

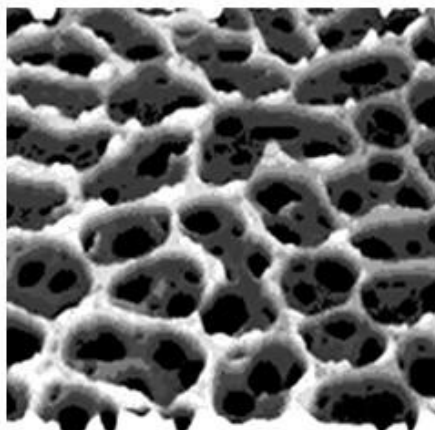
**Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатъев А.И.**

# **Современные методы исследования оптических материалов**

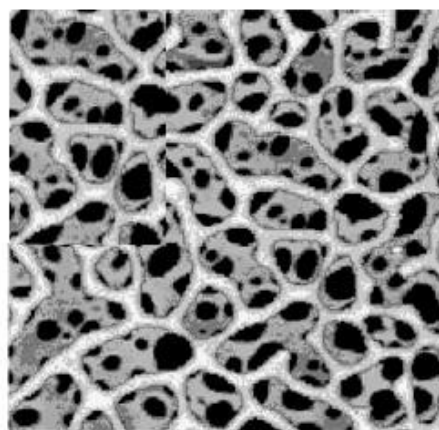
Учебное пособие

## **Часть II**

Методы исследования поверхности оптических  
материалов и тонких пленок



Топография АСМ



Раман-изображение

Санкт-Петербург

2013

Золотарев В.М., Никоноров Н.В., Игнатъев А.И.

# **Современные методы исследования оптических материалов**

Учебное пособие

## **Часть II**

Методы исследования поверхности оптических  
материалов и тонких пленок



Санкт-Петербург

2013

В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатъев. «Современные методы исследования оптических материалов» Часть 2. Учебное пособие, курс лекций. СПб: НИУ ИТМО, 2013г. – 166 стр.

Курс лекций является первым учебно-методическим пособием по современным методам исследования оптических материалов. В нем кратко рассмотрены основы рентгеновских, оптических, спектральных и термических методов исследования оптических материалов, в том числе наноматериалов. Дан анализ областей применения этих методов применительно к задачам, связанным с проведением исследований по разработке новых оптических материалов. Описание принципов действия методов сопровождается набором иллюстраций в формате 2D и 3D, которые позволяют представить данные, получаемые на приборах, в наглядной форме, удобной для восприятия многоплановой информации. Учебное пособие разделено на две части. В первой части рассмотрены современные методы изучения химического состава и структуры вещества. Во второй части рассмотрены современные методы исследования поверхности оптических материалов и тонких пленок.

Учебное пособие предназначено для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению 200700 «Фотоника и оптоинформатика» по профилю подготовки «Наноматериалы и нанотехнологии фотоники и оптоинформатики» при изучении дисциплин «Конденсированные лазерные среды», «Волноводная фотоника», «Материалы и технологии волоконной и интегральной оптики», «ИК-фотоника», «Спектроскопия и рефрактометрия», «Наноматериалы и нанотехнологии», «Стеклообразные полупроводники для фотоники», «Методы исследования материалов фотоники», «Органические оптические материалы и композиты».

Рекомендовано УМО по образованию в области приборостроения, и оптотехники в качестве учебного пособия для студентов и магистров высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки 200600 - «Фотоника и оптоинформатика» и 200200 – «Оптехника».

В 2009 году Университет стал победителем многоэтапного конкурса, в результате которого определены 12 ведущих университетов России, которым присвоена категория «Национальный исследовательский университет». Министерством образования и науки Российской Федерации была утверждена Программа развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики» на 2009–2018 годы.

© Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2013

© В.М.Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И.Игнатъев. 2013.



ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....	4
1.1. Методы сканирующей электронной микроскопии .....	5
1.1.1. Туннельная электронная микроскопия.....	5
1.1.2. Атомно-силовая микроскопия.....	7
1.2. Методы оптической микроскопии .....	13
1.2.1. Основы формирования изображения.....	13
1.2.2. Способы повышения контраста .....	14
1.2.3. Микроскопия темного поля.....	15
1.2.4. Фазо-контрастная микроскопия .....	16
1.2.5. Поляризационная микроскопия .....	18
1.2.6. Микроскопия на основе дифференциального интерференционного контраста .....	26
1.2.7. Конфокальная микроскопия .....	28
1.3. Ближнепольная оптическая микроскопия.....	32
1.4. Микроскопы в системах на объединенной платформе.....	41
Литература к разделам 1.1-1.4.....	46
1.5. Построение спектральных и химических 2D– и 3D –видео-изображений на основе ближнепольной ИК– и КР– спектроскопии .....	48
Литература к разделу 1.5 .....	54
ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК .....	57
2.1. Метод внешнего отражения .....	57
2.1.1. Соотношения Крамерса — Кронига .....	58
2.1.2. Классический дисперсионный анализ (КДА).....	61
2.1.3. Метод дифференцирования в спектроскопии отражения .....	64
Литература к разделу 2.1 .....	67
2.2. Метод нарушенного полного внутреннего отражения .....	68
2.2.1. Методы спектроскопии НПВО с использованием термопластичных стекол .....	74
2.2.2. Техника спектроскопии внешнего отражения и НПВО .....	80
Литература к разделам 2.1.-2.2.....	86
2.3. Метод разностной спектроскопии отражения .....	87
2.3.1. Объемные и поверхностные свойства кварцевого стекла.....	88
2.3.2. Индукционный период кристаллизации кварцевого стекла .....	101
Литература к разделу 2.3 .....	106
2.4. Метод малоуглового светорассеяния .....	107
Литература к разделу 2.4. ....	113
2.5. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния .....	114
Литература к разделу 2.5 .....	119
2.6. Методы диффузного светорассеяния .....	120
Литература к разделу 2.6 .....	131
2.7. Метод определения градиента показателя преломления .....	132
Литература к разделу 2.7 .....	135
2.8. Метод фототермического отклонения луча.....	135
Литература к разделу 2.8 .....	139
2.9. Метод волноводной спектроскопии .....	140
2.9.1. Оптика планарного волновода .....	140
2.9.2. Исследование параметров оптических волноводов .....	153
Литература к разделу 2.9 .....	162

## ЧАСТЬ 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методы и аппаратура для исследования поверхности в настоящее время интенсивно развиваются, что обусловлено практическими потребностями различных современных отраслей промышленности: оптоэлектроники, интегральной оптики, включая нанотехнологии. Актуальными векторами такого развития являются два тесно связанные между собой направления: объединение методов атомно-силовой микроскопии и спектроскопии в одном приборе и цифровая обработка результатов, что позволяет легко управлять результатами измерений, хранить их и трансформировать в виде 2D и 3D изображений. Такое объединение разных технических устройств решает задачу привязки и тестирования геометрических и атомно-силовых и др. свойств поверхности на атомном уровне с ее структурно-химическими свойствами. Информация об этих свойствах может быть получена с помощью спектральных методов, включая рентгеновскую, инфракрасную и спектроскопию комбинационного рассеяния (Раман). Поэтому наметилась тенденция к объединению в одном серийном приборе даже трех отдельных устройств, например: атомно-силовой микроскоп (АСМ), сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ) и обычный оптический микроскоп. Причем аппаратурное исполнение разных вариантов (режимов) работы атомно-силового микроскопа (АСМ) достигает 40, что говорит о большом многообразии физических явлений, которые связаны с особенностями изучения свойств поверхности на атомном уровне. Преимущества, которые появляются при объединении разных методов можно проиллюстрировать на простом примере, см. Рис. 1.1, который представляет объединение АСМ и простого микроскопа для случая изучения шероховатых поверхностей.

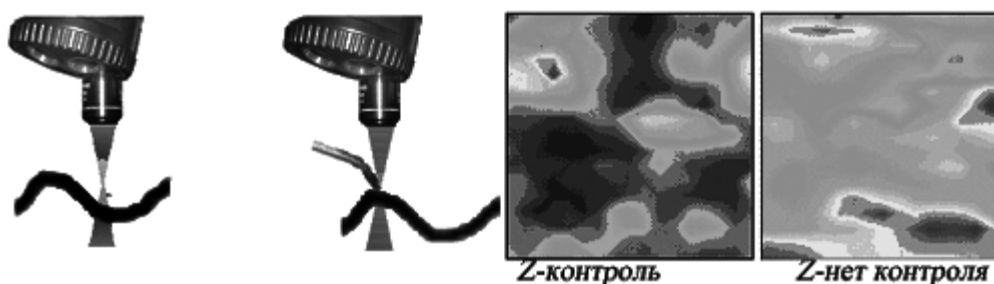


Рис. 1.1 Слева - фокусировка объектива оптического микроскопа без контроля высоты микрорельефа. В центре - с контролем высоты с помощью АСМ. Высота контролируется с помощью показанного на рисунке щупа (кантилевер).

Справа - результаты измерений для этих способов фокусировки.

В этом разделе предлагается вначале ознакомиться с основными современными электронными и оптическими методами микроскопии, а в завершении раздела представляется описание комплексных систем, включающих комбинацию разных методов микроскопии и спектроскопии.

## 1.1. Методы сканирующей электронной микроскопии

### 1.1.1. Туннельная электронная микроскопия

(СТМ) — прибор, предназначенный для измерения рельефа проводящих поверхностей с высоким пространственным разрешением. В СТМ острая металлическая игла подводится к образцу на расстояние нескольких ангстрем. При подаче на иглу относительно образца небольшого потенциала возникает туннельный ток. Величина этого тока экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Типичные значения 1-1000 пА при расстояниях около 1 Å. В процессе сканирования игла движется вдоль образца, туннельный ток поддерживается стабильным за счёт действия обратной связи, и удлинение следящей системы меняется в зависимости от топографии поверхности. Такие изменения фиксируются, и на их основе строится карта высот. Ограничения на использование метода накладываются, во-первых, условием проводимости образца (поверхностное сопротивление должно быть не больше 20 МОм/см<sup>2</sup>), во-вторых, условием «глубина канавки должна быть меньше её ширины», потому что в противном случае может наблюдаться туннелирование с боковых поверхностей. Но это только основные ограничения. На самом деле их намного больше. Например, технология заточки иглы не может гарантировать одного острия на конце иглы, а это может приводить к параллельному сканированию двух разновысотных участков. Кроме ситуации глубокого вакуума, во всех остальных случаях мы имеем на поверхности осажденные из воздуха частицы, газы и т.д. Технология грубого сближения также оказывает колоссальное влияние на действительность полученных результатов. Если при подводе иглы к образцу мы не смогли избежать удара иглы о поверхность, то считать иглу состоящей из одного атома на кончике пирамиды будет большим преувеличением.

Несмотря на большие успехи Сканирующей Туннельной Микроскопии было понятно, что СТМ обладает фундаментальным недостатком - с помощью СТМ можно исследовать только проводящие или покрытые проводящими пленками образцы. Этот недостаток был преодолен с изобретением атомно-силового микроскопа. Он был первым, кто догадался, что при взаимодействии с поверхностью образца макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) с острой иглой под действием атомных сил может быть изогнута на достаточно большую величину, чтобы быть измеренной с помощью обычных средств. В первом варианте для измерения изгиба кантилевера использовался СТМ (см. Рис. 1.1.1).

*Контактная атомно-силовая микроскопия* – измерение топографии поверхности в контактном методе.

*Бесконтактная атомно-силовая микроскопия* – измерение топографии поверхности в бесконтактном методе, основанном на использовании вибрационной методики.

*Полуконтактная атомно-силовая микроскопия* (или прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) – в данном случае используется вибрационная методика, при которой колеблющееся острие слегка стучит по

поверхности образца.

Экспериментальные методики, основанные на различных методах АСМ, будут рассмотрены ниже. Работа прибора в контактной АСМ и "полуконтактной" АСМ является основой для других методик АСМ. Грамотное комбинирование измерений тремя методами позволяет получать новые интересные результаты.

В СТМ напряжение смещения прикладывается между остроконечной проводящей иглой и проводящим образцом. В результате, когда образец приближается к острию на расстояние порядка нескольких ангстрем, между ними начинает протекать туннельный ток, что с очень большой точностью указывает на близость острия зонда к образцу. При использовании Метода Постоянной Высоты (МПВ) сканер СТМ перемещает зонд только в плоскости, так что изменения тока между острием зонда и поверхностью образца отражают рельеф поверхности. Поскольку по этому методу нет необходимости отслеживать зондом расстояние до поверхности образца, скорости сканирования могут быть более высокими. МПВ может быть применен, таким образом, к образцам с очень ровной поверхностью, поскольку неоднородности поверхности выше 5-10 А будут приводить к разрушению кончика зонда.

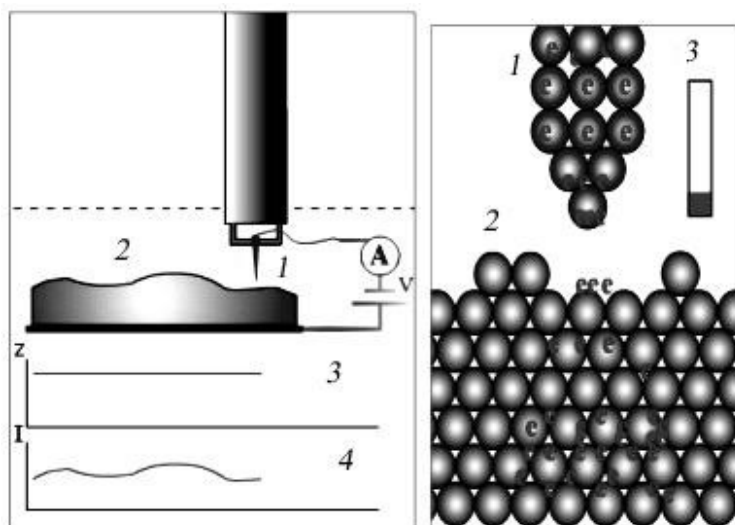


Рис. 1.1.1 Схема работы СТМ в режиме постоянного тока. 1 - проводящей иглой, 2 - проводящей образец, 3 - график расстояния иглы от поверхности, 4 - график тока от перемещения иглы. Справа дана на атомном уровне схема тока электронов (e) от иглы - 1 к поверхности объекта - 2. Значение тока в текущем положении иглы - 3.

Для исключения этого на практике все-таки используется слабая обратная связь, поддерживающая некоторое усредненное расстояние зонд-поверхность. При использовании МПВ таким образом информация о структуре поверхности получается посредством токовых измерений, так что прямое измерение вариаций высоты невозможно.

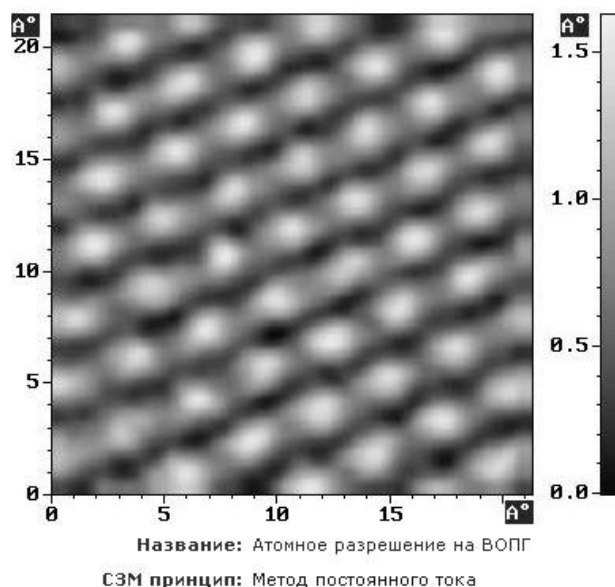


Рис. 1.1.2. Атомная решетка пирографита (ВОПГ). Работа СТМ в режиме постоянного тока

СТМ позволяет получать истинное атомарное разрешение даже в обычных атмосферных условиях. Сканирующая Туннельная Микроскопия может быть применена для изучения проводящих поверхностей или тонких непроводящих пленок и малоразмерных объектов на проводящих поверхностях.

Характерные величины туннельных токов, регистрируемых в процессе измерений, являются достаточно малыми – вплоть до 0.03нА (а со специальными измерительными СТМ головками – до 0.01нА), что позволяет также исследовать плохо проводящие поверхности, в частности, биологические объекты. Среди недостатков СТМ можно упомянуть сложность интерпретации результатов измерений некоторых поверхностей, поскольку СТМ изображение определяется не только рельефом поверхности, но также и плотностью состояний, величиной и знаком напряжения смещения, величиной тока. Например, на поверхности высокоориентированного пирографитического графита можно видеть обычно только каждый второй атом. Это связано со спецификой распределения плотности состояний.

### 1.1.2. Атомно-силовая микроскопия

Несмотря на большие успехи Сканирующей Туннельной Микроскопии было понятно, что СТМ обладает фундаментальным недостатком - с помощью СТМ можно исследовать только проводящие или покрытые проводящими пленками образцы. Этот недостаток был преодолен с изобретением Биннигом атомно-силового микроскопа. Он был первым, кто догадался, что при взаимодействии с поверхностью образца макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) с острой иглой под действием атомных сил может быть изогнута на достаточно большую величину, чтобы быть измеренной с помощью обычных средств. В первом варианте для



измерения изгиба кантилевера использовался СТМ (см. Рис. 1.1.1).

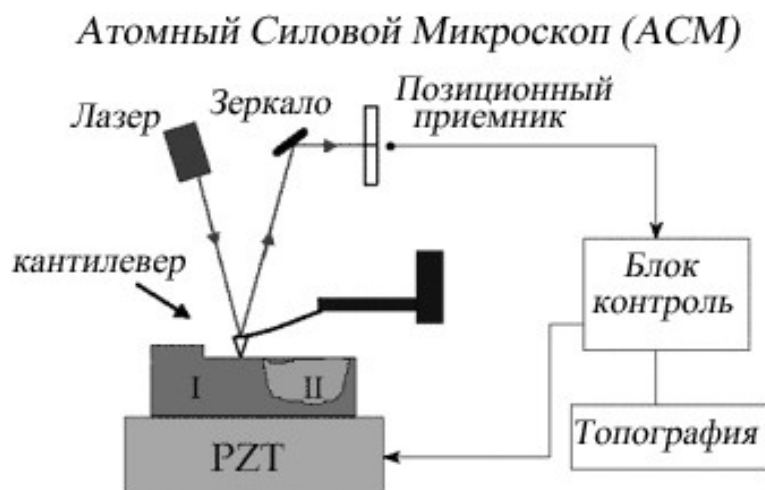


Рис. 1.1.3. Принципиальная схема работы атомного силового микроскопа

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) — сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, основан на взаимодействии зонда кантилевера с поверхностью исследуемого образца. Под взаимодействием понимается притяжение или отталкивание зонда кантилевера, вызванное силами Ван-дер Ваальса. При использовании специальных кантилеверов можно изучать электрические и магнитные свойства поверхности.

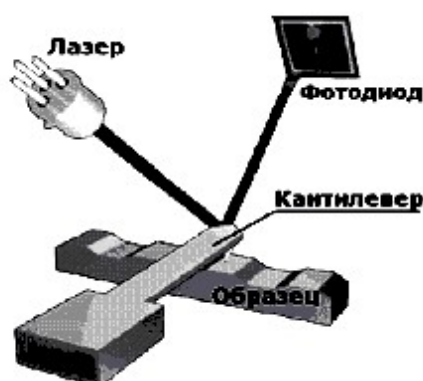


Рис. 1.1.4. Схема снятия сигнала с кантилевера в АСМ

В отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью АСМ можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Пространственное разрешение атомно-силового микроскопа зависит от радиуса кривизны кончика зонда. Разрешение достигает атомарного по вертикали и существенно превышает его по горизонтали. Кантилевер в сканирующем электронном микроскопе (увеличение 1000×)

Атомно-силовой микроскоп представляет собой систему образец + игла (кантилевер). На малых расстояниях между двумя атомами, один на подложке, другой на острие, при расстоянии около одного ангстрема действуют силы отталкивания, а на больших — силы притяжения.

Величина этого усилия экспоненциально зависит от расстояния образец-игла. Отклонения зонда при действии близко расположенных атомов

регистрируются при помощи измерителя наноперемещений, в частности, используют оптические, ёмкостные или туннельные сенсоры. Добавив к этой системе устройство развёртки по осям X и Y, получают сканирующий АСМ.

#### Основные технические сложности при создании микроскопа:

- Создание иглы, заострённой действительно до атомных размеров. Обеспечение механической (в том числе тепловой и вибрационной) стабильности на уровне лучше 0,1 ангстрема.
- Создание детектора, способного надёжно фиксировать столь малые перемещения.
- Создание системы развёртки с шагом в доли ангстрема. Обеспечение плавного сближения иглы с поверхностью.

В сравнении с растровым электронным микроскопом (РЭМ) атомно-силовой микроскоп обладает рядом преимуществ. Так, в отличие от РЭМ, который даёт псевдо трёхмерное изображение поверхности образца, АСМ позволяет получить истинно трёхмерный рельеф поверхности. Кроме того, непроводящая поверхность, рассматриваемая с помощью АСМ, не требует нанесения проводящего металлического покрытия, которое часто приводит к заметной деформации поверхности. Для нормальной работы РЭМ требуется вакуум, в то время как большинство режимов АСМ могут быть реализованы на воздухе или даже в жидкости. Данное обстоятельство открывает возможность изучения биомолекул и живых клеток. В принципе, АСМ способен дать более высокое разрешение чем РЭМ. Так было показано, что АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение в условиях сверхвысокого вакуума. Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со сканирующим туннельным микроскопом и просвечивающим электронным микроскопом.

К недостатку АСМ при его сравнении с РЭМ также следует отнести небольшой размер поля сканирования. РЭМ в состоянии просканировать область поверхности размером в несколько миллиметров в латеральной плоскости с перепадом высот в несколько миллиметров в вертикальной плоскости. У АСМ максимальный перепад высот составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка  $150 \times 150$  микрон<sup>2</sup>. Другая проблема заключается в том, что при высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда, что при неправильном выборе зонда приводит к появлению артефактов на получаемом изображении.

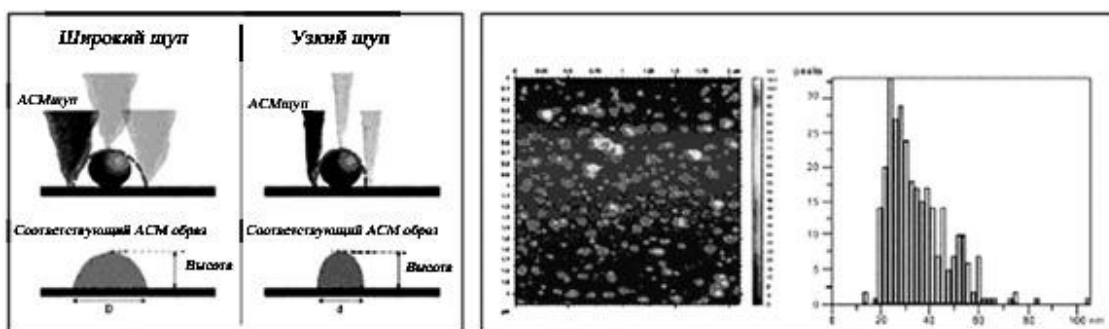


Рис. 1.1.5. Слева. Показано влияние параметров зонда кантилевера на форму представления результатов. Справа. Топография наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на слюде и гистограмма распределения этих частиц по размерам.

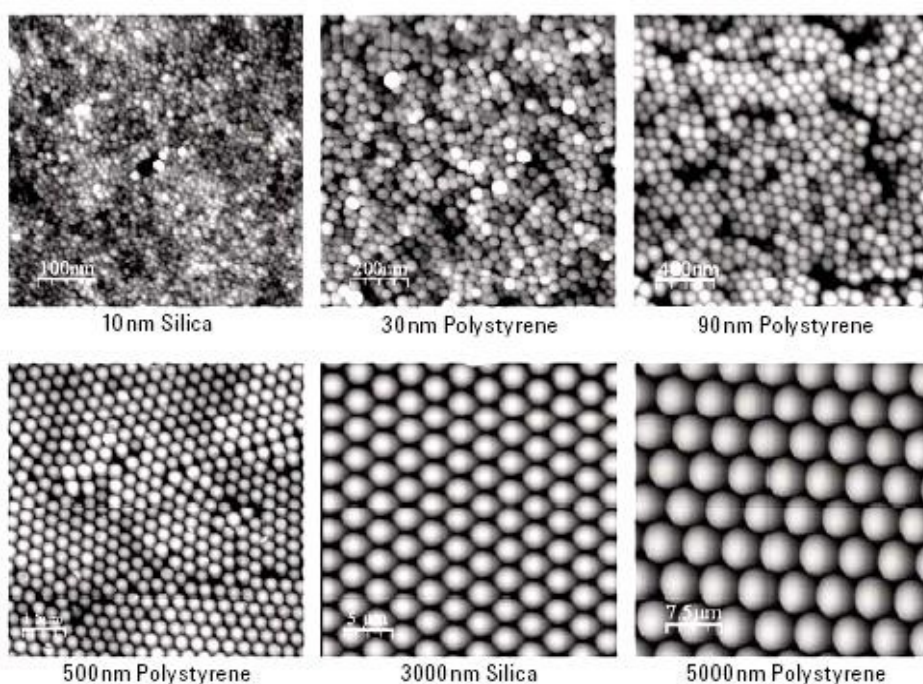


Рис. 1.1.6. Топография тесно упакованных частиц диаметром: 10нм, 30нм, 90нм, 0,5мкм, 3мкм и 5мкм.

Обычный АСМ не в состоянии сканировать поверхность также быстро, как это делает РЭМ. Для получения АСМ-изображения, как правило, требуется несколько минут, в то время как РЭМ после откачки способен работать практически в реальном масштабе времени, хотя и с относительно невысоким качеством. Из-за низкой скорости развертки АСМ, получаемые изображения оказываются искаженными тепловым дрейфом, что уменьшает точность измерения элементов сканируемого рельефа. Для увеличения быстродействия АСМ было предложено несколько конструкций, среди которых можно выделить зондовый микроскоп, названный видео-АСМ. Видео-АСМ обеспечивает получение удовлетворительного качества изображений поверхности с частотой телевизионной развертки, что даже быстрее, чем на обычном РЭМ. Для коррекции вносимых термодрейфом искажений было предложено несколько методов.

Кроме термодрейфа АСМ-изображения могут также быть искажены гистерезисом пьезокерамического материала сканера и перекрестными

паразитными связями, действующими между X, Y, Z-элементами сканера. Для исправления искажений в реальном масштабе времени современные АСМ используют программное обеспечение (например, особенность-ориентированное сканирование) либо сканеры, снабжённые замкнутыми следящими системами, в состав которых входят линейные датчики положения. Некоторые АСМ вместо сканера в виде пьезотрубки используют XY и Z-элементы, механически несвязанные друг с другом, что позволяет исключить часть паразитных связей.

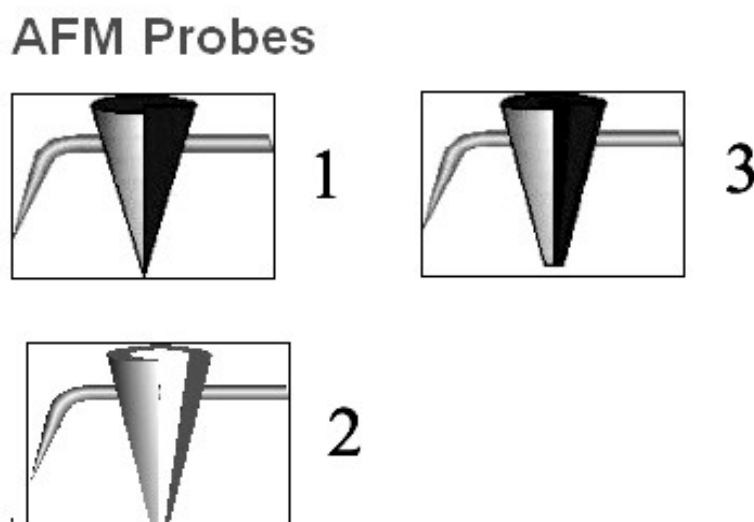


Рис. 1.1.7. Типы пробников АСМ. 1 - стеклянные пробники для получения видео-образа поверхности с наноразрешением и параметрами лучше чем у пробника на основе Si, 2 - Наноручка для анализа газов и химии. Открывает новые возможности применения сканирующей микроскопии в химии, находится вблизи поверхности на расстоянии менее 20нм. 3 - электрический пробник АСМ с вершиной покрытой точечным шариком из Au.

АСМ можно использовать для определения типа атома в кристаллической решетке. Манипулятор АСМ и СТМ позволяет при габаритах в несколько сантиметров передвигать иглу с разрешением лучше  $0,1\text{Å}$ . Если бы промышленный робот обладал подобной точностью перемещений при габаритах около метра, то иглой, зажатой в манипуляторах, он мог бы нарисовать окружность диаметром в несколько нанометров.

Температурный коэффициент линейного расширения большинства материалов около  $10^{-6}$ . При размерах манипулятора в несколько сантиметров изменение температуры на  $0,01^\circ$  приводит к перемещению иглы вследствие теплового дрейфа на  $1\text{Å}$ .

Исследование образца возможно благодаря силам, возникающим между кантилевером и поверхностью. Они довольно разнообразны. При разных расстояниях преобладают те или иные силы.

Во время контакта при деформации поверхности образца кантилевером преобладает сила упругого отталкивания.

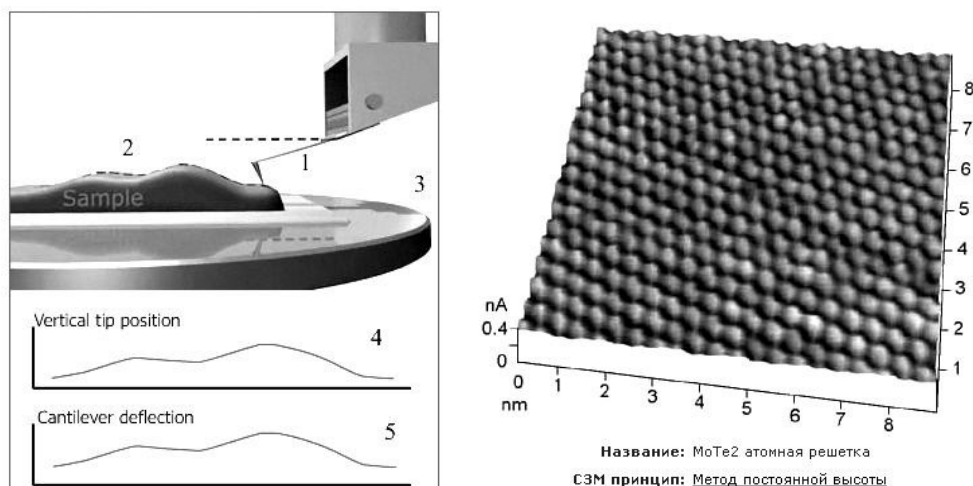


Рис. 1.1.8. Слева. Схема работы атомного силового микроскопа. Режим постоянной высоты. 1 - кантилевер, 2 - образец, 3 - подложка, 4 - вертикальное смещение вершины иглы, 5 - реакция кантилевера. Справа. Атомная решетка кристалла  $\text{MoTe}_2$ . Режимы работы сканирующего атомно-силового микроскопа. Потенциал взаимодействия зонда с образцом.

На расстояниях кантилевер-образец порядка нескольких десятков ангстрем главным является межмолекулярное взаимодействие, называемое силой Ван-дер-Ваальса.

На таких же масштабах в присутствии жидких пленок большое влияние могут оказывать капиллярные силы и адгезия.

При дальнейшем удалении от поверхности преобладающим становится электростатическое взаимодействие. На масштабах порядка тысячи ангстрем преобладают магнитные силы.

### Методы работы атомно-силового микроскопа

В зависимости от расстояния зонд-образец при сканировании различают три метода работы атомно-силового микроскопа (Рис. 1.1.9): 1) контактный, 2) бесконтактный, 3) полуконтактный, который является промежуточным между контактным и бесконтактным.

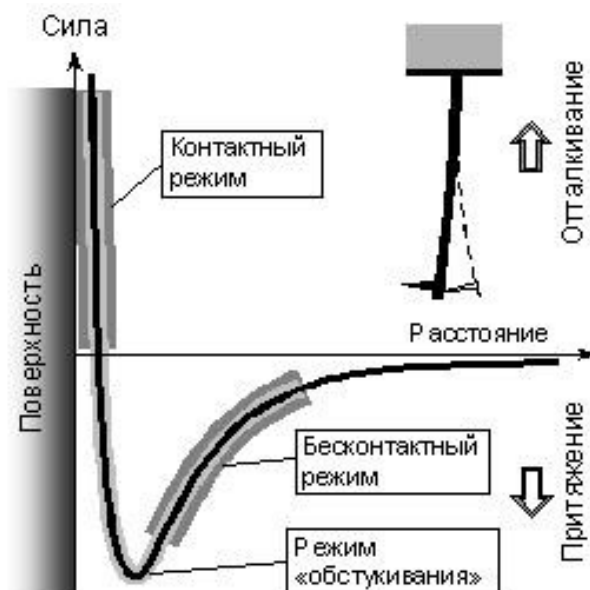


Рис. 1.1.9. Потенциал взаимодействия зонда с образцом

В контактном методе острие зонда непосредственно соприкасается с поверхностью образца в процессе сканирования. В бесконтактном методе зонд находится достаточно далеко и не касается поверхности. Полуконтактный метод подразумевает частичный контакт, т.н. режим обстукивания. Последние два метода работы АСМ необходимы для реализации модуляционных (или колебательных) методик. Каждый метод предназначается для решения определенного ряда задач. Причем некоторые исследования можно проводить различными методиками в разных методах. Это дает исследователю широкие возможности и позволяет работать в том методе, который наиболее уместен и эффективен в условиях эксперимента.

Например, существует три метода измерения рельефа с помощью АСМ: контактная атомно-силовая микроскопия – измерение топографии поверхности в контактном методе, бесконтактная атомно-силовая микроскопия – измерение топографии поверхности в бесконтактном методе, основанном на использовании вибрационной методики, полуконтактная атомно-силовая микроскопия (или прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия) – в данном случае используется вибрационная методика, при которой колеблющееся острие слегка стучит по поверхности образца.

Работа прибора в контактной АСМ и полуконтактной АСМ является основой для других методик АСМ. Выбор режимов измерений разными методами позволяет получать новые интересные результаты.

## **1.2. Методы оптической микроскопии**

### **1.2.1. Основы формирования изображения**

При освещении образца с помощью конденсора часть света проходит через образец без отклонения, а часть света отклоняется (дифрагирует). Дифрагированный световой пучок отстает от прошедшего пучка на  $1/2\lambda$ , т.е. сдвинут по фазе на  $180^\circ$ . Оба пучка складываются и образуют промежуточное изображение, которое наблюдается с помощью окуляра. В результате интерференции пучков изображение будет иметь светлые и темные участки, которые и формируют изображение, воспринимаемое наблюдателем в качестве объекта. Разрешающая способность оптического микроскопа определяется согласно Рэлею из уравнения:

$$d = 1.22(\lambda/2 \cdot NA),$$

где  $d$  – расстояние между двумя соседними элементами изображения,  $\lambda$  – длина волны,  $NA$  – числовая апертура объектива микроскопа.

Физическая сторона этого уравнения может быть пояснена с позиций дифракции. Изображение точечного объекта, формируемое с помощью объектива в плоскости диафрагмы окуляра, представляет маленький дифракционный диск Эйри, см. Рис. 1.2.1. Объективы с большой числовой апертурой при формировании изображения используют большее количество пучков по сравнению с объективами, у которых числовая апертура низкая. В результате размер диска Эйри для объектива с большой числовой апертурой

имеет заметно меньшие размеры по сравнению с объективом, у которого низкая числовая апертура.

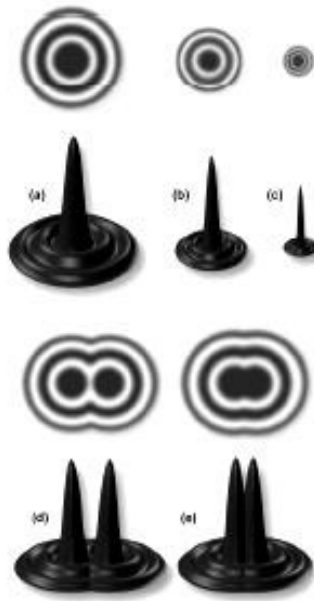


Рис. 1.2.1. Диски Эйри и разрешение. (а- с) Размер дисков Эйри и относительные интенсивности дифракционных изображений в зависимости от числовой апертуры объективов. От (а) к (с) числовая апертура объективов увеличивается. (е) интенсивности двух дифракционных изображений перекрываются. (d) интенсивности двух дифракционных изображений находятся на пределе разрешения.

Два малых элемента изображения будут различимы, когда центр одного диска Эйри будет отстоять от первого дифракционного минимума другого диска Эйри на расстоянии  $d \geq r$ , где  $r$ -радиус первого дифракционного минимума. При  $d = r$  провал интенсивностей в интервале между двумя центрами дисков составит около 20%, это т.н. критерий разрешения Рэля. Такой подход для изучения формирования изображения был предложен немецким оптиком Аббе, который показал на принципиальное значение для понимания формирования оптического изображения взаимодействия прямого и дифрагированных пучков света. Эти представления формируют научные основы для манипулирования пучками света в фокальной плоскости объектива и передней фокальной плоскости окуляра микроскопа с целью повышения контраста изображения поглощающих или т.н. амплитудных объектов.

### 1.2.2. Способы повышения контраста

Для лучшего наблюдения особенностей и деталей объекта необходимо, чтобы эти детали по цвету или яркости отличались от фона. В т.н. микроскопии светлого поля контраст достигается путем поглощения света и м.б. выражен уравнением:

$$\text{Процент контраста} = [(V_i - S_i) \times 100] / V_i,$$

где  $V_i$  – интенсивность фона,  $S_i$  – интенсивность элемента изображения.

Из приведенного уравнения видно, что контраст будет зависеть от наибольшего и наименьшего значения величины интенсивности в

изображении.

Для ряда объектов, в частности объектов живой природы, этот контраст настолько мал, что детали объекта трудно различить. Для повышения контраста используются метод окрашивания объекта и освещение объекта с помощью цветных светофильтров. Другой способ повышения контраста заключается в том, что объект помещается в среду с показателем преломления, который должен заметно отличаться от показателя преломления объекта. Эти способы относительно просты в реализации, однако имеются и технически более сложные приемы повышения контраста.

### 1.2.3. Микроскопия темного поля

Этот прием повышения контраста основан на блокировке (выключении) центральных лучей, проходящих через образец и использовании только наклонных лучей для освещения объекта, см. Рис. 1.2.2. Наклонные лучи из конденсора попадают на образец и дифрагируют, после чего только дифрагированные лучи попадают в объектив микроскопа. Если образец отсутствует и численная апертура конденсора больше апертуры объектива, то все наклонные лучи не попадут в объектив. В результате поле будет темным. Применение этого приема приводит к тому, что объекты с очень низким контрастом ярко светятся на темном фоне.



Рис. 1.2.2. Схема оптической части микроскопа темного поля



#### 1.2.4. Фазо-контрастная микроскопия

При работе с относительно прозрачными материалами, как это бывает в оптике биологических объектов, обычные микроскопы обладают рядом серьезных дефектов. Немецкий ученый Цернике полагал, что свет, проходящий сквозь прозрачные детали в препаратах, отличается от света, который проходит мимо них, и, следовательно, содержит нужную информацию. Разница здесь не в амплитуде, которую может обнаружить глаз, а в фазе, которую глаз отличить не в состоянии. Фазы же отличаются, поскольку свет движется с разными скоростями в различных веществах. Если вещество прозрачно, то оно не меняет количество пропускаемого света, но изменяет число длин волн или долей длин волн, укладываемых по всей длине оптического пути, ибо оно понижает скорость света и, следовательно, расстояние, проходимое за один период колебания, что приводит к запаздыванию фазы. Цернике в своих экспериментах с духами (призраки) дифракционных решеток нашел способ превращения фазовых изменений в амплитудные, которые и позволяли сделать прозрачные детали видимыми для глаза.

Принцип состоял в том, чтобы наложить свет, проходящий сквозь прозрачный объект, на однородное фоновое освещение, представляющее собой небольшую порцию прямого света (света, обтекающего объект), который намеренно обладает опережением по фазе на четверть длины волны. В результате сочетания света, проходящего сквозь прозрачный объект, который обладает запаздыванием по фазе относительно прямого света, с фоновым освещением, которое имеет опережение по фазе, образуется деструктивная интерференция (с вычитанием), т.е. понижение яркости. Для глаза наблюдателя это выглядит так, как если бы объект поглощал свет.

Ученый Цернике добивался нужного фонового освещения, помещая то, что он называл фазовой пластиной (стеклянная пластина с выгравированной бороздкой), на пути луча света в фокальной плоскости линз объектива у микроскопа, см. Рис. 1.2.3. Чтобы вызвать интерференцию моделей, Цернике разработал систему колец, расположенных как в линзе объектива, так и в конденсаторе.

При правильной юстировке световые волны, испускаемые источником света, попадают в глаз со смещением по фазе. Изображение образца становится значительно лучше.

Метод пригоден только для тех образцов, которые не поглощают свет (они называются "фазовыми объектами"), и отлично подходит для рассмотрения деталей этих образцов, не поглощающих свет. Метод оказался настолько прогрессивным для микроскопии, что Цернике была присуждена Нобелевская премия по физике 1953 года.

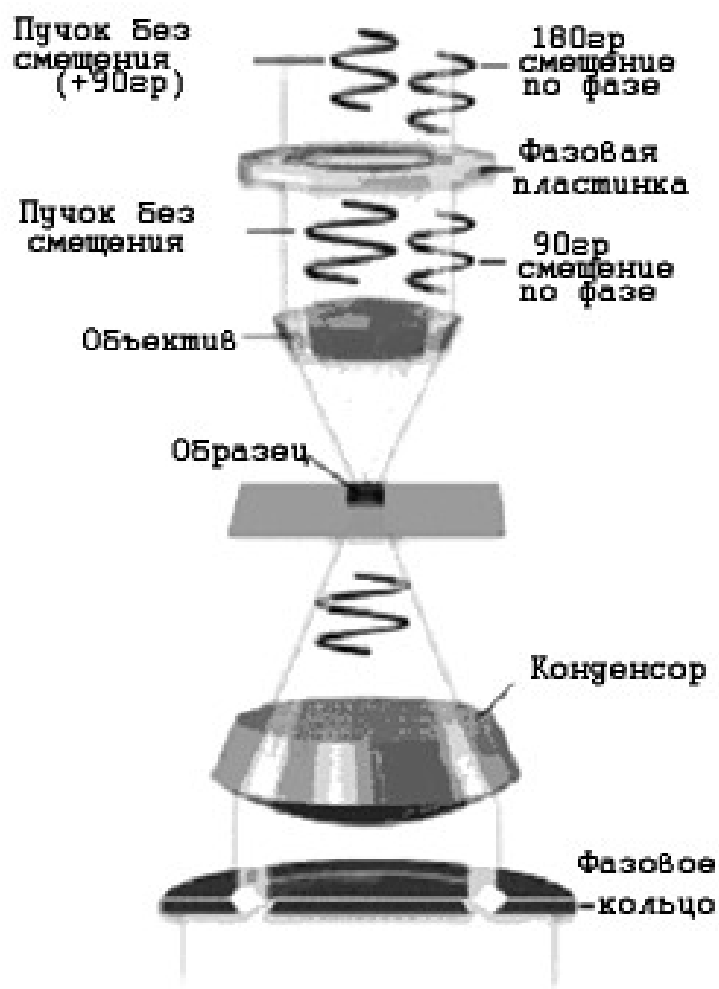


Рис. 1.2.3. Схема оптической части фазо-контрастного микроскопа для наблюдения фазовых объектов

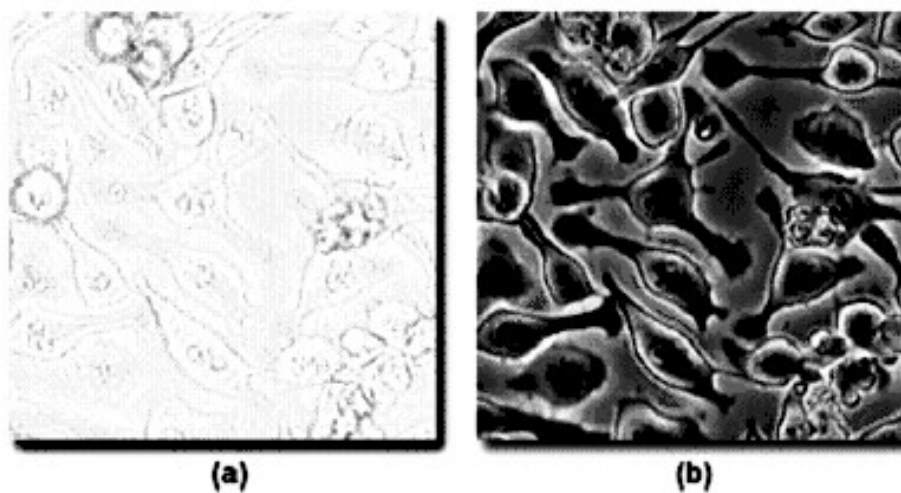


Рис. 1.2.4 а - Изображение живых клеток получено при помощи обычного объектива. б - Тот же образец при рассмотрении через фазово-контрастный объектив.

Фазово-контрастный микроскоп сделал возможным наблюдение бесцветных организмов, таких, как клетки или бактерии, без применения красителей, см. Рис. 1.2.4.

Он позволял проводить более точные наблюдения, чем те, которые

можно было получить с освещением темного поля, – еще один метод, часто приводивший к неправильной интерпретации мелких деталей. Фазово-контрастный метод оказался также полезным при оценке неровностей оптических поверхностей, например зеркала телескопа, да и самих дифракционных решеток, давших рождение этой идее.

### 1.2.5. Поляризационная микроскопия

Многие объекты оптически изотропны, что означает, что их оптические свойства (показатель преломления) для всех направлений одинаковы. К такого рода объектам относятся кубические кристаллы, стекла, многие полимеры и широкий ряд объектов органического и неорганического происхождения. У анизотропных кристаллов показатель преломления зависит от направления оптических осей эллипсоида поляризуемости кристалла. Когда оптический луч входит в анизотропный кристалл, то он разделяется на два луча, у которых плоскости колебаний электрического вектора взаимноортогональны. Эти лучи распространяются в кристалле с разными скоростями. Для одного луча (ординарный) скорость не зависит от направления, а для другого луча (экстраординарный) зависит. Способность анизотропных кристаллов по разному преломлять лучи разной поляризации называется двулучепреломлением. Величина двулучепреломления определяется из соотношения:

$$B = n_{\text{макс}} - n_{\text{мин}},$$

где  $n_{\text{макс}}$  - максимальный показатель преломления,  $n_{\text{мин}}$  - минимальный показатель преломления.

В результате двулучепреломления при распространении света в анизотропном кристалле между ординарным и экстраординарным лучами возникает разность хода, которая растет с толщиной кристалла:

$$\Gamma = t (n_{\text{макс}} - n_{\text{мин}}),$$

где  $t$  - толщина кристалла.

Схема поляризационного микроскопа показана на Рис. 1.2.5. Линейно поляризованный свет после поляризатора направляется конденсором на анизотропный образец, где свет расщепляется на два взаимно ортогональных луча. Эти лучи после прохождения кристалла приобретают определенную разность хода и собираются в фокусе объектива, где находится анализатор. Анализатор сводит оба луча в одну плоскость, т.к. только при этом условии они будут взаимодействовать (интерферировать) между собой. Для повышения контраста оптические оси анализатора и поляризатора устанавливаются под углом  $90^\circ$  (скрещены). Столик с образцом может поворачиваться на  $360^\circ$  вокруг оси микроскопа. В микроскопе имеется дополнительная линза Бертрана, которая вводится в оптическую систему микроскопа, когда проводят наблюдения при коноскопическом освещении.

В комплект принадлежностей входят кристаллические пластинки и фазосдвигающая пластинка для измерения двулучепреломления и для замены цвета фона с целью повышения цветового контраста в изображении.

Цветовые окраски, которые наблюдаются при использовании поляризационного микроскопа связаны с интерференцией и не являются собственными окрасками объекта, см. Рис. 1.2.6. При использовании конускопического освещения анизотропные кристаллы дают характерные картины, вид которых зависит от ориентации кристалла, Рис. 1.2.7.



Рис. 1.2.5. Схема оптической части поляризационного микроскопа для наблюдения двухлучепреломления со скрещенными поляризаторами.

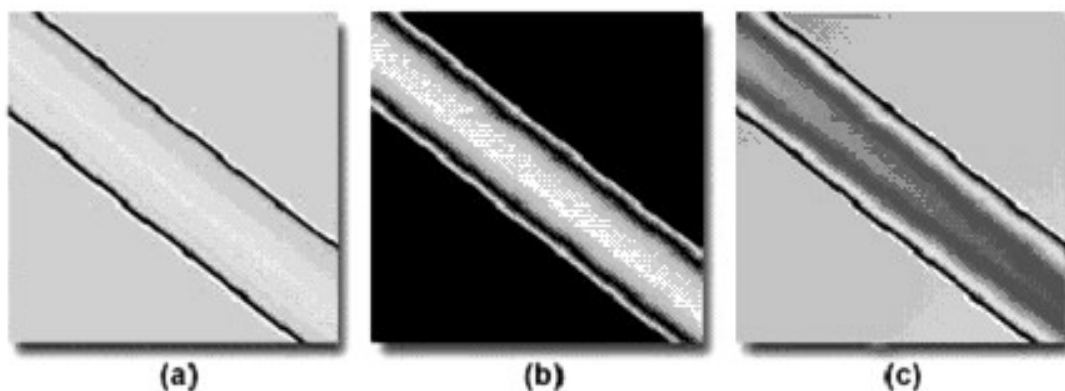


Рис. 1.2.6. Изображение волокон нейлона в поляризованном свете.

Интересно отметить, что подобные картины наблюдаются также и для сложных биоструктур. Биосистемы по своему строению представляют более сложные зачастую неоднородные композиционные анизотропные структуры, которые, как правило, обладают рассеянием. Объекты такого рода образованы совокупностью отдельных, сильно отличающихся по оптическим свойствам, структурных элементов биосистемы (клетки, белковые волокна-фибриллы, неорганические включения). Такие объекты сильно рассеивают свет и их затруднительно исследовать оптическими методами, работающими на пропускание света через образец. К сильно рассеивающим объектам, свойства которых были кратко описаны выше, можно отнести и биоткань зуба, которая состоит из эмали и дентина.

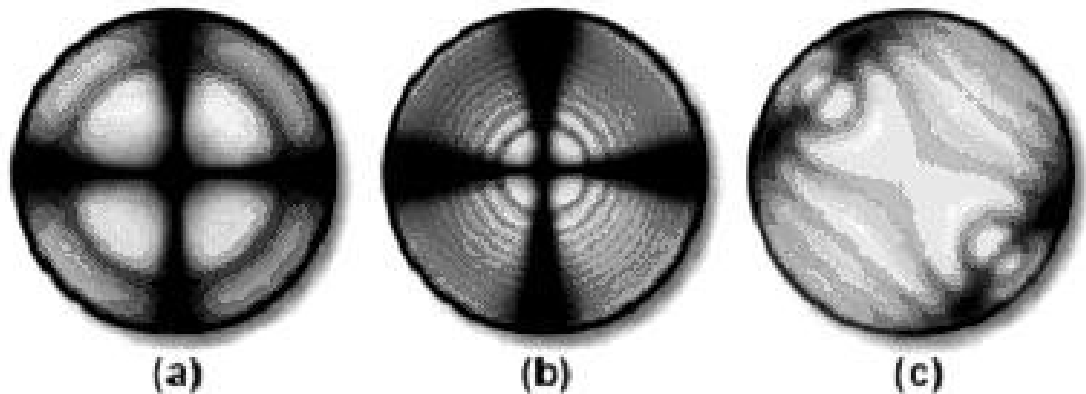


Рис. 1.2.7. Коноскопические фигуры одноосного кристалла со скрещенными поляризаторами. а, b – кристаллическая пластинка вырезана перпендикулярно оптической оси, с – параллельно оптической оси.

Эмаль образована эмалевыми призмами, которые состоят по преимуществу из плотно упакованных гексагональных кристаллов гидроксиапатита (НАР)- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Длина кристаллов различается от 100 до 1000 нм, толщина 25-40 нм, ширина 40-90 нм. Кристаллы НАР имеют гексагональный тип строения кристаллической решетки, оптически одноосные, отрицательные. Двухлучепреломление кристаллов НАР весьма небольшое и составляет  $\Delta n = n_e - n_o = -0.005$ . Природные кристаллы НАР могут иметь небольшой дихроизм. Эмаль достаточно прозрачна, слабо рассеивает свет и поэтому цвет зуба определяется свойствами дентина. Толщина эмалевых призм составляет около 3-5 мкм и они имеют S-образный ход внутри слоя эмали. Сильно удлиненные кристаллики НАР ориентированы по преимуществу вдоль оси S-образных призм, основания которых расположены перпендикулярно к границе дентино-эмалевого слоя. Причем для горизонтального шлифа, вырезанного поперек оси зуба, оптическая ось призм, образующих эмаль лежит по преимуществу в плоскости параллельной поверхности шлифа.

Дентин имеет более сложное строение, он пронизан системой трубочек с наружным диаметром 3 мкм, которые достаточно регулярно расположены между собой.

У дентина размеры кристаллов гидроксиапатита намного меньше чем у

эмали, длина кристалликов различается от 10 до 90 нм при средней длине 36 нм; толщина 4 -17 нм при средних размерах 10 нм. Матрикс образован из неупорядоченно расположенных волокон–фибрилл диаметром 50-150 нм и образует каркас, заполненный мелкими кристалликами НАР, которые образуют более крупные шаровидные глобулы. Количество трубочек в дентине по данным разных авторов колеблется в пределах  $15-65 \times 10^3 / \text{мм}^2$ . Диаметр трубочек уменьшается в направлении от пульпы, где он составляет 2-3 мкм, в направлении к дентино эмалевому соединению (0.5-1 мкм). Внутри трубочек находятся отростки клеток (одонтобластов), которые вырабатывают дентин. Промежуток между внутренней стенкой трубочки и отростком заполнен жидкостью, которая по составу близка к плазме крови. Благодаря этой жидкости по трубочкам обеспечивается питание зуба. Поскольку клеточные структуры содержат много воды, то для задач оптики можно принять, что показатель преломления внутренней части трубочек по величине близок к показателю преломления воды ( $n = 1.33$ ).

Различают трубчатый дентин и межтрубчатый дентин, см. Рис. 1.2.13-14. Показатель преломления трубчатого дентина равен  $n = 1.65$ , а окружающий межтрубчатый дентин имеет  $n = 1.53$ . Большая разница в показателях преломления двух типов дентина, приводит к сильному рассеянию. Интенсивность Релеевского рассеяния, как известно, пропорциональна отношению:

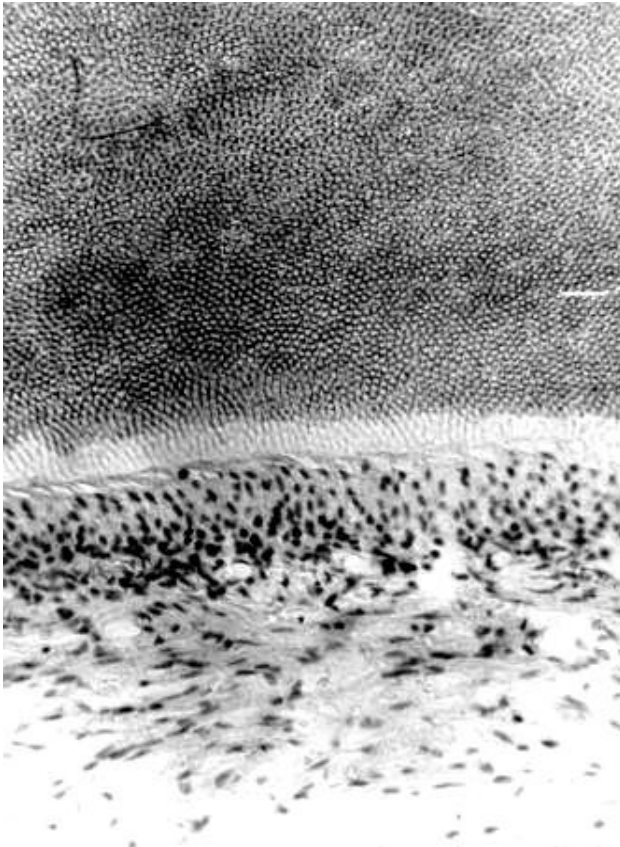


Рис. 1.2.8. Фото-регулярный дентин (вверху), предентин, слой одонтобластов в пульпе интактного зуба. Окраска галлоцианином, ув. 5x10.

Сайт Пермского Госуниверситета.

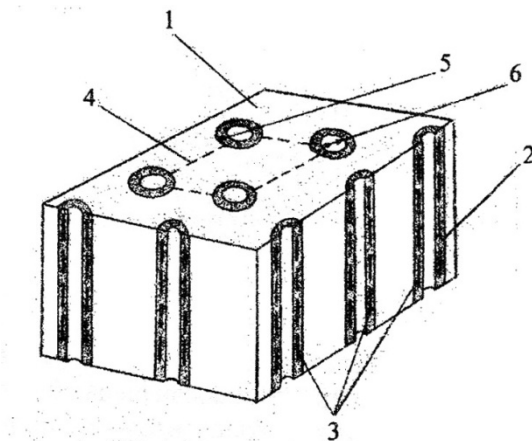


Рис. 1.2.9. Схема строения дентина:

1 - интертубулярный дентин, 2 - перитубулярный дентин, 3 - кристаллы НАР, оси которых параллельны осям трубочек, 4 - единичная ячейка размером 8,5x8,5 мкм, 6 - наружный диаметр трубочки, 7 - внутренний диаметр трубочки.

