최소 부피 광음향 셀의 광음향 신호 재현성 향상에 관한 연구

김경석 · 이규승 · 안홍규 · 이응장 · 김대규 · 박승한[†]

연세대학교 물리학과

☎ 120-749 서울시 서대문구 성산로 262

(2011년 1월 26일 받음, 2011년 3월 18일 수정본 받음, 2011년 3월 21일 게재 확정)

광음향 분광학 연구에 빈번히 사용되는 최소 부피 개방형 광음향 셀을 이용하여 광음향 신호를 측정할 경우 최소 부피 광음향 셀의 밀폐상태는 광음향 신호의 재현성에 큰 영향을 미친다. 따라서 본 논문에서는 최소 부피 광음향 셀의 밀폐 효율을 높일 수 있는 고무오링 밀폐재를 적용한 구조를 설계하고 제작한 후, 제작한 구조체를 이용하여 다양한 재질의 고무 오링에 대한 광음향 신호를 주파수 별로 측정하고 분석하였다. 실험 결과 진공 그리스를 이용하여 광음향 셀을 밀폐하는 기존의 방식과 비교했을 때, 실리콘 고무 오링을 밀폐재로 사용하는 경우 광음향 신호의 진폭과 위상의 재현성이 각각 최대 53.4%와 80.4%까지 향상될 수 있음을 알 수 있었다.

Enhancing the Reproducibility of a Photoacoustic Signal Using a Minimum-volume Cell

Kyongseok Kim, Kewseung Lee, Hong-Gyu Ahn, Eung-Jang Lee, Dae-kyu Kim, and Seung-Han Park[†]

Department of Physics, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received January 26, 2011; Revised manuscript March 18, 2011; Accepted March 21, 2011)

Reproducibility obtained by a minimum-volume cell for photoacoustic (PA) signals is strongly dependent upon the sealing materials and sealing efficiency. Therefore, we have proposed, designed, and constructed an apparatus to enhance the sealing efficiency, and we have examined the reproducibility of amplitude and phase of PA signals with a minimum-volume cell. In particular, we have measured the PA signal as a function of modulation frequency for various rubber O-rings by using our apparatus. The results show that a silicon rubber O-ring can improve the reproducibility of the PA signal and phase by up to 53.4% and 80.4%, respectively, compared to that obtained by using the conventional sealing material, vacuum grease.

Keywords: Photoacoustic signal, Photoacoustic cell, Minimum volume cell, Reproducibility

OCIS codes: (110.5125) Photoacoustics; (000.2170) Equipment and techniques; (350.5340) Photothermal effects; (120.0120) Instrumentation, measurement, and metrology

I. 서 론

광음향 분광학은 실험 구성이 비교적 간단할 뿐만 아니라 시료에 손상을 주지 않고 특성 분석을 할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문에 반도체 시료의 광학적, 열적 성질은 물론 전하 운반자와 관련된 성질 등을 분석하는데 활발히 사용되고 있다^[1-4]. 광음향 신호를 측정하기 위한 실험 장비를 구성할 때 가장 중요한 요소는 광음향 셀(photoacoustic cell)이다. 따라서 다양한 구조와 형태의 광음향 셀이 1970년대 A. Rosencwaig

과 A. Gersho에 의해 고체 시료에 대한 광음향 이론이 발표된 이후 제작된 바 있다^[5]. 그러나, 이러한 셀들은 셀 내부 공간에 시료가 들어있는 구조이므로 광음향 셀의 부피를 줄이는 데 한계가 있었다. 이와 같은 한계를 극복할 수 있는 M. D. da Silva 등에 의해 제안된 최소 부피 개방형 광음향 셀은 신호 검출기인 마이크로폰 자체를 셀의 일부로서 사용하는 단순한 구조를 가지고 있고, 광음향 검출부의 부피를 최소화할 수 있기 때문에 높은 신호 대 잡음비를 얻을 수 있어 반도체 시료의 광음향 분광학에 널리 사용되어 왔다^[6, 7].

