

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ГЕОСИСТЕМ И  
ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



Михайлова Дарья Сергеевна

**ОПТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ  
ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СЛОЁВ  
ВЕЩЕСТВА**

2.2.6 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор технических наук, доцент  
Айрапетян Валерик Сергеевич

Новосибирск – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....  | 5  |
| ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗЛУЧЕНИЯ<br>.....                                      | 12 |
| 1.1 Спектроскопия как метод исследования.....  | 12 |
| 1.2 Классификация спектроанализаторов.....   | 12 |
| 1.3 Дифракционные оптические спектроанализаторы.....   | 13 |
| 1.3.1 Принципы работы спектроанализаторов.....   | 13 |
| 1.3.2 Факторы влияющие на разрешающую способность.....   | 14 |
| 1.4 Принципы интерференционной спектроскопии.....  | 15 |
| 1.5 Интерференционные спектроанализаторы.....  | 18 |
| 1.5.1 Многолучевая интерференция.....  | 18 |
| 1.5.2 Разрешающая способность.....   | 20 |
| 1.5.3 Светосила по освещенности и потоку.....  | 23 |
| 1.6 Спектрометры со скрещением дисперсий.....  | 24 |
| 1.7 Оптико-акустическая спектроскопия.....   | 27 |
| 1.8 Эллипсометрия.....   | 28 |
| 1.8.1 Суть метода эллипсометрии.....   | 28 |
| 1.8.2 Типы эллипсометрических измерений.....   | 31 |
| 1.8.3 Классификация схем.....  | 34 |
| 1.8.4 Преимущества и недостатки эллипсометрии.....   | 35 |
| 1.9 Применение оптической спектроскопии для исследования спектров<br>поглощения сверхтонких слоев..... | 36 |
| 1.9.1 Принципы абсорбционной спектроскопии.....  | 36 |
| 1.9.2 Отражательно-абсорбционная спектроскопия адсорбированных<br>слоев.....                           | 36 |
| 1.9.3 Спектроскопия полного нарушенного внутреннего отражения.....                                     | 37 |
| 1.10 Методики спектроскопии адсорбированных слоев.....   | 39 |
| 1.10.1 Взаимодействие излучения с адсорбированным на прозрачной<br>поверхности слоем.....              | 39 |
| 1.10.2 Элементарные вопросы физхимии адсорбированного состояния.....                                   | 40 |

|   |            |
|---|------------|
| 1.10.3 ИК-спектроскопия для исследования тонких пленок .....  | 43         |
| 1.10.4 Внутррезонаторное поглощение при лазерном анализе .....  | 45         |
| Выводы по главе 1 .....   | 48         |
| <b>ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ<br/>ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ<br/>МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ВЕЩЕСТВА .....</b>   | <b>51</b>  |
| 2.1 Взаимодействие света с адсорбированным на поверхности оптического волновода слоем молекул.....  | 51         |
| 2.2 Усиление поглощения в низкоразмерных слоях адсорбированных на поверхностях твердых тел за счет прохождения света монохроматора через пакет прозрачных плоских пластин .....                         | 58         |
| 2.3 Оптическая ячейка в виде трехзеркального многолучевого интерферометра с диэлектрическим зеркалом полного внутреннего отражения .....  | 64         |
| 2.4 Оптическая интерференционная ячейка усиления слабого поглощения с внутррезонаторным расположением исследуемых адсорбированных слоев....   | 73         |
| 2.5 Определение условий согласования параметров базового монохроматора и приставки к нему в виде оптической многолучевой интерференционной ячейки .....   | 77         |
| 2.6 Интерференционный монохроматор с большой величиной свободной от наложений спектральной областью и высоким разрешением, применяемый для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев ..... | 88         |
| Выводы по главе 2.....  | 98         |
| <b>ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ СТЕНДОВ УСТРОЙСТВ,<br/>ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ<br/>АДсорБИРОВАННЫХ НА ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ СЛОЕВ.....</b>                                  | <b>100</b> |
| 3.1 Испытательный стенд для измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев на принципах нарушенного полного внутреннего отражения в оптических волноводах .....                         | 100        |
| 3.2 Испытательный стенд для измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества в оптическом диапазоне на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины.....   | 102        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.3 Разработка испытательного стенда спектроанализатора с комбинацией дифракционного монохроматора и интерференционного многолучевого интерферометра..... | 105        |
| Выводы по главе 3.....  | 111        |
| <b>ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ .....</b>  | <b>113</b> |
| 4.1 Исследования спектра адсорбированных слоев с использованием оптоволоконной приставки .....  | 113        |
| 4.2 Исследования спектра поглощения адсорбированных слоев с применением принципов мультипликативного увеличения эффективной толщины пленки                | 114        |
| 4.3 Исследования спектров излучения спектрофотометра и интерференционной приставки .....  | 118        |
| Выводы по главе 4.....  | 121        |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....  | 122        |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 124        |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акты внедрения результатов работы .....  | 138        |

## **ВВЕДЕНИЕ**

В научных исследованиях и промышленных технологиях важную роль играет знание закономерностей поверхностных явлений, обусловленных наличием на поверхности твердых тел тонких слоев различных веществ, в том числе адсорбированных газов атмосферы. Для понимания физических процессов в пленках необходимо знать их химический состав. Важную роль в изучении состава веществ играют спектроскопические методы исследования.

Для исследования состава тонких слоев на поверхности в настоящее время используются методы лазерной спектроскопии, методы комбинационного рассеяния света (КРС), электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, оптической спектроскопии, и др. [1-5]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Как правило, указанные методы являются контактными и разрушающими, а также дорогостоящими. Классический метод спектроскопии оптического поглощения малоприменим для исследования состава очень тонких пленок на поверхности, так как длина оптического пути в поглощающей свет среде очень мала и приходится искусственно увеличивать уровень поглощения для повышения чувствительности методики. Этот подход можно реализовать, например, путем многократного прохождения оптического сигнала при нормальном падении пучка, либо в продольном направлении за счет нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [6-9].

### **Степень разработанности темы исследования**

Основоположителем спектрального анализа в России (СССР) можно считать М.А. Ельяшевича, заложившего основы современной теории атомных и молекулярных спектров.

Молекулярный спектральный анализ получил развитие в середине XX века в работах М. В. Волькенштейна и П. П. Шоригина, Э. В. Шпольского, В.Н. Лисицина, В.П. Чеботаева [10-13]. За рубежом, примерно в это же время в области масс-спектрометрии работали Р. Гольке и Ф.У. Маклаферти [14], впервые разработав хромато-масс-спектрометр. Огромный вклад в развитие лазерной спектроскопии внес американский физик А. Л. Шавлов [15], разработавший

способы, позволяющие преодолеть трудности, связанные с доплеровским уширением.

Развитие элементной базы микроэлектроники и появление многоэлементных твердотельных детекторов излучения в 80-е годы XX века привело к массовому использованию в промышленности атомно-эмиссионного спектрального анализа. В России исследованиями в этой области в разное время занимались Карцев А.В., Букарь В.П., Чесноков В.В., Лабусов В.А., Бехтерев А.В., Шакиров Н.Ф., Золотарева Н.И. и некоторые другие ученые [5, 16-21]. За рубежом – Amoruso S., Liu X. W., Lin J.H., Batié W., Smichowski P., Wuilloud J.C.A. [22-26].

В настоящее время исследование методов спектрального анализа и разработка необходимых для этого устройств проводится в таких организациях как Институт геохимии им. А.П. Виноградова, СКБ Хроматэк, ВМК-Оптоэлектроника, АРС Качество, Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, а так же в StellarNet (Австралия), B&W Tek (США), Ocean Insight (США), PerkinElmer (США).

Спектры поглощения веществ, находящихся как в твердом, так и в жидком состоянии, существенно отличаются от спектров адсорбированных молекул, так как в процессе адсорбции изменяется, их энергетический спектр [27, 28].

Актуальными являются исследования спектров поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев в области спектра от 300 до 350 нм. С помощью данных исследований можно описать процессы, которые происходят при лазерном парофазном химическом осаждении тонких пленок, адсорбированных при воздействии лазерного излучения с длиной волны 334 нм. Так как подложка прозрачна для излучения этой длины волны, на ее поверхности не должен происходить пиролиз, вызванный выделением тепла [27 - 29].

Кроме того, такие методы спектрального анализа, как лазерная спектроскопия, электронная спектроскопия и масс-спектрометрия не позволяют исследовать спектры адсорбированных на прозрачных подложках слоев. Такие

исследования возможно проводить при помощи спектрофотометрии, повысив чувствительность метода.

Таким образом, решение проблемы улучшения чувствительности существующих методов спектрального исследования адсорбированных и низкоразмерных слоев на поверхностях твердых тел, а также разработка соответствующей исследовательской аппаратуры, в том числе в виде приставок к промышленным дифракционным спектрофотометрам, увеличивающих их разрешение в десятки раз с сохранением охвата широкой области спектра, является весьма актуальным.

**Цель работы** – повышение чувствительности методов и разрешающей способности аппаратуры для измерения оптических спектров поглощения адсорбированных и низкоразмерных слоев вещества на поверхностях твердых тел.

Для достижения цели работы были **поставлены следующие задачи**:

1. Провести сравнительный анализ известных методов регистрации спектров поглощения сверхтонких слоев на поверхностях твердых тел и оценить их эффективность.

2. Разработать метод измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне на принципах НПВО в оптических волноводах.

3. Разработать метод измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины.

4. Разработать принципы создания многолучевых интерференционных устройств с увеличенной свободной спектральной областью.

5. Провести экспериментальную апробацию предложенной аппаратуры и разработанных оптических методов.

**Объектами исследования** являются спектры поглощения адсорбированных на прозрачных поверхностях слоев металлоорганических соединений. **Предметом исследования** являются методы измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне.

### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Предложен метод измерения оптических спектров поглощения сверхтонких и молекулярных слоев, адсорбированных на поверхностях твердых тел, основанный на принципах НПВО в оптических волноводах.

2. Доказана возможность измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне на поверхностях твердых тел методом мультипликативного увеличения их эффективной толщины.

3. Предложен способ одновременного достижения высокого разрешения и широкой области перестройки спектрофотометра по спектру на принципах комбинирования дифракционных и интерференционных устройств.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Использование принципов НПВО в оптических волноводах для измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев для диапазона 290 – 600 нм на поверхностях твердых тел позволяет регистрировать спектры поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества.

2. Применение принципов мультипликативного увеличения эффективной толщины пленки для измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев в диапазоне 200 – 1100 нм позволяет регистрировать спектры поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества.

3. Принцип создания многолучевых интерференционных устройств, с увеличенной свободной спектральной областью позволяет разрабатывать спектральные приборы на основе промышленных спектрофотометров, с наименьшим разрешаемым спектральным интервалом порядка 0,03 нм.

### **Методология и методы исследования**

При разработке модели интерференционной приставки были использованы принципы НПВО и многолучевой интерференции. Полученная модель позволяет, в отличие от известного анализа, исследовать спектры поглощения сверхтонких адсорбированных слоев на поверхностях твердых тел.



## **Личный вклад**

В диссертационной работе изложены результаты, полученные автором самостоятельно и в соавторстве. Разработка теоретических моделей, конструкций аппаратуры для регистрации спектров поглощения, математическая обработка спектров, анализ и обобщение полученных экспериментальных и теоретических результатов проведены автором самостоятельно.

Все приведенные в работе результаты получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

**Достоверность результатов** исследования подтверждена согласованностью теоретических данных с экспериментальными, а также достаточным объемом полученных во время исследований результатов. Все исследования проведены методами, соответствующими предмету, цели и поставленным задачам.

По теме диссертационной работы опубликованы статьи в ведущих рецензируемых изданиях, в том числе индексируемых в реферативной базе Scopus, получены патенты.

## **Публикации**

Основные результаты исследований представлены в 19 научных работах, 4 из которых – в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 3 патента, 2 статьи опубликованы в изданиях, входящих в международную реферативную базу данных и систему цитирования Scopus, 10 статей – в материалах международных конгрессов и конференций.

**Теоретическая значимость работы** состоит в разработке методов исследования спектров поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев металлоорганических соединений.

## **Практическая значимость работы:**

1. Разработано конструкторско-технологическое решение по созданию комбинированного спектроанализатора с наименьшим разрешаемым

спектральным интервалом порядка 0,03 нм, в виде приставки к промышленному спектрофотометру для анализа сверхтонких и молекулярных слоев.

2. В результате экспериментальной апробации методов впервые получены оптические спектры поглощения низкоразмерных, адсорбированных слоев молекул ряда химических летучих соединений.

### **Апробация и реализация результатов исследования**

1. Результаты диссертации докладывались и представлялись на:

- III, IV, V, VI, VIII, IX, X, XI, XIII, XIV Международном научном конгрессе «ГЕО-Сибирь» (Новосибирск, 2007 - 2010 гг., 2012 - 2015 гг., 2017 г., 2018 г.);

- научных семинарах и совещаниях кафедры физики СГУГиТ;

- 1-й Международной школе-семинаре по фундаментальным проблемам микро- и наносистемной техники MNST'2008, Новосибирск, 10-13 декабря 2008 г;

- 9-ом Международном симпозиуме по измерительным технологиям и интеллектуальному приборостроению (9<sup>th</sup> International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments, Санкт-Петербург, 2009 г.).

2. Научные результаты исследований по диссертации использованы при выполнении НИР:

- НИР по проекту № 4662 «Исследование термохимических гетерофазных процессов образования наноструктур, инициированных лазерным излучением наносекундной длительности», проводимой по аналитической ведомственной целевой программе «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)»;

- НИР «Исследование путей создания материалов на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок и технологий управления фотофизическими процессами в лазерных системах» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт № 14.513.12.0001 от 28 февраля 2013 г.;

- НИР «Разработка основ лазерных интегральных технологий получения рельефных поверхностей на SiC» рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса

России на 2007–2013 годы», Государственный контракт № 14.513.11.0101 от 21.06.2013 г.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 115 наименований, одного приложения. Диссертационная работа изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 8 таблиц.

# ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Проведен обзор методов оптической спектроскопии поглощения. Представлены принципы работы спектроанализаторов, в том числе, дифракционных. Описаны факторы, влияющие на их разрешение.

Показано применение оптической спектроскопии для исследования спектров поглощения сверх тонких слоев вещества.

## 1.1 Спектроскопия как метод исследования

Перечень научных результатов, полученных с помощью спектроскопа, настолько обширен, что нет никакого сомнения в том, что этот прибор является одним из наиболее мощных средств изучения природы.

Термин спектроскопия включает методы исследования излучения, лежащего в инфракрасной, видимой, ультрафиолетовой областях спектра, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом [30].

Спектроскопические методы исследования можно разделить на атомные и молекулярные.

## 1.2 Классификация спектроанализаторов

В настоящее время анализаторы спектра, определяющие зависимость амплитуды сигналов от частоты, стали одними из самых востребованных измерительных прибор.

Существующие оптические спектроанализаторы можно разделить на:

- дифракционные;
- интерференционные;
- комбинированные;
- оптоакустические;
- основанные на селективной модуляции интенсивности излучения на данной длине волны.

## 1.3 Дифракционные оптические спектроанализаторы

### 1.3.1 Принципы работы спектроанализаторов

Современные анализаторы оптического спектра строятся на основе дифракционной решетки, интерферометров Фабри – Перо, Майкельсона, и других интерференционных схем.

Дифракционная решетка необходима для формирования спектра длин волн света, кроме этого, она влияет на оптическое разрешение спектрального прибора. Таким образом, определяющим фактором, влияющим на получение требуемых характеристик спектра, является выбор дифракционной решетки. Кроме этого, выбор решетки влияет на оптическое разрешение и эффективность распределения в спектре [31].

В настоящее время существует много спектральных приборов, в которых в качестве диспергирующего элемента используется дифракционная решетка, на рисунке 1.1 представлены спектры поглощения  $I_2$  измеренные с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-1700 [32].

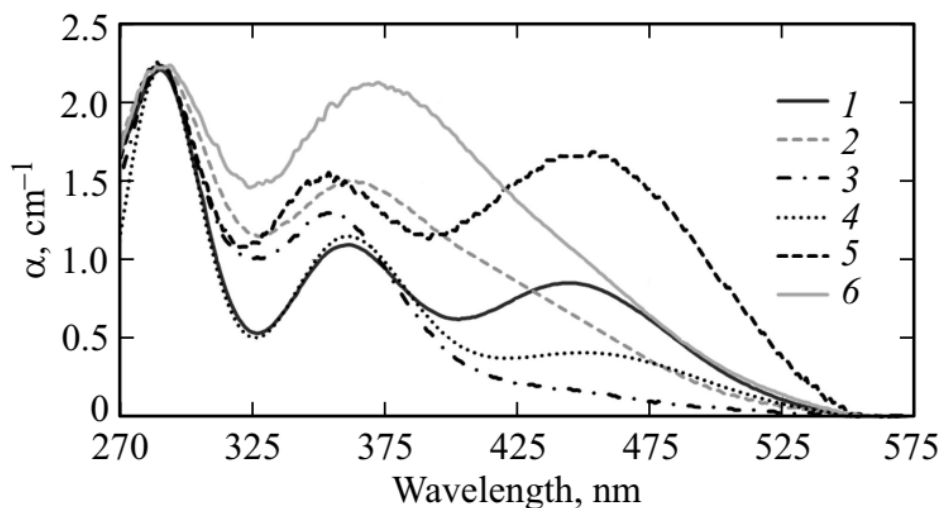


Рисунок 1.1 – Спектры поглощения растворов  $I_2$  в разных растворителях и  $I_2$  на кварцевом стекле: кривая 1 – ацетонитрил, 2 – спирт, 3 – вода, 4 – гексан, 5 – йод на кварцевом стекле, 6 – йод на кварцевом стекле

### 1.3.2 Факторы влияющие на разрешающую способность

Светосила спектрального прибора – это отношение освещенности или светового потока на выходе прибора к монохроматической яркости входного отверстия прибора [33].

Дифракционная аппаратная функция определяет теоретический предел разрешения спектральных приборов.

Разрешающую способность можно определить как произведение угловой дисперсии на величину относительного отверстия:

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\delta\theta}{\delta\lambda} D = \frac{d\theta}{d\lambda} D, \quad (1.1)$$

где  $\delta\theta = \lambda / D$  – угловое расстояние между центром и первым нулем дифракционной картины,  $D$  – величина относительного отверстия.

Угловую дисперсию решетки  $d\varphi/d\lambda$  определим по формуле:

$$\frac{d\varphi}{d\lambda} = \frac{q}{d \cos \varphi}. \quad (1.2)$$

Рассмотрим спектральный прибор со входной щелью высотой  $h$  и шириной  $s$  с круглым действующим отверстием диаметром  $D$  и фокусными расстояниями коллиматора и камеры  $f_1$  и  $f_2$ . Входная щель прибора освещена извне и может рассматриваться как самостоятельный источник с яркостью  $b_\lambda d\lambda$  (спектральная яркость). Считаем, что поток излучения, исходящий от входной щели, заполняет действующее отверстие прибора. Дифракцией на входной щели и на действующем отверстии пренебрегаем. Прозрачность оптики прибора обозначим через  $T$  (прозрачность меньше единицы за счет поглощения, отражения и рассеяния в оптических деталях приборов).

Светосила по потоку будет определяться:

$$L_{nom} = \frac{\Phi_\lambda d\lambda}{b_\lambda d\lambda} = \frac{hs}{f_1^2} \frac{\pi D^2}{4} T. \quad (1.3)$$

Световой поток, заключенный в элементарном спектральном интервале  $d\lambda$  и равный  $\Phi_\lambda d\lambda$ , на фокальной плоскости в пределах изображения входной щели площадью  $h's'$  создает освещенность.

В дополнение нужно учесть, что для длин волн, приходящихся на края рабочей спектральной области, эффективность решетки примерно вдвое меньше соответственно меньше и светосила.

Величина разрешающей способности дифракционного прибора определяется:

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\delta\varphi}{\delta\lambda} D = \frac{qNd \cos \varphi}{d \cos \varphi} = qN, \quad (1.4)$$

где  $q$  – порядок спектра,  $d$  – постоянная решетки,  $N$  – число штрихов.

Таким образом, при заданной  $\lambda$  разрешающая способность зависит только от ширины решетки и углов падения и дифракции [33].

Область длин волн  $\Delta\lambda$ , свободную от наложения таких же длин волн соседних порядков  $q - 1$  и  $q + 1$ , называют свободной спектральной областью, или областью дисперсии. Ее величину находят по формуле:

$$\Delta\lambda = \lambda / q. \quad (1.5)$$

#### 1.4 Принципы интерференционной спектроскопии

Принципы, лежащие в основе спектроскопических применений интерферометра Фабри – Перо мы рассмотрели в пункте 1.3.

На рисунке 1.2а, показано распределение освещенности в интерференционном кольце, находящемся в некотором удалении от центра картины. Для выделения светового потока в интервале  $\delta\lambda$  этого кольца необходима кольцевая диафрагма площадью  $S_d$  выражаемой через радиусы  $\rho_\lambda$  и  $\rho_{\lambda+\delta\lambda}$  следующим образом:

$$S_d = \pi(\rho_\lambda^2 - \rho_{\lambda+\delta\lambda}^2). \quad (1.6)$$

Полагая  $\cos \varphi \approx 1 - \varphi^2 / 2$ , условие максимумов  $2Ln \cos \varphi = q\lambda$  запишем в виде

$$\varphi^2 = 2 - q\lambda / L. \quad (1.7)$$

Переходя от радиусов колец к их угловым размерам:  $\rho = f\varphi$ , где  $f$  – фокусное расстояние объектива, проецирующего интерференционную картину, получаем из (1.6) и (1.7):

$$S_D = \pi f^2 (\varphi_\lambda^2 - \varphi_{\lambda+\delta\lambda}^2) = \pi f^2 \left( \frac{q(\lambda + \delta\lambda)}{L} - \frac{q\lambda}{L} \right) = \frac{\pi f^2 q}{L} \delta\lambda. \quad (1.8)$$

Порядок интерференции  $q$  велик, поэтому в пределах небольшого изменения  $q$  площади всех кольцевых диафрагм, выделяющих область  $\delta\lambda$ , одинаковы. Обычно используется диафрагма с внутренним радиусом, равным нулю:  $\rho_{\lambda+\delta\lambda} = 0$  (рисунок 1.2б). Круглое отверстие удобнее кольцевого и, кроме того, позволяет использовать источник света малых размеров.

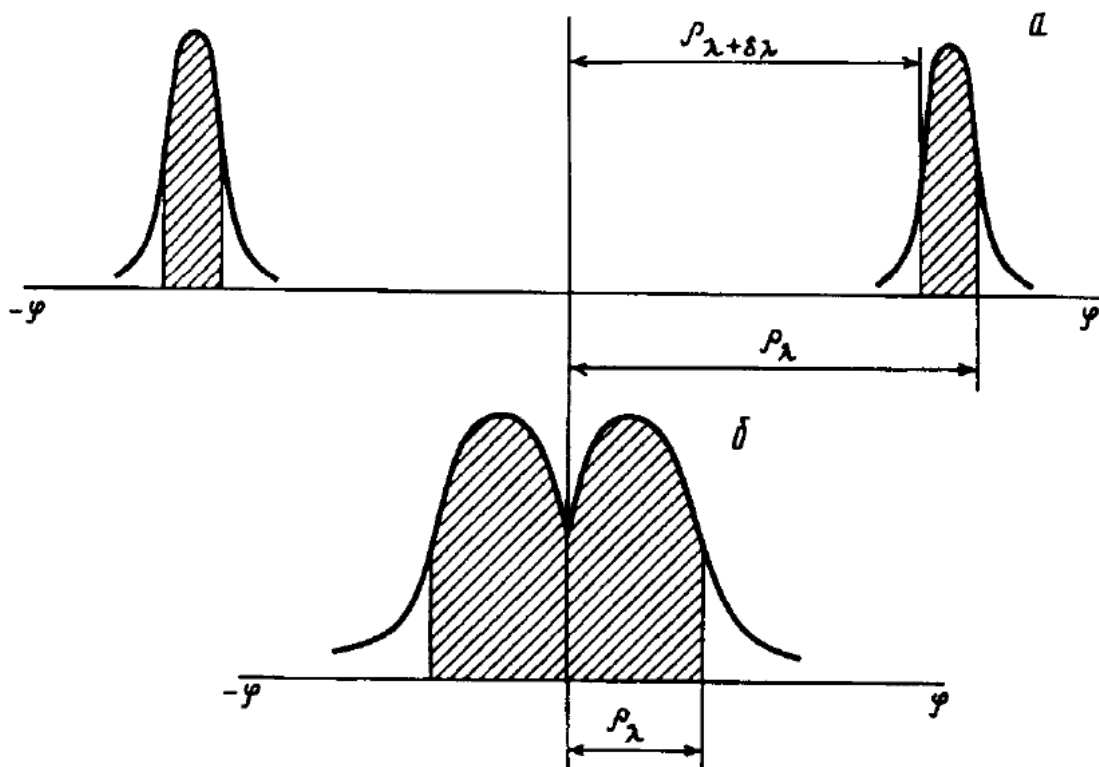


Рисунок 1.2 – Выделение участка интерференционного кольца, соответствующего заданному интервалу спектра  $\delta\lambda$

Радиус круглой диафрагмы, находим из (1.8):

$$\rho_D = \sqrt{S_D / \pi} = f \sqrt{q \delta\lambda / L} = f \sqrt{2\delta\lambda / \lambda}. \quad (1.9)$$



Отношение  $\delta\lambda/\lambda$ , в выражении (1.9), является обратной величине разрешающей способности интерферометра. Таким образом, меньший размер диафрагмы будет соответствовать большей разрешающей способности  $\delta\lambda/\lambda$ .

Радиуса диафрагмы можно рассчитать, используя следующее выражение, полученное из (1.9):

$$\rho_d = f \sqrt{\frac{\delta\lambda}{\Delta\lambda} \frac{\lambda}{L}} = f \sqrt{q\delta\lambda / L}.$$

Полученное выражение связывает радиус диафрагмы с областью дисперсии интерферометра  $\Delta\lambda$  и шириной выделяемой области  $\delta\lambda$ .

Из выражения (1.9) получим, что угловой размер  $\Omega = h_s / f^2$  выходного отверстия пропорционален разрешающей силе:

$$\Omega = 2\pi\delta\lambda / \lambda. \quad (1.10)$$

Сканирование спектра можно выполнить по средствам изменения оптической толщины интерферометра  $nL$ . Следовательно, сканировать спектр можно либо изменяя расстояние  $L$  между зеркалами либо показатель преломления  $n$  среды между ними.

Кроме этого, сканирование можно осуществлять механическим поворотом посредством физического воздействия на крепление зеркал, например, таким как нагревание, магнитострикция или обратный пьезоэлектрический эффект.

В последнее время наиболее часто применяют пьезоэлементы. В сканирующих интерферометрах такого типа одно из зеркал, небольшое и легкое, укрепляют на торце пьезокерамического цилиндра, а второе зеркало жестко крепят на корпусе. Подавая на обкладки пьезоэлемента меняющееся напряжение, можно смещать подвижное зеркало относительно неподвижного на несколько микрон.

При толщинах интерферометра превышающих 1 см можно осуществлять сканирование спектра при помощи изменения давления внутри интерферометра. Показатель преломления  $n$  газа связан с давлением  $p$  линейной зависимостью

$$n - 1 = (n_0 - 1)p / p_0, \quad (1.11)$$

где  $n_0$  – показатель преломления при начальном давлении  $p_0$ . Часто в качестве газа используют воздух или азот. Показатель преломления этих газов при атмосферном давлении  $p_0 = 760$  мм рт. ст. равен  $n_0 = 1,0003$ . На основании формулы (1.11) и начальных значений  $p_0$  и  $n_0$  можно получить, что прирост давления на величину  $\Delta p$  приводит к увеличению показателя преломления:

$$\Delta n = 4 \cdot 10^{-7} \Delta p. \quad (1.12)$$

Здесь  $\Delta p$ , как и  $p_0$  в исходных данных, выражается в мм рт.ст.

Сканирующий интерферометр Фабри – Перо может служить в качестве узкополосного перестраиваемого фильтра для получения монохроматических изображений излучающих поверхностей [34]. В этом случае в качестве предварительного монохроматора использован двойной монохроматор с вычитанием дисперсий. При хорошей дисперсии решетки он обеспечивает монохроматичность поля зрения, не превышающую ширину свободной спектральной области интерферометра Фабри – Перо. Далее свет проходит через интерферометр Фабри – Перо, который сужает полосу прозрачности до ширины своей аппаратной функции [33].

## 1.5 Интерференционные спектроанализаторы

### 1.5.1 Многолучевая интерференция

Наложение двух когерентных пучков приводит к образованию интерференционных полос, распределение интенсивности в них описывается функцией  $I \sim \cos^2(\Delta k / 2)$  ( $\Delta$  – разность хода пучков). В случае двухлучевой интерференции светлые и темные полосы будут иметь равную ширину. В случае многолучевой интерференции распределение интенсивности в интерференционной картине будет совершенно иным.

Качественно это явление можно объяснить при помощи закона сохранения энергии. При многолучевой интерференции при сложении колебаний в одинаковой фазе в максимумах интенсивности, амплитуда увеличивается в  $n$  раз, а интенсивность становится больше раз в  $n^2$  (при этом когерентные пучки должны иметь почти одинаковую интенсивность).

При постоянном расстоянии между отражающими поверхностями интенсивность одинакова по всей поверхности, поэтому интерференционные полосы имеют вид concentрических полос соответствующих полос равного наклона при двухлучевой интерференции (рисунок 1.3).

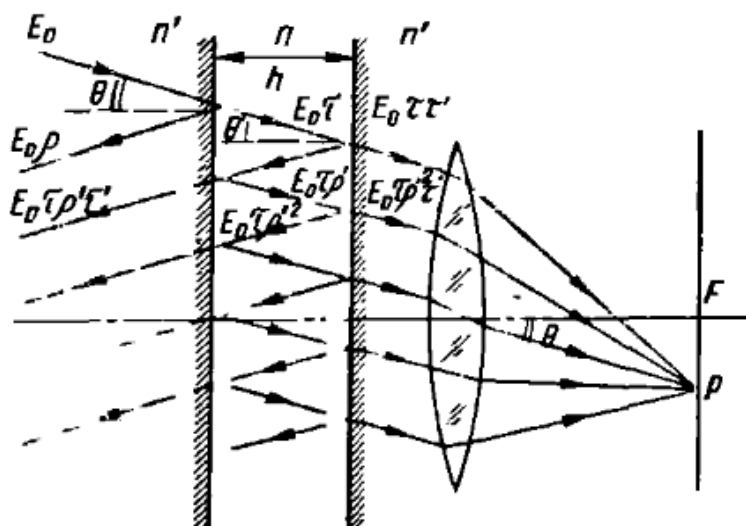


Рисунок 1.3 – Интерференция при многолучевой интерференции

Параллельный пучок падает под углом отличным от нуля на поверхность одного из зеркал и попадает в воздушный зазор между частично отражающими и частично пропускающими зеркалами (где  $R$  – коэффициент отражения,  $T$  – коэффициент пропускания).

Совокупность когерентных интерферирующих лучей образуется вследствие многократного отражения на зеркальных поверхностях.

Распределение интенсивности в многолучевой интерференционной картине в проходящем свете опишем выражением [35]:

$$I_0 = I_{\max} \frac{(1 - R)^2}{(1 - R)^2 + 4R \sin^2(\delta / 2)}, \quad (1.13)$$

где  $\delta = 2\pi\Delta / \lambda$  - разность фаз интерферирующих лучей.

На рисунке 1.4 изображена интерференционная картина в проходящем свете (рис.1.4,а), и в отраженном (рис.1.4,б).

При этом разность хода интерферирующих лучей равна  $\Delta = 2nh\cos\theta$  – ( $n$  – показатель преломления среды),  $\lambda$  – длина волны [36].

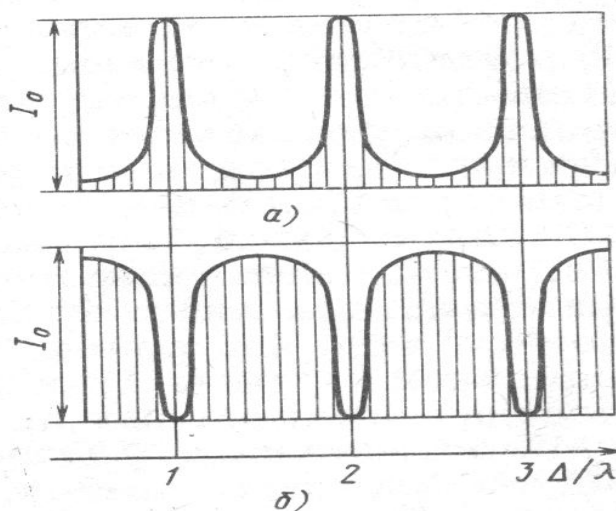


Рисунок 1.4 – Распределение интенсивности в интерференционной картине при многолучевой интерференции: *а* – в проходящем свете; *б* – в отраженном [35]

Многолучевая интерференционная картина, полученная в прошедшем свете при значениях коэффициента отражения  $\sim 1$ , будет иметь вид узких светлых полос на почти темном фоне. В отраженном свете сформированная интерференционная картина будет представлять собой набор узких темных полос, расположенных на равномерном светлом фоне. Такое пространственное перераспределение потока энергии формируется при интерференции большого числа пучков [33].

### 1.5.2 Разрешающая способность

Прозрачность интерферометра Фабри – Перо для монохроматического излучения и случая одинаковых зеркал можно выразить формулой:

$$T_{\Phi\Pi} = \frac{T^2 T_{cp}}{(1 - T_{cp} R)^2 + 4 T_{cp} R \sin^2(\beta L)}. \quad (1.14)$$

Критерием разрешения двух близких длин волн, как известно, служит условие пересечения их распределений в точках  $0,5T_{\Phi\Pi\text{макс}}$  (рисунок 1.5). Тогда распределение суммарной интенсивности будет иметь вид кривой изображенной пунктиром, при этом относительная глубина получившегося минимума будет составлять 20%.

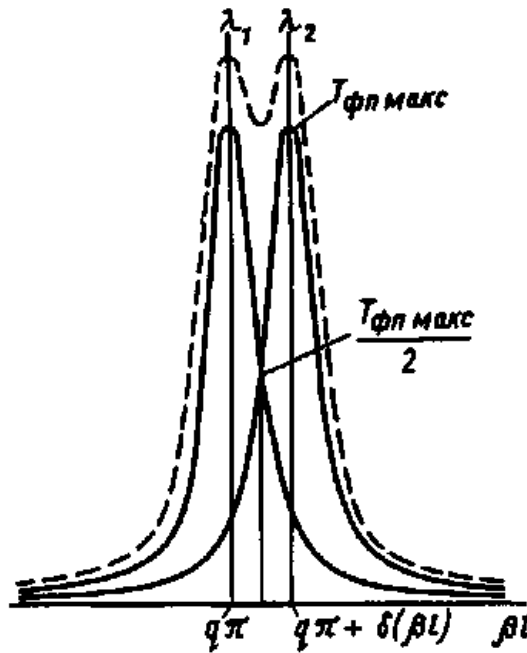


Рисунок 1.5 – К нахождению разрешающей способности интерферометра Фабри –  
Перо

Приравнивая прозрачность  $T_{\Phi\Pi}$  (1.14) половине максимального значения  $T_{\Phi\Pi\text{макс}}$ , находим значение  $\sin\beta L$  в точке пересечения кривых на рисунке 1.2:

$$(\sin \beta L)_{1/2} = \pm \frac{1 - T_{cp} R}{2\sqrt{T_{cp} R}}, \quad (1.15)$$

$$(\sin \beta L)_{1/2} = \sin[q\pi + \delta(\beta L)] = \delta(\beta L) = -\frac{\pi}{\lambda} 2L \sin \varphi \delta \varphi. \quad (1.16)$$

Далее, имеем:

$$\frac{1 - T_{cp} R}{2\sqrt{T_{cp}}} = \pm \frac{\pi}{\lambda} 2L \sin \varphi \delta \varphi. \quad (1.17)$$

Итак, угловое расстояние от центра интерференционного максимума до точки пересечения кривых на рис. 1.5 равно:

$$\delta \varphi = \pm \frac{1 - T_{cp} R}{2\pi \sqrt{T_{cp}}} \frac{\lambda}{2L \sin \varphi}. \quad (1.18)$$

Для нахождения минимального разрешимого интервала длин волн (предела разрешения)  $\delta \lambda = \lambda_2 - \lambda_1$  необходимо разделить удвоенную величину  $\delta \varphi$  на угловую дисперсию:

$$\delta \lambda = 2\delta \varphi \frac{d\lambda}{d\varphi} = \frac{\lambda}{q} \frac{1 - T_{cp} R}{\pi \sqrt{T_{cp}}}. \quad (1.19)$$

Величина  $\delta \lambda$  является аппаратной функцией интерферометра Фабри – Перо. Из (1.19) найдем разрешающую способность интерферометра:

$$\frac{\lambda}{\delta \lambda} = q \frac{\pi \sqrt{T_{cp} R}}{1 - T_{cp} R} = q N_{эфф}, \quad (1.20)$$

где

$$N_{эфф} = \frac{\pi \sqrt{T_{cp} R}}{1 - T_{cp} R}, \quad (1.21)$$

$N_{эфф}$  – эффективное число интерферирующих лучей.