Оптическая ось кристалликов НАР ориентирована вдоль оси трубочек, что делает свойства самой трубочки подобными свойству монокристаллического НАР. Поэтому такая система в виде пластинки-шлифа толщиной 1мм одновременно обладает и светопроводящими и рассеивающими свойствами. Поскольку трубочки в центре шлифа примерно перпендикулярны к поверхности, то трубочки будут проявлять свойства монокристалла, у которого оптическая ось перпендикулярна поверхности шлифа. Таким образом, в рассматриваемом объекте-шлифе зуба можно наблюдать оптические явления, которые специфичны для разных ориентаций монокристаллического образца. Причем если для традиционных коноскопических наблюдений монокристаллов поле в микроскопе имеет разноцветную окраску при освещении белым светом, то в случае изучения шлифа зуба оно будет всегда белым или слегка желтоватым. Это происходит

в результате того, что обыкновенный и необыкновенный лучи всех длин волн при прохождении вдоль трубочки и отражаясь от ее стенок приобретают разность фаз и интерферируют на выходе из трубочки. Причем анализатор выделяет из пучка только те составляющие этих лучей, которые лежат в одной плоскости. Обеспечивая тем самым условия для их интерференции. Сложение всех длин волн в разных не скоррелированных фазовых состояниях обеспечивает белую окраску каждого элемента изображения, которое формируется отдельной трубочкой.

Поскольку трубочки расходятся веером, то свет распространяясь по ним, отклоняется от своего первоначального направления. В результате пластинка-шлиф толщиной 1 мм, работает в виде фокона, способного увеличивать-уменьшать изображение тест-объекта, см. Рис. 1.2.10.



Рис. 1.2.10. Схема действия шлифа зуба в качестве фокона(увеличение-уменьшение).

Сплошная стрелка - тест-объект, прерывистая стрелка - изображение тест-объекта. Шлиф справа повернут на  $180^\circ$ , направление трубочек внутри шлифа зуба показано сплошными линиями.

Наилучшее качество изображения наблюдается по центру шлифа. Величина увеличения-уменьшения изображения зависит от угла под которым расходятся трубочки в шлифе. Формирование изображения в шлифе происходит по способу, реализуемому в фоконах, т.е. путем передачи элементов точечного изображения предмета по светопроводящим трубочкам, см. Рис. 1.2.11. Пространство между трубочками по преимуществу рассеивает свет и снижает контраст наблюдаемой картины.

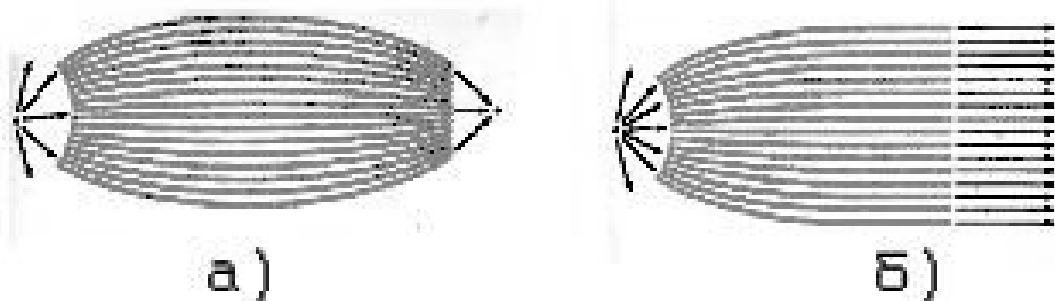


Рис. 1.2.11. Схема действия фокона (а – фокусировка; б – параллельный пучок).

Интенсивность светового потока, выходящего из трубочек, примерно в 1000 раз превосходит световой поток из межтрубочкового пространства. Поскольку трубочки имеют средние размеры 3 мкм и находятся очень близко друг к другу (на расстоянии около 7 мкм) невооруженный глаз наблюдателя



воспринимает мозаичную картину, формируемую трубочками, как единое целое не различая отдельные элементы.

Фотоснимки разных шлифов зуба представлены в качестве примера на Рис. 1.2.17. На первых двух фотоснимках в локальных участках шлифа размером примерно  $1 \text{ мм}^2$  видны фигуры, напоминающие по форме мальтийский крест, лемнискату, S – образный крест. Наличие фигур показывает, что дентин является упорядоченной дисперсной средой. Упорядоченность строения дентина особенно четко проявляется в локальных участках шлифа зуба, расположенных вблизи скругленных углов шлифа.

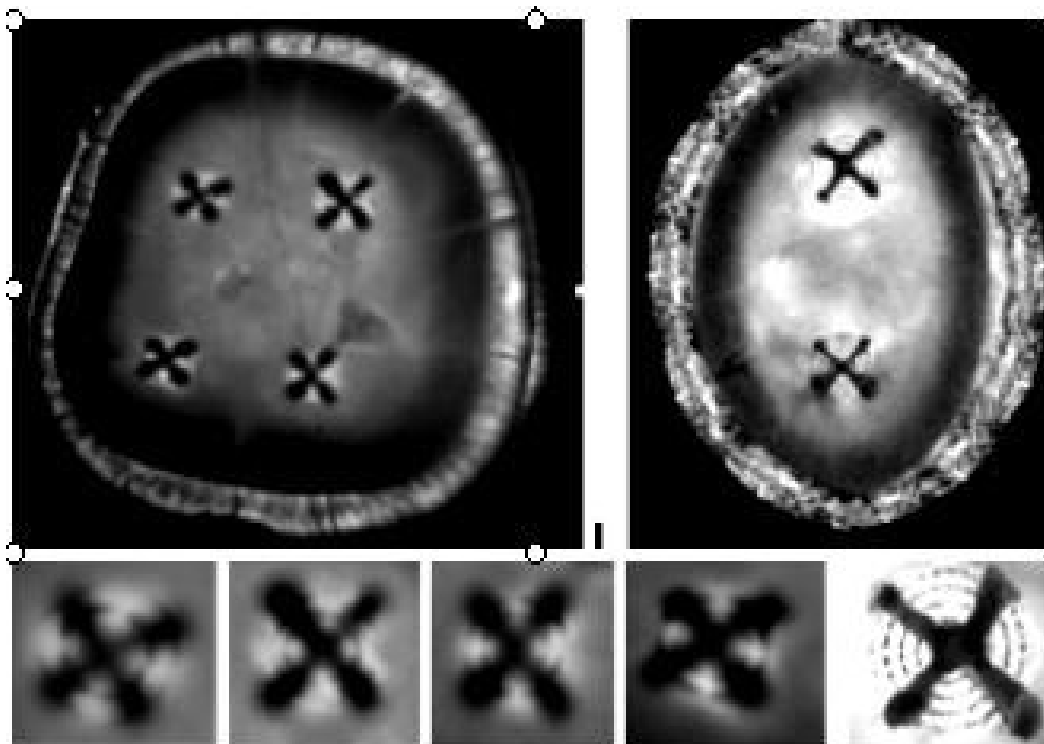


Рис. 1.2.12. Вверху. Фотографии шлифов моляра и премоляра (вверху). Условия наблюдений: П и А скрещены. Внизу показаны локальные участки с крестиками при большем увеличении.

На Рис. 1.2.13 показана индикатриса яркости локальных зон и фигуры, которые можно наблюдать в этих зонах. Наклон индикатрис указывает на то, что локальные участки шлифа, в которых наблюдаются крестики, наклонены к оси шлифа, которая перпендикулярна его плоскостям. На Рис. 1.2.14 даны результаты сопоставления картин, наблюдаемых в поляризационный микроскоп для кристалла-1 и расчет для осесимметричного пучка анизотропных волокон, картины 2, 3. На Рис. 1.2.16 показана корреляция свойств оптических и электрических для шлифа зуба. Наблюдения вблизи дентино эмалевого слоя (ДЭС) показывают на отличие структурной организации трубочек в этой зоне от их ориентации в центре шлифа. Вблизи ДЭС трубочки ориентированы перпендикулярно ДЭС, т.е. лежат в плоскости шлифа.

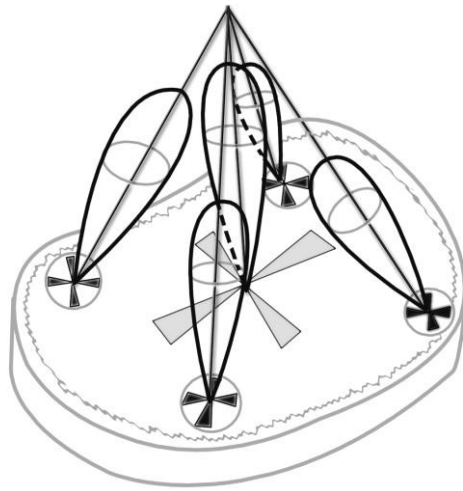


Рис. 1.2.13. Схема индикатрис яркости локальных участков шлифа моляра (горизонтальное сечение). Условия наблюдений: П и А скрещены.

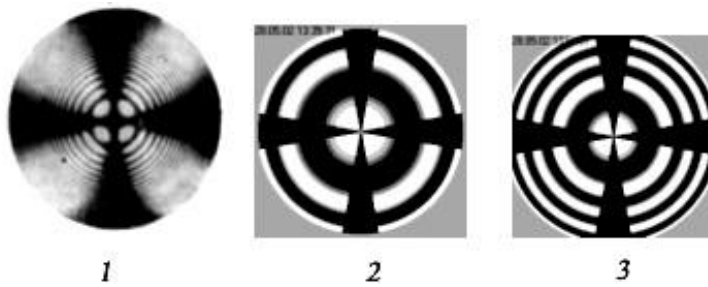


Рис. 1.2.14. 1 - коноскопическая картина для одноосного массивного кристалла (толщина 1 см). 2 и 3 - расчет для осесимметричного пучка анизотропных волокон в тонком шлифе (толщина 1 мм): 2 и 3 - отличаются углом створа пучка волокон.

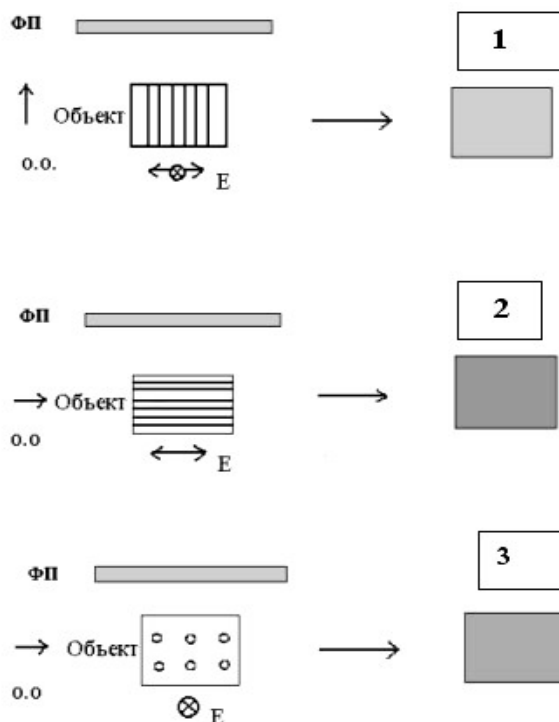


Рис. 1.2.15. Схема наблюдений с ФП. Обозначения: слева – световой вектор  $E$ ,  $o.o.$  - оптическая ось волокна; в центре – цветовые поля для разных ориентаций волокна в шлифе и вектора  $E$ ; справа – наблюдаемая картины для моляра.

Данные, об ориентации трубочек вблизи ДЭС, подтверждены дополнительными *цветовыми* измерениями на полярископе, с

использованием стандартной фазово-чувствительной пластинки (ФП). На Рис. 1.2.15 представлена схема измерений, а также обозначены ориентация эл. вектора света  $E$  и направление оптической оси ( $o.o.$ ) в шлифе зуба, в центре показаны наблюдаемые цветовые поля (**1** - серо-стальное, **2** - сине-зеленое, **3** - желтое), которые появляются при соответствующей ориентации объекта и поляризатора, а справа показана наблюдаемая картина.

Серый цвет **1** свидетельствует, что разность хода между интерферирующими лучами отсутствует. Это подтверждает перпендикулярное расположение трубочек в центре шлифа. При развороте объекта на угол  $\theta = 90^\circ$  цвета полей **2** и **3** взаимно меняются. Одинаковость цвета на краях шлифа и в локальных зонах (зона крестов) свидетельствует о близкой разности хода интерферирующих лучей на выходе анализатора скрещенного с поляризатором.

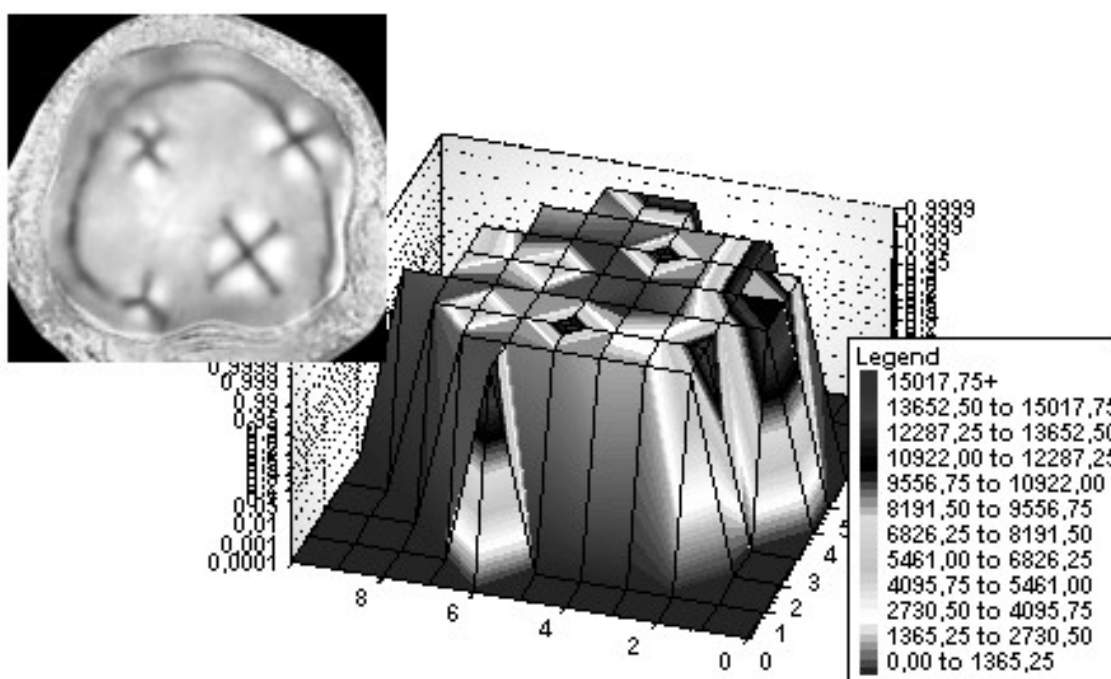


Рис. 1.2.16. Вверху фото моляра, полученное в скрещенных поляризаторах. В центре результаты электрометрических измерений сопротивления шлифа зуба. В центре видны зоны пониженного электрического сопротивления.

Следует отметить, что рассмотренные картины реализуются при изучении шлифа зуба только при освещении в параллельных или слабосходящихся пучках. Т.е., по сути, при ортоскопическом методе наблюдения. При этом наблюдения удобнее вести в скрещенных поляризаторах при малом увеличении, таким образом, чтобы в поле зрения мог наблюдаться сразу весь шлиф.

### 1.2.6. Микроскопия на основе дифференциального интерференционного контраста

Дифференциальный интерференционный контраст является способом обнаружения оптического градиента и преобразования его в разницу

интенсивностей. Схема наблюдения по этому способу показана на Рис. 1.2.17.

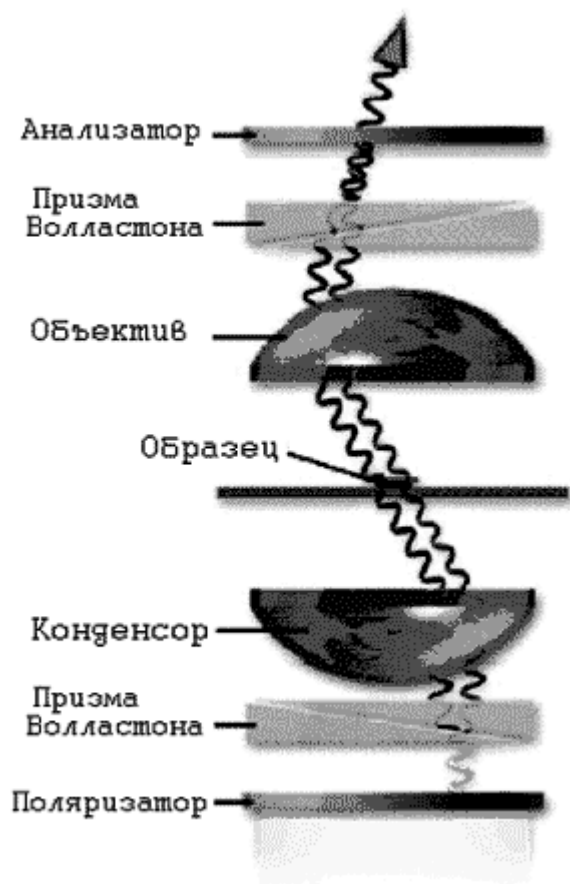


Рис. 1.2.17. Схема оптической части микроскопа с дифференциальным интерференционным контрастом.

Свет от источника проходит через поляризатор и направляется на призму Волластона, которая расщепляет световой пучок на два ортогональных луча, которые распространяются по несколько отличающимся направлениям. Конденсор собирает эти два луча в фокальной плоскости, где находится образец, и они проходят через образец по несколько отличным направлениям. Эти лучи взаимно ортогональны и не могут интерферировать друг с другом. Разница в пути, который прошли лучи в образце называется сдвигом и она настолько мала, что меньше разрешающей способности объектива. Объектив направляет оба луча во вторую призму Волластона, которая соединяет оба луча в один пучок, что устраняет взаимное смещение пучков. Затем в анализаторе пучки совмещаются по плоскости колебаний электрического вектора, что обеспечивает возможность интерференции между ними. Это позволяет обнаружить различие в яркости (или в цвете). В результате одни детали изображения кажутся яркими (или цветными), а другие темными (или иной окраски). Такие эффекты проявляются в виде псевдо трехмерных изображений образца.

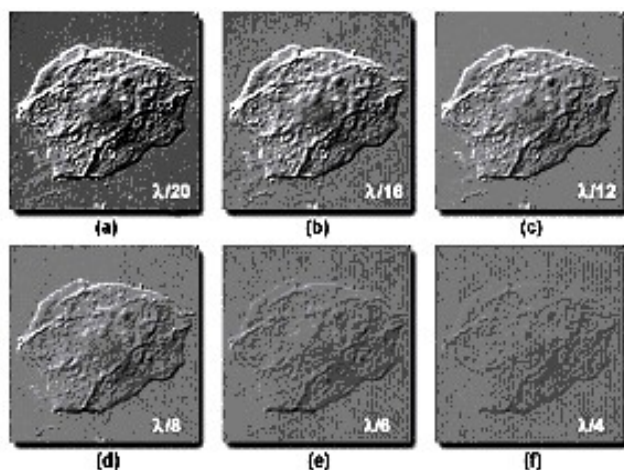
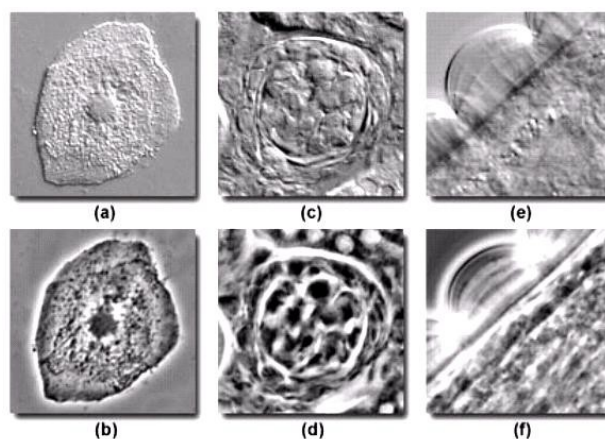


Рис. 1.2.18. Влияние величины волнового сдвига на контрастность изображения. Регулировка сдвига осуществлялась с помощью компенсатора Сенармона.

Рис. 1.2.19. Сравнение методов фазового контраста и дифференциального интерференционного контраста. (a, c, e) – изображения 3-х биологических объектов, полученные методом фазового контраста. (b, d, f) – эти же объекты получены методом дифференциального интерференционного контраста.



Цветовые эффекты или эффекты смены интенсивности света в изображении связаны с различиями показателя преломления и/или толщины образца. Поворот образца может иметь ярко выраженный зрительный эффект преобразования выступов во впадины и наоборот. Наблюдаемое псевдо-трехмерное изображение не отражает реальные свойства объекта и связано только с его оптической толщиной.

### 1.2.7. Конфокальная микроскопия

Конфокальная микроскопия имеет ряд преимуществ перед традиционной широкопольной оптической микроскопией. Этот вид микроскопии позволяет: контролировать глубину светового поля, устранять или уменьшать фоновую засветку, способен получать изображения от толстого объекта на разной глубине образца и позволяет несколько повысить оптическое разрешение. Основной принцип конфокальной микроскопии заключается в пространственной фильтрации, которая позволяет устранить пучки, находящиеся вне фокуса оптической системы, что улучшает качество изображения, см. Рис. 1.2.20. Относительная простота технических решений, обеспечивающих получение конфокального изображения высокого качества, сделала этот вид микроскопии очень популярным. Особенно широко она стала использоваться при исследовании объектов методами флуоресценции и комбинационного рассеяния.

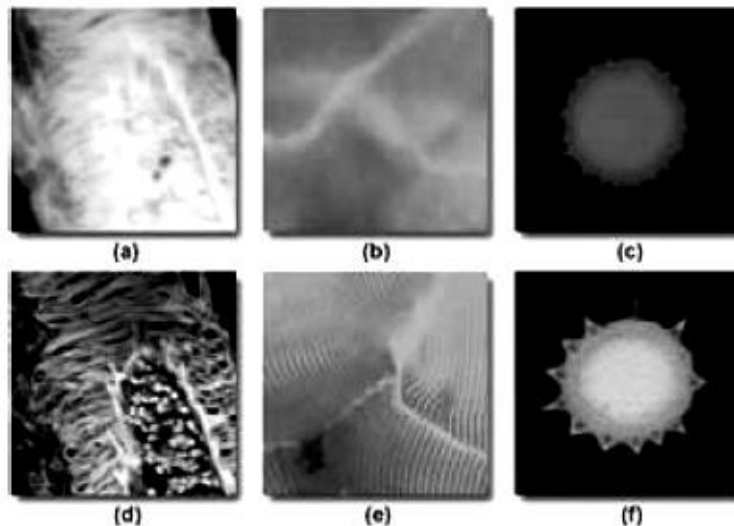


Рис. 1.2.20. (a, b, c) – изображения объектов получены на традиционном оптическом микроскопе, (d, e, f) – изображения этих же объектов получены на конфокальном микроскопе.

Принцип устранения, световых пучков, которые находятся вне фокуса оптической системы, показан на Рис. 1.2.21. Отраженный от образца свет в зоне фокуса объектива направляется в оптическую систему через небольшое отверстие (апертура).

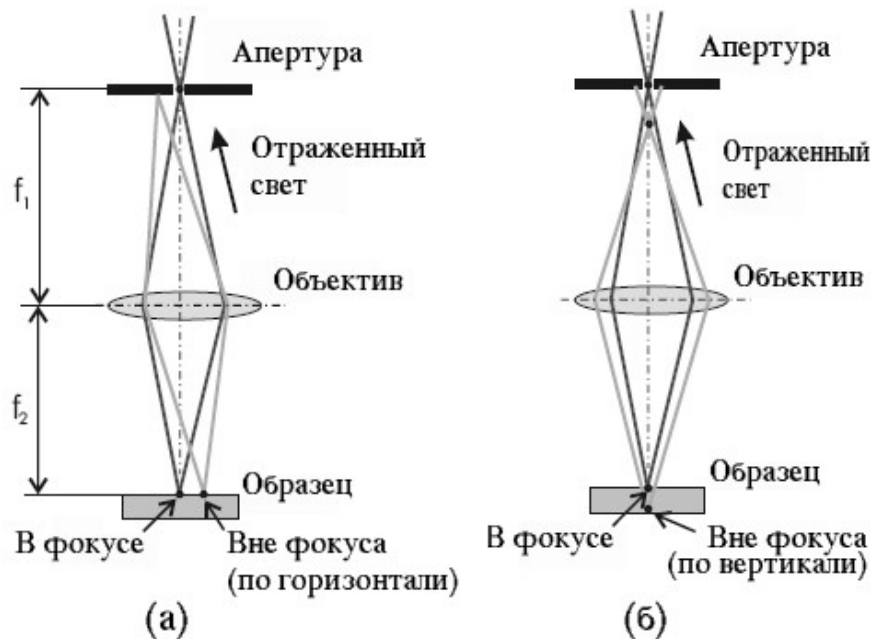


Рис. 1.2.21. Схема формирования пучков в конфокальной микроскопии.

Пучки от соседних зон объекта (по горизонтали и по вертикали) диафрагмируются апертурой и не участвуют в формировании изображения. Схема конфокального микроскопа для исследования флуоресценции показана на Рис. 1.2.22. Свет от лазерного источника проходит через апертурную диафрагму с малым отверстием и отражаясь от дихроичного зеркала попадает на образец, в котором возбуждается флуоресценция. Это вторичное излучение проходит через дихроичное зеркало и фокусируется в

плоскости второй апертурной диафрагмы, которая установлена перед приемником. Для лазера дихроичное зеркало не прозрачно и т.о. это излучение не попадает на приемник. Образец может перемещаться в плоскости X-Y и по Z-координате.

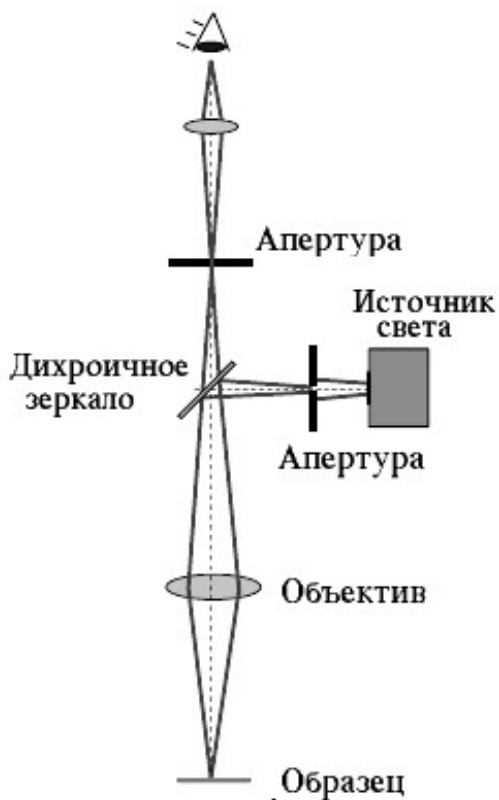


Рис. 1.2.21.Схема конфокального микроскопа для исследования флуоресценции Сканирование образца осуществляется с помощью электронной системы, которая управляет микроскопом и формирует изображение объекта. Сигнал в электронную систему поступает с фотоумножителя или плоского матричного приемника. Главной особенностью конфокальной микроскопии является ее способность изучать, меняя глубину фокусировки изображения тонких сечений (0.5 до 1.5 мкм), флуоресцирующие образцы, имеющие толщину от 50 мкм и более. Изображения серии сечений объекта обрабатываются с помощью электронной системы и формируют ясные и четкие 2D или 3D видеоизображения, см. Рис. 1.2.22. Неразрушающий характер конфокальной микроскопии позволяет исследовать живые клетки и структуры с динамическими свойствами.

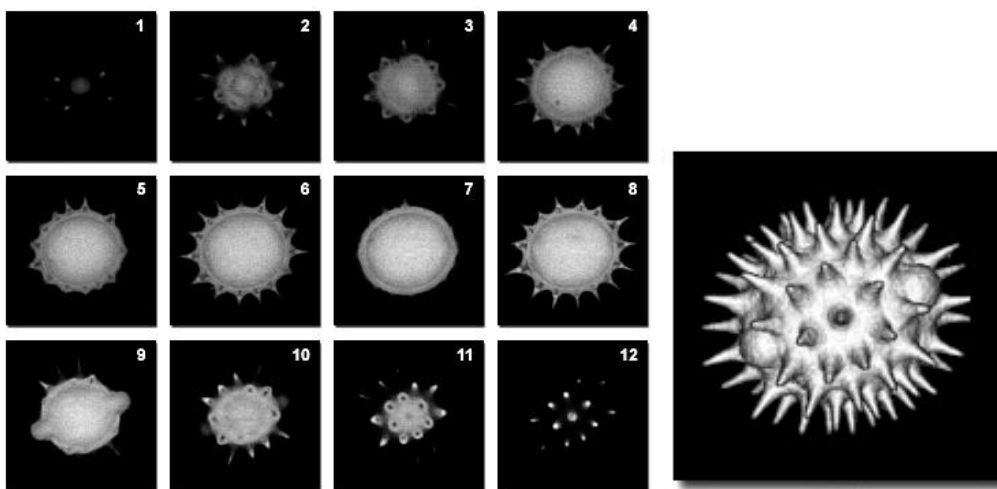


Рис. 1.2.22. Слева. Изображения получены на конфокальном флуоресцентном микроскопе для разных Z-сечений одной частицы (пыльца подсолнечника). Шаг между сечениями составлял 0.5 мкм, получено 48 снимков(показано только 12). Шаг между изображениями на рисунке составляет примерно 3 мкм. Справа показано 3D видеоизображение частицы пыльцы.

Флуоресценция возбуждалась с помощью двух лазеров (аргоновый, 488 нм, зеленая флуоресценция) и (зеленый гелий\неон, 543 нм, красная флуоресценция). Этот объект был показан на Рис. 1.2.20 (с-f). 3D видеоизображение частицы пыльцы, синтезировано с помощью типовой

программы, применяемой на конфокальных микроскопах на основе полученных Z-сечений. Эти программы позволяют поворачивать 3D видео-изображение на 360 градусов для его изучения и могут создавать анимационные картины.

Для флуоресцентных исследований выпускаются специализированные микроскопы, позволяющие изучать объекты в условиях полного внутреннего отражения (ПВО). Эти приборы особенно эффективны при изучении поверхности разного рода флуоресцирующих объектов, т.к. они позволяют отделить свечение поверхности от флуоресценции в объеме, см. Рис. 1.2.23.

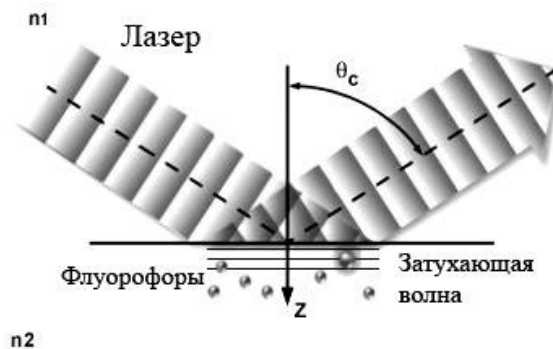


Рис. 1.2.23. Принципиальная схема микроскопа для исследования флуоресценции методом ПВО.

Излучение лазера направляется под углом большим критического  $\theta_c$  из среды  $n_1$  в среду  $n_2$ , где  $n_1 > n_2$ . В среде  $n_2$  образуется затухающая волна, которая взаимодействует с флуорофорами (шарики), находящимися в поверхностном слое исследуемого объекта. Поскольку волна в среде  $n_2$  быстро затухает в направлении Z-координаты, то находящиеся в глубине флуоресцирующие частицы (клетки) не взаимодействуют с волной ПВО и т.о. не флуоресцируют.

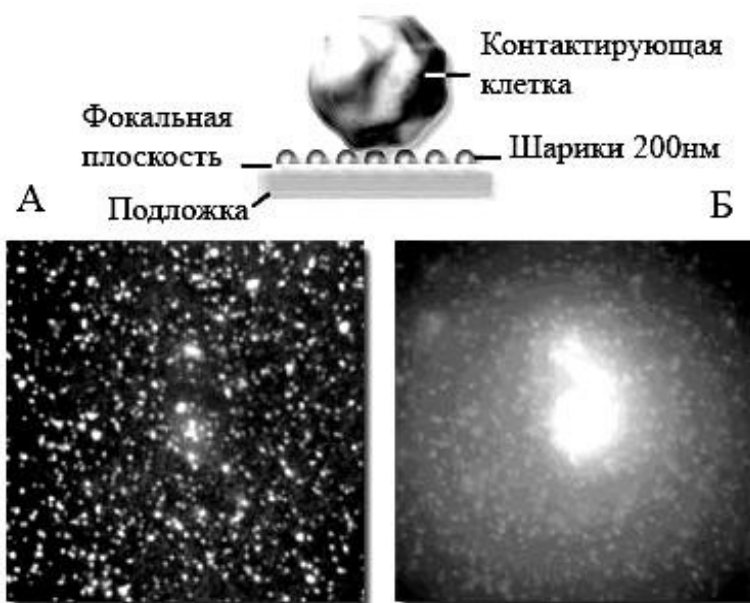


Рис. 1.2.24. Вверху. Схема эксперимент с использованием метода ПВО.

Внизу. Слева изображение на микроскопе ПВО. Справа. На обычном микроскопе.

На Рис. 1.2.24 показан эксперимент, где флуоресцирующие шарики



диаметром 200 нм контактируют с модельной клеткой, приготовленной из метил-родамин-изоцианата. Затухающее поле в микроскопе ПВО взаимодействует с шариками и вызывает их флуоресценцию, тогда как модельные клетки не флуоресцируют.

Следует отметить, что имеется еще ряд оригинальных и сложных схем оптических микроскопов, которые не рассмотрены нами. Среди них следует упомянуть Номарского и «4л» микроскопы. Особенность первого состоит в том, что рассматриваемая картина в окуляре представляет первую производную от оптической плотности изображения. Это позволяет существенно повысить контрастность рассматриваемого объекта. Микроскоп «4л» позволяет сформировать пространственное изображение объекта в телесном угле «4л», что достигается путем перемещения лазерного источника вокруг объекта с цифровой регистрацией сигнала для многих сечений объекта.

### **1.3. Ближнепольная оптическая микроскопия**

Еще в 1870 г. Аббе сформулировал жесткий критерий разрешения двух близко расположенных объектов с помощью оптического микроскопа

$$d > \lambda / (2 \sin \theta)$$

где  $d$  - расстояние между объектами,  $\lambda$  - длина волны и  $2\theta$  - угол под которым собирается свет.

В соответствии с этим уравнением лучшее разрешение, которое может быть достигнуто с помощью оптического микроскопа составляет около 200 нм. Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией света. Одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер  $R$  объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны  $\lambda$ :

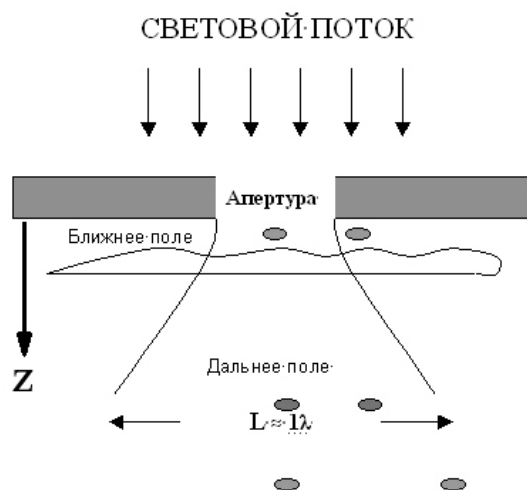


Рис. 1.3.1. Схема работы ближнепольного оптического микроскопа

В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше. Ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) был изобретен в 1982 году сразу вслед за изобретением туннельного микроскопа. В основе работы данного прибора используется явление прохождения света через субволновые апертуры (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения).

При прохождении света через субволновое отверстие наблюдается ряд особенностей. Электромагнитное поле в области диафрагмы имеет сложную структуру. Непосредственно за отверстием на расстояниях  $Z < 100 \text{ \AA}$  располагается так называемая ближняя зона, в которой электромагнитное поле существует, в основном, в виде затухающих (не распространяющихся) мод, локализованных вблизи поверхности диафрагмы.

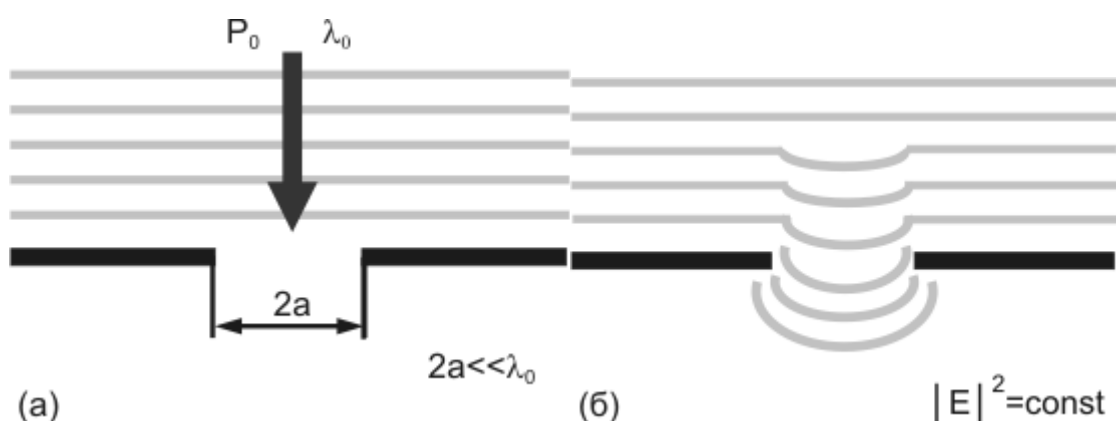


Рис. 1.3.2 а. Прохождение света через отверстие в экране с субволновой апертурой.

Рис. 1.3.2 б. Линии постоянной интенсивности оптического излучения в области субволнового отверстия.

В области расстояний  $Z > 100 \text{ \AA}$  располагается дальняя зона, в которой наблюдаются лишь излучательные моды. Мощность излучения за субволновой диафрагмой в дальней зоне может быть оценена по следующей формуле:



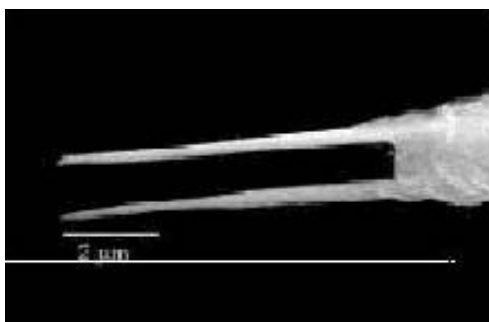


Рис. 1.3.3. Пробник с двумя разно функциональными отрезками.

Спаренное устройство в виде вилки с двумя отрезками, см. Рис. 1.3.3 один из которых служит световодом для СБОМ, а другой является резонатором на определенной частоте. Сила колебаний резонатора зависит от его расстояния от поверхности, контролируя это расстояние по какому либо параметру можно осуществлять обратную связь и тем самым управлять перемещением точечного источника по координате  $Z$ .

Имеются четыре способа освещения при работе СБОМ:

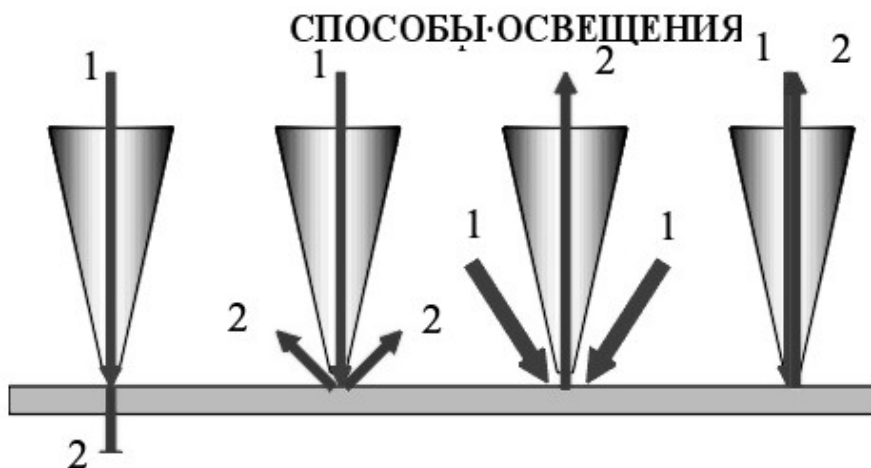


Рис. 1.3.4 Способы освещения при работе СБОМ

Работа в режиме пропускания. Свет попадает на образец через диафрагму ближнепольного зонда («пробника») в виде точечного источника (изображено на рисунке в виде конуса), проходит через образец и регистрируется приемником.

Режим отражения. Свет попадает на образец через диафрагму ближнепольного зонда, отражается от образца и собирается приемником.

Режим фокусировки (концентрирования). Освещение выполняется с помощью макроскопического источника сверху (или снизу) и отраженный от поверхности свет собирается ближнепольным зондом.

Режим осветительно-концентрированный. Ближнепольный зонд используется одновременно и для освещения и для сбора отраженного света.

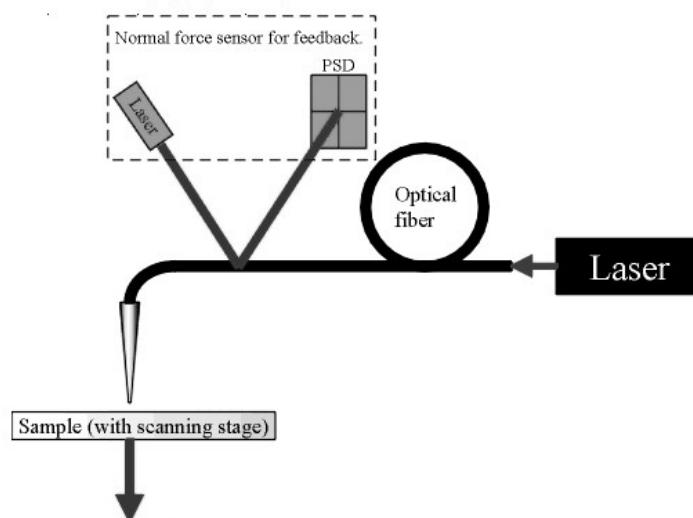


Рис. 1.3.5. Схема работы СБОМ в режиме пропускания.

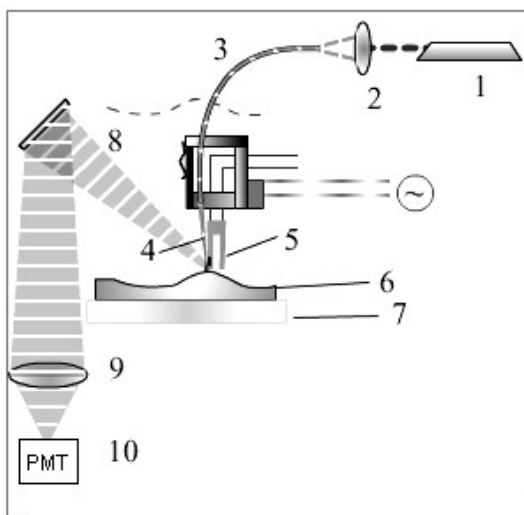


Рис. 1.3.6. Схема работы СБОМ в сканирующем режиме отражения. 1 - лазер, 2 - фокусирующий объектив, 3 - светопровод, 4 - ближнепольный зонд, 5 - резонансный пьезодатчик, 6 - исследуемый образец, 7 - подложка, 8 - отраженный оптический сигнал, 9 - фокусирующая линза, 10 - приемник.

В качестве приемника можно использовать фотодиоды, фотоумножители, матричные приемники или подавать на вход спектрометра. Эти сигналы затем используются для построения изображений объекта в разных режимах 2D и 3D.

Ниже схемно показаны режимы работы СБОМ с элементами и узлами, которые необходимы для этих режимов.

Имеется несколько особенностей, характеризующих образец, которые можно представить в виде 2D- и 3D- изображений.

- Изменение показателя преломления оптического материала (стекла, кристаллы)
- Изменение величины пропускания оптического материала в локальных участках объема
- Изменение величины отражения оптического материала в локальных участках поверхности или объема
- Изменение поляризации в локальных участках поверхности или объема
- Напряжения в локальных участках объема или поверхности, которые

изменяют оптические свойства

- Магнитные свойства, которые изменяют оптические свойства в локальных участках объема или поверхности
- Люминесцирующие молекулы
- Молекулы высвечивающие при их возбуждении лазером при работах с комбинационным рассеянием,
- Изменения других свойств (например, реологические свойства) оптического материала в локальных участках объема или поверхности.

Все это многообразие возможностей для исследования различных объектов обеспечивается за счет широкого ассортимента разнообразных принадлежностей и в первую очередь, за счет модификаций ближнепольного зонда - «пробника» (изображено на рисунке в виде конуса соединенного с кантилевером от АСМ), см. Рис. 1.3.7 - 1.3.9.

#### NSOM Probes

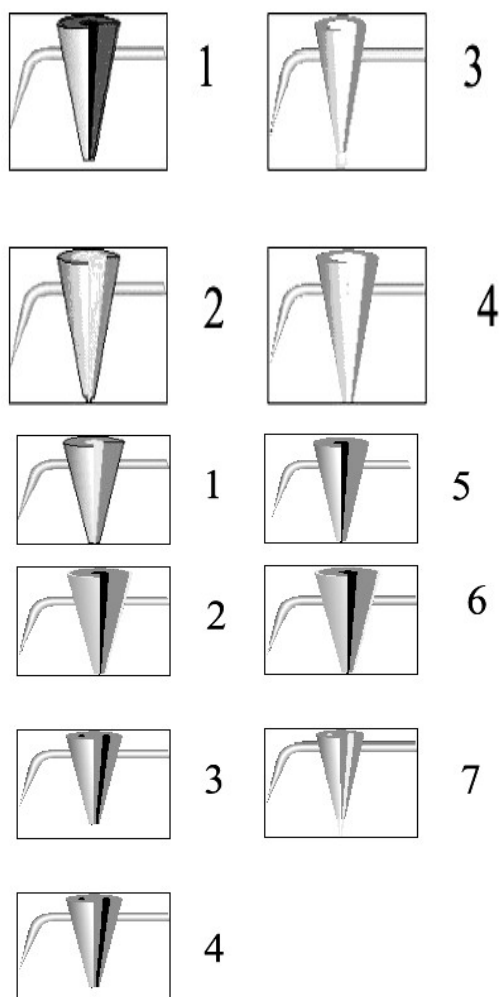


Рис. 1.3.7. Модификации ближнепольного зонда – «пробника»: **1** - основной тип пробника, реализующий основные режимы работы СБОМ, **2** - тип активного пробника, **3** - безапертурный пробник для КР с металлическим покрытием оптического волокна, нанопипетки с внедренными наночастицами и вершиной с закругленным краем, **4** - пробник с выемкой для получения СБОМ изображения. Представляет собой полированные нанопипетки для мощных импульсных лазеров и используется в ИК и далекой УФ области.

Рис. 1.3.8 Нанопроволочки в стеклянной изоляции для АСМ: **1** - разнообразные нанопроволочки в стеклянной изоляции для СЭМ исследований, **2** - коаксиальный пробник для СТЭМ, **3** - 2-х проволочный наноэлектрод, служит для корреляционных совместных измерений рельефа и электрических свойств, **4** - 2-х проволочный терморезистивный пробник. Служит для корреляционных совместных измерений рельефа и температуры, **5** - совмещенный электрохимический и СЭМ пробник, **6** - термопарный пробник. Служит для локальных тепловых измерений путем измерения напряжения между поверхностью и наноэлектродом. **7** - нанодатчик для контроля напряжения. Состоит из 2-х изолированных, близко расположенных нанопроволочек.

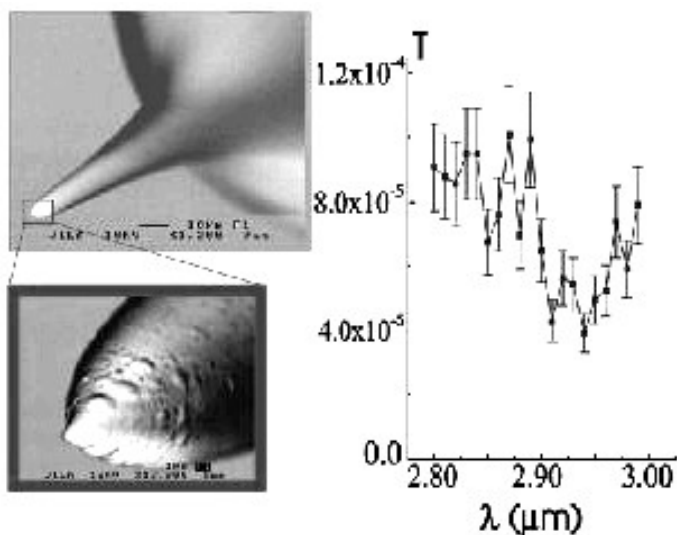


Рис. 1.3.9. Слева. Ближнепольный зонд безапертурного пробника с диафрагмой 2-3 нм, метод ТЕМ. Справа. Доля ИК-излучения, выходящая из пробника. Измерения выполнены в NIST.

Объединение АСМ и СБОМ на одной платформе дает ряд важных преимуществ, позволяя интегрировать эти системы со спектрометром КР (комбинационного рассеяния):

- Интенсивности линий в спектре КР могут быть прямо сопоставлены с 2D-или 3D-КР изображением,
- Значительно улучшается разрешение элементов объекта, что достигается при использовании Z фокусировки (даже без использования техники СБОМ),
- Другие преимущества on-line, такие как улучшенная связь с кантилевером или другими узлами, которые при управлении ими могут влиять на свойства материала,
- Метод возбуждения поверхностных колебаний, который достаточно прост в применении,
- Другие преимущества ближнепольной техники, такие как уменьшенное экранирование участка возбуждения при измерениях КР без/и с применением СБОМ.

Ниже даны примеры исследования вариативности различных локальных свойств материалов, используемых в фотонике, оптоэлектронике и нанонике.

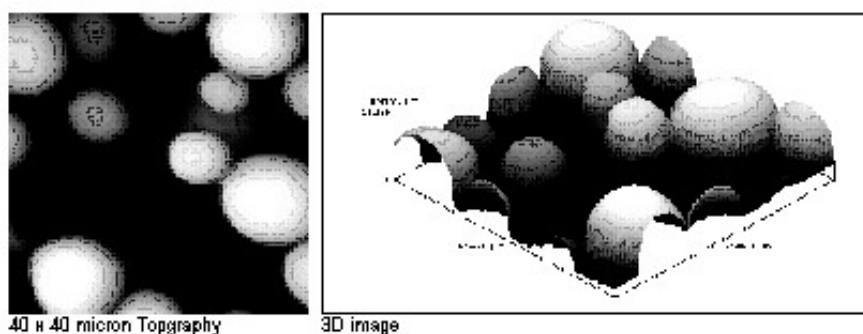
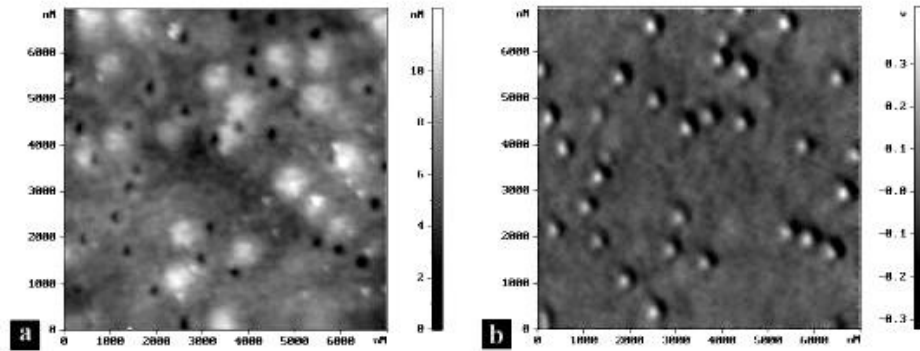


Рис. 1.3.10. Слева. Микросферы  $\varnothing$  20мкм ПММА. Получены на АСМ. Справа 3D видеобраз получен на СБОМ.

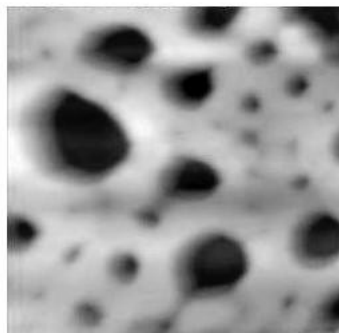


Название: Квантовые точки

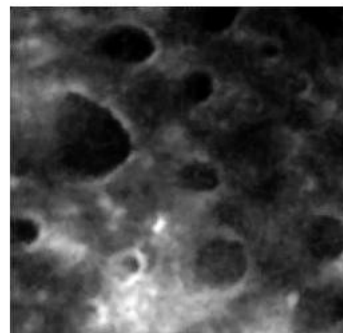
СЗМ принцип: СБОМ

Рис. 1.3.11. Слева. Топография участка сополимера, АСМ. Справа тот же участок получен на СБОМ, Внизу. 3D видео-образ получен на СБОМ.

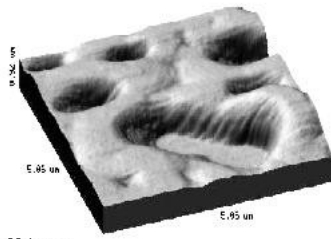
Composite Polymer



5 x 5 micron AFM Topgraphy



NSOM image of the same region



3D Image

Рис. 1.3.12. Квантовые точки. Слева получены на АСМ. Справа на СБОМ.

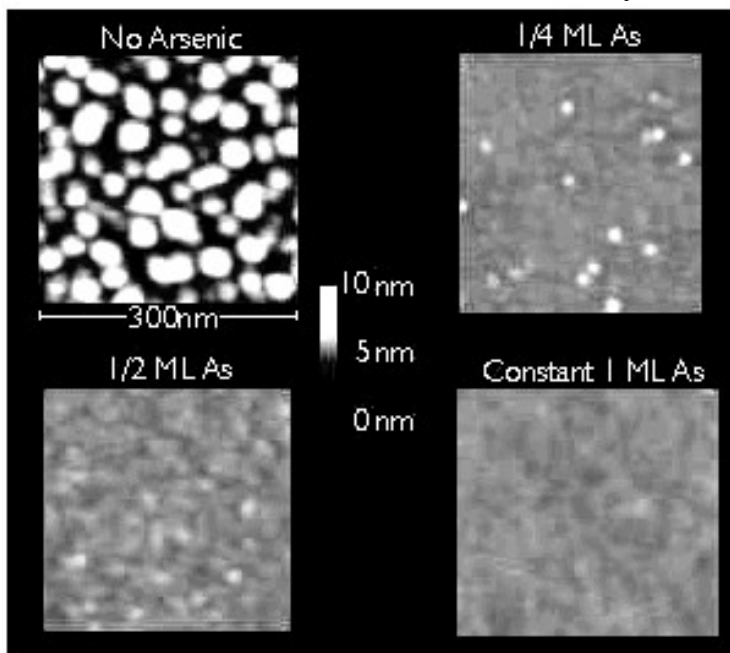


Рис. 1.3.13. Данные АСМ. Рост квантовых точек Ge на подложке, с эпитаксиальным покрытием As, степень покрытия меняется в пределах 0-1 монослоя As. Измерения выполнены в NIST.



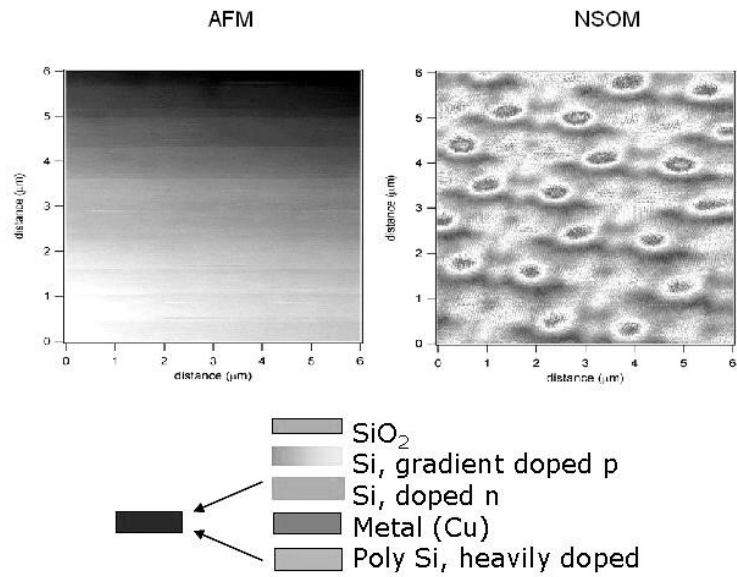


Рис. 1.3.14. Многослойная система металл – полупроводник -диэлектрик (внизу). Слева - данные АСМ, Справа данные СБОМ.

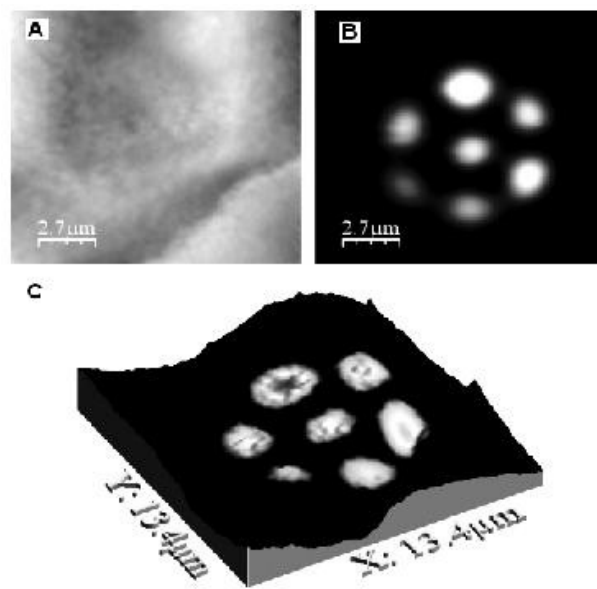


Рис. 1.3.15. Участок торца многомодового элемента ВОЛС. Слева - АСМ, Справа - СБОМ. Внизу - 3D видео-образ получен на СБОМ.

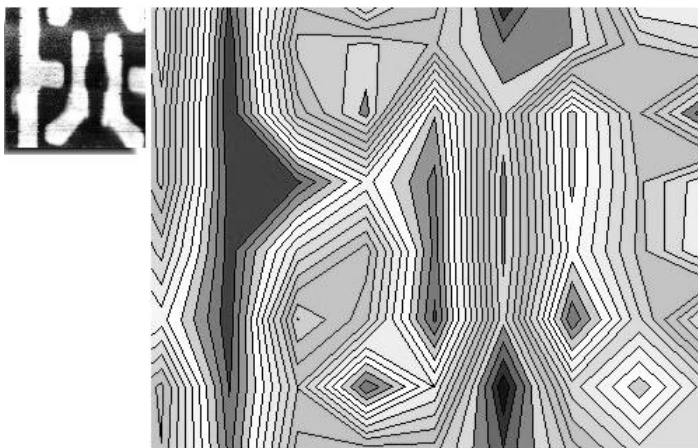


Рис. 1.3.16 Нанопроволочки золота на диэлектрике. Слева - данные АСМ, Справа - СБОМ.

