец, тепловые процессы (нагрев, плавление, испарение). Характерным тепловым процессом в сильнопоглощающих полупроводниках является быстрая рекристаллизация аморфизированных в результате ионной имплантации или других причин приповерхностных слоев, причем, как показано недавно [86], в числе факторов, стимулирующих эти фазовые изменения, оптическая генерация мощного ультразвукового поля в области отжига.

Процесс оптической генерации звука в полупроводнике отличается рядом специфических черт. Например, плотность вещества полупроводника зависит от концентрации свободных носителей в зоне проводимости. Соответственно, обычное волновое уравнение (3.1) при описании ОА преобразования в полупроводниках (одномерный случай) должно быть дополнено еще по меньшей мере одним слагаемым и видоизменено [84]:

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \beta_0 \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{c^2} D \frac{\partial^2 n_a(x, t)}{\partial t^2}, \quad (4.1)$$

где D — константа потенциала деформации. Концентрация неравновесных носителей $n_a(x, t)$ и температура решетки $T(x, t)$ находятся из соответствующих диффузионных уравнений [87].

Описанию $T(x, t)$ и $n_a(x, t)$, т. е. динамики нагрева полупроводников, посвящен ряд работ (см. например, [84]). В расчетах следует учитывать температурную зависимость коэффициента поглощения света, ширины запрещенной зоны (если она близка к энергии кванта излучения), поглощение на свободных носителях, энергозатраты на плавление и испарение поверхностного слоя. Таким образом, процесс оптической генерации звука в полупроводниках носит существенно нелинейный характер даже при умеренных интенсивностях лазерного излучения.

Экспериментальные исследования ОА преобразования в полупроводниках ставили целью, во-первых, прояснить вопрос о влиянии того или иного динамического процесса в образце на форму сигнала, во-вторых, научиться диагностировать поведение полупроводников по данным раздельного анализа фаз сигнала.

В одном из первых опытов по ОА контролю режимов лазерного отжига [88] пьезодатчик располагался на неосвещаемой стороне кремниевой пластины и отделялся от нее водным слоем. Тонкий анализ звукового отклика акустического сигнала сложного состава позволил дискриминировать вклады, связанные с фотовозбуждением носителей и с тепловыми процессами, а также выявить отрицательный ОА эффект в диапазоне интенсивностей, отвечающих оптимальным режимам отжига. Отрицательный ОА эффект характеризуется убывающей зависимостью амплитуды тепловой фазы сигнала от интенсивности лазерного импульса и объясняется тем, что сжатие приповерхностного слоя при

рекристаллизации компенсирует тепловое расширение слоя. Показано также, что форма переднего фронта отклика оказывается наиболее чувствительной к недопустимым явлениям повреждения кремния лазерным излучением избыточной интенсивности. Более подробно исследовалась возможность ОА диагностики лазерного плавления и испарения на примере образцов кремния и германия в работе [89]. В кремнии импульсы с длиной волны 1,06 мкм возбуждают биполярный сигнал (рис. 20, *a—в*) характерный для относительно слабого поглощения. Первая фаза сигнала отрицательная (деформация области поглощения связана с ростом концентрации неравновесных носителей). Соответственно, при описании эффекта в уравнении (4.1) доминирует второе («нетепловое») слагаемое правой части. С увеличением плотности оптической энергии E_s в отклике наблюдается узкий пик давления, свидетельствующий о резком уменьшении глубины поглощения и переходе к плавлению образца.