Таким образом (1.20), разрешающая способность интерферометра это величина, зависящая от порядка интерференции и коэффициента отражения зеркал (прозрачность среды между зеркалами  $T_{cp} \sim 1$ ).

Из (1.20) можно получить:

$$\Delta \lambda = \delta \lambda N_{эфф}. \quad (1.22)$$

Из выражения (1.23), видно, что минимальный разрешимый интервал интерферометра  $\delta \lambda$  и величина свободной спектральной области  $\Delta \lambda$  связаны

между собой через  $N_{эфф}$ .

### 1.5.3 Светосила по освещенности и потоку

Освещенность  $E$  при монохроматическом излучении, создаваемая на интерферограмме в максимумах колец, определяется яркостью источника света  $B$ , прозрачностью интерферометра  $T_{ФПмакс}$  и телесным углом  $S/f^2$ , в пределах которого свет падает на фокальную поверхность ( $S$  – площадь пластин интерферометра,  $f$  – фокусное расстояние проецирующего объектива):

$$E = B \frac{S}{f^2} T_{ФПмакс} . \quad (1.24)$$

Светосила интерферометра по освещенности равна:

$$L = \frac{E}{B} = \frac{S}{f^2} T_{ФПмакс} . \quad (1.25)$$

Светосила по потоку равна светосиле по освещенности в максимуме интерференционной картины, умноженной на площадь выходной диафрагмы  $S_D$  [36]:

$$L_{пот} = L_{осв} S_D = \frac{S}{f^2} S_D T_{ФПмакс} . \quad (1.26)$$

Учитывая (1.10), получаем светосилу по потоку в виде:

$$L_{пот} = 2\pi S \frac{\delta\lambda}{\lambda} T_{ФПмакс} = \Omega S T_{ФПмакс} . \quad (1.27)$$

Из (1.27) видно, что произведение  $L_{пот}$  на разрешающую способность  $\lambda/\delta\lambda$  для данного интерферометра – величина постоянная.

Интерферометр Фабри – Перо используют обычно совместно с интерференционным светофильтром или щелевым спектральным прибором. В первом случае прошедший световой поток уменьшается на величину, поглощенную в фильтре. Во втором случае дело обстоит сложнее. На практике, как правило, подбирают спектральный прибор с подходящей линейной дисперсией из имеющихся в распоряжении. Для полного использования светосилы интерферометра необходимо, чтобы весь световой поток, проходящий через интерферометр, проходил и через монохроматор. Необходимо также, чтобы круглое

отверстие, требуемое для выделения интерферометром излучения заданного спектрального состава, вписывалось в геометрические размеры щели монохроматора. Если в исследуемом спектре имеются близко расположенные спектральные линии, приходится пользоваться узкой входной щелью монохроматора. При этом ширина щели может оказаться слишком малой, чтобы в ней уместилось все круглое отверстие. В таком случае для получения надежной информации из результатов измерений необходимо пользоваться математическими методами [37].

## 1.6 Спектрометры со скрещением дисперсий

Проанализируем явление скрещивания дисперсий на примере интерферометра Фабри – Перо.

Рассмотрим прохождение светового пучка через интерферометр Фабри – Перо с двумя одинаковыми зеркалами, с величиной воздушного зазора  $L$  и имеющими пропускание  $T$  и коэффициенты отражения по мощности  $R$  (рисунок 1.6). Одинаковые зеркала наиболее выгодны с точки зрения максимума проходящего через интерферометр светового потока [38,39]. Среда между зеркалами имеет прозрачность по мощности  $T_{cp}$  и показатель преломления  $n$ .

Многократное отражение от зеркальных поверхностей интерферометра приводит к разделению каждого пучка на бесконечное число пучков убывающих по амплитуде при этом разность фаз  $2/\beta L$  между двумя соседними пучками, которую можно определить:

$$2\beta L = 2 \frac{2\pi}{\lambda} nL \cos \varphi \quad (1.28)$$

Интерференция таких пучков приводит к формированию полос равного наклона (в данном случае кольца), которые локализованы в бесконечности. Для их наблюдения служит линза  $Z$ , фокусирующая изображение источника света и колец на экране.



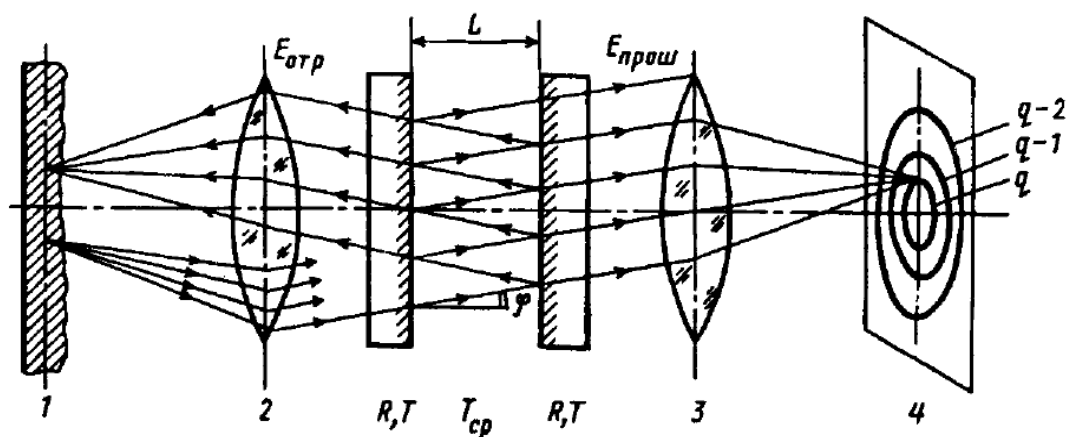


Рисунок 1.6 – Построение интерференционной картины: 1 – источник света; 2 – линза, создающая параллельный поток; 3 – фокусирующая линза; 4 – экран

Интерферометр Фабри – Перо имеет очень маленькую свободную спектральную область, в связи с этим необходима дополнительная монохроматизация излучения. Для решения этой задачи интерферометр часто применяют совместно с призмными или дифракционными спектральными приборами.

Известны два метода «скрещивания» интерферометра Фабри – Перо со спектральными приборами – внешний и внутренний.

При использовании внешнего метода «скрещивания» интерферометр необходимо разместить перед входной щелью спектрального прибора (рисунок 1.7,а и рисунок 1.8), а при внутреннем методе интерферометр помещают в параллельном пучке лучей, который падает на диспергирующую систему прибора (рисунок 1.7,б).

Внутренняя установка интерферометра является более компактной, но возможна только при наличии достаточного места между коллиматором и призмной частью спектрографа, кроме этого, внутрь спектрографа не должен проникать посторонний свет.

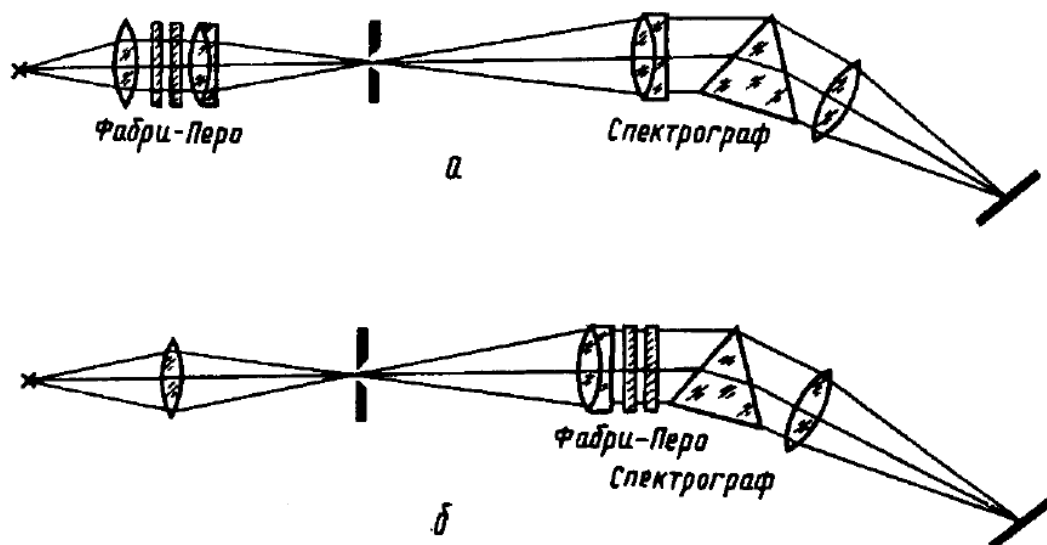


Рисунок 1.7 – Способы внешней (а) и внутренней (б) установки интерферометра Фабри – Перо при скрещивании со спектрографом

Если центр интерференционной картины при внешней установке совмещен с центром щели, все линии пересекают интерференционную картину по диаметру. При внутренней установке центр интерференционных колец совмещается с центром только одной спектральной линии. Другие линии пересекают интерференционную картину по хордам.

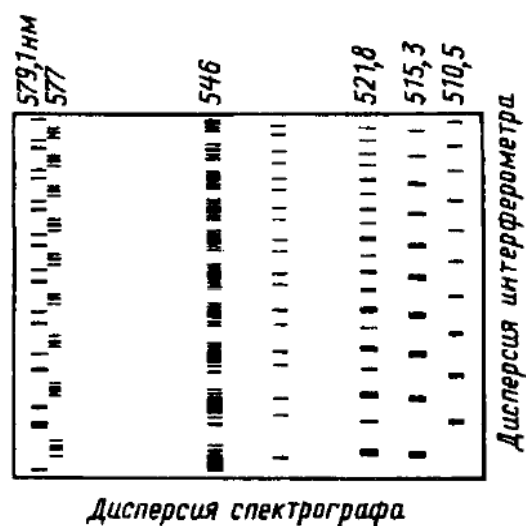


Рисунок 1.8 – Вид спектра, полученного при скрещивании интерферометра Фабри – Перо со спектрографом

## 1.7 Оптико-акустическая спектроскопия

Основной отличительной чертой оптико-акустической спектроскопии является отсутствие дисперсионных элементов для выделения излучения с необходимой длиной волны из светового потока с широким спектральным диапазоном.

Рассмотрим принципиальную схему инфракрасного оптико-акустического двухлучевого спектрометра [40] (рисунок 1.9).

Источниками ИК-излучения являются два излучателя, обычно в виде накаливаемых нихромовых проволочек, их температура 700-800 °С, при этом спектр излучения перекрывает весь ИК-диапазон. Излучатели формируют два пучка, каждый из которых проходит через проточные кюветы с прозрачными входным и выходным окнами. Через кювету  $A$ , которая расположена на пути верхнего луча, продувают анализируемую смесь  $G+H$ . Газ  $H$  поглощает в ИК-спектре, газ  $G$  не поглощает. Вторая кювета  $R$ , через которую проходит нижний пучок, является кюветой сравнения, через нее проходит газ  $G$ , не поглощающий излучения.

Детектор  $D$  имеет две герметичные камеры  $Q$  и  $P$ , заполненные поглощающим газом  $H$  и имеющие входные прозрачные окна. На общей стенке между камерами имеется отверстие, перекрытое тонкой мембраной  $M$ .

Газ  $H$  в камере  $P$  поглощает не ослабленное в кювете  $R$  ИК-излучение и нагревается; тот же газ  $H$  в камере  $Q$  поглощает ослабленное в кювете  $A$  излучение и потому нагревается излучением в меньшей степени. Нагревание газа будет сопровождаться увеличением давлений в камерах детектора. Давление в камере  $P$  окажется больше, и мембрана прогнется в сторону камеры  $Q$ . Прогиб мембраны измеряется и служит мерой концентрации газа  $H$  в кювете  $A$ .

Детектор  $D$  называется оптико-акустическим, так как мембрана  $M$  может колебаться со звуковой частотой, если излучение перед входом в детектор модулировать по интенсивности, периодически прерывая прохождение пучков. Положение мембраны можно измерять электрическим способом, если сделать ее подвижной обкладкой конденсатора; при прогибе мембраны изменяется электрическая емкость конденсатора; это изменение измеряется.

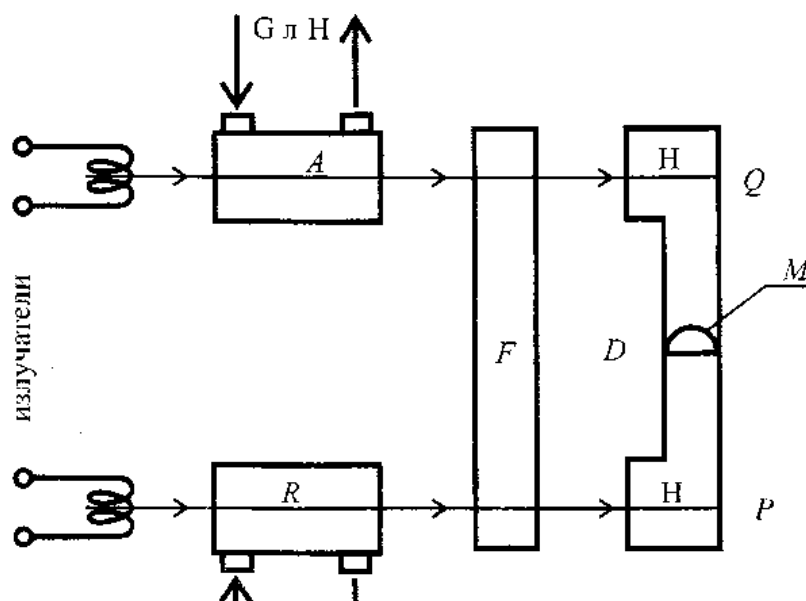


Рисунок 1.9 – Оптическая схема бездисперсионного двухлучевого спектрометра

Анализируемая смесь может содержать газы, которые оказывают мешающее влияние, если их полосы поглощения перекрываются с полосами анализируемого газа  $H$ . Этими мешающими, газами заполняют компенсационную кювету  $F$ , через которую до детектора проходят оба пучка. Излучение, соответствующее полосам поглощения мешающих газов, ослабляется в кювете  $F$  и концентрация этих газов не влияет на измерения. Газоанализаторы являются бездисперсионными, не содержат призм, дифракционных решеток, т. е. дисперсионных элементов [41].

## 1.8 Эллипсометрия

### 1.8.1 Суть метода эллипсометрии

Эллипсометрия – поляризационно-оптический метод исследования, основанный на регистрации изменения поляризации света в результате взаимодействия с исследуемым веществом.

Падающее на отражающую поверхность излучение, вследствие, отражения и преломления на границе раздела сред, становится эллиптически

поляризованным.

Суть данного метода заключается в математической обработке изменения параметров излучения в результате его взаимодействия с исследуемым образцом или средой.

Метод эллипсометрии применим в случае исследования веществ и материалов с известными оптическими постоянными.

Изменение двух типов поляризаций в световой волне характеризуется эллипсометрическими углами  $\Psi$  и  $\Delta$ , величина которых определяется свойствами поверхности.

В эллипсометрии свойства исследуемых поверхностей описываются основным эллипсометрическим уравнением:

$$e^{i\Delta} \operatorname{tg} \Psi = \frac{R^{(p)}}{R^{(s)}}, \quad (1.29)$$

где  $R^{(p)}$  и  $R^{(s)}$  – амплитудные коэффициенты отражения  $p$ - и  $s$ - поляризованной электромагнитной волны, зависящие от свойств и структуры исследуемого образца, а также от свойств подложек, множитель  $\operatorname{tg} \Psi$  – равен отношению амплитуд коэффициентов отражения  $p$ - и  $s$ - поляризованной электромагнитной волны, а  $\Delta$  – равен разности фазовых сдвигов при отражении [42, 43].

$$R^{(p)} = \frac{N_2 \cos \varphi_1 - N_1 \cos \varphi_2}{N_2 \cos \varphi_1 + N_1 \cos \varphi_2} = \frac{\operatorname{tg}(\varphi_1 - \varphi_2)}{\operatorname{tg}(\varphi_1 + \varphi_2)},$$
$$R^{(s)} = \frac{N_1 \cos \varphi_1 - N_2 \cos \varphi_2}{N_1 \cos \varphi_1 + N_2 \cos \varphi_2} = \frac{\sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{\operatorname{tg}(\varphi_1 + \varphi_2)},$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – комплексные показатели,  $\varphi_1$  – угол падения,  $\varphi_2$  – угол преломления.

На рисунке 1.10 представлена принципиальная схема эллипсометра, где излучение источника  $W$ , проходит через поляризатор  $P$ , компенсатор  $C$  попадает на отражающую систему (исследуемый материал), далее проходит через анализатор  $A$  (представляющий собой линейно-поляризующее устройство, аналогичное  $P$ ) и регистрируется с помощью приемного устройства  $D$ .

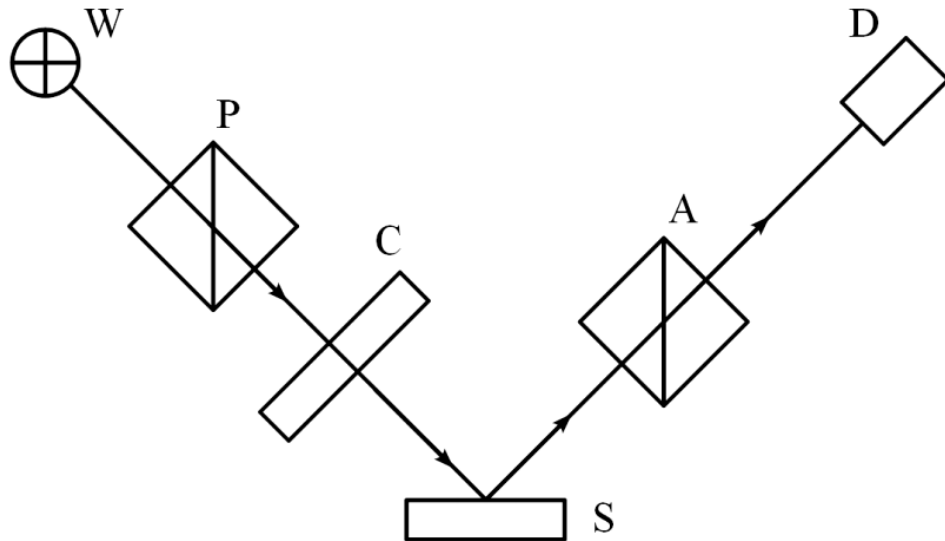


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема эллипсометра.  $W$  – источник света;  $P$  – поляризатор;  $C$  – компенсатор;  $S$  – отражающая система;  $A$  – анализатор;  $D$  – приемное устройство [44]

Эллипсометрический метод основан на решении двух задач: прямой, когда для заданной структуры с известными внешними и внутренними параметрами можно рассчитать эллипсометрические углы, и обратной.

Обратная задача сводится к определению параметров исследуемой поверхности по известным эллипсометрическим углам.

Основное эллипсометрическое уравнение можно представить как функцию многих переменных:

$$e^{i\Delta} \operatorname{tg} \Psi = F(p_1, p_2, \dots, p_N, \varphi, \lambda, n), \quad (1.30)$$

где  $p_1, p_2, \dots, p_N$  – внутренние параметры оптической модели,  $\varphi, \lambda, n$  – внешние параметры (угол падения, длина волны и показатель внешней среды).

Решение обратной задачи эллипсометрии имеет ряд проблем. Обратная задача не имеет общего решения, имеет место несколько решений, которые удовлетворяют основному эллипсометрическому уравнению.

Так, при наличии в исследуемой оптической модели более двух неизвестных, значений эллипсометрических углов  $\Psi$  и  $\Delta$ , недостаточно для решения

поставленной задачи. В этом случае проводят серию независимых измерений.

Кроме того, решение обратной задачи не всегда однозначно, используя разные математические модели можно получить несколько решений основного эллиптического уравнения для одной оптической модели [43].

Метод эллипсометрии применяется для прецизионного исследования толщин тонких пленок, анализа состояния их поверхности, а так же для измерения спектров оптических постоянных. Образцами исследований могут быть как твердые материалы (диэлектрики, полупроводники, проводники), так и жидкие среды, тонкие пленки, включая многослойные [45,46].

### 1.8.2 Типы эллипсометрических измерений

Интенсивность и поляризация отраженного исследуемым образцом излучения определяется эллипсометрическими углами  $\Psi$  и  $\Delta$ , которые в свою очередь являются функциями ряда параметров, таких как, длина волны излучения  $\lambda$ , угол падения  $\varphi$ , толщина слоя  $d$ , коэффициент поглощения  $k(\lambda)$  и другими.

Набор описанных параметров задает тип эллипсометрии:

- одноволновая или спектральная эллипсометрия;
- модуляционная эллипсометрия;
- иммерсионная эллипсометрия;
- отображающая (обзорная) эллипсометрия.

При одноволновой эллипсометрии в качестве источника излучения используется лазер.

Кроме лазеров в эллипсометрии применяются широкополосные источники излучения, перекрывающие ИК, ультрафиолетовый или видимый диапазон спектра.

На рисунке 1.11 изображена оптическая схема быстродействующего лазерного эллипсометра ЛЭФ-755, в качестве источника излучения служит гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм.

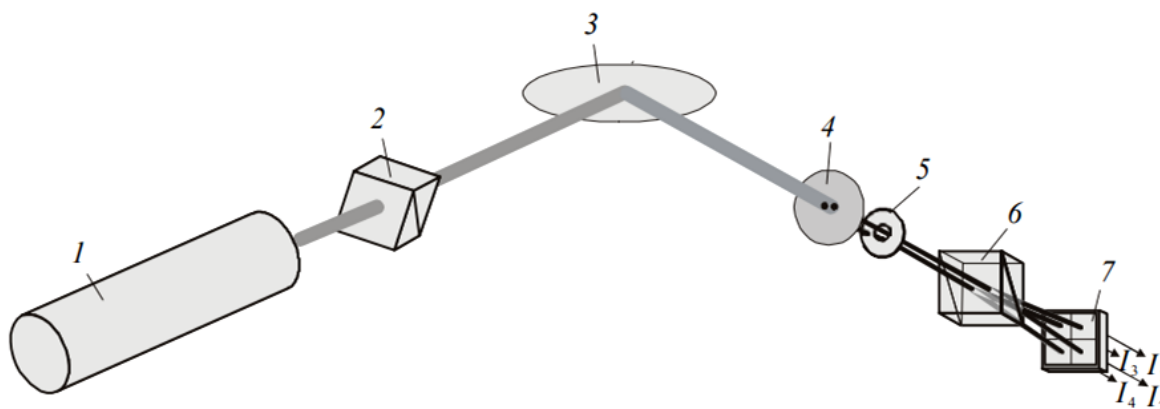


Рисунок 1.11 – Оптическая схема лазерного эллипсометра ЛЭФ-755: 1 – лазерный пучок; 2 – поляризатор; 3 – исследуемый образец; 4 – диафрагмы; 5 – компенсатор; 6 – призма Волластона; 7 – фотоприемник [47]

При модуляционной эллипсометрии проводят измерения с варьированием таких параметров как электрическая напряженность  $E$  или напряженность магнитного поля  $H$ .

Так при частотно-модуляционной эллипсометрии для повышения точности измерений, электромагнитное излучение, направляемое на отражающую систему, модулируют по частоте.

Преимущества фазово-модуляционной эллипсометрии – высокая точность измерений эллипсометрического параметра  $\Delta$  и высокая стабильность сигнала (низкая чувствительность к шумам). На рисунке 1.12 представлен современный фазово-модуляционный эллипсометр с высокочастотной модуляцией поляризации (50 кГц).

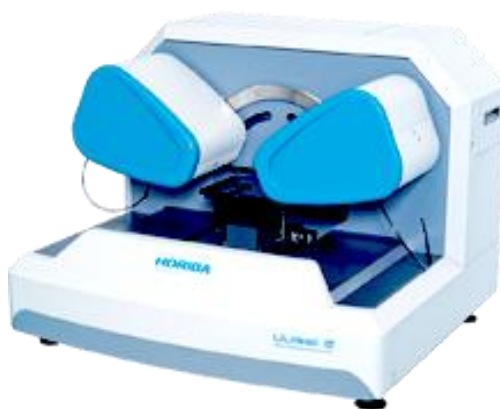


Рисунок 1.12 – Фазово-модуляционный эллипсометр UVISEL 2



Суть иммерсионного метода эллипсометрии заключается в подборе жидкости с показателем преломления близким к показателю преломления исследуемого образца. Выбор конструкции кюветы обычно обусловлен параметрами исследуемой системы. Толщина слоя иммерсионной жидкости  $h$  задается таким образом, чтобы не перекрывались отраженные исследуемой поверхностью и иммерсионной жидкостью (рисунок 1.13).

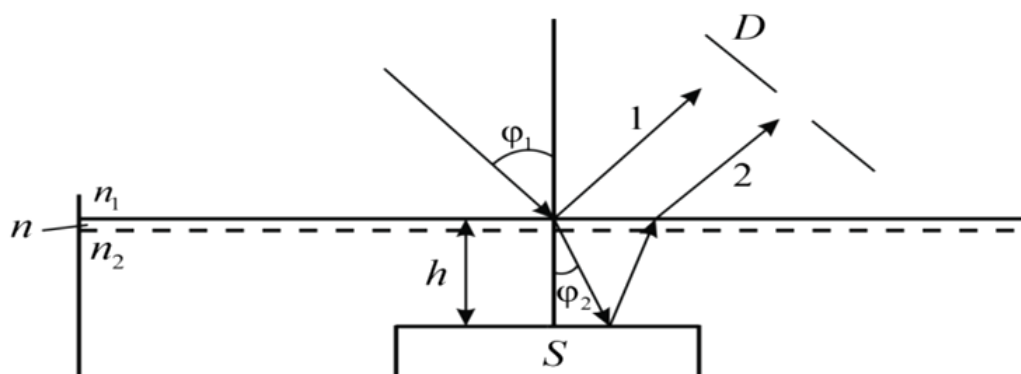


Рисунок 1.13 – Схема измерений при использовании иммерсионной жидкости [48]

Обзорная эллипсометрия относится к новым направлениям в этой области. Применение данного метода эллипсометрии для аналитического контроля процессов синтеза позволяет наблюдать за ростом непосредственно в эллипсометрической установке и реальном масштабе времени.

Современный эллипсометр Nanofilm\_EP4 (рисунок 1.14), позволяет производить обработку и анализ данных при включенном и выключенном инструменте.



Рисунок 1.14 – Эллипсометр Nanofilm\_EP4

### 1.8.3 Классификация схем

Используемые в эллипсометрии схемы приборов подразделяются на две группы:

- нулевые;
- ненулевые.

Нулевыми называются такие эллипсометрические схемы, в которых азимуты поляризующих элементов определяются в момент прохождения регистрируемой величины через нуль. Такой величиной может быть интенсивность света прошедшего через все элементы системы и попадающая на фотоприемное устройство. Отличительным элементом нулевых схем является компенсатор.

В основном в нулевых схемах применяются компенсаторы двух видов. Преимуществом использования клиновых компенсаторов является непосредственное определение эллипсометрического угла  $\Delta$ , компенсация в таком случае достигается при неизменном азимуте путем изменения разности фаз между

ортогональными компонентами электрического вектора световой волны. В азимутальных, компенсация достигается путем изменения азимута.

У каждой из описанных схем есть свои преимущества. Так для нулевых схем характерно отсутствие жестких требований к стабильности сигнала источника излучения, нет зависимости от световой характеристики фотоприемника, эллипсометрические углы  $\Psi$  и  $\Delta$  определяются с высокой точностью.

В ненулевых схемах отсутствует компенсатор, а следовательно ошибки связанные с ним, кроме того данные схемы прекрасно функционируют в инфракрасной области спектра [49].

#### **1.8.4 Преимущества и недостатки эллипсометрии**

Главное преимущество этого метода – его безконтактность, исследования могут проводиться при разных температурах и давлениях.

Эллипсометрия относится к непрямым методам исследований, в связи с этим необходимо проводить сложную математическую обработку результатов измерений, например для расчета одних характеристик нужно использовать модель, которая не подходит для расчета других. Следовательно, возникает неопределенность искомых параметров, которая может оказаться достаточно высокой.

При исследовании образцов необходимо знать определенные параметры образца (является пленка однослойной или многослойной) [46]. Даже в случае однородной поглощающей пленки на подложке с известными оптическими свойствами, число неизвестных параметров может быть велико. Кроме того, зависимость поляризации световой волны от многочисленных параметров требует точной постановки эксперимента. Поэтому возможности этого метода могут быть ограничены. Еще одним минусом данного метода является высокая стоимость оборудования.

## 1.9 Применение оптической спектроскопии для исследования спектров поглощения сверхтонких слоев

### 1.9.1 Принципы абсорбционной спектроскопии

Абсорбционная спектроскопия – это метод измерения поглощения излучения проходящего через исследуемый образец при изменении длины волны излучения.

Интенсивность светового потока  $I_0$  после прохождения через слой вещества уменьшается до значения  $I$  в связи с поглощением, отражением и рассеянием в слое.

Связь интенсивностей световых потоков  $I_0$  и  $I$  описывается законом Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 e^{-k_\lambda l}, \quad (1.31)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего пучка,  $l$  – толщина слоя вещества, через который проходит излучение,  $k_\lambda$  –  $k_\lambda = 4\pi k / \lambda$  показатель поглощения (где  $\lambda$  – длина волны).

Величина  $I/I_0$  является пропусканием ( $T$ ), значения которого могут изменяться от 0 до 1.

Поглощение излучения характеризуют с помощью величины оптической плотности [50]:

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\lg T.$$

### 1.9.2 Отражательно-абсорбционная спектроскопия адсорбированных слоев

Наиболее универсальным методом исследования образцов,готавливаемых в самых разнообразных условиях, является отражательно-абсорбционная спектроскопия, с помощью которой можно изучать молекулярную адсорбцию на плоской поверхности монокристаллических образцов, в том числе из непрозрачных для ИК излучения материалов, например металлов [6, 51-53]. Отражательно-абсорбционная спектроскопия основана на выявлении в спектре излучения,

отраженного от поверхности образца, полос поглощения. Существуют две модификации отражательно-абсорбционной спектроскопии – с однократным отражением и с многократным отражением.

В отражательно-абсорбционной спектроскопии с однократным отражением излучение направляется на подложку с высоким коэффициентом зеркального отражения, на которую предварительно нанесено исследуемое вещество. Поскольку излучение дважды проходит через исследуемое вещество, то с помощью монохроматора регистрируют полосы поглощения. В качестве подложек обычно применяются металлы, так как они характеризуются высокой отражательной способностью ИК излучения, возрастающей с увеличением длины волны. Например, коэффициенты отражения алюминия, золота, серебра, меди при  $\lambda = 10$  мкм достигают 98%. Коэффициент отражения определяется по формуле [54]  $r = (E'/E)^2$ , где  $E$  и  $E'$  – характеристики падающей и отраженной воли. При наличии на поверхности материала адсорбированного слоя определяют разность значений  $r$  по формуле  $\Delta r = (r_1 - r) / r$ , где  $r_1$  – коэффициент отражения материала без адсорбированного слоя, или по формуле  $A = (r_0 - r) / r_0$ , где  $r_0$  – коэффициент отражения при коэффициенте поглощения в адсорбированном слое, равном нулю. Для обеспечения высокой чувствительности определения  $r$  угол падения излучения должен превышать  $80^\circ$ .

### **1.9.3 Спектроскопия полного нарушенного внутреннего отражения**

Основой данного метода служат физические явления, возникающие при отражении света на границе раздела двух сред с разной оптической плотностью (рисунок 1.15).

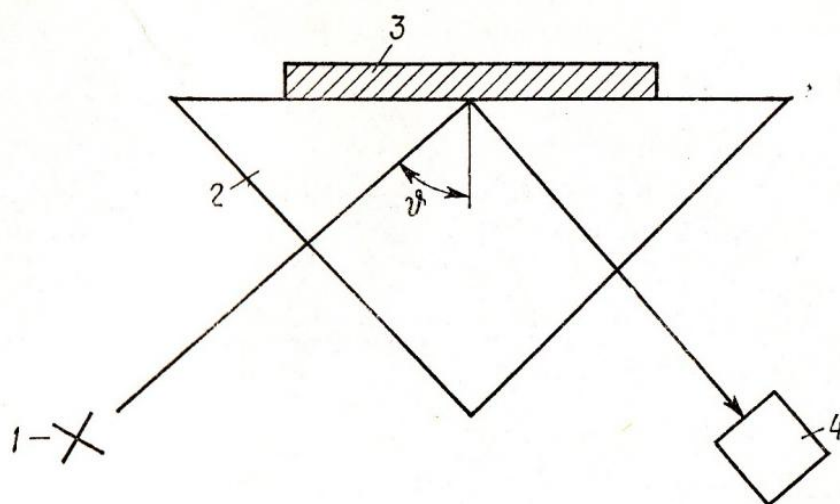


Рисунок 1.15 – Схема однократного полного внутреннего отражения: 1 – источник излучения; 2 – призма; 3 – исследуемое вещество; 4 – монохроматор

В спектроскопии с многократным нарушенным отражением (рисунок 1.16) используют две параллельные подложки, между которыми происходит многократное отражение излучения.

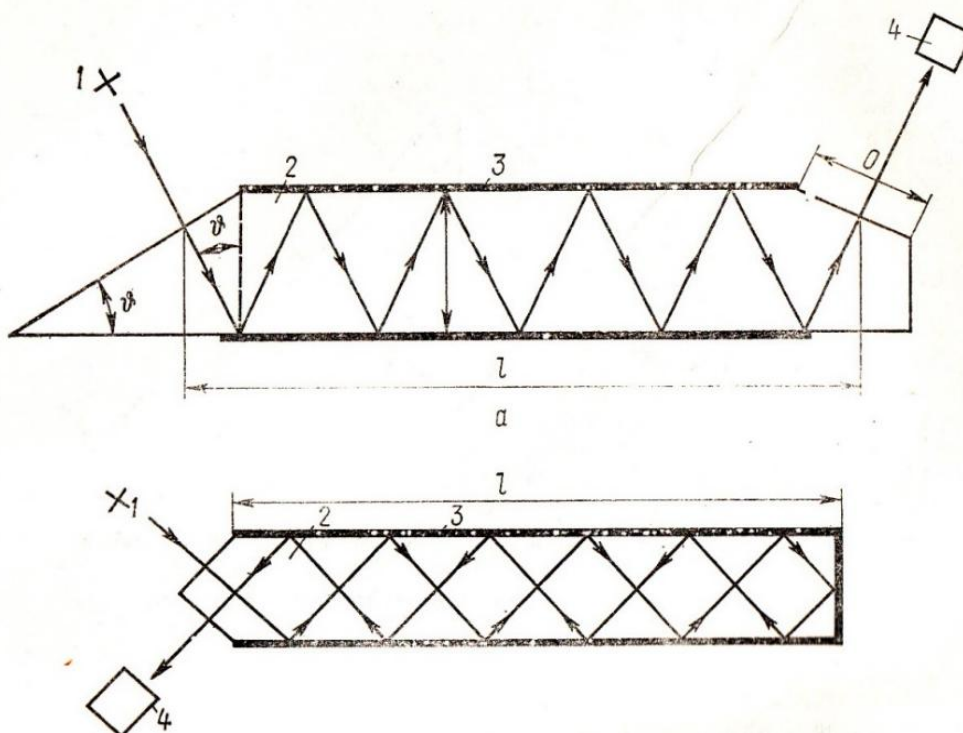


Рисунок 1.16 – Схемы применения многократного полного внутреннего отражения с однократным (а) и двукратным (б) прохождением: 1 – источник света; 2 – элемент многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО); 3 – образец; 4 – монохроматор

Увеличение числа отражений является эффективным способом поглощения [55]. Оптимальное число отражений, которому соответствует максимальное отношение сигнал/шум, зависит от свойств металла-подложки, угла падения и длины волны излучения [54].