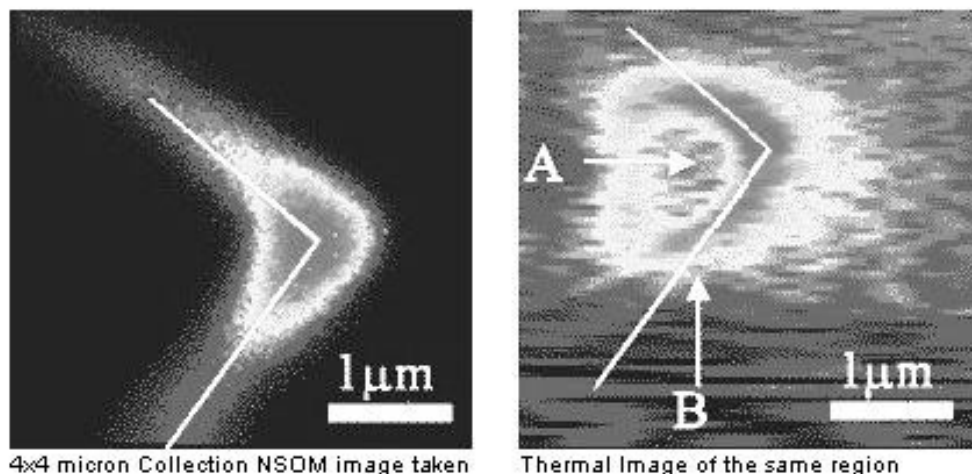


Рис. 1.3.17. Участок поверхности, измеренный с 2-х элементным пробником на СБОМ. Слева-особенности рельефа поверхности. Справа-особенности распределения температуры на поверхности.

#### 1.4. Микроскопы в системах на объединенной платформе

В последнее время разработчики аппаратуры для сканирования малых участков поверхности начали активно соединять на одной платформе с оптическим микроскопом и другие системы (специализированные микроскопы и ИК и КР-спектрометры), что позволяет проводить корреляционные исследования комплексными методами, поскольку объединение двух (и более) методов в режиме on-line дает дополнительную информацию об объекте и повышает достоверность интерпретируемых данных. Ниже даны примеры применения таких объединенных установок, выпускаемых в промышленном исполнении.

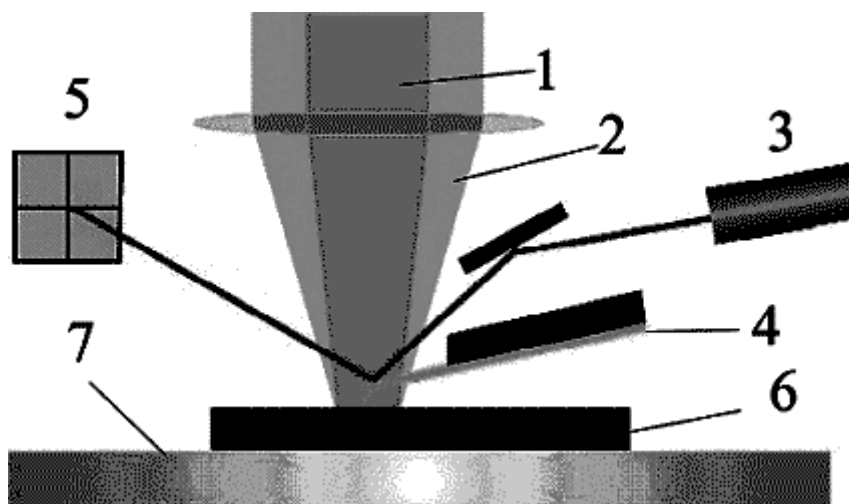


Рис. 1.4.1. Комбинированная схема установки АСМ + КР-спектрометр.

1 - световой пучок для возбуждения КР, 2 - рассеянный пучок направляется в спектрометр КР, 3 - лазер, 4 - кантилевер АСМ, 5 - позиционно-чувствительный приемник, 6 - образец, 7 - столик с перемещением по X,Y,Z

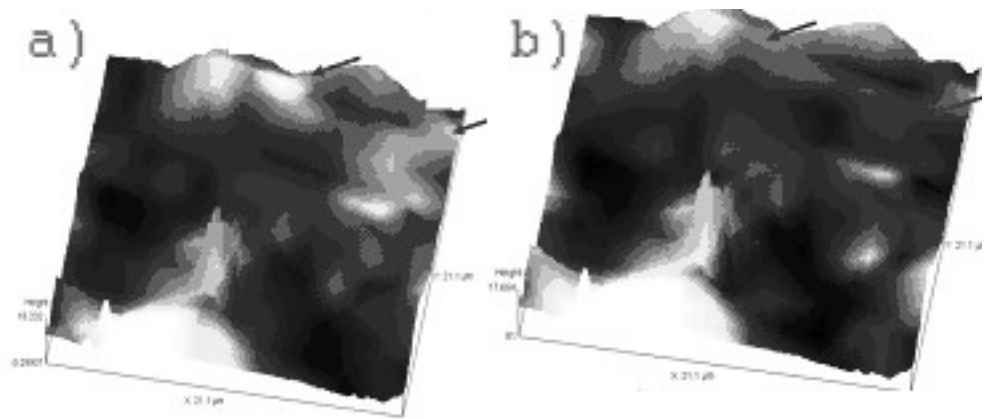


Рис. 3.4.2. 3D-видео-образы, полученные при соединении топографии АСМ и КР спектрометра. Интенсивностей 2-х полос в КР спектре синтезированной алмазной пленки. а) полоса КР 1524 см<sup>-1</sup> углерода, б) полоса КР 1334 см<sup>-1</sup> алмаза. Стрелками показаны различия в свойствах для сравниваемых участков рельефа.

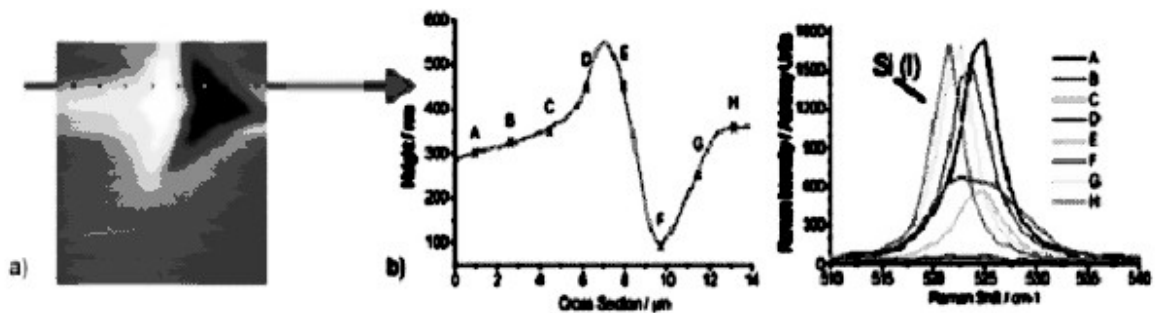


Рис. 1.4.3. а) 2D-видео-образ участка 14×14 мкм Si в напряженном состоянии, полученный на АСМ. б) Величина сигнала на АСМ для последовательности ряда точек, с) спектры КР Si для этих точек, получены на СБОМ. Смещение полосы в спектре КР указывает на смещение атомов Si в кристаллической решетке.

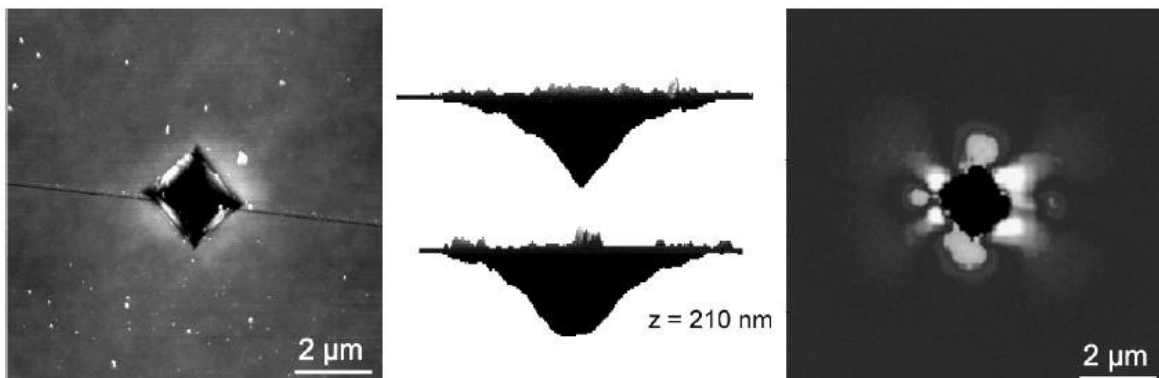


Рис. 1.4.4. Слева и в центре метод АСМ. 2D-видео-образ участка, образующегося при погружении пирамидального индентора Виккерса 2×1,7 мкм в пластину Si на глубину 210 нм. В центре два сечения профиля ямки от индентора. Справа. 2D- видео-образ получен методом конфокальной микроскопии КР, путем измерения смещения полосы 500 см<sup>-1</sup> Si. Напряжения заметны на удалении 5мкм от центра индентора Виккерса. Измерения выполнены в NIST.

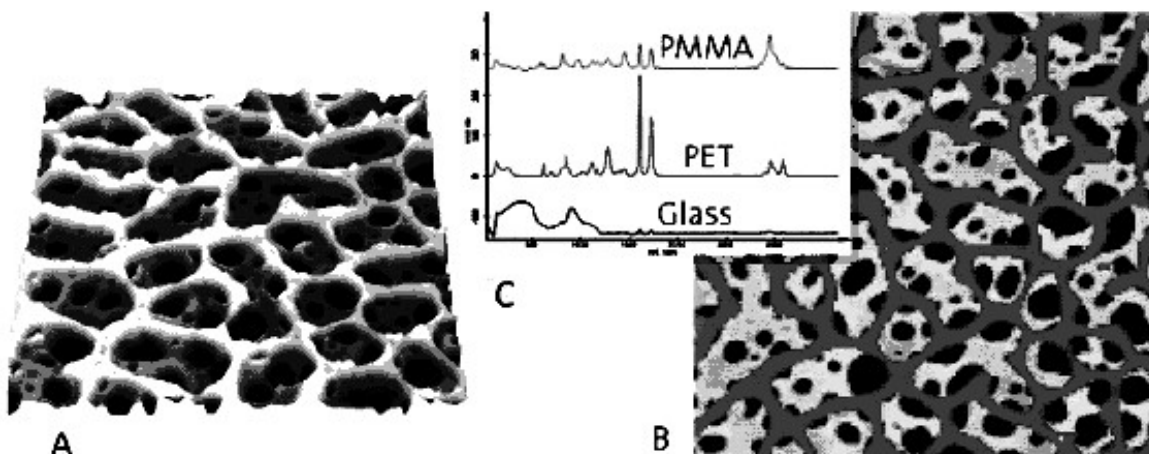


Рис. 1.4.5. **A**-3D-видео-образ тонкой композитной пленки **PMMA-PET** на стеклянной подложке, полученный методом АСМ, высота **PMMA**-120 нм, **PET**-80нм. **B**-2D-видео-образ этой пленки по данным КР, **C**-спектры исходных компонент и подложки. Измерения выполнены в NIST.

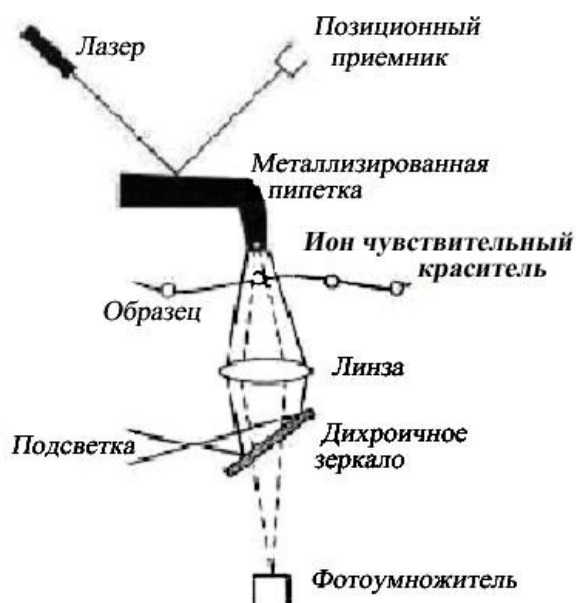


Рис. 1.4.6. Комбинированная схема установки АСМ + флуоресцентный микроскоп для наблюдения поверхностных центров(ионов), которые предварительно визуализированы специальным красителем.

Конфокальная микроскопия в сочетании с КР-спектрометром, см. Рис. 1.4.7, очень популярная спектро-аналитическая техника, обладающая возможностями:

- Не требует специальной подготовки образца,
- Имеет большое пространственное разрешение,
- Высокое качество изображения,
- Высокая способность к химической дифференциации,
- Способность формировать 3D изображение объекта,
- Возможность совмещения с АСМ.

Ниже приведен пример применения конфокального микроскопа, соединенного с КР-спектрометром, для формирования 3D видео-изображения водомасляной эмульсии.

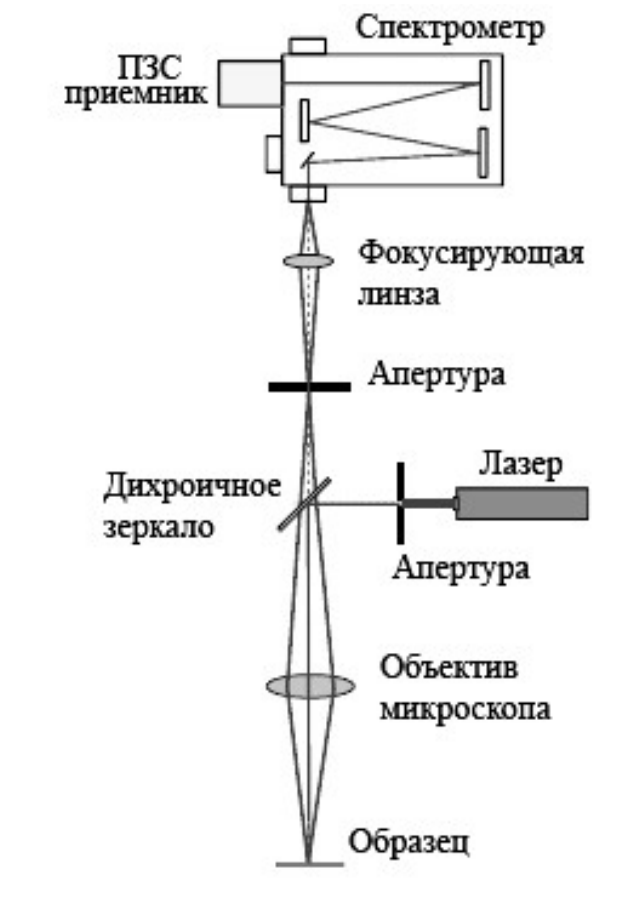


Рис. 1.4.7. Комбинированная схема установки конфокальный микроскоп + КР - спектрометр.

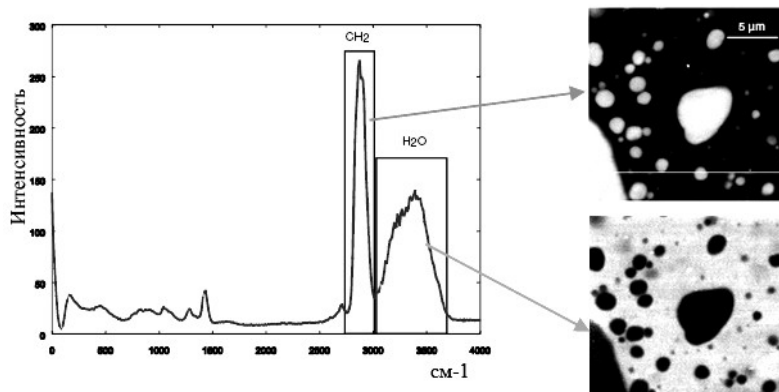


Рис. 1.4.8. Слева. Спектр водомасляной эмульсии. Справа. 2D видео- изображения участка эмульсии, построенные для групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

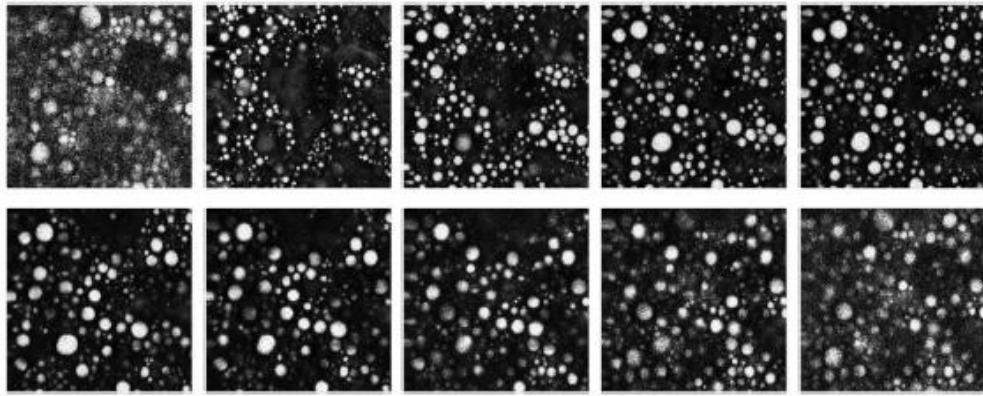


Рис. 1.43.9. 2D видео-изображения водомасляной эмульсии для разных Z-сечений.

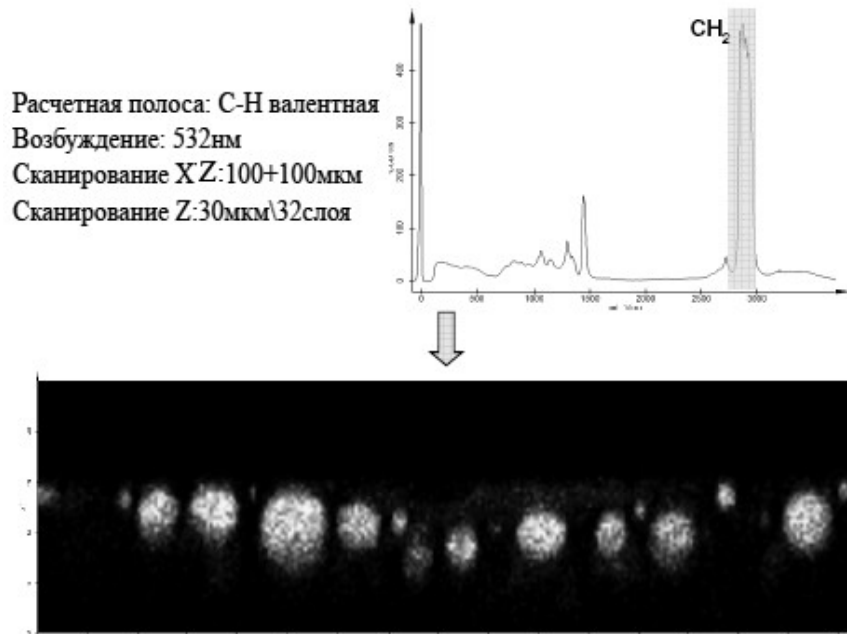


Рис. 1.4.10. 2D видео-изображение водомасляной эмульсии для сечения-XZ.

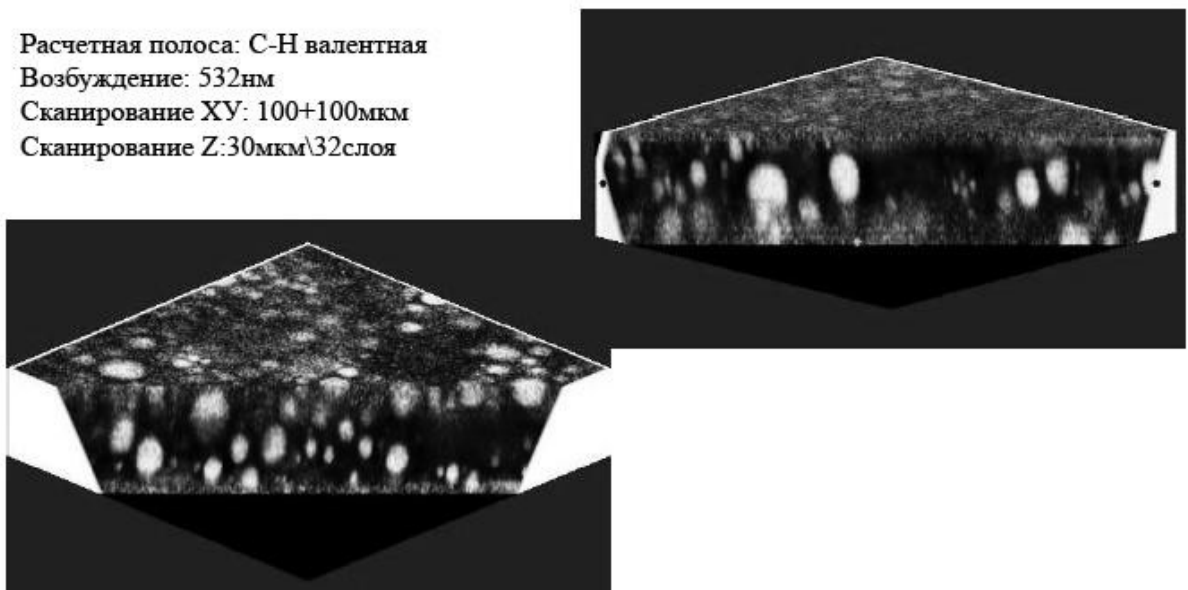


Рис. 1.4.11. Реконструированное 3D видео-изображение водомасляной эмульсии для двух сечений-XZ.

В настоящее время в связи с задачами нанотехнологий все методы микроскопии активно развиваются в разных направлениях, обеспечивая материаловедческие науки все более совершенным инструментарием. В качестве примера можно сослаться на достижения Ливерморской Национальной Лаборатории (LLNL), которая разработала Динамический Трансмиссионный Электронный Микроскоп (ДТЭМ). Эта установка обеспечивает визуализацию поведения переходных процессов с беспрецедентным сочетанием пространственного и временного разрешения: нанометры и наносекунды. Чтобы достичь такого уровня разрешения, исследователи модернизировали стандартный источник электронов и рабочие процедуры ТЭМ. Это дало возможность посредством фотоэмиссии генерировать большие электронные импульсы (порядка  $10^7$  электронов), манипуляции которыми в микроскопе позволяют получать изображения с высоким разрешением. Именно генерация и манипуляции такими короткими импульсами с большим количеством электронов впервые позволили изучать переходные процессы, визуализировать их одним «кадром», обеспечивая детальный анализ очень скоротечных, необратимых явлений.

Разработка технологии ТЭМ, позволяющая получить моментальные снимки динамических процессов в нанометровом и наносекундном диапазонах-важное достижение, позволяющее сделать существенный шаг вперед в области развития нанотехнологий.

#### **Литература к разделам 1.1-1.4**

1. Heath J.P. Dictionary of Microscopy. J.Wiley, 2005, 357p.
2. Суслов А. А., Чижик С.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор). Материалы, Технологии, Инструменты. Т.2, № 3, С. 78-89, 1997
3. Кудейт Ф. Вакуумное туннелирование: новая методика в микроскопии. Физика за рубежом. Сер. А, М.: Мир, С.93–111, 1988
4. Davidson M.W., Abramowitz M. Optical Microscopy [<http://www.olympus.com> ], [<http://microscopy.fsu.edu>]
5. Abramowitz M. Reflected Light Microscopy: An Overview. Olympus America, Inc., Melville, New York, 1990, 23 p.
6. Thomas J.Fellers, Michael W.Davidson. Theory of Confocal Microscopy. Olympus America, Inc., Melville, New York, 2002
7. <http://www.nikon.com/microscopy>
8. Herman B., J.J. Lemasters (eds.), Optical Microscopy: Emerging Methods and Applications. Academic Press, New York, 1993, 441 p.
9. Inoué S.,K. R. Spring.Video Microscopy: The Fundamentals. 2ed., Plenum Press, New York, 1997, 737 p.
10. Bradbury S., B. Bracegirdle, Introduction to Light Microscopy. BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford, UK, 1998, 123 p.
11. Slayter E.M., H.S. Slayter. Light and Electron Microscopy. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1992, 312 p.
12. Золотарев В.М., Грисимов В.Н. Архитектоника и оптические свойства дентина и эмали зуба. Оптика и спектр., т.90, №5, с.753-759, 2001

13. Золотарев В.М. Интерференция света в композитных системах на основе упорядоченных анизотропных волокон. Часть 1. Физические основы. Оптич. журнал. т.69, №3, с.10-14. 2002
14. Кожухов С.С., Золотарев В.М. Моделирование оптических свойств композитных структур на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. Оптич. журнал, т.70, №1, с.12-17, 2003
15. Золотарев В.М. Оптические свойства композитных систем на основе анизотропных волокон с осесимметричной укладкой. Оптика и спектр., т.97, №4, с.696–703, 2004
16. Jing-jiang Yu, S.N. Magonov. Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in Polymer Materials [<http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-6926EN.pdf>], [www.agilent.com](http://www.agilent.com)
17. <http://www.nanonics.co.il/refractive-index-profiling.html>
18. Sarid D. Scanning Force Microscopy With Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces. New York: Oxford University Press, 1991
19. Lapshin R.V. Feature-oriented scanning methodology for probe microscopy and nanotechnology. Nanotechnology, v.15, № 9, p. 1135-1151, 2004
20. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. Helvetica Physica Acta, v.55, p.726, 1982
21. Casse B.D.F. et al. Nano-Optical Microlens with Ultrashort Focal Length Using Negative Refraction. Applied Physics Letters, № 93, p.053111-1 -053111, 2008
22. Casse B.D.F. et al. Nanoengineering of a Negative-Index Binary-Staircase Lens for the Optics Regime. Applied Physics Letters, №92, p. 243122-1 - 243122-3, 2008.
23. Ahn K.J. et al. Optical and Terahertz Near-Field Studies of Surface Plasmons in Subwavelength Metallic Slits. New J. Physics, №10, p.105003, 2008
24. Gumennik, A. et al. Design Methodology of Refractive Index Engineering by High Energy Particles Implantation in Electrooptic Materials. Applied Optics, v.46, №19, p. 4132-4137, 2007
25. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона. Сорос. образоват. журнал, Т.10, с.92, 1996
26. Вейко В.П., Дряхлушин В.Ф., Вознесенский Н.Б. Сканирующая ближнепольная оптическая микроскопия и ближнепольные оптические зонды: свойства, приготовление и контроль параметров. Квантовая электроника. т.37, №2, с. 193-203, 2007
27. T. Nishino, A. Nozawa, M. Kotera at al. In situ observation of surface deformation of polyimide film. J. Society Rheology, Japan, v.32, №4, p.211-214, 2004
28. Bhushan B., P. S. Mokashi, T. Ma. A technique to measure Poisson's ratio of ultrathin polymeric films using atomic force microscopy. Rev. Sci. Instrum v.74, №2, p.1043-1047, 2003
29. Li X., W. Xu, M. A. Sutton, M. Mello. In Situ Nanoscale In-Plane Deformation Studies of Ultrathin Polymeric Films During Tensile Deformation Using Atomic Force Microscopy and Digital Image Correlation Techniques. IEEE



Transactions on Nanotechnology, v.6, №1, p.4-12, 2007

30. Poggi M.A., E.D. Gadsby, L.A. Bottomley at al. Scanning Probe Microscopy. Anal. Chem., v.76, №12, p.3429 -3444, 2004

31. Schmidt U., A. Jauss, W. Ibach, K. Weishaupt, O. Hollricher. Nondestructive, High-Resolution Materials Characterization with the Confocal Raman-AFM. Microscopy Today, May, p.30-34, 2005.

### **1.5. Построение спектральных и химических 2D– и 3D –видео-изображений на основе ближнепольной ИК– и КР– спектроскопии**

Способность охарактеризовать гетерогенные системы на химическом уровне в нанометрической шкале представляется важным и актуальным для задач материаловедения (фазовые агрегированные системы), нанотехнологии (молекулярная электроника) и катализа (моно-ситовый катализ). Подробная информация о размерной шкале такого рода систем необходима для исследования и получения новых материалов и является критической для успешного развития этого направления. Перспективная стратегия развития неразрушающей микроскопии с нанометрической химической шкалой должна включать возможности высокого пространственного разрешения измерительного микроскопа, способного отображать химическую специфику молекулы. Молекулярная спектроскопия может дать подробную информацию об элементарных химических процессах, таких как динамика образования химических связей и разрыв этих связей при внешних воздействиях. Однако, напрямую исследование этих процессов оптическими методами затруднено из-за соотношения размерности шкалы оптических длин волн и химических структур. Эти факторы часто ограничивают применение традиционных оптических методов для изучения гомогенных систем или систем когда интересные для изучения участки объекта находятся в аморфизированном состоянии. В тоже время, такие инструментальные средства, как сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия (АСМ) способны обеспечивать исследования в масштабах атомной шкалы. Однако сканирующие атомно-размерные микроскопы не могут идентифицировать химическую природу атомов и молекул, что весьма важно для исследовательских целей. Таким образом, создание такого инструмента, который отвечал бы таким задачам исследования комплексных, гетерогенных систем в нанометрической шкале с получением информации об этих объектах на химическом уровне, казалось до последнего времени иллюзорным.

Однако, после создания сканирующего ближне-польного оптического микроскопа (СБОМ) эта ситуация, связанная с исследованием наноразмерных систем, заметно изменилась поскольку был преодолен примерно в 10 раз предел теоретического разрешения для оптических систем. Вместе с устройствами прецизионного контроля и высокой пространственной точностью фиксации чувствительных элементов СБОМ электромагнитное поле способно отображать специфику колебательной

спектроскопии с нанометрическим размерным масштабом.

С появлением мощных лазерных источников и новых методов генерации излучения в условиях малых оптических апертур удалось сочетать методы ближне-польной оптики и спектроскопии. Разные механизмы молекулярного взаимодействия, которые изучаются методами колебательной спектроскопии (ИК и КР), диэлектрической спектроскопии (микроволновая дисперсия) и нелинейная спектроскопия все эти возможности были продемонстрированы на уровне размеров ниже дифракционного предела световой волны.

Рассмотрим возможности такого подхода на примере исследования методом ближнепольной ИК спектроскопии и микроскопии пространственного распределения элементов композита: полимерная пленка на основе дисперсии мелких частиц полистирола (PS) (средний диаметр  $\approx 1.1$  мкм) в матрице из полиэтилакрилата (PEA). Результаты этого исследования, выполненные методом ближнепольной ИК-спектроскопии, затем сопоставим с 2D-данными химического состава по результатам АСМ.

В качестве источника выбирается одномодовое волокно с окончанием, сужающимся на конус и снаружи металлизированное в этой части. В узкую апертуру этого волокна поступает излучение от широкополосного лазерного ИК излучателя. Прошедший через образец ИК пучок собирается специальной оптической системой и направляется в обычный оптический ИК микроскоп. После чего прошедший ИК пучок из канала образца и ИК референтного канала поступают на плоский многоэлементный детектор. В результате сканирования образца (координаты  $x, y$ ) получается ряд спектральных изображений, которые обрабатываются и строятся с помощью спектрального прибора. В качестве ИК источника использовался лазер на сапфире легированный Ti. Поток от лазера после прохода через апертуру 400 нм (СБОМ) составляет около  $1 \cdot 10^{-5}$  от падающего потока и после прохождения через образец собирается с помощью флуоритовой линзы на шель ИК спектрометра. Образец помещается на столике с пьезодатчиками, контролирующими его перемещение относительно неподвижной апертуры пробника СБОМ. На этом же столике монтируется датчик перемещения, аналогичный тому который применяется с АСМ.

Получаемый сигнал дает топографию поверхностных сил постоянного притяжения (для АСМ режим постоянного силового притяжения, (ПСП)), действующих между пробником и PEA. Поэтому, спектральное 2 D изображение строится для одинакового расстояния  $\approx 300$  нм между пробником и образцом в градации 250 оттенков серого цвета, причем черный соответствует нулю, а белый 250 ед. цветовой шкалы.

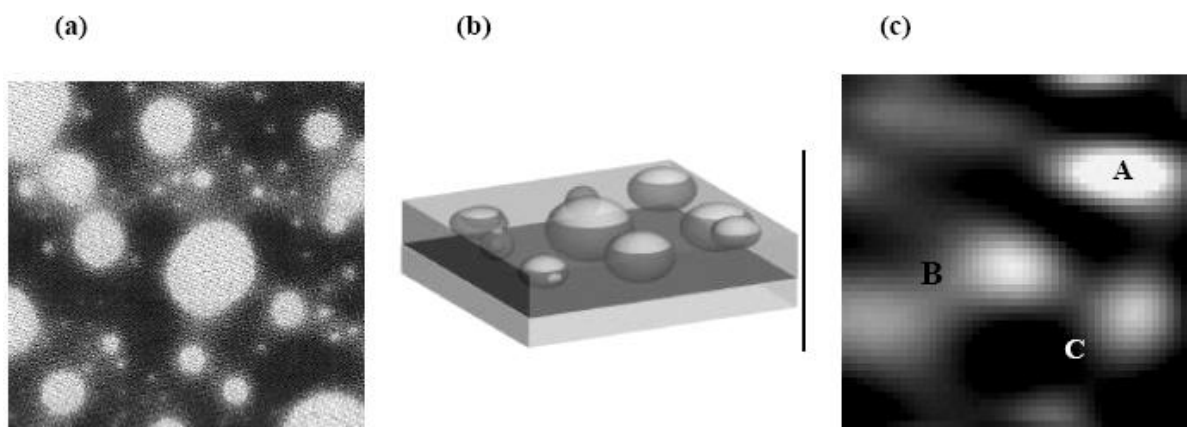


Рис. 1.5.1. Участок 8 8мкм образца PS/PEA. (а) 2D видео-изображение полученное на АСМ, (б) 3D видео-изображение модельной системы, (с) 2D видео-изображение полученное на СБОМ.

На Рис.1.5.1 показано 2D видео-изображение участка 8×8мкм пленки PS/PEA, полученное на АСМ и отображенное в серых тонах. Размеры светлых участков составляют от 200нм до нескольких микрон. На Рис.1.5.1б показана модельное 3D видео-изображение объекта с подобной морфологией строения, где сфероидальные частицы являются включениями PS разных размеров, сопоставимых с размерами участков, отображенных на Рис.1.5.1а. На Рис.1.5.1 с показан участок 8×8 мкм образца PS/PEA ,полученный в режиме ПСП на ближне-польном микроскопе СБОМ на длине волны 3.36мкм, с разрешением  $\approx 300$ нм. При сопоставлении Рис.1.5.1а и Рис.1.5.1с видно сходство, но поскольку метод АСМ имел разрешение 50 нм, а СБОМ 300-500 нм, то заметны и некоторые различия в этих картинах.

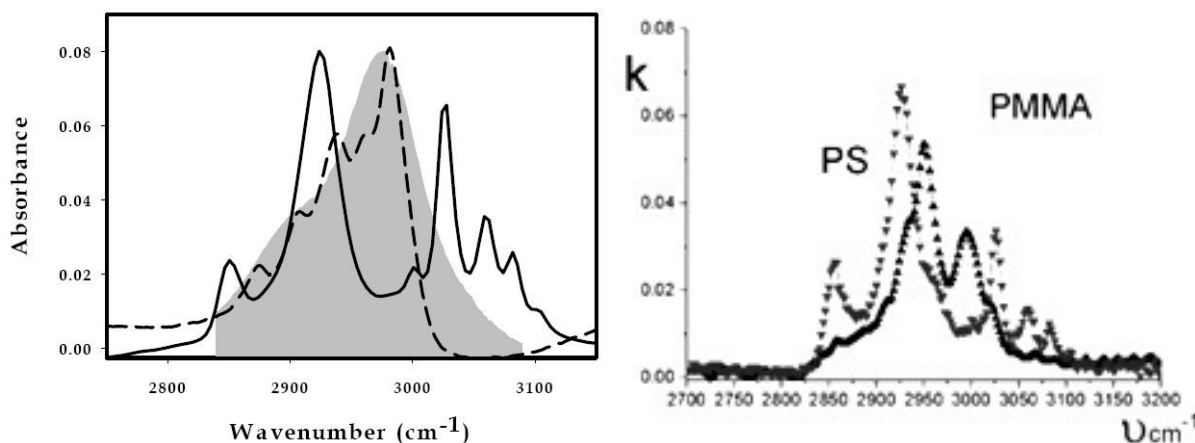


Рис. 1.5.2. Слева. Спектры **PS** (сплошная линия) и **PEA** (штриховая линия) в области валентных колебаний СН. Серый фон - распределение в спектре излучения широкополосного лазера, использованного в качестве источника СБОМ.

Справа. Спектры показателей поглощения **PS** (серая линия) и **PMMA** (черная линия) в области валентных колебаний СН. (**PMMA-аналог PEA**).

Следует также отметить, что поскольку измерения велись на разных установках АСМ и СБОМ, то в поле зрения были разные участки объекта PS/PEA. Топографическое видео-изображение полученное на СБОМ полезно для установления корреляционных связей с данными АСМ. 2D видео-

изображения полученные на СБОМ при их перемещении по оси  $Z$  показывают, что темные области на Рис.1.5.1 а не изменяются, а светлые меняются, что свидетельствует о том, что эти участки связаны со сфероидальными частицами PS. На Рис.1.5.2 показаны спектры исходных компонент PS и РЕА в области валентных колебаний СН.

Из рисунка видно сильное различие в спектрах для PS (полоса  $3025\text{ см}^{-1}$ ) и РЕА (полоса  $2980\text{ см}^{-1}$ ). Серый фон на Рис.1.5.2 дает представление об относительном распределении энергии в спектре лазерного ИК источника, который использовался в СБОМ. Показатели преломления этих веществ PS и РЕА в этой ИК области спектра заметно отличаются. Это различие составляет величину  $\Delta(n_{\text{PS}} - n_{\text{PEA}}) = 0.12$  для линии натрия  $D$  у  $589\text{ нм}$ .

Величина  $\Delta n$  у  $\lambda = 3.36\text{ мкм}$  будет еще несколько больше из-за разной дисперсии в окрестности полос. Согласно расчетам, выполненным методом Крамерса-Кронига для PS, разница  $\Delta n$  для  $\lambda = 3.36\text{ мкм}$  будет равна  $\Delta n = 0.024$ . Поскольку в режиме пропускания СБОМ дает сигнал, который связан с потерями не только на поглощение, но и на рассеяние, то последний эффект также оказывает влияние на результат измерений.

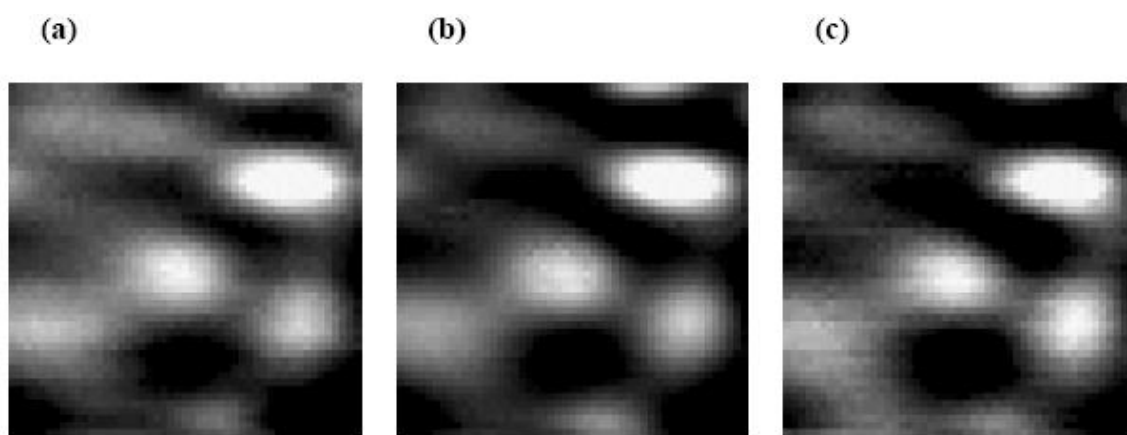


Рис. 1.5.3. Спектры PS (сплошная линия) и РЕА (штриховая линия) в области валентных колебаний СН. Серый фон - распределение в спектре излучения широкополосного лазера, использованного в качестве источника СБОМ.

На Рис. 1.5.3 показан ряд 2D видео-изображений, полученных для а ( $2922\text{ см}^{-1}$ ), б ( $2980\text{ см}^{-1}$ ), с ( $3025\text{ см}^{-1}$ ), Рис.1.5.1 с. Эти изображения несколько отличаются по контрасту, но как видно они мало отличаются между собой и не зависят тем самым от частоты, возбуждающего ИК излучения, несмотря на большие различия в поглощении для этой области. Это показывает, что для такого рода объектов поглощение не является наиболее важным фактором для формирования контраста 2D видео-изображений на СБОМ в области СН полосы.

Рис.1.5.4. Спектры PS (сплошная линия) и PEА (штриховая линия) в области валентных колебаний СН. Влияние учета фона референтного сигнала для трех участков разной контрастности А, Б, С, Рис.1.5.1 с

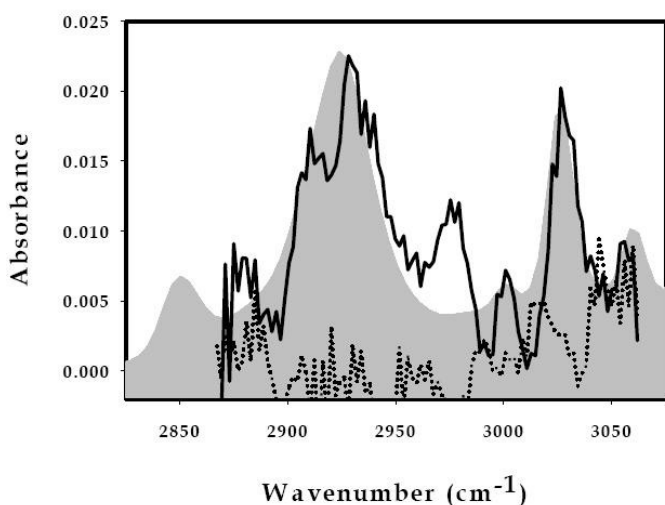
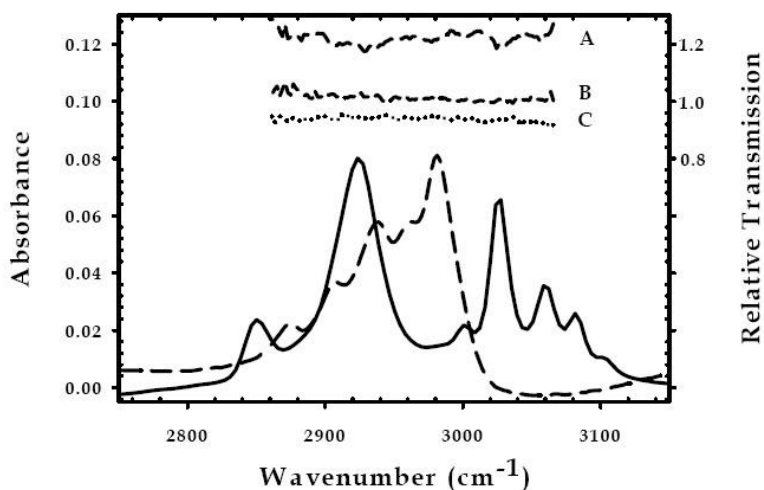


Рис. 1.5.5. Восстановленный спектр для точки А (сплошная линия), восстановленный спектр для точки С (точечная линия) и PS (серый фон) в области валентных колебаний СН. Измерения выполнены в NIST.

Предполагается, что основной причиной формирования контраста являются эффекты рассеяния в области СН полосы. Исследования влияния фона референтного сигнала, см. Рис.1.5.4, выполненное для трех разных участков по контрастности А, Б, С на Рис.1.5.1 с подтвердило этот вывод. Причем, спектр от точек А, Б, С можно трансформировать в спектр исходных компонент материалов, показанных на Рис.1.5.2. На Рис.1.5.5 показан спектр для точки А (сплошная линия) и С (точечная линия).

Шкала интенсивностей на Рис.1.5.5 дана для толщины пленки 500 нм. Слабая структура спектра для точки А, связанная с PS, вполне приемлема, тогда как для точки С поглощение практически отсутствует. Эти особенности для скругленных участков изображения на кривой АСМ имеют высоту около 150-200 нм, что хорошо согласуется с глубиной залегания сфероидальных частиц PS, полученным по данным СБОМ из анализа абсорбционного спектра на Рис.1.5.5. Таким образом, можно утверждать, что ближне-польная ИК спектроскопия характеризует наночастицы PS в матрице PEА не по величине поглощения частиц, а по их рассеивающей способности, влияющей на ослабление ближнепольного ИК излучателя.

Контраст видео-образов, представленных на Рис.1.5.3, можно дополнительно поднять, если исходить, что главный фактор, определяющий

ослабление пучка при взаимодействии с пленкой PE/PEA является рассеяние. Это следует из анализа кривых дисперсий PS и ПММА, см. Рис.1.5.6.

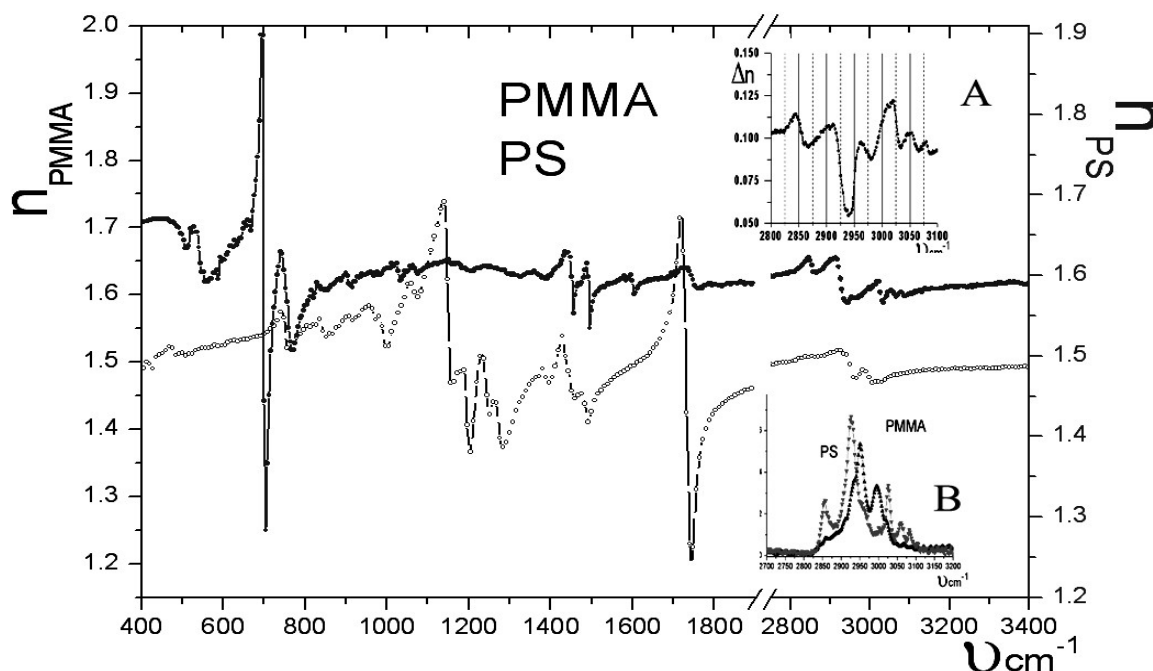


Рис.1.5.6. Спектры показателей преломления PS (сплошная линия) и PMMA (кружки) в области валентных колебаний СН. (PMMA-аналог PEA). А -  $\Delta(n_{PS} - n_{PMMA})$ , В - показатели поглощения PS и PMMA.

Наибольшая разность наблюдается в полосе СН колебаний для частоты  $3020 \text{ см}^{-1}$ , где  $\Delta(n_{PS} - n_{PMMA}) = 0.125$ . Это различие для  $\lambda = 589 \text{ нм}$  составляет величину  $\Delta(n_{PS} - n_{PMMA}) = 0.09$ , что сопоставимо с аналогичной величиной для  $\lambda = 589 \text{ нм}$  равной  $\Delta(n_{PS} - n_{PEA}) = 0.12$ . Следует отметить, что наименьшее различие в ИК области для  $\Delta(n_{PS} - n_{PMMA}) = 0.05$  наблюдается при частоте  $2940 \text{ см}^{-1}$ . Поэтому, если поставить эксперимент при этих частотах  $3020 \text{ см}^{-1}$  и  $2940 \text{ см}^{-1}$  (главные максимум и минимум на кривой  $\Delta n$ , Рис.1.5.6 А), то можно с большей достоверностью сделать вывод о природе ослабления ближнеполюсного пучка в ИК области при его взаимодействии с гетерогенными системами типа PE/PEA.

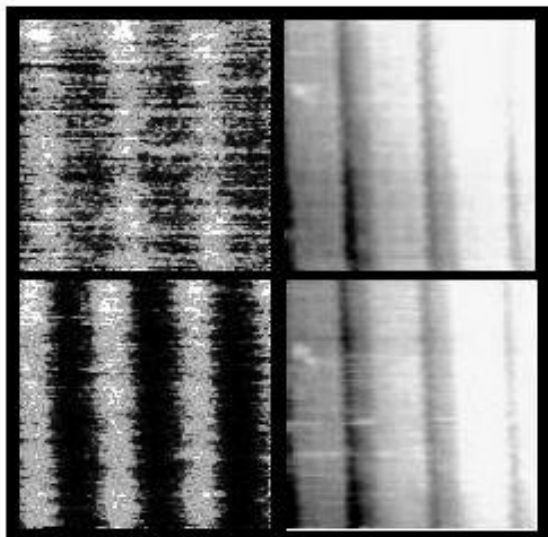


Рис.1.5.7. ИК (слева) и топографическое (справа) изображения фоторезиста для разных  $\lambda$  (2.8 мкм-вверху и 2.95 мкм-внизу). Различие контраста для разных  $\lambda$  связано с химической спецификой. Измерения выполнены в NIST.

И тем самым подтвердить, или опровергнуть, тезис о главной роли рассеяния по сравнению с поглощением на дисперсных частицах гетерогенной системы. Это принципиально важно, поскольку позволит с большей достоверностью интерпретировать данные измерений, полученные с помощью ближнепольного ИК спектроскопического метода.

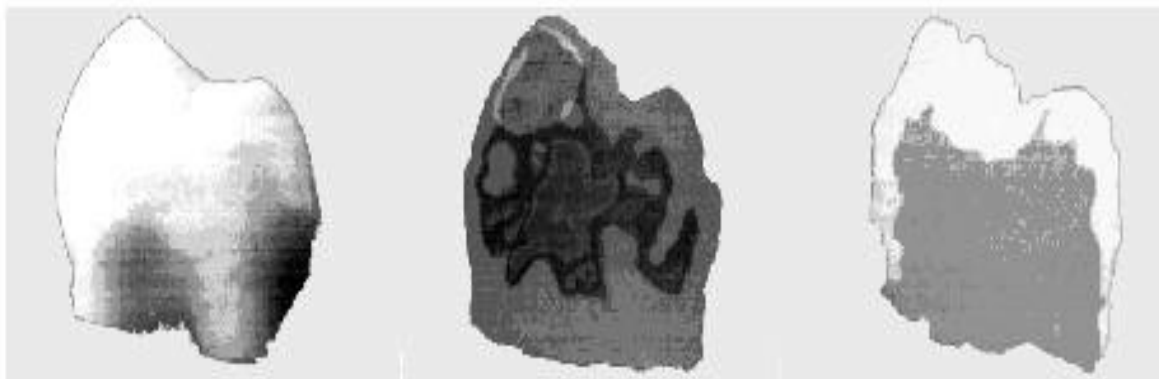


Рис. 1.5.8. Слева. Фото зуба человека. В центре. 2D-видео-изображение зуба, полученное методом ближнепольной импульсной терагерцового техники, видны внутренние области разного поглощения. Справа. 2D-видео-изображение зуба, за счет разницы показателей преломления дентина и эмали видна граница между этими средами.

Широта применений ближнепольной микроскопии растет за счет применения более длинноволновых областей спектра. Так, например, использование терагерцового диапазона позволяет увеличить глубину анализируемого пространства гетерогенного объекта, см. Рис 8, который рассеивает свет в более короткой видимой области и поглощает в среднем ИК диапазоне. Метод ближнепольной импульсной терагерцового техники все больше находит приложений в различных технических областях, связанных с исследованием различных традиционных материалов, а также в применении к имплантам, т.е. к изучению взаимодействия биоматериалов с живыми системами.

### Литература к разделу 1.5

1. Salzer R., Siesler H. W. Infrared and Raman Spectroscopic Imaging. C.H.I.P.S., 2009, 530p.
2. Patrick J. Treado, Michael D. Morris. Infrared and Raman Spectroscopic Imaging. Taylor and Francis, 2009.
3. Goetz A. F. H. "Imaging Spectroscopy for Remote Sensing: Vision to Reality in 15 Years", in Imaging Spectrometry, Proc. SPIE 2480, p.2-13, 1995.
4. <http://www.spectroscopynow.com/coi/cda/detail.cda?id=13199&type=EducationFeature&chId=2&page=1>
5. <http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/raman-spectroscopy/raman-systems/hybrid-raman/raman-afm/ters/>
6. Schmidt U., Jauss A., Ibach W., Weishaupt K., Hollricher O. Nondestructive High-Resolution Materials Characterization with the Confocal Raman-AFM. MICROSCOPY TODAY, May, p.30-34, 2005.

7. Correlation Spectroscopy of Surfaces, Thin Films, and Nanostructures. Ed. J. Berakdar and J. Kirschner, 2009
8. Thomas J., Tague Jr., Miller Lisa M. Infrared and Raman Chemical Imaging of Pharmaceutical Biological Matter. Bruker Optics, 2009
9. Sun C., Peleg S. "Fast Panoramic Stereo Matching Using Cylindrical Maximum Surfaces". IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, Part B, 2003.
10. Sun C., "Uncalibrated Three-View Image Rectification". Image and Vision Computing, 21(3):259-269, March 2003.
11. Sun C. "Fast Stereo Matching Using Rectangular Subregioning and 3D Maximum-Surface Techniques". International Journal of Computer Vision. 47(1/2/3):99-117, May 2002.
12. Sun C. "Rectangular Subregioning and 3-D Maximum-Surface Techniques for Fast Stereo Matching". IEEE Workshop on Stereo and Multi-Baseline Vision, pp.44-53, December 9-10, 2001, Hawaii, USA.
13. Sun C., "A Fast Stereo Matching Method". Digital Image Computing: Techniques and Applications, pp.95-100, Massey University, Auckland, New Zealand, 10-12 December 1997
14. Image Analysis Activities: Spectroscopy and Hyperspectral Imaging
15. <http://www.cmis.csiro.au/iap/RecentProjects/spectroscopy.htm>
16. Koenig J. L. Microscopic Imaging of Polymers, ACS, Washington DC, 1998
17. Reffner J. A., Seelenbinder J. A., Tobler C. H. Advances in Infrared Microprobe Instrumentation: Integration of Image Analysis and Molecular Spectroscopy. Microsc Microanal, v.11(Suppl 2), 2005
18. Michaels C. A., Chase D. B., Stranick S. J. Spectral Imaging with Near-Field Infrared Spectroscopy and Microscopy. Microsc. Microanal. v.8 (Suppl. 2), 2002
19. Wienke D., Cammann K. Analytical 4D Infrared Tomography Using an InSb Focal Plane Array Sensor. 1. 3D Infrared Tomography (Single-Wavelength Approach), Anal. Chem., v.68 (22), p. 3987–3993, 1996
20. Larsen R. A., Akao K., Sugiyama H., Koshoubu J. Advanced Infrared Imaging for Sample Analysis. Spectroscopy, Aug 1, 2009
21. <http://spectroscopyonline.findanalytichem.com/FT-IR+Spectroscopy?subid=57>
22. Gat N., Scriven G., Garman J., Li M. De, Zhang J. Development of four-dimensional imaging spectrometers (4D-IS)
23. Gat, N. "Imaging Spectroscopy Using Tunable Filters: A Review." Proc. SPIE Vol. 4056, p.50-64, Wavelet Applications VII, Harold H. Szu, Martin Vetterli; William J. Campbell,, James R. Buss, Ed. Publ. Date: 04/2000.
24. [http://www.perkinelmer.com/spotlight400/.](http://www.perkinelmer.com/spotlight400/)
25. <http://www.varianftir.com/ebookchre-pm.html>
26. <http://www.varianinc.com/image/vimage/docs/products/spectr/ftir/brochures/si-1079.pdf>
27. Stranick S. J., Gu1 X., Chase D. B., Michaels C. A. Chemical Imaging of Thin Film Polymer Blends With Near-Field Infrared Microscopy and



Spectroscopy. Preprint, ICAVS Special Issue Vibrational Spectroscopy

28. Sun W. X., Shen Z. X. A Practical Nanoscopic Raman Imaging Technique Realized by Near-field Enhancement. *Mater. Phys.Mech.* v.4, p.17-21, 2001.
29. Casse B.D.F et al. Imaging with Subwavelength Resolution by a Generalized Superlens at Infrared Wavelengths. *Optics Letters*, v.34, №13, p.1994-1996, 2009.
30. Li X., Xu W., Sutton M. A., Mello M. In Situ Nanoscale In-Plane Deformation Studies of Ultrathin Polymeric Films During Tensile Deformation Using Atomic Force Microscopy and Digital Image Correlation Techniques. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, v.6, №1, p.4-12, 2007.
31. <http://www.america.gov/multimedia/photogallery.html#/4110/atoms/>
32. Norton M., Kindsfather R., Dixon R. "Infrared (3-12 $\mu$ ) Narrowband and Hyperspectral Imaging Review", in *Imaging Spectrometry*, Proc. SPIE 2480, p.295-313, 1995
33. Rapp R. J., Register H. I. "Infrared Imaging Spectroradiometer Program Overview", in *Imaging Spectrometry*, Proc. SPIE 2480, p.314-321, 1995.
34. Gillett F. C. "Infrared Arrays for Astronomy", in *Infrared Detectors for Instrumentation and Astronomy*, Proc. SPIE 2475, 2-7 (1995).
35. Vincent L. —Morphological Grayscale Reconstruction in Image Analysis: Applications and Efficient Algorithms,|| *I.E.E.E. Transactions on Image Processing*, 1993, Vol. 2, (2), April, p. 176–201.
36. Geiger B. Three-Dimensional Modeling of Human Organs and its Application to Diagnosis and Surgical Planning, 1993, Ph.D. thesis, Ecole des Mines de Paris, France.