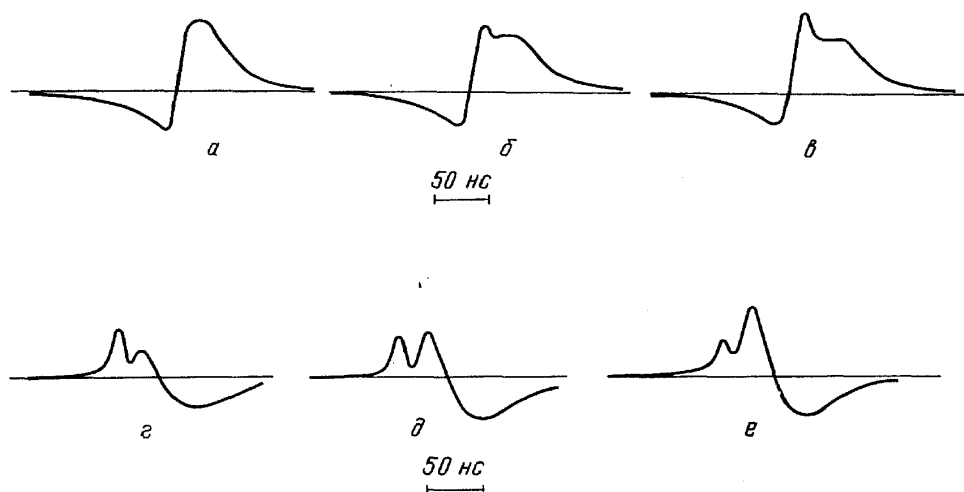


Рис. 20. Осциллограммы импульсов давления при облучении кремния импульсами неодимового лазера при $E_s=1,3$ (*a*), 1,7 (*б*), 1,95 (*в*) Дж/см² и осциллограммы импульсов давления при облучении германия импульсами рубинового лазера при $E_s=0,05$ (*г*), 0,07 (*д*) и 0,08 (*е*) Дж/см²

Сигнал, возбуждаемый в германии импульсами лазеров видимого диапазона (рис. 20, *г—е*), имеет вид, типичный для сильнопоглощающих сред, когда доминируют механизмы, связанные с разогревом решетки. Появление узкого провала на осциллограмме указывает на достижение порога плавления с соответствующим увеличением отражательной способности поверхности. Начало быстрого роста второго пика давления отвечает достижению порога испарения.

4.3. Гидродинамические явления в ЛДОА - диагностике. Фазовые превращения, сопровождающие процесс взаимодействия мощного лазерного излучения с конденсированными средами, могут приводить и к различным гидродинамическим явлениям. Например, сильное поглощение излучения на границе раздела фаз вызывает интенсивное испарение конденсированной среды, которое в свою очередь приводит к отклонению поверхности среды от положения равновесия и даже разбрызгиванию вещества в виде отдельных капель или кумулятивных струй [90, 91]. Оптический пробой в объеме жидкости сопровождается образованием полости и ее дальнейшими пульсациями [92]. Исследование этих процессов позволяет в ряде случаев дополнить информацию, получаемую в ходе акустической диагностики.

В работе [93] рассмотрены возмущения поверхности различных жидкостей под действием сфокусированного излучения импульсного

электроразрядного CO_2 -лазера. Нагрев среды в этом случае приводит к появлению давления отдачи разлетающегося пара P_s , действующего на поверхность жидкости. Для больших значений поверхностной плотности лазерной энергии, когда величина полного импульса, переданного поверхности продуктами испарения

$$\Pi = \iint P_s dt dS,$$

удовлетворяет условию

$$\Pi \gg S(a\sigma\rho)^{1/2}$$

(σ — коэффициент поверхностного натяжения, a — характерный радиус области приложения давления, близкий к радиусу лазерного пятна на поверхности, S — площадь этой области), поверхность жидкости в области приложения давления отдачи после переходного процесса принимает форму полусферы, расширяющейся некоторое время внутрь жидкости. Показано, что экспериментальное исследование закона этого расширения позволяет найти абсолютную величину Π , определить которую другими способами в случае жидкостей затруднительно. При $\Pi \sim S(a\sigma\rho)^{1/2}$ поверхность отклоняется от положения равновесия на величину порядка a . Если $\Pi \ll S(a\sigma\rho)^{1/2}$, то смещения поверхности невелики, и их описание при некоторых дополнительных предположениях сводится к решению начальной задачи для акустического потенциала, распределенного на поверхности жидкости [94]. Начальное возмущение поверхности на месте приложения импульсного давления отдачи приводит к формированию цуга расходящихся гравитационно-капиллярных волн (ГКВ). В линейном случае малых отклонений от положения равновесия профиль ГКВ можно рассчитать аналитически. Так, на достаточном удалении от места возбуждения углы отклонения поверхности в ГКВ описываются следующим выражением, полученным асимптотической оценкой интегралов работы [93] по методу стационарной фазы:

$$\varphi(r_0, t) \approx \sum_{i=1,2} \frac{2}{\rho} \frac{\Lambda(k_i)}{\Omega(k_i)} k_i^{5/2} \frac{\exp(-\beta(k_i)t) \sin[\Omega(k_i)t - k_i r_0]}{[(\partial^2 \Omega / \partial k^2)_{k=k_i}]^{1/2} (r_0 t)^{1/2}}, \quad (4.2)$$

где дисперсионное соотношение для ГКВ: $\Omega^2(k) = (\sigma k^3 / \rho) + gk$, r_0 — расстояние до точки наблюдения в плоскости границы жидкости, значения волновых чисел k_i находятся как точки стационарной фазы из уравнения $d\Omega/dk = r_0/t$; $\beta(k)$ — коэффициент затухания ГКВ, $\Lambda(k)$ — преобразование Ханкеля от распределения импульса отдачи по области приложения давления:

$$\Lambda(k) = \int_0^\infty \int P_s(t, R) R J_0(kR) dR dt$$

(предполагается, что распределение импульса отдачи зависит лишь от расстояния R до центра области приложения давления).

Использование возбуждаемых лазерным излучением на поверхности жидкости ГКВ в качестве зондирующего сигнала основано на том обстоятельстве, что параметры цуга ГКВ и коэффициент ее затухания при распространении $\beta(k)$ полностью определяется свойствами поверхности, такими как коэффициент поверхностного натяжения σ , модуль поверхностной упругости ϵ , а также вязкостью жидкости [96—98]. Таким образом, экспериментальная регистрация пространственно-временных характеристик ГКВ позволяет, в принципе, восстанавливать свойства поверхности и, тем самым, решать ряд актуальных задач физической химии поверхностей, связанных с изучением свойств пленок