[†]E-mail: shpark@yonsei.ac.kr

Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

최소 부피 개방형 광음향 셀을 구성하는 방법은 시료와 마이크로폰 사이의 틈을 밀폐하는 재료와 밀폐 방식에 따라 크게 두 가지가 알려져 있다. 하나는 진공 그리스를 밀폐재로 사용하는 광음향 셀을 구성하는 것이며^{6, 7)}, 다른 하나는 별도로 제작된 샘플 홀더와 마이크로폰의 소리 주입구 주변에 단단한 환형 칼날(annular knife edge)를 달아 시료 양쪽에서 누르는 방식의 광음향 셀이다^{8, 9)}. 진공 그리스를 사용하는 광음향 셀은 반도체 시료뿐만 아니라 식물의 잎과 같은 생체 시료의 광음향 신호 측정 등에 광범위하게 쓰이고 있다^{7, 10)}. 환형 칼날을 사용하는 광음향 셀에는 기체의 압력 변화에 의한 광음향 신호는 물론 열적 팽 변형(thermoelastic strain) 및 전자적 변형(electronic strain) 등에 의한 광음향 신호를 얻는 데에도 사용되고 있다¹⁹⁾.

반도체 시료에 대한 광음향 효과의 이론은 L.C.M. Miranda와 V.A. Sablikov and V.B. Sandomirskii 등에 의해 정립되었는데, 이들의 이론을 바탕으로 광음향 신호의 진폭과 위상 그래프를 곡선 맞춤(curve fitting)을 하면 시료의 물성을 결정할 수 있다^{11, 12)}. 따라서 광음향 효과를 이용하여 시료의 물성을 결정하기 위해서는 일관된 광음향 신호를 얻는 것이 매우 중요하다. 일반적으로 최소 부피 광음향 셀의 밀폐를 위하여 사용하는 진공 그리스는, 마이크로폰에 시료를 접착할 때 도포하는 진공 그리스의 양과 밀폐를 위해 시료를 누를 때 진공 그리스가 눌린 정도에 따라 광음향 셀의 부피가 조금씩 변할 우려가 있고, 환형 칼날은 시료와 칼날 사이의 틈이 완전히 밀폐되지 못할 가능성이 있어 광음향 신호를 일관성 있게 구하기 어렵다.

따라서 본 연구에서는 광음향 신호의 재현성을 향상시킬 수 있는 방안으로 고무오링 밀폐재를 이용한 새로운 최소 부피 광음향 셀 구조체를 제안하고 이를 설계하여 제작한 후, 다양한 고무 오링 밀폐재에 대한 광음향 신호를 측정하고 분석하였다. 실험 결과 실리콘 재질의 고무 오링을 밀폐재로 사용할 경우, 진공 그리스를 이용하여 셀을 밀폐하는 기존의 방식과 비교했을 때 광음향 신호의 진폭과 위상의 상대적인 재현성이 각각 최대 53.4%와 80.4%까지 향상될 수 있음을 확인할 수 있었다.

II. 실험 및 분석

2.1. 광음향 실험장치

그림 1은 최소 부피 개방형 광음향 셀을 이용하여 고체 또는 반도체 시료의 광음향 신호를 측정하는 장비의 개략도이다. 광원은 파장이 830 nm인 레이저 다이오드이고 시료에 입사하는 빛의 세기가 100 mW가 되도록 조정하였다. 두 개의 볼록 렌즈를 이용하여 초점을 통과하는 레이저 광이 평행 광이 되도록 만들었으며, 직경은 약 3 mm가 되도록 하였다. 광원으로부터 나오는 빛은 초점을 지나면서 변조되는데, 210 Hz부터 60 Hz씩 값을 증가하여 1650 Hz까지 총 25개의 주파수에 대하여 광음향 신호를 측정하도록 구성하였다. 변조된 빛이 시료에 닿아 흡수되면 비방사 과정에 의해 열이 발

FIG. 1. Schematic of photoacoustic experimental setup.