## ЧАСТЬ 2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК

### 2.1. Метод внешнего отражения

Измеряя спектр отражения традиционным способом на границе воздух-вещество можно найти Бугеровский коэффициент поглощения, для чего используются методы Френеля, классического дисперсионного анализа или Крамерса–Кронига. Показатели  $n$  и  $k$  связаны с коэффициентом отражения при угле падения  $\theta = 0$  формулой:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

Измерения при угле близком к нормали дают одно уравнение с 2-мя неизвестными  $n$  и  $k$ . Поэтому в общем случае, когда величина  $n$  имеет сильную дисперсию, метод Френеля для определения оптических постоянных требует измерений коэффициента отражения при 2-х углах падения (обычно 20 и 70 град). Измерения коэффициента отражения при скользких углах падения 70-80 град особенно эффективны при исследовании тонких пленок, для этого выпускается специальное оборудование, см. Рис. 2.1.1. Однако в этом случае измерения должны проводиться в поляризованном свете, поскольку интенсивность спектра очень сильно зависит от поляризации излучения, см. Рис. 2.1.2.

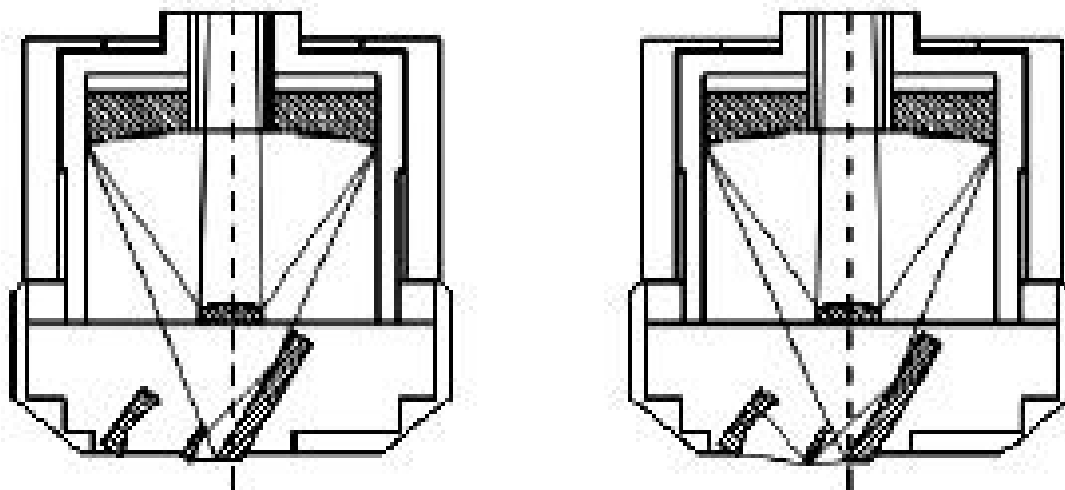


Рис. 2.1.1. Объектив скользящего падения луча на образец для ИК-микроскопа, фирма Bruker Optics. Слева режим визуального наблюдения и установки, справа-рабочий режим скользящего угла.

Следует отметить, что определение оптических постоянных на основе измерений по методу Френеля требуют высокой точности первичных экспериментальных данных, в противном случае решение 2-х уравнений Френеля не может быть получено. Для преодоления этих трудностей используются в основном два метода: метод Крамерса—Кронига и классический дисперсионный анализ.

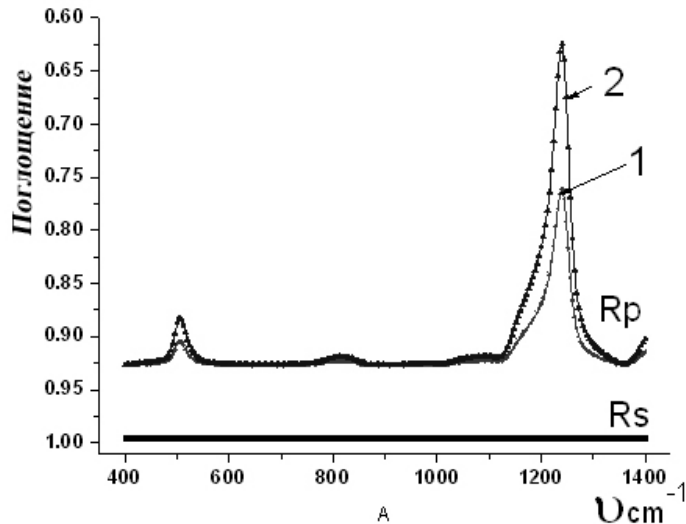


Рис. 4.1.2. Спектр поглощения/отражения пленки  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}$  для угла падения  $75^\circ$ . Толщина пленки: 1- $50\text{ \AA}$ , 2 - $100\text{ \AA}$ .

$R_s$  – электрич. вектор падающей волны перпендикулярен пл. падения ( $E \perp$ ).  $R_p$  – электрич. вектор падающей волны параллелен пл. падения ( $E \parallel$ ).

### 2.1.1. Соотношения Крамера — Кронига

Комплексное значение для амплитудного коэффициента отражения  $\hat{r}$  и связанного с ним показателя преломления может быть для угла падения вблизи нормали записано в виде:

$$\hat{\epsilon} = \frac{n - i\kappa - 1}{n - i\kappa + 1} = r e^{i\varphi}, \quad r = \sqrt{R}$$

$$\ln \hat{\epsilon} = \ln r + i\varphi \quad (2.1)$$

Можно показать, что  $\theta$  может быть представлено в виде интеграла:

$$\varphi(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln r(\omega_1)}{\omega^2 - \omega_1^2} d\omega_1 \quad (2.2)$$

где  $\omega_1$  - фиксированная частота, на которой вычисляются конкретные значения оптических постоянных  $n$  и  $\kappa$ , а  $\omega$  - текущая частота.

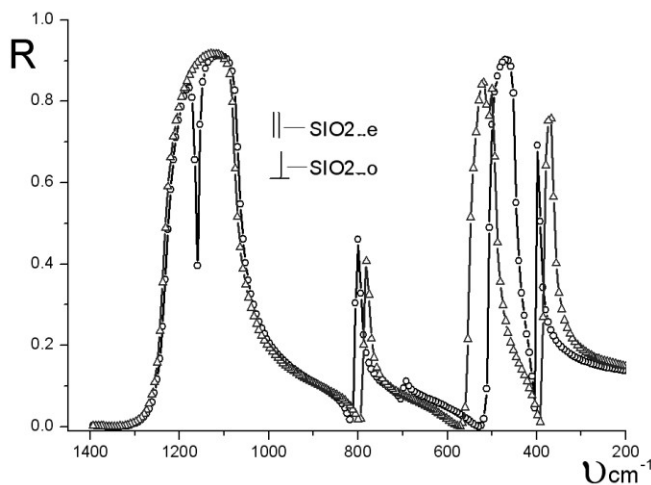


Рис. 2.1.3. ИК-спектры отражения кристаллического кварца (для обыкновенного луча— $E \perp C$ ): (для необыкновенного луча— $E \parallel C$ ).  $E$ - эл.вектор световой волны,  $C$ - оптич. ось кристаллического кварца.

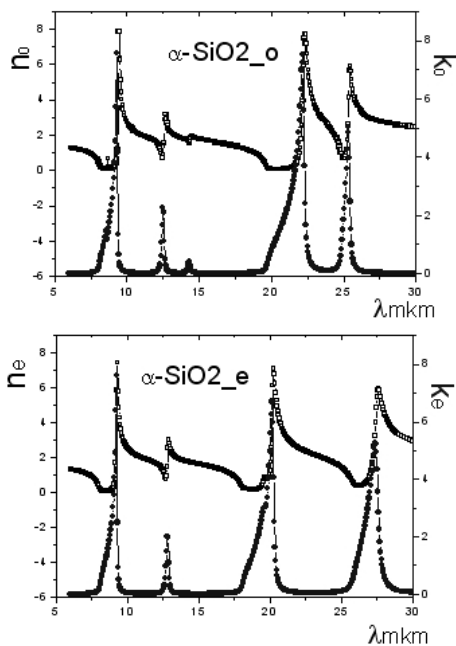


Рис. 2.1.4. Оптические постоянные кристаллического кварца в ИК-области (вверху для обыкновенного луча —  $E \perp C$ ): (внизу для необыкновенного луча —  $E \parallel C$ ).  $E$  - эл.вектор световой волны,  $c$  - оптич. ось кристаллического кварца.

Соотношения Крамера — Кронига позволяют получить значения  $\theta(\omega)$  по измерениям одной переменной  $\gamma(\omega)$ , по спектру отражения, которой с помощью специальных приемов можно ограничить определенными окрестностями частотного интервала  $\omega$ , в котором производятся измерения. На Рис. 2.1.5 представлены результаты, полученные с помощью метода Крамера—Кронига для кристаллического кварца на основе обработки спектров внешнего отражения, полученных при угле падения 10 гр.

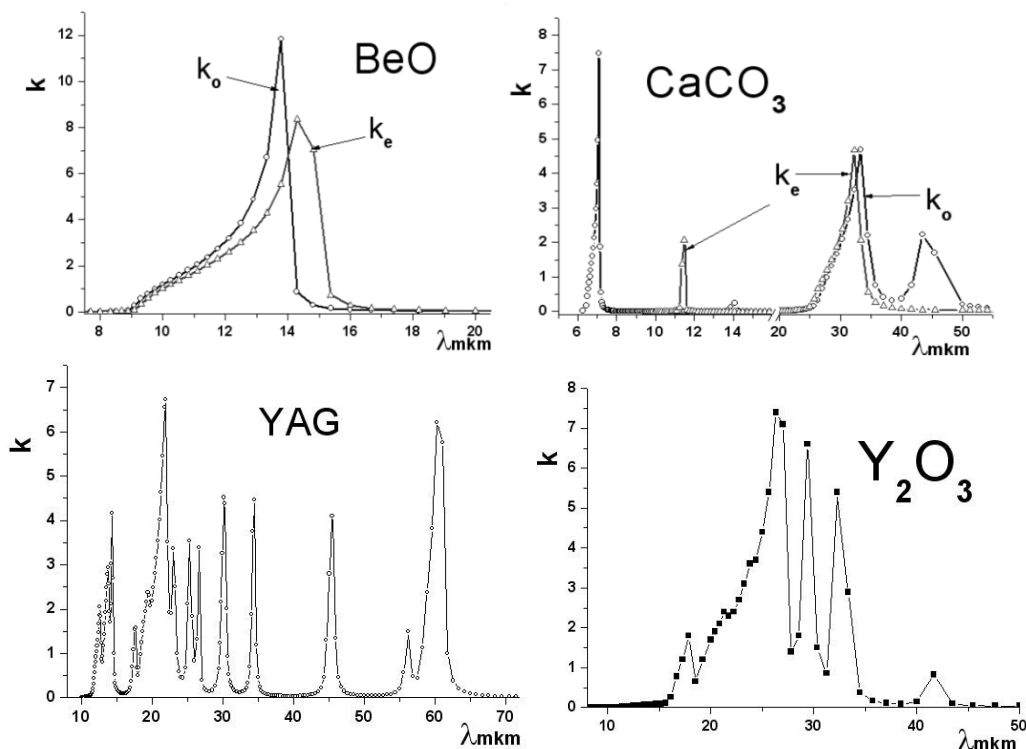


Рис. 2.1.5. ИК-спектры показателей поглощения кристаллов: YAG,  $Y_2O_3$ , BeO,  $CaCO_3$

Погрешность данных для  $n$  и  $\kappa$  составляет примерно 5% для наиболее интенсивных полос кристаллов, в области малого поглощения погрешность

значительно выше. Типичные примеры ИК-спектров констант для ряда оптических кристаллов приведены выше на Рис. 2.1.5. На Рис. 2.1.6. представлены результаты, полученные путем обработки с помощью метода Крамерса—Кронига спектров отражения, полученных в неполяризованном свете, для более сложных биологических объектов с анизотропным строением, основу которых составляют нанокристаллы гидроксиапатита в виде волокон, внедренных в среду матрикса.

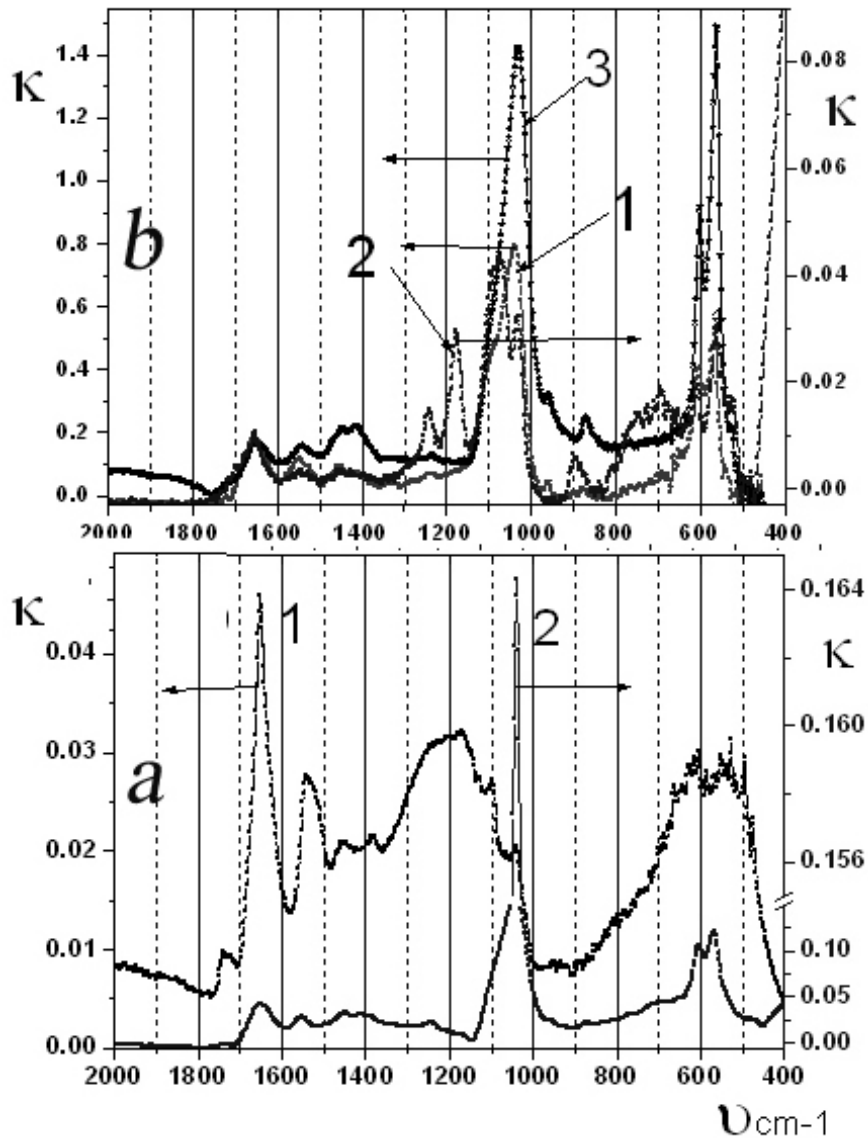


Рис. 2.1.6. Спектры показателей поглощения для ряда биологических объектов, отличающихся содержанием нанокристаллического гидроксиапатита. *a)* 1 - пластинка из рога быка, 2 - берцовая кость быка. *b)* 1 - бивень мамонта (Якутия) поперечный срез, 2 - продольный срез, 3 - бивень слона, поперечный срез.

Из Рис.2.1.6 видно, что судя по спектрам состав объектов остается в значительной мере постоянным, однако соотношение компонент нанокристаллы гидроксиапатита - матрикс меняется, что приводит к изменению также и механических свойств(твердость, модуль сдвига и др.). Обращает внимание сильная зависимость вида спектра от ориентации образца, см. Рис.2.1.6 *b* кривые 1 и 2. Это связано с анизотропией свойств

этого объекта. В Таблице 4.1 дано отнесение главных полос дентина и эмали.

Таблица 2.1

Главные колебательные полосы дентина и эмали

Полосы	Эмаль (см-1)	Дентин (см-1)	Отнесение полос
1	3567	-	<b>ОН</b> валентные
2	3369	3363	<b>О-Н</b> и <b>Н-Н</b> группы валентные колебания: полисахариды, протеин
3	1637	1652	<b>Н<sub>2</sub>O</b> и органический материал-эмаль-Амид I (протеин <b>С=O</b> валентные)
4	1544	1547	Амид II (протеин <b>Н-Н</b> деформационные, <b>С-N</b> валентные )
5-7	1200-900	1200-900	$\nu_1$ $\nu_3$ <b>PO<sub>4</sub></b> валентные ( минерал )
8	890-850	890-850	$\nu_2$ <b>CO<sub>3-2</sub></b> (минерал) тип В
9-10	700-450	700-450	$\nu_4$ <b>PO<sub>4</sub></b> деформационные ( минерал )

### 2.1.2. Классический дисперсионный анализ (КДА)

Трудности определения  $n$  и  $\kappa$  удастся обойти с помощью метода, который извлекает необходимую информацию из данных по отражению. При этом трудности переходят из экспериментальной области в аналитическую, поскольку показатели  $n$  и  $\kappa$  неявно зависят от коэффициента отражения  $R$  и в общем случае могут быть найдены только приближенными методами. Тем не менее, появление вычислительной техники значительно облегчило решение этой задачи, и аналитическая обработка данных измерений отражения или поглощения и широко практикуется.

Один из методов состоит в определении оптических показателей с помощью явлений поляризации. Однако техника поляризационных измерений в далекой инфракрасной области часто неудобна, поскольку условия получения достаточно интенсивных световых потоков, выбора подходящих для данной цели материалов и т. д. определяются взаимно противоречивыми требованиями. Совсем другой подход представляет дисперсионный анализ, в котором оптические показатели и параметры определяются методом последовательных приближений (метод проб), приближенные значения параметров испытываются на дисперсионных уравнениях с помощью вычислительной машины и результаты сравниваются с измеренным значением коэффициента отражения  $R$ . Эти приближенные значения последовательно уточняются до удовлетворительного совпадения при сопоставлении с экспериментальными значениями  $R$ . Следует отметить, что ионы обуславливают диэлектрическую проницаемость  $\epsilon\nu$  на частотах, достаточно больших по сравнению с ионным резонансом, но меньших, чем частоты, соответствующие полосам электронных переходов. Тогда для ИК-области, где проявляются колебания тяжелых ионов длинноволновая

диэлектрическая постоянная  $\varepsilon_0$  для одного осциллятора с массой  $M$  при  $\omega=0$  имеет вид:

$$\varepsilon_{ro} = n_o^2 = \varepsilon_v + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 M \omega_o^2} \quad (2.3)$$

Тогда уравнения для вещественной и мнимой части диэлектрической проницаемости будут иметь вид:

$$n^2 - \chi^2 = \varepsilon_v + \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_v) \omega_o^2 (\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.4)$$

$$2n\chi = \frac{(\varepsilon_o - \varepsilon_v) \omega_o^2 (\omega_o^2 \omega \gamma)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.5)$$

В такой форме дисперсия выражена через  $\varepsilon_o$  и  $\varepsilon_v$ , а не через атомные константы (исключая область резонанса). Ход коэффициента отражения в резонансной области имеет особое значение.

### **Классический дисперсионный анализ (КДА) и расчет оптических постоянных**

В общем случае множества осцилляторов уравнения (2.3) - (2.5) видоизменяются в результате процесса суммирования:

$$n^2 - \chi^2 = \varepsilon_v + \sum_j \frac{N_j e^2 f_j}{\varepsilon_0 M_j} \frac{\omega_j^2 - \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (2.6)$$

$$2n\chi = \sum_j \frac{N_j e^2 f_j}{\varepsilon_0 M_j} \frac{\omega \gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (2.7)$$

$$\varepsilon_o = \varepsilon_v + \sum_j \frac{N_j e^2 f_j}{\varepsilon_0 M_j \omega_j^2} \quad (2.8)$$

Расчет по методу КДА обычно опирается на какие либо априорные данные, позволяющие получить предварительную информацию о числе полос в анализируемом спектре. Оба рассмотренных метода Крамерса—Кронига и КДА требуют значительных вычислительных ресурсов для их реализации. Однако в настоящее время многие производители спектральной аппаратуры ввели метод Крамерса—Кронига в оболочку стандартных вычислительных программ и этот метод постепенно переходит в разряд рутинных, хотя и требует опыта и знаний для своего корректного применения. Особенно это становится актуальным, когда объект не вполне соответствует критериям применимости метода (малый угол падения,

плоский и гладкий образец и др. требования, которые зачастую не выполняются на практике). На Рис. 2.1.7-2.1.9 показаны примеры разложения полос поглощения на составляющие методом КДА по данным разных авторов.

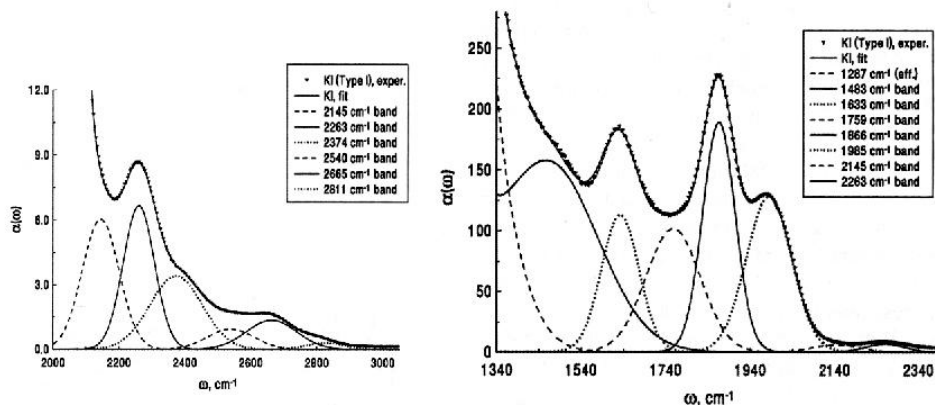


Рис.2.1.7 а. Разложение сложной полосы 1340-3000 см<sup>-1</sup> плавленного кварца в области поглощения обертонов на отдельные контура методом КДА.

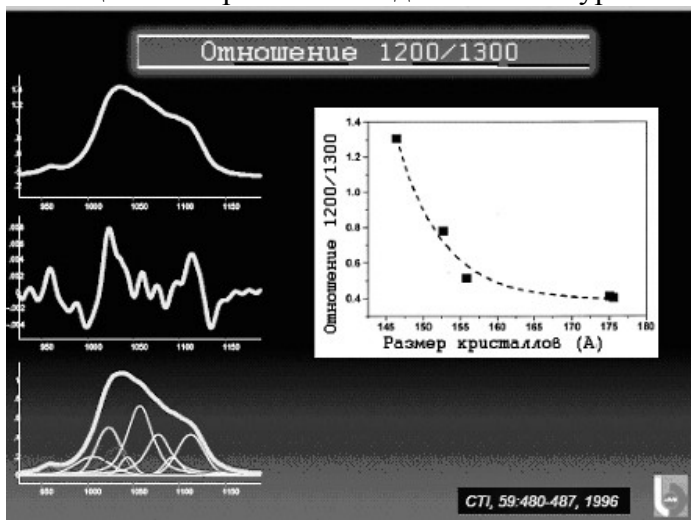


Рис.2.1.7 б. Соотношение полос 1020/1030 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре поглощения нанокристаллического гидроксиапатита. Слева сверху, ИК-полоса поглощения со сложным контуром, в центре первая производная от ИК-полосы, внизу результат разложения контура полосы на составляющие методом КДА. Справа показан график отношения интенсивностей полос 1020/1030 см<sup>-1</sup> в зависимости от размеров отдельных нанокристаллов гидроксиапатита.

Ниже в Таблице 2.2 дано отнесение отдельных полос для свободного иона



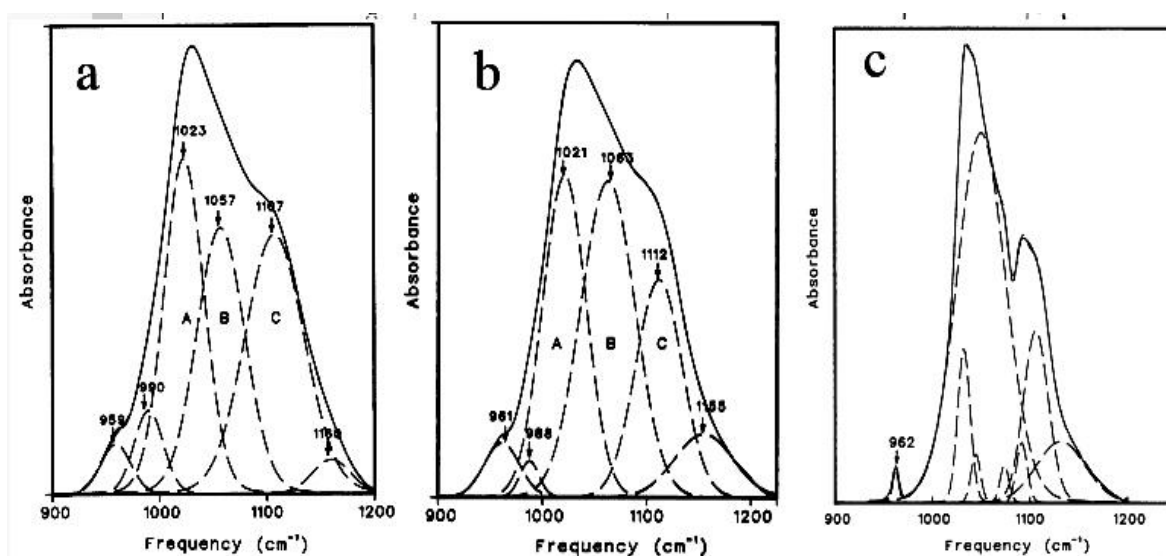


Рис. 2.1.8. ИК-полоса поглощения 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  иона  $\text{PO}_4^{3-}$  гидроксиапатита.

**a** - чистый синтетический гидроксиапатит (размеры нанокристаллов 100-190Å). А, В, С-основные полосы. Для описания огибающего контура методом КДА необходимо было использовать 6 полос. **b** - карбонат-замещенный нанокристаллический гидроксиапатит (содержание карбоната 4,5%), (размеры нанокристаллов 200-450Å). **c** - чистый высококристаллический гидроксиапатит. Для корректного описания огибающего контура методом КДА необходимо было использовать 8 полос.

### 2.1.3. Метод дифференцирования в спектроскопии отражения

В абсорбционной спектроскопии для увеличения контрастности спектров и выявления характерных особенностей часто используется преобразование спектров путем их дифференцирования. Первая производная и остальные нечетные производные от симметричной полосы с контуром Лорентца или Гаусса имеют дисперсионную форму, Рис.2.1.9. Экстремумы этих производных соответствуют точкам перегиба на дифференцируемой кривой. Вторая производная и остальные четные производные от симметричной полосы с контуром Лоренса или Гаусса имеют более сложную форму. Малые экстремумы этих производных соответствуют точкам перегиба на дифференцируемой абсорбционной полосе, а центральный экстремум соответствует максимуму этой полосы.

В спектроскопии отражения для определения положения максимума поглощения приходится вести предварительную обработку спектра и вычислять положение пика поглощения. Обычно это делается с помощью метода КК, но эта процедура предъявляет определенные требования к качеству спектра отражения. В первую очередь это требование касается широты области, в которой должен быть получен спектр отражения. Следует отметить, что дифференцирование спектра отражения  $R(\nu)$  также возможно и позволяет в случае слабых полос ( $k < 0.1$ ) поглощения (обертонные, составные и примесные полосы) добиться получения высоко контрастного спектра и тем самым удастся повысить достоверность измерений слабых полос.

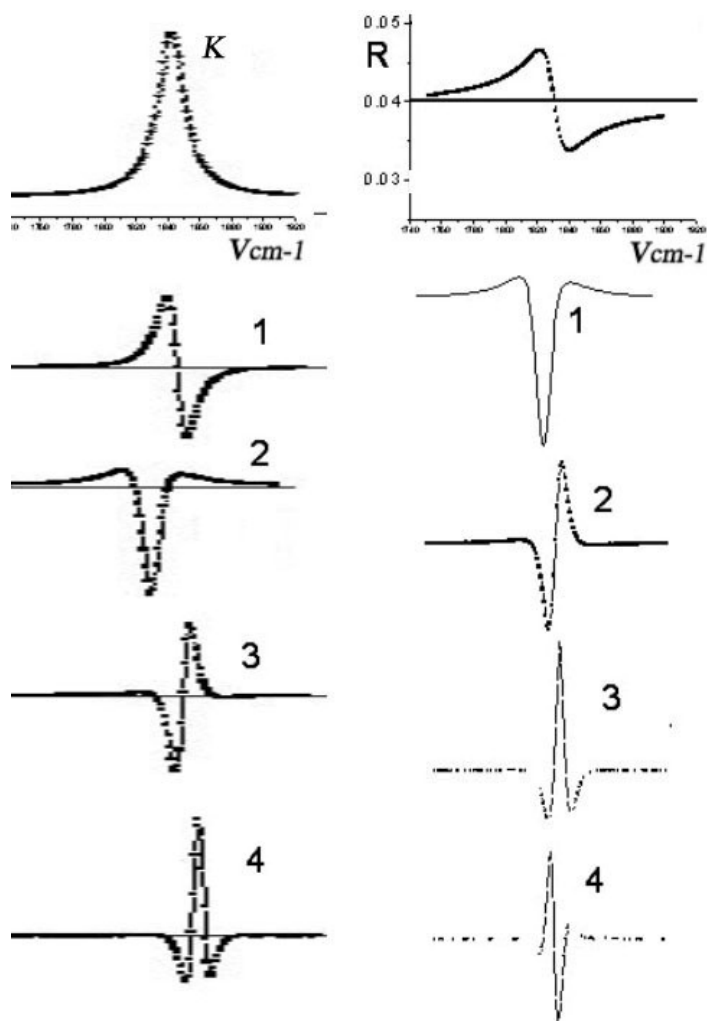


Рис.2.1.9. Слева. Полоса поглощения  $K(\nu)$  с Лорентцовским контуром и ее производные (1-4) Справа. Полоса отражения  $R$  (соответствующая  $k = 0.1$ ) и ее производные.

Первая производная от такой полосы  $R(\nu)$  сразу дает положение минимума поглощения, т.к. в этом случае главный экстремум первой производной от  $R(\nu)$  подобен второй производной от полосы поглощения  $k$  и соответствует точке перегиба кривой  $R(\nu)$ . Эта точка, в свою очередь, соответствует максимуму для симметричной полосы поглощения  $k$ , см. Рис.2.1.9. Особенность такого приема в применении к спектрам отражения заключается в том, что форма полосы  $R(\nu)$  при  $k < 0.1$  носит дисперсионный характер, поскольку зависит только от  $n$  и практически не зависит от  $k$ . Спектр 1-ой производной от  $R(\nu)$  несколько уже, чем собственно ширина полосы поглощения, при этом экстремумы в нижней части кривой, см. Рис.2.1.10, менее выражены чем для 2-ой производной от  $k$ , что приводит к большому сходству спектров 1-ой производной от  $R(\nu)$  и спектра поглощения.

Таким образом, при малых значениях  $k < 0.1$  удобно работать со спектром отражения и его легко трансформировать с помощью дифференцирования в спектр весьма похожий на спектр поглощения, что делает удобным такой метод особенно при исследовании мало интенсивных спектров в окрестности крутых склонов фундаментальных полос. При исследовании методом разностной спектроскопии отражения сверхтонких пленок, образующихся в процессе полировки поверхности и являющихся

объектом исследования, в качестве образца сравнения можно использовать данные  $R_{эт}$ , полученные на образцах-подложках, имеющих заведомо меньшую толщину ПС, чем у исследуемых объектов, или данные для сколов.

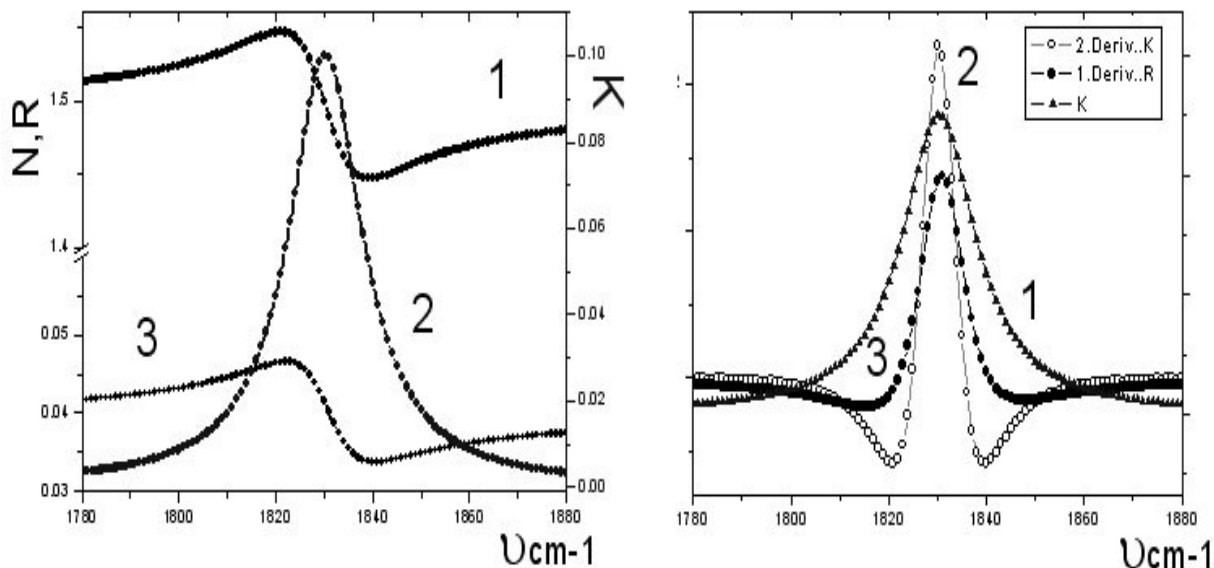


Рис. 2.1.10. Слева. 1 - показатель преломления, 2 - полоса поглощения  $k(\nu)$  с Лорентцовским контуром, 3 - полоса отражения  $R$ , соответствующая полосе  $k(\nu) = 0.1$ . Справа. 1 - Полоса поглощения  $k(\nu)$ , 2 - 2-ая производная  $d^2 k(\nu)/d\nu^2$ , 3 - 1-ая производная  $dR(\nu)/d\nu$ .

В качестве образца сравнения удобно также использовать кривую  $R_{эт}$ , получающуюся при стандартной операции сглаживания кривой  $R$ .

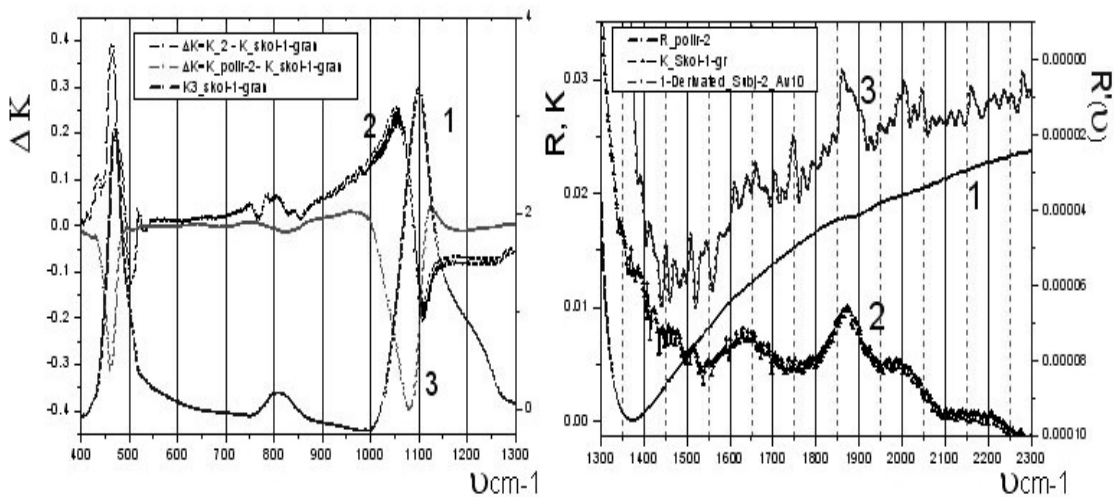


Рис. 2.1.11. ИК-спектры полированного кварцевого стекла. Слева (интервал 400-1300 см<sup>-1</sup>): 1- $R(\nu)$ , 2,3-разностные спектры  $\Delta k$  для разных техпроцессов обработки стекла. Справа (интервал 1300-2300 см<sup>-1</sup>): 1- $R(\nu)$ , 2- $k(\nu)$ , расчет по Крамерсу-Кронигу, 3-1-ая производная  $dR(\nu)/d\nu$ .

Поскольку в случае сверхтонких пленок величины  $R$  и  $R_{эт}$  близки между собой, то измерения  $\Delta R$  позволяют достичь большого контраста, что облегчает анализ небольших отклонений величины  $R$  от образца сравнения  $R_{эт}$ . Для примера на Рис.2.1.11 приведены для кварцевого стекла

обычные спектры отражения  $R$  и разностные спектры отражения  $\Delta R$ , Рис. 2.1.12. В качестве образца сравнения  $R_{эт}$  использовались данные для сколов кварцевого стекла. Из Рис.2.1.12 видно, что спектр  $\Delta R$  намного контрастнее  $R$ , см. Рис. 2.1.11.

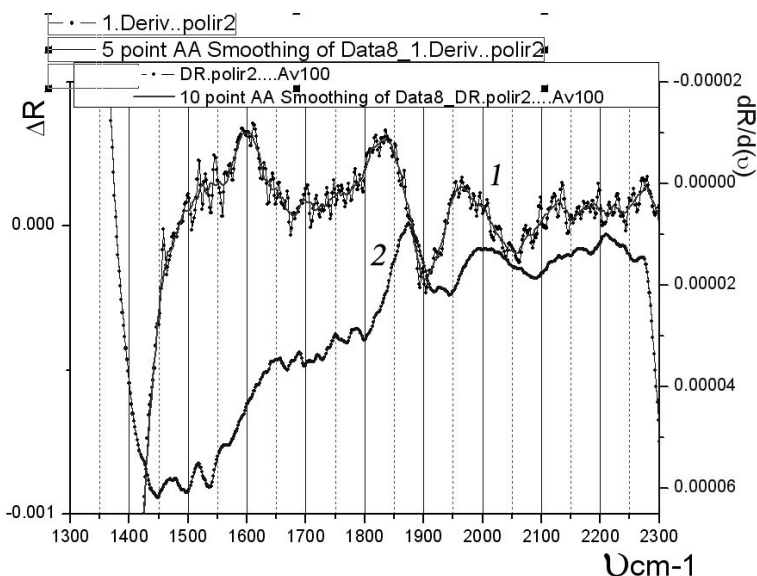


Рис. 2.1.12. ИК-спектры полированного кварцевого стекла (интервал 1300-2300  $\text{см}^{-1}$ ): 1 - разностный спектр  $\Delta R = R - R_{Av100}$ , 2 - 1-ая производная  $dR(v)/d(v)$ .

Дифференцирование спектра  $R$  позволяет определить положение максимумов полос в спектре поглощения. Из Рис. 2.1.12 видно, что для *слабых* полос поглощения после дифференцирования экстремумы 1-ой производной  $dR/d(v)$  совпадают с точками перегиба кривой  $\Delta R$ . При этом экстремумы  $dR/d(v)$  также совпадают с максимумами полос поглощения, см. Рис. 2.1.11.

## Литература к разделу 2.1

1. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.Мир,1982.
2. Кизель В. А. Отражение света. М.: Наука,1973, 351с.
3. Кубелка П. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
4. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.Мир,1985.
5. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир,1970.
6. Mirabella Jr.F.M., Harrick N. J. Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement. NY, Marcel Dekker, Inc. 1985.
7. Золотарев В.М. Методы исследования материалов фотоники. СПб, ИТМО, 2008, 274с.
8. Efimov A. M., Pogareva V. G. IR absorbtion spectra of vitreous silica and silica glasses: The nature of bands in the 1300-5000 $\text{см}^{-1}$  region. Chemical Geology. 229(2006), p.198-217.
9. CRC Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast, Ed. (CRC Press, Cleveland, 1974) p. B-133. Refractive indexes in the midinfrared are assumed to be close enough to the values reported for visible light radiation ( $n \sim nD$ ).
10. Лейкин М. В., Молочников Б. И., Морозов В. Н., Шакарян Э. С. Отражательная рефрактометрия. Л.: Машиностроение, 1983, 223с.

11. Primera-Pedrozo O.M, Soto-Feliciano U.M, Pacheco-Londoño L., Hernández-Rivera S.P. Detection of High Explosives Using Reflection Absorption Infrared Spectroscopy with Fiber Coupled Grazing Angle Probe/FTIR. Intern. J.Sensing and Imiging. v.10, №1-2, 2009.
12. <http://www.springerlink.com/content/120000/?p=4d095052f74c44b585748828e487b8f9&pi=0>
13. Wendlant W.W., Hecht H.G. Reflectance Spectroscopy. Interscience, NY, 1966.
14. Wilson, J., Hench L. L., Greenspan D., Bioceramics, v.8, Pergamon/Elsivier Science Ltd., Oxford. 1995
15. Goto, T., Wakamatsu N., Kamemizu H., Iijima M, Y. Doi, Moriwaki Y., —Sintering Mechanism of Hydroxyapatite by Addition of Lithium Phosphate, || J. Mater. Sci.—Medicine, 1991, v.2, p.149-152.
16. Wang, P. E., Chaki T.K. —Sintering Behavior and Mechanical Properties of Hydroxyapatite and Dicalcium Phosphate, || J. Mater.Sci. —Medicine, 1993, v.4, p. 150158.
17. Pleshko N., Boskey A., Mendelsohn R. Novel infrared spectroscopic method for the determination of crystallinity of hydroxyapatite minerals. Biophys J., 1991 , v.60, №4, p. 786–793.
18. Bachmann L., Diebolder R., Hibst R., Zezell D.M. Infrared absorptions bands of enamel and dentin tissues from human and bovine teeth, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2003, v.38, №1, p. 1-14.

## 2.2. Метод нарушенного полного внутреннего отражения

Метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) был введен в ИК-спектроскопию в начале 60-х годов. Он заключается в регистрации света, полностью отраженного от границы двух сред, различающихся между собой по оптической плотности. Схематически явление НПВО изображено на Рис. 4.2.1. Падающий свет отражается от границы кристалла и исследуемого вещества. Отражающий кристалл изображен в виде полуцилиндра; его коэффициент преломления  $n_1$  выше, чем коэффициент преломления исследуемого образца  $n_2$ . В том случае, когда угол падения луча  $\theta$  больше критического угла  $\theta_{кр}$ , определяемого соотношением

$$\sin \theta_{кр} = n_2/n_1$$

имеет место полное внутреннее отражение.

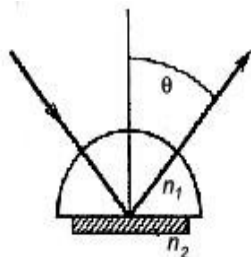


Рис.2.2.1. Принципиальная схема нарушенного полного внутреннего отражения (метод НПВО)

Взаимодействие излучения со средой приводит к поглощению волн определенной длины, в результате чего интенсивность отраженного света уменьшается. Таким образом, спектр НПВО имеет много общего со спектром

пропускания (Рис. 2.2.2 а и б). В отличие от спектра НПВО обычный спектр отражения от оптически плотной среды дает информацию только об изменении показателя преломления, несмотря на сильное уменьшение интенсивности отраженного света (Рис. 2.2.2 в).

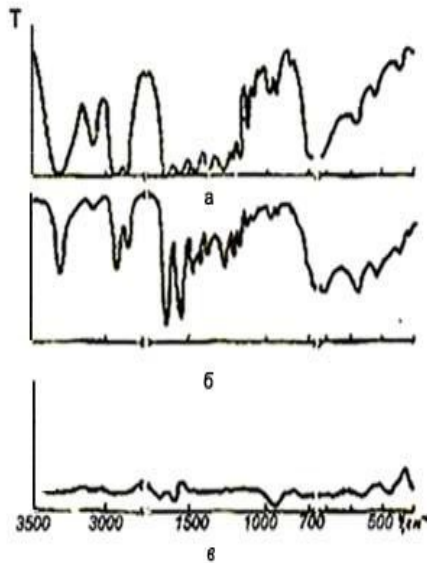


Рис. 2.2.2. ИК-спектры поликапроамида: а - спектр пропускания, толщина слоя образца  $d = 0,004$  мм; б - НПВО-спектр,  $\theta = 45^\circ$ , кристаллический KRS-5, в - спектр отражения,  $\theta = 55^\circ$

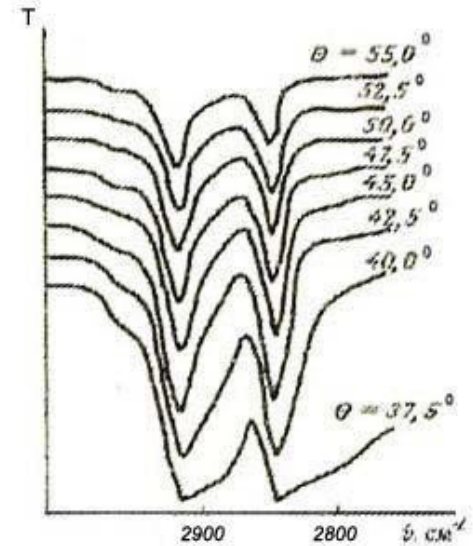


Рис. 2.2.3. НПВО-спектры полиэтилена при разных углах  $\theta$ . Кристалл KRS-5.

К особым достоинствам метода НПВО следует отнести: а) возможность исследования сильно поглощающих образцов без применения ультратонких срезов; б) исследование проб большой толщины или нанесенных на подложку; в) возможность изучения поверхностных эффектов.

Распространение электромагнитной волны в поглощающей среде определяется комплексным показателем преломления, который связан непосредственно молекулярными свойствами среды.

Падающий пучок распространяется внутри элемента НПВО, падает на границу раздела двух сред: элемент НПВО-объект с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ , соответственно. При этом поле  $E$  проникает в среду  $n_2$  и убывает по экспоненте в направлении координаты  $Z$ .

$$E = E_0 \exp\left[-\frac{2\pi}{\lambda_1} (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2} \cdot Z\right]$$

где  $\lambda_1 = \lambda/n_1$ ,  $Z$ - координата, направленная вглубь среды  $n_2$ .

Предыдущее выражение можно представить в виде:

$$E = E_0 \exp[-\gamma \cdot Z]$$

$$\gamma = \frac{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}{\lambda_1}$$

где  $Z = dp = 1/\gamma$  – глубина проникновения волны  $E$  в среду  $n_2$ , когда величина  $E = E_0 \exp(-1)$ .



Рис. 2.2.4. Схема метода НПВО.

Поскольку  $R=I/I_0$ , то по аналогии коэффициент пропускания  $T=\exp(-Kd)$ , где  $T$ -пропускание,  $K$ -Бугеровский коэффициент поглощения,  $[см^{-1}]$ ,  $K=4\pi n\kappa/\lambda$ , где комплексный показатель преломления  $\bar{n} = n(1 - i \kappa)$ . В условиях НПВО для малых  $K$  можно записать  $I = I_0$  и  $R = 1$ . Поэтому для слабого поглощения коэффициент отражения в условиях  $\theta > \theta_{крит}$  можно приближенно представить в виде:

$$R = \exp(-Kde) \approx (1-a)$$

Поскольку поле  $E$  в среде  $n_2$  существует в 3-х ортогональных направлениях,  $XUZ$ , то согласно Рис.2.2.4 компонента  $EY_0$  – перпендикулярна плоскости падения,  $EX_0$  – лежит в плоскости падения, а  $EZ_0$  – параллельна плоскости падения. При этом для толстых образцов, должно соблюдаться условие, когда толщина  $t \gg 1/\gamma$ , для тонких пленок, соответственно  $t \ll 1/\gamma$ .

Тогда для полубесконечной среды (толстые образцы) имеем:

$$E_{\perp} = EY_0 = \frac{2\cos\theta}{(1-n_{21}^2)^{1/2}}$$

$$EX_0 = \frac{2(2\sin^2\theta - n_{21}^2)\cos\theta}{(1-n_{21}^2)^{1/2}[(1+n_{21}^2)\sin^2\theta - n_{21}^2]^{1/2}},$$

$$EZ_0 = \frac{2\sin^2\theta \cdot \cos\theta}{(1-n_{21}^2)^{1/2}[(1+n_{21}^2)\sin^2\theta - n_{21}^2]^{1/2}}$$

где относительный показатель преломления  $n_{21} = n_2/n_1$ ,  $n_{31} = n_3/n_1$ ,  $n_{32} = n_3/n_2$ .

Для тонкой пленки имеем:

$$E_{\perp} = 2 \cos \theta / (1 - n_{31}^2)^{1/2}$$

$$E_{\parallel} = \frac{2 \cos \theta [(1 + n_{32}^4) \sin^2 \theta - n_{31}^2]^{1/2}}{(1 - n_{31}^2) [(1 + n_{31}^2) \sin^2 \theta - n_{31}^2]^{1/2}}$$

Коэффициент ослабления  $a$  равен:

$$a = \frac{n_{21} \cdot K}{\cos \theta} \int_0^t E^2 dZ$$

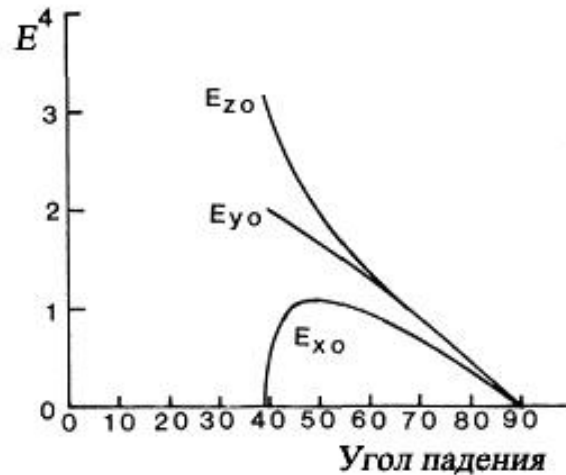


Рис.2.2.5. Амплитуды эл.поля световой волны для поляризованного света в зависимости от угла падения. Среда  $n_1 = 2.4$ ,  $n_2 = 1.5$ .

Для полубесконечной среды-толстые образцы ( $t \rightarrow \infty$ ) имеем:

$$a = \frac{n_{21} K \cdot E_0^2}{2 \gamma \cos \theta}$$

Для тонкой пленки ( $t = d$ , где  $d$  - толщина пленки) имеем:

$$a = \frac{n_{21} K \cdot d \cdot E_0^2}{\cos \theta}$$

Поскольку  $a = Kde$ , и учитывая, что для параллельной поляризации имеет место равенство:  $E_0^2 = E_{X0}^2 + E_{Z0}^2$  получаем после интегрирования:

Для толстых образцов:

$$de_{\perp} = \frac{n_{21} \lambda_1 \cos \theta}{\pi (1 - n_{21}^2) (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

$$de_{\parallel} = \frac{n_{21} \lambda_1 (2 \sin^2 \theta - n_{21}^2) \cos \theta}{\pi (1 - n_{21}^2) [(1 + n_{21}^2) \sin^2 \theta - n_{21}^2] (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{1/2}}$$

Для тонких пленок:

$$de_{\perp} = \frac{4 n_{21} d \cos \theta}{(1 - n_{31}^2)}$$



$$d_{e\parallel} = \frac{4n_{21}d\cos\theta[(1+n_{32}^4)\sin^2\theta - n_{31}^2]}{(1-n_{31}^2)(1+n_{31}^2)\sin^2\theta - n_{31}^2}$$

При достаточном удалении от критического угла дисперсия мало влияет на форму полосы и изменения видны лишь на крыльях полосы поглощения (отклонение контура полосы от Лорентцовой формы). На Рис.2.2.2, 2.2.3 и 2.2.6 показано, как меняется вид спектра НПВО при изменении условий его регистрации.

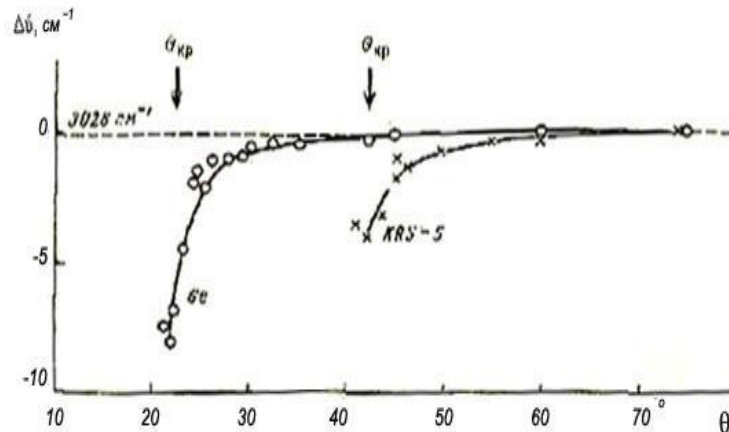


Рис.2.2.6. Смещение максимума полос поглощения полистирола при 3028 см<sup>-1</sup> спектре НПВО при приближении к критическому углу.

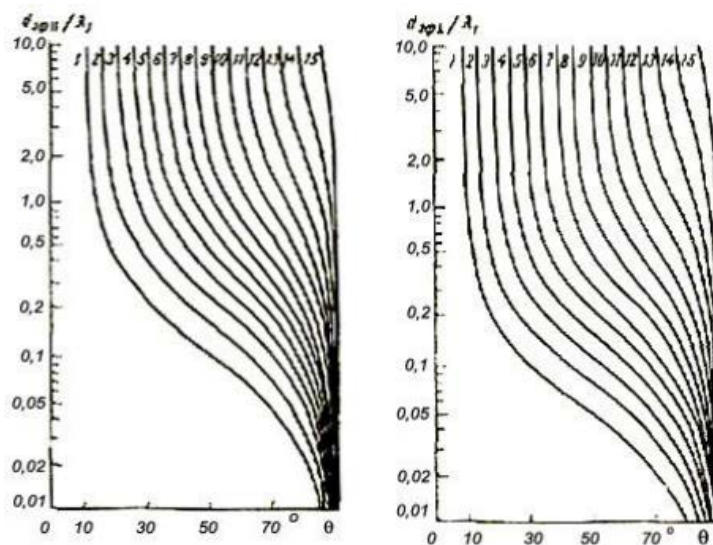


Рис.2.2.7. Зависимость эффективной толщины слоя  $d_{e\perp}$  от угла  $\theta$  для излучения, поляризованного перпендикулярно (а) и параллельно (б) к плоскости падения.

Величина  $d_{e\parallel} \equiv d_{эф\parallel}$  для массивных сред всегда больше, чем  $d_{эф\perp}$  (в частности, при  $\theta = 45^\circ$ ,  $d_{эф\perp} = 1/2 d_{эф\parallel}$ ), поэтому параллельно поляризованный свет дает более контрастный спектр. На Рис.2.2.5 представлены данные по зависимости относительной толщины слоя от угла падения луча при различных показателях преломления. В силу пропорциональности эффективной толщины слоя длине волны падающего света в спектре НПВО более контрастными являются полосы в

длинноволновой области.

Для твердых тел не всегда удается добиться воспроизводимости контакта, поэтому целесообразно использовать внутренний стандарт. Интенсивность отраженного света, очевидно, зависит от анизотропии и ориентации образца. Уравнения Френеля для поляризованного света, отраженного от анизотропной пленки, которая с одной стороны граничит с изотропным материалом, имеющим высокий показатель преломления, а с другой стороны — с воздухом, содержат три комплексных показателя преломления

$$n'_j = n_j(1 - i\alpha_j) \quad j = x, y, z,$$

где  $n_x, n_y, n_z$  — показатели преломления соответственно для направлений  $x, y, z$ : где  $x$  — перпендикулярно к поверхности падения;  $y$  — параллельно к поверхности;  $z$  — перпендикулярно к границе раздела поверхностей.

Величины  $\alpha_j$  связаны соотношениями:

$$-\ln R = \alpha \cdot \alpha_x$$

$$-\ln R = \beta \cdot \alpha_y + \gamma \cdot \alpha_z,$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  — постоянные величины, которые можно вычислить зная показатели преломления образца и элемента НПВО, а также угол  $\theta$ .

Если работают с толстыми образцами ( $d \gg \lambda$ ), при  $\alpha_j < 0,1$  и  $n_x = n_y = n_z = n_2$ , то получаются относительно простые формулы для расчета оптической плотности:

$$\ln R_{\perp} = - \frac{4n^2 \kappa_y}{\operatorname{tg} \theta (1 - n^2/\sin^2 \theta)^{1/2} (1 - n^2)}$$

$$\ln R_{\parallel} = - \frac{4n^2 [\kappa_z + (1 - n^2/\sin^2 \theta) \kappa_y]}{\operatorname{tg} \theta (1 - n^2/\sin^2 \theta)^{1/2} (1 - n^2/\sin^2 \theta + n^4 \operatorname{ctg}^2 \theta)}$$

Предположение о том, что  $\alpha_j < 0,1$  выполняется для большинства полос поглощения, которые встречаются в спектрах полимеров. Равенство  $n_x = n_y = n_z = n_2$  означает, что анизотропия образца влияет только на коэффициент поглощения и не влияет на показатель преломления.

Для получения качественного спектра НПВО необходимо добиваться очень хорошего оптического контакта между образцом и призмой. Если полимер не очень тверд и имеет гладкую поверхность, то хороший контакт с призмой обеспечивается действием небольшого давления. При работе с большими поверхностями хорошего контакта образца с отражающим кристаллом можно достичь с помощью гидравлической системы или мягкой резиновой, прокладки. В некоторых случаях контакт можно улучшить с помощью жидкой или пластичной иммерсионной среды. Эта среда не должна поглощать в исследуемой области спектра и иметь показатель преломления, значение которого лежит между показателями преломления образца и кристалла. В качестве иммерсионной среды применяют пластичную серу ( $n = 2,1$ ) и пластичный селен ( $n = 2,4$ ), а также  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  или раствор серы в хлористом метиле.

Слабые полосы спектра можно усилить методом многократного отражения (принят термин «многократное нарушенное полное внутреннее отражение» — МНПВО). Пример такого спектра применительно к исследованию квантовых точек (*PbSe-QDs*) на поверхности окислов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  приведен на Рис.2.2.8.