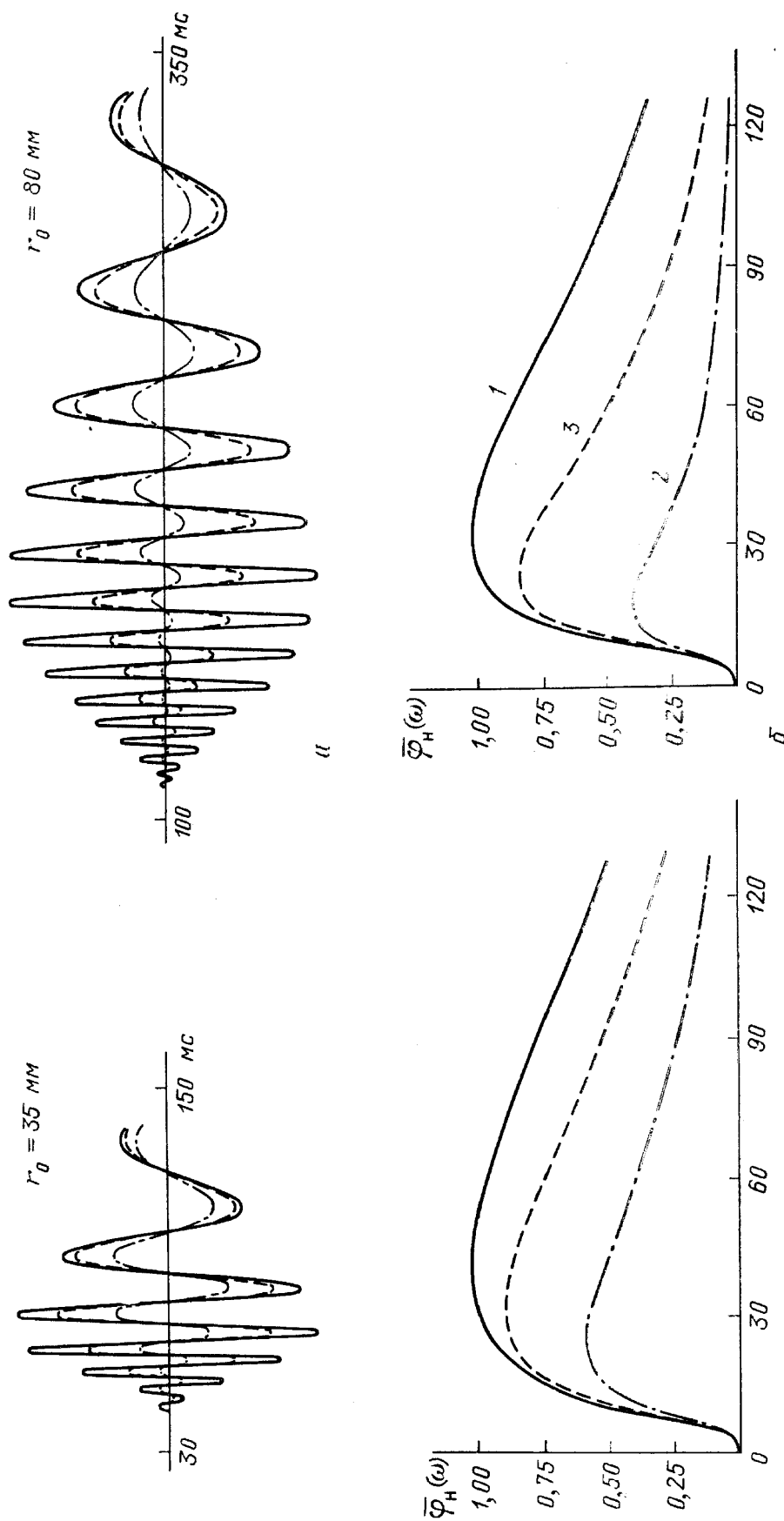


Рис. 21. Профили углов наклона в индуцированных лазерным излучением пакетах ГKB (а) и их нормированные амплитудные спектры (б) для двух расстояний до точки наблюдения и разных типов поверхностей: чистая поверхность (1), поверхность, покрытая пленкой ПАВ, для которой $\varepsilon = 10^{-2}$ Н/м и влияние процессов релаксации мало (2), для того же значения ε при выраженных процессах диффузионного обмена между поверхностью и объемом жидкости в области энергонесущих частот (3) [95]. По осям абсцисс на рис. б отложено $\omega/2\pi$, Гц

поверхностно-активных веществ и динамических релаксационных процессов, происходящих на таких поверхностях [97].

На рис. 21 представлены результаты расчета профилей пакетов ГКВ, а также их спектров как для чистой поверхности жидкости ($\epsilon=0$), так и для поверхности, покрытой пленкой ПАВ. Следует отметить, что в ситуации, когда процессами релаксации на поверхности можно пренебречь, модуль ϵ — величина действительная (случай «чисто упругой» поверхности); если же времена протекания релаксационных процессов сравнимы с характерным периодом осцилляции в ГКВ, то модуль ϵ становится комплексной величиной. Для иллюстрации этого случая на рис. 21 выбран процесс диффузионного обмена между поверхностью и объемом жидкости, аналитическое описание которого, а также соответствующие выражения для нахождения ϵ содержатся в работе [96].

Предлагаемая методика диагностики поверхности с помощью дистанционного возбуждения ГКВ мощным импульсным лазерным излучением имеет ряд преимуществ перед традиционными способами зондирования поверхности, в которых, как правило, электромеханический вибратор генерирует стоячие капиллярные волны фиксированной частоты. Диагностика с помощью относительно широкополосного пакета ГКВ позволяет непосредственно определять спектр коэффициента затухания $\beta(\omega)$. Действительно, как можно показать, при одновременной регистрации пакета ГКВ в двух точках наблюдения r_1 и r_2 мы можем определить спектр $\beta(\omega)$, даже не располагая информацией о распределении на поверхности импульсного давления отдачи,

$$\beta(\omega) = \frac{v_r(\omega)}{r_2 - r_1} \ln \frac{\overline{\varphi}(\omega, r_1) r_1^{1/2}}{\overline{\varphi}(\omega, r_2) r_2^{1/2}}, \quad (4.3)$$