생하고, 빛이 닿은 시료표면의 맞은 편 표면에 온도변화가 생기게 된다. 이때 표면과 맞닿은 공기층이 열을 전달받게 되므로 압력변화가 생기게 되어 광음향 신호가 발생된다. 이를 정전콘덴서 마이크로폰(KUB2123, Hosiden)의 진동판이 감지한다. 진동판에 감지된 광음향 신호가 전기 신호로 바뀌게 되면, 이를 프리앰프(Stanford Research SR560)로 증폭한 후 록인앰프(Signal Recovery 7265)를 통하면 진폭과 위상을 구할 수 있다. 본 연구에 사용한 시료는 도핑 농도가 10^{16} cm^{-3} 인 n형의 GaAs 반도체 시료였으며 크기는 6 mm × 6 mm였다.

2.2. 진공 그리스를 밀폐재로 한 광음향 셀의 신호 재현성

진공 그리스를 밀폐재로 이용하는 광음향 셀은 그림 1에서와 같이 마이크로폰 위에 진공 그리스를 바르고, 그 위에 시료를 얹어 적당히 눌러줌으로써 구성된다. 이 방식은 M. D. da Silva 등이 제안하고 그 이후로 널리 이용된 개방형 광음향 셀 구성방법과 동일하다^{6, 7)}.

진공 그리스를 밀폐재로 사용할 때 광음향 신호의 재현성을 확보하기 위해서는 다음과 같은 주의가 필요하다. 소리 주입구 둘레에 적정량의 진공그리스를 균일하게 도포해야 하며, 밀폐를 위해 시료를 누를 때 장착하는 시료마다 눌러주는 정도가 가능한 동일해야 한다. 시료에 의해 막히는 마이크로폰 내부 공간이 광음향 셀이 되고, 시료와 맞닿은 공기층의 압력 변화가 마이크로폰의 내부공간을 채우고 있는 공기의 압력 변화(단열 팽창 및 압축)를 야기하게 된다. 이때 광음향 셀의 부피와 신호는 반비례 관계에 있으므로 셀의 부피는 신호에 직접적인 영향을 주게 된다¹³⁾.

그림 2는 진공 그리스를 이용하여 시료를 마이크로폰에 10회 반복 접착하면서 측정한 광음향 신호의 진폭과 위상 값의 변조 주파수에 대한 그래프이다. 각각의 주파수에 대하여 10개의 광음향 신호 측정값에 대한 평균을 데이터 점으로 나타내었고, 오차는 평균값으로부터 표준편차를 더하고 뺀 값이 각각 오차 막대의 양끝의 값이 되도록 나타내었다. 진공 그리스를 이용하여 시료를 장착할 때마다 생성되는 광음향 셀의 모양과 부피는 조금씩 달라지기 때문에 오차 막대의 길이를 증가시키는 주요 원인이 된다.

FIG. 2. (a) Amplitude and (b) phase of PA signals obtained from minimum volume cell with vacuum grease as a function of modulation frequency.

2.3. 밀폐효율 향상을 위한 광음향 셀 구조체의 설계 및 제작

최소 부피 개방형 광음향 셀을 구성하는 밀폐재로 고무 오링을 사용하려 하는 이유는 고무 오링을 이용하면 광음향 셀의 밀폐성은 보장 받으면서 진공 그리스가 확보하지 못하는 일정한 부피의 셀을 확보할 수 있기 때문이다. 앞서도 언급했듯이 진공 그리스를 밀폐재로 쓸 경우 광음향 셀의 부피가 매년 조금씩 달라지는데, Rosencwaig-Gersho 이론에 따르면 광음향 신호의 진폭은 광음향 셀의 부피와 반비례 관계에 있으므로 광음향 셀의 부피변화가 생기면 그에 따라 광음향 신호의 진폭도 변하게 된다^[13]. 시료와 마이크로폰의 진동판 사이의 거리 변화 또한 광음향 신호의 위상에 영향을 줄 수 있다^[14]. 물론, 외부에서 힘을 가해 시료와 마이크로폰 사이에 있는 고무 오링이 일정한 압력으로 눌러지게 해야 밀폐성과 일정한 부피의 광음향 셀 부피를 유지할 수 있으므로, 광음향 신호의 재현성을 확보하려면 시료에 일정한 외력을 가해 줄 수 있는 별도의 구조가 필요하다.