Чувствительность отражательно-абсорбционной спектроскопии с многократным отражением возрастает пропорционально числу отражений и в интервале 70–90° при оптимальном числе отражений слабо зависит от угла падения [56].

## **1.10 Методики спектроскопии адсорбированных слоев**

Проведя анализ статей описывающих методики спектроскопии адсорбированных слоев, становится, очевидно, что исследования проводятся в двух направлениях: ИК-спектроскопия и лазерная спектроскопия.

### **1.10.1 Взаимодействие излучения с адсорбированным на прозрачной поверхности слоем**

Поглощение электромагнитного излучения молекулой вещества приводит к изменениям колебательной и вращательной энергий.

Изменение электронной энергии молекул происходит за счет поглощения видимого, ультрафиолетового и рентгеновского излучений, а колебательных и вращательных состояний молекул – за счет инфракрасного излучения.

Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера, доля  $(I / I_0)$  интенсивности излучения, которую поглощает кювета с газом, экспоненциально связана с длиной кюветы  $l$ , концентрацией  $c$  газа в смеси и коэффициентом поглощения  $a$ :

$$\lg(I / I_0) = alc .$$

Применение закона Бугера – Ламберта– Бера для бездисперсионных приборов приводит к существенным погрешностям. Так как излучение является не монохроматическим, а изменение температуры исследуемого газа вызывает смещение полосы поглощения. Кроме того, данный закон не учитывает общее давление и присутствие не поглощающих газов в смеси.

Для устранения этих ошибок используют приборы, работающие по двухлучевой схеме [58].

### 1.10.2 Элементарные вопросы физхимии адсорбированного состояния

Энергетическое состояние адсорбированных на поверхности частиц отличается от энергетического состояния частиц, находящихся в его объеме

Если на поверхности подложки адсорбированный слой содержит несколько молекулярных слоев, то частицы, расположенные во внутренних слоях вещества испытывают приблизительно одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих частиц, в отличие от частиц поверхностного слоя (рисунок 1.17).

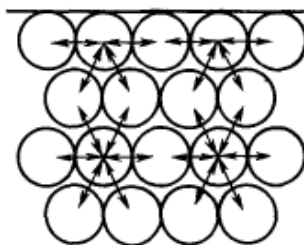


Рисунок 1.17 – Поверхностный слой адсорбента

Адсорбционная способность любого вещества зависит, прежде всего, от его удельной площади поверхности  $S_0$ :

$$S_0 = S / m, \quad (1.32)$$

где  $S$  – площадь поверхности вещества;  $m$  – масса. Так как  $m = \rho V$ , где  $\rho$  – плотность;  $V$  – объем, выражение (1.32) можно записать в виде:

$$S_0 = 1 / \rho \cdot S / V, \quad (1.33)$$

где  $S/V = \sigma$  – степень дисперсности адсорбированного вещества.

Адсорбционная способность вещества увеличивается при увеличении его степени дисперсности  $\sigma$  или уменьшении линейных размеров частиц адсорбента. Хорошо поглощающие адсорбенты имеют большую удельную площадь поверхности.



Взаимодействия, происходящие между частицами адсорбата и адсорбента, имеют различный характер. В зависимости от их природы выделяют физическую и химическую адсорбции (хемосорбцию).

Для физической адсорбции частиц адсорбата и адсорбента характерно возникновение относительно непрочных межмолекулярными связей (силами Ван-дер-Ваальса).

При хемосорбции между частицами адсорбата и адсорбента возникают более прочные связи за счет химического взаимодействия, приводящего к образованию на поверхности адсорбента нового химического соединения. Хемосорбция, как правило, сопровождается отрицательным тепловым эффектом (например, адсорбция кислорода металлами).

Количественно адсорбцию выражают в молях адсорбата на единицу площади поверхности адсорбента, моль/м<sup>2</sup>. Адсорбционная способность вещества определяется температурой, концентрацией или давлением адсорбата, а также природой этих веществ. Изотермой адсорбции называют зависимость количества адсорбированного вещества  $\Gamma$  от концентрации  $C$  или давления  $p$  адсорбата при постоянной температуре  $T$ .

Поверхность адсорбентов неоднородна, что вызвано особенностями их строения и получения. Наличие неоднородности поверхности адсорбента значительно затрудняет математические зависимости, которые описывают адсорбцию. В связи с этим часто описывают физическую адсорбцию идеального газа однородной поверхностью адсорбента. В процессе адсорбции газа на поверхности однородного адсорбента возникает мономолекулярный адсорбционный слой, с толщиной определяемой размерами молекул адсорбата и их ориентацией на поверхности адсорбента.

Адсорбция не может превышать предельного значения  $\Gamma = \Gamma_{\max}$ , из-за ограниченности толщины  $l$ , мономолекулярного адсорбционного слоя. Согласно изотерме адсорбции на однородной поверхности адсорбента, адсорбция локализована и идеально обратима.

Обозначим соотношение  $\Gamma/\Gamma_{\max}$  степенью заполнения поверхности адсорбента данным адсорбатом:

$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\max}. \quad (1.34)$$

Тогда  $(1-\theta)$  – доля свободной от адсорбата площади поверхности.

Для возникновения адсорбции, молекуле адсорбата необходимо удариться о поверхность и попасть на свободное место. Число ударов пропорционально концентрации молекул газа  $C$  в объемной фазе, а вероятность попасть на свободное место – доле свободных мест  $(1-\theta)$ .

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра имеет вид:

$$\theta = K_c C / (1 + K_c C). \quad (1.35)$$

где  $K_c$  – константа адсорбционного равновесия при заданной температуре.

С учетом выражения (1.35), уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра запишем в виде:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_c C}{1 + K_c C},$$

или

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_p p}{1 + K_p p},$$

где  $p$  – равновесное парциальное давление адсорбата (газа);  $K_p$  – константа адсорбционного равновесия.

Графически изотерма адсорбции Лэнгмюра, построенная в координатах  $\Gamma = f(C)$  или  $\Gamma = f(p)$ , имеет вид гиперболы (рисунок 1.18) [59].

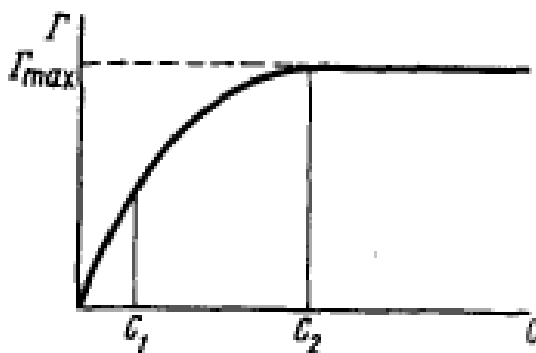


Рисунок 1.18 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Представления об изотерме адсорбции Лэнгмюра основаны на приближениях; в настоящее время считают, что формула изотермы справедлива в условиях малых концентраций паров адсорбируемых веществ в атмосфере вблизи поверхности.

### 1.10.3 ИК-спектроскопия для исследования тонких пленок

Данный метод основан на интерференции в тонком плоскопараллельном слое, минусом данного метода является искажение формы спектра и соотношения максимумов поглощения, вызванное поглощением.

К методам, не зависящим от интерференции можно отнести метод одно- и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО и МНПВО). В этом случае объект исследования прижимается к поверхности призмы, при этом на форму спектра не влияет дисперсия, интерференция и рассеяние. На формирование полос поглощения влияет лишь прилегающий к рабочей грани слой в несколько микрон, не зависимо от толщины образца (рисунок 1.19 и рисунок 1.20) [60].



Рисунок 1.19 – Приставка МНПВО к ИК- фурье-спектрометру «ФТ-801» НПФ «СИМЕКС»

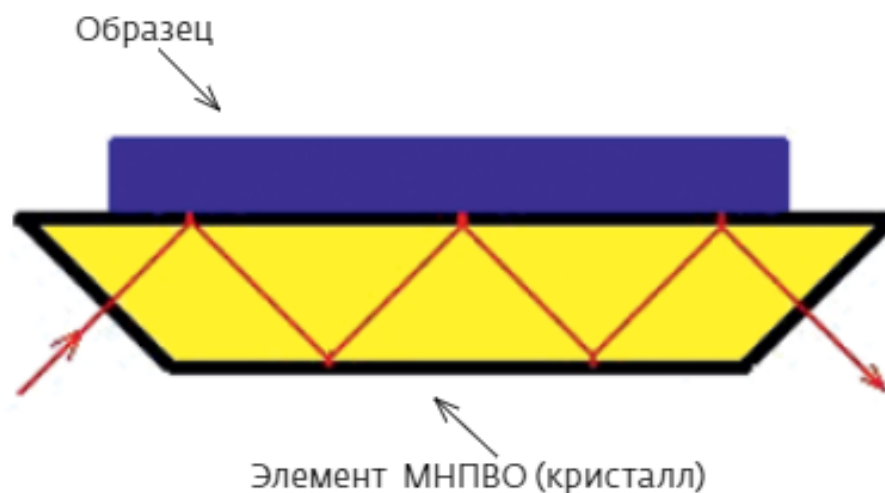


Рисунок 1.20 – Ход лучей в призме

В литературе по ИК- спектроскопии есть описание исследований адсорбции как твердых веществ [61,62] так и растворов [63-66].

На рисунке 1.21 приведены спектры пропускания образцов кремнезема до и после адсорбции.

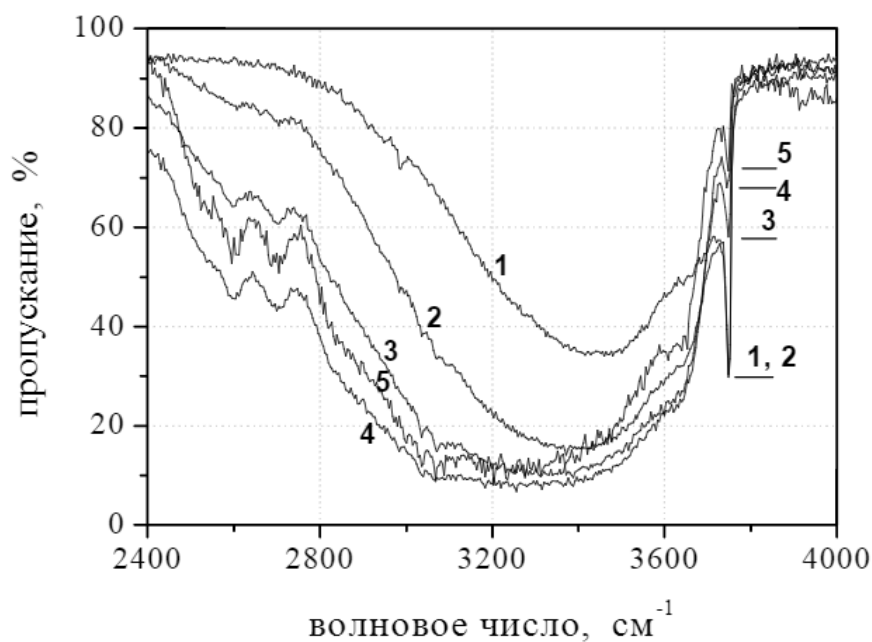


Рисунок 1.21 – Спектры образцов исходного кремнезема (1) и после адсорбции 0,18 (2), 0,34 (3), 0,68 (4) и 1,02 моль/г (5) коричневой кислоты

В статье [63] приведены исследования поверхностных форм стильбеноидов на  $\text{TiO}_2$  методом ИК-фурье-спектроскопии и изучение механизма адсорбции стильбеноидов нанодисперсном непористом оксиде титана.

В приведенных источниках описан метод ИК-спектроскопии при исследовании адсорбционных процессов в растворах смесей полимеров [64-67].

#### 1.10.4 Внутррезонаторное поглощение при лазерном анализе

Впервые об использовании метода внутррезонаторного поглощения для обнаружения слабого поглощения было сообщено в работе [67]. Этот метод основан на чувствительности мощности лазерного излучения к потерям в резонаторе. При введении поглотителя в резонатор лазера на красителе резонансное поглощение вызывает потери на характерных длинах волн поглотителя и приводит к затуханию колебаний на этих длинах волн. Если лазер на красителе работает на широкополосной излучательной моде, спектр выходного сигнала будет характеризоваться уменьшением излучения на этих резонансных частотах.

В первых экспериментах [67,68] выходное излучение лазера на красителе регистрировалось спектрографом. В кювете длиной 10 см внутри резонатора содержались пары  $\text{Na}$  или  $\text{I}_2$ . Было установлено, что пороги обнаружения по концентрации частиц на единицу сечения поглощающего столба  $NL$  для  $\text{Na}$  составляли  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ , если кювета находилась внутри резонатора, и  $8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , если кювета была вне резонатора. Полученное усиление поглощения, хотя и впечатляющее, было ограничено использовавшимся методом регистрации – фотографической спектрометрией. При использовании спектрометра регистрируемая резонансная линия поглощения уширяется, и это снижает чувствительность на много порядков величины.

Было показано [69], что возможности повышения чувствительности, метода внутррезонаторного поглощения могут быть полностью реализованы при возбуждении непрерывным лазером и измерении флюоресценции (рисунок 1.22).

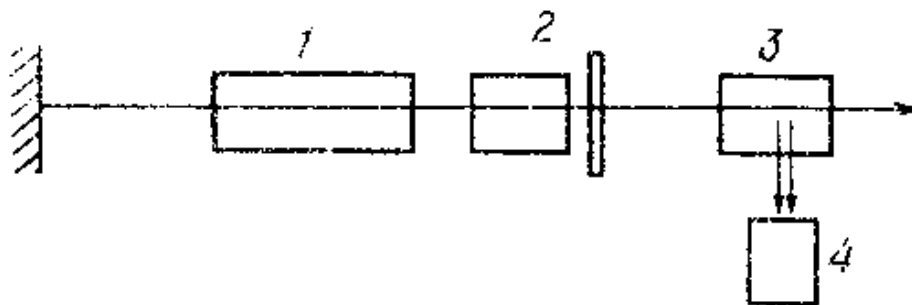


Рисунок 1.22 – Внутррезонаторное поглощение с регистрацией флюоресценцией. 1 –усиливающая среда, 2 – кювета с поглотителем, 3 – флюоресцентная кювета, 4 – фотоумножитель

В экспериментах [68, 69] при помещении кюветы с парами  $I_2$  в резонатор лазера и наблюдении флюоресценции удавалось обнаруживать  $3,3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  молекул  $I_2$ . Это примерно в  $10^5$  раз ниже порога обнаружения в обычной абсорбционной спектроскопии с использованием того же лазера и флюоресцентной кюветы. Усиление чувствительности при флюоресцентном анализе обусловлено высоким спектральным разрешением, возможным при точном совпадении частоты лазерного излучения с частотой линии поглощения во флюоресцентной кювете [70].

Имеется несколько теоретических исследований механизмов внутррезонаторного поглощения [68,71-73]. Было показано, что повышение чувствительности обусловлено увеличением эффективной длины пути при многократном прохождении луча через образец внутри резонатора и из-за порогового характера лазерного излучения с учетом конкуренции мод.

Блок-схема устройства для регистрации внутррезонаторного поглощения в непрерывном лазере показана на рисунке 1.23. Регистрация выходного излучения лазера на красителе, несущего информацию о поглощении в образце, осуществляется фотоумножителем на выходе спектрометра с дифракционной решеткой. Спектры излучения частотно-импульсного или непрерывного лазера на красителе получают при сканировании монохроматора. Для импульсного лазера с

низкой частотой повторения импульсов часто необходима регистрация по отдельным точкам спектра или фотографическая регистрация. Если же требуется регистрация всего спектра в реальном масштабе времени, то фотоумножитель может быть заменен цепочкой полупроводниковых фотодиодов [68,74] или оптическим многоканальным анализатором [75]. В последнем случае получено спектральное разрешение 0,025 нм. Спектр внутрирезонаторного поглощения NO<sub>2</sub> в кювете низкого давления был зарегистрирован при работе оптического многоканального анализатора в другом режиме. Спектры, полученные от 15 импульсов лазера на красителе с внутрирезонаторным поглотителем и без него, накапливались и дифференцировались с целью выделения поглощения образца. Интегральное поглощение при индивидуальных спектральных характеристиках линейно зависело от давления NO<sub>2</sub> для давлений не выше 10,6 – 13,3 Па.

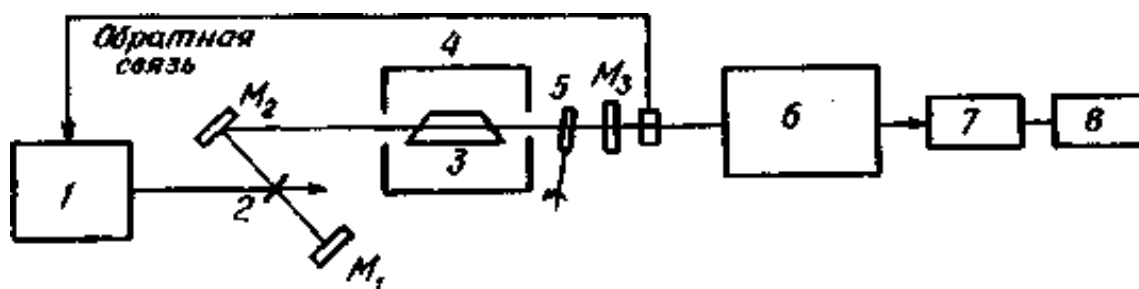


Рисунок 1.23 – Устройство для измерения внутрирезонаторного поглощения в непрерывном лазере на красителе [72]

1 – аргонный лазер; 2 – струя красителя; 3 – кювета с Na; 4 – печь; 5 – вращающаяся пластина; 6 – монохроматор с дифракционной решеткой; 7 – фотоумножитель; 8 – регистрирующее устройство

Внутрирезонаторное поглощение использовалось для измерения следов элементов в пламенах [74-80] и свободных радикалов при импульсном фотолизе органических соединений [81], а также при измерениях в обычных абсорбционных кюветах [75,82].

На основе метода внутрирезонаторного поглощения была создана модификация лазерного резонатора, позволяющая регистрировать

пространственные вариации величины внутрирезонаторного поглощения [83]. В принципе, на основе этого метода, может быть создан двухлучевой (с опорным и измерительным лучами) внутри-резонаторный абсорбционный спектрометр, аналогичный обычным двухлучевым спектрометрам.

### **Выводы по главе 1**

Из проведенного обзора видно, что вопрос исследования спектров адсорбированных веществ на поверхности твердых тел недостаточно изучен.

Существующие разновидности спектрографов обладают как достоинствами, так и недостатками по сравнению друг с другом.

Так, например, к недостаткам ИК-спектроскопии можно отнести: сложность подготовки образцов, высокий уровень шумов (по сравнению с малой энергией квантов), наличие теплового излучения, не высокая разрешающая способность, работа только в ИК- диапазоне.

В литературе по ИК- спектроскопии есть описание исследований адсорбции как твердых веществ так и растворов.

К недостаткам лазерного спектрального анализа относится высокая стоимость оборудования, узкая спектральная область исследований.

Эллипсометрия является одним из методов исследования тонких пленок, позволяющим определять оптические постоянные и толщины наноструктур.

К существенным недостаткам этого метода относится невозможность непосредственного определения оптических параметров отражающей системы, в связи с этим необходимо проводить сложную математическую обработку результатов измерений. Кроме того, высокая чувствительность эллипсометрии требует точной постановки эксперимента (поляризации световой волны зависит от многочисленных параметров).

При исследовании отражающей системы необходимо знать определенные параметры образца (является пленка однослойной или многослойной). Сложность интерпретации полученных результатов требует сочетания эллипсометрических методов с другими. Еще одним минусом данного метода является высокая



стоимость оборудования.

Описанные методы исследований имеют ряд недостатков, в связи с этим возможность использования спектрофотометров для исследования спектров поглощения тонких слоев актуальна.

Как известно одной из важнейших характеристик спектрального прибора является разрешающая способность. При заданной величине разрешающей силы спектральный прибор выбирается по величине светосилы. Так дифракционные спектральные приборы обладают большей, по сравнению с интерференционными, светосилой. С другой стороны, интерференционные спектральные приборы обладают более узкой свободной спектральной областью. Таким образом, увеличение чувствительности существующих методов спектрального исследования является первостепенной задачей.

В таблице 1.1 приведен сравнительный анализ технических характеристик приборов для измерения спектра излучения, исследуемых веществ.

Таблица 1.1 – Технические характеристики приборов для измерения спектров излучения

| Наименование<br>характеристики                        | Наименование прибора                   |                                 |                                  |  |
|---|--|---------------------------------|----------------------------------|--|
|   | Спектральный<br>эллипсометр<br>Auto SE | Фурье-<br>спектрометр<br>ФТ-801 | Спектрометр<br>МФС-8 «СЛ»<br>-18 | Спектрофотометр СФ-<br>56 с использованием<br>интерференционной<br>приставки |
| Рабочий<br>спектральный<br>диапазон                   | 440 – 1000 нм                          | 470-5700 см <sup>-1</sup>       | 193-360 нм                       | 190-1100 нм  |
| Наименьший<br>разрешаемый<br>спектральный<br>интервал | 4 нм                                   | 8 см <sup>-1</sup>              | 0,041 нм                         | 0,03 нм  |
| Примерная<br>стоимость                                | 2 000 000 руб                          | 1 852 000 руб                   | 850 000 руб                      | 400 000 руб  |

Сравнением показано (таблица 1.1), что наименьший спектральный интервал у разработанного устройства ниже, чем у существующих аналогов.

В настоящее время существует большое количество приставок к спектрофотометрам и спектрометрам, позволяющих расширить диапазон исследуемых образцов (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Технические характеристики приставок к спектральным приборам

| № | Наименование приставки к спектральному прибору                                   | Наименование характеристики   |   |
|---|--|-------------------------------|---|
|   |  | Рабочий спектральный диапазон | Образцы для исследований  |
| 1 | Agilent Cary 630   | 7000 – 350 см <sup>-1</sup>   | Жидкие пробы, пасты, порошки, тонкие пленки и другие твердые пробы                            |
| 2 | МНПВО НАTR-10  | 12500 – 240 см <sup>-1</sup>  | Резины, порошки, пленки, пластики, пленочные покрытия на металлической подложке, жидкие пробы |
| 3 | ISR-2600   | 220 – 850 нм                  | Жидкости и твердые образцы  |
| 4 | Оптическая ячейка на принципах НПВО  | 290 – 600 нм                  | Адсорбированные слои  |
| 5 | Оптическая ячейка на принципах мультипликативного увеличения эффективной толщины | 200 – 1100 нм                 | Адсорбированные слои  |

Разработанные оптические ячейки позволяют измерять спектры поглощения адсорбированных слоев вещества.

## **ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ВЕЩЕСТВА**

В главе проведен анализ существующих методов усиления поглощения света в тонких пленках при спектральном анализе за счет многократного воздействия светового луча: использование оптических ячеек со стопой подложек с адсорбированными слоями, взаимодействие света с адсорбированным на поверхности оптического волновода слоем, многократное НПВО. Кроме этого предложены и исследованы методы усиления поглощения за счет использования многолучевой интерференции, при которой световой поток многократно воздействует на исследуемую поверхность вследствие отражений от зеркал интерференционного устройства.

Предложены и экспериментально исследованы варианты оптических интерференционных устройств спектрального анализа поглощения адсорбированных слоев в виде приставок к дифракционным спектрофотометрам: интерференционная оптическая ячейка в виде двухзеркального интерферометра Фабри – Перо с внутрирезонаторным анализом адсорбированного слоя, интерференционная оптическая ячейка с трех зеркальным интерферометром Фабри – Перо и внерезонаторным анализом адсорбированного слоя.

### **2.1 Взаимодействие света с адсорбированным на поверхности оптического волновода слоем молекул**

Распространение света в оптических планарных или волоконных волноводах, является следствием полного внутреннего отражения, проходящего по волноводу света от наружных его поверхностей, граничащих с окружающей средой; устойчивая модовая структура, светового потока формируется вследствие интерференционного воздействия проходящей световой волны. Полное внутреннее отражение света на границе раздела прозрачных сред возможно, при условии:

$$n \geq \frac{n_0}{\sin \theta}, \quad (2.1)$$

здесь  $n$  – показатель преломления среды, из которой выходит излучение,  $n_0$  – показатель преломления среды с малым показателем преломления,  $\theta$  – угол падения излучения на границу раздела.

Излучение, проходящее по волноводу, за счет оптического туннелирования проникает за пределы наружной поверхности жилы в окружающую среду на расстояние менее длины волны света, затем возвращается в волновод; таким образом, излучение может взаимодействовать с адсорбированным на поверхности веществом, поглощаясь в нем.

График зависимости амплитуды стоячей световой волны вблизи поверхности полного внутреннего отражения (ПВО) от длины волны показан на рисунке 2.1. Как видно из рисунка, в среде с меньшим показателем преломления амплитуда уменьшается согласно уравнению в области выхода излучения из волновода и определяется выражением [84]:

$$E = E_0 \exp(-x / \chi), \quad (2.2)$$

где  $E_0$  – амплитуда волны на поверхности раздела,  $x$  – расстояние от поверхности,  $\chi$  – расстояние, на котором амплитуда уменьшается в  $e$  раз от значения на поверхности.

Выражение, показывающее изменение интенсивности световой волны:

$$I / I_0 = (E / E_0)^2 = \exp(-2x / \chi), \quad (2.3)$$

где  $I_0$  – интенсивность на границе раздела сред.

Значение  $\chi$  определяется формулой [83]:

$$\chi = \lambda / \left( 2 \cdot \pi \cdot n_1 \left( \sin^2 \theta - (n_{cp} / n_1)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right), \quad (2.4)$$

где  $n_1$  и  $n_{cp}$  – показатели преломления сред по сторонам от границы раздела,  $\lambda$  – длина волны,  $\theta$  – угол падения излучения.

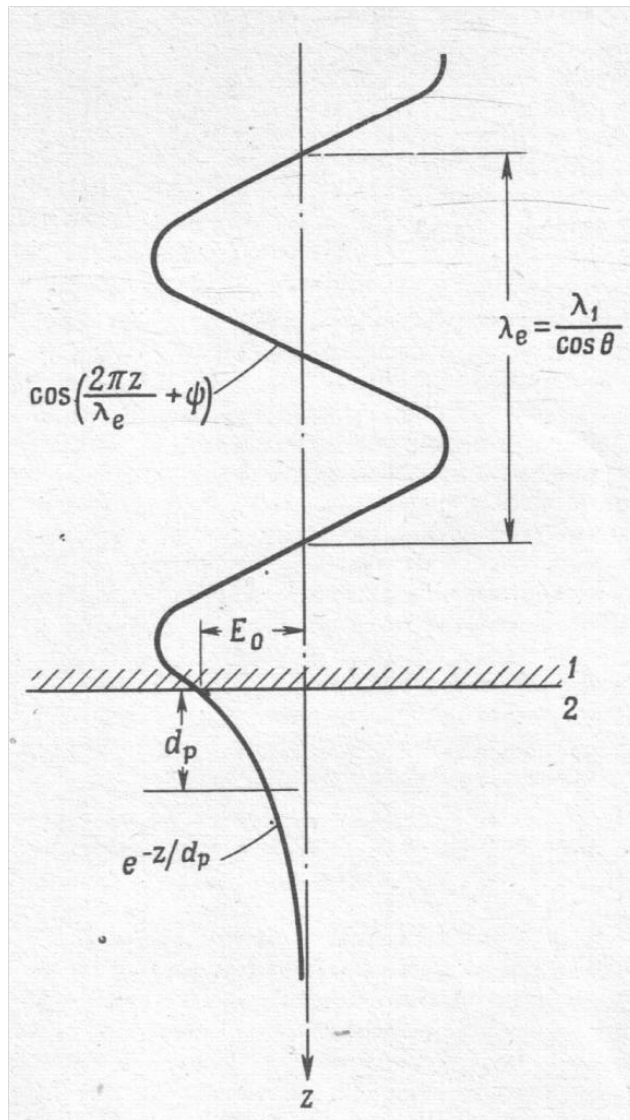


Рисунок 2.1 – График зависимости амплитуды электрического поля стоячей световой волны вблизи поверхности полного внутреннего отражения (ПВО) от длины волны [85]

Амплитуда электрического поля волны на поверхности раздела записывается в виде:

$$E_0 = E_{\text{ПАД}} \frac{2 \cos \theta}{\left(1 - \left(n_{\text{CP}}/n_1\right)^2\right)^{1/2}} \cdot \quad (2.5)$$

Интенсивность излучения на поверхности раздела равна:

$$I_0 = E_0^2 = I_{\text{ПАД}} \frac{4 \cos^2 \theta}{1 - (n_{\text{CP}}/n_1)^2}. \quad (2.6)$$

Учитывая (2.3), можно получить:

$$I / I_{\text{ПАД}} = (E / E_{\text{ПАД}})^2 = \frac{4 \cos^2 \theta}{1 - (n_{\text{CP}}/n_1)^2} \exp(-2x / \chi). \quad (2.7)$$

Оценки показывают, что максимальная интенсивность излучения в области расположения адсорбированных молекул может быть больше интенсивности падающей на границу раздела световой волны в 1 – 4 раза (при поляризации падающей волны перпендикулярно плоскости падения).

На рисунке 2.2 показан адсорбированный слой молекул. Волновод имеет цилиндрическую форму. Туннелирующее из волновода излучение поглощается слоем адсорбированных молекул.

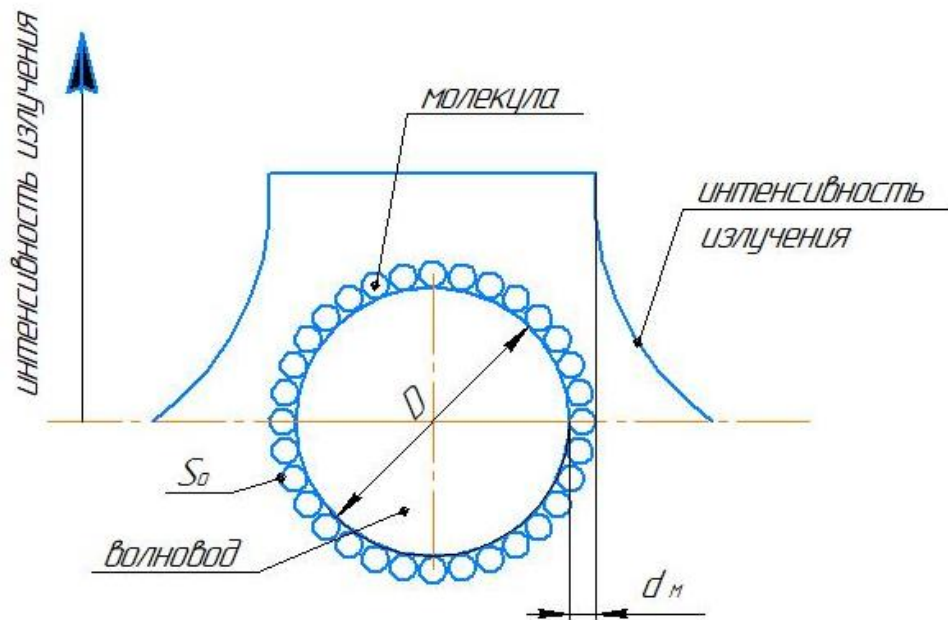


Рисунок 2.2 – Слой адсорбированных на поверхности волновода молекул [86,87]

Электромагнитная мощность распространяется в волноводе по лучевым трубкам [74]. При каждом отражении от поверхности раздела потери мощности в лучевой трубке характеризуются коэффициентом потерь:

$$T = 1 - \frac{P_r}{P_i} = \frac{\Delta P}{P_i}, \quad (2.8)$$

где  $\Delta P$  – мощность потерь при поглощении туннелирующего излучения,  $P_r$  – мощность отраженного луча,  $P_i$  – мощность падающего луча. Волновая трубка повторяет форму траектории светового луча в виде ломаной линии. Коэффициент затухания мощности на единице длины волновода вычисляется усреднением по расстоянию между последовательными точками отражений:  $\gamma = T / z_p$ , где  $z_p$  – полупериод траектории луча [88, 89].

В соответствии с законом Бугера [90] и при малом значении потерь в адсорбированном слое изменение интенсивности  $\Delta I$  прошедшего излучения вследствие поглощения в слое молекул можно определить формулой:

$$\Delta I = I_0 - I_0 \exp(-\sigma n_s) \approx I_0 \sigma n_s, \quad (2.9)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего на слой молекул излучения,  $n_s$  – поверхностная концентрация адсорбированных молекул,  $\sigma$  – сечение поглощения излучения молекулой.

Соответственно получим:

$$\Delta I = \frac{4I_{\text{пад}} \cos^2 \theta}{1 - (n_{\text{ср}}/n_1)^2} \sigma n_s. \quad (2.10)$$

Учитывая (2.8), для коэффициента потерь можно записать:

$$T = 1 - \frac{P_r}{P_i} = \frac{\Delta P}{P_i} = \frac{\Delta I}{I_{\text{пад}}} = \frac{I_0 \sigma n_s}{I_{\text{пад}}} = \frac{4\sigma n_s \cos^2 \theta}{1 - (n_{\text{ср}}/n_1)^2}. \quad (2.11)$$

Найдем оценочные значения коэффициента потерь, используя следующие параметры:  $\sigma_{нар} \approx (10^{-24} - 10^{-23}) \text{ м}^2$ ,  $n_s \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$ ,  $n_1 = 1,45$ ,  $\theta = \pi/3$ . Получим

$$T = \frac{\Delta I}{I_{пад}} = \frac{4 \cdot (10^{-24} - 10^{-23}) \text{ м}^2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} \cdot 0,25}{1 - 0,48} = 1,9 \cdot 10^{-5} - 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

Для значения полупериода  $z_p$  траектории луча в многомодовом волноводе с круглым сечением и со ступенчатым профилем показателя преломления справедливо [86]:

$$z_p = 2\rho\bar{\beta} \frac{(n_{co}^2 - \bar{\beta}^2 - \bar{l}^2)^{1/2}}{n_{co}^2 - \bar{\beta}^2},$$

где  $\rho$  – радиус жилы волновода,  $\bar{\beta}^2 + \bar{l}^2 = n_{co}^2 \sin^2 \theta$ ,  $\bar{\beta} = n_{co} \cos \theta_z$ ,  $\theta$  – угол падения луча, отсчитываемый от нормали к поверхности волновода,  $\theta_z$  – сферический полярный угол скольжения косоугольного луча, отсчитываемый относительно продольной оси  $z$  волновода. Оценочное значение полупериода  $z_p$  траектории луча для значений:  $\rho = 25$  мкм,  $n_{co} = 1,45$  (кварцевая жила волновода),  $\theta = \pi/3$  – угол падения волны на боковую поверхность;  $\theta_z = \pi/6$ ,  $\bar{\beta}^2 = 0,75$ ;  $\bar{\beta}^2 + \bar{l}^2 = 1,58$ .

$$z_p = 2\rho\bar{\beta} \frac{(n_{co}^2 - \bar{\beta}^2 - \bar{l}^2)^{1/2}}{n_{co}^2 - \bar{\beta}^2} = 2 \cdot 25 \cdot 10^{-6} \cdot 0,87 \frac{(0,52)^{1/2}}{2,1 - 0,75} \approx 25 \text{ мкм}.$$

Коэффициент потерь световой волны при прохождении по волноводу длиной  $L$  вследствие поглощения излучения адсорбированными на поверхности молекулами, определяется формулой:

$$T_L = 1 - \exp(-\gamma L) = 1 - \exp\left(-\frac{T}{z_p} L\right) = 1 - \exp\left(-\frac{4\sigma n_s \cos^2 \theta}{1 - (n_{cp}/n_1)^2} \frac{L}{z_p}\right). \quad (2.12)$$

Подставим в формулу найденные значения  $T$  и  $z_p$ , получим при использовании волновода длиной  $L = 1$  см:



$$T_L = 1 - \exp\left(-\frac{1,9(10^{-5} - 10^{-4})}{25 \cdot 10^{-6}} 10^{-2}\right) = 1 - \exp\left[-7,6(10^{-3} - 10^{-2})\right] \approx 7,6 \cdot (10^{-3} - 10^{-2}).$$

Приведенные расчеты показывают возможность использования разрабатываемой оптоволоконной методики, позволяющей существенно увеличить чувствительность регистрации спектров. При длине оптоволоконна  $L = 0,1$  м и его диаметре,  $D = 50000$  нм увеличение чувствительности составит примерно 4000 раз. Это увеличение вызвано усилением поглощения в волноводе в связи многократным числом прохождений светового потока через исследуемый адсорбированный слой.