где $\overline{\varphi}(\omega, r)$ — спектр экспериментально зарегистрированного в точке r пакета ГКВ, $v_r(\omega)$ — групповая скорость ГКВ. Знание спектра $\beta(\omega)$ дает возможность найти спектр модуля поверхностной упругости $\epsilon(\omega)$, который играет важную роль в физической химии поверхности. Сопоставление зависимостей $\epsilon(\omega)$ для различных значений поверхностной концентрации ПАВ позволяет исследовать динамические поверхностные явления: диффузионный обмен между объемом жидкости и поверхностью, разрушение-образование мицелл на поверхности, переориентации сложных органических молекул и т. д. [97, 98].

Заключение. Представленные выше результаты могут служить свидетельством того, что в лазерной ОА диагностике формируется новое направление — лазерная динамическая ОА диагностика. Кратко напомним, что основные достигнутые к настоящему времени результаты можно разделить на две группы.

1. Распространение метода ОА диагностики на задачи анализа физико-химических характеристик (в том числе их пространственных распределений) сложных сред: многофазных образцов, биологических объектов, тонких пленок, слоистых и мутных сред и структур. Повышение разрешающей способности и чувствительности метода по сравнению с амплитудными вариантами ОА диагностики.

2. Новые данные о поведении вещества в сильных электромагнитном и акустическом полях, полученных при анализе нелинейно-акустических эффектов, светоиндуцированных химических реакций, быстропротекающих фазовых превращений под действием лазерного излучения. Успешный контроль технологических процессов в электронной промышленности (кристаллизация, отжиг, водоподготовка и т. д.).

Результаты первой группы могут быть получены с использованием относительно маломощных лазерных импульсов. Напротив, результаты

второй группы основаны на использовании импульсов мощных лазеров, в том числе технологических.

Несмотря на очевидные успехи, вряд ли будет ошибочным утверждение, что ЛДОА-диагностика находится в начале своего становления. Ее дальнейшее развитие связано с более углубленным изучением эффектов ОА преобразования при взаимодействии когерентного оптического излучения с веществом. Это взаимодействие по природе своей нелинейно. Можно было видеть, однако, что нелинейные модели и теории, используемые для описания процессов ОА преобразования и обоснования ЛДОА-диагностики, вполне удовлетворительно «работают» при относительно умеренных интенсивностях света и несут важную информацию о параметрах вещества.

Дальнейший прогресс в ЛДОА-диагностике лежит, по-видимому, на пути изучения роли неравновесных процессов в лазерном ОА преобразовании, причем важными здесь могут оказаться нетрадиционные «нелинейно-колебательные» подходы, свойственные нелинейной волновой динамике. Примером такого подхода, который может иметь непосредственное отношение к прогрессу в ЛДОА-диагностике, может служить изучение поверхностных процессов в лазерной макрокинетике. Последняя включает в себя исследования теплового действия лазерного излучения на химически активные среды. Начало этих исследований связано с обнаружением *термохимической неустойчивости* при нагреве сталей непрерывным излучением СО₂-лазера и соответствующими теоретическими расчетами и моделями (см. [99]). Нетрадиционный нелинейно-колебательный подход, характерный для нелинейной волновой динамики, оказался также весьма плодотворным и наиболее адекватным для описания многих разнообразных явлений лазерной макрокинетики [100]. Выяснилось, например, что среда, нагреваемая лазерным излучением, обладает высокой способностью к самоорганизации. Хотя в большинстве случаев исследования явлений самоорганизации проводились в условиях действия непрерывного лазерного излучения на химически активную пространственно неоднородную среду, а в настоящем обзоре мы говорили о ЛДОА-диагностике в условиях действия лазерных импульсов, тем не менее важными в конечном итоге с точки зрения прогресса ЛДОА-диагностики являются сведения о пространственно-временных характеристиках процессов в лазерной макрокинетике и их связи с процессами ОА преобразования. Изучение этой связи в различных условиях действия конкретного оптического излучения позволит создать новые методы ЛДОА-диагностики и использовать их для контроля и дальнейшего понимания процессов лазерной макрокинетики, а это значит, и для контроля разнообразных лазерных технологий.