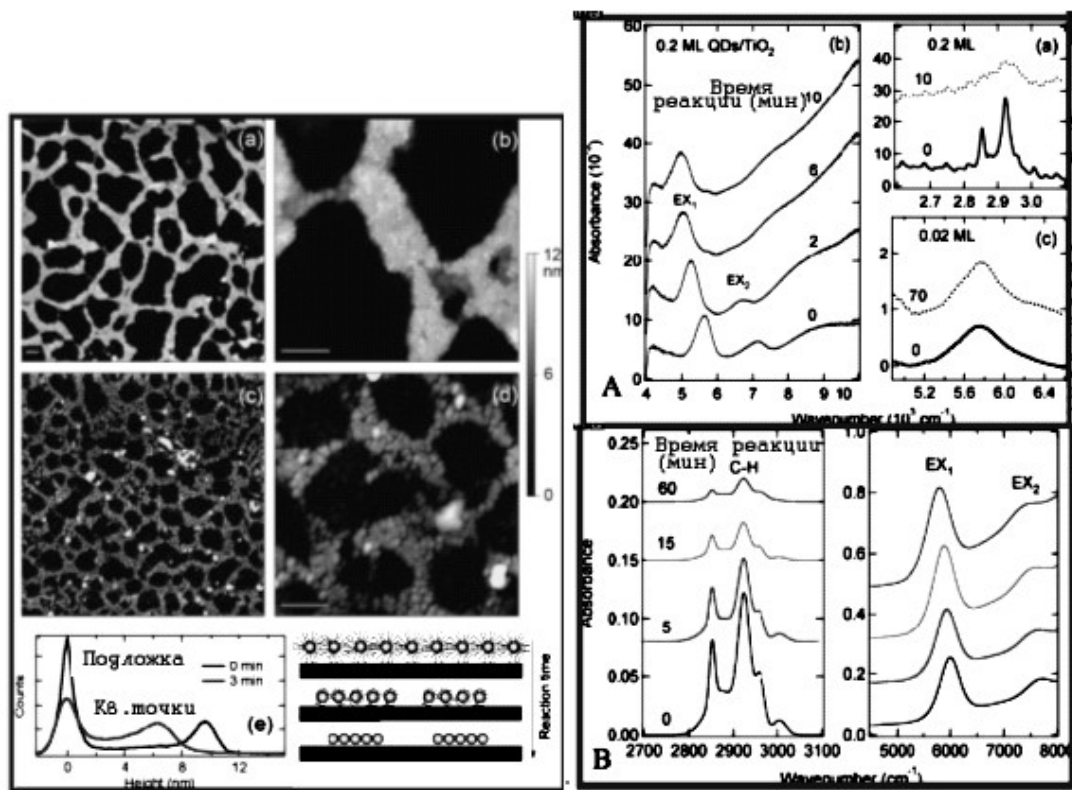


Рис.2.2.8 Слева. (a-d) 2D-видео-изображения квантовых точек *PbSe-QDs* на  $\text{TiO}_2$  получены на атомном силовом микроскопе АСМ в режиме постоянной силы. (a,b) сразу после осаждения из олеиновой кислоты, (c, d) после выдержки 3 мин в 1М растворе гидразина в ацетонитриле. (e)-Весовая гистограмма видео-образов (a) и (c). Рисунки иллюстрируют изменение морфологии за время реакции. Справа. А-(a)-Спектры НПВО, полоса валентных С-Н колебаний пленки олеиновой кислоты, содержащей *PbSe-QDs* на  $\text{TiO}_2$  перед (сплошная линия) и после(точки) экспозиции в 1М растворе гидразина в ацетонитриле, выдержка 10мин. (b)- спектры НПВО в экситонной области (EX1 и EX2) той же пленки в зависимости от времени реакции в 1М растворе гидразина в ацетонитриле, (c)- спектры НПВО в 0.02ML *PbSe-QDs* на  $\text{TiO}_2$  (сплошная линия) и после экспозиции в 1М растворе гидразина в ацетонитриле, за 70 мин (точки). В-Спектры НПВО 20 нм тонкой пленки олеиновой кислоты, содержащей *PbSe-QDs* на  $\text{SiO}_2$  ( $\approx 6$  nm) в зависимости от экспозиции в 1М растворе гидразина в ацетонитриле за 0-60 мин.

### 2.2.1. Методы спектроскопии НПВО с использованием термопластичных стекол

Методы спектроскопии НПВО и МНПВО позволяют получать значения обоих оптических постоянных — показателя преломления  $n(\nu)$  и показателем поглощения  $\kappa(\nu)$  анализируемого объекта и при этом охватывает всю традиционную для молекулярной спектроскопии область значений  $\kappa$  (Рис.2.2.7).



Рис. 2.2.9. Схема применения различных спектральных методов в зависимости от показателя поглощения исследуемого вещества.

Приборы спектроскопии НПВО и МНПВО базируются на твердофазных элементах НПВО и МНПВО. Это ограничивает возможность использования этой аппаратуры для исследования твердых веществ из-за сложности обеспечения оптического контакта.

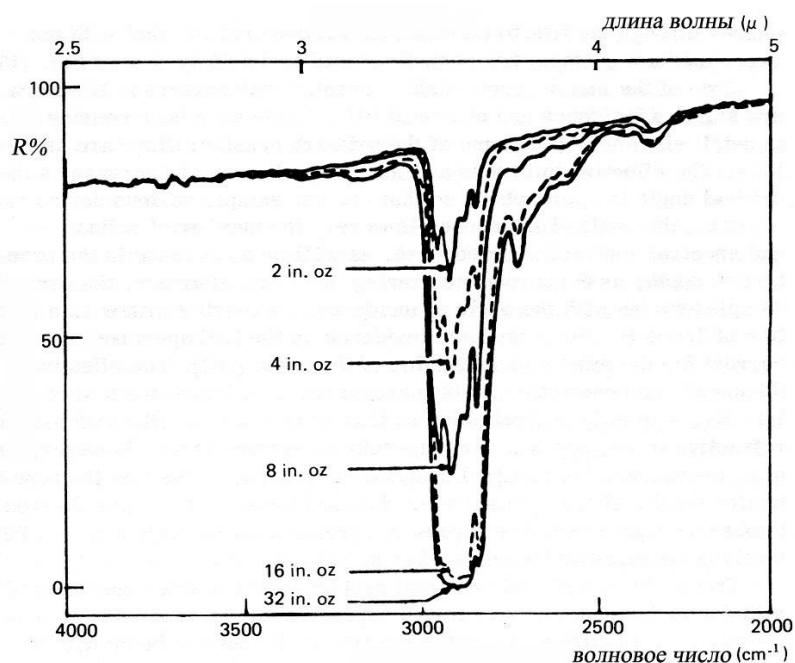


Рис. 2.2.10. Спектр НПВО пленки полипропилена при разном давлении прижатия пленки к элементу НПВО из КРС-5. Числа, указанные на рисунке, характеризуют величину приложенного давления.

Средняя высота выступов, а, следовательно, и толщина зазора в оптическом контакте даже полированных поверхностей составляет 2-10 нм, что уже оказывает влияние на качество регистрируемых спектров НПВО. Увеличение зазора приводит и к изменению интенсивности регистрируемого светового потока, и к последующим ошибкам при вычислении оптических постоянных объекта исследования из экспериментальных спектров НПВО. Влияние контакта образца с элементом НПВО на качество спектров показано на Рис.2.2.10.

Очевидно, что для более жестких и упругих пленок необходимость достижения хорошего контакта, практически на уровне оптического

контакта, будет еще более значима.

Создание хорошего контакта посредством традиционных технологий шлифовки-полировки поверхности твердофазного объекта приводит к разрушению кристаллической решетки в поверхностном слое образца и, следовательно, к необратимому изменению свойств его поверхности. Глубина дефектного слоя пропорциональна размерам частиц шлифовального порошка, и, значит, даже для техпроцесса глубокой шлифовки-полировки глубина дефектного слоя будет порядка 1 мкм, что составляет значительную величину по сравнению с постоянными кристаллической решетки. Имеются разработки устройств НПВО и МНПВО на основе жидких высокопреломляющих сред, см. Рис.2.2.11.

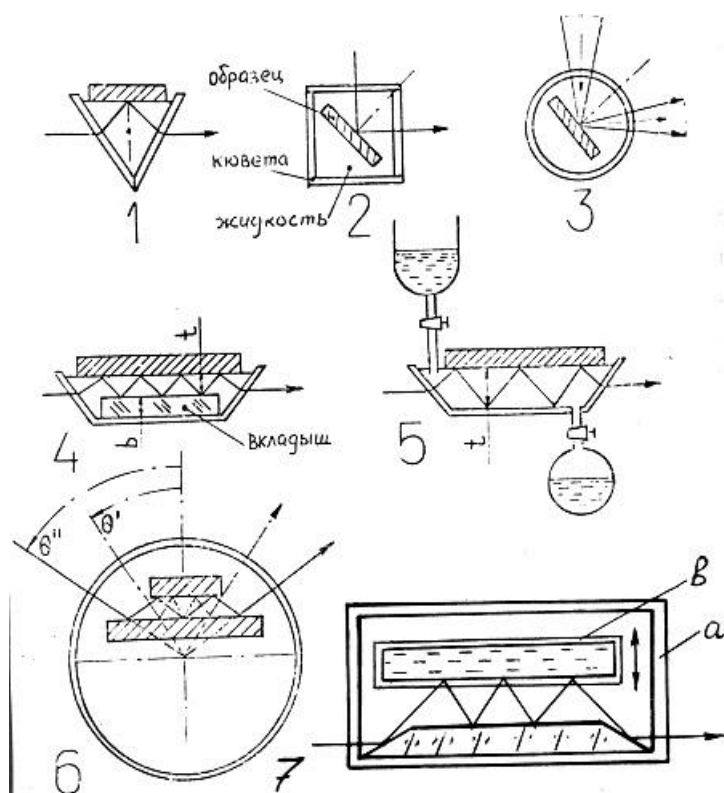


Рис.2.2.11. Модификации жидкостных устройств НПВО и МНПВО. 1, 2, 3 - элементы с фиксированным и переменным углом  $\theta$ ; 4, 5 - с переменным числом отражений;  $b$  - толщина вкладыша;  $t$ -регулируемая толщина жидкого слоя  $b = a-t/2$ . 6, 7 - с переменным углом  $\theta$ ;  $\theta''$ ,  $\theta'$  - крайние углы падения.

Таблица 2.3

Состав и основные характеристики термопластичного стекла ИКС-35

Состав стекла (массовая доля, %)					Температура размягчения, °C	Спектральный диапазон, мкм (толщина 1 см)	Показатель преломления ( $\lambda = 10$ мкм)
As	Sb	J	Se	Te			
11	1	29	55	4	40	1-18	2,37

Наиболее радикальный путь решения проблемы получения оптического контакта с поверхностью твердофазного объекта был предложен в ГОИ им. С.И Вавилова в середине 80-х годов и заключался в использовании термопластичных оптических материалов для изготовления элементов НПВО. Эти стекла представляют собой халькогенидные системы

пятикомпонентного состава.

Выбранный состав стекла марка ИКС-35 отвечает практически всем требованиям к материалам элементов НПВО: широкой областью прозрачности 1-18 мкм; величиной показателя преломления  $n = 2,40$  и величиной дисперсии  $\delta n \leq 0,03$  в диапазоне 2-18 мкм; устойчивостью к воздействию химических соединений и отсутствием взаимодействия с влагой воздуха.

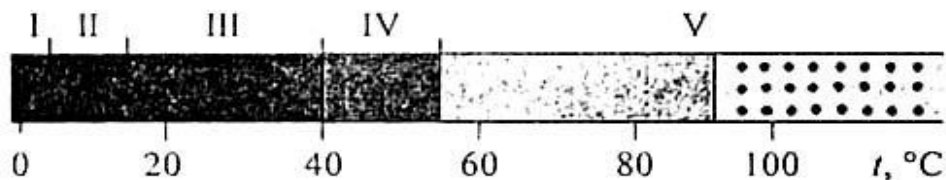


Рис. 2.2.12. Температурно-технологический график применения термопластичного стекла ИКС-35: I-III-твердое состояние, IV-деформация, переход в пластичное состояние, V-пластичное состояние, плавление, кристаллизация.

Выполненные исследования термомеханических свойств стекла ИКС-35 позволили установить температурные режимы его перехода в различные агрегатные состояния (Рис. 2.2.12) и на этой основе разработать технологию изготовления термопластичных элементов НПВО и формирования оптического контакта.

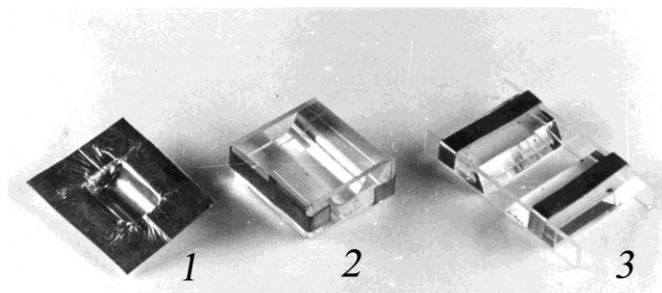


Рис. 2.2.13 Первые опытные матрицы для изготовления элементов из термопластичного стекла: 1 – полужидкий цилиндр (одноразовая матрица из Al-фольги), 2 – полужидкий цилиндр (разъемная матрица из полированного стекла), 3-матрица для изготовления элементов МНПВО с разным числом отражений (разъемная матрица из полированного стекла). Изготовлены в мастерских «ГОИ им. С. И. Вавилова».

Матрицу специальной конфигурации заполняют термопластичным стеклом ИКС-35 и разогревают при температуре 40-50°C, при которой стекло переходит из твердой фазы в пластичную, принимая форму матрицы, см. Рис. 2.2.13. Исследуемый твердофазный объект наплавляется на активную поверхность элемента НПВО, и осуществляется прогрев стекла до температуры 80-90°C.

На этом этапе происходит плавление стекла и заполнение им микронеровностей поверхности объекта исследования, в результате чего формируются оптического контакта между элементом НПВО и поверхностью образца. Далее термопластичное стекло охлаждается до температуры 20-30°C, при которой оно возвращается в исходное твердое состояние, матрица отделяется от элемента НПВО. Виды матриц для

получения элементов НПВО и элементы НПВО в оправе показаны на Рис. 2.2.15-2.2.16.

Затем элемент с образцом НПВО устанавливаются с помощью приставки НПВО-3 в кюветное отделение спектрометра, где осуществляется регистрация спектра. На втором этапе элемент НПВО отделяется от образца и записывается спектр элемента НПВО без образца (100%–«линия»). Важно отметить, что термопластичное стекло хорошо копирует поверхностные неоднородности образца, что создает практически идеальный контакт элемента НПВО и образца, пример такого контакта после разделения элемента НПВО и образца пирографита с развитым микрорельефом поверхности показан на Рис. 2.2.14.

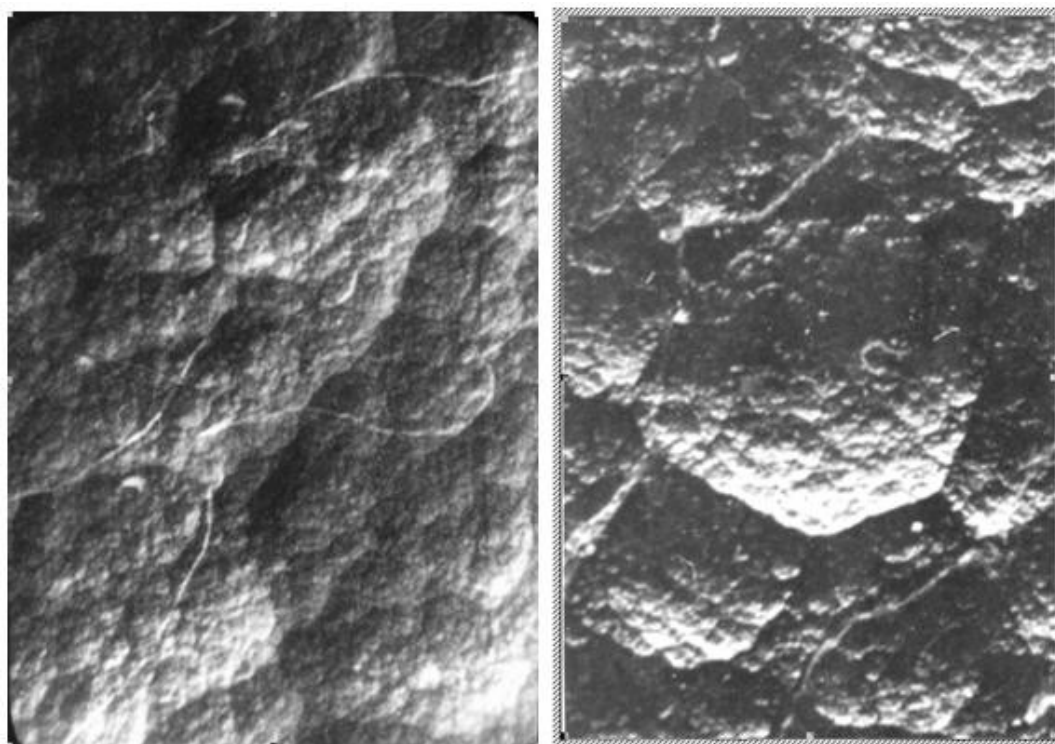


Рис. 2.2.14. Снимок поверхности термопластичного элемента НПВО, полученный после его отделения от естественной поверхности пирографита. Слева. Увеличение 33×. Масштаб снимка 1 см = 0,3мм. Справа. Увеличение 480×. Получено на сканирующем электронном микроскопе. Масштаб 1 см = 10 мкм.

В качестве примера на Рис. 2.2.17 приведены спектры *in situ*, т.е. от необработанных граней монокристаллов гипса и медного купороса, полученные с помощью термопластичных элементов НПВО.

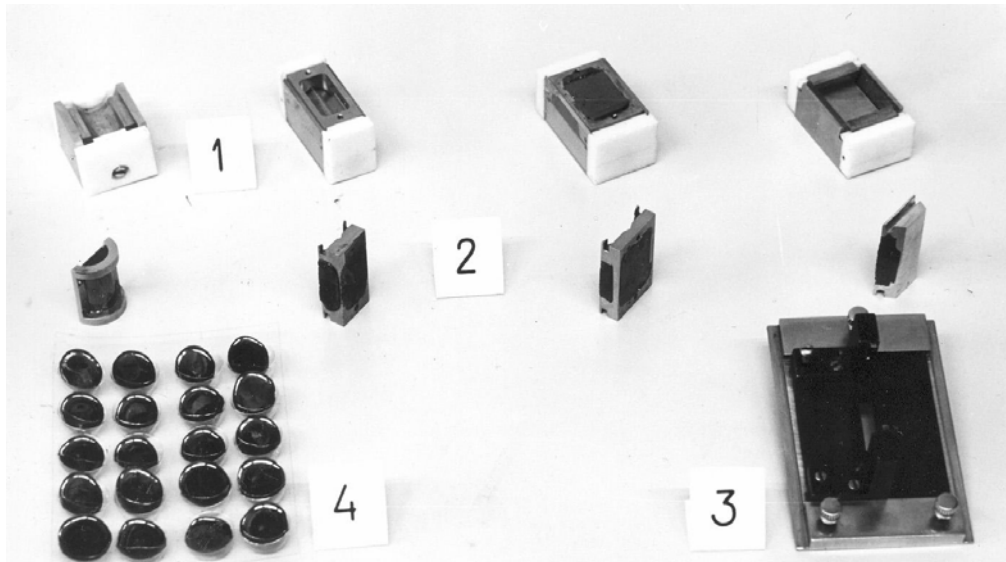


Рис.2.2.15. 1 - Ряд матриц для получения элементов НПВО из термопластичного стекла; 2 - ряд элементов НПВО в оправе, полученных с помощью указанных матриц(слева направо: полуцилиндр, призма 300, 450 и 600; 3 - приставка НПВО-3; 4 – стекло ИКС 35 в одноразовой расфасовке. Изготовлено в «ГОИ им. С. И. Вавилова».

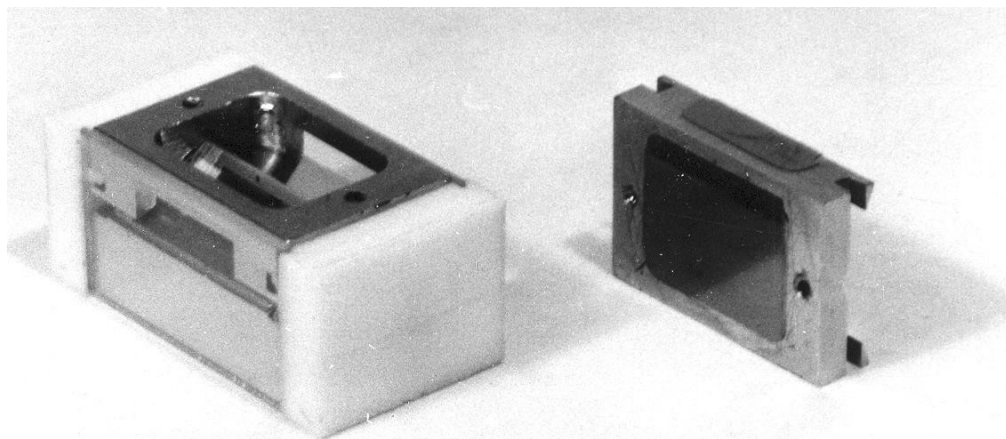


Рис. 2.2.16. Матрица (масштаб 1:1) и элемент НПВО (угол 450) из термопластичного стекла в металлической оправе для установки в приставку НПВО-3.

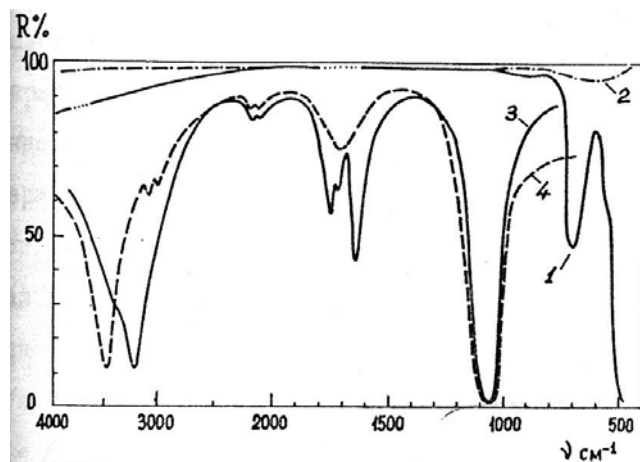


Рис. 2.2.17. Спектры НПВО монокристаллов гипса и медного купороса: 1 - элемент НПВО из стекла ИКС-35 без образца («100%-линия»); 2 - компенсация поглощения за счет установки пластинки из ИКС-35 в канале сравнения; 3 - монокристалл гипса; 4 - монокристалл медного купороса.



Хорошее качество контакта позволяет проводить количественные измерения и изучать оптические постоянные или градиентное распределение концентрации вещества в поверхностном слое, т.е. изучать концентрационный профиль. Оптические постоянные можно найти из двух уравнений Френеля ( $R = r_{\perp}, \parallel$ ) путем их решения относительно  $\hat{n}_{21} = n_{21}(1 + ik_2)$  при двух поляризациях или при двух углах  $\theta$  или, наконец, методом Крамерса-Кронига.

$$r_{\perp} = - \frac{\cos \Theta - (\hat{n}_{21}^2 - \sin^2 \Theta)^{\frac{1}{2}}}{\cos \Theta + (\hat{n}_{21}^2 - \sin^2 \Theta)^{\frac{1}{2}}}$$

$$r_{\parallel} = \frac{(\hat{n}_{21}^2 - \sin^2 \Theta)^{\frac{1}{2}} - \hat{n}_{21}^2 \cos \Theta}{(\hat{n}_{21}^2 - \sin^2 \Theta)^{\frac{1}{2}} + \hat{n}_{21}^2 \cos \Theta}$$

Если имеется возможность проводить точные количественные измерения энергетического коэффициента отражения  $R$ , то можно изучать также и градиентное распределение концентрации вещества в поверхностном слое, т.е. изучать концентрационный профиль.

$$-\ln R(\gamma) = \int_0^{\infty} \alpha(z) e^{-2\gamma \cdot z} dz, \text{ где } \gamma = \frac{2\pi(\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}}{\lambda_1},$$

$Z$ -координата, перпендикулярная поверхности образца. Эти методы требуют высокой точности измерений и техника термопластичных стекол как раз в этих случаях особенно полезна.

### 2.2.2. Техника спектроскопии внешнего отражения и НПВО

Ниже приведены конфигурации элементов НПВО и МНПВО,

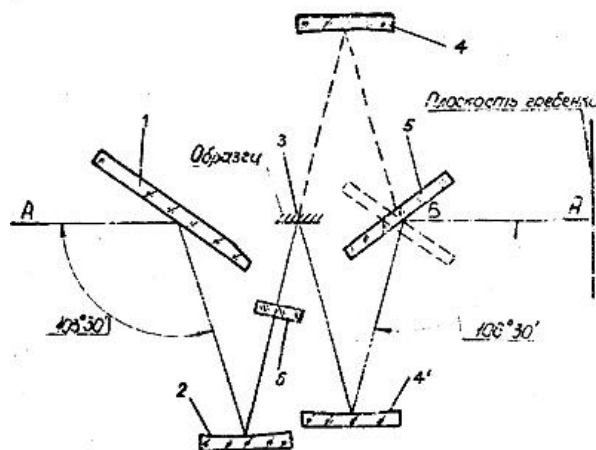


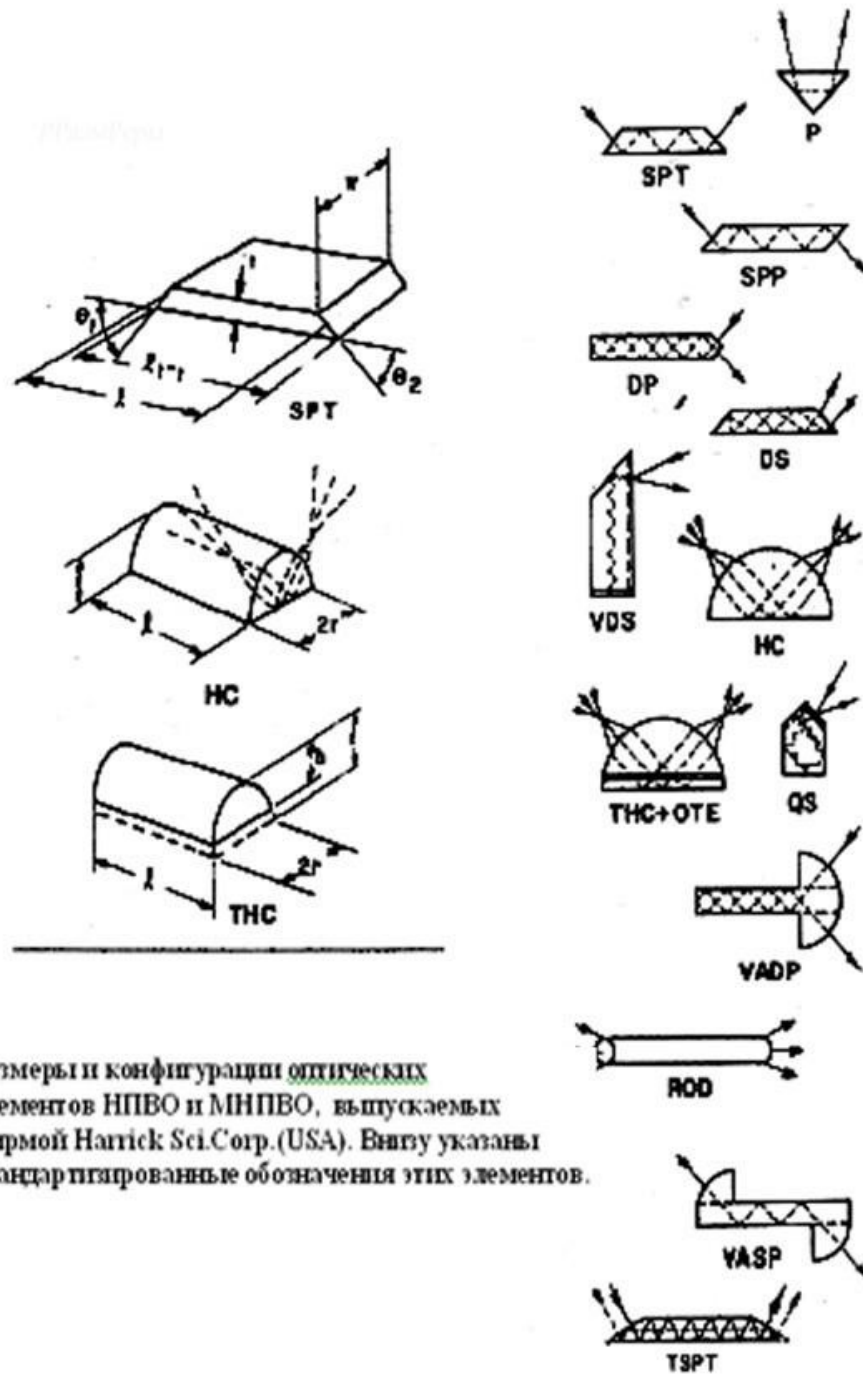
Рис. 2.2.18. Схемы приставки ИПО-22 внешнего отражения, фирма ЛОМО.

Штрихами показан ход лучей и положение поворотного зеркала 5 при работе приставки в режиме пропускания.

Рис.2.2.19, и схемы приставок, Рис. 2.2.19-2.2.29, выполненных на основе этих элементов. Схемы приставок внешнего отражения даны на Рис.2.2.20,28.

Приведены схемы и фото многоцелевых спектрометров, Рис. 2.2.22, 2.2.31-2.2.33.

Сочетание в оптическом элементе двух материалов алмаза и ZnSe позволяет использовать малые по размерам алмазы ( $\approx 2\text{мм}$ ), при этом достигается хорошие качества рабочей области, где происходит абразивное взаимодействие образца и алмаза. Малые размеры алмаза и близость его показателя преломления с ZnSe практически не сказываются на пропускании всего оптического блока в диапазоне 2-18 мкм (область прозрачности ZnSe).



Размеры и конфигурации оптических элементов НПВО и МНПВО, выпускаемых фирмой Harrick Sci. Corp. (USA). Выше указаны стандартизированные обозначения этих элементов.

Рис. 2.2.19. Размеры и конфигурации и элементов НПВО и МНПВО, выпускаемых фирмой Harrick Sci. Corp. (USA).

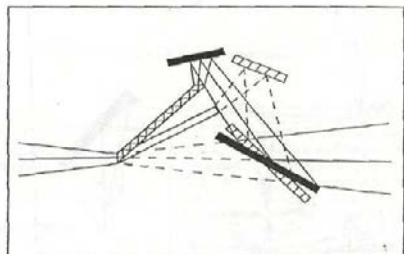
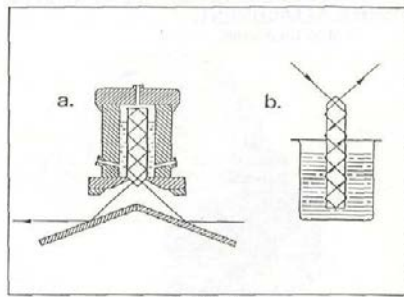
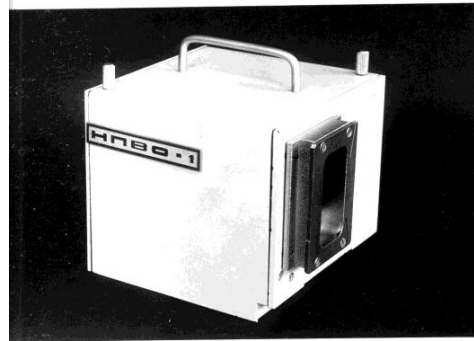
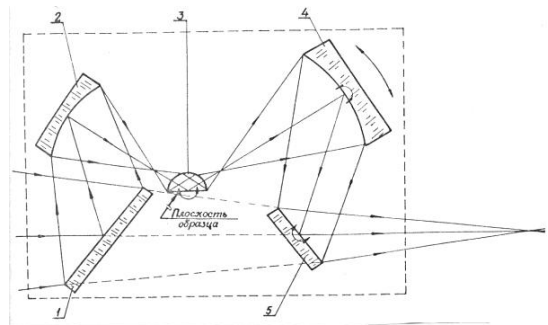
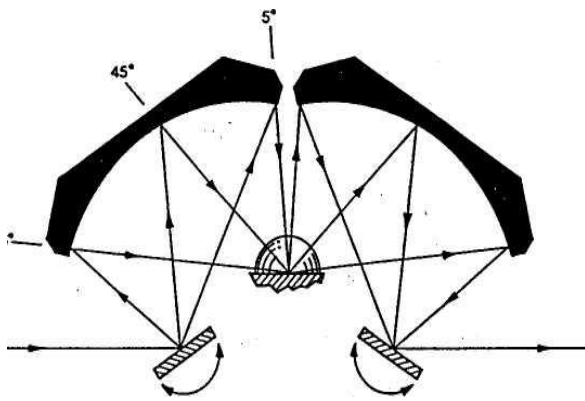


Рис.2.2.20. Схемы приставок НПВО и МНПВО: Слева - приставка НПВО с переменным углом падения, фирма Harrick Sci. Corp. (USA) с вращающимися плоскими зеркалами. Справа- приставка ЛОМО (1,5 - плоские зеркала; 2,4 - сферические зеркала). 3 - элемент НПВО (полуцилиндр), зеркала 4, 5 вращаются для изменения угла падения.

Внизу - Оптическая схема однопроходной приставки МНПВО с жидкостной кюветой - (а); b - погружной двухпроходный элемент МНПВО. Внизу оптическая схема приставки для элементов МНПВО с разными фиксированными углами, фирма Harrick Sci. Corp. (USA).

Оптическая схема МНПВО-1

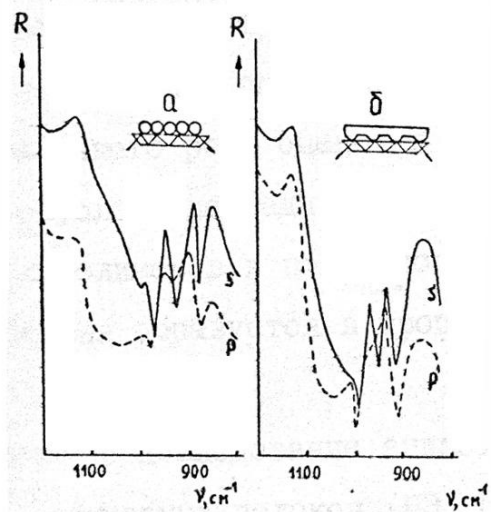
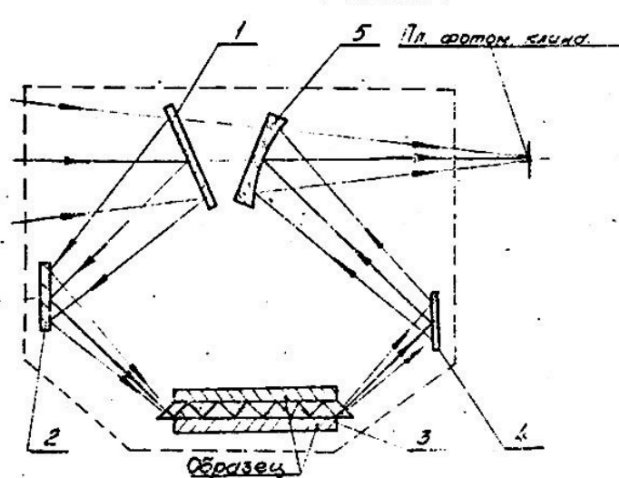


Рис. 2.2.21. Слева. Приставка МНПВО-1 на 25 отражений, фирма ЛОМО. Справа. Спектры НПВО (s-, p-поляризация) кварцевого волокна: а - эксперимент, б - расчет на основе многослойной модели.

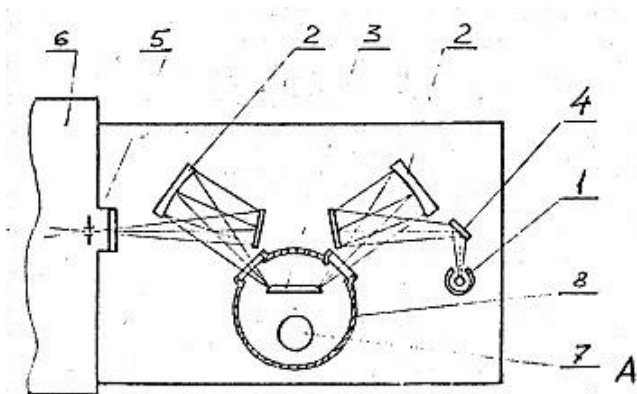


Рис. 2.2.22. Установка МНПВО (СП-187 — аналог ИСМ-1) для исследования пленок *in situ*, изготовлена в ВНЦ «ГОИ им. С. И. Вавилова».

Вверху. Оптическая схема осветителя.

- 1 – ИК-источник;
- 2 – зеркала;
- 3 – элемент МНПВО;
- 4 – модулятор;
- 5 – вх. щель;
- 6 – монохроматор;
- 7 – эл.лучевой испаритель вещества;
- 8 – вакуумная камера.

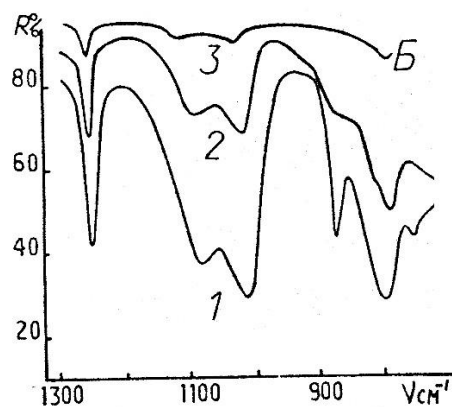
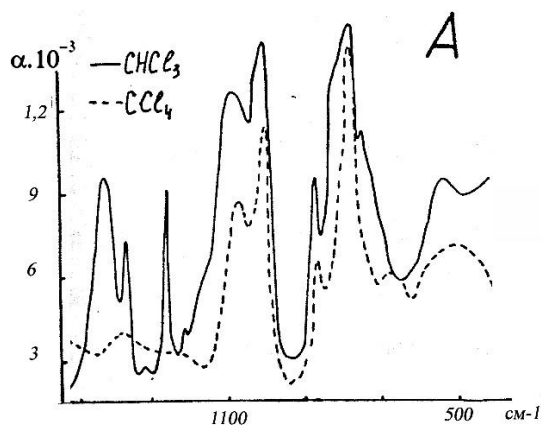
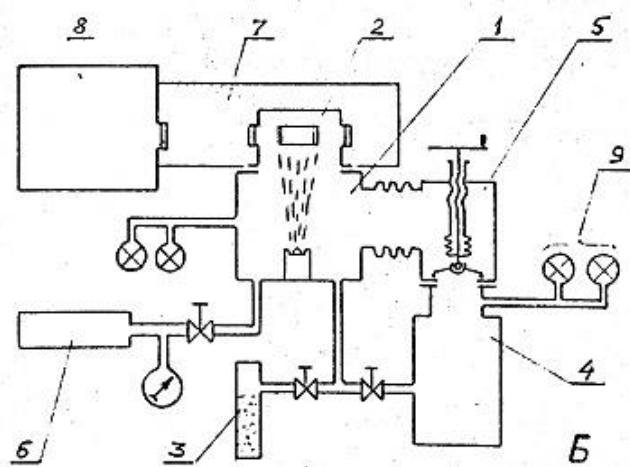


Рис. 2.2.23. Слева. Коэффициент поглощения ( $\alpha[\text{см}^{-1}]$ ) вакуумно напыленных микропористых пленок  $\text{MgF}_2$  и  $\text{Ge}$  после напуска паров  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  в вакуумную камеру установки СП-187, соответственно.

Справа. Спектр паров  $\text{CHCl}_3$  адсорбированных микропористой пленкой  $\text{Ge}$ : 1-исходная пленка  $\text{Ge}$  сорбирующая пары  $\text{CHCl}_3$  (до напуска в камеру паров воды); 2-после напуска паров воды через 5 мин; 3-после 30 мин.

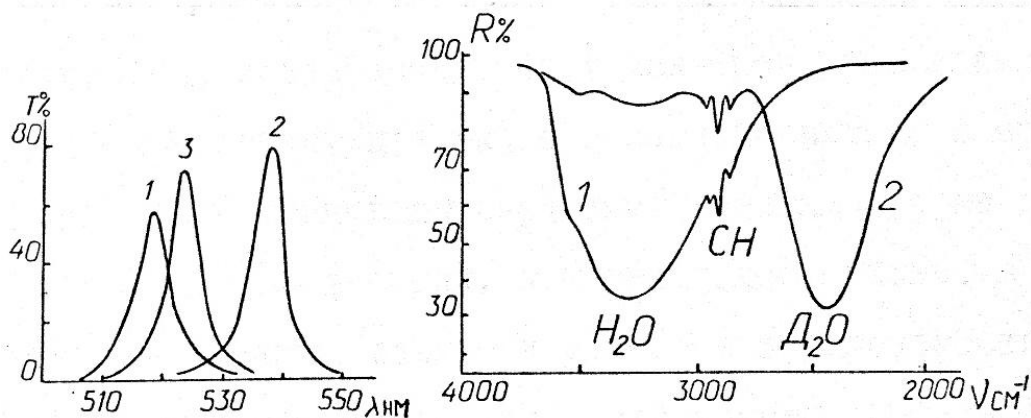


Рис. 2.2.24. Слева. Полоса пропускания узкополосного 15-слоинного интерференционного фильтра  $\text{SiO}_2\text{-ZnS}$ : 1 - исходная (до напуска в камеру паров воды); 2 - через 14 дней после напуска в камеру паров воды; 3 - после прогрева при температуре 120  $^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.

Справа. Спектры МНПВО пленки  $\text{SiO}_2$ : 1 - исходная пленка (до напуска в камеру паров тяжелой воды  $\text{D}_2\text{O}$ ); 2 - после напуска в камеру паров  $\text{D}_2\text{O}$ , через 45 мин. На спектрах 1 и 2 видны полосы сорбированных углеводов ( $\text{C}_x\text{H}_y$ ), которые слабо поддаются дейтерированию.

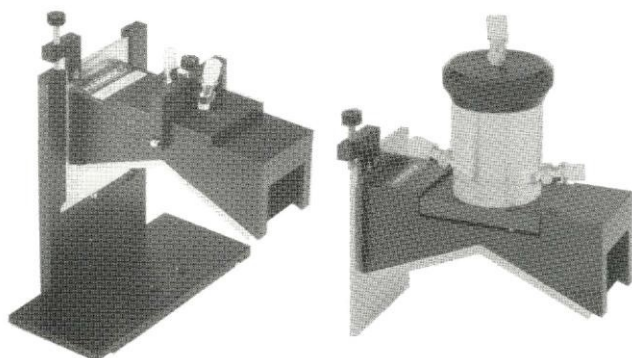


Рис. 2.2.25. Слева. Приставка с элементом МНПВО однократного и (Справа) с элементом МНПВО 9-кратного отражения, фирма Harrick Sci. Corp. (USA).

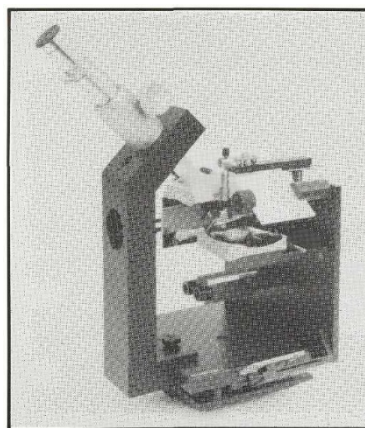
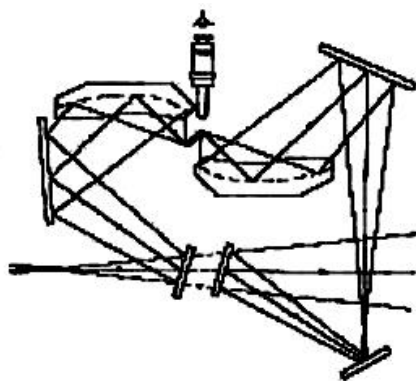


Рис. 2.2.26. Оптическая схема приставки МНПВО для нанообразцов. Справа. Внешний вид приставки с микроскопом для регулировки положения образца, фирма Harrick Sci. Corp. (USA).

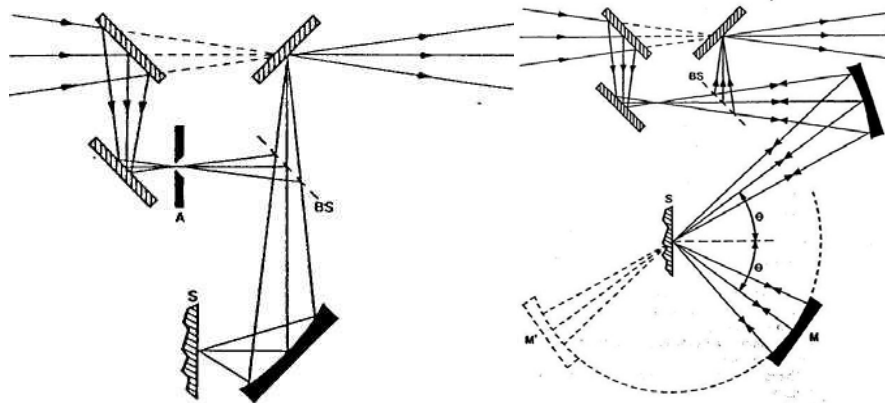


Рис. 2.2.27. Схемы приставок внешнего отражения: слева приставка нормального падения. Справа-приставка с перестраиваемым углом падения, фирма Harrick Sci. Corp. (USA).

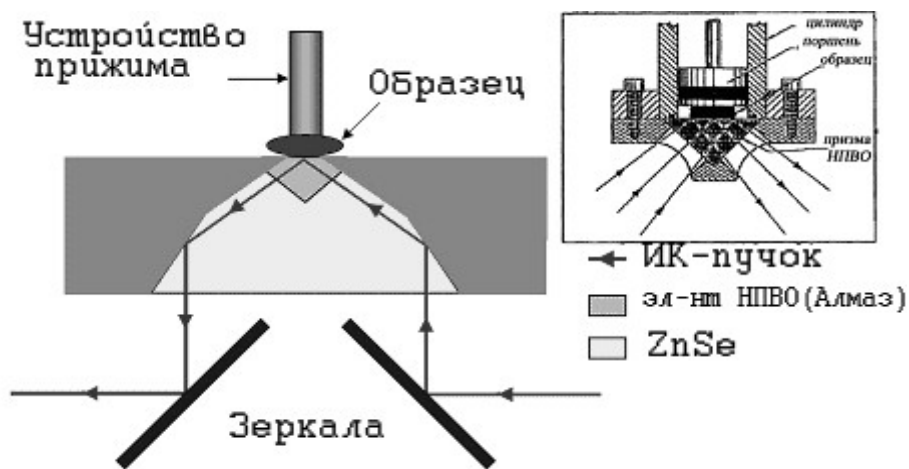


Рис. 2.2.28. Слева. Схема приставки с алмазным элементом НПВО в виде ромбической призмы и фокусирующего элемента ZnSe. Вверху справа. Упрощенная приставка с алмазным элементом НПВО в виде призмы и устройство прижима образца, фирма Harrick Sci. Corp.

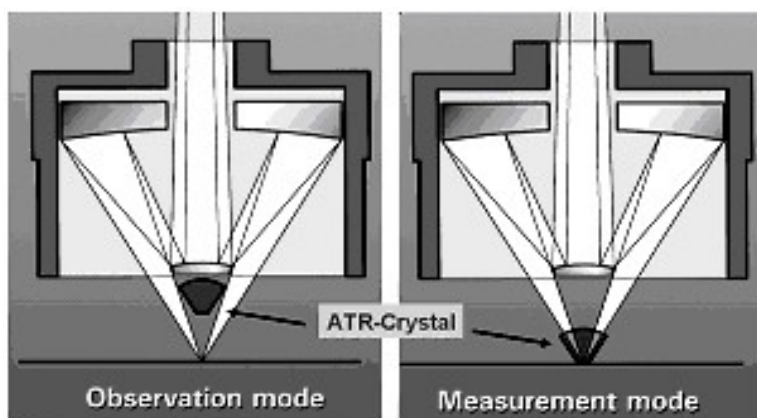


Рис. 2.2.29. Объектив НПВО для ИК-микроскопа, фирма Bruker Optics. Слева режим визуального наблюдения, справа-рабочий режим.

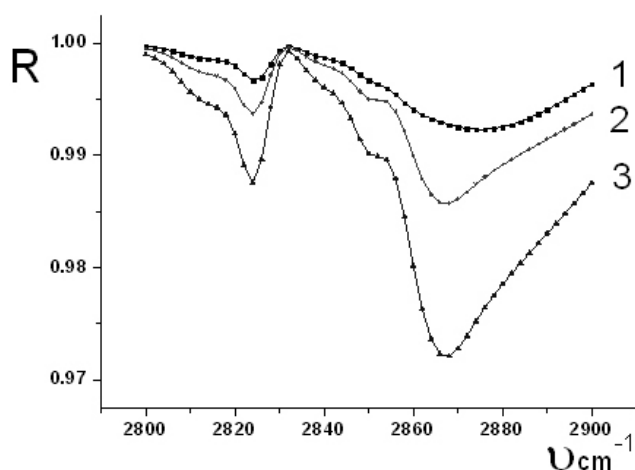


Рис. 2.2.30. Спектр  
 НПВО 50Å пленки  
 полиэтилена на стекле,  
 угол падения  
 60гр. 1 -  $R_s$  –  
 электрич. вектор  
 перпендикулярен пл.  
 падения ( $E^\perp$ ). 2 -  
 $R_p$  – электрич. вектор  
 параллелен пл. падения  
 ( $E^\parallel$ ). 3 - 100Å, ( $R_p$ ).

## Литература к разделам 2.1.-2.2

1. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия. М.Мир, 1982. Кизель В.А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.
2. Кубелка. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.Мир, 1985. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
4. Mirabella Jr.F.M., Harrick N.J. Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement. NY, Marcel Dekker, Inc. 1985.
5. В.М.Золотарев. Методы исследования материалов фотоники. СПб, ИТМО, 2008, 274с.
6. Лейкин М.В., Молочников Б.И., Морозов В.Н., Шакарян Э.С. Отражательная рефрактометрия. Л.: Машиностроение, 1983, 223с.
7. В.М.Золотарев, Г.М.Мансуров, Р.К.Мамедов и др. Способ получения оптического контакта между двумя твердыми телами, устройство для реализации способа и оптический элемент НПВО, получаемый по этому способу. Great Britan Patent 2141423B, Int.CL.CO3C 3/123/30, 26 Nov., 1986.
8. Золотарев В.М. Спектроскопия НПВО на термопластичных стеклах-неразрушающий метод исследования твердых тел. Оптико-механич. промышленность. 1988, №8, с.50.
9. Золотарев В.М., Тарасевич Б.Н., Лыгин В.И. Спектры внутреннего отражения поверхностных соединений и адсорбированных молекул. Успехи химии. 1981, №1, с.24.
10. В.М.Золотарев. Разработка методов и техники спектроскопии НПВО. Оптич. журнал. 2000, Т.64, N4, С.12-16.
11. Седова Т.А. Применение спектроскопии внутреннего отражения в судебной экспертизе. Л.: Изд. ЛГУ, 1978.
12. Мамедов Р.К., Мансуров Г.М., Золотарев В.М. Исследование поверхностного слоя, образующегося при формировании элемента НПВО из термопластичного стекла ИКС35 Оптикомеханич. промышленность. 1988, №2, С.3135.
13. Мамедов Р.К., Хейнонен И.В. Количественные исследования с

помощью термопластичной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Оптич. журнал. 1998. Т.65, №10, С.7880.

14. Мамедов Р.К. Комбинированный элемент многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Оптич. журнал. 2000, Т.67, №9, С.73-76

15. Мамедов Р.К., Малинин И.В., Малинина Н.А., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Исследование оптических характеристик термопластичного стекла ИКС-35. Оптич. журнал. 2002, Т.69, № 3, С. 91-94.

16. Wendlant W.W., Hecht H.G. Reflectance Spectroscopy. Interscience, NY, 1966. CD-диск и проспекты фирмы Bruker (Германия),

17. Проспекты фирмы Harrick Sci. Corp (USA)

### 2.3. Метод разностной спектроскопии отражения

Считается, что сверхтонкие пленки в ИК-области спектра слабо влияют на величину отражения  $R$ , поэтому для анализа технологических поверхностных слоев (ПС), образующихся в процессе полировки оптических материалов, необходима специализированная высокочувствительная методика и аппаратура с цифровой регистрацией. В связи с этим изучение влияния технологических факторов на оптические свойства полированных оптических материалов до последнего времени было затруднено в силу инструментальных ограничений классических дисперсионных спектрофотометров с аналоговым выходом. Появление современных ИК-Фурье спектрофотометров с цифровым выходом, обладающих высокой повторяемостью по шкале волновых чисел и фотометрической шкале, а также высоким отношением сигнал/шум, позволяет увеличить чувствительность измерений малых изменений коэффициента отражения. В свою очередь эти инструментальные возможности позволяют на новой основе подойти к изучению оптических свойств оптических материалов с целью уточнения, имеющих значения оптических постоянных, характеризующих их объемные свойства.

Для исследования тонких ПС удобно выбрать метод разностной спектроскопии отражения, где результат измерений часто представляется в виде разности коэффициентов внешнего отражения объекта  $R$  и образца сравнения (эталона)  $R_0$ :

$$\Delta R = R - R_0 \quad (2.9),$$

где  $R_0$  определяется экспериментально или берется из литературных данных. По существу этот способ аналогичен — «дифференциальному» методу, в котором сопоставляется отношение величин  $\Delta R$  и  $R_0$ . Этот метод просто реализовать на классических дисперсионных двухканальных спектрофотометрах, где измеряемый сигнал  $A$  представляет отношение:

$$A = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (2.10)$$

Дифференциальный метод используется традиционно при исследовании влияния на объект внешних физических полей (тепловые, эл-магнитные и др.). При работе на современных ИК-Фурье спектрофотометрах можно



выбрать любую форму представления результатов, поскольку сигнал выдается в цифровом виде.

При исследовании методом разностной спектроскопии отражения тонких слоев, образующихся в процессе полировки, в качестве образца сравнения можно использовать данные для  $R_0$ , полученные на полированных образцах, имеющих заведомо меньшую толщину ПС, чем у исследуемых объектов, или использовать данные для сколов. Поскольку в случае сверхтонких пленок величины  $R$  и  $R_0$  в условиях внешнего отражения близки между собой, то представление результатов измерений в виде разности  $\Delta R$  позволяет достичь большего контраста, что облегчает анализ небольших отклонений величины  $R$  от значений  $R_0$ . Рассмотрим применение метода разностной спектроскопии отражения для изучения поверхностных слоев, образующихся в процессе полировки.

### 2.3.1. Объемные и поверхностные свойства кварцевого стекла

В процессе полировки оптических материалов действуют три основных фактора, определяющие свойства полированного слоя стекла: механический, химический и физико-химический. Воздействие этих факторов при полировке силикатных стекол приводит к образованию на поверхности пленки гидролизованного кремнезема толщиной 50-1200 Å. В настоящее время актуальность исследований поверхности заметно возросла в связи с новыми задачами, которые стоят перед высокотехнологичными отраслями, такими как микроэлектроника, оптоэлектроника, волоконная оптика и производство оптических материалов с новыми свойствами. Рассмотрим на примере кварцевого стекла, см. Рис.2.3.1, 2.3.2, роль поверхностных слоев в формировании величины коэффициента отражения в ИК-области. На Рис.2.3.2 для полированной поверхности кварцевого стекла в полосе 1122 см<sup>-1</sup> приведены обычные спектры отражения  $R$ , вычисленные по данным  $n$  и  $k$  разных авторов (кривые 1-7) и вверху справа приведены разностные спектры  $\Delta R$ . В качестве образца сравнения  $R_0$  использованы данные для скола кварцевого стекла марки КИ. Из Рис. 2.3.2 видно, что спектр  $\Delta R$  содержит больше деталей, чем спектр  $R$ . Существенно, что характер спектральной зависимости  $\Delta R$  для данных практически не меняется за исключением кривой 1. Это связано с тем, что для этого случая полировка поверхности кварцевого стекла осуществлялась по так называемой — «сухой» технологии, где вместо воды в качестве полирующей эмульсии использовался этиленгликоль, что, если судить по спектру Рис. 2.3.2, изменило свойства ПС и уменьшило толщину слоя. Структурно- химическая интерпретация экстремумов в спектре  $\Delta R$  требует более детального анализа спектра  $R$ , учитывающего влияние диэлектрических характеристик ПС и подложки. С целью уменьшения систематических погрешностей, возникающих при определении коэффициентов отражения объекта ( $R$ ) и эталона ( $R_0$ ) для отличающихся условий опыта в разных исследованиях, следует выполнять измерения образца и эталона в рамках одного эксперимента.

Влияние поверхностных слоев (ПС) кварцевого стекла в ИК-области ( $\lambda =$

2-25 мкм) долго не учитывалось, поскольку толщина ПС мала по сравнению с длиной волны и поэтому полагалось, что ее вклад в коэффициент отражения  $R$  не существен. Вместе с тем, влияние ПС на результаты измерений оптических постоянных кварцевого стекла в ИК - области изучалось неоднократно, так в рамках метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) были развиты приемы, позволяющие разделять характеристики объема и ПС. Оценки влияния адсорбционных пленок воды и углеводородов, а также технологических ПС на спектры отражения разных стекол проводились и в рамках метода внешнего отражения. Вариация  $R$  для разных режимов полировки мягких силикатных стекол составляет  $\Delta R = 5-7\%$ , что приводит к погрешностям значений  $n$  и  $\kappa$  до 10-15%. Из этого следует, что оптические постоянные, полученные без учета ПС имеют систематическую погрешность. Иными словами, эти данные носят эффективный характер, поскольку они представляют усредненные значения  $n$  и  $\kappa$ , величина которых зависит не только от свойств подложки, но и от свойств ПС, а также от метода измерений.

Анализ показывает, что для более твердого кварцевого стекла также наблюдаются систематические различия для вещественной и особенно мнимой части комплексного показателя преломления ( $\bar{n} = n - i\kappa$ ), см. Рис.2.3.1. Общая причина различий сопоставляемых величин  $n$  и  $\kappa$ , заключается, в особенностях физико-химического строения поверхности образцов, которое зависит от особенностей технологии полировки.

При рассмотрении Рис. 2.3.1 можно заметить систематические различия в спектре  $\kappa$ , заметные в смещении центра полосы поглощения  $1122 \text{ см}^{-1}$  и плавной деформации контура полосы на ее крыльях. Для наглядности эти различия для крыльев полосы  $1122 \text{ см}^{-1}$  даны слева и справа в верхней части рисунка в увеличенном масштабе по ординате.