Принципиальная схема оптической ячейки в виде приставки к спектрофотометру, показана на рисунке 2.3.

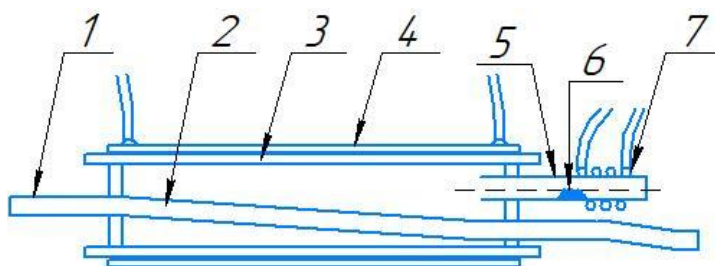


Рисунок 2.3 – Схема оптической ячейки в виде приставки к спектрофотометру

Сфокусированное монохроматическое излучение, попадает на торец волновода 1. Участок 2, на котором адсорбируется исследуемое вещество, находится в камере 3; камера помещена в нагреватель 4. Оптическая ячейка позволяет исследовать спектры поглощения адсорбированных слоев легколетучих соединений, при температурах меньше  $100$  °С.

Исследуемое вещество 6 находится внутри трубчатого испарителя 5, имеющего нагревательный элемент 7. Излучение, вышедшее из волновода, попадает на входное окно фотоприемного устройства. Давление пара  $p$  реагента регулируется при помощи температуры  $T_1$  испарителя.

Температура внутренней поверхности камеры 3 и волновода 2 одинакова; молекулы реагента 6 адсорбируются на поверхность волновода 2 виде монослоя

молекул. Область спектральной чувствительности фотоприемного устройства составляет 160 – 600 нм.

## 2.2 Усиление поглощения в низкоразмерных слоях адсорбированных на поверхностях твердых тел за счет прохождения света монохроматора через пакет прозрачных плоских пластин

В данной методике измерения спектров адсорбированных слоев излучение проходит через пакет одинаковых прозрачных плоских пластин с адсорбированными слоями молекул на каждой пластине [90].

В настоящем разделе проведен анализ ограничений в величине достижимого усиления поглощения в оптической ячейке с пакетом подложек с адсорбированными слоями, найдены аналитические выражения для коэффициента усиления и оптических потерь в адсорбированных на поверхностях прозрачной подложки молекулярных слоях, разработана оптическая ячейка спектрального исследования адсорбированных слоев молекул.

На рисунке 2.4 показана схема устройства разработанной оптической ячейки.

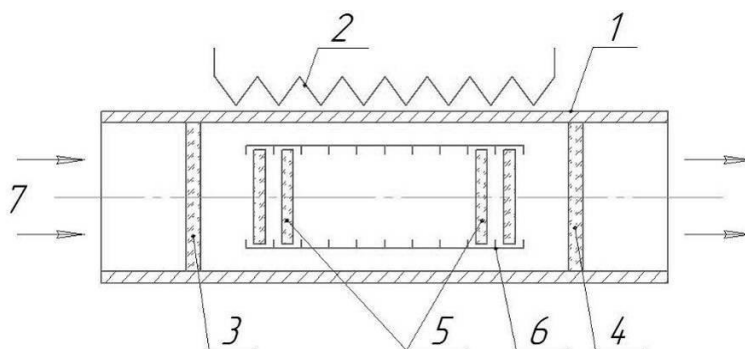


Рисунок 2.4 – Схема устройства разработанной оптической ячейки для регистрации спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества: 1 – герметичный корпус оптической ячейки, 2 – нагревательный элемент, 3 и 4 – входное и выходное прозрачные окна, 5 – подложки (10 шт.), 6 – кассета для крепления подложек, 7 – монохроматическое излучение

Подложки, которые, представляют собой, плоские кварцевые диски помещаются в герметичную ячейку (рисунок 2.4). Атмосфера паров в герметичной оптической ячейке создается при помощи ее нагревания. Так как спектрофотометр работает в режиме сравнения, в кюветном отделе размещаются две полностью аналогичные оптические ячейки.

Перед началом регистрации спектра поглощения устанавливается равновесное состояние в ячейке [91].

Интенсивность  $I(z)$  света, прошедшего некоторое расстояние  $z$  в среде с поглощающими частицами, зависит от концентрации частиц в среде экспоненциально (закон Бугера) [86]:

$$I(z) = I_0 \exp(-\sigma n_v z) = I_0 \exp(-\sigma n_s), \quad (2.13)$$

где  $\sigma$  – сечение поглощения излучения молекулой,  $n_v$  – концентрация молекул в объеме,  $n_v z = n_s$  – количество молекул на единице поверхности сечения светового пучка,  $z$  – толщина слоя,  $I_0$  – интенсивность падающего излучения,  $n_s$  – поверхностная концентрация молекул.

Излучение, поглощаемое адсорбированными на двух поверхностях слоями молекул, кроме этого испытывает на каждой поверхности пластины френелевское отражение, в связи с этим интенсивность на следующей в ряду пластине уменьшается в  $(1-R)^2$  раза. Таким образом, интенсивность излучения, прошедшего  $N$  пластин с адсорбированными низкоразмерными слоями, равна

$$I_N = I_0 (1 - R - \sigma n_s)^{2N}. \quad (2.14)$$

При спектроскопии поглощения обычно используют сравнение сигналов на выходе канала с исследуемым образцом и такого же канала без образца. При этом разность  $\Delta I$  интенсивностей на выходе каналов, являющаяся полезным сигналом, равна:

$$\begin{aligned}
\Delta I &= I_{0N} - I_N = I_0(1-R)^{2N} - I_0(1-R - \sigma n_s)^{2N} \\
&= I_0(1-R)^{2N} \left( 1 - \frac{(1-R - \sigma n_s)^{2N}}{(1-R)^{2N}} \right) = \\
&= I_0(1-R)^{2N} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{\sigma n_s}{1-R} \right)^{2N} \right],
\end{aligned} \tag{2.15}$$

где  $I_{0N}$  – интенсивность света на выходе канала без образца,  $I_N$  – интенсивность света на выходе канала с образцом.

Второй член в квадратной скобке разложим в биномиальный ряд и возьмем два первых члена ряда, получим:

$$\left( 1 - \frac{\sigma n_s}{1-R} \right)^{2N} = 1 - 2N \frac{\sigma n_s}{1-R}.$$

Окончательно получим формулу для коэффициента поглощения излучения в пакете, содержащем  $N$  пластин, вследствие наличия на их поверхностях адсорбированного слоя:

$$\frac{\Delta I_N}{I_0} = 2N \sigma n_s (1-R)^{2N-1}. \tag{2.16}$$

Найдем зависимость коэффициента поглощения от степени заполнения

$\theta_{\text{адс}} = \frac{n_s}{n_{\text{нас}}}$  адсорбированного слоя молекулами:

$$\frac{\Delta I_N}{I_0} = 2N \sigma \theta_{\text{адс}} n_{\text{нас}} (1-R)^{2N-1}. \tag{2.17}$$

Полученное выражение позволяет оценить чувствительность методики, использующей для усиления слабого поглощения многократное пропускание света через пакет подложек с одинаковыми адсорбированными слоями на их поверхностях. Как следует из формулы (2.17), величина сигнала с увеличением числа пластин растет, однако имеет значение увеличивающаяся с числом пластин доля потерь светового потока при отражениях от их поверхностей.

На рисунке 2.5 показано изменение коэффициента усиления поглощения  $U = 2N(1-R)^{2N-1}$  оптической ячейки с увеличением числа пластин в пакете, определяющего возможности усиления поглощения в адсорбированном на пластинах слое, при использовании полированных пластин из плавленого кварца ( $R=0,04$ ).

Из рисунка видно, что эффект усиления поглощения в оптической ячейке имеет насыщение при количестве пластин  $N$  более десяти.

Поверхностная концентрация адсорбированных молекул при условии равновесного состояния процесса адсорбции определяется парциальным давлением исследуемой парогазовой смеси, температурой подложки и среды и описывается изотермой Лэнгмюра.

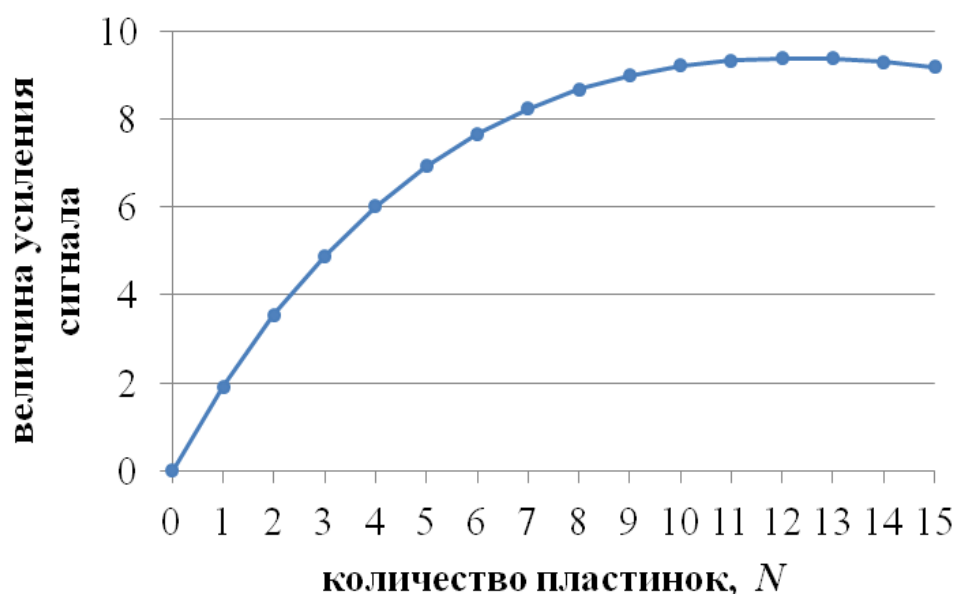


Рисунок 2.5 – Вид функции коэффициента усиления поглощения оптической ячейкой с пакетом пластин

Концентрация  $n_s$  молекул в слое, адсорбированном на поверхности подложки помещенной в поток парогазовой смеси можно определить в соответствии с теорией полимолекулярной адсорбции БЭТ [88]:

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}, \quad (2.18)$$

где  $x = p / p_0$ ,  $p$  – парциальное давление пара в газовой среде,  $p_0$  – давление насыщенного пара,  $c$  – константа равновесия для полимолекулярной адсорбции,  $n_m$  – поверхностная концентрация молекул, при плотном заполнении монослоя [94].

Величину  $c$  можно определить с помощью выражения [95]:

$$c = \exp\left(\frac{E_{\Sigma 1} - E_{v1}}{R_0 T}\right), \quad (2.19)$$

где  $T$  – термодинамическая температура поверхности,  $R_0$  – универсальная газовая постоянная; разность энергий в показателе экспоненты отождествляют с чистой теплотой адсорбции.

Если подложка находится в газовой среде, нагретой до определенной температуры, то поверхностную концентрацию молекул, при малой степени заполнения  $\theta_{adc} = \frac{n_s}{n_{nac}}$  адсорбированными молекулами можно определить ( $n_{nac}$  – концентрация молекул в полностью заполненном монослое на поверхности), исходя из изотермы адсорбции Ленгмюра [94]:

$$\theta_{adc} = \frac{bp}{1+bp},$$

где

$$b \approx \frac{\exp\left(\frac{q}{kT}\right)}{k_0(2\pi mkT)^{1/2}}, \quad (2.20)$$

где  $p$  – парциальное давление газовой смеси,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – термодинамическая температура газовой среды,  $m$  – масса молекулы,  $q$  – энергия адсорбции одной молекулы,  $k_0$  – константа. Данное уравнение характерно только

для физической адсорбции молекул на гладкой поверхности; существуют и другие типы изотерм адсорбции.

Из формул (2.18) – (2.20) следует, что поверхностная концентрация молекул некоторого вещества в адсорбированном слое может быть независимо от спектральных измерений определена при помощи исследований десорбции молекул, индуцированной изменениями температуры поверхности, что, в принципе, позволяет рассчитать по данным спектральных измерений поглощения адсорбированного слоя зависимость сечения поглощения адсорбированных молекул от длины волны излучения.

Проведем оценку чувствительности определения концентрации молекул в адсорбированном на поверхности мономолекулярном слое на примере адсорбции паров воды. Воспользуемся уравнением (2.13) для определения сечения поглощения света молекулой воды и данными [96] по поглощению слоем воды в ближнем ИК- диапазоне спектра. Пропускание слоя толщиной 10 мм равно  $\tau = 0,6$  на длине волны 0,9 мкм. Концентрацию молекул в веществе определим по

формуле:  $n_v = \frac{N_A \rho}{M}$ , где  $N_A$  – число Авогадро,  $\rho$  – плотность вещества,  $M$  –

молярная масса вещества; для воды при комнатной температуре имеем  $n_v = 3,3 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ . Оценочно считая поглощение света молекулой в сплошной среде и в адсорбированном на поверхности виде одинаковыми, для сечения поглощения

найдем:  $\sigma_{H_2O} = -\frac{\ln \tau}{n_v z} \approx 1,55 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2$ . Если адсорбированные молекулы на

поверхности образуют плотный мономолекулярный слой, то их поверхностную концентрацию можно определить по формуле:  $n_s \approx n_v^{2/3}$ ; для воды получим  $n_s \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$ .

Оптическое поглощение в ячейке, содержащей  $N=10$  кварцевых пластин с адсорбированным мономолекулярным слоем молекул воды, в соответствии с (2.17), равно:

$$\frac{\Delta I_N}{I_0} = 2N\sigma\theta_{адс} n_{нас} (1-R)^{2N-1} = 2 \cdot 10 \cdot 10^{-27} \text{ м}^2 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2} (1-0,04)^{19} = 1,45 \cdot 10^{-7}.$$

В соответствии с [97], сечения поглощения молекул некоторых газовых составляющих атмосферы в УФ и видимой областях спектра составляют  $\sigma_{нар} = 10^{-24} - 10^{-23} \text{ м}^2$ . Оптическое поглощение адсорбированных мономолекулярных слоев таких газов в ячейке составит  $\frac{\Delta I_N}{I_0} \sim 10^{-4} - 10^{-3}$ .

Выполненные с помощью оптической ячейки исследования спектров поглощения адсорбированных слоев молекул летучих карбониллов некоторых металлов приведены ниже в главе 4.

### **2.3 Оптическая ячейка в виде трехзеркального многолучевого интерферометра с диэлектрическим зеркалом полного внутреннего отражения**

В данном разделе рассматривается возможность усиления слабого оптического поглощения в адсорбированных слоях при помещении адсорбированного слоя в интерференционное поле многолучевой интерференции, в котором в результате множественности отражений от зеркал интерферометра световая волна многократно усиливается.

Чувствительный к составу газовой смеси элемент выполнен в виде трехзеркального (призменного) многолучевого интерферометра высокого разрешения, в качестве одного из зеркал которого применено диэлектрическое зеркало полного внутреннего отражения; чувствительной поверхностью, граничащей с окружающей средой, является поверхность полного внутреннего отражения (рисунок 2.6).

Близким по применению к рассматриваемому интерференционному устройству является призменный элемент нарушенного полного внутреннего отражения (элемент НПВО), используемый для исследования спектров поглощения [84]. В призменных элементах НПВО световая волна туннелирует из среды с большим показателем преломления в среду с меньшим показателем, на расстояние приблизительно равное длине волны света. Взаимодействуя со средой



в этой области, оптическое излучение поглощается. Отраженное от границы раздела и прошедшее через катетную грань призмы излучение несет информацию о составе среды. Поглощение в тонких слоях, исследуемых с помощью элементов НПВО, может быть еще усилено за счет эффекта многократного использования одного и того же светового пучка при особой конструкции элементов (элементы МНПВО) [84].

В разработанной оптической ячейке на основе многолучевого призмного интерферометра многократное использование энергии светового пучка достигается за счет многолучевой интерференции, обеспечиваемой полупрозрачными зеркалами на катетных гранях призмы. При интерференции происходит сложение электрических полей проходящих данную область пространства световых волн, интенсивность результирующей световой волны определяется квадратом результирующей амплитуды световой волны, что существенно усиливает результирующую интенсивность в сравнении с усилением при эффекте МНПВО. Для МНПВО характерно, что при наложении световых пучков складываются их интенсивности, а не электрические поля.

Было проведено исследование комбинированного спектрального устройства, состоящего из скрещенного дифракционного монохроматора и интерференционного призмного элемента НПВО [98]. В таком устройстве совместно применяется эффект полного внутреннего отражения от одной из граней и многолучевая интерференция при отражениях света от зеркальных покрытий граней [84, 92, 99].

На рисунке 2.6 приведена оптическая схема комбинирования призмного многолучевого интерферометра с промышленным спектрофотометром.

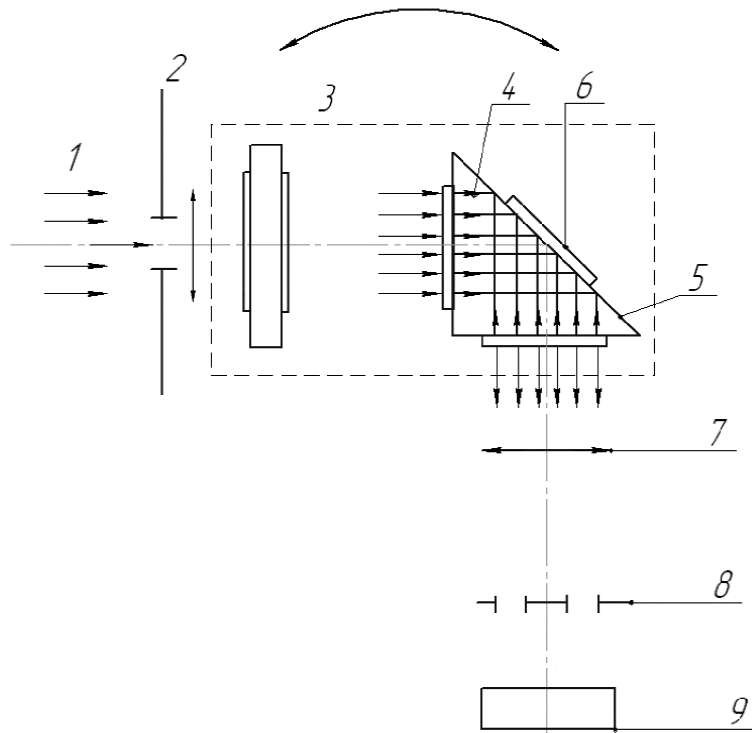


Рисунок 2.6 – Оптическая схема оптической многолучевой интерференционной ячейки с использованием призмленного многолучевого интерферометра [96]

Пропускание света  $T$  двухзеркальным интерферометром Фабри – Перо определяется формулой [99]:

$$T = \left(1 - \frac{A}{1 - R}\right)^2 \frac{1}{1 + F \sin^2(\delta / 2)}. \quad (2.21)$$

Здесь  $F = \frac{4R}{(1 - R)^2}$  – фактор резкости,  $R$  – коэффициент отражения зеркал,

$A$  – поглощение света зеркалами,  $\delta = \frac{4\pi}{\lambda} hn \cos \theta$  – фазовый набег световой волны за двойной проход между зеркалами (разность фаз двух соседних проходящих интерферометр лучей).

Если среда между зеркалами поглощает, формула для пропускания имеет вид [100]:

$$T = \frac{\tau^2 \nu}{(1 - \nu\sqrt{R})^2 + 4\nu\sqrt{R} \sin^2(\delta/2)}, \quad (2.22)$$

$\nu$  – коэффициент поглощения среды между зеркалами.

В призмном интерферометре лучи испытывают также отражение от гипотенузной грани, и оптические потери на грани также необходимо учитывать при определении пропускания трехзеркального интерферометра.

В случае рассматриваемого призмного трехзеркального интерферометра можно использовать формулу для двухзеркального интерферометра; в качестве расстояния  $h$  между зеркалами принимается  $h=L$  – геометрическая длина пути траектории светового луча между зеркалами на катетных гранях призмы, траектория имеет ломаный характер,  $n$  – показатель преломления материала призмы,  $\theta$  – угол преломления в интерферометре,  $\lambda$  – длина световой волны в вакууме; при этом можно не учитывать изменение фазы световой волны при полном внутреннем отражении (ПВО) от гипотенузной грани призмы в связи с малостью этого изменения фазы в сравнении с изменением фазы вдоль траектории луча.

Пропускание интерферометра в максимуме интерференции, как следует из (2.21), определяется формулой:

$$T_0 = \left(1 - \frac{A}{1-R}\right)^2 = \left(\frac{T_{зep}}{1-R}\right)^2,$$

где  $T_{зep}$  – поглощение света зеркалами и средой. В случае призмного интерферометра следует учитывать влияние третьего зеркала. Третье зеркало в нашем случае является полноотражающим вследствие эффекта ПВО; при наличии на поверхности этого зеркала адсорбированных поглощающих свет слоев эффект полного отражения может нарушаться. В первом приближении можно считать, что поглощение  $\partial A$  адсорбированных слоев можно учесть увеличением поглощения  $A$  зеркал и среды интерферометра  $A_{II} = A + \partial A$ , и для пропускания призмного интерферометра с адсорбированными слоями в максимуме интерференции имеем:

$$T_{II} = \left(1 - \frac{A + \partial A}{1 - R}\right)^2 = \left(\frac{1 - R - A - \partial A}{1 - R}\right)^2 = \left(\frac{T_{зep} - \partial A}{1 - R}\right)^2, \quad (2.23)$$

где  $T_{зep}$  – пропускание зеркал нанесенных на катетные грани призмы. Если  $\partial A \ll T_{зep}$ , то выражение (2.23) можно записать как:

$$T_{II} = \left(\frac{T_{зep} - \partial A}{1 - R}\right)^2 = \frac{T_{зep}^2 \left(1 - \frac{2\partial A}{T_{зep}}\right)}{(1 - R)^2} = T_0 \left(1 - \frac{2\partial A}{T_{зep}}\right). \quad (2.24)$$

Дифракционный монохроматор 1 является источником интерференционной картины сформированной в плоскости выходной щели 2, вышедшее излучение попадает в установленный по ходу луча мультиплекс-интерферометр, который состоит из плоского интерферометра 3 и призмного интерферометра 4. На гипотенузную грань 5 призмного интерферометра, которая является поверхностью ПВО, адсорбируются молекулы исследуемых веществ. Молекулы адсорбированного слоя 6 оказываются в области туннелирующего сквозь поверхность ПВО излучения.

В фокальной плоскости линзы 7 формируется интерференционная картина. Прошедшее сквозь диафрагму 8 излучение попадает на фотоприемное устройство спектрофотометра 9.

Свободная спектральная область призмного интерферометра существенно уже полосы спектра монохроматора, поэтому перед призмным интерферометром установлен плоскопараллельный интерферометр [101].

Отраженное полноотражающей гранью излучение падает на полупрозрачное зеркало, нанесенное на выходную грань призмы 4, многократно отражается от зеркал и ПВО – грани. При этом угол падения излучения на зеркало должен составлять  $90^\circ$ .

Вышедшее из выходной грани призмы излучение интерферирует. Уравнение максимумов интерференционной картины призмного трехзеркального интерферометра выглядит следующим образом [102]:

$$2nL \cos \theta = m\lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.25)$$

где  $m$  – номер порядка интерференции.

Перестройка интерферометра по длине волны или частоте производится путем изменения угла падения излучения или значения оптического пути  $nL$  лучей.

Область дисперсии интерферометра Фабри – Перо можно определить с следующим образом [92]:

$$\Delta\lambda_i = \lambda / m_i = \frac{\lambda^2}{2nL_i \cos \theta}, \quad (2.26)$$

где  $m_i = \frac{2nL_i \cos \theta}{\lambda}$  – порядок интерференции;  $L_i$  – воздушный зазор между зеркалами;  $n$  – показатель преломления зазора между зеркалами,  $i$  – номер интерферометра (1 – плоскопараллельный, 2 – призмный)[97].

Ширину спектральной линии пропускания интерферометра определим как:

$$\delta\lambda_i = \frac{\lambda^2}{2N_{эф} nL_i \cos \theta}. \quad (2.27)$$

После прохождения излучения через мультиплекс-интерферометр в фокальной плоскости объектива формируется спектральная картина, представляющая собой изображение выходной щели дифракционного монохроматора в виде полосы, пересекаемой отрезками интерференционных концентрических колец. Далее полученная интерференционная картина проецируется на диафрагму  $\delta$  с кольцеобразным отверстием, после чего часть излучения попадает на фотоприемник [99].

Сканирование спектра можно проводить методом поворота мультиплекс-интерферометра так как, величина дисперсии интерферометра не зависит от расстояния между отражающими слоями [100].

Определим величину угла поворота комбинированного спектрального устройства необходимую для перестройки положения линии пропускания интерферометра на величину  $\partial\lambda_u$ . Для этого необходимо синхронно поворачивать входящие в его состав интерферометры, при этом отношения  $\frac{n_2 L_2}{n_1 L_1}$  должно быть равно целому числу (где  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления пластинки интерферометра и призмы).

Условие максимумов интерференции будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} 2nL_u &= m_u \lambda \\ 2nL_u \cos \theta &= m_u (\lambda - \partial\lambda_u). \end{aligned} \quad (2.28)$$

Вычитая из первого уравнения второе, получим:

$$2nL_u (1 - \cos \theta) = m \partial\lambda. \quad (2.29)$$

Для малых углов  $\theta$  будет верно приближение:  $\cos \theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ .

Тогда получим для  $\theta$ :

$$\theta \approx \sqrt{2\partial\lambda_u / \lambda}. \quad (2.30)$$

Получим выражения для угла падения на интерферометр:

$$\varphi = n_i \theta. \quad (2.31)$$

Определим угол поворота  $\varphi_{кр}$  при перестройке комбинированного спектрального устройства по длине волны на величину свободной спектральной области как:

$$\varphi_{кр} = n_1 \sqrt{2\Delta\lambda_1 / \lambda}. \quad (2.32)$$

Результаты проведенных расчетов приведены в таблице 2.1. При этом призмы могут быть изготовлены из разных материалов, в зависимости от используемого спектрального интервала, например кремния или стекла,  $\varphi_2$  – максимальный угол поворота призмы, обеспечивающий перестройку в пределах свободной спектральной области,  $L_1$  и  $L_2$  – расчетные значения.

Таблица 2.1 – Расчеты спектральных характеристик мультиплекс-интерферометра комбинированного с дифракционным спектрофотометром

| спектрофотометр | $\lambda$ , мкм | $\Delta\lambda_p = \Delta\lambda_1$ , мкм | $n$ | $L_1$ , мкм | $\Delta\lambda_2 = \delta\lambda_1$ , мкм | $L_2$ , мкм | $\delta\lambda_2$ , мкм | $\varphi_2$ , рад |
|-----------------|-----------------|---|-----|-------------|---|-------------|-------------------------|-------------------|
| СФ-46           | 0,5             | 0,00015                                   | 1,5 | 560         | 0,000005                                  | 16800       | $5 \cdot 10^{-9}$       | 0,037             |
| СФ-56           | 0,3             | 0,006                                     | 1,5 | 5           | 0,0003                                    | 100         | $1,37 \cdot 10^{-5}$    | 0,0656            |
| СФ-56           | 0,5             | 0,006                                     | 1,5 | 13          | 0,0003                                    | 290         | $1,37 \cdot 10^{-5}$    | 0,0656            |
| СФ-56           | 1               | 0,006                                     | 1,5 | 55          | 0,0003                                    | 1160        | $1,37 \cdot 10^{-5}$    | 0,0656            |

Адсорбированный на поверхности полноотражающей грани призмы слой вещества, поглощает на определенной длине волны, нарушая ПВО на этой длине волны и уменьшая, таким образом, интенсивность излучения, выходящего из призмы.

При этом амплитуда  $E$  световой волны в области поглощения излучения исследуемым слоем, определим из выражения (2.2) [92,99].

Уменьшение интенсивности световой волны на расстоянии  $x$  от поверхности определяется формулой (2.3).

Излучение туннелирует из призмы в окружающую среду и может поглощаться в адсорбированном на гипотенузной грани призмы слое вещества, коэффициент потерь падающей и отраженной внутрь от гипотенузной грани световой волны определяется уравнением (2.11):

$$T = \frac{\Delta I}{I_{\text{пад}}} = \frac{4\sigma n_s \cos^2 \theta}{1 - (n_{cp}/n_1)^2}.$$

Здесь в данном случае  $I_{\text{пад}}$  – интенсивность падающего на гипотенузную грань излучения,  $\theta = \pi/4$  – угол падения излучения на эту грань (как в прямоугольной призме).

Используя значения параметров адсорбции вещества из окружающей среды, как в случае с оптоволоконным волноводом, рассмотренным выше:  $\sigma_{нар} \approx (10^{-24} - 10^{-23}) \text{ м}^2$ ,  $n_s \approx 10^{19} \text{ м}^{-2}$ ,  $n_1 = 1,45$ ,  $\theta = \pi / 4$ , – получим такое же значение коэффициента потерь при одиночном отражении световой волны от поверхности полного внутреннего отражения:  $T = 1,9 \cdot 10^{-5} - 1,9 \cdot 10^{-4}$ .

Вошедшее в призмный интерференционный резонатор излучение при условии максимума интерференции многократно отражается от зеркал на катетных гранях; эффективное число отражений  $N_{эф}$  в случае использования металлических полупрозрачных зеркал может иметь значение порядка  $N_{эф} = 30 - 100$ , что приводит к возникновению у внутренней поверхности гипотенузной грани стоячей световой волны, амплитуда электрического поля которой определяется суммой амплитуд всех падающих волн, то есть, в  $N_{эф}$  раз больше амплитуды одной волны. Учитывая это, в выражение (2.5) необходимо добавить множитель  $N_{эф}$ , и амплитуду электрического поля волны на поверхности раздела (гипотенузной грани призмы) можно представить в виде:

$$E_{0Пр} = N_{эф} E_{ПАД} \frac{2 \cos \theta}{\left(1 - \left(n_{ср}/n_1\right)^2\right)^{1/2}}. \quad (2.33)$$

Интенсивность излучения на поверхности раздела равна:

$$I_0 = E_{0Пр}^2 = N_{эф}^2 I_{ПАД} \frac{4 \cos^2 \theta}{1 - \left(n_{ср}/n_1\right)^2}. \quad (2.34)$$

Из представленного выражения видно усиление интенсивности световой волны в  $N_{эф}^2$  раз вследствие интерференции.

Интенсивность  $I_{ПАД}$  вошедшей через полупрозрачное зеркало на катетной грани призмы световой волны равна:

$$I_{ПАД} = I_{ВХ} T_{зер}, \quad (2.35)$$



где  $T_{зep}$  – пропускание входного зеркала призмы,  $I_{BX}$  – интенсивность падающего на входное зеркало излучения.

Учитывая закон Бугера в форме (2.9), получим:

$$\Delta I \approx I_0 \sigma n_s = N_{эф}^2 I_{ПАД} \frac{4 \cos^2 \theta}{1 - (n_{cp}/n_1)^2} \sigma n_s. \quad (2.36)$$

После учета (2.35) для изменения интенсивности излучения вследствие наличия на гипотенузной грани адсорбированного слоя получим выражение:

$$\Delta I \approx N_{эф}^2 I_{BX} T_{зep} \frac{4 \cos^2 \theta}{1 - (n_{cp}/n_1)^2} \sigma n_s. \quad (2.37)$$

Для резонаторов Фабри – Перо число «эффективное число отражений»  $N_{эф}$ , изменяется в диапазоне от 30 до 100, значение  $T_{зep} \sim 0,1$ , численное значение дроби в (2.37) равно 2 – 5, что позволяет оценочно считать чувствительность анализаторов адсорбционного слоя многолучевого трехзеркального интерферометра в сравнении с рефрактометрическими датчиками НПВО [79] большей в 100 – 1000 раз.

Поляризация излучения, возникающая в результате наклонного падения излучения на грань призмы, оказывают влияние на фильтрующие свойства спектрального устройства [88, 95]. Для устранения этого эффекта необходимо установить по ходу луча поляризационный ахроматический светофильтр.

Использование мультиплекс-интерферометра позволяет повысить разрешающую силу всего комбинированного спектрального устройства на 2 – 3 порядка величины.

## **2.4 Оптическая интерференционная ячейка усиления слабого поглощения с внутрирезонаторным расположением исследуемых адсорбированных слоев**

В данном разделе рассматривается возможность усиления слабого оптического поглощения в адсорбированных слоях при помещении

адсорбированного слоя в интерференционное поле многолучевой интерференции, в двухзеркальной «классической» оптической схеме интерферометра. Такая схема часто используется для спектрального анализа поглощения газов, при этом расстояние между зеркалами интерферометра порядка долей и единиц метра. Схема оптической ячейки с двухзеркальным интерферометром приведена на рисунке 2.7.

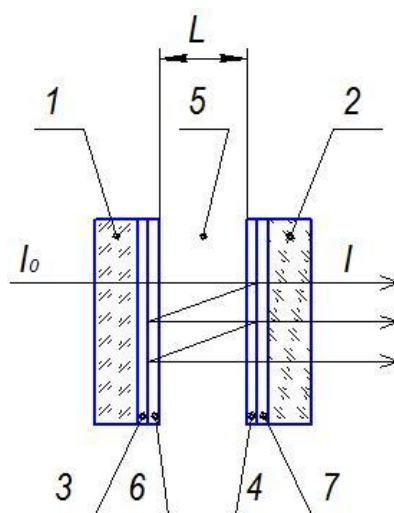


Рисунок 2.7 – Схема хода лучей в двухзеркальной интерференционной оптической ячейке

Здесь 1 и 2 – прозрачные плоские подложки, 4 и 6 – металлические зеркальные полупрозрачные пленки, 5 – плоский зазор между поверхностями подложек со слоями, 3 и 7 – диэлектрические прозрачные слои. Зазор заполнен анализируемой средой. Излучение с интенсивностью  $I_0$  и широкой полосой спектра проходит сквозь подложку и слои на ее поверхности, испытывая многократные отражения между зеркальными слоями, интерферирует; интенсивность вышедшего излучения измеряется. Поглощение излучения в интерферометре определяется поглощением зеркал, адсорбированного на поверхности диэлектрических пленок 3 и 7 слоев вещества, слоя газа между подложками. Длины волн и интенсивность линий спектра вышедшего излучения определяется интерференцией света при многократных отражениях излучения в интерферометре и поглощением в интерферометре.