그림 3 (a)와 (b)는 고무 오링에 일정한 압력을 가하여 광

FIG. 3. (a) Schematic and (b) picture of proposed apparatus to enhance the reproducibility of PA signal for employing rubber O-ring as a sealing material.

음향 신호의 재현성을 확보할 수 있도록 설계한 광음향 셀 구조체의 단면도와 실제 제작된 셀 구조체를 각각 보여 주고 있다. 제안된 구조체는 크게 시료의 위치를 고정하기 위한 샘플 홀더와 정전 콘덴서 마이크로폰이 장착되어 있는 마이크로폰 장치로 구성되어 있다. 마이크로폰의 지름은 6 mm 이고 마이크로폰의 소리 주입구 주변에 내경 2.5 mm 인 고무 오링을 접착시켰다. 샘플 홀더 가운데에 시료를 올려놓으면, 샘플 홀더의 상하좌우 네 방향에 결합된 마이크로미터 헤드의 팔(arm)을 접근시켜 시료가 움직이지 않게 하고 미세 조절을 통하여 광음향 신호의 반복 측정 시 시료의 위치를 동일하게 만들 수 있도록 설계 되었다. 시료가 샘플 홀더에 장착된 상태에서 마이크로폰을 샘플 홀더와 결합하면 스프링의 복원력에 의해 고무 오링이 눌러 시료와 마이크로폰 사이의 틈이 밀폐되게 된다.

2.4. 고무 오링의 재질 선택

제작한 광음향 셀 구조체를 사용하여 다양한 재질의 고무 오링에 대한 광음향 신호의 재현성을 측정하였다. 고무 오링의 재질에 따른 광음향 신호를 살펴보면 같은 조건과 동일한 변조 주파수에서도 측정할 때마다 매년 다른 진폭과 위상을

가진 신호를 주는 경우가 종종 발생하였고, 고무 오링의 재질에 따라 그 정도가 달라졌다. 또한 광음향 셀을 밀폐한 직후에는 광음향 신호의 흔들림이 심하고 시간이 지나면서 광음향 신호가 안정적으로 측정이 된다는 사실을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 고무 오링이 눌러 광음향 셀이 밀폐되었을 때 그 재질의 특성(예를 들어, 경도)에 따라 시료와 고무 오링 사이의 틈을 완전히 밀폐하는데 시간이 걸린다고 해석할 수 있다. 따라서 고무 오링의 재질에 따라 광음향 셀을 밀폐한 후 시간에 따른 광음향 신호의 변화를 확인하고 밀폐 직후와 시간이 흐른 후의 광음향 신호의 차이가 적은 고무 오링을 선택하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

변조 주파수는 210 Hz로 고정하고, 샘플 홀더와 마이크로폰 장치를 결합한 후 매 2분마다 광음향 신호의 크기와 위상을 측정하였다. 시중에서 쉽게 구할 수 있는 실리콘 고무(silicon rubber), 바이톤 고무(viton fluoro rubber), 니트릴 고무(acrylo nitril butadiene rubber, NBR), 그리고 에틸렌-프로필렌(ethylene propylene terpolymer, EPDM)고무 재질로 된 네 가지 종류의 오링을 교체해가며 광음향 신호를 측정하였다. 그림 4는 각각의 고무 오링에 대한 광음향 신호 세기와 위상의 시간 변화를 나타낸 그래프이다.

FIG. 4. (a) Amplitudes and (b) phases of PA signals obtained from minimum volume cell with four different rubber O-rings as a function of response time.