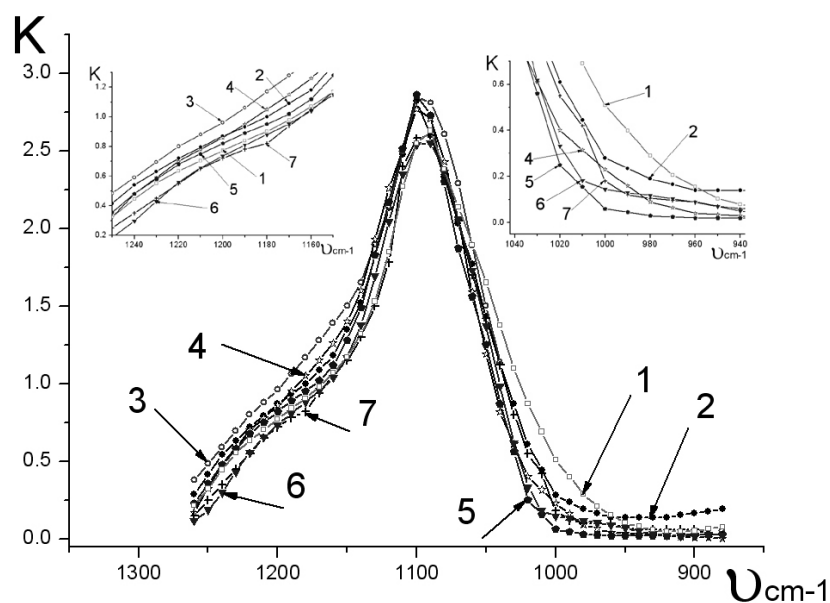


Рис. 2.3.1. Показатель поглощения  $\kappa$  кварцевого стекла, полоса  $1100 \text{ см}^{-1}$ .

Обычно погрешности  $\Delta n$  и  $\Delta \kappa$ , относят в основном на счет математической обработки спектров отражения методом Крамерса-Кронига

(КК). Наибольшая относительная погрешность  $\Delta\epsilon$  при использовании метода КК при обработке спектров  $R$  наблюдается для значений показателя поглощения  $\epsilon \leq 0.5$ , поэтому в этой области для определения  $\epsilon$  используется метод пропускания. Однако использование метода пропускания для измерения  $\epsilon \approx 0.1$  также затруднено, т.к. требует приготовления тонких образцов разной толщины и позволяет вычислять только мнимую часть комплексного показателя преломления. Эти вышеперечисленные особенности двух основных экспериментальных методов предопределили то, что имеющиеся в литературе справочные данные для кварцевого стекла для диапазона 2.5-7 мкм представлены по данным этих методов в виде отдельных таблиц показателя преломления  $n$  и поглощения  $\epsilon$ . На значительную вариацию величин  $n$  и  $\epsilon$ , обращалось также внимание, где был дан анализ некоторых причин, приводящих к снижению точности определения этих величин. С учетом такого состояния вопроса отмечается необходимость постановки дальнейших исследований, направленных на повышение точности измерений характеристик кварцевого стекла в средней ИК-области.

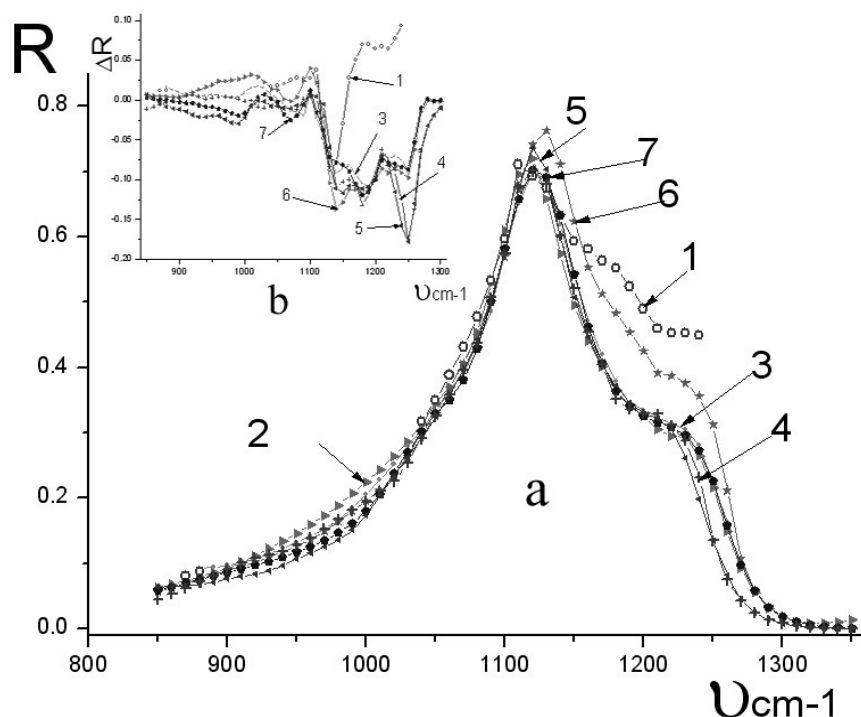


Рис.2.3.2 Коэффициент внешнего отражения  $R$  кварцевого стекла, полоса  $1122 \text{ см}^{-1}$  (расчет): Вверху слева разностные спектры  $\Delta R$ . В качестве  $R_0$  использованы данные скола.

Поэтому, исходя из вышесказанного, наряду с погрешностями определения  $n$  и  $\epsilon$ , связанными с методами математической обработки ИК-спектров  $R$ , следует проанализировать погрешности, которые возникают из-за наличия ПС. Традиционно эти различия для образцов в области сильного поглощения приписываются особенностям строения поверхности, связанным с технологией их обработки, поскольку на измеряемые спектры отражения значительное влияние в области фундаментальных колебательных полос оказывают свойства тонких поверхностных слоев. Однако на практике учет ПС затруднен в силу многообразия технологических факторов,

влияющих на физико- химические свойства и толщину поверхностных слоев, формирующихся в процессе полировки. Для детального анализа результатов, целесообразно трансформировать приводимые в этих работах значения  $n$  и  $\alpha$  в данные первичных измерений коэффициента отражения  $R$  (для угла падения вблизи нормали), что можно сделать с помощью уравнений Френеля.

В литературе отмечается, что разброс значений  $R$  в ИК-полосе  $1122 \text{ см}^{-1}$  плавленого кварца по данным разных работ находится в пределах 60-80%, что существенно превышает случайные погрешности измерений  $R$ .

Из Рис.2.3.2 видно, что расчетные кривые  $R$  коррелируют с соответствующими кривыми  $\alpha$ , см. Рис.2.3.1. Таким образом, наибольшие различия в форме полос  $R$  и  $\alpha$  наблюдаются не только в максимуме  $1122 \text{ см}^{-1}$ , но и на крыльях в окрестности  $1000 \text{ см}^{-1}$  и  $1250 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее заметны различия  $R$  в области  $1250 \text{ см}^{-1}$ , рассчитанные на основе  $n$  и  $\alpha$ , полученные методом НПВО при скользких углах падения. Следует отметить, что данные на Рис. 2.3.1 приведены для кварцевых стекол разных Типов и хотя в их свойствах для средней ИК-области не отмечалось заметных спектральных различий, тем не менее, при повышении чувствительности измерений эти различия могут быть выявлены, тем более, что величины  $\alpha$  в области 0.2-3.4 мкм для стекла Типа 1 (марка КИ) и Типа 111 (марка КУ-1) существенно различаются. Совокупную систематическую погрешность, связанную с определением значений  $n$  и  $\alpha$  для объемных свойств кварцевые стекла в средней ИК- области можно условно разделить на четыре составляющие: 1) инструментальные ошибки (угловые, апертурные, поляризационные, фотометрические); 2) методические погрешности, связанные с тем или иным способом расчета  $n$  и  $\alpha$  (например, по Френелю или Крамерсу- Кронигу); 3) погрешности, связанные с влиянием технологии обработки поверхности на спектр  $R$ , поскольку влияние ПС обычно не учитывается при расчетах; 4) погрешности, связанные с различиями объемных свойств кварцевого стекла разных Типов, полученных с помощью сильно отличающихся технологий.

### **Тонкая поглощающая пленка на поглощающей подложке**

Для метода НПВО прямое решение задачи, связанное с отысканием влияния тонкого поглощающего ПС на поглощающей подложке применительно к  $s$ -поляризованному излучению имеет вид:

$$A_s = 1 - R_s \approx \alpha_2 \frac{4n_{21}d \cos \theta}{1 - n_{31}^2} + \alpha_3 \frac{n_{31} \lambda_1 \cos \theta}{\pi(1 - n_{31}^2)(\sin^2 \theta - n_{31}^2)^{1/2}} \quad (2.11)$$

где  $A_s$  –ослабление отраженного пучка, из-за поглощения излучения в ПС и подложке,  $\alpha_2 = 4\pi \alpha_2/\lambda$ ,  $\alpha_3 = 4\pi \alpha_3/\lambda$ ,  $d \ll \lambda$  – толщина ПС,  $n_{21} = n_2/n_1$ ,  $n_{31} = n_3/n_1$ ,  $\lambda_1 = \lambda/n_1$ ,  $\theta$ -угол падения. Индексы  $j = 1,2,3$  означают среду входа луча (призма НПВО), пленку (ПС) и подложку, соответственно. Из ур-ия (2.11) следует, что для получения более контрастных спектров ПС необходимо выбирать большие значения  $n_1$ .

Обратное решение задачи, связанное с определением параметров  $\alpha_2$  и  $d$

ПС можно получить с помощью метода НПВО в теории малых возмущений. В этом случае для системы 1 - ( $\epsilon_1 = n_{12}$ ) - 2 - ПС( $\bar{\epsilon}_2$ ) - 3 - подложка ( $\bar{\epsilon}_3$ ) диэлектрическая проницаемость ПС может быть представлена в виде:

$$\bar{\epsilon}_2(z) = \bar{\epsilon}_3 + \Delta\bar{\epsilon}(z) \quad (2.12)$$

$\bar{\epsilon}_3 = \epsilon_3' - i\epsilon_3''$  - диэлектрическая проницаемость подложки,  $\Delta\bar{\epsilon}(z)$  - величина отклонений  $\bar{\epsilon}_3(z)$  на границе двух сред,  $z$ -координата, отсчитываемая от границы сред 1-2 в направлении второй среды (ПС), при этом толщина ПС  $d \ll \lambda$ . Для нескольких типичных видов (постоянной, линейной и экспоненциальной) функции  $\Delta\bar{\epsilon}(z)$  в рамках метода НПВО получено решение, позволяющее из 3-х измерений R найти  $\epsilon_2'$ ,  $\epsilon_2''$  и  $d$ , при этом  $\epsilon_3'$  и  $\epsilon_3''$  должны быть известны или получены из независимых измерений.

Влияние ПС на величину коэффициента отражения R вблизи нормального угла падения ( $\theta = 0$ ) носит более сложный характер по сравнению с методом НПВО, поскольку  $\epsilon_3'$  в частотном интервале для сильных полос из-за аномальной дисперсии меняет знак и в окрестности этого перехода величина R сложным образом зависит от  $\epsilon_2''$ . Поэтому в общем случае анализ особенностей спектра поглощающей пленки на поглощающей подложке делается численными методами.

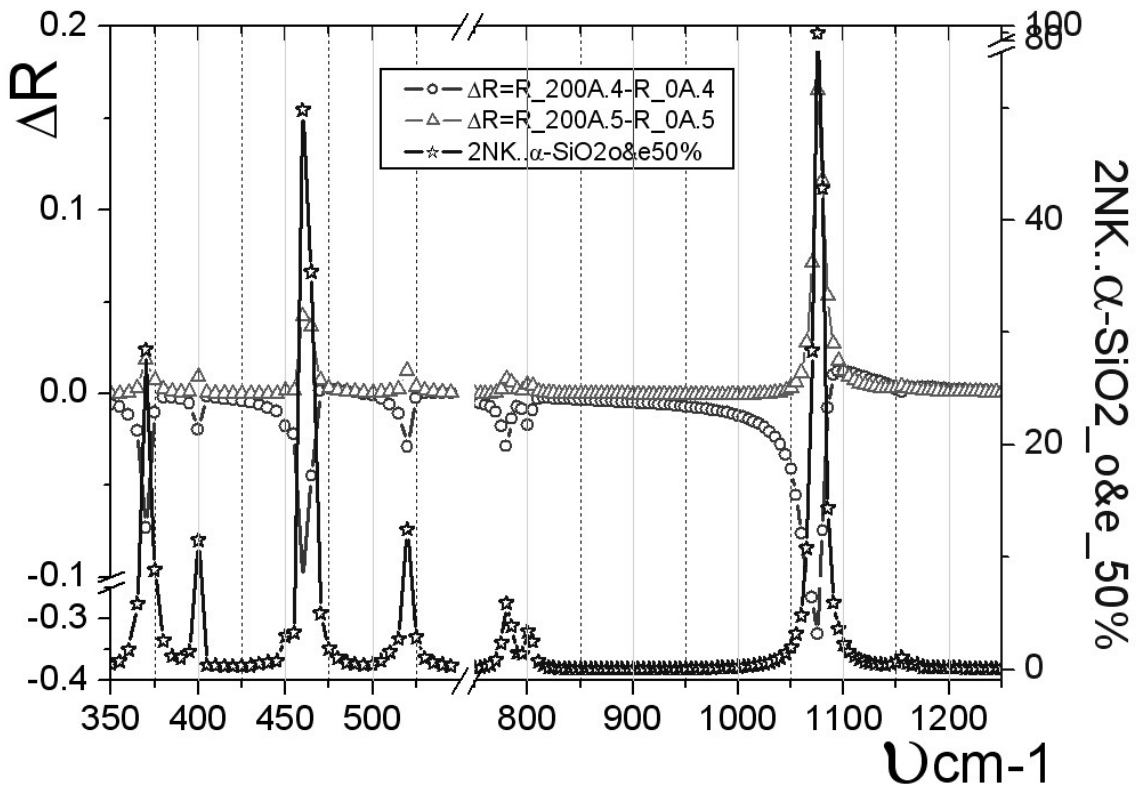


Рис.2.3.3 Спектры НПВО и внешнего отражения для тонкой пленки ( $d \ll \lambda$ ) на поглощающей подложке. Свойства пленки моделируются системой из 2-х пар осцилляторов, значения мнимой части диэлектрической проницаемости пленки  $\epsilon_2'' = 2n_2\alpha_2$  даны в левой части шкалы. Свойства подложки для каждой из пары осцилляторов указаны внизу шкалы абсцисс. Отражательные свойства подложки  $n_3 = 0.4-i0.6$  характерны для металлов,  $n_3 = 2.0-i0.06$ -для диэлектриков.

Однако качественно эти особенности можно проанализировать воспользовавшись ур-ем (2.10), из которого следует, что когда  $\varepsilon_3' = (n_{32} - \varepsilon_{32}) < 0$  наблюдается, так называемое "металлическое" отражение. Наличие ПС на такой подложке при положительных  $\Delta\varepsilon'$  ПС проявляется в виде увеличения эффективного значения  $\varepsilon_3'$ , что для этого случая связано с неравенством  $\varepsilon_2' > \varepsilon_3'$ , что и приводит к уменьшению R. Причем величина ослабления отражения  $A = 1 - R$  для s-поляризации довольно в широких пределах изменения величины  $d \cdot \varepsilon_2'' = 2n_2 \varepsilon_2 \cdot d$  имеет линейную зависимость. Так, например, проявляют себя тонкие органические пленки на металлической подложке, форма полос в этом случае весьма напоминает обычные спектры поглощения, поэтому часто эти спектры называются спектрами "отражения-поглощения". Когда  $\varepsilon_3' = (n_{32} - \varepsilon_{32}) \gg 0$  добавление ПС приводит к росту селективного отражения в полосе поглощения (для  $\varepsilon_2 \gg \varepsilon_3$ ) за счет добавки  $\Delta\varepsilon''$ . Такой разнонаправленный ход зависимости R в спектре внешнего отражения наблюдается в окрестности фундаментальных колебательных полос поглощения диэлектриков вследствие аномальной дисперсии. Сопоставление спектров НПВО и внешнего отражения тонкой поглощающей пленки в условиях, когда  $\varepsilon_3' \gg 0$  и  $\varepsilon_3' \ll 0$  дано на Рис.2.3.3, где свойства ПС промоделированы с помощью 2-х пар осцилляторов примерно равных по амплитуде  $2n_2 \varepsilon_2$ . Для первой пары осцилляторов с частотами 950 и 1050  $\text{см}^{-1}$  взята подложка, у которой  $\varepsilon_3' \gg 0$ , а для второй пары 1150 и 1250  $\text{см}^{-1}$  выбрана величина  $\varepsilon_3' < 0$ , что соответствует по принятым величинам  $\varepsilon_3'$  типичным значениям  $\varepsilon_3'(v)$  слева и справа от центра полосы 1122  $\text{см}^{-1}$  плавленого кварца. Из Рис.2.3.3 видно, что спектры НПВО для этих двух случаев подобны, т. е. частоты в спектре НПВО совпадают с частотами максимумов  $\varepsilon_2''$ , а интенсивности полос пропорциональны значениям  $\varepsilon_2''$ , различие для сопоставляемых двух случаев только в интенсивности полос. Для спектров внешнего отражения различия носят кардинальный характер: для подложки  $\varepsilon_3' < 0$  максимумам в спектре  $\varepsilon_2'' = 2n_2 \varepsilon_2$  соответствуют минимумы R, как и в спектре НПВО. Напротив, когда  $\varepsilon_3' > 0$  максимумам  $\varepsilon_2'' = 2n_2 \varepsilon_2$  соответствуют максимумы в спектре R, при этом контраст их заметно меньше, чем в спектре НПВО. Моделирование в переходной области, где  $0 \geq \varepsilon_3' \geq 0$  показывает, что вид спектра R сильно зависит от конкретных значений  $\bar{\varepsilon}_3$ . Поэтому для изучения ПС на основе спектров внешнего отражения, также как и НПВО, необходимо иметь надежные данные для  $\bar{\varepsilon}_3$ .

### **Полированные образцы и сколы кварцевого стекла**

Методом разностной спектроскопии отражения изучались образцы кварцевого стекла КИ<sup>TM</sup> (Тип I), KB<sup>TM</sup> (Тип II) и КУ-1<sup>TM</sup> (Тип III). Стекла Типа I получают путем плавки крупки кремнезема в вакууме. У этих стекол отсутствует полоса воды у 2.7 мкм и поэтому они прозрачны в ближней ИК области и не прозрачны в УФ-области.

Стекла Типа II получают путем плавки крупки природного или

синтетического кварца в водородно-кислородном пламени. В отличие от Типа I у них имеется полоса поглощения воды 2.7 мкм, кроме того, они поглощают в УФ-области.

Стекла Типа III относятся к особо чистым гидроксилсодержащим средам, которые получают высокотемпературным гидролизом паров  $\text{SiCl}_4$  в водородно-кислородном пламени. Эти стекла прозрачны в УФ-области, но в отличие от стекол Типа I у них имеется полоса 2.7 мкм.

Применялись разные технологические режимы полировки образцов, включая глубокую шлифовку-полировку. В качестве эмульсионной жидкости использовалась вода. Полученные данные R сопоставлялись с измерениями внешнего отражения, выполненными на сколах, которые готовились из пластинок  $25 \times 50 \times 5$  мм кварцевого стекла по специальной технологии, в которой плоскость скола задавалась с помощью надреза алмазным резцом. Раскалывание производилось на специальной установке, в которой давление по линии скалывания производилось с помощью металлической призмы, грань которой была направлена вдоль скола. Этот прием позволял получать плоские гладкие сколы с высоким коэффициентом отражения. Значение R для полос  $1122/480 \text{ см}^{-1}$  образцов стекла Типов I и III варьировало в пределах  $0.64 - 0.76 / 0.48 - 0.61$  в зависимости от выбора режима полировки (вид и размер порошка, скорость полировальника, давление на полировальник и др.). Глубокая шлифовка-полировка позволила получить более высокие значения коэффициента отражения R, достигающие в максимумах полос  $1122/480 \text{ см}^{-1}$  значений  $0.78/0.63$ , соответственно, см. Рис.2.3.4.

Близкие по величине результаты, характеризующиеся высокими значениями R, были также получены на отдельных образцах сколов. Наибольшие R были получены для тех образцов, у которых в минимуме  $1375 \text{ см}^{-1}$  величина  $R \rightarrow 0$ , что свидетельствует, как показали расчеты, об отсутствии ПС. Существенно, что у образцов, полученных с использованием стандартных режимов полировки величина  $\Delta R/\Delta \nu$ , характеризующая наклон R в окрестности минимума  $1375 \text{ см}^{-1}$ , была, как правило, меньше, чем у сколов или образцов, полученных с помощью глубокой шлифовки-полировки, см. Рис. 2.3.5. Параметр  $\Delta R/\Delta \nu$  наряду со значением величины R в минимуме  $1375 \text{ см}^{-1}$  существенным образом влияют на результаты расчета  $\varepsilon_2'' = 2n_2^2 \varkappa_2$  в области  $1400-2800 \text{ см}^{-1}$ , где находятся основные обертона и составные колебания связи Si-O-Si.

Поскольку в минимуме  $1375 \text{ см}^{-1}$  величины  $\varkappa_2 \ll 0.1$ ,  $n_2 \approx 1$ , то для границы воздух-среда в этом узком диапазоне частот выполняется равенство  $n_1^2 \approx \varepsilon_2' = n_2^2 - \varkappa_2$ . С учетом этого из формулы Френеля для нормального падения можно получить  $\varepsilon_2'' \approx 4\sqrt{R}$  откуда, измерив R определяется  $\varepsilon_2''$ . Для скола кварцевого стекла величина коэффициента отражения в минимуме  $1375 \text{ см}^{-1}$  составляла  $R = 0.00004 \pm 0.000005$ , расчетная величина  $R = 0.000049$  получена на основе табличных данных n и  $\varkappa$ .

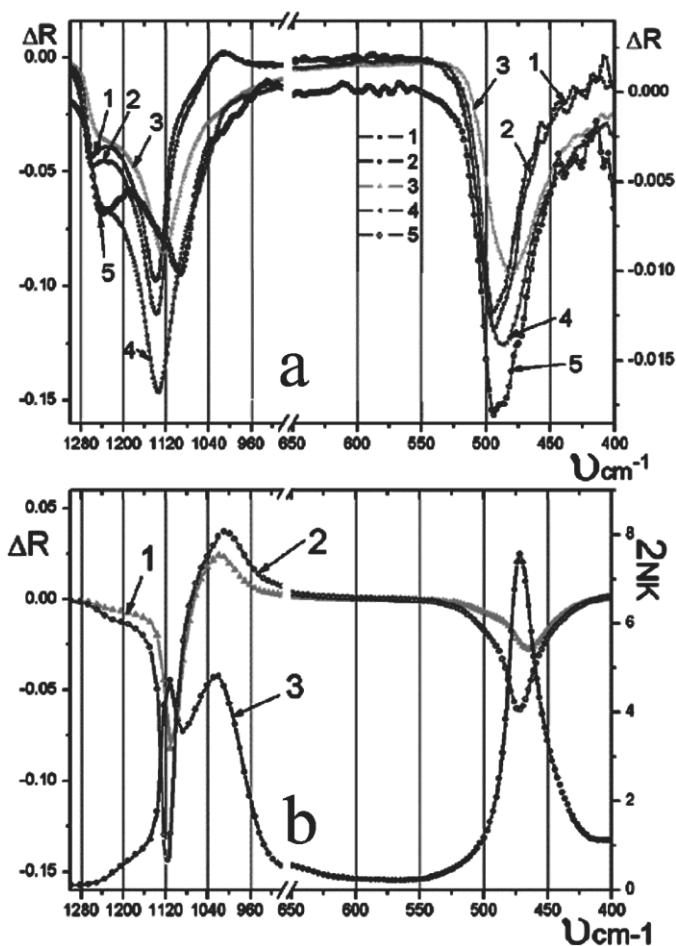


Рис.2.3.4. Спектр отражения кварцевого стекла. В верхней части рисунка показаны в увеличенном масштабе участки А и В спектра для образцов: 1 – скол (КИ); 2 – КИ, 3 – КУ-1, 4 – КВ. Кривые 2, 4 – стандартная полировка, 3 – глубокая шлифовка-полировка.

Практическое совпадение расчета и эксперимента свидетельствует об отсутствии заметного ПС на границе воздух-скол. Соответствующие значения  $R$  для полированных образцов стекла находились в интервале  $R = 0.00001 - 0.00008$ , см. Рис.2.3.5.

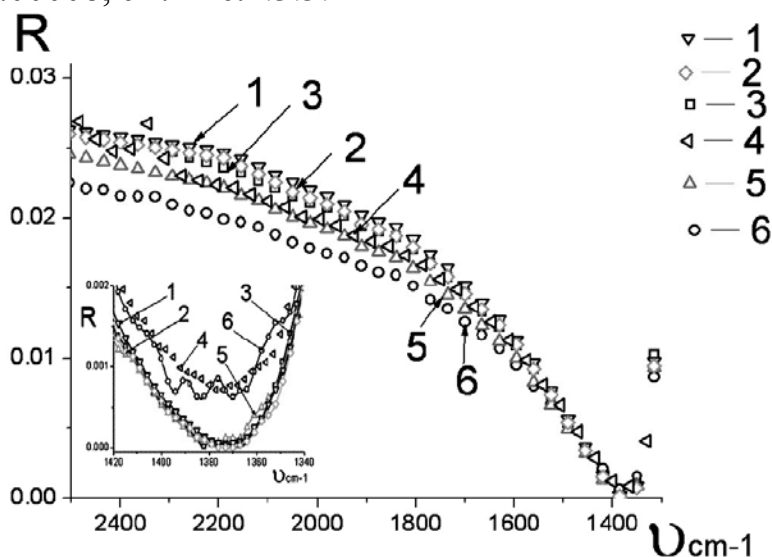


Рис. 2.3.5. Спектры внешнего отражения кварцевого стекла в окрестности минимума  $1375 \text{ см}^{-1}$ : 1 – скол (КИ); 2,3 – стекло КУ-1, 4-6 – стекло КИ.

Измерения внешнего отражения в области  $14 \cdot 10^3 - 450 \text{ см}^{-1}$  выполнялись относительно алюминиевого зеркала на Фурье ИК-спектрометре Perkin Elmer Spectrum-100 с использованием приставки VASR, угол падения  $10^\circ$ .



Спектры внутреннего отражения измерялись с помощью приставки НПВО-3 в диапазоне углов 30-70гр. Элементы НПВО имели конфигурацию призмы Аббе и готовились из термопластичного стекла ИКС-35, что обеспечивало необходимый оптический контакт элемента НПВО и объекта. Обработка спектра R при вычислении n и  $\kappa$  велась методом Крамерса\_Кронига. Расчет фазового угла отраженной волны проводился по формуле:

$$\varphi(\nu_0) = -\frac{\nu_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \quad (2.13)$$

$\varphi(\nu_0)$  - фазовый сдвиг для фиксированной частоты  $\nu_0$ ;  $\nu$  - текущая частота в спектре,  $R(\nu) = re^{i\varphi(\nu)}$  - амплитудный коэффициент отражения;  $R = |\hat{r}|^2$  - измеряемый коэффициент отражения вблизи нормали. Вычислив с помощью (5) фазовый сдвиг  $\varphi(\nu_0)$  и определив таким способом величину  $\hat{r}(\nu_0)$  можно из формулы Френеля для нормального угла падения определить n и  $\kappa$ :

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\varphi} \quad \kappa = \frac{-2\sqrt{R}\sin\varphi}{1+R-2\sqrt{R}\cos\varphi} \quad (2.14)$$

Расчеты  $\varphi(\nu_0)$  методом КК с учетом требований условий интегрирования, см. ур-ие (2.13), проводились в широком диапазоне частот  $1 \cdot 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , что позволило учесть влияние электронных переходов в УФ-области и релаксационных колебаний кварцевого стекла в области ниже  $20 \text{ см}^{-1}$ . Необходимая для этих расчетов экстраполяция R в область  $\nu \rightarrow \infty$  и  $\nu \rightarrow 0$  выполнялась с учетом значений диэлектрической проницаемости для УФ и радиочастотного диапазона  $\epsilon_{\infty}$  и  $\epsilon_0$ , соответственно.

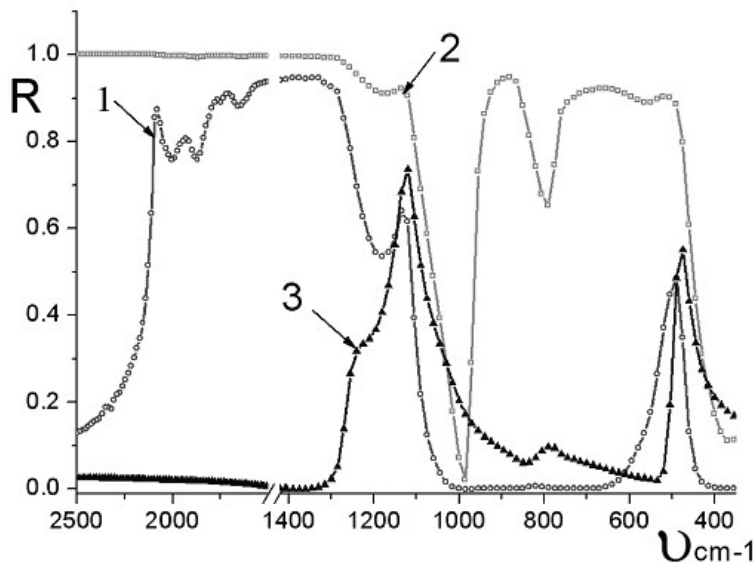


Рис. 2.3.6. Спектры отражения кварцевого стекла КИ. НПВО ( $n_1=2.4$ ): 1-Rp, угол 340, 2-Rs, 700; 3-внешнее отражение, Rs, 100.

Эти данные затем трансформировались с помощью уравнений классического дисперсионного анализа в спектры R.

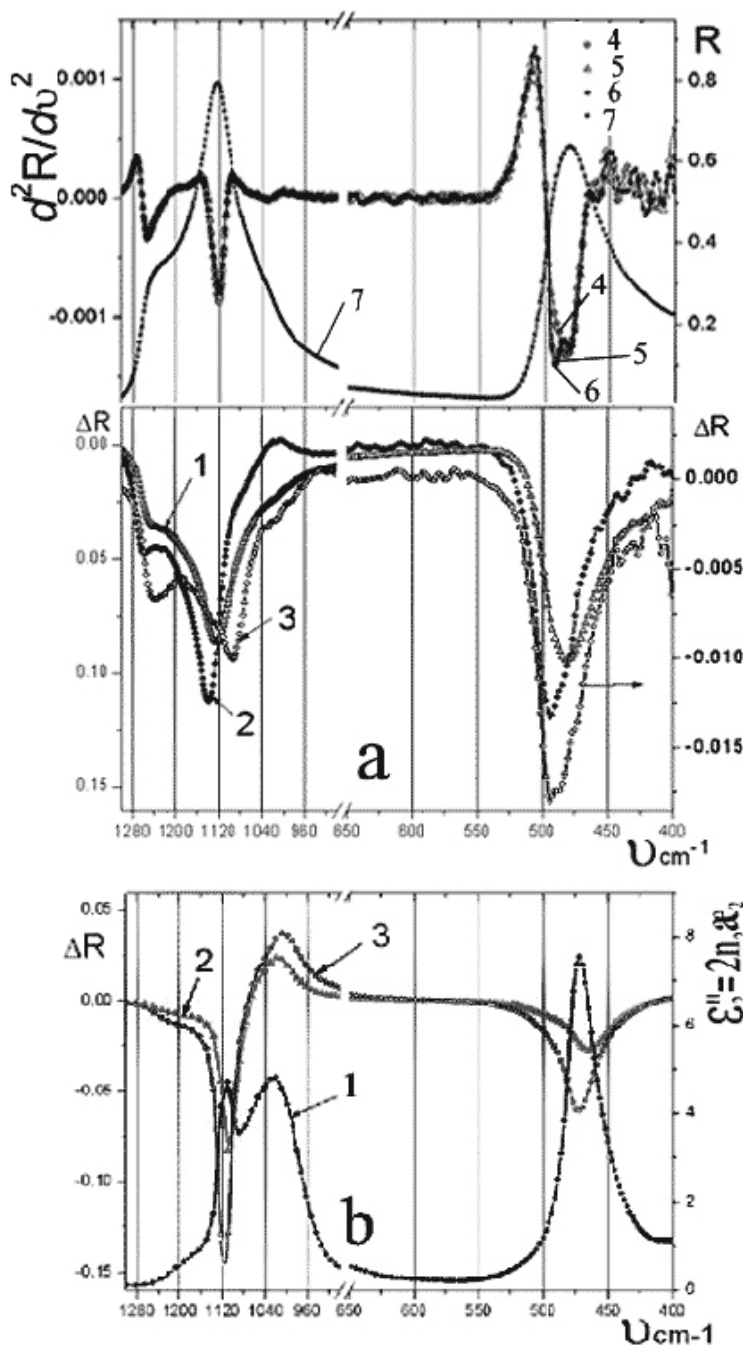


Рис. 4.3.7 а. Внизу – эксперимент: разностные спектры отражения  $\Delta R$  образцов Типа I и III.

1 – Тип I, 2 – Тип III, 3 – Тип III после прогрева при 8000С в течение 1 часа.

Вверху – кривая  $d^2R/d\nu^2$  для образцов: 4 - Тип I, 5 - Тип II, 6 - Тип III; 7 - спектр R (Тип I).

Рис. 4.3.7 б. Расчет:

1 - диэлектрическая функция  $\epsilon_2'' = 2n_2\alpha_2$  пленки состава  $\text{SiO}_x(\text{SiO}_2)(1-x)$ ,  $x = 0.5$ .

2, 3 - спектры  $\Delta R$  пленок состава:  $x = 0.25$ ;  $x = 0.5$ , соответственно. Толщина пленки  $d = 1200\text{\AA}$ , значения  $\epsilon_3'$  и  $\epsilon_3''$  подложки  $\text{SiO}_2$  вычислены из Таблицы.

Полученные расчетным путем спектры  $R$  (слева и справа от области экспериментальных значений  $R$ ) сшивались с экспериментальными данными в области выше  $1 \cdot 10^4$  и ниже  $400 \text{ см}^{-1}$ , после чего проводилась экстраполяция на края диапазона интегрирования таким образом, чтобы этот диапазон за счет проведенной экстраполяции захватывал крылья электронных и релаксационных полос поглощения. Величины  $\alpha \leq 0.1$ , полученные с помощью КК в области  $1400\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$  из спектров внешнего отражения уточнялись с помощью метода НПВО, который позволил получить для этого частотного диапазона контрастные спектры, Рис.2.3.6. Величины  $\alpha \ll 0.1$  уточнялись с помощью метода пропускания ( $T$ ). При расчетах  $\alpha$  использовалась формула (2.15), позволяющая учитывать многократные отражения при условии усреднения интерференционных полос в плоскопараллельной пластинке толщиной  $d$ .

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (2.15)$$

где  $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ . Знаменатель в этом выражении позволяет учесть потери, связанные с поглощением компоненты отраженного излучения при ее двукратном прохождении через образец, а числитель определяет потери на Френелевское отражение от двух поверхностей и поглощение компоненты излучения, проходящей через образец.

Типичные спектры  $\Delta R$  кварцевого стекла Типов I и III, полученные для стандартной технологии полировки (водная эмульсия, абразивный порошок — "полирит") представлены на Рис.2.3.7 а в сопоставлении со сколом, для которого  $R_0$  было получено в рамках одного эксперимента. Сопоставление эксперимента с расчетом, выполненным на основе литературных данных показывает, что экспериментальные спектры  $\Delta R$  отличаются от расчетных (Рис.2.3.2), более простым строением, см. Рис.2.3.7а. Вместе с тем основные экстремумы у 1000 и 1150-1250  $\text{см}^{-1}$  присутствуют в обоих спектрах.

Анализ спектров  $\Delta R$  показал, что положение основной полосы 1122  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $R$  в первую очередь зависит от технологического режима плавки и слабо зависит от Типа стекла. Из рисунка Рис.2.3.7 а видно, что устойчивые отличия наблюдаются в положении, форме и относительной интенсивности этих полос для образцов стекла Типов I и III. Вместе с тем в обоих случаях интенсивности полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$  меньше, чем у скола. Это позволяет предположить, что основной причиной снижения коэффициента отражения по сравнению со сколом является наличие поверхностных слоев, которые для одинаковых условий полировки различаются по свойствам для стекол Типов I и III. Для проверки были выполнены модельные расчеты коэффициентов отражения сверхтонких ПС на поверхности кварцевого стекла, см. Рис.2.3.7б. Спектроскопические параметры ПС моделировались с учетом гидролизного механизма образования этих слоев, исходя из разрыва связи Si-O-Si тетраэдров  $\text{SiO}_4$  при механическом воздействии частиц абразива на поверхность стекла в условиях влажной среды. В этих условиях вода способствует разрыву нагруженной связи Si-O-Si с образованием в ПС стекла групп Si-OH. Колебательные свойства такой группы можно в первом приближении для средней ИК-области сопоставить со свойствами окиси кремния SiO. Вариация концентрации SiO в ПС стекла учитывалась с помощью уравнения Лорентц-Лоренца. Полученные в результате расчета значения  $n$  и  $\kappa$  характеризуют систему  $\text{SiO}_x(\text{SiO}_2)(1-x)$  для разных значений объемной доли  $x$ , см. Рис.2.3.8. Рассчитанные таким образом величины  $n$  и  $\kappa$  использовались для нахождения разностных коэффициентов  $\Delta R$  сверхтонких ПС, Рис.2.3.7б. Из сопоставления Рис.2.3.7а и 2.3.7б видно, что экспериментальные и расчетные спектры в основных деталях похожи. Совпадение наблюдается для положения основных экстремумов, причем их положение хорошо согласуется с расчетными максимумами  $\epsilon_2''$  ПС. Видно, что полоса у 1000  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к колебанию Si-O в группе SiO, более характерна для стекол Типа III. Смещение полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$  стекол

Типа III по отношению к Типу I в высокочастотную сторону спектра свидетельствует о большей концентрации групп SiO в ПС стекла Типа III. Эти особенности, связанные со смещением полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$ , см. Рис.2.3.7а хорошо коррелируют с данными расчета величины  $\epsilon_2'' = 2n\alpha$  для ПС в зависимости от концентрации групп SiO, см. Рис.2.3.8.

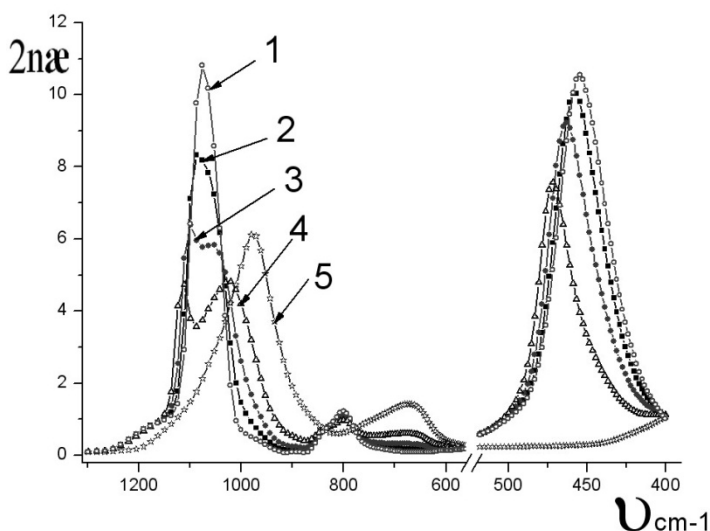


Рис. 4.3.8. Диэлектрическая функция  $\epsilon'' = 2n\alpha$  системы  $\text{SiO}_x(\text{SiO}_2)(1-x)$ . Объемные доли (SiO):

- 1 –  $x = 0.0$ ;
- 2 –  $x = 0.1$ ;
- 3 –  $x = 0.25$ ;
- 4 –  $x = 0.5$ ;
- 5 –  $x = 1.0$ .

Из этого рисунка видно, что рост концентрации SiO в системе  $\text{SiO}_x(\text{SiO}_2)(1-x)$  приводит к смещению полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$  в высокочастотную сторону. Наличие интенсивной полосы 1000  $\text{см}^{-1}$  в спектре  $\Delta R$  и смещение полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$  стекла Типа III свидетельствуют о более интенсивном процессе гидролиза ПС данного стекла при его полировке по сравнению со стеклом Типа I.

Форма контура ИК-полос в спектре R для стекол Типа II ближе к Типу III, это особенно заметно из рассмотрения спектров второй производной от R в окрестности полосы 480  $\text{см}^{-1}$ , см. Рис.2.3.7а. В этой области у функции  $d^2R/d\nu^2$  наблюдается дублет 480/490  $\text{см}^{-1}$ . Соотношение интенсивностей полос этого дублета перераспределяется при переходе от Типа I к Типу III. Интенсивность этих полос для Типа II соответствует Типу III. С учетом классификации стекол по природе примесей, соответствующие наблюдения свидетельствует о важной роли воды в формировании колебательного спектра кварцевого стекла.

Эти данные согласуются с представлениями о роли гидролиза в разрыве связей Si-O-Si в процессе полировки стекла. Дополнительным подтверждением этого служит спектр, полученный при термическом нагреве образцов кварцевого стекла Типа III, Рис.2.3.7а, кривая 3. Видно, что прогрев стекла КУ-1 при 8000 С в течении 1 часа приводит к росту интенсивности полос 1122 и 480  $\text{см}^{-1}$ , причем форма и положение полос остается характерным для Типа III, однако появляются дополнительные детали в спектре в виде точек перегиба на контуре полос. Характерно также наличие в спектре стекла Типа III полос в области 550-620  $\text{см}^{-1}$ , которые отсутствуют для образцов Типа I. Интенсивность этой группы полос после термической обработки заметно увеличилась. С учетом характерности ИК-полос в

данном диапазоне спектра можно утверждать, что в ПС стекл Типа III при полировке образуются центры (зародыши) микродисперсной кристаллической фазы, объем которых при прогреве растет. Увеличение времени прогрева при 8000 С до 3 часов приводят к росту полос в области 550-620  $\text{см}^{-1}$ , при этом появляется полоса кристобалита 619  $\text{см}^{-1}$ .

Проведенные исследования позволили из ряда исследованных объектов отобрать эталонные образцы стекл Типа I и III, у которых ПС был очень тонким и вследствие этого практически не влиял на величину R. Критериями отбора таких образцов служили три признака: высокие значения R в полосах 1122/480  $\text{см}^{-1}$ , малые R в минимуме 1375  $\text{см}^{-1}$  и совпадение экспериментальных и расчетных величин R в диапазоне 1-3,4 мкм. Для этого диапазона имеются данные рефрактометрических измерений показателя преломления, позволяющие вычислить значения R, которые затем были использованы в качестве эталонных величин R0 при получении разностных спектров, см. Рис.2.3.7а, а также для расчета с помощью метода КК оптических постоянных кварцевого стекла, см. Рис.2.3.9 и Таблицу. Полученные данные уточняют значения n и æ в диапазоне 3.4 - 8.0 мкм и в окрестности двух фундаментальных ИК- полос ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{d}}$ ) кварцевого стекла Типа I. Оценка величины погрешности для n и æ составляет 5-8% и 2-5%, соответственно.

Для изучения свойств ПС кварцевого стекла в рамках однослойной модели однородного слоя были вычислены значения  $\epsilon_1'$  и  $\epsilon_1''$  подложки и с помощью метода НПВО и пакета прикладных программ определена функция  $\Delta\epsilon''$  и толщина ПС полированного стекла КУ-1, см. Рис.2.3.10. Из рисунка видно, что в ПС поглощение уменьшается в максимуме полосы  $\nu_{\text{as}}=1122 \text{ см}^{-1}$  и увеличивается на ее крыльях. Поскольку тетраэдры  $\text{SiO}_4$  в ПС полированного кварцевого стекла деформированы, то это приводит к снятию вырождения с колебания  $\nu_{\text{d}}$ , в результате изменяется форма контура и центр тяжести полосы  $\nu_{\text{d}}$  смещается в сторону высоких частот, см. Рис.2.3.7а. Добавочное поглощение функции  $\Delta\epsilon''$  проявляется в спектрах  $\Delta R$  в виде максимума у 1000  $\text{см}^{-1}$  и минимумов у 1250 и 1120  $\text{см}^{-1}$ , что определяется диэлектрическими свойствами подложки  $\epsilon_1'$ .

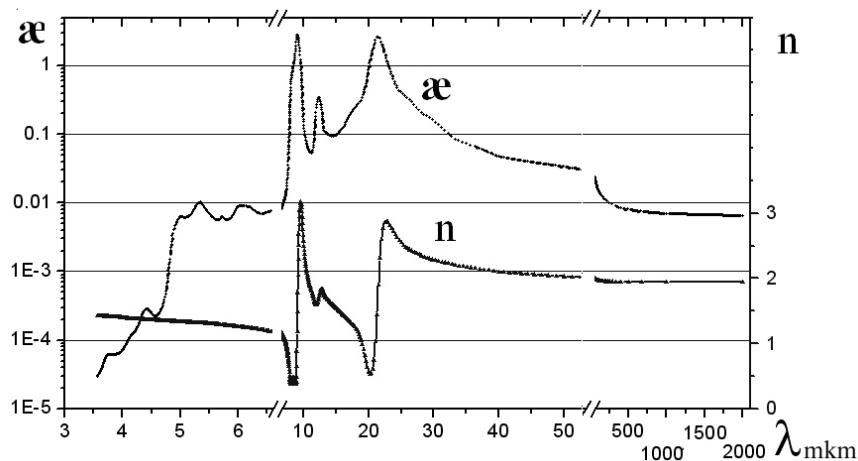


Рис. 2.3.9. Оптические постоянные кварцевого стекла КИ в области 3-2000 мкм.

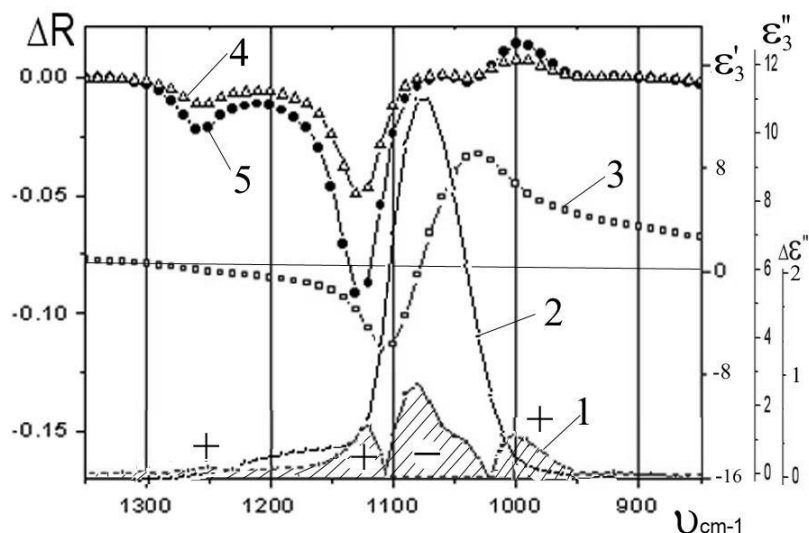


Рис. 4.3.10. Спектральные зависимости диэлектрических функций: 1 –  $\Delta\epsilon''$ ; 2 –  $\epsilon_3''$ ; 3 –  $\epsilon_3'$  полированного кварцевого стекла КУ-1 (“+” и “-” знаки перед функцией  $\Delta\epsilon''$ ). Расчетные спектры  $\Delta R$ , полученные из экспериментальных данных  $\Delta\epsilon''$  для ПС (толщина: 4 – 600 Å, 5 – 1200 Å) на кварцевой подложке –  $\epsilon_3'$ .

В окрестности  $1000 \text{ см}^{-1}$  величина  $\epsilon_3' \leq 0$ , а для области  $1250\text{-}1120 \text{ см}^{-1}$   $\epsilon_3' > 1$ , см. Рис.2.3.10, что хорошо согласуется с анализом, выполненным на основе расчетов, представленных на Рис.2.3.3. Вид функции  $\Delta\epsilon''$  для стекол Типов I и III отличается тем, что максимум у  $1100 \text{ см}^{-1}$  для стекла Типа I смещен на  $\approx 5 \text{ см}^{-1}$  в сторону высоких частот.

Спектры  $\Delta R$ , см. Рис.2.3.10, вычисленные с учетом свойств ПС ( $\epsilon_2'$ ,  $\epsilon_2''$ , d), полученных из спектров НПВО, совпадают в основных деталях с экспериментальными спектрами  $\Delta R$ , Рис.2.3.7а. Это подтверждает достоверность полученных данных, описывающих свойства полированного кварцевого стекла в объеме и поверхностном слое и показывает, что на величину измеряемого в ИК-области коэффициента отражения существенным образом влияет поверхностный слой, свойства которого определяются особенностями технологии полировки образцов.

### 2.3.2. Индукционный период кристаллизации кварцевого стекла

Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации — одна из важнейших характеристик этого материала, определяющая возможности и условия применения изделий при высоких температурах. Исследование кристаллизации кварцевых стекол важно также для выявления общих закономерностей фазовых переходов стекло—кристалл.

Стеклообразный кремнезем обычно начинает кристаллизоваться с поверхности. Кристаллизующиеся пластинки и трубки из кварцевого стекла представляют собой в результате трехслойную композицию, в которой внешние слои из кристобалита постепенно увеличиваются по толщине за счет уменьшения внутреннего слоя. При температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  эта

композиция вполне стабильна, так как КТР стекла и кристобалита при этих температурах близки, а возникающие небольшие напряжения сравнительно быстро релаксируют. Визуально в этой области температур частично закристаллизованное изделие почти неотличимо от стекла. В то же время кристаллизация сильно повышает жесткость изделия и частично или полностью закристаллизованные изделия могут нередко использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита.

При охлаждении частично закристаллизованного изделия ниже 1000°C в изделии из-за разности КТР начинают возникать напряжения, растягивающие в слоях кристобалита и сжимающие в стекле. Особенно большими эти напряжения становятся после  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода (при  $\approx 230$  °С), когда объем кристобалита скачкообразно уменьшается примерно на 4%. При этом слой кристобалита и прилегающие к нему участки стекла растрескиваются и изделие, даже если оно сохраняет свою целостность, теряет прозрачность и прочность, становясь непригодным для дальнейшего использования.

Таким образом, при условии сохранения температуры эксплуатации изделия из кварцевого стекла выше 1000°C его можно использовать неограниченно долгое время. Если же изделие применяется при более низких температурах или его температура хотя бы один раз может оказаться существенно ниже 1000°C, то уже начальные стадии кристаллизации обычно выводят его из строя.

При изотермической выдержке образцов кварцевого стекла в общем случае могут быть зафиксированы два этапа процесса кристаллизации — индукционный период и период роста кристаллического слоя.

Индукционный период характеризуется отсутствием признаков появления кристаллов. Длительность индукционного периода  $\eta$  определяется точкой пересечения экстраполированного участка зависимости толщины кристаллического слоя от времени с осью абсцисс. Отметим, что при этом допускается некоторая условность, поскольку на начальной стадии роста слоя (до  $\sim 10$  мкм) скорость роста слоя может быть меньше достигаемой позже стационарной скорости.

Теоретически пока что преимущественно исследовался второй этап. Из нескольких возможных моделей движения фазовой границы от поверхности вглубь стекла для кварцевого стекла наиболее пригодна модель нормального роста. Согласно этой модели скорость движения фазовой границы кристалла описывается следующим выражением:

$$v = f \frac{D}{\delta} [1 - \exp(-\frac{\Delta G}{RT})]$$

где  $D$  — кинетическая константа, характеризующая диффузию частицы через фазовую границу;  $\delta$  — длина скачка частицы при переходе через фазовую границу;  $\Delta G$  — свободная энергия процесса кристаллизации;  $f$  — коэффициент, близкий к единице.

На кристаллизацию кварцевого стекла очень сильно влияют разнообразные примеси. Понятно, что непосредственное влияние на скорость кристаллизации должна оказывать концентрация примесей в стекле

непосредственно у границы фазового раздела. Эта концентрация зависит не только от содержания примесей в объеме стекла, но также от распределения примесей между кристаллом и расплавом или стеклом в процессе кристаллизации. Из сказанного становится понятно, что исследование индукционного периода позволяет изучать интегральное содержание примесей в стекле. Поскольку кристаллизация начинается с поверхности, то разработка высокочувствительного метода контроля этого процесса является актуальной.

### Метод исследования

При исследовании методом разностной ИК-спектроскопии отражения сверхтонких кристаллических пленок, образующихся на поверхности в процессе нагрева и являющихся объектом исследования, измеряемой величиной является разность  $\Delta R = R - R_0$ . В качестве образца сравнения  $R_0$  можно использовать данные, полученные на исходных образцах-подложках или данные для сколов. Можно также использовать кривую  $R_0$ , получающуюся при стандартной операции сглаживания кривой  $R$ .

Поскольку в случае сверхтонких кристаллических пленок величины  $R$  и  $R_0$  близки между собой, то измерения  $\Delta R$  в области фундаментальных ИК-полос позволяют достичь большого контраста, что облегчает обнаружение небольших отклонений величины  $R$  от образца сравнения  $R_0$ . Однако анализ этих эффектов требует в общем случае дополнительных расчетов.

Система *пленка - подложка* для общего случая, когда имеет место поглощение, в рамках однородного тонкого поверхностного слоя описывается пятью параметрами: толщиной  $d$  и комплексными значениями диэлектрической проницаемости ПС и подложки  $\bar{\epsilon}_1 = \epsilon_1' - i\epsilon_1''$  и  $\bar{\epsilon}_2 = \epsilon_2' - i\epsilon_2''$ , соответственно. При этом если вещественная часть диэлектрической проницаемости подложки  $\epsilon_2' = (n_{22} - k_{22}) > 0$ , то максимумы в спектре  $\Delta R$  соответствуют максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости пленки  $\epsilon_1'' = 2n_1k_1$ . Если  $\epsilon_2' = (n_{22} - k_{22}) < 0$ , то максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости пленки  $\epsilon_1'' = 2n_1k_1$  соответствуют минимумы в спектре  $\Delta R$ , см. Рис.2.3.11.

Первый случай типичен для спектра поглощающей пленки на прозрачной или слабо поглощающей диэлектрической подложке ( $\epsilon_2' > 0$ ), а второй - для металлической подложки ( $\epsilon_2' < 0$ ). Свойства пленки промоделированы полосами поглощения модельной системы из 2-х пар осцилляторов примерно равной интенсивности. Видно, что спектры  $R$  для ВО и НПВО в случаях диэлектрической подложки зеркально симметричны относительно горизонтальной оси. Эти же спектры для металлической подложки подобны, т.е. имеют те же частоты и сопоставимы по интенсивности. Поэтому интерпретация спектров тонкой поглощающей пленки в случае ВО требует знания оптических свойств подложки.



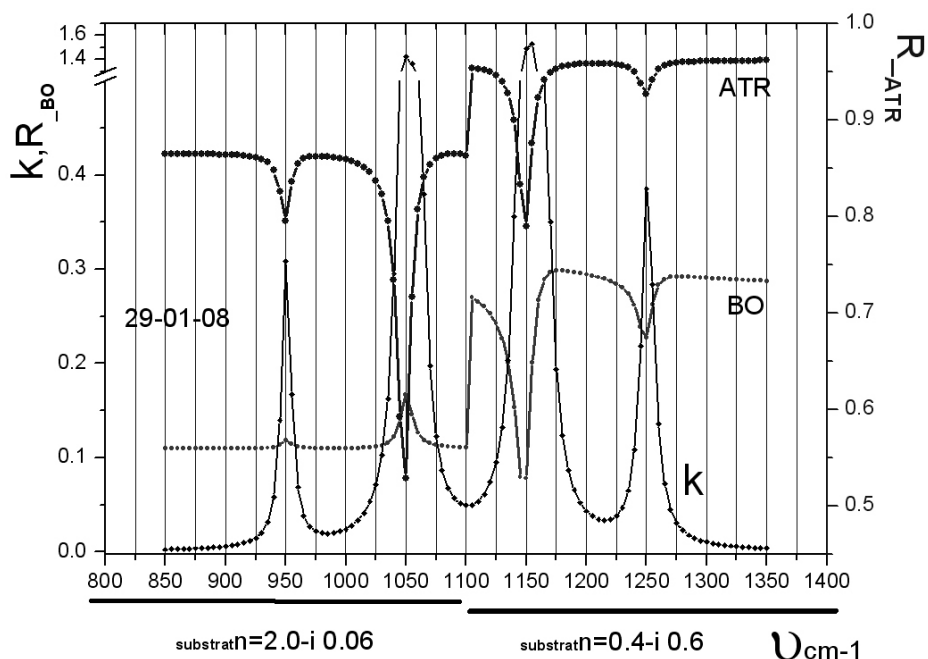


Рис.2.3.11. Спектры внешнего отражения (ВО) и НПВО (ATR) тонкой поглощающей пленки на диэлектрической ( $n = 2.0 - i0.06$ ) и металлической ( $n = 0.4 - i0.6$ ) подложках.  $k$ -мнимая часть комплексного показателя преломления  $k$  ( $\epsilon_2'' = 2nk$ ) пленки (модельная система из 2-х пар осцилляторов)

Ослабление отражения в спектре  $R$  для тонких пленок пропорционально  $2nk \times d$ , где  $d$ -толщина пленки. Для сравнения на Рис.2.3.12 приведены расчетные спектры  $\Delta R$  для сверхтонкой пленки модельной смеси кристаллического кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$  для подложки из кварцевого стекла  $\text{SiO}_2$ .