В рассматриваемом интерферометре промежуток между зеркалами также заполняется исследуемой средой, но анализируется не состав газовой среды, а поглощение в адсорбированном на внутррезонаторной поверхности зеркала слое молекул газовой атмосферы.

Описываемая оптическая ячейка может быть выполнена в качестве приставки к промышленному спектрофотометру (рисунок 2.8).

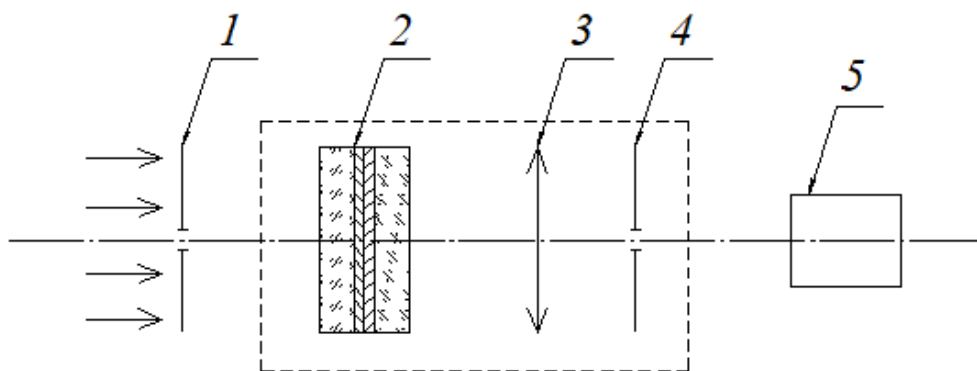


Рисунок 2.8 – Схема интерференционной приставки: 1 – щель спектрофотометра, 2 – многолучевой интерферометр, 3 – объектив, 4 – диафрагма, 5 – фотоприемное устройство

Световой поток, прошедший через интерферометр, проецируется на диафрагму, выполненную в виде круглого отверстия, которая позволяет выделить из светового потока один порядок интерференции.

Оценим эффективность оптического поглощения в адсорбированном слое в сравнении с поглощением в слое атмосферы.

Толщину слоя атмосферы, приводящей к такому же поглощению, как слой адсорбированных на поверхности молекул, можно на основании формулы (2.13) определить величиной:

$$z = \frac{n_s}{n_v}, \quad (2.38)$$

где  $n_v$  – объемная концентрация газа при таком его парциальном давлении в атмосфере, при котором адсорбированный слой заполняется молекулами

полностью. Используя формулу изотермы для полимолекулярной адсорбции БЭТ(2.18):

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}.$$

В работе [103, 104] показано, что при полном заполнении монослоя, когда  $\frac{n_s}{n_m} = 1$ , данное уравнение сводится к следующему:

$$x = \frac{p}{p_0} = \frac{1}{1 + \sqrt{c}}. \quad (2.39)$$

Значение константы  $c = \exp\left(\frac{E_{\Sigma 1} - E_{v1}}{R_0 T}\right)$  при значениях чистой теплоты адсорбции на стеклянной подложке  $E_{\Sigma 1} - E_{v1}$  ряда летучих при комнатной температуре элементоорганических соединений порядка 20 кДж/моль [105-107], равно 3700. Давление насыщенных паров гексакарбонила дирения, используемого в лазерных микротехнологиях [105], при температуре  $T=310\text{K}$ ,  $p_0=1\text{Па}$ . В соответствии с (2.39) найдем, парциальное давление пара в атмосфере между зеркалами, при котором адсорбированный слой молекул полностью заполнен:  $p = 0,016\text{ Па}$ . Объемная концентрация молекул в газовой среде при данном давлении равна:

$$n_v = \frac{p}{k_B T}. \quad (2.40)$$

Найдем толщину  $z$  газового слоя, в котором содержится столько же молекул, как в адсорбированном мономолекулярном слое, при парциальном давлении, обеспечивающем полное заполнение молекулами слоя:

$$z = \frac{n_s}{n_v} = \frac{k_B T}{s_a p}. \quad (2.41)$$

где  $s_a$  – площадь «посадочного» места молекулы при адсорбции (для гексакарбонила дирения  $s_a = 5,26 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ ). При температуре  $T=310\text{ К}$ , получим

$z=0,5$  м. В случае паров воды: при  $T=293$  К, давлении насыщенных паров  $p_0=2400$  Па,  $s_a \approx 10^{-19}$ ; получим  $z=1$  мм.

В случае анализа наличия в атмосфере газов, кипящих при «азотных» или криогенных температурах, типа азота, кислорода, углеводородов, адсорбированный слой при нормальных условиях заполняется молекулами не полностью, как это следует из изотерм адсорбции этих газов, что приводит к ослаблению эффективности поглощения света этим слоями молекул составляющих атмосферы, однако и в таких случаях количество вещества в адсорбированных слоях оказывается значительно больше, чем в слое газа между зеркалами обычных интерференционных кювет, что позволит получать выигрыш в чувствительности измерительных устройств.

Таким образом, анализ состава атмосферы по измерению оптического поглощения адсорбированных на прозрачных подложках молекулярных слоев газовых составляющих атмосферы дает возможность миниатюризировать измерительные интерференционные оптические ячейки не только при анализе легко адсорбирующихся примесей, то есть, обладающих сравнительно высокой температурой кипения, но и низкокипящих составляющих атмосферы.

## **2.5 Определение условий согласования параметров базового монохроматора и приставки к нему в виде оптической многолучевой интерференционной ячейки**

Рассматриваются вопросы сочетания перестраиваемых интерферометров Фабри – Перо и дифракционных монохроматоров в составе комбинированного спектрального прибора. Дифракционный монохроматор обеспечивает предварительную дисперсию комбинированного устройства. Интерферометр представляет собой приставку к спектрофотометру. Доказана возможность уменьшения минимального разрешаемого спектрально интервала промышленных спектрофотометров при сохранении величины свободной спектральной области, присущей дифракционным диспергирующим элементам.

Описание подобных комбинированных приборов приведено в ряде работ, например, в книге [102]. В спектрометрах с фотоэлектрической регистрацией спектров излучения [109] сканирование спектров осуществляется изменением постоянной интерферометра или путем изменения давления газа, заполняющего промежуток между зеркалами, или пьезоэлектрическим перемещением зеркал. Используют также фотоэлектрическую регистрацию без использования сканирования спектра – с помощью линейки фотодиодов, устанавливаемых в фокальной плоскости камерного объектива.

Несмотря на известность базовых представлений о комбинированных (со скрещением дисперсий) спектральных приборах, при разработках варианта устройства, удовлетворяющего новым требованиям, требуется анализ условий оптимального согласования параметров комбинируемых устройств, в частности, решения вопросов выбора спектрального диапазона, соответствующего исследуемым объектам, выяснение возможностей достижения требуемых разрешения и чувствительности при спектральных измерениях, например, влияние расходимости излучения, обусловленной размерами излучателя и дифракционными явлениями, на предельно-достижимые значения разрешения, определение необходимых параметров интерференционного элемента и др.

В данном разделе анализируются оптические схемы комбинированного спектроанализатора, в котором базовым является дифракционный монохроматор, скрещенный с пьезоэлектрически перестраиваемым многолучевым интерферометром, установленным после выходной щели дифракционного, в кюветном отделении промышленного спектрофотометра.

На рисунок 2.9 представлена оптическая схема спектроанализатора, принцип работы которого основан на комбинировании дифракционного монохроматора и многолучевого интерферометра.

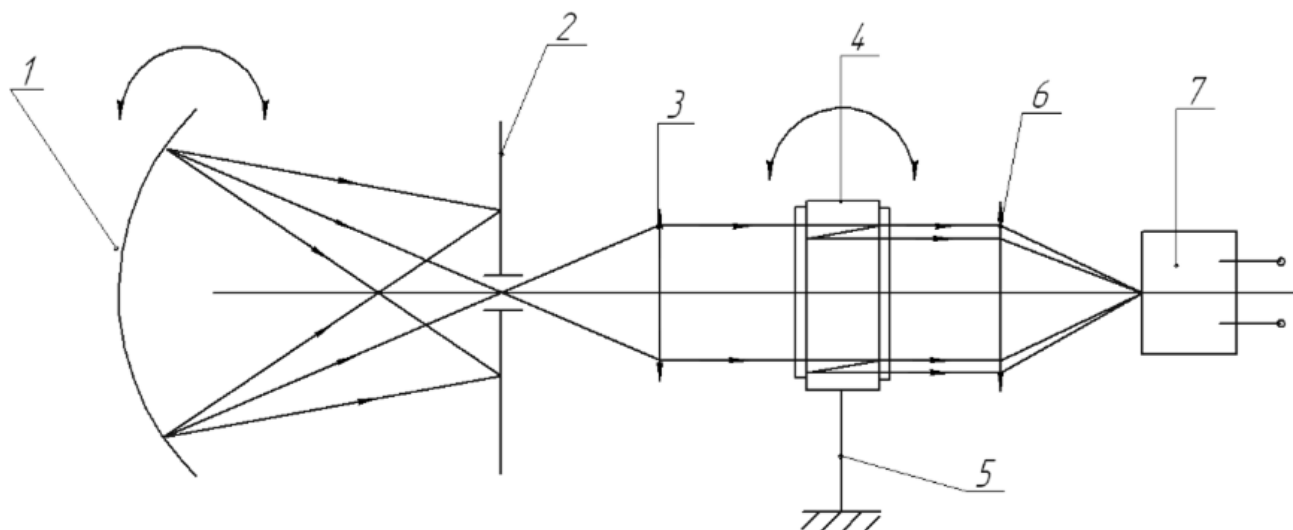


Рисунок 2.9 – Оптическая схема комбинированного спектрального устройства

Вогнутая дифракционная решетка 1 монохроматора спектрофотометра, установлена в фокальной плоскости диафрагмы 2. Прошедшее через щель излучение формирует линзой 3 параллельный пучок, проходящий через интерферометр 4. В фокальной плоскости линзы 6 установлена диафрагма с прорезями, далее расположен фотоприемник 7. Спектральное положение полосы пропускания интерферометра регулируется с помощью изменения расстояния между его зеркалами. Интерференционная приставка (рисунок 2.8) устанавливается в кюветное отделение дифракционного спектрофотометра [99].

Значение свободной спектральной области определим выражением:

$$\Delta\lambda_u = \lambda / m = \frac{\lambda^2}{2nL}, \quad (2.42)$$

где

$$m = \frac{2nL}{\lambda} \quad (2.43)$$

– порядок интерференции в интерферометре.

Из полученного выражения определим величину  $\Delta L$  изменения расстояния между зеркалами, обеспечивающую перестройку в соседний порядок интерференции:

$$\Delta\lambda / \lambda = \Delta L / L. \quad (2.44)$$

Ширину линии спектра пропускания найдем из выражения [90]:

$$\delta\lambda_u = \frac{\lambda^2}{2N_{\text{эф}} n L_u}, \quad (2.45)$$

где  $N_{\text{эф}}$  – эффективное число лучей в многолучевом интерферометре.

Эффективное число лучей при значениях коэффициента отражения  $R$  близких к единице определяется выражением [104]:

$$N_{\text{эф}} \approx \pi / (1 - R). \quad (2.46)$$

На рисунке 2.10 показана схема преобразований спектра излучения, прошедшего комбинированное спектральное устройство.

Рассматриваемая схема реализуется при такой настройке интерферометра, когда изображение выходной щели дифракционного монохроматора попадает на центральное пятно интерференционной картины в фокальной плоскости объектива, или на часть одного из колец интерференционной картины параллельно, не пересекая его. Такая настройка соответствует не «скрещению» дисперсий монохроматора и интерферометра, а их сонаправленному действию.

Здесь а) условное изображение свободной спектральной области дифракционного монохроматора, б) область спектра  $\delta\lambda_p$ , которая вырезается выходной щелью; при поворотах дифракционной решетки эта область может перемещаться по спектру; в) спектр пропускания интерферометра, характеризуемый порядками  $m$  интерференции;  $\Delta\lambda_u$  – свободная спектральная область интерферометра; г) спектр излучения на выходе комбинированного спектроанализатора,  $\delta\lambda_u$  – ширина полосы пропускания анализатора.



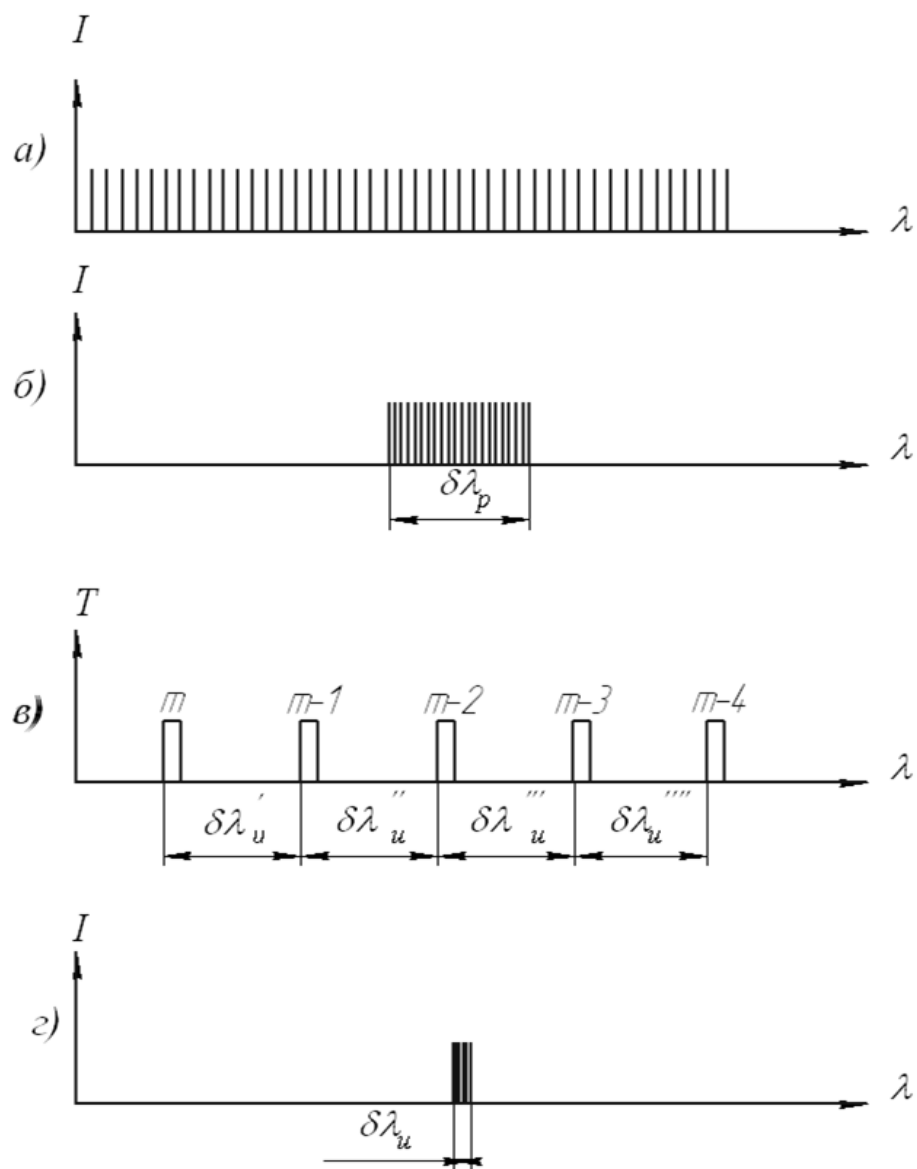


Рисунок 2.10 – Схема работы комбинированного спектрального устройства

Выходная щель дифракционного монохроматора выделяет участок спектра  $\delta\lambda_p$ , который должен быть уже ширины  $\Delta\lambda_u$  свободной спектральной области интерферометра. При помощи поворота дифракционной решетки можно изменить положение участка  $\delta\lambda_p$  в общей картине спектра.

Интерферометр формирует при прохождении через него монохроматического излучения (то есть, для каждой длины волны при не монохроматическом излучении) интерференционную картину в виде линий

равного наклона. Найдем угловое расстояние между соседними интерференционными линиями в картине:

Уравнения интерференции для соседних порядков интерференции можно записать в виде:

$$\begin{aligned} 2nL_u &= m_u \lambda \\ 2nL_u \cos \theta_m &= (m_u - 1) \lambda, \end{aligned} \quad (2.47)$$

где  $\theta_m$  – угол преломления падающего луча в интерферометре.

Угловое расстояние  $\theta_m$  между соседними интерференционными линиями при малых углах  $\theta$  можно найти, преобразуя эти выражения:

$$\begin{aligned} \cos \theta_m &\approx 1 - \frac{\lambda}{2nL_u}, \\ \theta_m &\approx \sqrt{\frac{\lambda}{nL_u}}. \end{aligned}$$

Угол падения равен  $\varphi_m \approx n\theta_m$ .

Если база интерферометра  $L_u = 5$  мм,  $n = 1,5$ , получим на средней длине волны  $\lambda = 1$  мкм значение  $\theta_m = 0,0115$  рад,  $\varphi_m = 0,0173$  рад.

Если уменьшить расходимость с помощью коллиматора так, чтобы наблюдалась только одна интерференционная полоса (то есть, анализировался бы один порядок интерференционной картины), то интерференционные максимумы разных длин волн занимали бы разное угловое положение, при использовании матричного или линейчатого приемника можно одновременно изучать весь участок спектра монохроматора, попадающий на выходную щель. Разрешение интерферометра при этом определяется угловым размером спектра, приходящегося на один фотодиод линейки фотодиодов, требуется согласовать ширину полосы пропускания интерферометра с размером участка спектра, приходящегося на один фотодиод линейки фотодиодов.

Если уменьшить расходимость до малой величины, много меньшей углового размера интерференционного порядка в интерференционной картине полос равного наклона, то излучения на всех длинах волн будут распространяться

по одному направлению, фотоприемник может быть однокомпонентным. Величина сигнала фотоприемника при некоторой данной длине волны в этом случае зависит от удаленности по спектру этой длины волны от соответствующей максимуму интерференции в многолучевом интерферометре. Сигналы излучений на всех длинах волн в фотоприемнике суммируются, и для уменьшения ошибок необходимо использовать интерферометр с узкой спектральной полосой пропускания.

Таким образом, желательно уменьшать расходимость излучения, выходящего через выходную щель монохроматора.

Определим максимально возможное значение расходимости  $\varphi$  входящего в интерферометр светового потока, не приводящее к существенному расширению линии пропускания. Запишем уравнения интерферометра Фабри – Перо при нормальном падении луча с учетом расходимости светового потока:

$$\begin{aligned} 2nL_u &= m\lambda \\ 2nL_u \cos \theta_m &= m(\lambda - \delta\lambda_u). \end{aligned} \quad (2.48)$$

При малых значениях угла  $\theta_m$ :

$$\theta_m \approx \sqrt{2\delta\lambda_u / \lambda}. \quad (2.49)$$

С учетом преломления света при прохождении поверхности пластины, угла падения определим как:

$$\partial\phi = n\sqrt{2\delta\lambda_u / \lambda}. \quad (2.50)$$

Здесь  $\partial\phi$  – расходимость падающего на интерферометр светового потока.

Расходимость светового потока может быть определена выражением:

$$\varphi_d \approx \lambda / d, \quad (2.51)$$

где  $d$  – ширина выходной щели, дает для видимого диапазона спектра и ширине щели 100 мкм значение  $\varphi_d \approx 5$  мрад.

Используя выражение (2.50), проведем расчет допустимого значения расходимости при  $\delta\lambda_u = 0,005$  нм и получим:  $n\sqrt{2\delta\lambda_u / \lambda} = 5$  мрад.

Для уменьшения расходимости, нужно коллимировать излучение в промежутке между дифракционным монохроматором и интерферометром. Коллимация излучения с помощью линзы приводит к расширению области засветки поверхности интерферометра.

Интерференционная картина в фокальной плоскости линзы, установленной после интерферометра, в случае достаточно большой расходимости излучения, падающего на интерферометр, представляет собой систему полос. В случае использования осесимметричной оптической системы излучателя интерференционная картина представляет собой систему концентрических колец, каждое из которых соответствует одному порядку интерференции. Угловое расстояние между линиями окружностей соседних колец можно определить по приведенному выше выражению для расстояния между интерференционными линиями. Использование щели при выделении участка спектра в монохроматоре приводит к формированию интерференционной картины в виде вырезанных изображением этой щели дугообразных отрезков указанных концентрических колец, расположенных поперек изображения щели. Полезный сигнал, соответствующий одной спектральной составляющей всего оптического излучения, можно получить только при использовании многокомпонентных фотоприемников в виде матриц приемников с малым размером фоточувствительной площадки каждого, или путем сканирования интерференционной картины относительно одного фотоприемника, в этом случае необходимо применение диафрагм, пропускающих к приемнику малую часть интерференционной картины.

Перестройка по спектру комбинированного спектрального устройства осуществляется описанным ниже образом.

Первый способ осуществляется поворотом дифракционной решетки, при этом спектральная полоса пропускания решетки перемещается по спектру пропускания интерферометра.

Второй способ подразумевает изменение расстояния между зеркалами интерферометра.

Разность длин волн, разрешаемая при помощи комбинированного устройства, определится разрешением интерферометра.

Угловая ширина при этом должна определяться выражением:

$$\partial\varphi_u \approx n\sqrt{2\delta\lambda_u / \lambda}. \quad (2.52)$$

Ширину линии спектра пропускания интерферометра определим при помощи выражения:

$$\delta\lambda_u = \frac{\lambda^2}{2N_{\text{эф}}nL_u \cos\theta} \approx \frac{\lambda^2}{2N_{\text{эф}}nL_u}. \quad (2.53)$$

Принимая  $N_{\text{эф}}=30$ , получим  $\partial\varphi_u=0,003$  рад. При фокусном расстоянии  $f=50$  мм поперечник отверстия в диафрагме равен  $d_2 = f\partial\varphi_u=160$  мкм.

Радиус диафрагмы можно также вычислить по формуле:

$$r = f\sqrt{\frac{\lambda}{L_u n N_{\text{эф}}}}. \quad (2.54)$$

Световой пучок, вошедший в камеру образцов спектрофотометра СФ-56, сформирован выходной щелью монохроматора и двумя торическими зеркалами, которые формируют изображение щели с поперечником  $d_1$  на исследуемом образце в масштабе 1:1. Можно предположить, что расходимость пучка в области образца соответствует расходимости в области выходной щели. Отрицательная безаберрационная линза коллиматора, установленная по ходу луча перед изображением выходной щели на объекте на расстоянии, равном ее фокусному расстоянию  $f_1$ , превращает каждый сходящийся в некоторую точку изображения пучок лучей (при отсутствии линзы) в параллельный пучок, направленный по линии, пересекающей оптический центр линзы и данную точку. Так как точки расположены в разных местах площадки изображения, общий пучок, являющийся совокупностью параллельных пучков, имеет расходимость после отрицательной линзы:

$$\alpha_1 = \frac{d_1}{f_1}.$$

Используя отрицательную линзу, имеющую  $f_1=50$  мм, получим одномерную расходимость луча поперек щели  $\alpha'_1=0,0066$  рад (в 15 раз меньше расходимости пучка в области выходной щели). Так как высота щели много больше ее поперечника, расходимость  $\alpha''_1$  пучка по высоте существенно больше, чем вычисленная для направления поперек щели [40, 107].

Размер  $b$  поперечника освещенной на образце области, увеличившейся в результате введения в оптическую схему отрицательной линзы, можно оценить по формуле:

$$b = \alpha'_1 f_1 = 0,1 \cdot 50 \text{ мм} = 5 \text{ мм}.$$

Для определения величины светового потока, прошедшего сквозь скрещенные дифракционный монохроматор и интерферометр, воспользуемся сравнением светосилы  $L_{И+М}$  системы интерферометр – монохроматор со светосилой  $L_M$  того же монохроматора, приведенном в [100]:

$$\frac{L_{И+М}}{L_M} = \frac{\tau}{\tau'} \frac{\Delta\lambda_M}{\partial\lambda_{И}}.$$

Здесь  $\frac{\tau}{\tau'}$  – отношение коэффициентов пропускания системы интерферометр-монохроматор и монохроматора,  $\Delta\lambda$  – спектральная ширина щели монохроматора,  $\partial\lambda$  – ширина спектральной полосы пропускания интерферометра. Светосила скрещенной системы может в несколько десятков раз превышать светосилу монохроматора. Отсюда следует, что световой поток узкой линии спектра, ширина которой не более ширины спектральной полосы пропускания интерферометра, проходит в регистрирующее устройство скрещенного прибора с ослаблением в число раз, равное  $\frac{\tau}{\tau'}$ , которым при пропускании интерферометра, близком к единице, можно пренебречь.

Оценим изменение  $k$  величины полезного сигнала фотоприемника спектрофотометра, получившееся в результате установки интерференционной приставки, для случая сплошного спектра.

Обозначим пропускание интерферометра в максимуме интерференции  $k_1$ , ширину спектра монохроматора в области выходной щели  $\Delta\lambda_M$ , полосу пропускания интерферометра  $\delta\lambda_u$ , получим:

$$k \approx k_1 \frac{\delta\lambda_u}{\Delta\lambda} \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} = k_1 \frac{1}{N_{эф}} \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1}. \quad (2.55)$$

Считая  $k_1=0,1$ , получим  $k = 0,1 \frac{1}{30} \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1} \approx 3 \cdot 10^{-3} \frac{\alpha'_1}{\alpha''_1}$ .

Видим, что сигнал ослабевает на 2 – 3 порядка величины. Полученный результат означает необходимость использования в некоторых случаях более чувствительного фотоприемника, например, типа ФЭУ, и более мощного излучателя.

Собирающая линза с фокусным расстоянием  $f_2$ , установленная после интерферометра, должна фокусировать параллельный пучок в круглое отверстие диафрагмы, которую целесообразно установить непосредственно перед фотоприемником или на расстоянии от него не более  $l = f_2 \frac{d_3}{b}$ , где  $d_3$  – поперечник чувствительной площадки фотоприемника (рисунок 2.9).

Результаты расчетов параметров многолучевого перестраиваемого интерферометра в виде приставки к спектрофотометру СФ-56 приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Расчетные параметры многолучевого перестраиваемого интерферометра в виде приставки к СФ-56

| $\lambda_0$ ,<br>мкм | $\Delta\lambda_0$ ,<br>мкм | m    | $d$ ,<br>мкм | $R$   | $N_{эф}$ | $\delta d / \lambda_0$ | $\delta\lambda_0$ ,<br>мкм | $\partial\varphi_u$ ,<br>мрад | $r$ , мкм<br>( $f=50$ мм) |
|----------------------|----------------------------|------|--------------|-------|----------|------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Приставка к СФ-56    |                            |      |              |       |          |                        |                            |                               |                           |
| 1                    | 0,001                      | 1000 | 500          | 0,9   | 31,4     | 0,016                  | $32 \cdot 10^{-6}$         | 8                             | 400                       |
| 1                    | 0,001                      | 1000 | 500          | 0,937 | 50       | 0,01                   | $2 \cdot 10^{-6}$          | 6,3                           | 315                       |

Рассчитанные значения разрешающей способности приборов с учетом параметров приставки соответственно составляют  $1 \cdot 10^4$  и  $5 \cdot 10^4$  (последние значения в ИК-диапазоне).

Описанное комбинированное спектральное устройство с приставкой в виде многолучевого интерферометра может быть использовано для создания спектральных приборов со сверхвысоким разрешением, и одновременно широкой свободной спектральной областью.

## **2.6 Интерференционный монохроматор с большой величиной свободной от наложений спектральной областью и высоким разрешением, применяемый для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев**

Решается задача создания интерферометра на основе планарного волновода, который может стать базовым элементом интерференционных многолучевых монохроматоров, обладающих узкой полосой пропускания с одновременным обеспечением широкой свободной спектральной области.

Многолучевые монохроматоры Фабри – Перо с двумя плоскими полупрозрачными зеркалами, как обсуждалось выше, при высокой разрешающей способности обладают узкой свободной спектральной областью, в которой отсутствует перекрытие соседними порядками интерференции. Высокое разрешение обеспечивается высокой кратностью разделения первоначальной падающей на интерферометр световой волны на далее интерферирующие между собой составляющие, ширина свободной спектральной области определяется величиной расстояния между зеркалами интерферометра.

Одним из возможных решений задачи обеспечения высокой кратности разделения падающей световой волны, на составляющие при малой базе (расстоянии между зеркалами) интерферометра является использование вытекающей моды оптического планарного волновода. При создании условий постепенного «вытекания» распространяющейся в волноводе световой волны через боковую поверхность планарного волновода вне его образуется множество однонаправленных когерентных лучей, которые в фокальной плоскости



объектива интерферируют, создавая интерференционную картину многолучевой интерференции; волновод используется в «пространственно-неустановившемся» режиме [75]. В таком интерференционном устройстве зеркалами являются боковые поверхности планарного волновода, на которых распространяющаяся в волноводе световая волна испытывает полное внутреннее отражение, практически без потерь при отражениях; толщина волновода является базой интерферометра и может быть небольшой величины, до значений порядка длины волны излучения.

На рисунке 2.11 показана схема хода лучей в интерференционном многолучевом устройстве на основе использования вытекающей моды оптического планарного волновода на прозрачной подложке.

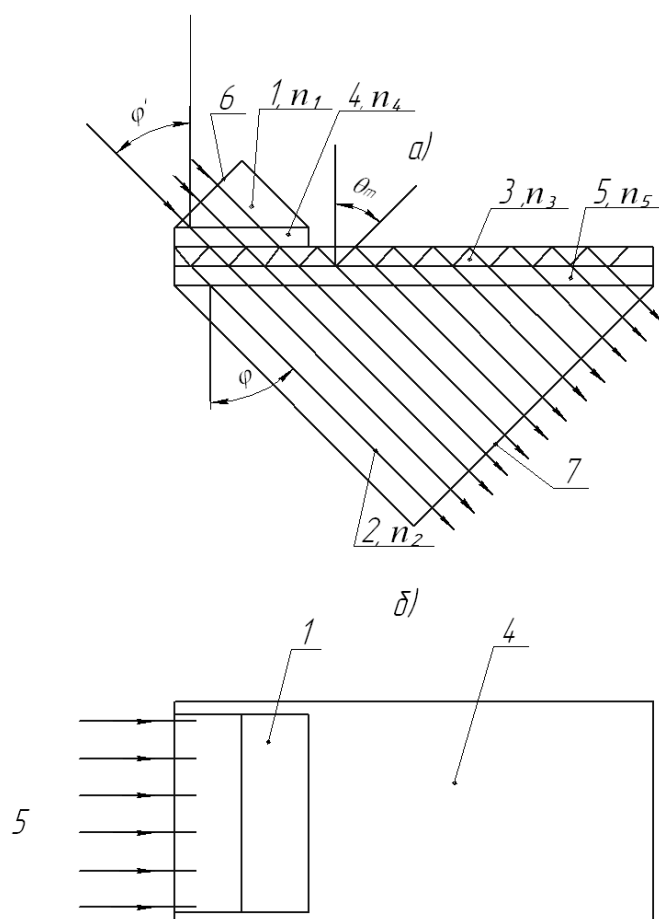


Рисунок 2.11 – Схема хода лучей в интерференционном многолучевом устройстве на основе использования вытекающей моды оптического планарного волновода на прозрачной подложке; показаны проекции (а) и (б)

Пучок параллельных лучей падает на грань 6 призмы 1, затем туннелирует в волновод 3 через тонкую прозрачную пленку (меньше длины волны) 4. Показатели преломления призмы и волновода имеют большее значение, чем у пленки. Аналогом пленки может служить воздушный зазор. Часть излучения, пройдя вследствие туннелирования слой 5 с показателем преломления  $n_5$ , меньшим показателей преломления волновода и призмы 2, входит в призму 2 и распространяется в ней под углом  $\varphi$  к ее грани, смежной с волноводом.

Здесь 1 и 2 – призмы, предназначенные для ввода и вывода излучения, 3 – планарный волновод, 4 и 5 – прозрачные диэлектрические пленки, изолирующие волновод с показателем преломления, меньшим, чем у волновода и призм, 6 и 7 – грани призм входа и выхода излучения.

Условие возможности интерферирования вышедших из волновода лучей является отличие их по фазе на целое число  $2\pi$  радиан.

При этом требуется соблюдения следующее условие для падающего пучка на грань призмы 1 [76]:

$$n_4 / n_1 < \sin\varphi < n_3 / n_1. \quad (2.56)$$

В случае равенства показателей преломления волновода и призмы угол падения луча интерференционного порядка  $m$  в волноводе на его поверхность равен  $\theta_m = \varphi$ .

В случае пространственно-неустановившегося режима можно не учитывать модовую структуру световой волны в волноводе. Углы падения волны на боковые поверхности волновода определяются, в соответствии с законами геометрической оптики, углами падения и преломления волны на входную поверхность призмы и все границы раздела, которые проходит волна; сохраняется необходимое условие распространения волны в волноводе, заключающееся в обеспечении полного внутреннего отражения света на поверхностях планарного волновода. В случае использования падающего расходящегося не монохроматического светового потока вытекающее излучение также будет расходящимся. Пространственное

разделение световых волн по длине волны происходит, как в случае интерферометра Фабри – Перо, при формировании интерференционной картины в фокальной плоскости камерного объектива.

Прошедшее через призму вывода излучение, фокусируется, в фокальной плоскости линзы, где располагается диафрагма со щелью. Щель вырезает из спектра излучение одной линии.

На рисунках изображена структура с несимметричным по большей своей части волноводом, кроме участка в области ввода излучения. Показатели преломления слоев 4 и 5 равны между собой.

Число лучей при движении в волноводе определяется выражением:

$$N \approx \frac{L}{2htg\theta_m}, \quad (2.57)$$

где  $L$  – длина волновода,  $h$  – его толщина.

Так как пленка 5 имеет большую толщину чем пленка 4, то число  $N$  лучей выходящих из большой призмы увеличивается.

Часть излучения, распространяющегося в волноводе, вследствие туннелирования попадает в слой 4 с показателем преломления  $n_4 = n_5$ , но излучение возвращается в волновод, так как этот слой граничит с внешней стороны структуры с воздухом.

При использовании устройства в качестве анализатора адсорбированных на поверхности слоев молекул, чувствительной поверхностью такого анализатора является поверхность волновода 3, граничащая с внешней средой. Затухающая волна светового потока, распространяющегося в волноводе, проникающая вследствие эффектов ПВО во внешнюю среду, взаимодействует с адсорбированным веществом, частично поглощается в нем, что уменьшает световой поток в волноводе и может быть измерено. Поглощение имеет спектрально-избирательный характер в соответствии со спектром поглощения адсорбированного слоя, в интерференционной картине появляются соответствующие полосы поглощения. Чувствительность измерения спектра

поглощения таким устройством определяется теми же факторами, как и в случае оптоволоконного волновода, рассмотрение которых проведено в разделе 2.3, и близка к чувствительности оптической ячейки с оптоволоконным волноводом.

Важным параметром интерферометра является ширина свободной спектральной области (спектральная ширина одного порядка интерференции), которая определяется выражением:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2n_3 h_{\text{эф}} \cos\theta} = \frac{\lambda}{m}, \quad (2.58)$$

где  $m$  – порядок интерференции,  $h_{\text{эф}}$  – эффективная толщина волновода с учетом его кажущегося расширения при полном внутреннем отражении волны от границы волновода со средой.

Падающее на входную призму излучение всегда обладает определенной расходимостью; лучи, падающие под разными углами, после прохождения устройства фокусируются в разных местах фокальной плоскости линзы. Если расходящееся падающее излучение является монохроматическим, то в фокальной плоскости образуется несколько отдельных областей максимумов интерференции лучей с одной и той же длиной волны, но отличающихся порядком интерференции  $m$ ; интерференционная картина в фокальной плоскости линзы имеет вид системы узких параллельных прямых или изогнутых линий, или концентрических окружностей; каждой линии соответствует свое значение порядка интерференции, у соседних линий номер порядка отличается на единицу.