ПРИМЕЧАНИЯ К ТЕКСТУ

¹ Более узкое понятие «ОА диагностика с высоким временным разрешением» традиционно относится к методам, основанным на измерении времени спада отклика в ОА ячейках для газообразных образцов.

² Имеется группа работ, авторы которых характеризуют свое направление термином «ЛДОА-диагностика с разрешением во времени». По существу, однако, речь идет о стробоскопическом наблюдении быстропротекающих процессов ОА взаимодействия при возбуждении звука двумя последовательными наносекундными импульсами и приема отклика сравнительно низкочастотным пьезоприемником [35, 36].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лазерная аналитическая спектроскопия/Под ред. В. С. Летохова.— М.: Наука, 1986.
2. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света.— М.: Наука, 1981.
3. Ахманов С. А., Вислоух В. А., Чиркин А. С.//УФН. 1986. Т. 149. С. 450.

- 4 Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия.— М.: Наука, 1984.
- 5 Tam A. C. // Rev. Mod. Phys. 1986. V. 58. P. 381.
- 6 Hutchins D., Tam A. C. // IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., and Frequency Control. 1986. V. 33. P. 429.
- 7 Rosencwaig A. // Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy.— New York: John Wiley, 1980.
- 8 Дукина Т. А., Егоров С. В. // Проблемы нелинейной акустодиагностики.— Таллинн: Валгус, 1986.— С. 8.
- 9 Royce B. S. H., Benziger J. B. // IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectr., and Frequency Control. 1986. V. 33. P. 561.
- 10 Coufal H., Moller V., Schneider S. // Appl. Opt. 1982. V. 21. P. 116.
- [11] Coufal H., Moller V., Schneider S. // Ibidem. P. 2239.
- 12 Zerlia T. // Appl. Spectr. 1986. V. 40. P. 214.
- 13 Teramae N., Tanaka S. // Ibidem. 1985. V. 39. P. 797.
- 14 Olmstead M. A., Amer N. M., Kohn S. E., Fournier D., Boccara C. // Appl. Phys. 1983. V. 32. P. 141.
- 15 Sullivan B., Tam A. C. // JASA. 1984. V. 75. P. 437.
- 16 Sigrist M. W. // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 83.
- 17 Mason W. P., Truiston R. N. // Physical acoustics. V. 14/Ed. W. P. Mason.— New York: Academic Press, 1979.
- 18 Овчинников О. Б., Пашин А. Е., Пученков О. В., Роторгуев Д. А. // Акуст. ж. 1987. Т. 33. С. 312.
- 19 Веселовский И. А., Дорожкин Л. М. и др. // Ibidem. С. 834.
- 20 De Reggi A. S., Roth S. C., Kenney J. M., Edelman S., Harris G. R. // JASA. 1981. V. 69. P. 858.
- [21] Bar-Cohen Y., Stubbs D. A., Hoppe W. C. // JASA. 1984. V. 75. P. 1034.
- 22 Lewin P. A. // Ultrasonic. 1981. V. 19. P. 213.
- 23 Алексеев В. Н., Егоров С. В., Наугольных К. А., Овчинников О. Б., Пашин А. Е., Пученков О. В., Участнов В. Н. // Акуст. ж. 1987. Т. 33. С. 961.