광음향 신호의 진폭은 실리콘 고무의 경우 거의 일정한 반면에 바이톤 고무와 니트릴 고무는 시간에 따라 증가하다가 서서히 일정해지는 양상을 보인다. 반면, 에틸렌-프로필렌 고무는 시간에 따라 감소하면서 일정해진다. 광음향 신호의 위상도 실리콘 고무에서 시간에 따른 안정성이 가장 좋은 것으로 보여진다. 에틸렌-프로필렌 고무는 20분 동안 5도 정도의 위상 변화폭을 가지므로 재현성이 거의 없다고 볼 수 있고, 바이톤 고무와 니트릴 고무는 비교적 안정적인 위상값이 측정되지만 초기의 위상 변화가 실리콘 고무에 비해 크다. 따라서, 실리콘 고무 재질의 고무 오링이 광음향 신호의 재현성을 확보하는데 적합한 재료라고 볼 수 있다.

2.5. 광음향 셀 구조체를 이용한 광음향 신호의 재현성 실험

실리콘 고무로 만들어진 오링을 마이크로폰에 접착하여 셀을 만들고, 위에서 기술한 진공 그리스를 밀폐재로 하여 신호를 측정했던 방식과 같은 방법으로 10회 반복 측정하였다. 그림 5는 이렇게 측정한 광음향 신호의 진폭과 위상 그래프이다. 그림 2와 비교해보면 신호 진폭과 위상 모두 오차가 전반적으로 작아진 것을 확인할 수 있으며, 특히 위상에서의 재현성이 많이 향상된 것을 알 수 있다.

FIG. 5. (a) Amplitude and (b) phase of PA signals obtained from minimum volume cell with a silicon rubber O-ring.

진공 그리스를 이용한 최소 부피 광음향 셀을 이용하여 측정한 광음향 신호와, 구조체와 실리콘 고무 오링을 이용한 광음향 셀을 이용하여 측정한 광음향 신호의 재현성을 정량적으로 비교하기 위하여 변조 주파수에 따른 광음향 신호를 측정하고 그 측정오차의 그래프를 그려보면 그림 6과 같다. 광음향 신호의 진폭의 경우 각 주파수에서의 진폭에 대한 오차의 상대적인 비($2\sigma/m$, m 은 평균, σ 는 표준편차를 의미)를 계산하여 비교하였고, 위상의 경우는 오차(2σ)를 그대로 비교하였다. 진폭의 경우 고무 오링과 구조체를 이용한 광음향 셀로 측정된 값의 상대적인 오차가 진공 그리스의 것보다 0.43 ~ 2.9% 줄어든 것을 알 수 있으며, 위상은 810 Hz에서의 편차를 제외하면 오차가 1.5 ~ 2.5 도 정도 줄어들었음을 알 수 있었다. 이는 비율로 보면 진폭은 4.3 ~ 53.4%, 위상은 44.4 ~ 80.4% 만큼 오차가 줄어든 것을 의미한다. 본 연구에서 제안한 구조체와 고무 오링을 이용한 광음향 셀은 단순히 진공 그리스를 이용한 광음향 셀과 비교해 볼 때 대부분의 변조 주파수 영역에서 재현성의 향상이 있었으며, 진폭에서 보다는 위상에서 재현성의 향상이 더 두드러진 것을 알 수 있었다. 단, 변조 주파수가 810 Hz 일 때 고무 오링과 구조

체가 결합한 광음향 셀에서의 오차가 갑자기 커지고, 특히 위상의 경우에는 진공 그리스를 이용한 광음향 셀보다도 재현성이 저하되는데, 이것은 광음향 셀 구조체의 형상에 따른 현상으로 예측되며, 광음향 셀의 형상을 변화시키는 등의 방법으로 이러한 현상을 제거할 수 있을 것으로 생각된다.