Если падающее излучение расходящееся и квазимонохроматическое, то есть, разность длин волн падающего излучения не очень велика, максимумы интерференции разных длин волн заполняют пространство фокальной плоскости, их интерференционные линии группируются в относительно широкие полосы; каждая такая полоса в образующейся картине соответствует одному порядку интерференции. В результате в фокальной плоскости линзы образуется несколько картин одной области спектра падающего излучения. Для получения одной картины спектра в интерференционном устройстве необходимо использовать падающее расходящееся излучение, при этом длины волн падающего излучения

не должны отличаться друг от друга более чем на спектральную ширину  $\Delta\lambda$  одного порядка интерференции.

Разрешающая способность предложенного интерференционного устройства, определяется выражением:

$$A = Nm. \quad (2.59)$$

Здесь  $N$  – число интерферирующих лучей.

Спектральная ширина полосы пропускания интерферометра определяется формулой:

$$\delta\lambda = \frac{\lambda}{N_{эф}m} = \frac{\lambda^2}{2N_{эф}n_3h_{эф}\cos\theta}, \quad (2.60)$$

где  $N_{эф}$  – эффективное число отражений света от зеркал в интерферометре. В интерферометре с металлическими зеркалами число  $N_{эф}$  порядка 30, в волноводном определяется длиной  $L$  волновода и равно:

$$N_{эф} = \frac{L}{2h_{эф}tg\theta}, \quad (2.61)$$

и может быть порядка тысячи на сантиметр длины волновода, что позволяет улучшить разрешение интерферометра в сравнении с использованием металлических зеркал.

Сравним полученные при помощи [76], расчетные параметры предлагаемого интерференционного монохроматора с другими типами монохроматоров:

- на основе дифракционной решетки:  $m=2$ ,  $\lambda = 500$  нм,  $\Delta\lambda = 250$  нм в первом порядке спектра,  $A = 10^4$ , светосила пропорциональна ширине входной щели осветителя решетки (порядка 0,01 – 0,1мм);

- на основе интерферометра Фабри – Перо:  $h = 25$  мм,  $\lambda = 500$  нм,  $m=10^5$ ,  $A = 3 \cdot 10^6$ ,  $\Delta\lambda = 0,5 \cdot 10^{-2}$  нм.

Проведем оценку светосилы монохроматора, выполненного по оптической схеме рисунка 34 и использующего интерферометр на основе планарного волновода.

В соответствии с [68], при анализе спектральных приборов с фотоэлектрической регистрацией светосила прибора определяется величиной пропускаемого им светового потока. Входная щель прибора принимается самосветящейся и исследуются энергетические зависимости, которые определяются геометрическими характеристиками прибора.

Числовая апертура волновода равна:

$$\sin \theta_c = (n_3^2 - n_4^2)^{1/2}, \quad (2.62)$$

где  $\theta_c$  – критический угол падения световой волны на торец волновода, определяемый относительно оси волновода.

Доля светового потока, излучаемого самосветящейся щелью в пределах телесного угла  $2\pi$ , пропускаемая волноводом, равна квадрату числовой апертуры:

$$\eta = \sin^2 \theta_c = n_3^2 - n_4^2. \quad (2.63)$$

Полная величина светового потока, проходящего через волновод, определяется эффективностью устройств ввода излучения в волновод, потерями в волноводе. Известно, что эффективность ввода излучения в волновод может быть почти 100%-ной; потерями в стеклянном волноводе можно пренебречь в связи с их малостью, поэтому пропускание  $\tau$  прибора можно считать определяющимся только числовой апертурой, и можно записать:

$$\tau \approx \eta = \sin^2 \theta_c. \quad (2.64)$$

Световой поток через отверстие в диафрагме фокальной плоскости камерного объектива определяется размером отверстия, оптимальный размер которого выбирается из условия обеспечения спектрального разрешения монохроматора  $R$ .

Геометрический фактор светосилы  $u$  и светосила  $L$  интерференционного монохроматора в [68] определяется формулами:

$$u = 2\pi S / R \quad (2.65)$$

и

$$L = \bar{T}u,$$

где  $S$  – площадь зеркал интерферометра,  $\bar{T} = \frac{\pi}{4}T$  – средний по диафрагме коэффициент пропускания интерферометра,  $T$  – коэффициент пропускания в максимуме интерференции. Учитывая, что потерь при отражении от полноотражающих поверхностей волновода, являющихся зеркалами интерферометра, в данном случае нет, уменьшение пропускания вызвано только потерями в волноводе, то есть величиной числовой апертуры волновода, можно принять  $T = \eta$ .

Таким образом, светосилу интерференционного многолучевого монохроматора на основе планарного волновода, учитывая (2.63) и, (2.65) можно определить формулой:

$$L = \bar{T}u = \frac{\pi^2}{2R} \eta S = \frac{\pi^2}{2R} S (n_3^2 - n_4^2). \quad (2.66)$$

Сравнение со светосилой дифракционной решетки с такой же площадью решетки, как зеркала классического двухзеркального интерферометра, и таким же, как у интерферометра, разрешением показывает [68], что светосила интерференционного монохроматора больше в 60 – 600 раз. Этот вывод можно отнести и к волноводному интерферометру.

На рисунке 2.12, приведена оптическая схема монохроматора, использующего в качестве дисперсионного элемента рассмотренный волноводный интерферометр.

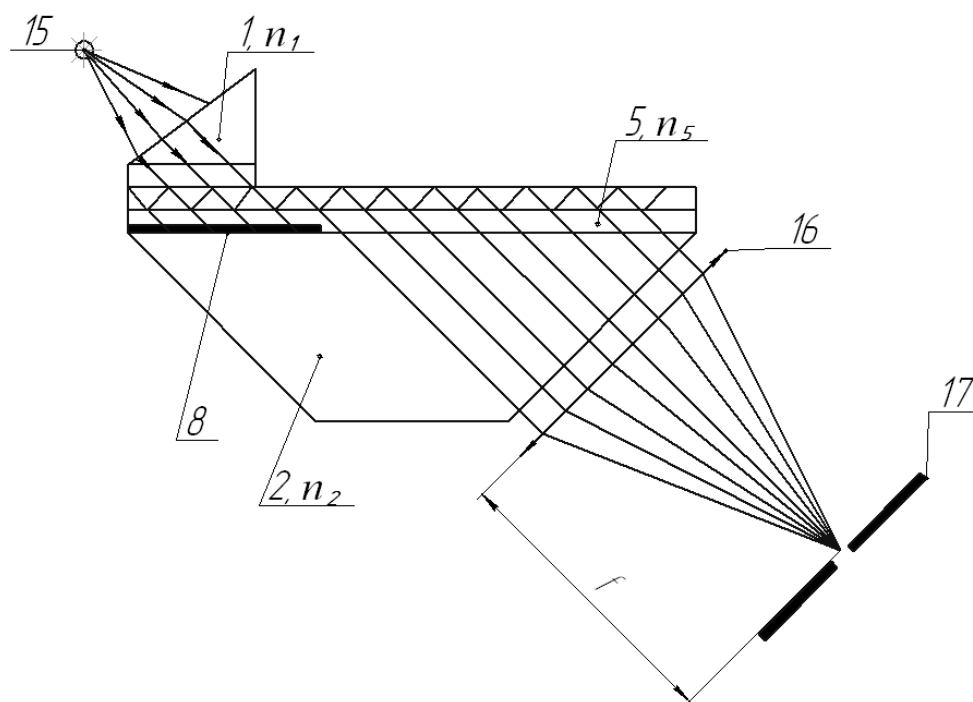


Рисунок 2.12 – Оптическая схема монохроматора, использующего в качестве дисперсионного элемента многолучевой волноводный интерферометр

Здесь в роли излучателя 15 применяется источник света с «белым» спектром излучения, 8 – непрозрачная маска. Вышедшее из призмы 2 монохроматическое излучение фокусируется линзой 16. В фокальной плоскости которой, формируется интерференционная картина оптического спектра. Диффрагма с прозрачной регулируемой щелью 17 располагается в этой плоскости. Перестройку монохроматора по длине волны осуществляют при помощи перемещения щели в фокальной плоскости. Кроме того, щель устраняет из спектра световые потоки других порядков интерференции, оставляя один порядок.

Сканирования по длинам волн, пропускаемых интерферометром, осуществляется поворотом устройства относительно направления падающего излучения.

Произведем оценочный расчет параметров интерференционной картины в фокальной плоскости линзы монохроматора.

Условие максимума интерференции лучей, выходящих из волновода в призму, аналогично условию максимумов интерференции в интерферометре Фабри – Перо; в случае волновода зеркалами интерферометра являются



поверхности волновода, расстояние между зеркалами равно расстоянию между поверхностями, то есть, равно толщине  $h_{эф}$  волновода; условие максимума интерференции для волноводного интерферометра запишем в виде:

$$n_3 h_{эф} \cos \theta_m = m \frac{\lambda_0}{2}, \quad m = 1, 2, 3 \dots, \quad (2.67)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны в вакууме,  $m$  – порядок интерференции, целое число.

Формула не учитывает изменения фазы световой волны при ее отражениях от поверхностей волновода, что может приводить к некоторым погрешностям при расчетах.

Свободная спектральная область интерферометра, то есть, область спектра без наложения длин волн соседних порядков интерференции, определяется выражением:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda_0^2}{2n_3 h_{эф} \cos \theta_m}. \quad (2.68)$$

При изменении в пределах свободной спектральной области длины падающей на интерферометр волны изменяется угол максимума интерференции и направление выходящих из области волновода интерферометра лучей на величину:

$$\Delta \theta_m \approx \sqrt{2\Delta \lambda_0 / \lambda_0}.$$

Прошедший далее призму и вышедший из нее пучок содержит лучи, соответствующие максимумам интерференции, угол между которыми изменяется при преломлении света на границе с воздухом и определяется в случае равенства  $n_3 = n_5$  и близким к нормальному падению света на поверхность призмы формулой:

$$\Delta \theta_0 = \Delta \theta_m \frac{n_5}{n_0} \approx \frac{n_5}{n_0} \sqrt{2\Delta \lambda_0 / \lambda_0}. \quad (2.69)$$

При использовании камерного объектива с фокусным расстоянием  $f$  в его фокальной плоскости формируется интерференционная картина в виде линий интерференционных максимумов с геометрическим расстоянием между линиями:

$$l = f \Delta\theta_0. \quad (2.70)$$

## Выводы по главе 2

В данной главе были рассмотрены следующие вопросы:

- ограничения метода усиления поглощения в оптических ячейках с прохождением света через несколько поверхностей с одинаковыми адсорбированными слоями;
- взаимодействие света с адсорбированным на поверхности оптического волновода слоем;
- взаимодействие света с адсорбированным слоем, находящимся в световом поле, усиленном многолучевой интерференцией, с внерезонаторным и внутрирезонаторным расположением исследуемых слоев;
- вопросы согласования параметров и особенностей оптических ячеек усиления поглощения с параметрами, используемых спектроанализаторов;
- разработка интерференционного монохроматора с большой величиной свободной от наложений спектральной областью и высоким разрешением, применяемого для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев.

Привлекательность использования многолучевой интерферометрии в оптической спектрометрии доказывается тем, что при этом обеспечивается наивысшая разрешающая способность спектрального анализа [58].

Недостатком многолучевых интерферометров является малая величина свободной спектральной области, поэтому обычно интерферометр «скрещивают» с каким-либо монохроматором, например, призмным или дифракционным, то есть, устанавливают в ходе лучей, проходящих через такой монохроматор. Используется скрещенная установка дисперсий сочленяемых приборов; второй прибор позволяет выделить область спектра, сравнимую по ширине со свободной спектральной областью интерферометра; изображение спектральной картины в фокальной области спектрографа имеет вид изображения щели спектрографа, пересеченного поперечными полосами, соответствующими интерференционным полосам. При фотоэлектрической регистрации спектра интерферометр

устанавливают по ходу луча после выходной щели монохроматора второго прибора. Сканирование спектра осуществляют изменением постоянной интерферометра, распространенным методом изменения постоянной является изменение давления газа между зеркалами интерферометра; используется также пьезоэлектрическое регулирование расстояния между зеркалами интерферометра.

### **ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ СТЕНДОВ УСТРОЙСТВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПРОЗРАЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ СЛОЕВ**

В данной главе описаны испытательные стенды разработанных устройств, позволяющие регистрировать спектры поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества используя методы спектрофотометрии. Измерение спектров поглощения адсорбированных молекул, прежде всего, затруднено тем, что в мономолекулярном слое поглощается менее 0,001 доли проходящего света.

#### **3.1 Испытательный стенд для измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев на принципах нарушенного полного внутреннего отражения в оптических волноводах**

Метод, на основе которого был разработан испытательный стенд, основан на применении эффекта нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Адсорбированный на прозрачной поверхности слой молекул поглощает монохроматическое излучение, направленное вдоль волновода и оптически туннелирующего из него (за счет разницы показателей преломления волновода и адсорбированного слоя). Таким образом, условная «толщина» адсорбированного слоя поглощающего излучение существенно возрастает, что позволяет измерить величину коэффициента поглощения.

Экспериментальный стенд выполнен в виде приставки к спектрофотометру СФ-46 (рисунок 3.1). В таблице 3.1 приведены технические характеристики спектрофотометра.

Использование в качестве источника излучения монохроматора спектрофотометра позволяет снимать спектр поглощения в диапазоне от 190 до 1100 нм.

Таблица 3.1 – Технические характеристики спектрофотометра СФ-46

|  |                                       |   |
|--|---------------------------------------|---|
| Спектральный диапазон  |                                       | 190...1100 нм   |
| Относительное отверстие монохроматора  |                                       | 1:11  |
| Диспергирующий элемент   |                                       | вогнутая дифракционная решетка с переменным шагом и криволинейным штрихом |
| Число штрихов на 1 мм  |                                       | 600   |
| Обратная линейная дисперсия  |                                       | 3,0 нм/мм   |
| Пределы допускаемой абсолютной погрешности спектрофотометра при измерении коэффициентов пропускания                                  | в спектральном диапазоне 400...750 нм | $\pm 0,5$   |
|  | в остальном спектральном диапазоне    | $\pm 1,0$   |
| Предел допускаемого среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности отсчетного устройства установки длин волн |                                       | 0,1%  |
| Пределы допускаемой абсолютной погрешности отсчетного устройства установки длин волн   |                                       | $\pm 0,5$   |
| Предел допускаемого среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности отсчетного устройства установки длин волн |                                       | $\pm 0,25$  |

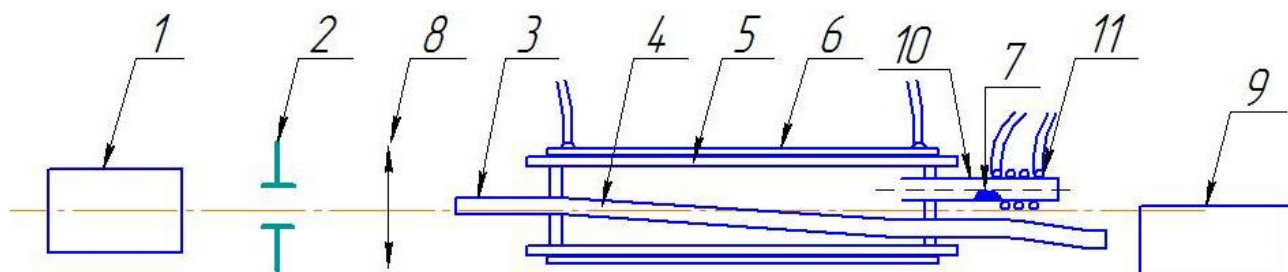


Рисунок 3.1 – Схема испытательного стенда

Излучение, выходящее через щель 2 монохроматора 1, фокусируется линзой 8, и попадает на торец волновода 3. Участок 4 волновода находится в камере 5; камера помещена в нагреватель 6.

Исследуемое вещество 7 помещено в трубчатый испаритель 10, с нагревательным элементом 11. Излучение, вышедшее из волновода, попадает на входное окно фотоприемного устройства 9 [78,79].

Приставка имеет компактный размер и легко помещается в камере кюветного отделения спектрофотометра.

Испытательный стенд состоял из спектрофотометра СФ-46 и оптической ячейки (рисунок 3.2).



Рисунок 3.2 – Фото спектрофотометра и разработанной оптической ячейки [99]

### **3.2 Испытательный стенд для измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев вещества в оптическом диапазоне на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины**

Принцип работы испытательного стенда для измерения спектров адсорбированных слоев основан на усилении эффекта поглощения за счет использования прохождения излучения монохроматора через пакет одинаковых

прозрачных плоских пластин. Причем исследуемое вещество адсорбируется с двух сторон пластин (рисунок 3.3).

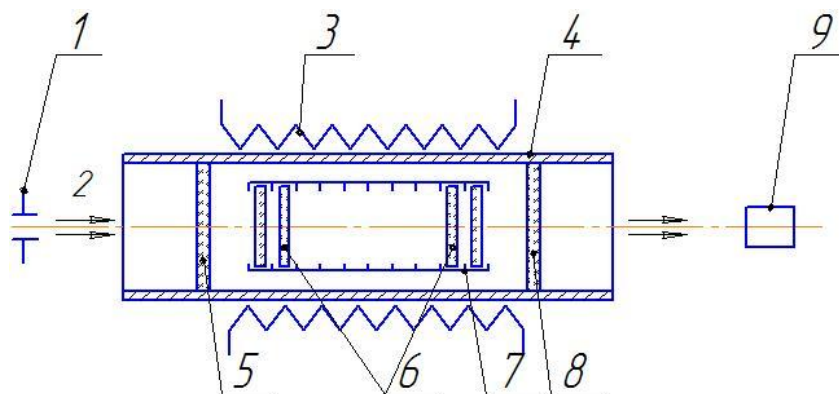


Рисунок 3.3 – Схема экспериментального стенда для исследований спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев: 1 – щель спектрофотометра, 2 – монохроматический поток излучения, 3 – нагревательный элемент, 4 – герметичный корпус оптической ячейки, 5 и 8 – входное и выходное прозрачные окна, 6 – подложки (10 шт.), 7 – кассета для подложек, 9 – фотоприемное устройство

В камере 7 выполненной фторопласта последовательно размещаются 10 кварцевых дисков выполняющих роль подложки, на которую адсорбируется исследуемое вещество.

Оптическая ячейка помещается в кюветное отделение спектрофотометра СФ-56 (рисунок 3.5) или СФ-46, исследования проводятся по различным методикам.

Оптическая схема испытательного стенда приведена на рисунке 3.4.

Испытательный стенд может включать в себя спектрофотометр СФ-56 или СФ-46 в зависимости от выбранной методики исследования. Источником излучения служит монохроматор спектрофотометра. После выбора рабочего спектрального диапазона происходит выбор одной из ламп 1, затем излучение попадает в механизм сканирования 2, далее сфокусированное излучение попадает на щель 3, а затем в оптическую ячейку 4. Там излучение последовательно проходит через пакет, состоящий из 10 одинаковых подложек выполненных из

кварца. Затем излучение попадает на фотоприемное устройство спектрофотометра 5, после чего график спектра выводится на экран компьютера.

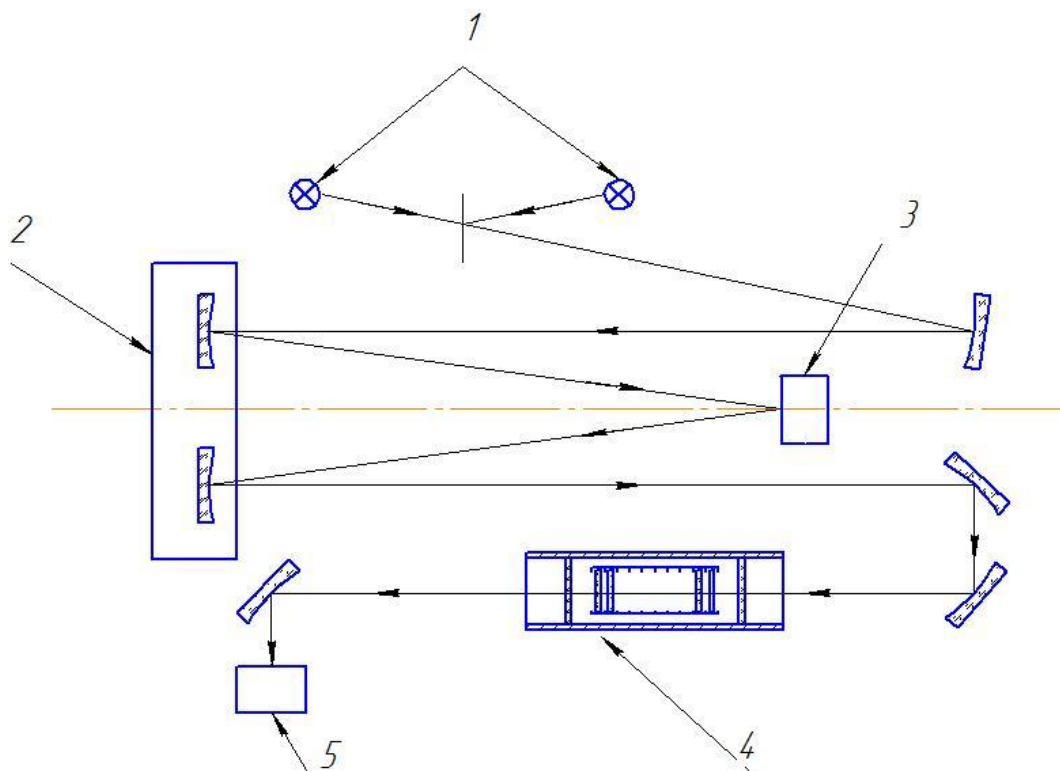


Рисунок 3.4 – Оптическая схема испытательного стенда

Конструкция испытательного стенда для исследований спектра адсорбированных слоев показана на рисунке 3.5.

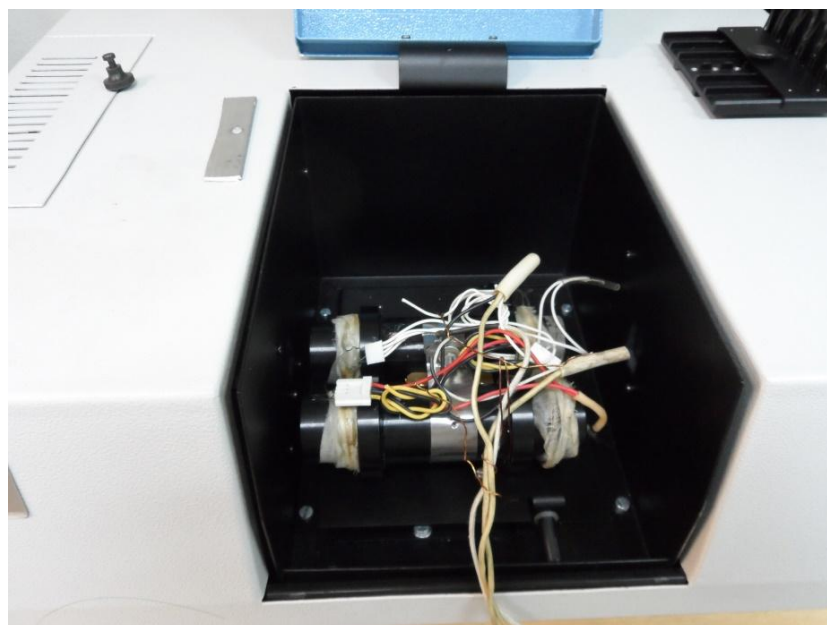


Рисунок 3.5 – Оптическая ячейка помещена в кюветное отделение



Методика исследования спектров низкоразмерных адсорбированных слоев на поверхности прозрачных подложек с использованием спектрофотометра СФ-46: навеска порошка карбонила помещалась в герметичную, нагретую до определенной температуры камеру, через которую пропускался поток газа – носителя (азота) со скоростью 0,1 – 0,2 см<sup>3</sup>/с. При таких условиях парциальное давление паров карбонила меньше давления его насыщенного пара, что ограничивает концентрацию молекул в адсорбированном слое величиной, меньшей, чем при плотном заполнении монослоя.

В случае СФ-56 основной атмосферой оптической ячейки был неподвижный воздух, навеска карбонила также вводилась заранее, обеспечивалось равновесное состояние атмосферы; концентрация молекул карбонила в адсорбированном слое заведомо превышала концентрацию в плотно заполненном монослое [109-111].

Испытательный стенд позволяет обеспечить измерение спектров поглощения адсорбированных слоев на прозрачных подложках веществ.

### **3.3 Разработка испытательного стенда спектроанализатора с комбинацией дифракционного монохроматора и интерференционного многолучевого интерферометра**

Использование дифракционного монохроматора в комбинации с интерференционным многолучевым интерферометром позволяет увеличить разрешающую силу спектральных приборов в десятки раз. В основе данной методики исследования спектров поглощения лежит эффект нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [48].

Испытательный стенд обеспечивает измерение спектра пропускания адсорбированных на прозрачных подложках слоев.

Оптическая схема испытательного стенда приведена на рисунке 3.6.

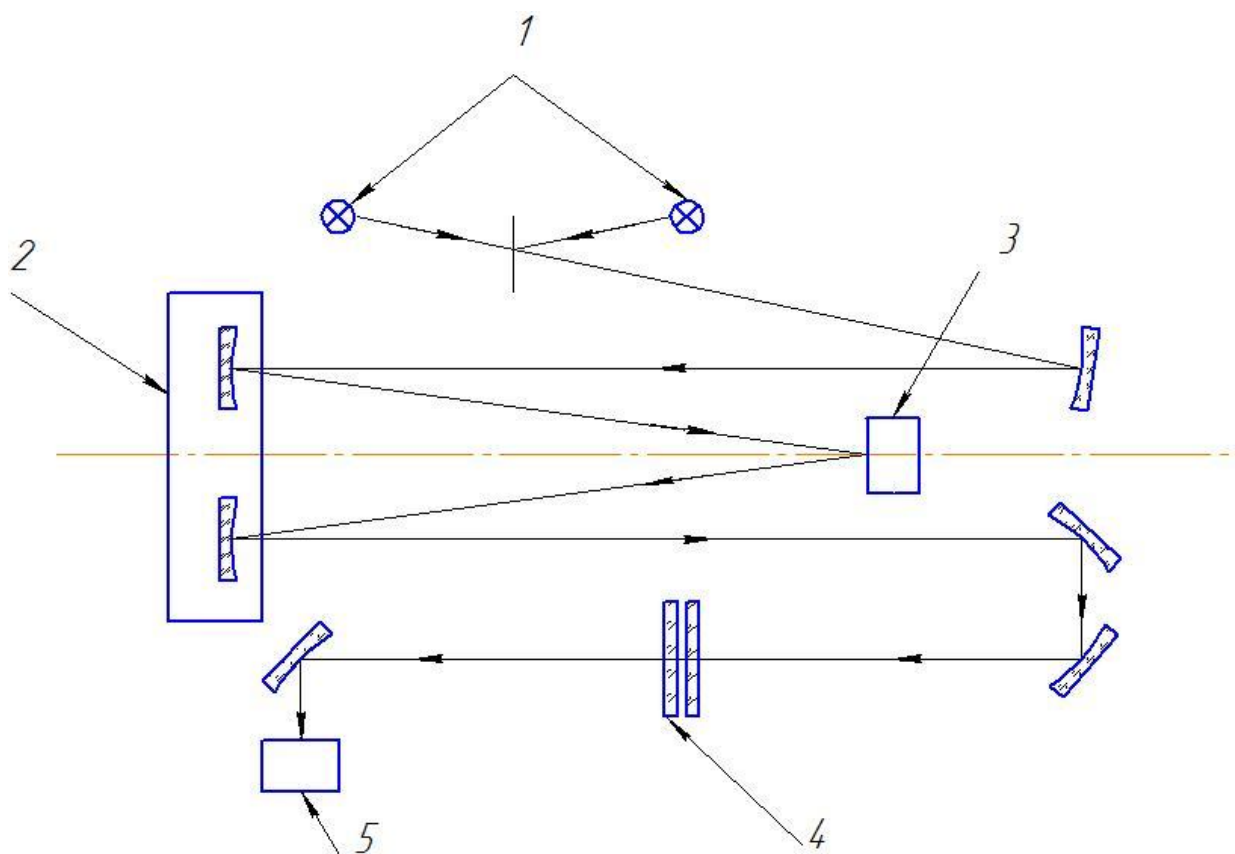


Рисунок 3.6 – Оптическая схема испытательного стенда

Испытательный стенд состоит из спектрофотометра СФ-56 и оптической интерференционной ячейки. Источником излучения служит монохроматор спектрофотометра. После выбора рабочего спектрального диапазона происходит выбор одной из ламп 1, затем излучение попадает в механизм сканирования 2, далее сфокусированное излучение попадает на щель 3, а затем на интерференционную ячейку 4. Затем излучение попадает на фотоприемное 5 устройство спектрофотометра, после чего график спектра выводится на экран монитора.

Преимуществом использования многолучевой интерференции в спектральных устройствах является возможность для каждого светового луча многократно воздействовать на каждую точку анализируемой поверхности, увеличивая тем самым чувствительность анализатора.

На рисунке 3.7 показан один из способов перестройки интерферометра (наклон интерферометра на небольшой угол позволяет производить его перестройку по длине волны).

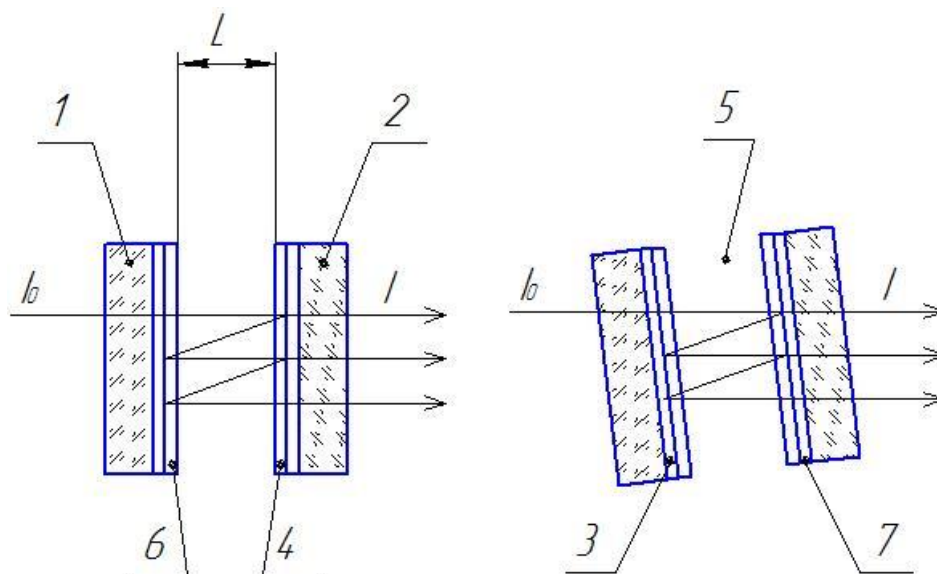


Рисунок 3.7 – Перестройка интерферометра

1 и 2 – прозрачные плоские кварцевые подложки, 3 и 4 – металлические зеркальные полупрозрачные пленки, 5 – плоский зазор между поверхностями подложек со слоями, 6 и 7 – диэлектрические прозрачные слои. Зазор заполнен анализируемой средой

Зеркала оптической интерференционной ячейки представляют собой прозрачные кварцевые диски с напыленным алюминиевым зеркальным покрытием. Пропускание алюминиевых зеркал составляет 15% на длине волны 555 нм. Поверх зеркального покрытия нанесено покрытие диоксида кремния, толщиной равной четверти длины волны.

На рисунке 3.8 показан чертеж кварцевых дисков, являющихся подложкой для зеркального покрытия.

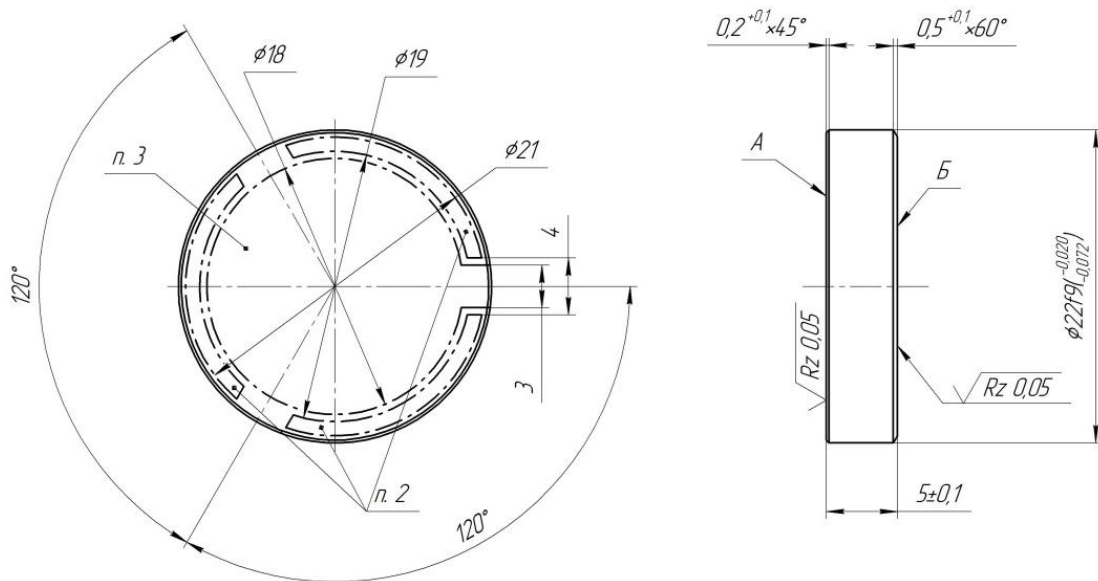


Рисунок 3.8 – Чертеж кварцевых дисков

В таблице 3.2 приведены оптические свойства кварцевых дисков.

Таблица 3.2 – Оптические свойства кварцевых дисков

| Однородность | Двулучепреломление | Бесцветность | Пузырность | Включения | Клиновидность | $N_A$ | $\Delta N_A$ | $N_B$ | $\Delta N_B$ | $P_A$ | $P_B$ | $\Delta P_A$ | $\Delta P_B$ |
|--------------|--------------------|--------------|------------|-----------|---------------|-------|--------------|-------|--------------|-------|-------|--------------|--------------|
| 1            | 2                  | 1            | 1a         | 1a        | 1,5'          | 1     | 0,2          | 0,5   | 0,1          | Ш     | I     | 2            | 1            |

Свободная спектральная область интерферометра очень мала. В связи с этим при работе с интерферометром используется строго монохроматическое излучение. Поэтому такой интерферометр используют с призмными или дифракционными спектральными приборами.

В таблице 3.3 приведены технические характеристики спектрофотометра СФ-56.

Таблица 3.3 – Технические характеристики спектрофотометра СФ-56

|  |   |
|--|---|
| Модель   | СФ-56   |
| Спектральный диапазон измерений, нм  | 190-1100  |
| Диапазон измерения   |   |
| коэффициентов пропускания, %   | 0,01 - 200  |
| Фотометрическая точность при измерении коэффициентов пропускания, %          | В диапазоне 400-750 нм: $\pm 0,5\%$ для 30% - 100%; $\pm 0,25$ для 1% - 30%; $\pm 1,0$ в остальном спектральном диапазоне |
| Фотометрическая воспроизводимость при измерении коэффициентов пропускания, % | 0,01  |
| Погрешность установки длин волн, нм  | $\pm 1,0$   |
| Наименьший разрешаемый спектральный интервал, нм                             | 0,3   |
| Интервал изменения спектральной ширины щели, нм                              | 0,3-6 (0,3/0,6/1/3/6)   |

Интерферометр 4 (рисунок 3.5) изготовлен в виде оптической интерференционной ячейки с воздушным зазором между тонкими полупрозрачными пленками, нанесенными на кварцевые диски и выполняющими роль зеркал. В воздушный зазор между зеркалами помещаются три прокладки (толщиной 10 мкм). Контроль качества параллельности зеркальных поверхностей выполнялся методом наблюдения интерференционной картины на поверхности зеркал.