- 24 Лямшев Л. М., Седов Л. В. // Ibidem. 1981. Т. 27. С. 5.
- 25 Лямшев Л. М., Наугольных К. А. // Ibidem. С. 641.
- 26 Carotte E. F., Clark N. A., Möeller C. // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. P. 95.
- 27 Лямшев Л. М., Челноков Б. И. // Радиационная акустика.— М.: Наука, 1987.— С. 58.
- 28 Чабанов В. Е. Лазерный ультразвуковой контроль материалов.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986.
- 29 Бондаренко А. Н., Дробот Ю. Б., Круглое С. В. // Дефектоскопия. 1976. № 6. С. 85.
- 30 Tam A. C. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 510.
- [31] Tam A. C., Ayers G. // Proc. of the 5th Intern. Topical Meeting on Photoacoustics and Photothermal Phenomena.— Heidelberg, FRG, 1987.— P. 277.
- 32 Hutchins D. A., Nadeau T., Cielo P. // Can. J. Phys. 1986. V. 72. P. 113.
- 33 Rozen M., Wadley H. N. G., Mehrabian K. // Scripta Metallurg. 1981. V. 15. P. 1231.
- 34 Tam A. C., Leung W. P. // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 45. P. 1040.
- 35 Rothberg L., Bernstein M., Peters K. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 2569.
- 36 Heritier J. M., Siegman A. E. // IEEE J. Quantum. Electron. 1983. V. QE-19. P. 821.
- 37 Egerev S. V., Овчинников О. В., Пашин А. Е., Пученков О. В. // [31].— P. 331.
- 38 Карабутов А. А., Овчинников О. Б. // Судостроит. пром. Сер. «Акустика». 1987. В. 2. С. 93.
- 39 Божков А. И., Бункин Ф. В., Галстян А. М., Михалевиц В. Г. // Акуст. ж. 1982. Т. 28. С. 321.
- 40 Sessler G. M., West J. E. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 563.
- [41] Migliori A., Thompson J. D. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 479.
- 42 Gerhard-Multhaupt R. // Phys. Rev. Ser. B. 1983. V. 27. P. 2494.
- 43 Gerhard-Multhaupt R., Sessler G. M., West J. E., Holdik K., Haardt M., Eisenmenger W. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 2769.
- 44 Карабутов А. А., Руденко О. В., Черепецкая Е. Б. // Акуст. ж. 1979. Т. 25. С. 383.
- 45 Лямшев Л. М. // УФН. 1987. Т. 135. С. 637.
- 46 Егоров С. В., Наугольных К. А., Островский Л. А., Пашин А. Е., Сутин А. М., Участнов В. Н. // Акуст. ж. 1986. Т. 32. С. 172.
- 47 Егоров С. В., Наугольных К. А., Пашин А. Е., Участнов В. Н. // Ibidem 1984. Т. 30. С. 310.
- 48 Гаврилов Л. Р. // Физические основы ультразвуковой технологии/Под ред. Л. Д. Розенберга.— М.: Наука, 1970.
- 49 Верлань А. Ф., Сизиков В. С. Интегральные уравнения.— Киев: Наукова думка, 1986.
- 50 Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач.— М.: Наука, 1979.