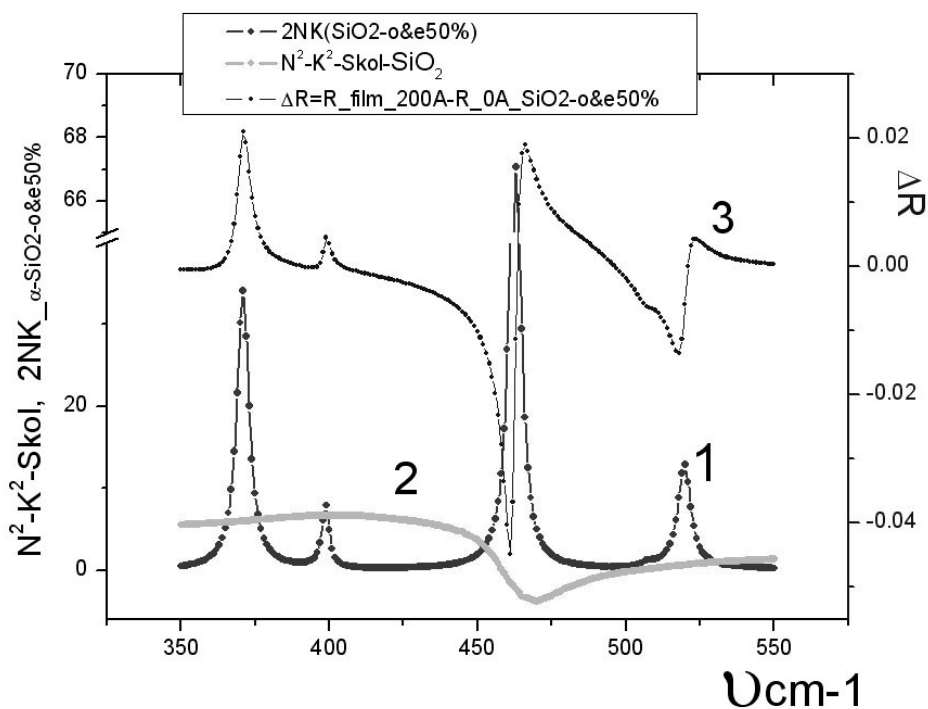


Рис.2.3.12. 1 - мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2'' = 2nk$  модельной смеси кристаллического кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$  (пленка, толщина  $200\text{\AA}$ ), 2 - вещественная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2' = n_2^2 - k_2^2$  плавленого кварца (подложка), 3 - спектр  $\Delta R = R - R$  подложка.

Видно из рисунка Рис.2.3.12, что для отрицательных значений вещественной части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2' = n_2 - k_2$  подложки в спектре  $\Delta R$  тонкой пленки максимумам мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_2'' = 2nk$  тонкой пленки соответствуют минимумы. Тогда как для положительных значений  $n_2 - k_2$  подложки максимумам  $\varepsilon_2'' = 2nk$  тонкой пленки соответствуют также максимумы в спектре  $\Delta R$ .

При исследовании разностных спектров  $\Delta R$  поглощающей пленки в области фундаментального поглощения диэлектрической подложки интерпретация экстремумов в спектре  $\Delta R$  осложняется вследствие аномальной дисперсии материала подложки. В этом случае для прогнозирования вида спектра  $\Delta R$  приходится делать предварительные модельные расчеты или проводить прямые вычисления всех пяти параметров:  $\varepsilon_1'$ ,  $\varepsilon_1''$ ,  $\varepsilon_2'$ ,  $\varepsilon_2''$  и  $d$ . В общем случае для этого требуется составить и решить систему из пяти уравнений.

### Результаты эксперимента

Эксперимент был выполнен на образцах полированного стекла марки

КУ-1, КИ и опытных стеклах, содержащих значительное количество гидроксильных групп. Исследования спектров  $\Delta R$  показали, что температура индукционного периода заметно ниже, чем при традиционном методе контроля. При этом отмечено, что при начальном этапе прогрева до  $900^{\circ}\text{C}$  на поверхности формируется кристаллическая фаза из кристаллического кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ , см. Рис.4.3.13. Это видно по наличию полос в области  $780\text{-}800\text{ см}^{-1}$  характерных для кристаллической фазы  $\alpha\text{-SiO}_2$ .

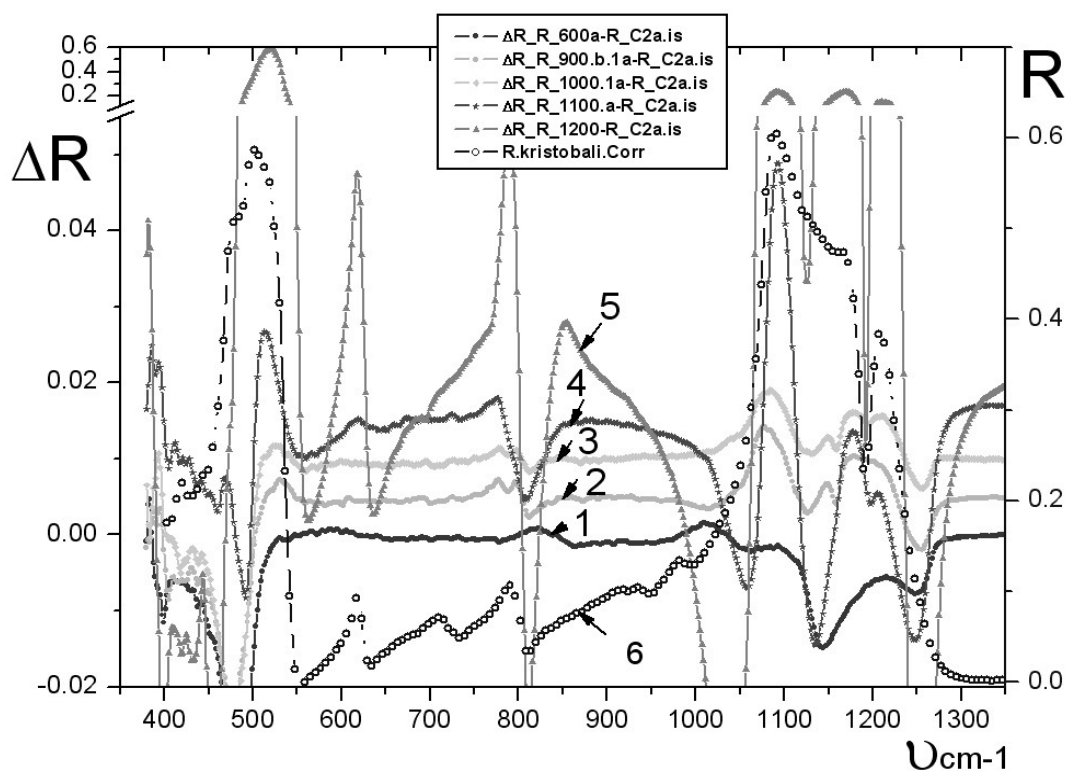


Рис.2.3.13. Разностные ИК-спектры отражения кварцевого стекла после нагрева: 1- $600^{\circ}\text{C}$ , 2- $900^{\circ}\text{C}$ , 3- $1000^{\circ}\text{C}$ , 4- $1100^{\circ}\text{C}$ , 5- $1200^{\circ}\text{C}$ ; 6-спектр отражения кристобалита.

При дальнейшем нагревании до  $1100^{\circ}\text{C}$  эта фаза преобразуется в кристобалит, о чем свидетельствует появление характерической для этой фазы полосы  $630\text{ см}^{-1}$ . Исследования, выполненные в видимой области спектра с использованием поляризационного микроскопа показали, что на начальном этапе кристаллы имеют плоский габитус, а их оптическая ось параллельна поверхности. Это позволило с помощью уравнения Лорентц-Лоренца провести модельные расчеты оптических свойств смеси из кристалликов кварца  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Таким образом, удалось учесть анизотропию свойств для обыкновенного и необыкновенного лучей исходных компонент кристаллической смеси, см. Рис.2.3.14. Сравнение эксперимента и расчета для спектров  $\Delta R$  показывает, что уже при температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  на поверхности кварцевого стекла формируется кристаллическая фаза  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Выполненные ранее исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния позволили обнаружить кристаллическую фазу только для температуры  $\geq 1140^{\circ}\text{C}$ .

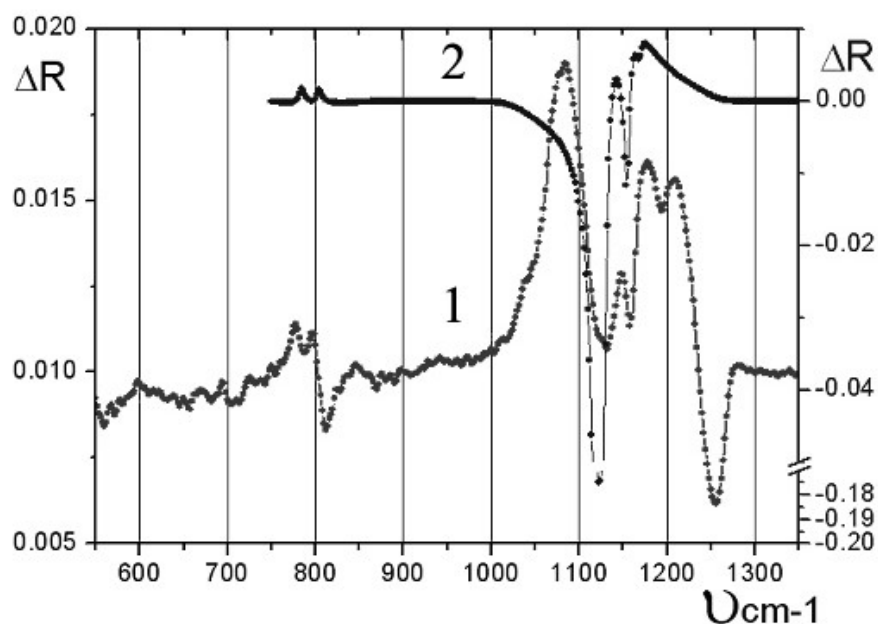


Рис. 2.3.14. Разностные ИК-спектры ВО нагретого кварцевого стекла: 1-эксперимент,  $1000^{\circ}\text{C}$ ; 2-расчет – модельная смесь (кристаллический кварц  $\alpha\text{-SiO}_2$ -воздух в соотношении 50%-50%), толщина пленки  $200\text{Å}$ ,  $\Delta R=R$  пленка  $200\text{Å}-R\text{SiO}_2$

Вычисленная на основе метода разностной спектроскопии отражения начальная температура индукционного периода заметно отличается в сторону меньших температур от результатов, полученных традиционным методом.

### Литература к разделу 4.3

1. Леко В. К., Комарова Л. А. Изв.АН СССР. Сер. Неорг. матер., т.7, №12, с.2240-2244, 1971.
2. Uhlmann D. R. *in*: Advances in nucleation and crystallization in glasses. Columbus, p.91-115, 1971.
3. Ainslie N. G., Morelock C. R., Turnbull D. *In*: Symposium on nucleation

and crystallization in glasses and melts. Columbus, p.97-107, 1962

4. Золотарев В. М. Методы исследования материалов фотоники. СПб, СПбГУ ИТМО, 2008, 275с.

5. Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии (Структурные методы и оптическая спектроскопия). М.: Высш. школа, 1987, 367с.

6. Кизель В. А. Отражение света. М.: Наука, 1973, 351с.

7. Кубелка П. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.

8. Золотарев В. М. Оптика и спектр. т.107, №5, с.794-807, 2009.

#### 2.4. Метод малоуглового светорассеяния

Метод малоуглового светорассеяния (*small-angle light scattering- SALS*) используется для исследования оптической анизотропии, которая связана с морфологической текстурой тонких пленок. Свойства текстуры зависят от технологии приготовления пленок и особенно выражены в полимерных пленках, получаемых с помощью экструзии. Исследования светорассеяния в тонких пленках весьма сложная задача поскольку сам эффект мал и при этом часто необходимо отделить рассеяние в объеме от рассеяния поверхности. Задачи такого рода особенно характерны для полимерных пленок, у которых рассеяние приводит к изменению прозрачности пленки, что зрительно воспринимается в виде белесой дымки. Такое рассеяние является признаком оптической неоднородности, которая возникает при определенных режимах экструзии пленки.

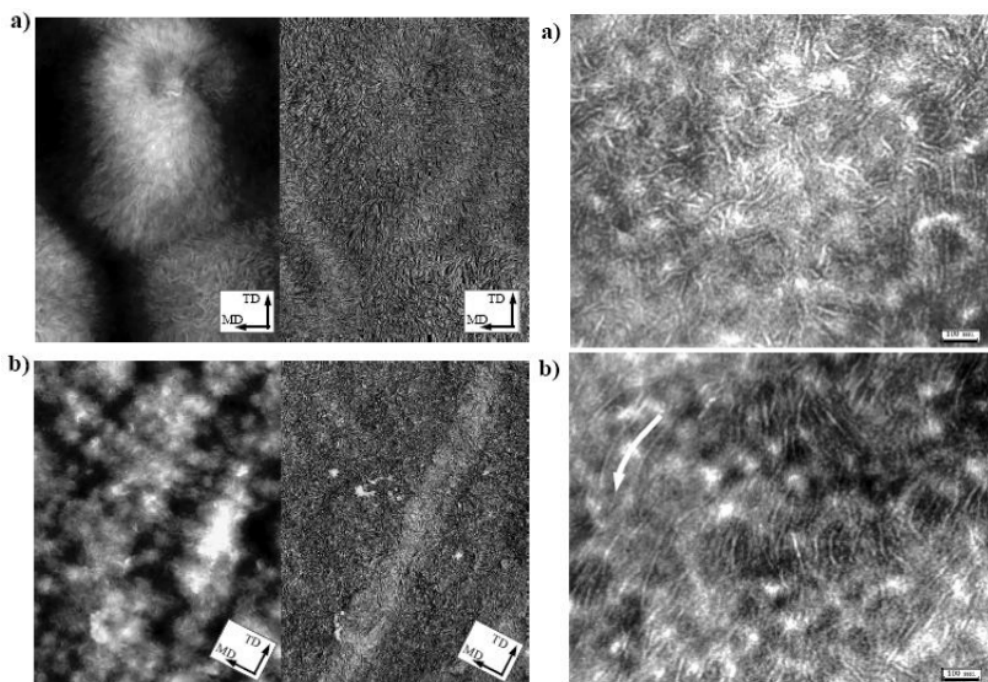


Рис.2.4.1. Слева. 2D видео-образы измерений, полученных на атомно-силовом микроскопе АСМ: слева - высота, справа - фаза. а) образец С, б) образец А. По вертикали 10мкм, по горизонтали 7 мкм. Справа. 2-D видео-образы измерений, полученных на просвечивающем электронном микроскопе ТЕМ: а) образец В, б) образец С. По вертикали 10 мкм, по горизонтали 7 мкм.

Технология процесса и химический состав исходного полимера оказывают сильное влияние не только на флуктуации плотности в объеме пленки, которые определяют рассеяние в объеме, но влияют и на микрорельеф поверхности и тем самым на величину интегрального эффекта светорассеяния в пленках, см. Рис.2.4.1-2.4.2.

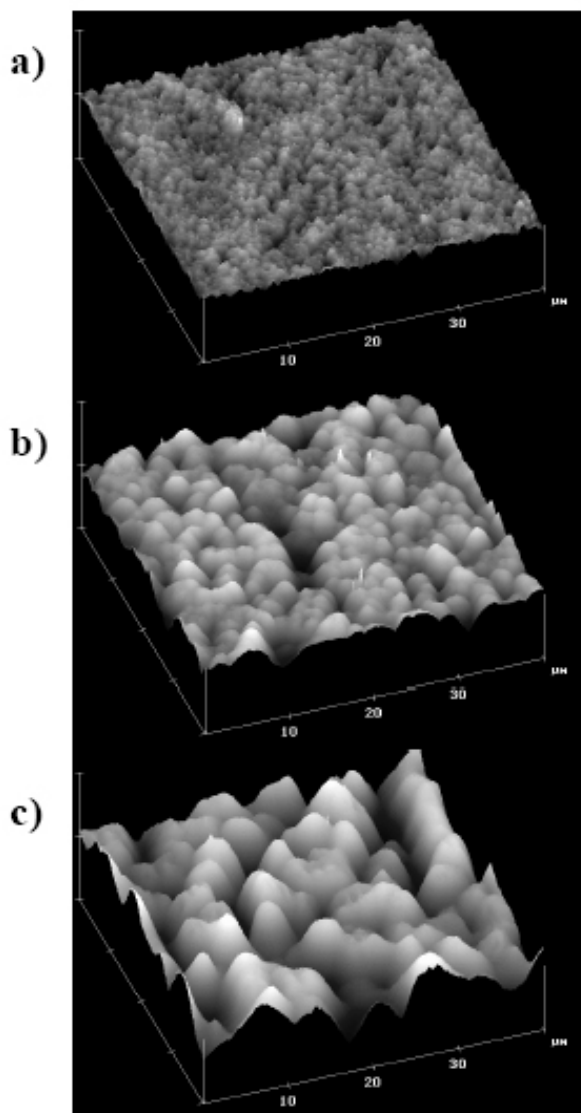


Рис. 2.4.2. 3D видео-образы полимерных пленок на основе полиэтилена LLDPE, полученные в режиме измерения высоты на атомно-силовом микроскопе АСМ.  
а) образец А, б) образец В, с) образец С. Размер по вертикали 800нм, в плоскости – 40×40мкм.

Если поместить пленку в иммерсию с показателем преломления близким к показателю преломления пленки, то можно исключить поверхностное рассеяние. Измерив общее рассеяние пленки (без иммерсии) можно за вычетом объемного рассеяния найти величину рассеяния от поверхности. Измерения, выполненные с композитными пленками на основе полиэтилена, показали, что основной вклад в рассеяние дает поверхность пленки, см. Таблицу 2.4.

Из анализа Рис.2.4.1 и данных Табл.2.4 видна хорошая корреляция между высотой шероховатости поверхности и величиной поверхностного слоя.

Таблица 2.4  
Вклад объема и поверхности композитных пленок полиэтилена в  
рассеяние

Образцы	A	B	C	E	F	G
	Полное рассеяние (%)	2.47	19.43	59.27	13.40	14.87
Рассеяние в объеме (%)	0.93	1.86	9.64	1.22	1.54	3.14
Рассеяние поверхности (%)	1.54	17.57	49.62	12.18	13.33	22.49
Диаметр сферолитов (мкм)	1.7	4.4	5.6	3.0	2.4	-

Исследование природы анизотропных центров рассеяния, когда их концентрация в объеме пленок мала, можно выполнить с помощью метода малоуглового светорассеяния линейно поляризованного света, см. Рис.2.4.3. Картина, которая наблюдается для центров рассеяния такого рода, когда эл.вектор, перпендикулярный плоскости падения, проходит через пленку, похожа на «четырёх лепестковый цветок», см. Рис.2.4.4. Эти центры рассеяния связаны с образованием суперкристаллических структур в виде сферолитов, которые образуются в результате кристаллизации, возникающей в процессе экструзии, причем большая ось этих сферолитов направлена в направлении перпендикулярном направлению экструзии (вытяжки).

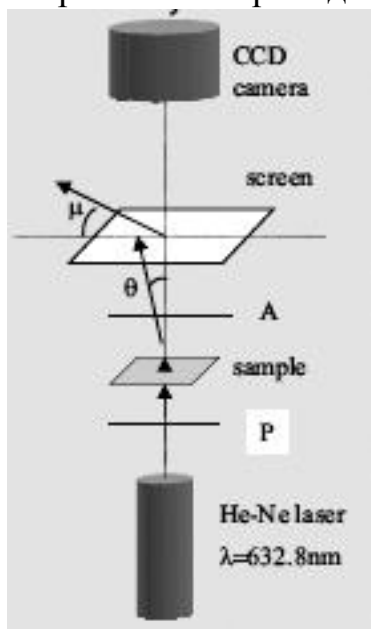


Рис. 2.4.3. Схема установки малоуглового светорассеяния (SALS). P- поляризатор, A- анализатор. Режим скрещенных поляризаторов  $H_V, P \perp A$ ; режим параллельных поляризаторов  $V_V, P \parallel A$ .  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta/2$  – вектор светорассеяния,  $I(q)$ - интенсивность рассеянного света,  $\theta$  – угол светорассеяния,  $\mu$  – угол в плоскости экрана.

Особенности симметрии фигур, представленных на Рис. 2.4.4 позволяют в соответствии с теорией метода малоуглового светорассеяния сделать вывод, что наибольшая оптическая ось сферолитов направлена поперек направления экструзии MD, т.е совпадает с направлением TD.

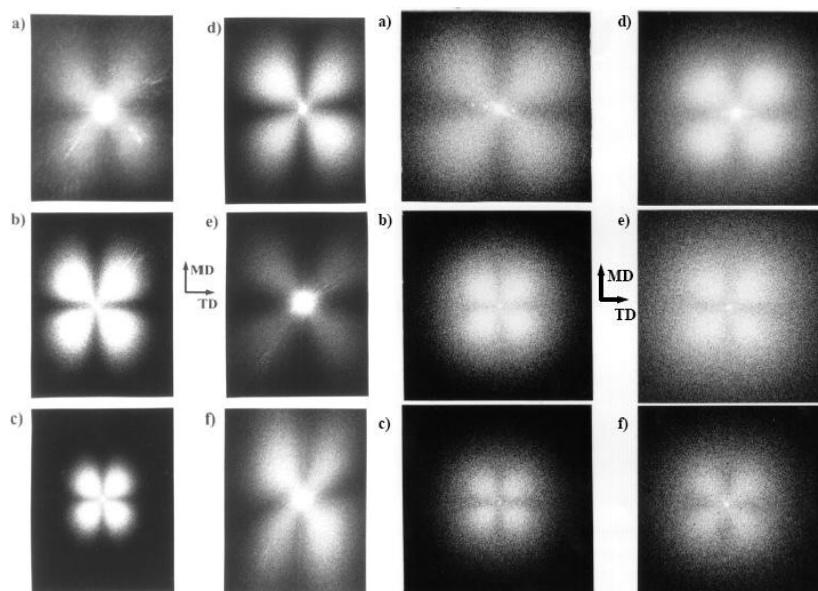


Рис. 2.4.4. 2D видео-образы пленок, полученных в режиме Нv.  
 Слева. а) образец А, б) образец В, с) образец С. д) образец Е, е) образец F, ф) образец G.  
 Справа. Образцы получены при быстром охлаждении после плавления в процессе экструзии, режим Нv: а) А, б) В, с) С; и при медленном охлаждении д) А, е) В, ф) С.  
 Обозначения: MD- направление машинной вытяжки (экструзии), TD-поперечное направление.

Средний радиус этих сферолитов может быть определен из анализа снимков Рис. 4.4.4 из соотношения:

$$4.13 = \frac{4\pi R}{\lambda_m} \sin\left(\frac{\theta_{\max}}{2}\right) \quad (2.16)$$

$\lambda_m$  – длина волны в среде (пленке) для усредненного значения показателя преломления полиэтилена ( $n = 1.51$ ) и  $\theta_{\max}$  – угол радиального рассеяния, определяемый как направление на максимальное рассеяние для любого из четырех лепестков. Величина  $\lambda_m$  определяется для падающего лазерного пучка (632.8 нм) с учетом показателя преломления полимерной пленки.

Таблица 2.5  
 Диаметр сферолитов в композитных пленках на основе полиэтилена  
 LLDPE, по данным метода SALS

Образцы	А	В	С	Е	Ф	Г
Диаметр сферолитов (мкм)						
Для экструзивных пленок	1.7	4.4	5.6	3.0	2.4	-
Для пленок с быстрым охлаждением (закалка)	5.7	9.4	10.2	-	-	-
Для пленок с медленным охлаждением	6.7	9.6	10.6	-	-	-

Из Табл. 2.5 видно, что закалка или медленное охлаждение мало влияет на размеры сферолитных структур. Эти результаты подтверждаются независимыми измерениями, полученными с помощью метода AFM.

Метод малоуглового светорассеяния весьма эффективен для исследования влияния электрического поля на жидкокристаллические структуры, которые перспективны в качестве материалов для оптоэлектроники. Электрические поля воздействуя на маленькие жидкокристаллические каплевидные шарики, помещенные в изотропную среду меняют оптические свойства этих жидкокристаллических шариков, что позволяет воздействовать на такую систему и управлять ее свойствами, изменяя различные реологические параметры таких объектов. Метод малоуглового светорассеяния часто используется с методом поляризационной микроскопии, который во многом является дополнительным в части информации, получаемый с помощью первого метода. В качестве примера на Рис. 2.4.5 приведены результаты измерений нематических жидкокристаллических шариков, выполненные этими двумя методами.

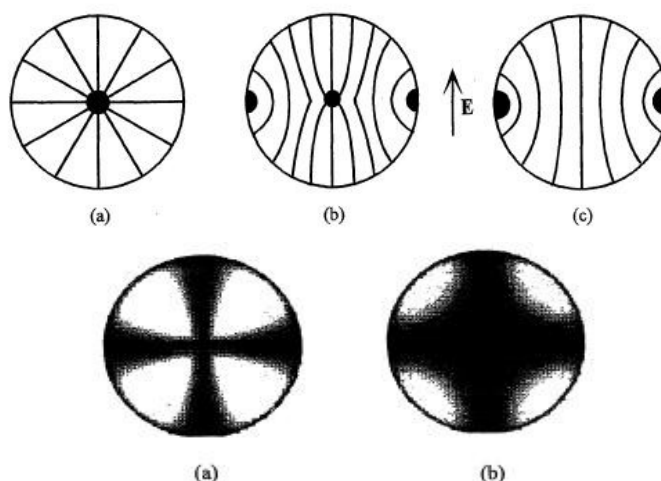


Рис. 2.4.5. Вверху. Схематическая иллюстрация влияния внешнего электрического поля на конфигурацию радиальных нематических жидкокристаллических шариков:

(a) поле отсутствует, (b) поле средней напряженности, (c) поле высокой напряженности.

Внизу. Расчет фигур поляризационной микроскопии (скрещенные поляризаторы) для двулучепреломляющих шариков: (a) поле отсутствует, (b) поле высокой напряженности.

На Рис.2.4.7 показаны 2D видео-образы пленок РМА для разных напряжений внешнего поля по мере его нарастания и убывания. Видно, что имеют место релаксационные процессы в структурной перестройке жидкокристаллических шариков после выключения внешнего поля, например, сравни Рис.2.4.7(с)10V и (i)10V. На отдельных картинах видны серповидные фигуры, которые показывают на влияние процессов скручивания при самоорганизации молекул в процессе их перестройки под действием поля.



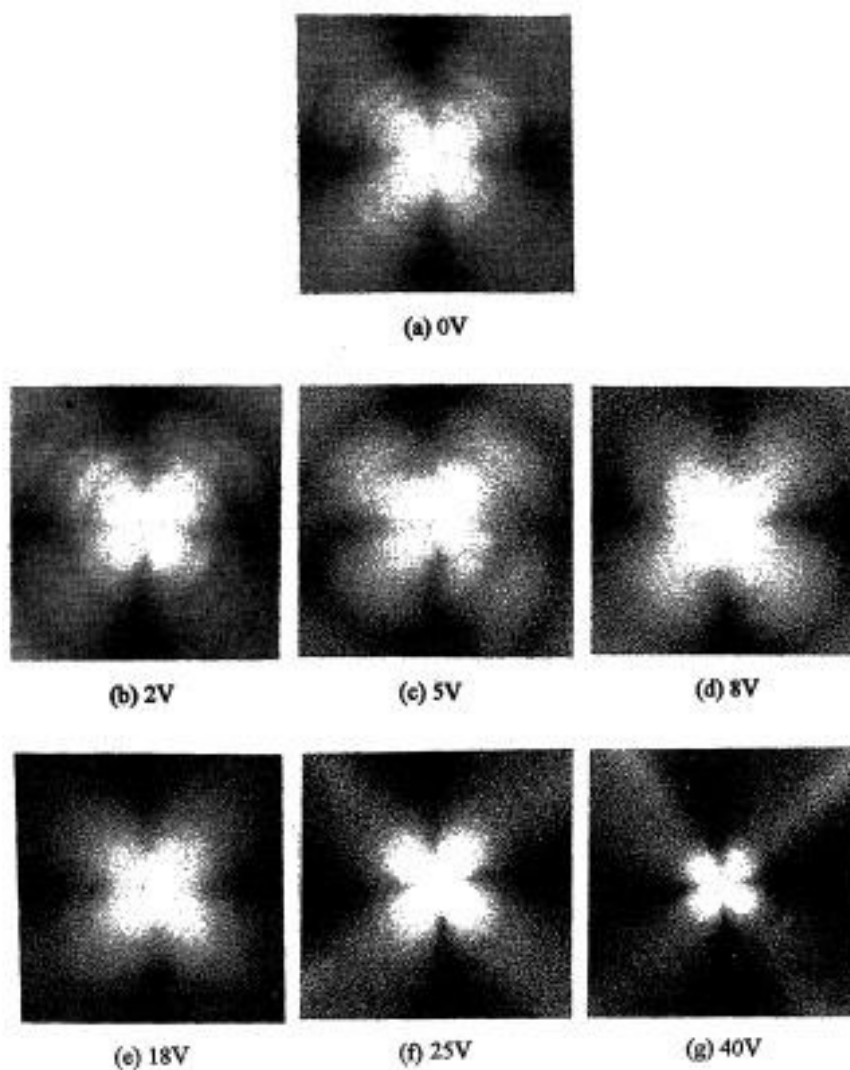


Рис. 2.4.6. 2D видео-образы пленок на основе РМА (поли-метил-акрилат), полученных методом малоуглового светорассеяния в режиме Нv для разных напряжений внешнего поля.

Четкая картина концентрических окружностей для отдельных картин, соответствующих определенным значениям внешнего поля, показывает, что перестройка структур радиальных нематических жидкокристаллических шариков происходит не плавно, а скачками, сравни пары картин Рис. 2.4.7(с)10V, (i)10V и (f)25V, (h)25V. Из сопоставления этих картин видно, что процессы скручивания нарушают простую симметрию нематических жидкокристаллических шариков, что приводит к смазыванию системы концентрических окружностей, характерных для одноосных кристаллических структур. Кроме того, из анализа Рис. 2.4.6 и Рис. 2.4.7 можно сделать вывод, что нематические жидкокристаллические шарики несколько отличаются по свойства, а их размер влияет на способность к самоорганизации под действием внешнего поля.

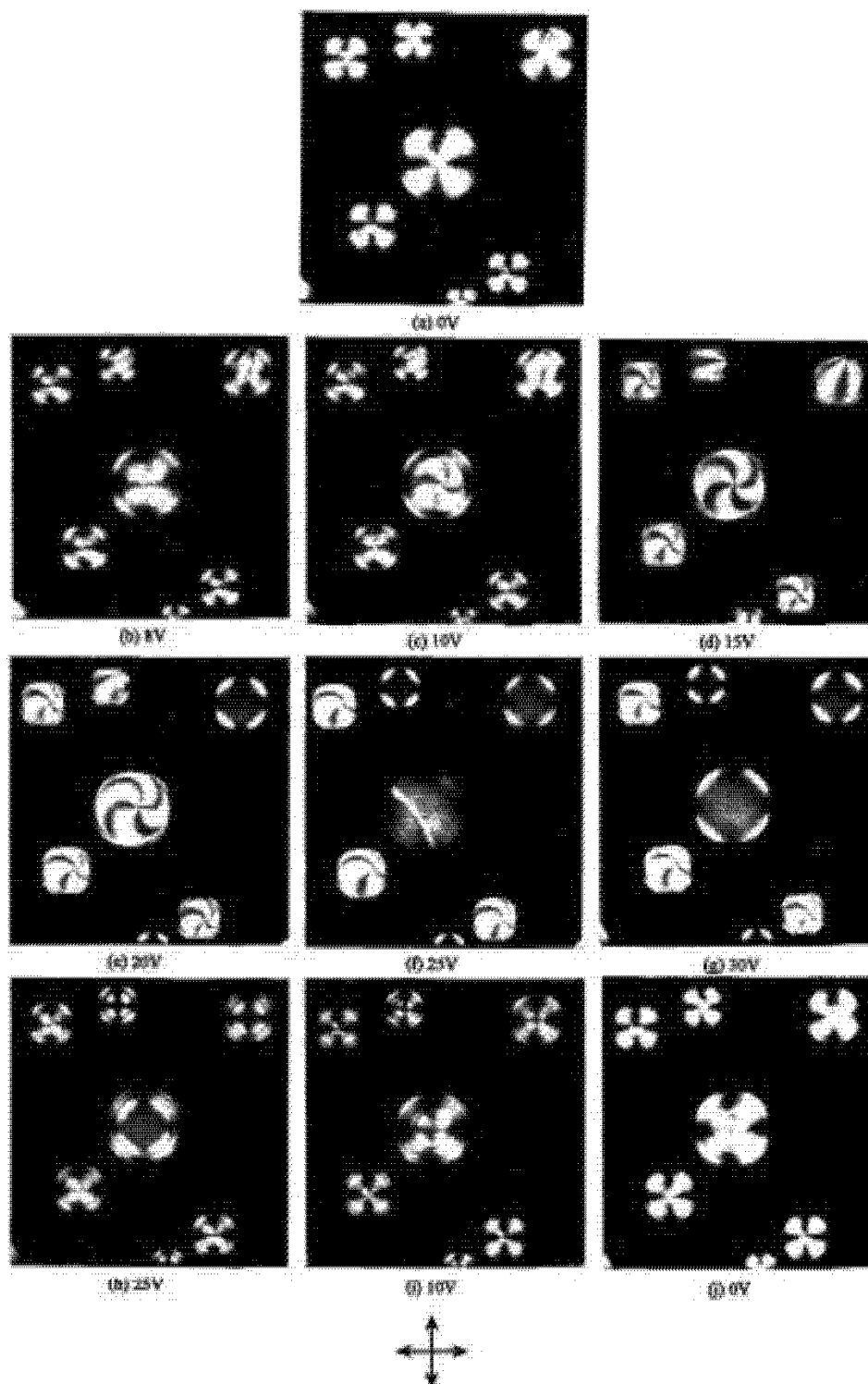


Рис. 2.4.7. 2D видео-образы пленок на основе РМА (поли-метил-акрилат), для разных напряжений внешнего поля, полученных методом поляризационной микроскопии (скрещенные поляризаторы) для разных напряжений внешнего поля.

#### Литература к разделу 2.4.

1. Ashish M. Sukhadia , David C. Rohlfling, Matthew B. Johnson, Garth L. Wilkes A comprehensive investigation of the origins of surface roughness and haze in polyethylene blown films. J. Appl. Polym. Sci. v.85, p.2396-2411, 2002
2. Wilkes G. L., Stein R. S., Structure and Properties of Oriented Polymers, Ward I.M., Ed., Chapman and Hill, New York, p. 44, 1997.

3. Samuels R. J., —Structured Polymer Properties||, Wiley Intersci., New York, p. 82, 1974.
4. Stein R. S., Rhodes M.B. J. Appl.Phys. v.31, №4A, p.1873, 1960
5. Stein R. S., Structure and Properties of Polymer Films, R. W. Lenz, R. S. Stein, Ed., Plenum Press, New York, 1973.
6. Matthew B. Johnson. Chapter VIII. Optical Properties of PE Films [http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-09182000-13140044/unrestricted/14\\_Chpt8.pdf](http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-09182000-13140044/unrestricted/14_Chpt8.pdf)
7. Ding J., Zhang H., Lu J., Yang Y. Japan J. Appl. Phys. v.34, Part 1, №4A, p.1928-1934, 1995
8. Guang-ming Xian, Jin-ping Qu, Bi-qing Zeng. An Effective On-line Polymer Characterization Technique by Using SALS Image Processing Software and Wavelet Analysis. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry.V.102008 (2008), Article ID 838412, 10p.

## 2.5. Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (*small angle X-ray scattering*—SAXS) относится к методам рентгеноструктурного анализа диффузного типа. Его разработка была начата французом Анри Гинье в 1938 году. Он может использоваться для исследования как упорядоченных, так и неупорядоченных объектов типа порошков, пленок, растворов, гелей и зольей. В отличие от других не дифракционных аналитических методов SAXS дает прямую информацию о структуре и взаимном распределении рассеивающих частиц в просвечиваемом слое образца. Так, в частности, частицы и поры высокодисперсных порошков, как объекты исследований, обладают размерами, полностью соответствующими нанометровому диапазону (1 ÷ 200 нм) и поэтому могут успешно анализироваться методом SAXS. В целом SAXS – это результат взаимодействия рентгеновского излучения с электронами наночастиц изучаемого вещества образца. В области малых углов такое взаимодействие определяется неоднородностям электронной плотности  $\rho$ , размеры которых существенно превышают длину волны излучения. С точки зрения информативности и эффективности использования существенную роль играют:

- 1) длина волны ( $\lambda$ ) используемого излучения;
- 2) степень поглощения излучения веществом образца;
- 3) абсолютный уровень интенсивности рассеянного излучения отдельной наночастицей;
- 4) используемый угловой диапазон в шкале так называемого обратного пространства  $h$  ( $h = 4 \cdot \pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$ ,  $2\theta$  – угол рассеяния).

Взаимодействие электромагнитной волны с электронами приводит к возникновению сферических волн, суперпозиция которых представляет первое приближение к реальному рассеянию. Далее первичная волна рассеивается на всех центрах, давая совместно с первичным рассеянием вторичное приближение и т.д. При не очень сильном взаимодействии

первичной волны с отдельными центрами последовательные приближения рассмотренного типа сходятся к некоторой результирующей волне, характеризуемой амплитудой и плотностью рассеяния. Вычисления этих приближений основаны на довольно громоздких интегральных преобразованиях, поэтому стараются ограничиться первым приближением, что допустимо при достаточно слабых взаимодействиях.

На Рис. 2.5.1 приведены типовые малоугловые рентгенограммы от образцов: коллоидного раствора, порошка и жидких кристаллов в полимерной матрице. Видно, что они существенно отличаются друг от друга. Методом SAXS можно исследовать вещества с самой разнообразной внутренней структурой: поли- и монокристаллы, сплавы металлов, поверхностные слои в полупроводниках, аморфные тела, жидкости, золи неорганических веществ, синтетические полимеры и растворы биологических макромолекул.

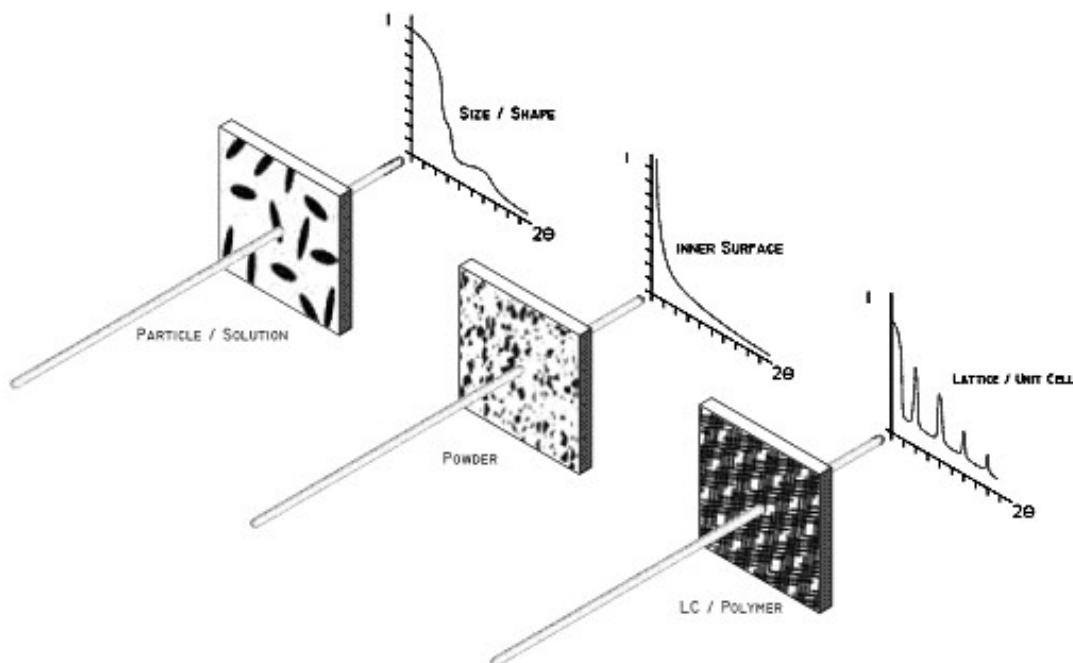
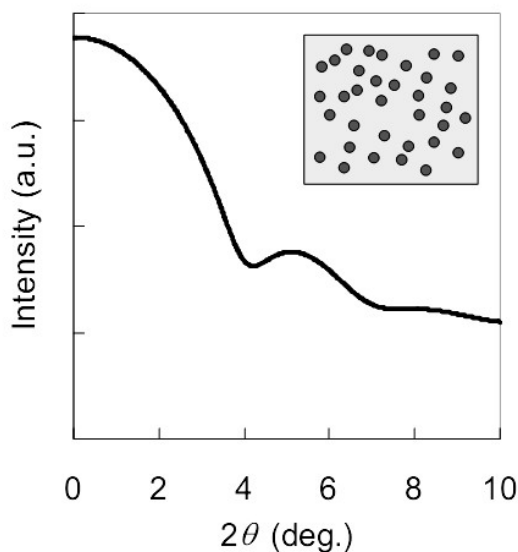


Рис. 2.5.1. Типы исследуемых образцов и дифрактограмм SAXS.

Одной из наиболее общих моделей дисперсной системы, как объекта малоуглового рассеяния является ее представление с помощью основной матрицы (например, однородного растворителя) и находящихся в ней наночастиц (вкраплений другой фазы). При этом оказывается, что если все частицы в растворе одинаковы (монодисперсные системы), то интенсивность рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей (Рис. 2.5.2).

● Size : 3nm



● Size : 60nm

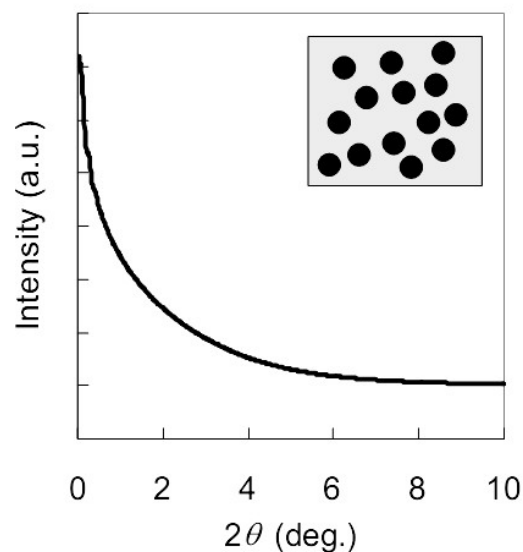
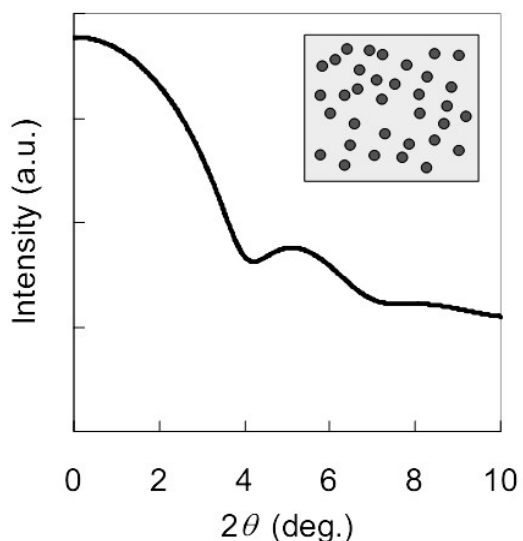


Рис. 2.5.2. Зависимость профиля SAXS от размера частиц.

Вид дифракционной картины и возможности извлечения из нее структурной информации существенно зависят от наличия упорядоченности в структуре исследуемого объекта. В общем случае можно сказать, что чем выше степень упорядоченности объекта, тем более информативной будет картина дифракции на нем.

● Dispersion : 10 %



● Dispersion : 90 %

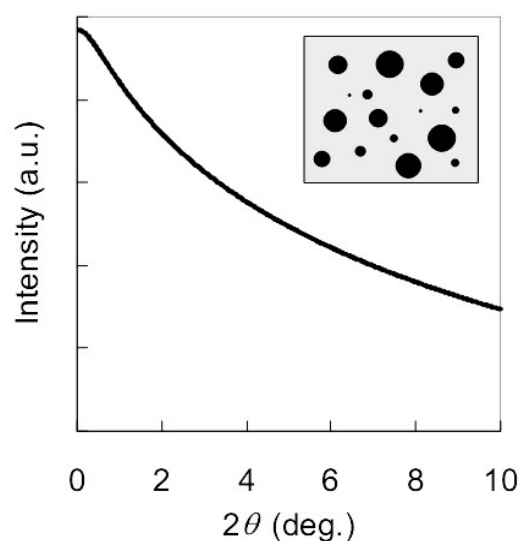


Рис. 2.5.3. Зависимость профиля SAXS от дисперсии частиц.

Возможности малоуглового дифракционного эксперимента и методов анализа данных МУРР не позволяют восстанавливать атомную структуру объектов, поскольку особенности строения, размеры, характер взаимного расположения рассеивающих неоднородностей и статистические флуктуации плотности совершенно не требуют детального описания.

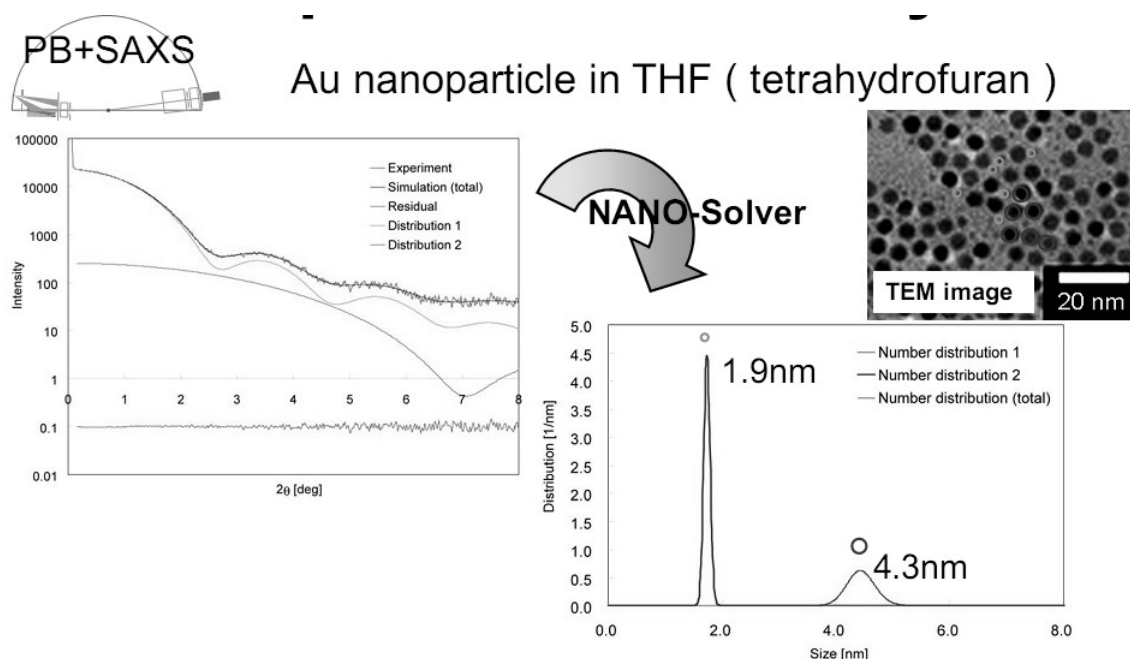


Рис. 2.5.4. Анализ бидисперсного золя золота (Au) в тетрагидрофуране (ТГФ, THF). (Профиль SAXS, распределение частиц по размерам и TEM изображение).

Изотропность же самих образцов приводит к тому, что интенсивность рассеяния  $I(h)$ , также становится изотропной, т.е. зависит только от абсолютной величины вектора рассеяния  $h$ . Поэтому в целом, разумеется, возможности малоугловой дифрактометрии таких систем существенно ограничены, однако при определенных условиях (например, в двухфазных монодисперсных системах) также возможен достаточно детальный анализ их структуры.

Таким образом, при повышении упорядоченности в структуре исследуемых объектов увеличиваются возможности структурной интерпретации малоугловой дифракционной картины. Пространственное разрешение, которого можно добиться при исследовании объектов с высокой упорядоченностью, также существенно выше, чем размеры атомов и межатомные расстояния. Поэтому, если при исследовании кристаллов требуется получить как можно более широкое дифракционное поле, то, изучая неупорядоченные дисперсные наносистемы, во многих случаях можно ограничиться областью достаточно малых векторов рассеяния, т.е. центральной (малоугловой) частью дифракционной картины. Отсюда и возник метод малоуглового рассеяния, который служит для изучения неоднородностей с размерами, существенно превышающими межатомные расстояния в разного рода дисперсных системах.

#### **Определение структурных и дисперсных характеристик наночастиц**

При исследовании неупорядоченных объектов в малоугловом дифракционном эксперименте измеряется некоторая усредненная интенсивность рассеяния, которая является функцией макроскопического состояния системы. В центральной части кривых рассеяния разупорядоченными объектами присутствует пик, определяемый формой

облученного объема образца. то же самое имеет место и для упорядоченных объектов, так, например, для поликристаллов происходит уширение всех рефлексов, включая нулевой, что зависит от размеров кристаллитов. эти пики в центральной части дифракционной картины, однако, трудно регистрировать, так как вследствие макроскопических размеров образцов они находятся в угловой области, которая подавляется первичным пучком. Интенсивность рассеяния неупорядоченной системой в значительной степени зависит от формфактора рассеивающих неоднородностей (мотивов, частиц, ячеек). Рассмотрим случай, когда размеры рассеивающих неоднородностей, будучи достаточно малыми в макроскопической шкале, существенно превышают длину волны излучения. для получения достаточно полной информации об этих неоднородностях необходимо регистрировать дифракционную картину рассеяния примерно до  $h \approx 2\pi/d$ , где  $d$  - их характерный размер. простой подсчет показывает, что для того, чтобы исследовать неоднородности «коллоидных» размеров ( $10^4 - 10^1$  а), требуется измерять интенсивность рассеяния до  $h \approx 2\pi/d$ , где  $d$  - их характерный размер. простой подсчет показывает, что для того, чтобы исследовать неоднородности «коллоидных» размеров ( $10^4 - 10^1$  а), требуется измерять интенсивность рассеяния до  $h = 0,0006 \div 0,6$  а<sup>-1</sup> или при длине волны, например,  $\lambda = 1,54$  а,  $2\theta = 0,008 \div 8^\circ$ . неоднородностями таких размеров обладают самые различные высокодисперсные системы.

Таким образом, регистрация центральной части дифракционной картины («малоуглового рассеяния») представляет собой метод исследования их внутренней структуры.

Наиболее успешно метод *saxs* применяется к следующим классам объектов:

*Биологически активные соединения.* С помощью малоуглового рассеяния изучается строение биологических макромолекул и их комплексов (белков, нуклеиновых кислот, вирусов, мембран и др.). При этом удается исследовать строение частиц в водно-солевых растворах, т. е. в условиях, приближенных к условиям их функционирования.

*Полимерные соединения.* Малоугловым рассеянием исследуются особенности укладки и общие характеристики натуральных и синтетических полимеров как в растворах, так и в твердом состоянии.

*Жидкости и аморфные тела.* Применение малоуглового рассеяния дает возможность анализа термодинамических характеристик и кластерной структуры жидкостей, флуктуации плотности и разделения фаз в стеклах и других аморфных телах.

*Поликристаллические и пористые вещества, сплавы, порошки.* Малоугловое рассеяние позволяет исследовать различные характеристики дисперсной структуры твердых тел — зоны Гинье-Престона в сплавах,

пределы растворимости в твердых растворах, размеры наночастиц в порошках, пор в пористых веществах, кристаллитов в поликристаллах, дефекты в металлах, особенности магнитных систем.

Таким образом, с помощью метода малоугловой дифрактометрии удастся определять самые разнообразные характеристики дисперсных систем. Отметим при этом два важных обстоятельства. Во-первых, поскольку неоднородности атомного масштаба не сказываются на функции рассеяния в ее малоугловой части, метод позволяет определять дисперсные структуры как бы вне зависимости от составляющего их вещества (скажем, приемы анализа кластерной структуры жидкостей и пористости графитов не отличаются друг от друга). Во-вторых, в большинстве случаев каждый из этих объектов можно представить как некоторую матрицу (растворитель, основная твердая фаза, газовое окружение), в которую погружены те или иные неоднородности (макромолекулы, поры, дефекты). Однако на примере анализа жидкостей и аморфных тел (см. выше), малоугловое рассеяние применимо и к объектам, в которых не удастся выделить отдельные частицы. В принципе с его помощью можно изучать любые системы, в которых характерные размеры неоднородностей лежат в указанном выше диапазоне  $10^1 \div 10^4 \text{ \AA}$  ( $10 \div 10^3 \text{ нм}$ ).

*Монодисперсные и полидисперсные системы.* При исследовании дисперсных систем весьма полезной оказывается модель структуры объекта, в которой рассеивающие неоднородности представлены как некоторые частицы, вкрапленные в матрицу — растворитель. В случае монодисперсной системы мы имеем явную связь между формфактором частицы ( $F_2(h) \equiv i_0(hR)$ ) и интенсивностью рассеяния  $I(h)$ . Для так называемых же полидисперсных систем, когда частицы могут иметь разные размеры, форму и строение, такая запись невозможна, и усреднение будет включать также и усреднение за счет разных формфакторов частиц. Поэтому для монодисперсных систем возможно ставить задачу исследования строения отдельной частицы, а для полидисперсной это возможно лишь при знании функции распределения наночастиц по размерам  $Dv(R)$ . На практике чаще встречается другая задача - поиск  $Dv(R)$  в предположении того, что формфактор  $i_0(hR)$  известен. В целом, разумеется, монодисперсные системы позволяют проводить гораздо более детальный анализ строения объекта, чем полидисперсные. С другой стороны, полидисперсные объекты гораздо более часто встречаются в малоугловых исследованиях, а высокой монодисперсности удастся добиться, пожалуй, лишь при исследовании биологических объектов типа белков, нуклеиновых кислот и вирусов.

## Литература к разделу 2.5

1. Тузиков Ф. В. Малоугловая рентгеновская дифрактометрия., Новосибирск, Институт катализа СО РАН, 2009.
2. Бокий Г. Б., Порай-Кошиц М. А. Рентгеноструктурный анализ. М.: Наука, 1964.
3. Guinier A., Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. New York:



Wiley. 1955.

4. Бекренев А. Н., Терминасов Ю.С. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами. Основы теории и эксперимента. Куйбышев: Изд-во КПТИ. 1979.

5. Small-angle X-ray scattering. Ed. by O. Glatter, O. Kratky. London: Acad. Press. 1982.

6. Свергун Д. И., Фейгин Л. А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука. 1986.

## 2.6. Методы диффузного светорассеяния

Методы диффузного светорассеяния: нефелометрия и турбодиметрия широко используются для контроля концентрации дисперсных прозрачных и поглощающих частиц, находящихся в виде коллоидных растворов. В первом методе измеряется диффузно рассеянный свет частицами под углом  $90^\circ$  к падающему пучку, а во втором методе измеряют световой поток, прошедший через слой рассеивающих частиц. Для калибровки приборов используются стандартные наборы дисперсных частиц полистирола разных размеров. Оба метода преимущественно используются в видимой области спектра.

В нефелометрии связь интенсивности рассеянного света ( $I_s$ ) и концентрации частиц в суспензии может быть получена на основе приближения:  $I_s = k_s \times I_0 \times c$

где  $k_s$  - эмпирическая постоянная,  $I_0$  - интенсивность падающего света и  $c$  - концентрации частиц в суспензии. Рабочий график интенсивности рассеянного света в зависимости от концентрации  $I_s (c)$  частиц строится по калибровочным частицам полистирола. Схема нефелометра показана на Рис. 2.6.1, измерения рассеянного света обычно ведутся под углом  $90^\circ$  к падающему пучку, однако оптимальный угол зависит от отношения размера частицы и длины волны падающего света.

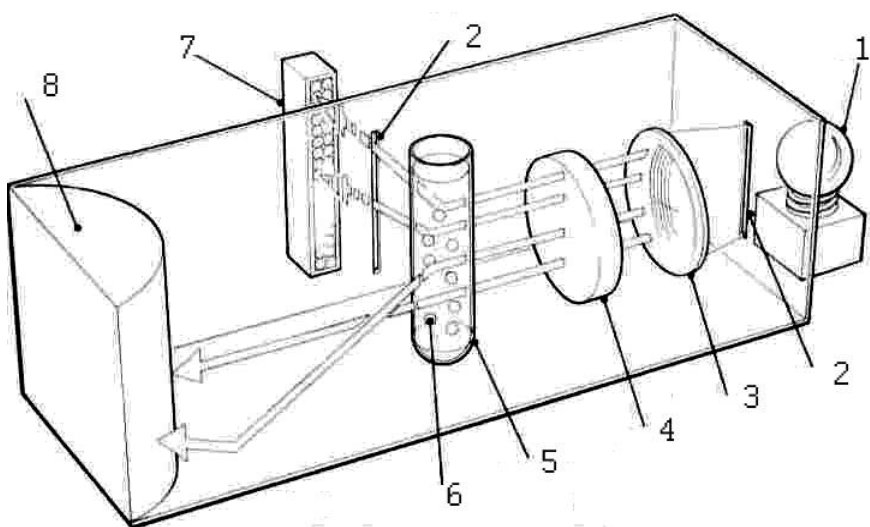


Рис. 2.6.1. Схема оптической части нефелометра: 1 - источник, 2 - щель, 3 - осветительная система, 4 - светофильтр, 5 - кювета, 6 - частицы в прозрачной жидкости, 7 - фотоприемник, 8 - светопоглощающий экран.

В турбодиметрии связь между величиной ослабления светового пучка и

способностью суспензии ослаблять пучок света, прошедший через мутную среду, которая может не только рассеивать, но и поглощать часть света, дается выражением:

$$S = \log I_0/I = k \times b \times c \quad (4.17)$$

где  $S$  - “мутность”,  $I_0$ -интенсивность падающего света,  $k$  - коэффициент пропорциональности,  $b$  - длина пути и  $c$  - концентрации частиц в суспензии.

Коэффициент пропорциональности зависит от размера и формы частиц, от длины волны, а также от соотношения показателей преломления частиц и среды, в которой находятся частицы. Это выражение справедливо только для частиц с малыми размерами. Окраска раствора влияет на чувствительность измерений в турбодиметрии. Если суспензия и частицы прозрачны для повышения чувствительности можно использовать синий фильтр, см. Рис.2.6.2.

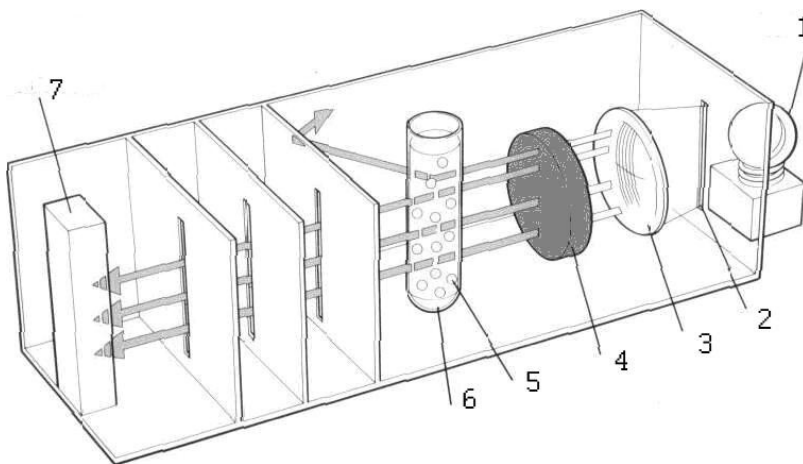


Рис. 2.6.2. Схема оптической части турбодиметра с синим фильтром:

1 - источник, 2 - щель, 3 - осветительная система, 4 - синий светофильтр, 5 - кювета, 6 - частицы в прозрачной жидкости, 7 - фотоприемник.