Наличие трех прижимных лапок 1 (рисунок 3.9) позволяет регулировать угол клина между зеркалами при помощи регулировочных винтов.

Через штуцер, подсоединенный к корпусу интерференционной ячейки, исследуемое вещество вводится в зазор между зеркалами.

На рисунке 3.9 приведен сборочный чертеж интерференционной ячейки.

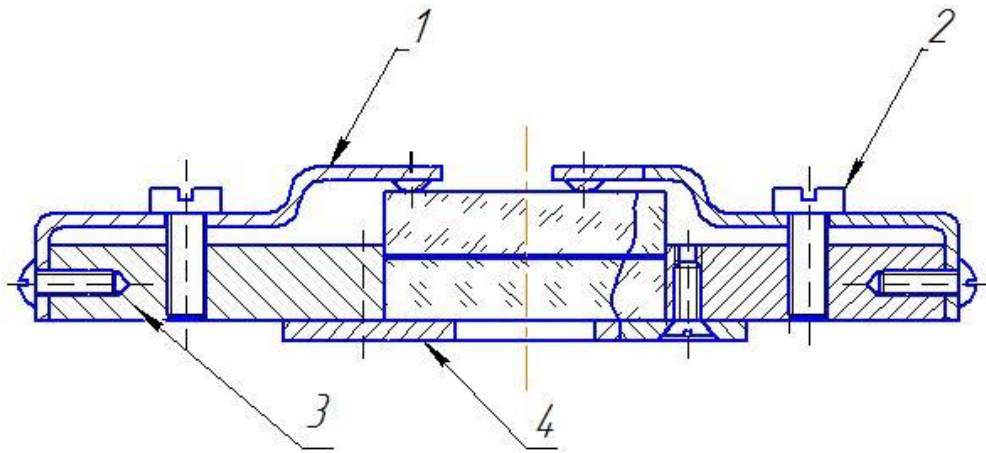


Рисунок 3.9 – Чертеж интерференционной ячейки: 1 – прижимные лапки, 2 – регулировочный винт, 3 – корпус приставки, 4 – прижимная пластинка

Перестройка интерферометра по длине волны в этом варианте конструкции осуществляется поворотом интерферометра.

Кроме того, была разработана конструкция оптической интерференционной ячейки, в которой перестройка интерферометра по длине волны осуществляется, при помощи пьезоэлектрического управления (рисунок 3.10).

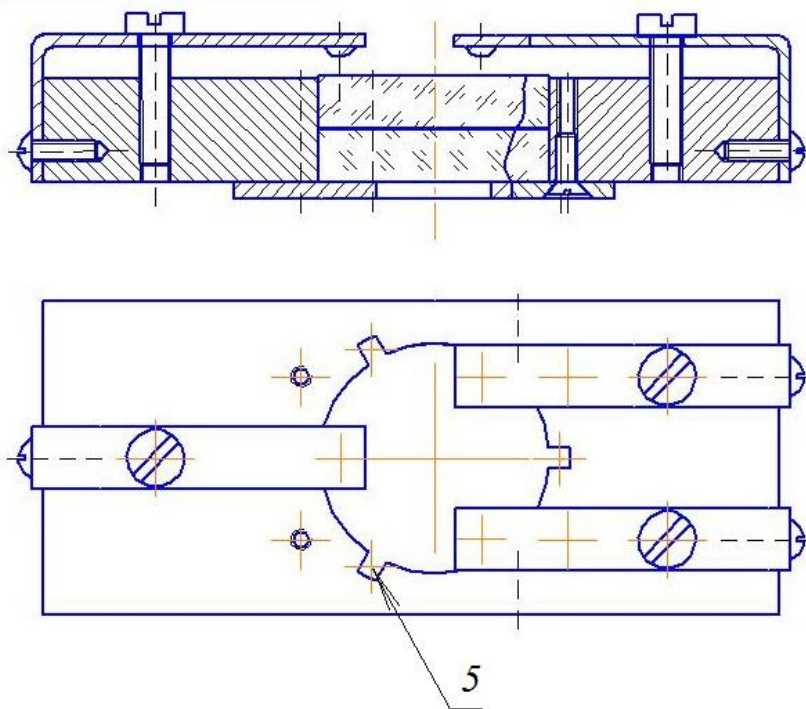


Рисунок 3.10 – Чертеж оптической интерференционной ячейки: 5 – отверстие для установки пьезоэлемента [110]

Как и в предыдущем варианте интерференционной ячейки, регулировочными винтами изменяется нажим прижимных лапок и осуществляется настройка параллельности зеркал. Нажим лапок изменяется при помощи регулировочных винтов. Для перестройки по спектру в отверстия 5 оправы помещаются пьезоэлементы, которые приклеиваются к поверхности кварцевой подложки, после чего прижимные лапки убираются.

На рисунке 3.11 приведена фотография оптической интерференционной ячейки в кюветном отделении спектрофотометра.

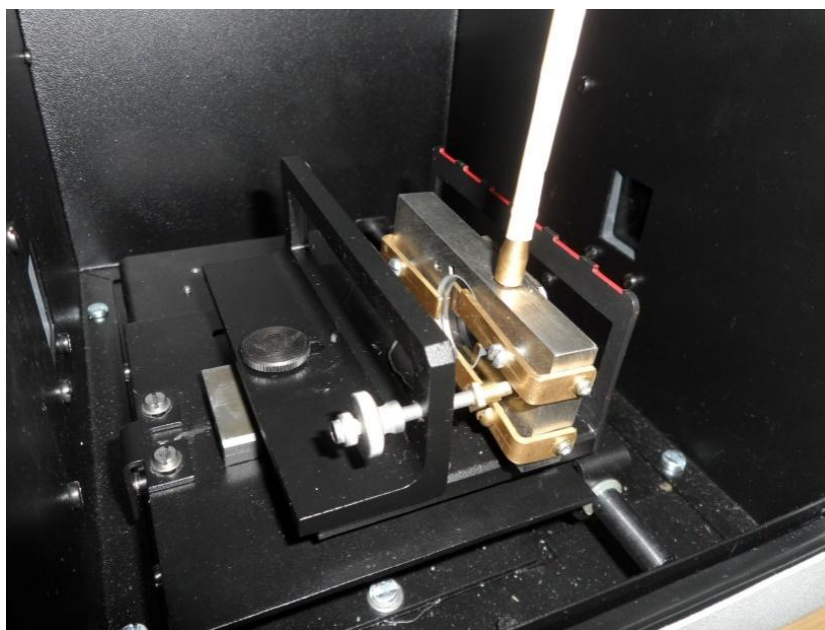


Рисунок 3.11 – Оптическая интерференционная ячейка

### **Выводы по главе 3**

В данной главе описаны разработанные испытательные стенды позволяющие увеличить чувствительность существующих методов спектрального исследования адсорбированных и низкоразмерных слоев на поверхностях твердых тел.

Представлен разработанный испытательный стенд, в виде приставки к промышленному спектрофотометру, работа которого основана на принципах НПВО в оптических волноводах (рисунок 3.2). Приставка имеет компактный размер и легко помещается в камере кюветного отделения спектрофотометра.

Далее описан стенд (рисунок 3.4) для исследования спектров поглощения адсорбированных слоев, работа которого основана на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины.

Далее приведен экспериментальный стенд многолучевого интерференционного устройства (рисунок 3.6), с увеличенной свободной спектральной областью позволяющий разрабатывать спектральные приборы на основе промышленных спектрофотометров с улучшенной на порядок спектральной разрешающей способностью.



## ГЛАВА 4 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Как уже было сказано ранее, спектры поглощения веществ адсорбированных на прозрачных подложках могут отличаться от спектров поглощения объемного материала, так как при адсорбции молекул на поверхность подложки, их энергетический спектр, который необходимо регистрировать меняется [27, 28].

Кроме того, не все методы спектрального анализа позволяют исследовать спектры адсорбированных на прозрачных подложках слоев.

### 4.1 Исследования спектра адсорбированных слоев с использованием оптоволоконной приставки

На разработанном экспериментальном стенде был измерен спектр поглощения адсорбированных паров йода (рисунок 4.1).

В качестве источника излучения служил монохроматор спектрофотометра, а в качестве приемника излучения два его фотоприемных устройства.

Спектр снимался в оптическом диапазоне от 290 до 600 нм. Измерения производились при температуре окружающей среды 25°C.



Рисунок 4.1 – Спектр поглощения волновода с адсорбированными парами йода [112]

Не решенной пока технической проблемой при разработке оптоволоконной приставки является увеличение эффективности ввода излучения, монохроматора спектрофотометра в оптоволокно.

Из рисунка 4.1 видно, что в коротковолновом диапазоне наблюдается повышение поглощения, что не свойственно спектру поглощения кварцевого волновода.

#### **4.2 Исследования спектра поглощения адсорбированных слоев с применением принципов мультипликативного увеличения эффективной толщины пленки**

В ходе апробации разработанного метода исследовались спектры поглощения карбониллов  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в адсорбированном слое.

Давление пара в оптической ячейке соответствовало давлению насыщенного пара, так как измерения спектра проводились в неподвижной воздушной среде, и навеска исследуемого вещества не испарялась полностью. Таким образом, при помощи изотерм адсорбции невозможно определить число адсорбированных монослоев на поверхности подложки [113].

Спектры поглощения адсорбированных слоев карбониллов металлов приведены на рисунке 4.2. (спектрофотометр СФ-46) и на рисунках 4.3. и 4.5. (спектрофотометр СФ-56).

Кроме того, для анализа спектров поглощения карбониллов металлов в адсорбированном состоянии, были получены спектры поглощения тех же веществ в порошке и растворе (рисунок 4.4 и 4.6).

Были получены растворы металлоорганических соединений, таких как  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  и  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  с концентрацией 1,67 г/л и 5,83 г/л соответственно. Толщина слоя материала в обоих случаях составляла 0,001 мкм.

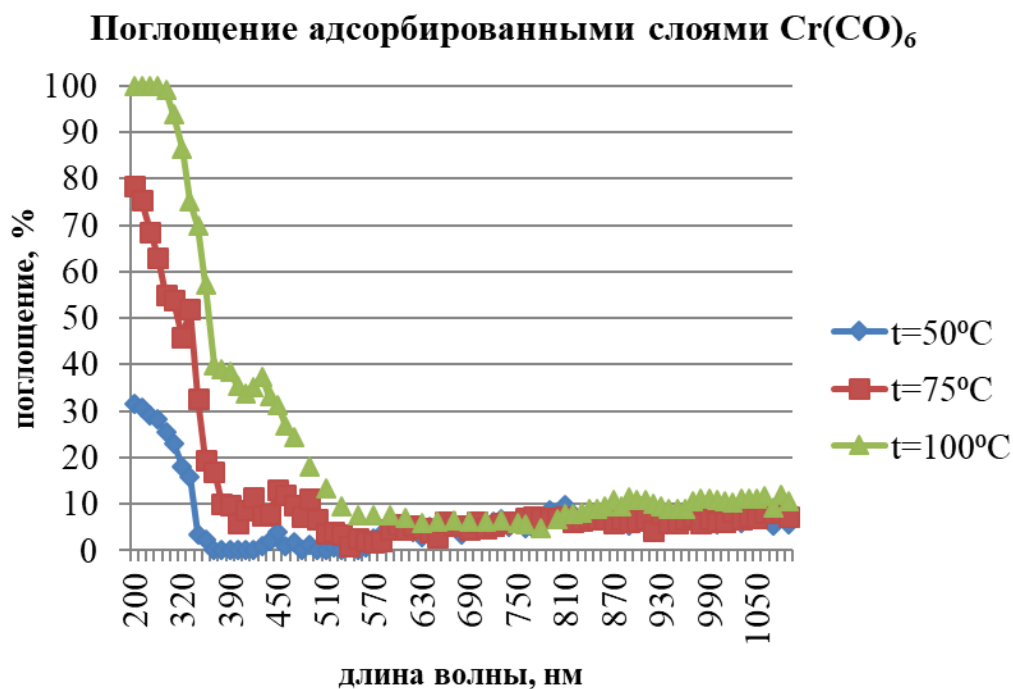


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения адсорбированного на поверхности кварцевых подложек гексакарбонила хрома. Кривые сняты при трех температурах оптической ячейки [83]

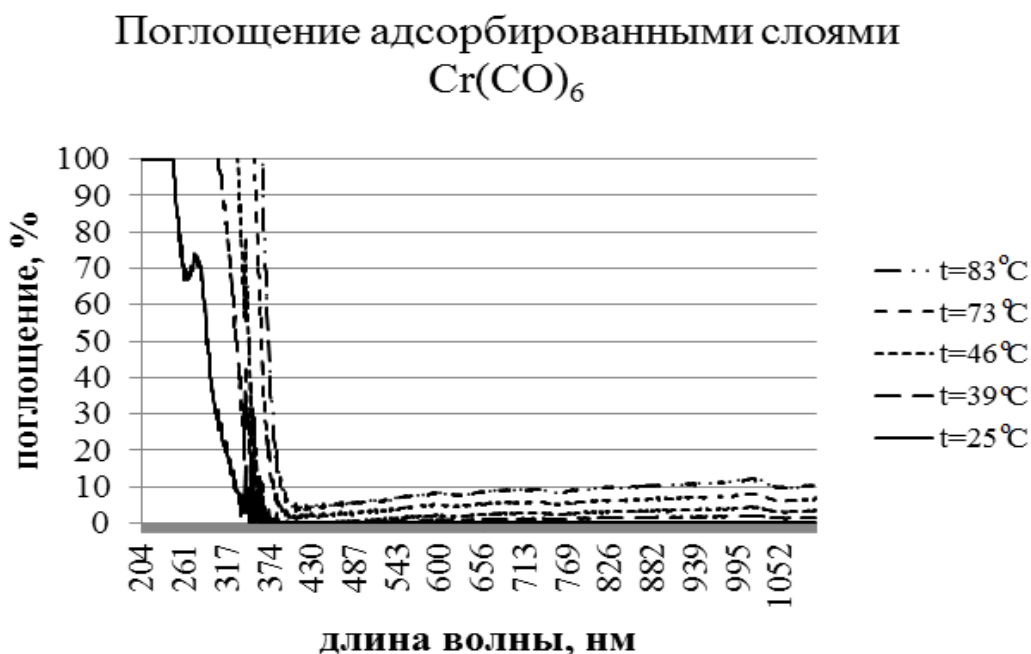


Рисунок 4.3 – Спектры поглощения адсорбированного на поверхности кварцевых подложек гексакарбонила хрома. Кривые сняты при пяти температурах оптической ячейки [83]

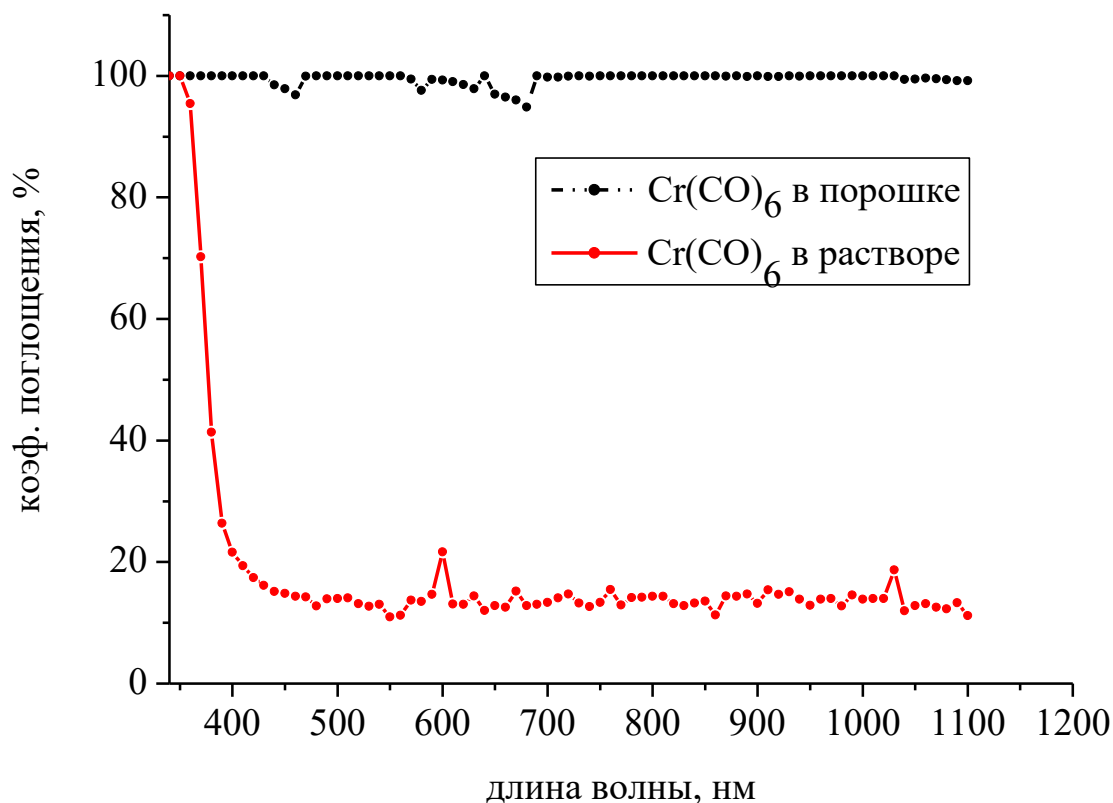


Рисунок 4.4 – Спектры поглощения гексакарбонила хрома в порошке и растворе

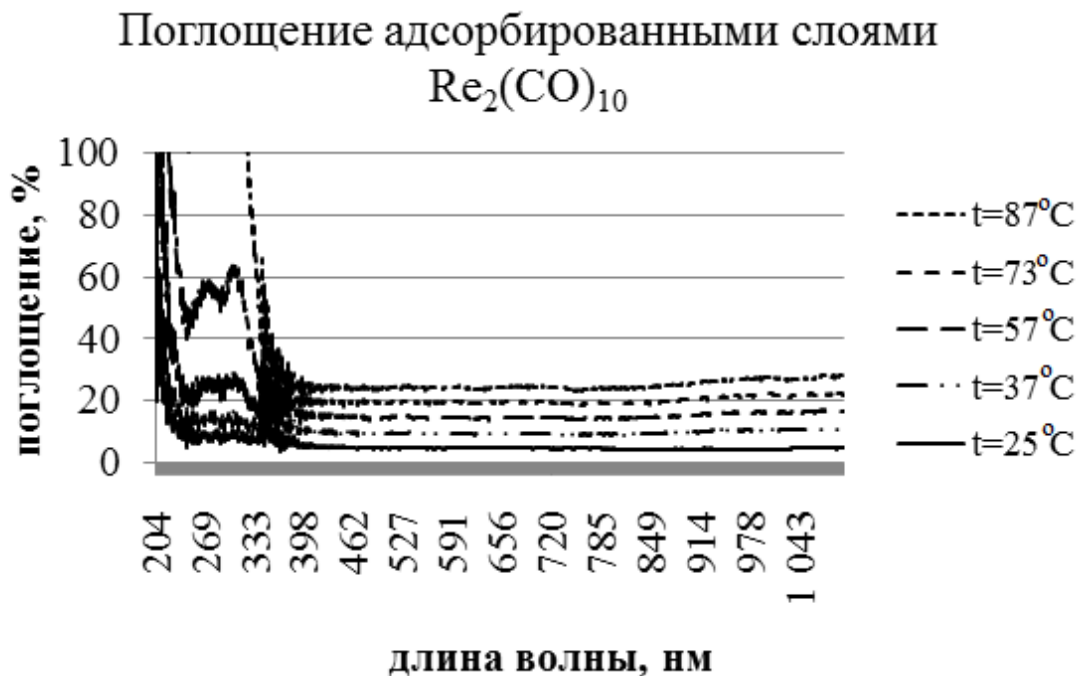


Рисунок 4.5. – Спектры поглощения на поверхности кварцевых подложек карбонила рения. Кривые сняты при шести температурах оптической ячейки

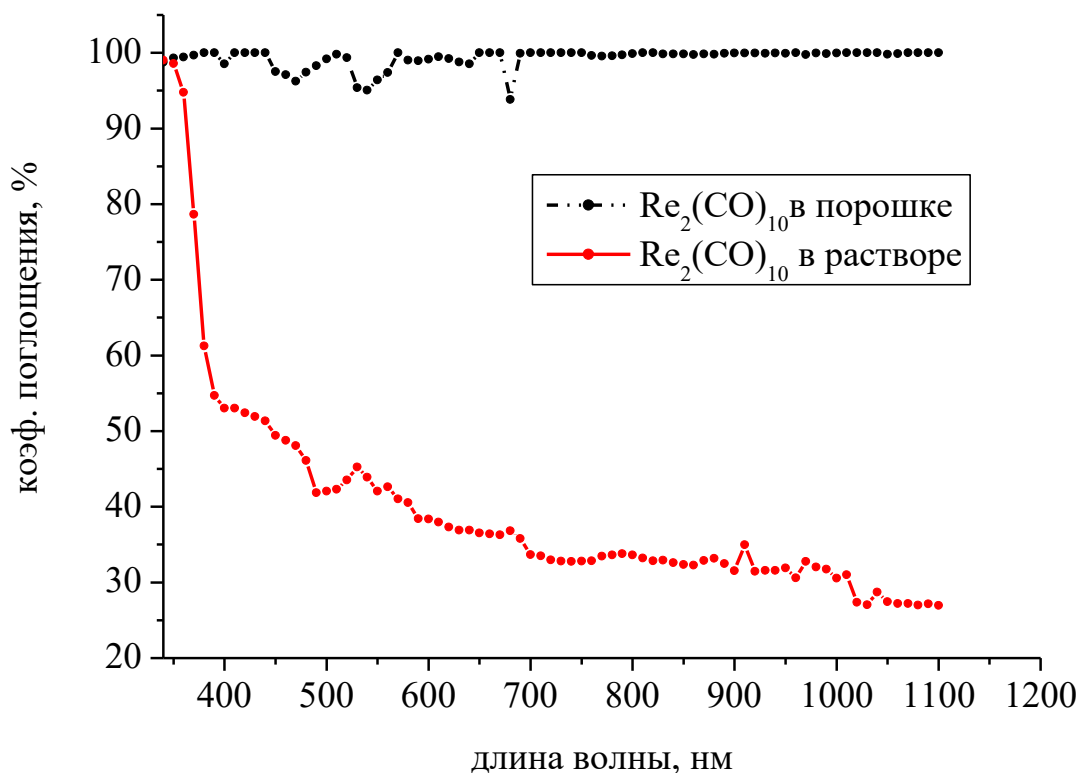


Рисунок 4.6. – Спектры поглощения карбонила рения в порошке и растворе

Описанный метод позволяет измерить спектр поглощения адсорбированных на пакете прозрачных подложек низкоразмерных слоев вещества. Чтобы определить коэффициент поглощения одного адсорбированного слоя, необходимо, результат, представленный на графике разделить на величину  $2N \cdot 0,92^{N-1} = 9,443$ , определенную выражением (2.16).

Кривые (рисунок 4.2) монотонно изменяются при всех температурах в диапазоне 520 – 1100 нм, при меньших значениях длин волн заметно возрастания поглощения с резким увеличением на длине волны 350 нм. Увеличение поглощения на 350 нм может объясняться возбуждением фотонами основного состояния адсорбированной молекулы. Увеличение поглощения в диапазоне 340 – 520 нм при температуре 50°C и отсутствие увеличения в более длинноволновом диапазоне может свидетельствовать об электронных перестройках в адсорбированных молекулах при повышении температуры, например, связанных с переходом из физсорбированного состояния в хемосорбированное [114,115].

Для спектра поглощения при наличии на поверхности нескольких адсорбированных слоев молекул карбонила хрома (рисунок 4.3.) характерен почти одинаковый ход кривых при всех температурах и резкий подъемом поглощения в диапазоне длин волн 335 – 380 нм. Увеличение поглощения на всех длинах волн при увеличении температуры оптической ячейки связано с увеличением толщины адсорбированного слоя.

Ход спектральных кривых в случае декакарбонила дирения (рисунок 4.5.) для диапазона 200 – 340 нм характерен резким увеличением поглощения после нагревания до температур 57°C, 75°C, 87°C и медленным практически одинаковым по спектру подъемом кривых почти параллельно друг другу в диапазоне от 380 нм до 1100 нм. Увеличение поглощения в коротковолновом диапазоне может быть объяснено, как и в случае с карбонилем хрома, переходом молекул из физсорбированного состояния в хемосорбированное [115].

Представленные результаты подтверждают возможности разработанной методики исследования спектров поглощения летучих карбониллов металлов в адсорбированном на прозрачных подложках состоянии; чувствительность методики позволяет исследовать спектры монослоев молекул.

### **4.3 Исследования спектров излучения спектрофотометра и интерференционной приставки**

На разработанном экспериментальном стенде были получены спектры излучения спектрофотометра и интерференционной приставки, при перестройке интерферометра (рисунок 4.7). Обработка результатов, представленных на рисунке 4.7, показывает, что интерференционные пики графиков, при повороте интерферометра от 0 до 5° смещаются на 1 нм, таким образом, осуществляется перестройка по спектру.

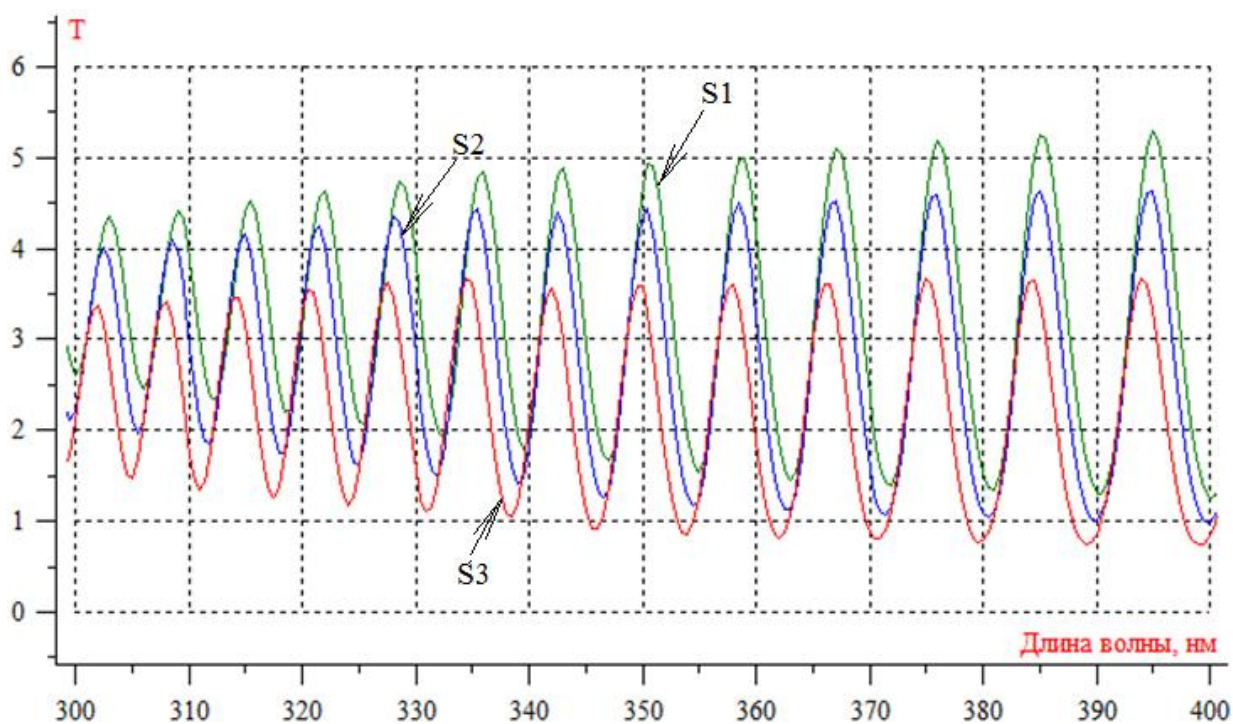


Рисунок 4.7. – Спектры излучения спектрофотометра и интерференционной приставки, полученные при перестройке интерферометра (S1 – угол наклона интерферометра  $0^\circ$ , S2 – угол наклона интерферометра  $3^\circ$ , S3 – угол наклона интерферометра  $5^\circ$ )

Зависимость пропускания комбинированного устройства от угла наклона интерферометра на длине волны 656 нм показана на рисунке 4.8.

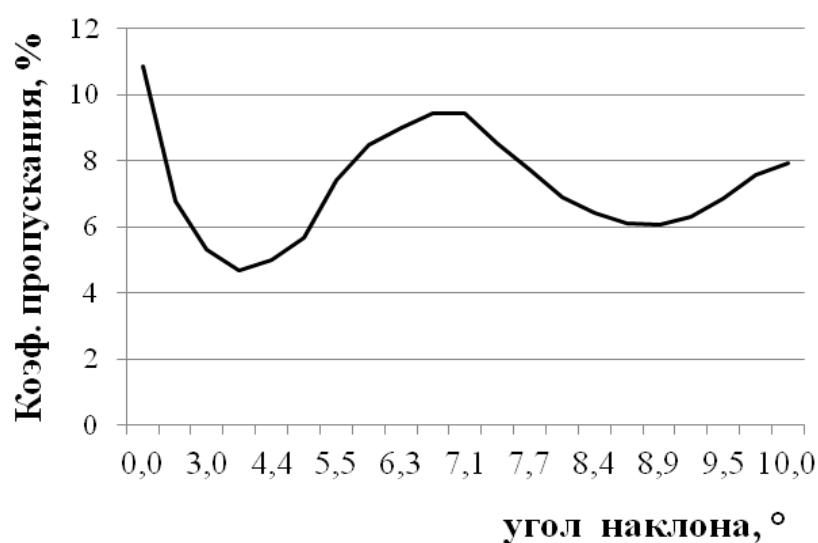


Рисунок 4.8 – Зависимость пропускания комбинированного устройства от угла наклона интерферометра (длина волны 656 нм)

Угол наклона интерферометра изменялся в диапазоне от 0 до 10°. Спектральная ширина щели спектрофотометра равна 6 нм.

Из графика (рисунок 4.9) следует, что ширина интерференционного максимума, на уровне полувысоты составляет ~ 1 нм, что соответствует известному значению ширины этой линии в дейтериевая лампе (рисунок 4.10). Интерферометр в данном модельном эксперименте увеличил минимальный разрешимый спектральный интервал (спектральная ширина щели 6 нм) на порядок [109].

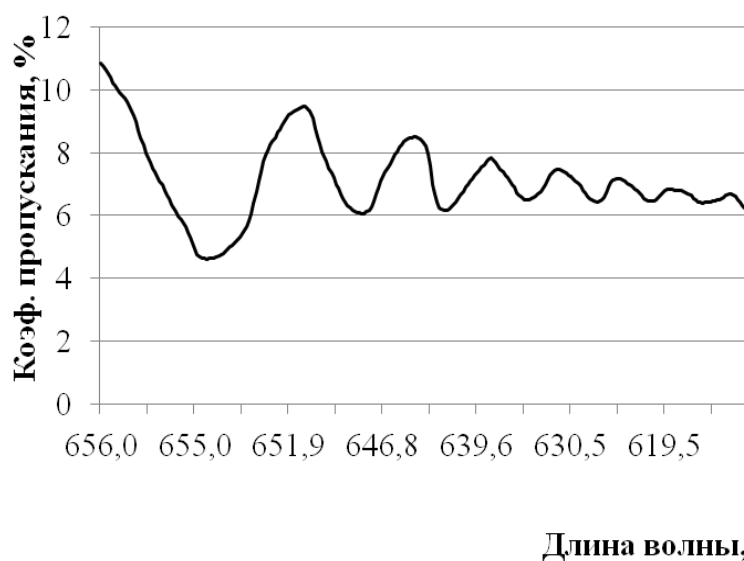


Рисунок 4.9 – Зависимость пропускания комбинированного устройства от длины волны линии пропускания перестраиваемого интерферометра

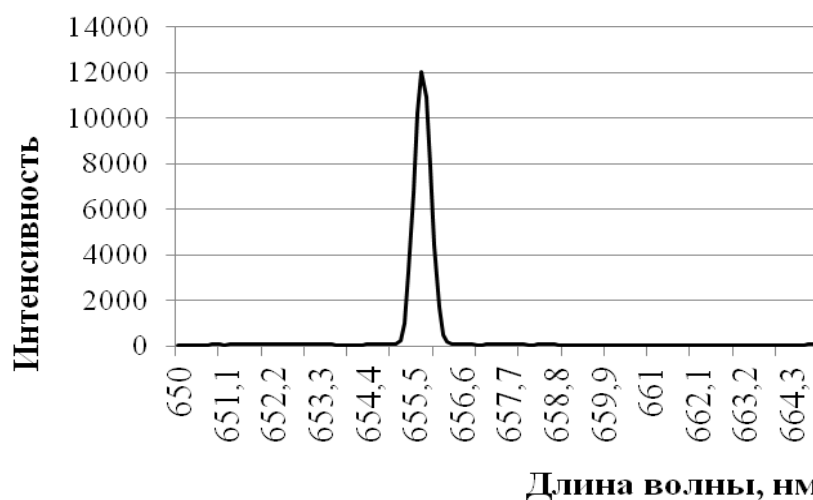


Рисунок 4.10 – График зависимости интенсивности от длины волны для дейтериевой лампы



В таблице 4.1 приведены расчетные величины спектральных характеристик спектрофотометра СФ-56 при использовании интерференционной приставки.

Таблица 4.1 – Результат расчета спектральных характеристик спектрофотометра СФ-56 при использовании интерференционной приставки

| $\lambda$ , мкм | $\Delta\lambda_u$ , нм | $L$ , мкм | $N_{эф}$ | $\delta\lambda_u$ , нм |
|-----------------|------------------------|-----------|----------|------------------------|
| 0,3             | 1                      | 45        | 15       | 0,06                   |
|                 |                        |           | 30       | 0,03                   |
|                 | 6                      | 7,5       | 15       | 0,4                    |
|                 |                        |           | 30       | 0,2                    |
| 0,7             | 1                      | 245       | 15       | 0,06                   |
|                 |                        |           | 30       | 0,03                   |
|                 | 6                      | 40,8      | 15       | 0,4                    |
|                 |                        |           | 30       | 0,2                    |

Из таблицы видно, что значение величины свободной спектральной области уменьшается в 10 раз, что означает, что достижимое разрешение увеличено в 10 раз [109].

#### Выводы по главе 4

Решение проблемы улучшения чувствительности существующих методов спектрального исследования адсорбированных и низкоразмерных слоев на поверхностях твердых тел, а также разработка соответствующей исследовательской аппаратуры, в том числе в виде приставок к промышленным дифракционным спектрофотометрам, увеличивающих их разрешение в десятки раз с сохранением охвата широкой области спектра является весьма актуальным.

Полученные спектры поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев, доказывают возможность использования методов НПВО и мультипликативного увеличения эффективной толщины.

Представленные экспериментальные результаты подтверждают возможность применения разработанной интерференционной приставки для увеличения разрешающей способности серийных спектрометров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен обзор методов исследования спектров поглощения, в том числе адсорбированных на прозрачных подложках слоев.

2. Разработан метод измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев на принципах НПВО в оптических волноводах.

Преимуществом данного метода является возможность прохождения светового пучка не поперек, а вдоль исследуемого слоя вещества, адсорбированного на поверхности волновода.

3. Разработан экспериментальный стенд на принципах НПВО для измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне, на котором исследован спектр поглощения адсорбированного йода.

4. Также разработана методика измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне, основанная на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины. Проведен расчет оптимального числа пластинок, через которые проходит излучение необходимых для исследований спектров поглощения, а также зависимости коэффициента поглощения от степени заполнения адсорбированного слоя молекулами.

5. Разработан экспериментальный стенд, основанный на мультипликативном увеличении эффективной толщины исследуемого адсорбированного слоя, на котором измерен спектр поглощения адсорбированных металлоорганических соединений. Получены спектры поглощения карбониллов  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  и  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Измерение спектров поглощения адсорбированными слоями проводилось с использованием спектрофотометров СФ-56 и СФ-46 по разным методикам.