- [51] Глотов В. П., Колобаев П. А., Неуймин Г. Г. // Акуст. ж. 1961. Т. 7. С. 421.
 52. Itoh M., Saito H. // Opt. Commun. 1983. V. 44. P. 229.
 53. Lai H. M., Young K. // JASA. 1982. V. 72. P. 2000.
 54. Heritier P. // Opt. Commun. 1983. V. 44. P. 267.
 55. Ronis D. // Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 2125.
 56. Егеров С. В., Пученков О. В. // Акуст. ж. 1986. Т. 32. С. 50.
 57. Tam A. C., Patel C. K. N. // Rev. Mod. Phys. 1981. V. 53. P. 517.
 58. Hunter S. D., Jones W. V., Malbrough D. J. // JASA. 1981. V. 69. P. 1563.
 59. Дунина Т. А., Егеров С. В., Лямшев Л. М., Наугольных К. А. // Акуст. ж. 1979. Т. 25. С. 60.
 60. Дунина Т. А., Егеров С. В., Наугольных К. А. // Письма ЖТФ. 1983. Т. 9. С. 410.
 [61] Pierce A. D. // JASA. Suppl. 1. 1982. V. 72. P. 513.
 62. Карабутов А. А. // УФН. 1985. Т. 147. С. 605.
 63. Malkin S., Cahen D. // Photochem. and Photobiol. 1979. V. 29. P. 803.
 64. La Grande J., Cahen D., Caplan S. // Biophys. J. 1982. V. 37. P. 4.
 65. Rothberg L. J., Simon I. D., Bernstein M., Peters K. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 3464.
 66. Bernstein M., Simon J. D., Peters K. S. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 241.
 67. Chien-Yu Kuo, Vieira M. M. F., Patel C. K. N. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 3333.
 68. Heihoff K., Braslavsky S. // Photoacoustic and Photothermal phenomena/Eds. P. Hess, J. Pelzl. — Berlin a. o.: Springer-Verlag, 1988. — P. 105.
 69. Нукифоров О. Ю., Пономарев Ю. Н. // Изв. вузов СОСР. Сер. «Физика». 1985. Т. 28. С. 37.
 70. Yoshimura M. // [31]. — P. 30.
 [71] Redmond R., Braslavsky S. // Ibidem. — P. 26.
 72. Beck K. M., Ringlevsky A., Gordon R. J. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 529.
 73. Bell C. E., Landt J. A. // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 10. P. 46.
 74. Kitamori T., Suzuki K. // [31]. — P. 180.
 75. Vogel A., Lauterborn W. // JASA. 1988. V. 4. P. 719.
 76. Дунина Т. А., Егеров С. В. и др. // Проблемы нелинейной акустики. — Новосибирск: Наука, 1987. — Ч. 1. С. 447.
 77. Hickman G. D., Edmonds J. R. // JASA. 1983. V. 73. P. 840.
 78. Бракнер К., Джорна С. Управляемый термоядерный синтез. — М.: Наука, 1977.
 79. Yeack C. E. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. P. 1043.
 80. Gorodetsky G., Kazyaka T. G., Melchev R. L., Srinivasan R. // Ibidem. 1985. V. 46. P. 828.
 [81] Dyer P. E., Srinivasan R. // Ibidem. 1986. V. 48. P. 445.
 82. Cross F. W., Al-Dhahir R. K., Dyer P. E., MacRobert A. J. // Ibidem. 1987. V. 50. P. 1019.
 83. Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. Н. // УФН. 1985. Т. 147. С. 175.
 84. Avanesyan S. N., Gusev V. E. // Appl. Phys. Ser. A. 1986. V. 40. P. 163.
 85. Гуляев Ю. В., Шкердин Г. Н., Эленкриг Б. Б. // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. С. 924.
 86. Здебский А. П. // Акуст. ж. 1989. Т. 35. С. 621.
 87. Lietoila A., Gibbons J. F. // Appl. Phys. Lett. 1979. V. 34. P. 332.
 88. Baltzer N., von Allmen M., Sigrist M. W. // Ibidem. 1983. V. 43. P. 826.
 89. Веселовский И. А., Жиряков Б. М. и др. // КЭ. 1985. Т. 12. С. 381.
 90. Аскарьян Г. А., Прохоров А. М., Чантурия Г. Ф., Шипуло Г. П. // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 2180.
 [91] Emmony D. C., Geerken M. B. // Infrared Phys. 1976. V. 16, No. 1/2. P. 87.
 92. Егеров С. В., Пашин А. Е. // ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 226.
 93. Зосимов В. В., Кукушкин М. Ю. и др. // Ж. ПМТФ. 1989. Т. 5. С. 33.
 94. Зосимов В. В., Наугольных К. А., Пученков О. В. // Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по физике акустико-гидродинамических явлений и оптоакустики. — Ашхабад: Изд-во АН ТССР, 1985. — С. 31.
 95. Egerev S. V., Lyamshev L. M., Puchenkova O. V. // Proc. of the 13th Intern. Congress on Acoustics. — Beograd, 1989. — P. 30.
 96. Lucassen-Reynders E. H., Lucassen J. // Adv. Colloid and Interface Sci. 1970. V. 2. P. 347.
 97. Tempel M., Lucassen-Reynders E. H. // Ibidem. 1983. V. 18. P. 281.
 98. Hansen R. S., Ahmad I. // Progress in Surface and Membrane Science. V. 4/Eds I. F. Danielli, M. D. Rosenberg, D. A. Cadenhead. — New York: Academic Press, 1971.
 99. Бонч-Бруевич А. М., Либенсон М. Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. С. 1104.
 100. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Луньянчук Б. С. // КЭ. 1980. Т. 7. С. 2658.