III. 결 론

본 연구에서는 고체 시료의 광음향 셀에서 신호 재현성을 높일 목적으로 밀폐재로서 고무 오링을 사용하는 구조체를 설계, 제작하였다. 또한 재현성 확보에 적합한 고무 오링을 선택하여 반도체 시료의 광음향 신호를 반복 측정 후 진공 그리스를 이용한 광음향 셀에서 구한 광음향 신호의 재현성과 비교하여 보았다. 그 결과 고무 오링을 이용한 광음향 셀은 반복 측정 오차가 진폭은 4.3 ~ 53.4%, 위상은 44.4 ~ 80.4% 만큼 줄어든다는 사실을 알 수 있었다. 재현성 향상과 더불어, 진공 그리스를 이용한 광음향 셀에서는 측정 후 시료에 묻은 진공 그리스를 측정 후 세척해야 하는 반면 광음향 셀 구조체와 고무 오링을 이용할 경우에는 별도로 시료를 세척할 필요가 없다는 장점이 있다. 따라서 최소 부피 광음향 셀의 밀폐 효율을 높일 수 있도록 본 논문에서 제안한 구조체와 실리콘 고무 오링을 이용하여 고체나 반도체 시료의 광음향 신호를 측정한다면 기존의 방법 보다 광음향 신호의 재현성을 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 2단계 두뇌한국 21(BK21) 사업과 미래유망 융합기술 파이오니어 사업(2010-0002211)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

References

1. A. P. Neto, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, "Photoacoustic investigation of semiconductors: influence of carrier diffusion and recombination in PbTe and Si," *Phys. Rev. B* **40**, 3924-3930 (1989).
2. A. P. Neto, H. Vargas, N. F. Leite, and L. C. M. Miranda, "Photoacoustic characterization of semiconductors: transport properties and thermal diffusivity in GaAs and Si," *Phys. Rev. B* **41**, 9971-9979 (1990).
3. P. M. Nikolic, D. M. Todorovic, D. G. Vasiljevic, P. Mihajlovic, K. Radulovic, Z. D. Ristovski, J. Elazer, V. Blagojevic, and M. D. Dramicanin, "A photoacoustic investigation of transport properties and thermal diffusivity of InSb single crystals," *Microelectronics Journal* **27**, 459-469 (1996).
4. E. Marin, I. Riech, P. Diaz, J. J. Alvarado-Gil, R. Baquero, J. G. Mendoza-Alvarez, H. Vargas, A. Cruz-Orea, and M. Vargas, "Photoacoustic determination of non-radiative carrier lifetimes," *J. Appl. Phys.* **83**, 2604-2609 (1998).
5. A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*

FIG. 6. (a) Amplitude and (b) phase of PA signals obtain from vacuum grease PA cell and rubber O-ring PA cell.

- (John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, USA, 1984), Chapter 12.
6. M. D. da Silva, I. N. Bandeira, and L. C. M. Miranda, "Open-cell photoacoustic radiation detector," *J. Phys. E : Sci. Instrum.* **20**, 1476-1478 (1987).
 7. M. V. Marquezini, N. Cella, A. M. Mansanares, H. Vargas, and L. C. M. Miranda, "Open photoacoustic cell spectroscopy," *Meas. Sci. Technol.* **2**, 391 (1991).
 8. D. M. Todorovic and P. M. Nikolic, "A novel design of photoacoustic cells for the investigation of semiconductors," in *Proc. 20th International Conference on Microelectronics* (Nis, Serbia, Sep. 1995), pp. 165-168.
 9. D. M. Todorovic, P. M. Nikolic, and A. I. Bojicic, "Thermoelastic and electronic strain contributions to the frequency transmission photoacoustic effect in semiconductors," *Phys. Rev. B* **55**, 15631-15642 (1997).
 10. P. R. Barja, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, and P. L. C. A. Alves, "Photoacoustics as a tool for the diagnosis of radicular stress: measurements in eucalyptus seedlings," *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 1 (2003).
 11. L. C. M. Miranda, "Theory of the photoacoustic effect in semiconductors influence of carrier diffusion and recombination," *Appl. Opt.* **21**, 2923-2928 (1982).
 12. V. A. Sablikov and V. B. Sandomirskii, "The photoacoustic effect in semiconductors," *Phys. Stat. Sol. B* **120**, 471 (1983).
 13. A. Rosencwaig and A. Gersho, "Theory of the photoacoustic effect with solids," *J. Appl. Phys.* **47**, 64-69 (1976).
 14. U. Zammit, M. Marinelli, and R. Pizzoferrato, "Surface states and buried interface states studies in semiconductors by photothermal deflection spectroscopy," *J. Appl. Phys.* **69**, 3286-3290 (1991).