Полученные спектры поглощения адсорбированных слоев исследуемых карбониллов металлов существенно отличаются от спектров, полученных для растворов.

Для исследуемых веществ наблюдается увеличение поглощения в коротковолновом диапазоне, которое объясняется переходом молекул из физсорбированного состояния в хемосорбированное.

6. Разработан метод создания многолучевого интерференционного устройства с повышенной разрешающей способностью в виде приставки к промышленному спектрофотометру.

Проведена оценка эффективности оптического поглощения в адсорбированном слое в сравнении с поглощением в слое атмосферы.

Определены условия согласования параметров базового монохроматора и приставки к нему в виде оптической многолучевой интерференционной ячейки.

7. Разработаны две конструкции многолучевого интерференционного устройства выполненного в форме оптической ячейки, которая помещается в кюветное отделение спектрофотометра, отличающиеся способом перестройки по спектру.

Перестройка интерферометра по длинам волн может производиться, путем изменения угла падения излучения, и значения оптического пути  $nL$  лучей или при помощи пьезоуправления.

8. Разработана схема интерференционного многолучевого устройства на основе использования вытекающей моды оптического планарного волновода на прозрачной подложке.

9. Исследованы спектры излучения спектрофотометра и интерференционной приставки, полученные при перестройке интерферометра (угол наклона составляет  $0^\circ, 3^\circ$  и  $5^\circ$ ).

10. Проведен расчет спектральных характеристик спектрофотометра СФ-56 при использовании интерференционной приставки, имеющего наименьший разрешаемый спектральный интервал порядка 0,03 нм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазерный микроанализатор и способ анализа материалов с помощью импульсной лазерной спектроскопии : Патент № 2312325 Россия, МПК G 01 N 21/63. / А. М. Алексеев, А. Н. Веренчиков, О. В. Хаит; МУЛЬТИТЕХ, № 2004113413/28 ; Заявл. 21.04.2004 ; Оpubл. 10.12.2005, Бюл. № 34.
2. Исследование свойств растворов альгината натрия методом лазерной корреляционной спектроскопии / И. А. Оберюхтина, К. Г. Боголицын, Н. Р. Попова, Л. Н. Парфенова, О. Г. Авакова // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 12. – С. 2064-2068.
3. ИК-спектроскопия неоднородного электронного состояния манганитов лантана / Н. Н. Лошкарева, Ю. П. Сухоруков, Е. В. Мостовщикова, Е. А. Ганьшина // Известия Российской академии наук. Серия Физическая. – 2007. – Т. 71, № 11. – С. 1617-1620.
4. Белаш, В. П. Изменение электронной структуры палладия при адсорбции кислорода по данным фотоэлектронной спектроскопии / В. П. Белаш, И. Н. Климова, Ю. С. Митрохин Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77, № 3. – С. 504-509.
5. Новый многоканальный спектрометр для атомно-эмиссионного спектрального анализа в диапазоне длин волн 190-450 нм / В. А. Лабусов, А. Н. Путьмаков, А. В. Бехтерев // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9, № 2. – С. 135-140.
6. Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Н. Харрик. – М.: Мир, 1970. – 335 с.
7. Бехтерев, А. Н. Анализ влияния качества оптического контакта на ИК спектры НПВО сильнопоглощающих объектов методами компьютерного моделирования / А. Н. Бехтерев, Р. К. Мамедов // Н.- т. Вестник СПбГУ ИТ-МО. – 2006. – Вып. 34. – С. 103–108.

8. Стучебрюков, С. В. Слабое поглощение в спектроскопии НПВО: систематические погрешности формул Харрика / С. В. Стучебрюков, В. М. Сухов // Оптика и спектроскопия. – 2003. – Том 95, №5. – С. 838-843.
9. Герасимов, В. В. Особенности спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения в терагерцовом диапазоне / В. В. Герасимов, Б. А. Князев // Вестник НГУ. Сер. Физика. – 2008. –Т. 4. – Вып. 4. – С. 97-112.
10. Волькенштейн, М. В. Молекулярная оптика, Монография. - Москва ; Ленинград : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1951. – 744 с.
11. Шорыгин, П. П. Новые возможности и пути применения в химии спектроскопии комбинационного рассеяния света / П. П. Шорыгин // Усп. хим., 47:10 (1978), 1697–1729; Russian Chem. Reviews, 47:10 (1978). – С. 907-928.
12. Атлас спектров пропускания прозрачных окрашенных пленок [Текст] / С. С. Баранов, С. В. Хлудов, Э. В. Шпольский, Акад. Наук СССР. – Москва ; Ленинград : 2-я тип. Изд-ва Акад. Наук СССР. – 1948 (Москва). – 148 с.
13. Лисицын, В. Н. Эффекты насыщения поглощения в газовом лазере / В. Н. Лисицын, В. П. Чеботаев // Журн. эксп. теор. физики. – 1968. – Т. 54. – С. 419-423.
14. Гольке, Р. С. Времяпролетная масс-спектрометрия и газожидкостная разделительная хроматография /Р. С. Гольке // Аналитическая химия. – 31(4). – С. 535–541. DOI:10.1021 / ac50164a024. ISSN 0003-2700.
15. Шавлов, А. Л. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / А. Л. Шавлов // Наука. – 1978. – 202 (4364). – С.141-147, Bibcode<sup>^</sup>1978Sci ... 202..141S, DOI:10.1126 / science.202.4364.141, PMID 17801904.
16. Атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр: Патент № 2051338 С1 Россия , МПК G 01 J 3/443 / А. В. Карцев, М. Н. Коваленко, А. Г. Замотин; Заявл. № 5007554/25 ; опубликован 31.10.1991.
17. Способ атомно-эмиссионного спектрального анализа твердых материалов и устройств для его осуществления : Патент № 2114416 С1 Россия ,

МПК G 01 N 21/73 / В. П. Букаръ, Н. А. Павлов; Заявл № 97108923/25 ; опубликован 27.05.1997.

18. Способ и устройство атомно-эмиссионного спектрального анализа нанообъектов : Патент № 2573717 С2 Россия ; МПК G 01 J 3/443 / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков ; Заявл. № 2014124085/28 ; опубликован 11.06.2014.

19. Атомно-эмиссионный многоканальный спектрометр : Патент № 30433 U1 Россия ; МПК G01J 3/443 / А. В. Бехтерев, В. А. Лабусов, В.И. Попов, А. Н. Путьмаков ; Заявл. № 2002118918/20 ; опубликован 17.07.2002.

20. Электрод для атомно-эмиссионного анализа масел и жидкостей : Патент № 24561 U1, 10.08.2002, Россия ; МПК G01N 21/01 / Н. Ф. Шакиров ; Заявл. № 2001136079/20 ; опубликован 28.12.2001.

21. Способ прямого атомно-эмиссионного определения вольфрама в оксиде молибдена : Авторское свидетельство SU 1322792 A1, 10.09.1999, СССР ; МПК G01N 21/67 / Н. И. Золотарева, С. С. Гражулене, Г. Г. Ящина ; Заявл. № 3927742/25 ; опубликовано 11.07.1985.

22. Amoruso, S. Characterization of laser-ablation plasmas / S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, // Journal of Physics B. Atomic, Molecular and Optical Physics. – 1999. – Т. 32, № 14. – С. Pp131-172.

23. Liu, X. W. Optical and structural properties of the amorphous carbon nitride by ecr-plasma / X. W. Liu, J. H. Lin, C. H. Tseng, H. C. Shih // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – Т. 72, № 2. – Pp. 258-263.

24. Batie, W. Spectrometers for metal analysis // Advanced Materials & Processes. – 1997. – Т. 152, № 5. – Pp. 25-28.

25. Classification of antarctic algae by applying kohonen neural network with 14 elements determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / L. Balbinot, P. Smichowski, S. Farias, M. A. Z. Arruda, C. Vodopivec, R. J. Poppi, // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2005. – Т. 60, № 5. – С. 725-730.

26. Gas chromatography/plasma spectrometry - an important analytical tool for elemental speciation studies / J. C. A. Wuilloud, R. G. Wuilloud, A. P. Vonderheide, J.

A. Caruso // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2004. – Т. 59, № 6. – С. 755-792.

27. Чесноков, Д.В. Пиролитическое выращивание пленок металлов на подложках в условиях открытой атмосферы, инициированное наносекундным лазерным излучением / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков // Материалы V международной конференции. Актуальные проблемы электронного приборостроения. АПЭП-2000, 26–29 сентября 2000, : Труды, Т. 2. – Новосибирск: НГТУ, 2000. – С. 89-93.

28. Чесноков, Д.В. Проблемы лазерных наносекундных технологий осаждения пленочных микроструктур / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Е. Ф. Резникова // Материалы VII международной конференции. Актуальные проблемы электронного приборостроения. АПЭП-2004, 20–23 сентября 2004, : Т. 2. – Новосибирск: НГТУ, 2004. – С. 69-78.

29. Вейко, В. П. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика; Под ред. чл.-кор. РАН В. И. Конова. – М.: Физматлит. – 2008. – 312 с.

30. Гаррисон, Дж. Практическая спектроскопия / Дж. Гаррисон, Р. Лорд, Дж. Луфбуров. – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 336 с.

31. Соколов, В.А. Экспериментальная оптика / В.А. Соколов. – М.: Гостотехиздат, 1950. – 336 с.

32. Алукер, Н.Л. Спектрофотометрическое определение форм присутствия йода в растворах соединений йода / Н. Л. Алукер, М. Herrmann // Оптика и спектроскопия. – Т 129, №. 5, Санкт-Петербург. – 2021. – С.659-664.

33. Лебедева, В.В. Экспериментальная оптика / В.В. Лебедева. – М.: Изд-во Моск. ун-та. – 1994. – 352 с.

34. Кулагин, Е. С. Проект узкополосного перестраиваемого фильтра для области спектра 1.06-2.20 мкм на основе большой дифракционной решетки // Е. С. Кулагин // Труды Всероссийской конференции по солнечно-земной физике. Физика солнца и околоземного космического пространства, Иркутск, 16-21 сентября 2013. – С. 256-259.

35. Скоков, И. В. Многолучевые интерферометры в измерительной технике / И. В. Скоков. – М.: Машиностроение. – 1989. – 256 с.
36. Бутиков, Е. И. Оптика./ Е. И. Бутиков. – М.: Высшая школа. – 1986. – 512 с.
37. Жиглинский, А. Г. Реальный интерферометр Фабри-Перо / Г. А. Жиглинских, В. В. Кучинский. – Л.: Машиностроение. – 1983. – 176 с.
38. Королев, Ф.А. Спектроскопия высокой разрешающей силы / Ф.А. Королев. – М.: Гостехиздат. – 1953. – 287с.
39. Толанский, С. Спектроскопия высокой разрешающей силы / С. Толанский. – М.: ИЛ. – 1955. – 436с.
40. Фрайден, Дж. Современные датчики: справочник. Пер. с англ. / Дж. Фрайден. – М.: Техносфера. – 2005. – 588 с.
41. Чесноков, В.В. Физические основы получения информации [Текст]: учеб. пособие / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков. – Новосибирск: СГГА. – 2011. – 447 с.
42. Эллипсометрический метод определения оптических параметров тонкопленочных покрытий со сложной структурой, А. А. Тихий и др. // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Том 119, №2. – С. 282-286.
43. Швец, В. А. Эллипсометрия : учебно-методическое пособие / В. А. Швец, Е. В. Спесивцев. – Новосибирск : издательство НГУ, 2013. – 87 с.
44. Марин, Д. В. Измерение длины волны источников излучения эллипсометрическим методом / Д. В. Марин, В. Н. Федоринин, Т. Хасанов // Научное приборостроение. – 2011. – Том 21, №1. – С. 53-57.
45. Скребнева, П. С. Исследование гетероэпитаксиальных структур CdHgTe методом спектроскопической эллипсометрии / П. С. Скребнева, И. Д. Бурлаков, Н. И. Яковлева // Прикладная физика. – 2014. – №5. – С. 61-66.
46. Спектрально эллипсометрическое исследование тонких пленок на поверхности GaAs, выращенных методом хемостимулированного



термоокисления / В. Ф. Кострюков и др. // Неорганические материалы. – 2014. – Том 50, №9. – С. 956-962.

47. Швец, В. А. Эллипсометрический контроль параметров выращиваемых наноразмерных гетероструктур / В. А. Швец и другие // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2009. – Т. 52. № 6. – С. 78-88.

48. Сендер, Н. Н. Экспериментальное определение оптических постоянных поглощающих кристаллов на основе метода иммерсионной эллипсометрии / Н. Н. Сендер // Вестник Брестского университета имени А. С. Пушкина. Серия 4. Физика. – 2020. – № 1. – С. 53 - 58.

49. Штеренберг, А. М. Эллипсометрия / А. М. Штеренберг, Ю. В. Великанова – Самара: Самарский государственный технический университет. – 2012. – 54 с.

50. Большая советская энциклопедия. 3-е издание. в 30-ти томах. – М.: Советская энциклопедия, 1969-1978.

51. Макеев, М. О. Применение инфракрасной спектроскопической эллипсометрии в нанотехнологии [Текст] / М. О. Макеев, с. А. Мешков, Ю. А. Иванов. - Москва : Российский ун-т дружбы народов, 2018. – с 140.

52. Ratajczykowa, I. Hydrogen-palladium interaction studies by reflection-adsorption infrared spectroscopy / I. Ratajczykowa // Surface Science. – 1975. – 48, № 2. – Pp 549-560.

53. Shigeishi, R. A. Chemisorption of carbon monoxide on platinum: reflection-adsorption infrared spectroscopy / R. A. Shigeishi, D. A. King // Surface Science. – 1976. – 58, №2. – Pp. 379-396.

54. Shigeishi, R. A. Chemisorption of carbon monoxide on platinum: reflection-adsorption infrared spectroscopy / R. A. Shigeishi, D. A. King // Surface Science. – 1977 / – 62, №2. – Pp. 379-385.

55. Толстой, В. П. Введение в оптическую абсорбционную спектроскопию наноразмерных материалов [Текст] : учебное пособие / В. П. Толстой ; Санкт-Петербургский гос. ун-т. - Санкт-Петербург : СОЛО. – 2014. – 187 с.

56. Varadi, P. F. Infrared spectroscopy in vacuum and surface studies / P. F. Varadi. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 1973. – 44, № 11. – Pp.1643-1645.
57. Рывкина, Н. Г. Эллипсометрия в нанотехнологиях / Н. Г. Рывкина // *Мир измерений*. – 2009. – №10. – С. 19-25.
58. Черепин, В.Т. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / В. Т. Черепин, М. А. Васильев // *Справочник*.– Киев: Наукова думка. – 1982. – 399с.
59. Аш, Ж. Датчики измерительных систем: Кн. 2. – М. Мир. – 1992. – 424 с.
60. Мингулина, Э. И. Курс общей химии. Учеб, для студ. энергет. спец, вузов / Э. И. Мингулина, Г. Н. Масленникова, Н. В. Коровин, Э. Л. Филиппов; Под ред. Н. В. Коровина. – 2-е изд., пере- раб. и доп. – М.: Высш. шк. – 1990. – 446 с.
61. Ежевская, Т. ИК-Фурье спектрометры со специализированными приставками (НПВО, ИК-микроскоп и др.). Особенности измерений / Т. Ежевская, А. Бубликов // *Аналитика*. – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 38-45.
62. Влияние природы растворителя на адсорбционное взаимодействие коричной кислоты с диоксидом кремния / В. К. Погорелый, В. Н. Барвинченко, Е. М. Пахлов, О. В. Смирнова // *Коллоидный журнал*. – 2005. – Т. 67, № 2. – С.201-205.
63. Киселев, А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ / А. В. Киселев, В. И. Лыгин. – М.: Наука. – 1972. – 459 с.
64. Исследование состава адсорбционных слоев стильбенов на TiO<sub>2</sub> методом ИК-спектроскопии / К. Е. Полуниин, Д. В. Дзарданов, Н. П. Соколова, А. М. Горбунов, Р. А. Булгакова, И. А. Полунина // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2008. – Т.8.Вып.5. – С. 796-806.
65. Mielczarski, J. A. Influence of solution conditions and mineral surface structure on the formation of oleate adsorption layers on fluorite / J. A. Mielczarski, E.

Mielczarski, J. M. Cases // Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects. – 2002. – V.202. №1. – Pp. 73-84.

66. Studies of the optical properties of metal-pliable polymer composite materials / Giesfeldt K.S., Connatser R.M., De Jesús M.A., Lavrik N.V., Dutta P., Sepaniak M.J. // Applied Spectroscopy. – 2003. – 57, № 11. – Pp.1356-1352.

67. Cohen Stuart, M. A. Homopolymer adsorption / M. A. Cohen Stuart, T. Cosgrove, B. Vincent // Advances in Colloid and Interface Science– 1986. – № 24.–P.143-239.

68. Enhancement of Absorption Spectra by Dye-Laser Quenching / N. C. Peterson, M. J. Kurylo, W. Braun, A. M. Bass, R. A. Keller // Journal of the Optical Society of America. – 1971. – Vol. 61. – Pp746 -750.

69. Дьюли, У. Лазерная технология и анализ материалов: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1986. – 504 с.

70. Hänsch, T. W. Ultrasensitive Response of a CW Dye Laser to Selective Extinction / T. W. Hänsch, A. L. Schawlow, P. E. Toschek // IEEE J. Quantum Electron. – 1972. – Vol. QE-8, №. – Pp802-804.

71. Hohimer, J. P. Intracavity absorption with external fluorescence measurement for detection of radioiodine isotopes / J. P. Hohimer, P. J. Hargis // Analytical Chemistry (Washington). – 1979. – V.51. – Pp. 930-932.

72. Brunner, W. Theory of intracavity absorption spectroscopy / W. Brunner, H. Paul // Optical and Quantum Electronics. – 1974. – V.10. – Pp. 139-151.

73. Keller, R. A. Enhancement of Absorption Spectra by Dye-Laser Quenching, II // R. A. Keller, E. F. Zalewski, N. C. Peterson // Journal of the Optical Society of America J. – 1972. – V.62. – Pp. 319-326.

74. Quantitative detection of atomic absorption by intracavity dye-laser quenching / M. Maeda, F. Ishitsuka, M. Matsumoto, Y. Miyazoe // Applied Optics. – 1977. – V.16. – Pp.403-406/

75. Horlick, G. Dye laser intra-cavity enhanced absorption measured using a photodiode array direct reading spectrometer / G. Horlick, E. G. Coddling // Analytical Chemistry. – 1974. – V. 46. – Pp.133-136.

76. Atkinson, G. H. Quantitative intracavity laser detection of NO<sub>2</sub> by optical multichannel analysis / G. H. Atkinson, T. N. Heimlick, M. W. Schuyler // Journal of Chemistry Phys. – 1977. – V. 66, №11. – Pp. 5005-5009.

77. Green, R. B. Detection and Quantitation Of Several Atomic Species By Intra-cavity Quenching Of Laser Emission / R. B. Green, H. W. Latz // Spectroscopy Letters. – 1974. – V.7. – Pp. 419-430.

78. Quantitative detection of atomic absorption by intracavity dye-laser quenching / M. Maeda, M. Matsumoto, F. Ishitsuka, Y. Miyazoe // Applied Optics. – 1977. – V.16. – Pp. 403-407.

79. Dye Laser Amplified Absorption Spectroscopy of Flames / R. J. Thrash, H. von Wessenhoff, J. S. Shirk, Journal of Chemistry Phys. – 1971. – V.55. – Pp. 4659-4663.

80. Dijk Van C. A. Pulsed-Laser Mode Competition with a Na-Colored Intracavity Flame / C. A. Van Dijk, C. Th. J. Alkemade, P. J. Zeegers // Applied Spectroscopy. – 1978. – V. 32. – Pp. 189-192.

81. Two-photon excitation of Na atoms in a flame by broad-band laser irradiation / C. A. Van Dijk, P. J. Zeegers, G. Nienhuis, C. Th. J. Alkemade // Journal Quantum Spectroscopy Radiative Transfer. – 1978. V. 20, №1. – Pp. 55-63.

82. Atkinson, G. H. Detection of free radicals by an intracavity dye laser technique / G. H. Atkinson, A. H. Laufer, M. J. Kurylo // Journal of Chemistry Phys. – 1973. – V. 59. – Pp. 350-353.

83. Антонов, Е.Н. Применение перестраиваемого лазера на красителе непрерывного действия для получения спектра поглощения атмосферного воздуха, заполняющего резонатор / Е. Н. Антонов, В. Г. Колошников, В. Р. Мироненко // Квантовая электроника. – 1975. – Т.2, №1. – С.171-173.

84. Crescenzi, F. Double beam intracavity laser spectrometers I. Flash lamp pumped / F. Crescenzi, J. S. Shirk // Journal of Chemistry Phys. – 1979. – V. 29, № 2. – Pp. 311-316.

85. Снайдер, А. Лав Дж. Теория оптических волноводов: Пер с англ. Е.М.Дианова и В. В. Шевченко. – М.: Радио и связь. – 1987. – 656 с.

86. Chesnokov, V. V. Principle of Absorption Spectrum Measurement of the Layers Adsorbed on Transparent Substrates / V. V. Chesnokov, D. V. Chesnokov, D. S. Michailova // Key engineering materials. – 2010. – Vol 437. – Pp.594-597.

87. Чесноков, В. В. Исследование оптических характеристик световолоконного спектрометра мономолекулярных слоев / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Гео-Сибирь-2009. V Междунар. науч. конгр., 20-23 апреля 2009, Новосибирск : сб. материалов в 6 т. Т. 5, Ч. 2 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2009. – С.36-40.

88. Проект приставки к спектрофотометру СФ-26 для исследования оптических характеристик тонких слоев металлоорганических соединений / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Гео-Сибирь-2008. IV Междунар. науч. конгр., 22-24 апреля 2008, Новосибирск : сб. материалов в 5 т. Т. 4, Ч. 2 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2008. – С.66-70.

89. Кравченко, В. А. Резонансные гетерогенные процессы в лазерном поле / В.А. Кравченко и др. – М.: Наука. – 1988. – Т. 11 – 160 с.

90. Ахманов, С. А. Физическая оптика / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин. – М.: Изд-во МГУ; Наука. – 2004. – 656 с.

91. Чесноков, Д. В. Спектральные исследования оптического поглощения адсорбированных слоев летучих карбониллов металлов / Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2016. – № 1. – С.7-14.

92. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности / В. И. Ролдугин. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект». – 2008. – 568 с.
93. Межфазовая граница газ – твердое тело. Под ред. Э. Флада. – М.: Мир. – 1970. – 434 с.
94. Роль нестационарных температурных процессов при осаждении тонких пленок методом наносекундного лазерного пиролиза / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова, В. Н. Москвин // Доклады академии наук высшей школы Российской Федерации. – 2013. – № 1. – С. 119-128.
95. Криксунов, Л. З. Справочник по основам инфракрасной техники. – М.: Сов. Радио. – 1978. – 400с.
96. Перов, С. П. Современные проблемы атмосферного озона / С. П. Перов, А. Ч. Хргиан. – Л.: Гидрометеиздат. – 1980. – 286 с.
97. Чесноков, В. В. Многолучевой трехзеркальный интерферометр В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Гео-Сибирь-2011. VII Междунар. науч. конгр., 19-29 апреля 2011, Новосибирск : сб. материалов в 6 т. Т. 5, Ч. 2 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2011. – С.171-173.
98. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука. Гл.ред.физ.-мат. лит. – 1970. – 855 с.
99. Зайдель, А.Н. Техника и практика спектроскопии / А. Н. Зайдель, Г. В. Островская, Ю. И. Островский. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит.-ры. 1976. – 392 с.
100. Интерференционные газовые спектроанализаторы / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, А. С. Сырнева, Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр., 10-20 апреля 2012, Новосибирск : сб. материалов в 5 т. Т. 1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2012. – С. 154-161.

101. Перестраиваемые интерференционные приставки к монохроматорам. / В. В. Чесноков Д. В. Чесноков. Д. С. Михайлова, А. С. Сырнева // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. – 2015. – № 2. – С.103-109.

102. Ролдугин, В. И. Физикохимия поверхности : учебник-монография / В. И. Ролдугин. – 2-е изд., испр. – Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 568с.

103. Спектральные характеристики комбинированных спектральных устройств с интерферометром Фабри-Перо / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, А. С. Сырнева, Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр., 10-20 апреля 2012, Новосибирск : сб. материалов в 5 т. Т. 1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2012. – С. 162-170.

104. Сыркин, В. Г. Карбонилы металлов – М.: Химия. – 1983. – 200с.

105. Маркин, В. И. Органическая химия: учеб. пособие / В. И. Маркин; АлтГУ. – Барнаул: Изд-во АлтГУ. – 2013. – 385 с.

106. Черепнин, Н. В. Сорбционные явления в вакуумной технике. – М.: Советское радио. – 1973.– 384 с.

107. Чесноков, В. В. Лазерные наносекундные микротехнологии / В. В. Чесноков, Е. Ф. Резникова, Д. В. Чесноков; под общ. ред. Д. В. Чеснокова. – Новосибирск: СГГА, 2003.– 300 с.

108. Михайлова, Д. С. Методика исследования спектров поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев. Исследование спектра поглощения адсорбированного йода / Д. С. Михайлова. – Текст : непосредственный // Гео-Сибирь-2010. VI Междунар. науч. конгр., 19-29 апреля 2010, Новосибирск : сб. материалов в 6 т. Т. 5, Ч. 2 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2010.– С.8-9.

109. Михайлова, Д. С. Разработка метода, позволяющего улучшить разрешающую способность дифракционного спектрофотометра / Д. С. Михайлова // Компьютерная оптика. – 2016. – Т. 40, № 6. – С.850-854.

110. Айрапетян, В. С. Исследование спектров поглощения гексокарбонила хрома ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ) / В. С. Айрапетян, Д. С. Михайлова // Вестник СГУГиТ. – 2021. – Т. 26, № 6. – С.150-154. – DOI: 10.33764/2411-1759-2021-26-6-150-154.

111. Михайлова, Д. С. Интерференционная приставка к спектрофотометру СФ-56, позволяющая улучшить его разрешение / Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2017. XIII Междунар. науч. конгр., 17-21 апреля 2017, Новосибирск : сб. материалов в 2 т. Т. 1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2017». – Новосибирск : СГУГиТ, 2017. – С. 80-85.

112. Чесноков, В. В. Методы исследования поглотительной способности наноразмерных слоев элементоорганических соединений в процессах микромеханики / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Электроника Сибири. – 2008.– № 3. – С.27.

113. Чесноков, Д. В. Исследование спектров поглощения металлоорганических соединений, применяемых при фотоиндуцированном осаждении тонких пленок / Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Гео-Сибирь-2007. III Междунар. науч. конгр., 25-27 апреля 2007, Новосибирск : сб. материалов в 6 т. Т. 4, Ч. 1 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2007. – С.170-174.

114. Лазнева, Э. Ф. Лазерная десорбция / Э. Ф. Лазнева.– Л.: Издательство Ленинградского университета, 1990. – 198 с.

115. Чесноков, В. В. Методика и экспериментальное исследование спектров поглощения адсорбированных слоев летучих металлоорганических соединений В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2015. XI Междунар. науч. конгр., 13-25 апреля 2015, Новосибирск : сб. материалов в 3 т. Т.



1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2015». – Новосибирск : СГУГиТ, 2015. – С. 148-153.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акты внедрения результатов работы



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный  
университет геосистем и технологий»  
(СГУГиТ)

Плахотного ул., д. 10, Новосибирск, 630108.  
Тел. (383) 343-39-37.  
Факс (383) 344-30-60, 343-25-44.  
E-mail: rektorat@ssga.ru  
http://www.sgugit.ru

№ \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по  
учебно-воспитательной работе  
и молодежной политике СГУГиТ  
С.С. Янкевич  
«03» \_\_\_\_\_ 2022г.

### Акт

об использовании в учебном процессе  
результатов диссертационного исследования  
Д.С. Михайловой

Настоящий акт подтверждает, что научные результаты кандидатской диссертации Д.С. Михайловой на тему: «Оптический комплекс для измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоёв вещества», используются в учебном процессе на кафедре «Фотоники и приборостроения» СГУГиТ при реализации основных образовательных программ.

Результаты полученных исследований внедрены в учебный процесс на основании рекомендаций кафедры Фотоники и приборостроения (протокол № 11 от 27.05.2022 г.).

Заведующий кафедрой ФиП

  
(подпись)

(Д.М. Никулин)



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное  
учреждение высшего  
профессионального образования  
«Сибирская государственная  
геодезическая академия»  
(ФГБОУ ВПО «СГГА»)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НИИД

В.А. Середович

« 18 » декабря 2013 г.

Плахотного ул., д. 10, Новосибирск, 630108.

Тел. (383) 343-39-37.

Факс (383) 344-30-60, 343-25-44.

E-mail: rektorat@ssga.ru

http://www.ssga.ru

24.12.2013 № 35/3494

АКТ

о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Разработка Патент на изобретение «Интерференционный многолучевой светофильтр (варианты)» № 2491584 С1 выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Исследование путей создания материалов на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок и технологий управления фотофизическими процессами в лазерных системах» (авторы: Чесноков В.В., Чесноков Д.В., Михайлова Д.С., Шергин С.Л., Никулин Д.М., Райхерт В.А., Кочкарев Д.В., Кузнецов М.В., Лаптев Е.В., Сырнева А.С., Достовалов Н.Н., Сидоров А.А., Меркульев Е.А., Павлов А.А.)

выполнена в рамках научного направления «Исследование и разработка физико-математических и информационных основ поляризационного тепловидения и синтеза объемных тепловизионных изображений».

Результаты полученных исследований внедрены в учебный процесс на основании рекомендаций кафедры оптико-электронных приборов (протокол № 12 от 16 декабря 2013 г.), института оптики и оптических технологий (ИОиОТ), ФГБОУ ВПО «СГГА», а именно:

– в лекционных и практических курсах по дисциплине «Физика» по направлениям подготовки 200200.62 Опotechника, 200200.68; 200100.62 Приборостроение.

– при написании выпускной квалификационной работы, руководстве магистрантами и аспирантами.

Заведующий кафедрой физики

(подпись)

(Карманов И.Н.)

Директор института ИОиОТ

(подпись)

(Ушаков О.К.)





МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное  
учреждение высшего  
профессионального образования  
«Сибирская государственная  
геодезическая академия»  
(ФГБОУ ВПО «СГГА»)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по НИИД

В.А. Середовин

« 26 » июня 2013 г

Плахотного ул., д. 10, Новосибирск, 630108.  
Тел. (383) 343-39-37.  
Факс (383) 344-30-60, 343-25-44.  
E-mail: rektorat@ssga.ru  
http://www.ssga.ru

27.06.2013 № 35/1564

АКТ

о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Разработка Патент на изобретение «Многолучевой интерферометр» № 2477451 С1 выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Исследование путей создания материалов на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок и технологий управления фотофизическими процессами в лазерных системах» (авторы: Чесноков В.В., Чесноков Д.В., Михайлова Д.С., Шергин С.Л, Никулин Д.М, Райхерт В.А., Кочкарев Д.В., Кузницов М.В., Лаптев Е.В, Сырнева А.С., Достовалов Н.Н., Сидоров А.А., Меркульев Е.А., Павлов А.А.)

выполнена в рамках научного направления «Исследование и разработка физико-математических и информационных основ поляризационного тепловидения и синтеза объемных тепловизионных изображений».

Результаты полученных исследований внедрены в учебный процесс на основании рекомендаций кафедры оптико-электронных приборов (протокол № 4 от 24 июня 2013 г.), института оптики и оптических технологий (ИОиОТ), ФГБОУ ВПО «СГГА», а именно:

- в лекционных и практических курсах по дисциплине «Физика» по направлениям подготовки 200200.62 Оптехника, 200200.68;
- при написании выпускной квалификационной работы, руководстве магистрантами и аспирантами.

Заведующий кафедрой физики

(подпись)

(Карманов И.Н.)

Директор института ИОиОТ

(подпись)

(Ушаков О.К.)





МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное  
бюджетное образовательное  
учреждение высшего  
профессионального образования  
«Сибирская государственная  
геодезическая академия»  
(ФГБОУ ВПО «СГГА»)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе СГГА

В.И. Обиденко

« 02 » декабря 2014 г.

Плахотного ул., д. 10, Новосибирск, 630108.  
Тел. (383) 343-39-37.  
Факс (383) 344-30-60, 343-25-44.  
E-mail: [rektorat@ssga.ru](mailto:rektorat@ssga.ru)  
<http://www.ssga.ru>

02.12.2014 № 35/3371

## АКТ

о внедрении результатов НИР в учебный процесс

Разработка Патент на изобретение «Интерференционный многолучевой светофильтр (варианты)» № 2515134 С2 выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Разработка основ лазерных интегральных технологий получения рельефных поверхностей на SiC» (авторы: Чесноков В.В., Чесноков Д.В., Михайлова Д.С.)

Результаты полученных исследований внедрены в учебный процесс на основании рекомендаций кафедры Физики (протокол № 3 от 28 ноября 2014 г.), а именно:

в лекционных и практических курсах по дисциплине «Физические основы получения информации» по направлению 200100.62 – «Приборостроение».

Заведующий кафедрой

(подпись)

(Карманов И.Н.)

Директор института

(подпись)

(Шабурова А.В.)





УТВЕРЖДАЮ

Технический директор АО «НПЗ»



Ю.А. Трясов

«ноябрь» 2022г.

**АКТ**О внедрении результатов кандидатской  
диссертационной работы Д.С. Михайловой

Настоящим актом подтверждается, что результаты кандидатской диссертации Д.С. Михайловой на тему «Оптический комплекс для измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоёв вещества» использованы в Акционерном обществе «Новосибирский приборостроительный завод».

Использованы следующие результаты кандидатской работы Д.С. Михайловой:

- метод регистрации оптических спектров поглощения сверхтонких и низкоразмерных слоёв на поверхностях твёрдых тел, основанный на принципах нарушенного полного внутреннего отражения в оптических волноводах;
- метод регистрации оптических спектров поглощения сверхтонких и низкоразмерных слоёв на поверхностях твёрдых тел, основанный на мультипликативном увеличении их эффективной толщины;
- метод создания многолучевых интерференционных устройств с увеличенной свободной спектральной областью.

За время подготовки диссертационной работы был проведен расчет технических параметров оптических волноводов, используемых в качестве подложки для регистрации спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоев. При длине волновода  $L = 0,1$  м и его диаметре,  $D = 50000$  нм увеличение чувствительности регистрации спектров составила  $\sim 1000$  раз.

Проведен анализ изменения коэффициента усиления поглощения газовой кюветы, работа

которой основана на мультипликативном увеличении эффективной толщины.

Разработано конструкторско-технологическое решение по созданию комбинированного спектроанализатора с наименьшим разрешаемым спектральным интервалом порядка 0,03 нм, в виде приставки к промышленному спектрофотометру для анализа сверхтонких низкоразмерных слоёв.

Данные результаты были использованы для контроля химического состава многослойных просветляющих и защитных покрытий, при разработке дневных, ночных, комбинированных и тепловизионных прицелов.

Начальник отдела главного оптика АО «НПЗ»



Н.А. Гурин

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель генерального директора

по научной работе

АО «НЗПП Восток»

А.В. Глухов



«24» 05.11.2022 г.

## АКТ

о внедрении результатов

кандидатской диссертационной работы

Д.С. Михайловой

Настоящим актом подтверждается, что результаты кандидатской диссертации Д.С. Михайловой на тему «Оптический комплекс для измерения спектров поглощения адсорбированных низкоразмерных слоёв вещества» использованы в Акционерном обществе «Новосибирский завод полупроводниковых приборов Восток» (АО «НЗПП Восток»).

Использованы следующие результаты кандидатской работы Д.С. Михайловой:

– методы измерения оптических спектров поглощения сверхтонких и молекулярных слоёв на поверхностях твёрдых тел.

– способ одновременного достижения высокого разрешения и широкой области перестройки спектрометра по спектру на принципах комбинирования дифракционных и интерференционных устройств.

Начальник образовательного центра

Чесноков Д.В.