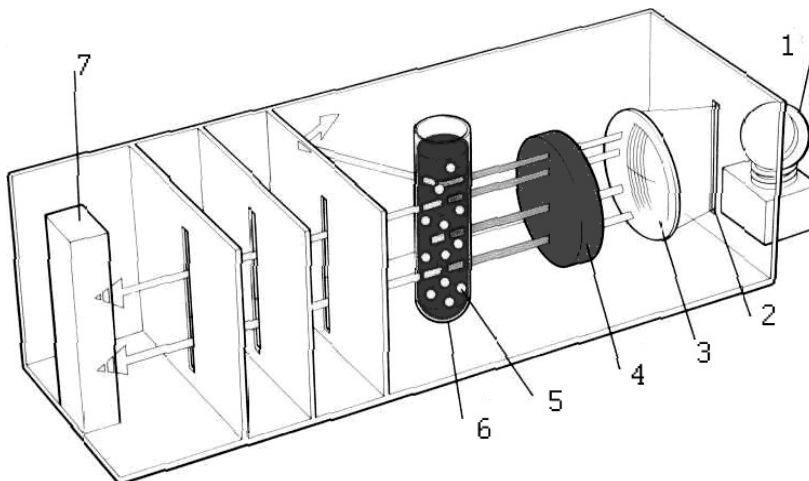


Рис. 2.6.3. Схема оптической части турбодиметра с синим фильтром:

1 - источник, 2 - щель, 3 - осветительная система, 4 - синий светофильтр, 5 - кювета, 6 - частицы в прозрачной жидкости, 7 - фотоприемник.

В турбодиметрии важное значение имеет цветовая окраска раствора, см. Рис.2.6.3. Если частицы прозрачны, а суспензия имеет, например, красный оттенок, то при использовании голубого фильтра часть света будет

поглощаться, что приведет к систематическим ошибкам. Для воспроизводимости измерений в турбодиметрии необходимо тщательно соблюдать единообразие в методике приготовления образцов.

В ИК области прозрачные жидкие растворители практически отсутствуют и поэтому для исследования дисперсных систем в широкой инфракрасной области используется метод диффузного отражения. Для количественных измерений этим методом необходимо, чтобы индикатриса рассеяния анализируемого порошка имела Ламбертовское распределение по пространственным углам. Спектры диффузного отражения, получаемые при таких условиях, похожи на спектры пропускания.

Если в спектрофотометрии пропускания спектральная зависимость коэффициента поглощения вещества ( $\alpha\nu$ ) связана с изменением коэффициента пропускания образца и длиной пути излучения в образце законом Бугера:  $\alpha\nu = -\frac{1}{l} \ln T(\nu)$ , то в рассеивающих средах коэффициент диффузного отражения ( $R_\infty$ ) является сложной функцией не только  $\alpha\nu$ , но и зависит от ряда других параметров (коэффициента рассеяния –  $s$ , дисперсности среды –  $l$ , структуры светового поля волны и т.п.). Точное решение данной задачи возможно лишь в рамках строгой теории переноса излучения.

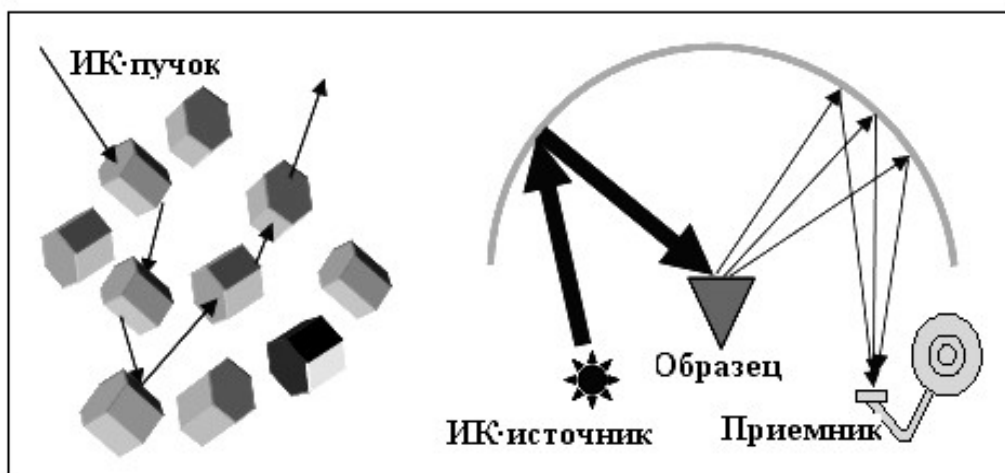


Рис. 2.6.4. Слева-схема диффузного отражения, Справа-установка для измерения диффузно отраженного света.

При анализе спектра поглощения вещества получаемого из его спектра диффузного отражения часто необходимо знать не абсолютные значения показателя поглощения  $\alpha\nu$ , а только его спектральный ход, форму кривой поглощения. В этом случае необходимо иметь такую функцию  $f(R_\infty)$ , которая лучше всего передавала бы ход изменения  $\alpha\nu(\nu)$ . В качестве искомых функций, характеризующих спектр поглощения, анализировались функции вида:  $-\lg R_\infty$ ,  $(1 - R_\infty)$ ,  $1/ R_\infty$ ,  $(1 - R_\infty)^2/ R_\infty$ . Оптимальная функция предложена исследователями Кубелкой и Мунком:

$$f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (2.18)$$

где  $R_\infty$  - коэффициент диффузного отражения излучения от бесконечно толстого слоя (глубинный режим),  $k$ - и  $s$ - коэффициенты поглощения и рассеяния светом слоем единичной толщины дисперсной системы, соответственно. Формула Кубелки-Мунка наиболее точно описывает спектральный ход коэффициента поглощения вещества в диффузного отражения в достаточно широком диапазоне поглощений, концентраций и дисперсности веществ. В некоторых случаях формула Кубелки-Мунка практически совпадает со спектральной зависимостью Бугеровского коэффициента поглощения вещества  $\alpha v$ .

При рассмотрении диффузно-отражающей среды как системы плоско-параллельных пластинок с толщиной равной среднему диаметру рассеивающих частиц, было показано, что константы  $k$ - и  $s$ - для слабо рассеивающих сред соответственно равны:

$$k = \frac{1 - r_0}{1 + r_0} \alpha v, \quad s = \frac{2r_0}{(1 + r_0)l} \quad (2.19)$$

где  $r_0$ ,  $\alpha v$ ,  $l$  - соответственно коэффициент нормального отражения, Бугеровский коэффициент поглощения и средний диаметр частиц рассеивающей среды.

Если рассеивающая среда представляет собой смесь двух компонент с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$ , тогда в линейном приближении коэффициенты поглощения и рассеяния среды запишутся:

$$k = c_1 k_1 + c_2 k_2, \quad s = c_1 s_1 + c_2 s_2, \quad (4.20)$$

где  $k_1$ ,  $s_1$ ,  $k_2$ ,  $s_2$  - соответственно коэффициенты поглощения и рассеяния исходных компонент при их единичной концентрации. После подстановки  $k$  и  $s$  в формулу (2.20) с учетом того, что одна среда - поглощающая, рассеивающая (1), а вторая - прозрачная, рассеивающая (2- NaCl), можно считать:  $k_2 = 0$  (NaCl),  $c_1 \ll c_2$  (концентрация образца  $\approx 1\%$ , концентрация NaCl  $\approx 99\%$ ),  $s_1 \ll s_2$  (например, в случае системы углерод- NaCl), вводя  $c = c_1/c_2$ , учитывая что  $c_1 \ll c_2$  и пренебрегая малыми величинами, получаем

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{c_1 k_1}{s_2} \quad (2.21)$$

проведя подстановку постоянных  $k_1$ ,  $s_2$  из формулы (2.20), и пренебрегая  $r_0$  по сравнению с единицей, получаем:

$$f(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{(1 - r_{01})}{(1 + r_{01})2r_{02}} \alpha v l_2 c_1 \quad (2.22)$$

Из (2.20) с учетом отсутствия интенсивных полос в спектрах  $r_0 I(v)$  и  $r_0 R(v)$  можно ожидать линейной зависимости между функцией Кубелки-Мунка и концентрацией поглощающего вещества ( $c_1$ ), проявления в спектре  $f(R_\infty)$  селективных полос поглощения  $\alpha v$ , а так же - зависимости данной функции от дисперсности иммерсионной рассеивающей системы ( $l_2$ ).

Для условия линейной зависимости между величиной ослабления светового потока и длиной пути светового пучка в дисперсной квази-однородной  $b$  поглощающей среде имеем зависимость:

$$\frac{1}{R_{\infty}} = \frac{I_0}{I_r} = 1 + a \frac{\alpha v l c}{r_0} \quad (2.23)$$

,где  $a$  – постоянная, обусловленная конструктивными особенностями приставки и схемой отражения (аппаратная функция),  $\alpha v$  и  $r_0$  – соответственно Бугеровский коэффициент поглощения и коэффициент нормального отражения излучения частицы,  $c$  – концентрация исследуемого поглощающего вещества,  $l$  – среднестатистический диаметр рассеивающих частиц,  $I_r$  и  $I_0$  – соответственно интенсивности световых потоков, отраженных от образца и эталона в условиях диффузного рассеяния. Формула получена в предположении, что частицы поглощающего вещества не агрегированы и распределены в прозрачной дисперсной среде пробы хаотически, при этом считается, что свет на каждую частицу падает и отражается перпендикулярно от ее поверхности, а эталоном сравнения служит прозрачная дисперсная среда. Не трудно видеть, что формула (4.23) может быть получена из формулы (2.22) с учетом условия  $I_r < I_0$  ( $R_{\infty} < 1$ ). В этом случае при раскрытии скобок можно пренебречь слагаемым  $R_{2\infty}$  в числителе по сравнению с  $R_{\infty}$  для сильнопоглощающих образцов (при  $R_{\infty} < 0,2$ ), к которым относится графит. При замене,  $a = \frac{(1-r_0)}{(1+r_0)}$  формула (2.23) переходит в формулу (2.21) с точностью диффузного отражения постоянного цифрового множителя.

При неизменности в эксперименте параметров  $l$ ,  $c$ , в спектре диффузного отражения должны сказываться в основном эффекты поглощения ( $\alpha v$ ) и отражения - рассеяния ( $r$ ). Эффекты отражения-рассеяния при малых концентрациях образца ( $\leq 1\%$ ) можно считать диффузного отражения подобными на образце и эталоне и, таким образом, методически учитываются при регистрации спектров диффузного отражения. В условиях, когда средний размер частиц сравним с длиной волны излучения, а компонента отраженная от поверхности частиц не имеет селективной составляющей, фактор поглощения будет превалирующим при регистрации спектров диффузного отражения. В этом случае микрочастицы образца будут более прозрачны для излучения и спектральный ход коэффициента диффузного отражения ( $1/R_{\infty} = I_0/I_r$ ), согласно формулам (2.21) и (2.22), будет соответствовать спектральной зависимости Бугеровского коэффициента поглощения образца  $\alpha v(\nu)$ .

В качестве примера на Рис.2.6.5 представлена спектральная зависимость спектра коэффициента диффузного отражения пенополистирола в сопоставлении с методами пропускания и зеркального отражения. В последних двух методов исследовались пленки и массивные образцы полистирола, соответственно. В целом спектры совпадают по частотам, при анализе интенсивностей полос можно заметить различия. Они заметны в окрестности валентных колебаний С-Н (область  $3100-2900 \text{ см}^{-1}$ ), полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$ , область  $1400-900 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $700 \text{ см}^{-1}$ . Различия спектров диффузного отражения и зеркального отражения в областях  $3100-2900 \text{ см}^{-1}$ ) и

1730  $\text{cm}^{-1}$  связаны с развитой поверхностью пенополистирола, что приводит к адсорбции на поверхности разных компонент атмосферы технологического процесса при приготовлении образца пенополистирола.

Различия в области 800-600  $\text{cm}^{-1}$  хорошо видны из выноски, приведенной на рисунке. Эти различия носят методический характер. Достоверными данными являются измерения по методу зеркального отражения. Сопоставление с ними показывает, что измерения пропускания и диффузного отражения дают заниженные значения  $K$  для очень интенсивной полосы 700  $\text{cm}^{-1}$ . Это связано с тем, что в методе пропускания использовались слишком толстые пленки, для которых значения величины оптической плотности превышали 3, а спектрофотометр реально меряет величину оптической плотности не более 2,5. В случае диффузного отражения эти различия в величинах  $K$  для полосы 700  $\text{cm}^{-1}$  связаны с влиянием аномальной дисперсии в этой полосе, что приводит к нарушению «глубинного режима» для диффузного отражения. Следствием этого является то, что относительно слабые полосы поглощения, для которых «глубинный режим» соблюдается, выглядят более интенсивными, в сравнении с сильными полосами. Таким образом, относительные интенсивности в спектрах пропускания и диффузного отражения выглядят различно. Действительно, из рассмотрения вставки на Рис.2.6.5 видно, что относительно слабая полоса у 750  $\text{cm}^{-1}$  примерно одинакова для трех сопоставляемых спектров, а интенсивная полоса 700  $\text{cm}^{-1}$  в спектрах пропускания и диффузного отражения заметно меньше по сравнению с кривой поглощения  $K$ .

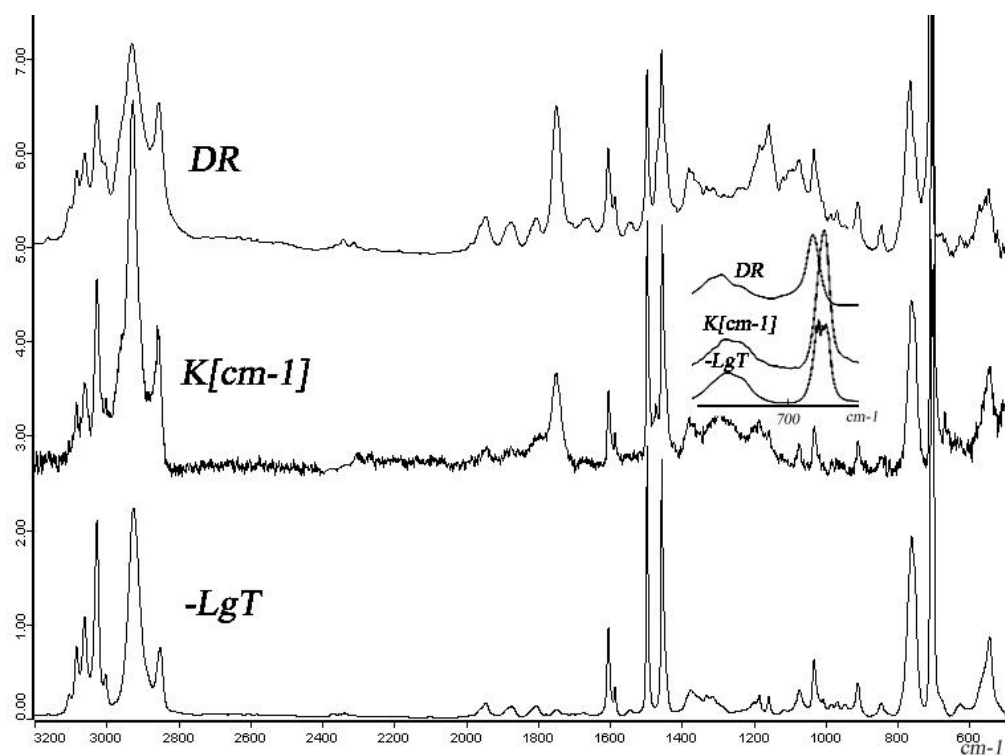


Рис. 2.6.5 ИК-спектр полистирола по данным трех методов: пропускания (-LgT), отражения ( $K[\text{cm}^{-1}]$ ) и диффузного отражения (DR). Значения  $K[\text{cm}^{-1}]$  получены из спектра отражения методом Крамера-Кронига.

В качестве примера, показывающего на способ преодоления трудностей при работе с сильно поглощающими объектами, которые при их простом измельчении мало пригодны для получения количественных спектров диффузного отражения, на Рис. 2.6.6 представлена спектральная зависимость спектра коэффициента диффузного отражения пробы измельченного пирографита (ПГ-25) в смеси с порошком NaCl. На рисунке указано положение базовой линии, характеризующей фоновое поглощение графита, относительно которой можно выделить ИК полосы селективного поглощения образца. Области прозрачности 3390, 1630 и 2850  $\text{cm}^{-1}$  в спектре диффузного отражения близки по положению к частотам адсорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_2)_n$  на частицах порошка NaCl, соответственно.

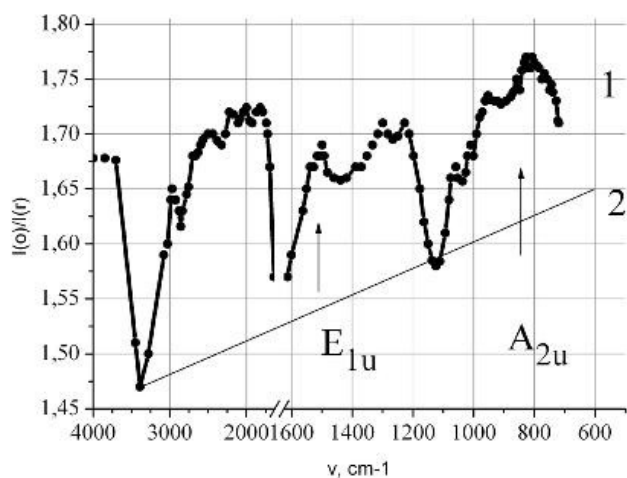


Рис.2.6.6. Спектр диффузного отражения пробы с образцом пирографита ПГ-25 (1 % масс.)

Эти минимумы связаны с раскомпенсацией световых потоков от канала образца и референтного канала с чистым порошком NaCl. Эти различия в —глубинности режима|| диффузного отражения в канале образца и канале сравнения приводят к тому, что излучение проникает на меньшую глубину в смесь образца с порошком NaCl. Это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые особенности в спектре диффузного отражения пирографита можно интерпретировать только вне областей поглощения адсорбированной воды.

Таким образом, полосы в диапазонах 3250-2700  $\text{cm}^{-1}$ , 1100-700  $\text{cm}^{-1}$ , 1700-1200  $\text{cm}^{-1}$ , 960-800  $\text{cm}^{-1}$ , могут быть отнесены к пирографиту, что диффузного отражения достаточно хорошо коррелирует с особенностями в спектре функции плотности фоновых состояний и спектрами КР графита.

На Рис.2.6.7 приведена концентрационная зависимость интенсивности полосы на 1505  $\text{cm}^{-1}$  в области концентраций графита в пробе диффузного отражения 5%. Из полученных экспериментальных результатов следует, что при массовой концентрации диспергированного графита в пробе менее 2,5 % выполняется линейная зависимость интенсивности полосы ( $I_o/I_r$ ) от концентрации в соответствии с формулами (2.21) и (2.22). Данная закономерность выполняется и для других полос поглощения в спектре диффузного отражения пирографита. Проверка влияния на коэффициент диффузного отражения дисперсности пробы показывает, что с увеличением

размера частиц пробы (ячейка сита свыше 30 мкм) уменьшается коэффициент диффузного отражения ( $R_\infty$ ). С ростом степени дисперсности пирографита, которая варьировалась временем измельчения, и при постоянстве массовой концентрации образца увеличивается интенсивность ИК-полос поглощения. Эталонном сравнения служил порошок NaCl той же дисперсности.

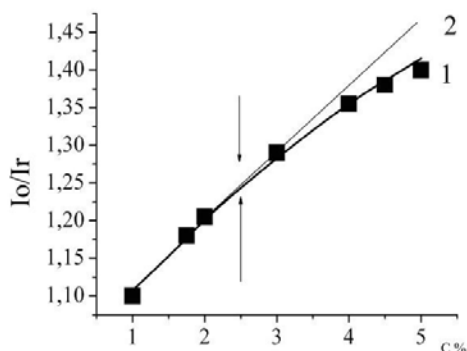


Рис. 2.6.7. Концентрационная зависимость интенсивности полосы  $1505 \text{ см}^{-1}$  в спектре диффузного отражения графита в пробах разных концентраций.

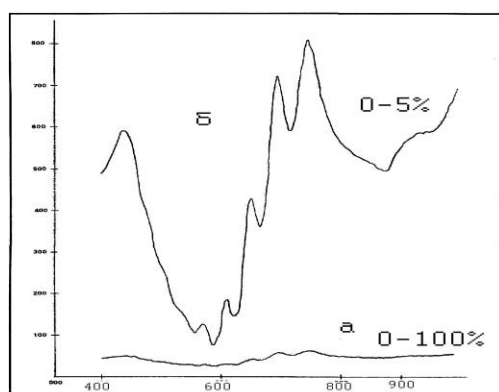


Рис. 2.6.8. Спектр диффузного отражения порошка  $\text{KMnO}_4$  относительно  $\text{MgCO}_3$  в УВИ области: а-без растяжки шкалы ординат, б-растяжка шкалы 0-5%.

В модельном опыте выявляются идентичные особенности селективного поглощения, отмеченные ранее в спектрах диффузного отражения данного образца в условиях реализации глубинного режима отражения–рассеяния. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы селективного поглощения в спектрах диффузного отражения обусловлены в основном прохождением излучения через мельчайшие частицы диспергированного графита в условиях глубинного режима поглощения-рассеяния ИК излучения. Поскольку длина волны излучения превышала размеры нанокристаллов образца, которые при диспергировании образца в течение времени до 10 минут практически не изменяли параметров, можно считать, что отмеченные полосы селективного поглощения в спектрах диффузного отражения связаны в основном с особенностями колебательного спектра атомов углерода в нанокристаллах графита.

На Рис. 2.6.8-2.6.13 в качестве примера даны характерные для УВИ и ИК области спектры диффузного отражения кристаллического порошка  $\text{KMnO}_4$ , спектры композитных наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$  и кальциево-силикатного стекла.

Из Рис. 2.6.10 видно, что интеркаляция в  $\text{TiO}_2$  алкилоаминов и железо содержащих компонент смещает край полосы поглощения в разные стороны.



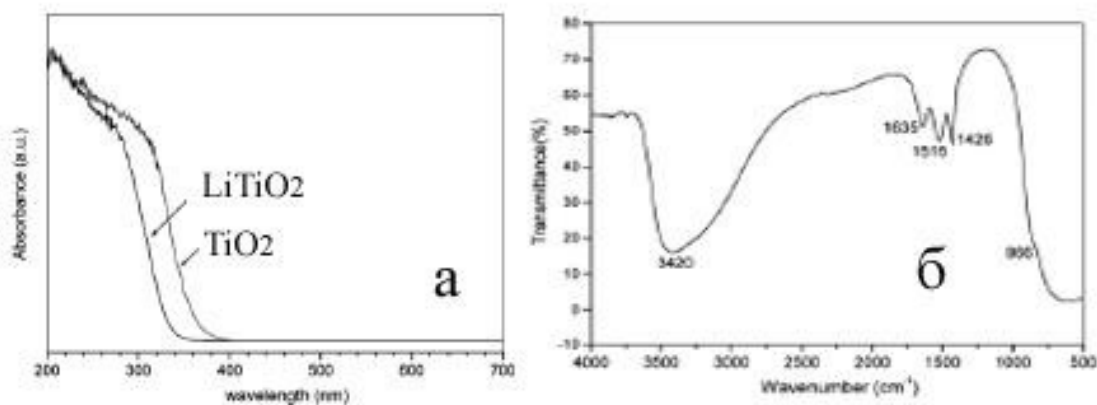


Рис. 2.6.9. а - спектр диффузного отражения нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{LiTiO}_2$  в области 200-700 нм, б - ИК спектр поглощения нанокристаллов  $\text{LiTiO}_2$ .

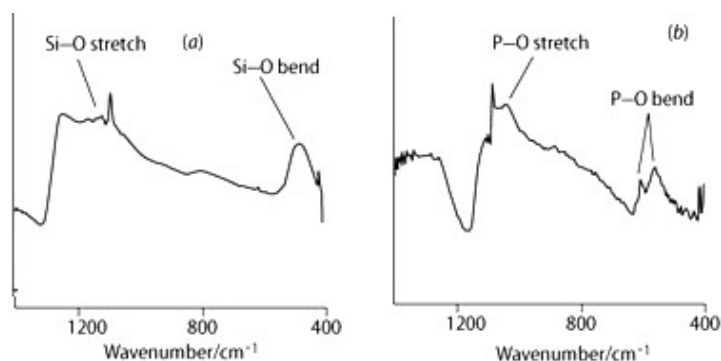


Рис. 2.6.10. ИК спектры диффузного отражения кальциево-силикатного стекла. (а) - исходное состояние, (б) - после выдержки в течение 7 дней в растворе содержащем ионы фосфора.

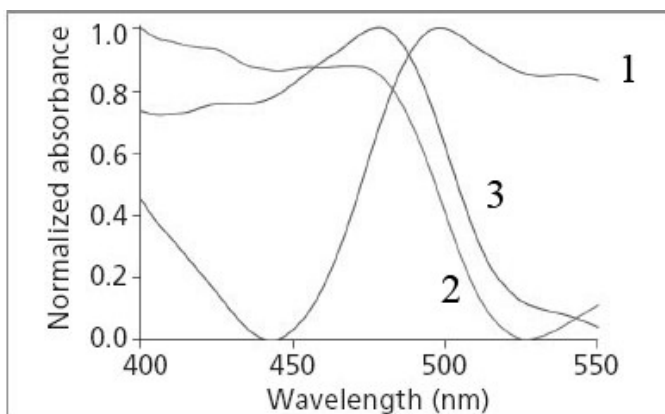


Рис.2.6.11. Спектры диффузного отражения кристаллических пигментов в видимой области, изменяющих окраску от температуры. 1-26 град., 2-42 град., 3-45 град.

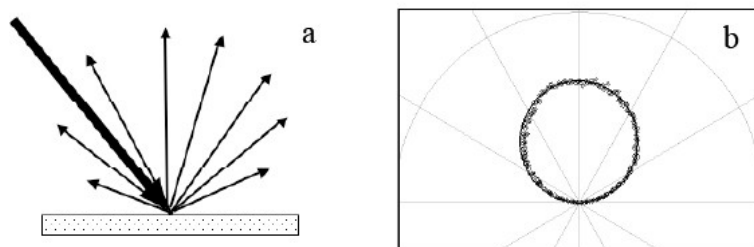


Рис.2.6.12. а - Схема отражения регулярного пучка от шероховатой поверхности. б - индикатриса отражения от Ламбертовской поверхности (сплошная линия), кружки – индикатриса отражения от шероховатой поверхности стандарта **Spectralon®**, изготовленного на основе тефлона (**PTFE**).

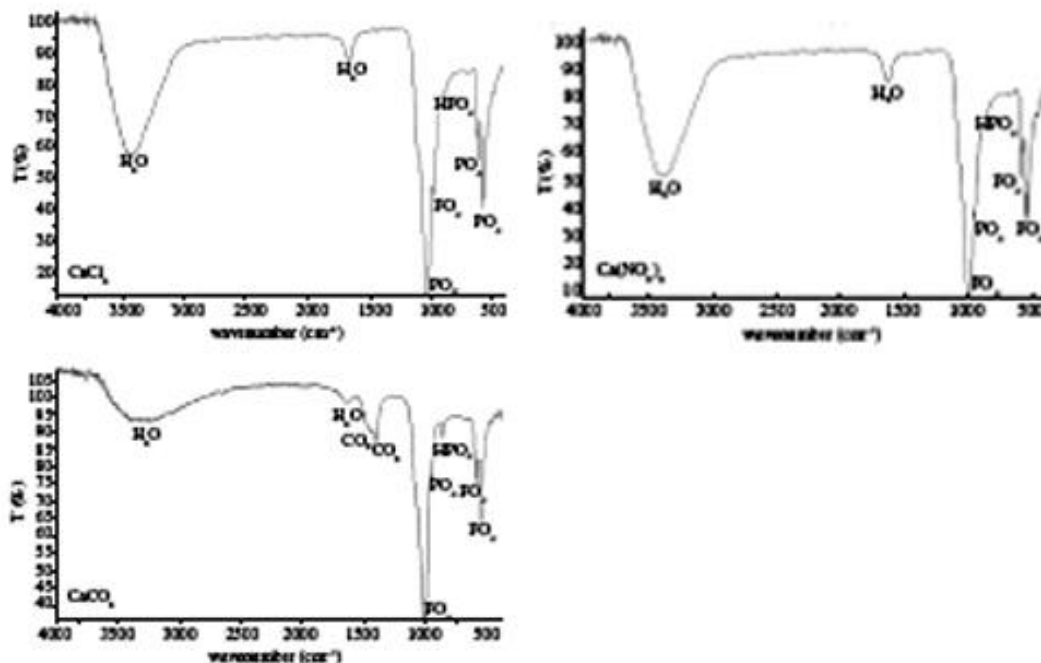


Рис. 2.6.13. ИК-спектры диффузного отражения синтетического нанокристаллического гидроксиапатита, для разных условий синтеза.

Следует отметить, что проведение количественных измерений в рамках метода диффузного отражения требует корректной постановки эксперимента. В первую очередь это относится к выбору образца сравнения (эталоны). Как уже отмечалось, эталон должен иметь Ламбертовское распределение диффузно отраженного света.

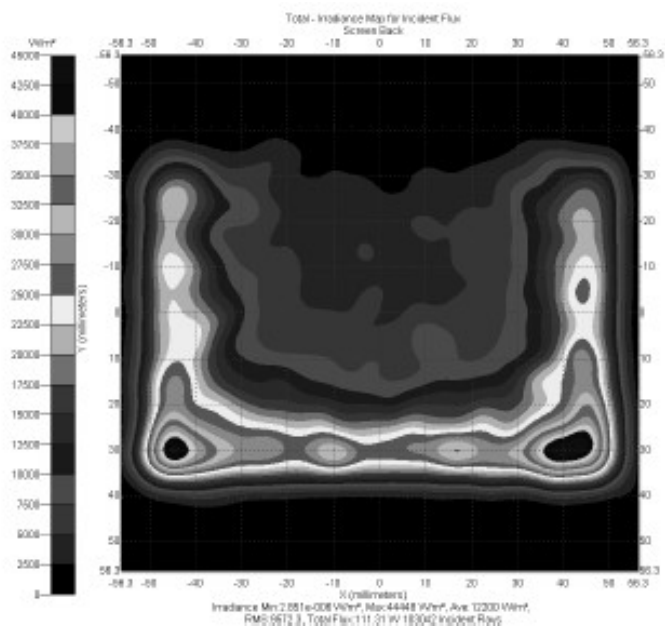


Figure 6. Irradiance map of a typical baddight cavity using a specular reflective material rather than a diffuse reflector. (Modeled with TracePro®.)

Рис.2.6.14. 2D-видео-образ радиационного излучения модели абсолютно черного тела (АЧТ), внутренняя поверхность которого выполнена из зеркально отражающего покрытия, что приводит к отклонению такого источника АЧТ от условий, необходимых для реализации Ламбертовского излучателя.

Поэтому важно устранить при количественных измерениях влияние Френелевской зеркальной компоненты в отраженном свете. Схема приставки диффузного отражения, отвечающая этим требованиям, представлена на Рис.2.6.15. В качестве Ламбертовского эталона используется шероховатая поверхность фторопласта (*PTFE*). Сопоставление результатов измерений для обычного зеркального эталона (*Al*) и эталона на основе фторопласта (*PTFE*) с Ламбертовским отражением дано ниже в Таблице в относительных единицах. Стрелками показано положение поляризаторов. Символ **0** означает отсутствие поляризатора. Из анализа Таблицы видно, что ориентация поляризаторов заметно влияет на результаты измерений и позволяет удалять зеркальную компоненту Френелевского отражения в режиме скрещенных поляризаторов.

На Рис.2.6.16 приведены оптические схемы промышленных приставок диффузного отражения, которые при измерениях устанавливаются в кюветное отделение стандартных ИК-спектрофотометров.

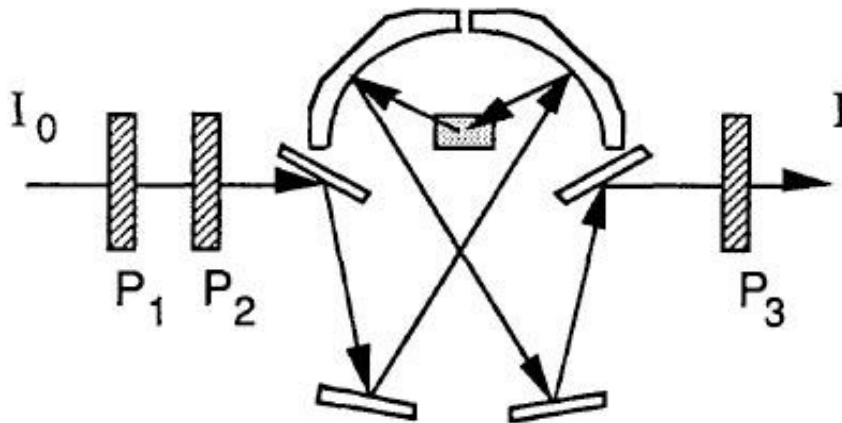


Рис.2.6.15. Схема приставки диффузного отражения. P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> – линейные поляризаторы. I<sub>0</sub> – падающий световой пучок, I – прошедший световой пучок.

Таблица 2.6  
Влияние выбора эталона на измерения диффузного отражения.

P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	I (Al)	I (PTFE)	I/I <sub>0</sub> (Al)	I/I <sub>0</sub> (PTFE)
0	0	0	1620	1000	1	1
↑	0	0	409	264	0.25	0.26
→	0	0	421	251	0.26	0.25
→	→	0	220	136	0.14	0.14
→	0	→	187	79	0.12	0.08
→	0	↑	42	56	0.03	0.06
→	↑	0	0	0	0	0

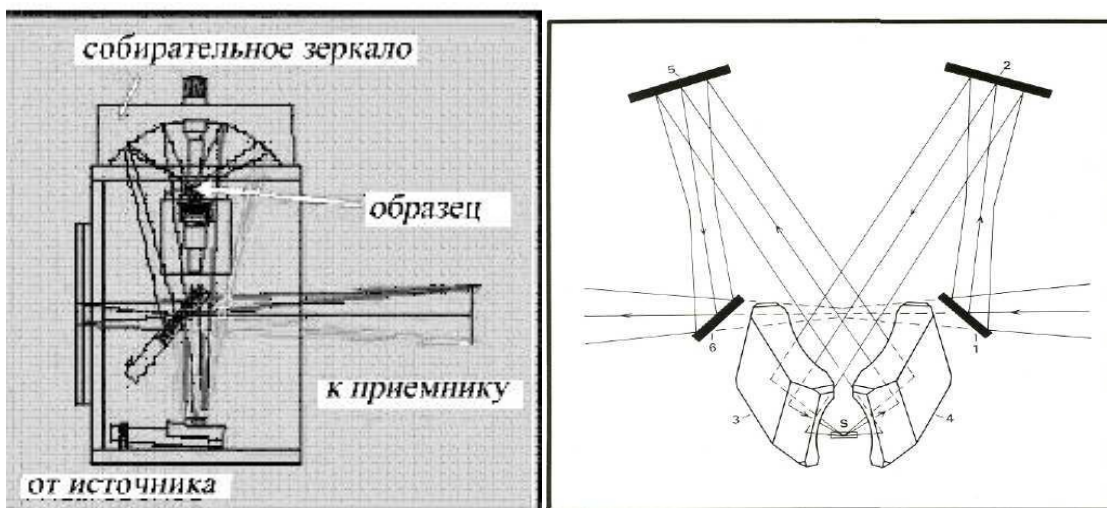


Рис. 2.6.16. Слева. Оптическая схема приставки диффузного отражения с нижним расположением образца. Образец находится между зеркалами в положении **S**, фирма Harrick Sci. Corp. (USA).

Справа. Оптическая схема приставки диффузного отражения с верхним расположением образца.

## Литература к разделу 2.6

1. Кубелка П. Спектроскопия отражения (Теория, методы, техника). М.: Мир, 1978.
2. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
3. Wendlant W.W., Necht H.G. Reflectance Spectroscopy. Interscience, NY, 1966.
4. Frederic P.-A. Cortat. The Kubelka-Munk theory, applications and modifications. December 19, 2003
5. Kortum G. Reflectance Spectroscopy. Springer-Verlag, Berlin, 1969.
6. Optical techniques, CLINICON, International Federation Clinical Chemistry, 1986
7. Золотарев В. М., Мансуров Г. М. Измерение ИК-спектров дисперсных объектов с использованием термопластичной иммерсии. Оптика и спектроскопия. Т.70, №.5, С.1011-1013, 1991.
8. Brimmer P. J., Griffiths P. R., Harrick N. J. Appl. Spectrosc. V.40, p.2581, 1986.
9. Boroumand F., Moser J. E., Bergh H. Quantitative Diffuse Reflectance and Transmittance Infrared Spectroscopy of Nondiluted Powders. Appl. Spectrosc., V.46, №12, p.1874-1886, 1992.
10. [www.deltatechprod.com/indexnew.html](http://www.deltatechprod.com/indexnew.html)
11. Waldwick B., Leland J.E., Chase C., Chang B.Y. Performance improvements in back panel display lighting using near-Lambertian diffuse high-reflectance materials. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2007
12. ASTM E284-07 —Standard Terminology of Appearance," ASTM International
13. ASTM E1392-90 "Standard Practice for Angle Resolved Optical Scatter

Measurements on Specular or Diffuse Surfaces," *ASTM Standards on Color and Appearance Measurement*, 3rd Edition (ASTM, Philadelphia, 1991)

14. Проспект фирмы Bruker (Германия).

15. Проспект фирмы Harrick Sci. Corp (USA).

## 2.7. Метод определения градиента показателя преломления

Профиль градиента показателя преломления в оболочке волоконного световода имеет важное значение для работы пассивных компонент приборов фотоники. Измерение такого профиля требует технических средств с высоким пространственным разрешением. Такой прибор разработан фирмой Nanonics (USA) на платформе, объединяющей два метода: сканирующую ближнепольную оптическую микроскопию (СБОМ) и микроскопию оптического дифференциального интерференционного контраста (ДИК). Комбинация этих двух методов дает важные преимущества, позволяя получить высокое разрешение по пространственной z-координате и по величине показателя преломления при измерениях на реальных световодах, разветвителях и других элементах оптических сетей, используемых в фотонике. Принцип работы ближнепольной оптической микроскопии, базирующейся на совместном использовании контроля перемещения зонда-пробника с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ), основан на комбинации данных, получаемых от линзового микроскопа, конфокальная апертура которого находится перед линзами и призмы Волластона, расположенной перед приемником. По существу, описываемая система является двухканальной. Первый канал оптических измерений получается от линзовой системы, а второй от волоконно-оптической системы зонда-пробника. Конфокальная апертура, расположенная после линзовой системы микроскопа, улучшает разрешение по Z-координате.

Для измерений градиента показателя преломления имеется оптический канал, так называемого дальнего поля, состоящий из призмы Волластона, которая расщепляет свет на два пучка с расстоянием между ними равном  $\Delta x$ , см. Рис. 2.7.1. Эти два пучка имеют разные фазы, поскольку они претерпели обратное отражение в линзовую систему. Без применения волоконно-оптического зонда\пробника (Nanonics Fiber Probe) конфигурация является типичной для измерений методом ДИК, за исключением, когда ДИК измеряется в условиях конфокальной апертуры, тогда эта апертура расположена перед приемником. Такой способ позволяет проводить измерения глубины и профиля градиента показателя преломления.

Совместное использование методов СБОМ и АСМ дополняет способ измерений по методу ДИК. Во-первых, ближнепольный оптический пробник может получать ДИК информацию перед и после прохождения светового пучка через линзовую систему. Фаза пучка зарегистрированного методом СБОМ сравнивается с фазой светового первичного лазерного пучка, который регистрируется с помощью лазерного пробника (на Рис.2.7.1 лучи показаны коричневым цветом). Во-вторых, ближнепольный оптический пробник дает дополнительное преимущество, связанное с точным контролем и

перемещением по Z-координате. Система АСМ обрабатывает перемещение с точностью около одного нанометра.

В-третьих, устройство ближнепольной оптической апертуры может двигаться в противоположном направлении от покрытия по Z-координате. Это перемещение осуществляется с определенной точностью по Z-координате, это перемещение позволяет уточнять фазовые параметры, пучков прошедших через среду с известным показателем преломления (в данном случае, через воздух) и с расстоянием с точностью до одного нанометра. Это позволяет надежно отделять сигнал от любых источников шумов в процессе измерений и корректно вычислять показатель преломления в поверхностном слое.

Таким образом, совместное использование системы АСМ/СБОМ существенно повышает точность таких измерений. На Рис.2.7.2, справа, виден дефект световода, особенности этого дефекта с помощью 3D-видеоизображения показаны на Рис.2.7.3.

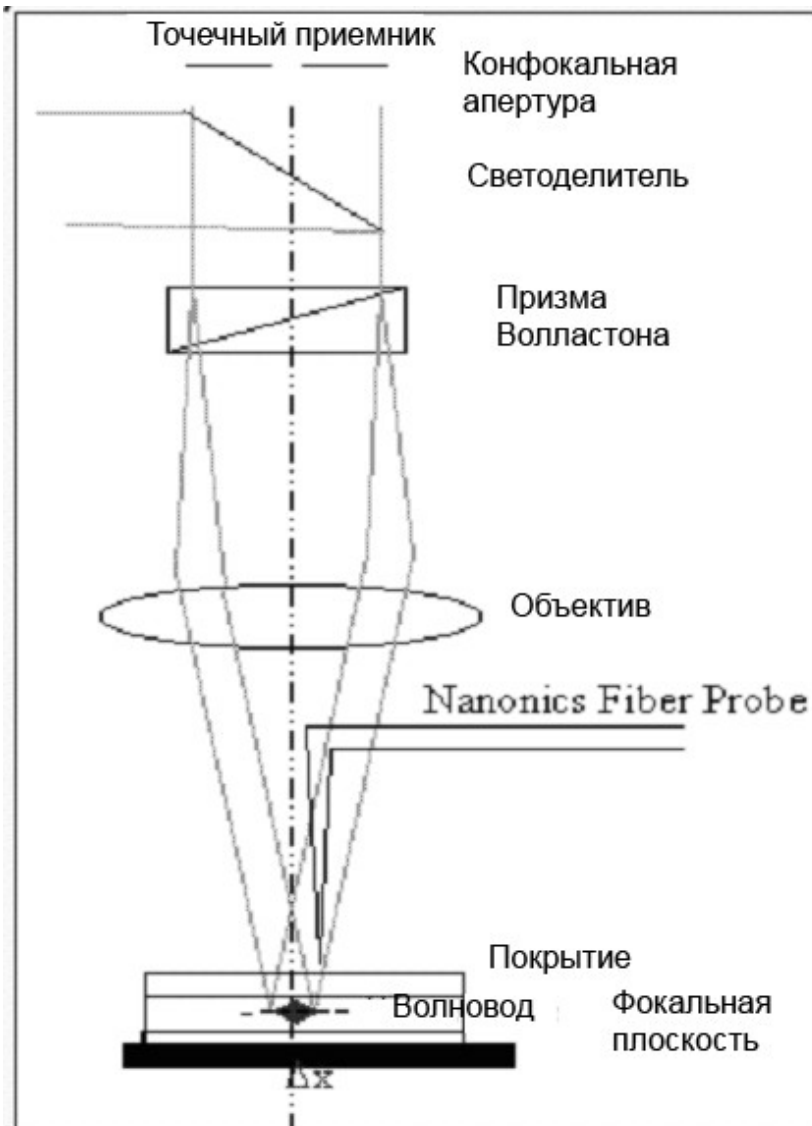


Рис. 2.7.1. Расщепление пучка с помощью призмы Волластона на два пучка с расстоянием  $\Delta x$ . Разработка фирмы Nanonics Inc.(USA).

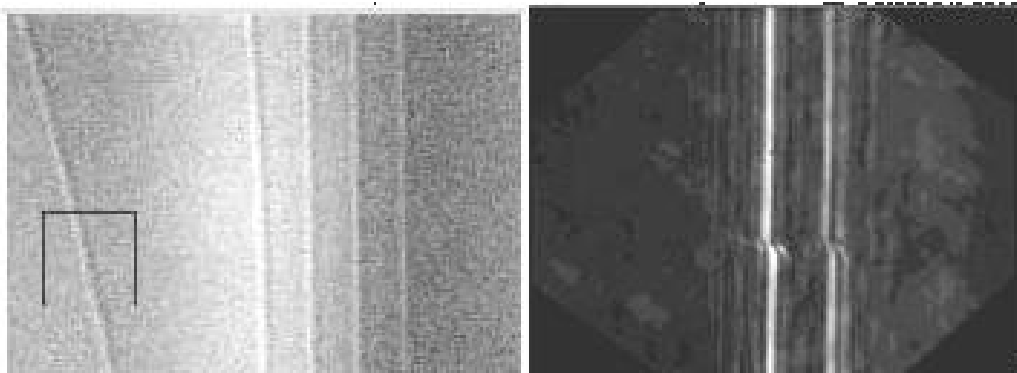


Рис.2.7.2. Слева. 2D-видео-изображение многоканального световода. Участок обозначенный квадратом представлен справа с более высоким разрешением.

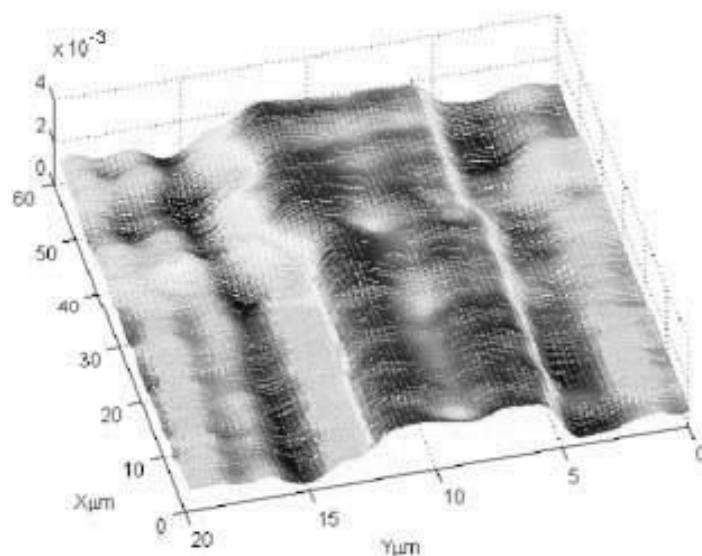


Рис. 2.7.3. 3D-видео- изображение профиля показателя преломления, полученное методом ДИК.

На основе данных профиля показателя преломления, полученное методом ДИК, программное обеспечение позволяет вычислить свойства электромагнитного поля в окрестности дефекта. Потери на светопропускание в результате дефекта этого волновода составляют около 0.72 dB.

Изложенная методика позволяет получить разрешение для волноводов с покрытием около 0.2 мкм и без покрытия около 0.05 мкм.

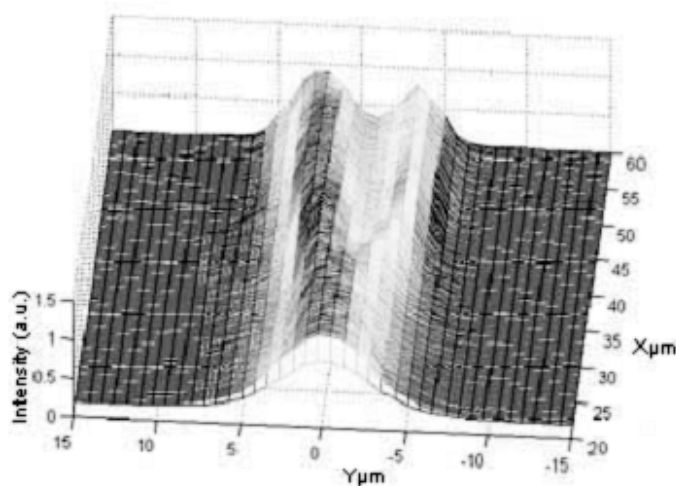


Рис.2.7.4. 3D-видео-изображение интенсивности электромагнитного поля, вычисленное на основе данных Рис.2.7.3.

Очень малый шум позволяет достичь высокой точности измерений показателя преломления. Это зависит от рассеяния в волноводе и в обычном случае точность составляет  $1 \times 10^{-4}$ , а для волноводов с высокой прозрачностью точность составляет около  $1 \times 10^{-5}$ .

### Литература к разделу 2.7

1. <http://www.nanonics.co.il/refractive-index-profiling.html>
2. Chin-Lin Chen. Foundations for Guided-Wave Optics. Wiley, 2006, 462p.
3. [www.agilent.com/find/contactus](http://www.agilent.com/find/contactus)
4. Jing-jiang Yu, Magonov S.N. Application of Atomic Force Microscopy (AFM) in Polymer Materials.
5. [cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-6926EN.pdf](http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5989-6926EN.pdf)
6. [www.agilent.com](http://www.agilent.com)
7. [www.nanonics.co.il/refractive-index-profiling.html](http://www.nanonics.co.il/refractive-index-profiling.html)
8. Sarid D. Scanning Force Microscopy With Application to Electric, Magnetic and Atomic Forces. New York: Oxford University Press, 1991
9. Gumennik, A. et al. Design Methodology of Refractive Index Engineering by High Energy Particles Implantation in Electrooptic Materials. Applied Optics, V.46, №19, p. 4132-4137, 2007.

### 2.8. Метод фототермического отклонения луча

Оптические свойства материала можно изучать методом фототермического отклонения зондирующего пучка света, когда энергия падающего пучка преобразуется в образце в тепло. Такая ситуация характерна для большинства материалов, поэтому фототермические свойства материалов зависят от термических, оптических и поверхностных характеристик этих материалов. Прозрачный материал поглощает некоторое количество падающей на него световой энергии, которая преобразуется в тепло. Это создает области повышенного нагрева в материале и лазерный зондирующий пучок света отклоняется от такой нагретой зоны в результате градиента показателя преломления  $dn/dr$ , который увеличивается при расширении нагретой зоны. Практика измерений методом фототермического отклонения зондирующего луча основана на предварительной калибровке угла отклонения зондирующего луча с помощью стандартных образцов с известными значениями коэффициентов поглощения. После построения соответствующего градуировочного графика определяется коэффициент поглощения для испытуемого образца. Такие измерения дают информацию о величине поглощения  $A$ , которая связана с частью энергии поглощенного в материале пучка света и которая, таким образом, непосредственно связана с коэффициентом поглощения материала. С физической точки зрения метод фототермического отклонения зондирующего пучка во многих отношениях близок к методу фотоакустической спектроскопии. Однако имеются и определенные различия.

В связи с этим следует обратить внимание на две особенности метода



фототермического отклонения. Первая заключается в локализации измеряемого участка, поскольку эффект зависит от температурного градиента и наиболее значителен в точке фокусировки нагревающего пучка. Это обеспечивает возможность разделения вкладов поверхности и объема материала в величину отклонения зондирующего луча, что позволяет определить поглощение этих двух составляющих.

Вторая особенность заключается в высокой чувствительности метода фототермического отклонения, что позволяет определять величину потерь на уровне  $A = 1 \cdot 10^{-6}$  и вплоть до  $A = 1 \cdot 10^{-9}$ . Поэтому данный метод применяется для обнаружения малых потерь в оптических материалах на уровне ниже  $A = 1 \cdot 10^{-4}$ , тогда как традиционные спектрофотометрические измерения проводят для образцов, у которых  $A \gg 1 \cdot 10^{-4}$ . Чувствительность измерений метода фототермического отклонения можно значительно увеличить если поместить исследуемую поверхность объекта в иммерсию. Поскольку коэффициент теплового расширения жидкости более высокий чем у твердого тела, то при передаче тепла за счет расширения жидкости в зоне нагрева эффект отклонения зондирующего луча сильно возрастет. Точность метода составляет около 10% и ее трудно улучшить, т.к. результат зависит от многообразия факторов, которые не всегда можно воспроизводить на опыте. Качество полированной поверхности и методика обработки поверхности играют важную роль в поверхностном поглощении, поскольку шероховатость поверхности и метод ее очистки дают сильный вклад в поверхностное поглощение.

Схема установки для измерений методом фототермического отклонения зондирующего пучка света показана на Рис.2.8.1.

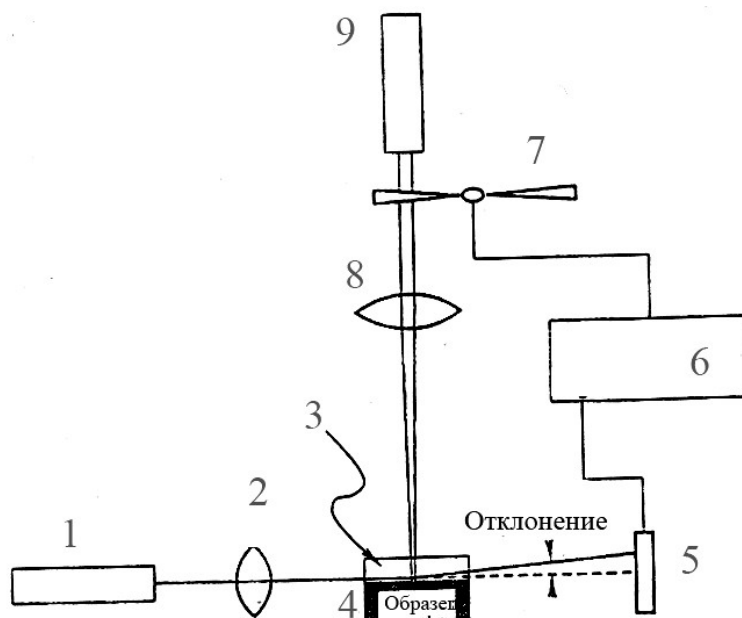


Рис.2.8.1. Установка для измерения методом фототермического отклонения зондирующего пучка. 1 - Измерительный He-Ne лазер, 2 - Линза, 3 - Воздух (или жидкость), 4 - Образец, 5 - Приемник, 6 - Блок референтного сигнала, 7 - Модулятор, 8 - Линза, 9 - Рабочий лазер.

Эта установка регистрирует отклонение зондирующего лазерного пучка, которое увеличивается за счет теплового расширения воздуха в зоне над образцом по мере роста величины поглощаемой мощности от нагревающего источника в поверхностном слое испытуемого материала. Такая установка получила название «мираж», поскольку отклонение луча прогретым воздухом указывает на близкую природу сравниваемых явлений. Путем изменения частоты модуляции нагревающего пучка и контроля фазового сдвига отклоненного сигнала удается контролировать глубину поглощающего слоя.

Схема другой установки для измерений методом фототермического отклонения зондирующего пучка света показана на Рис.2.8.2. Эта схема получила название метода фототермической деформации поверхности.

Этот метод имеет определенные преимущества по сравнению с тем, что представлен на Рис.2.8.1 и позволяет получить информацию о параметрах собственного теплового расширения материала. Точность этого метода оценивается в 10% и эта величина считается более достоверной, чем те измерения, которые выполняются по схеме Рис.2.8.1. Поскольку величина отклонения сигнала зависит от коэффициента теплового расширения, то эта техника чаще используется для исследования металлических пленок, у которых этот коэффициент достаточно большой.

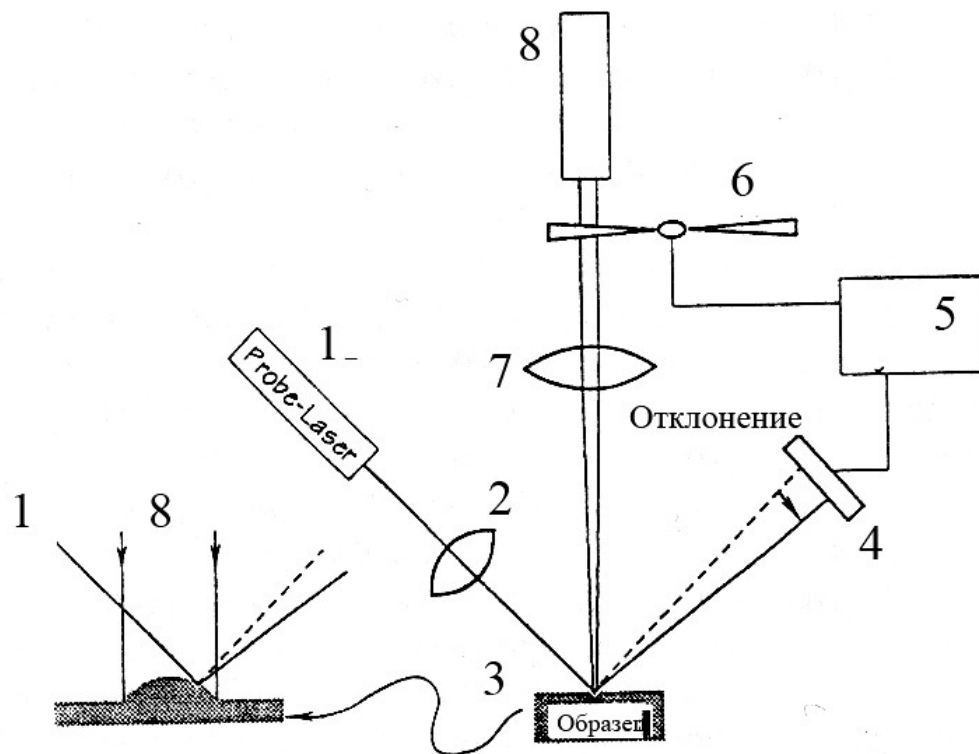


Рис.2.8.2. Установка для измерения методом фототермической деформации поверхности. 1 – Измерительный He-Ne лазер, 2 – Линза, 3 – Образец, 4 – Приемник, 5 – Блок референтного сигнала, 6 – Модулятор, 7 – Линза, 8 – Рабочий лазер.

Для оптических кристаллов и стекол, у которых коэффициента теплового расширения мал, то предпочтительней использовать схему Рис.2.8.1.

Величина поглощения, измеряемая фототермическим методом равна  $A \equiv P_a/P$ , где  $P_a$ –поглощенная мощность,  $P$ –мощность нагревающего пучка.

Для простейшего случая падения пучка по нормали к поверхности полубесконечного образца можно записать:

$$A \equiv P_a/P_i = 1 - e^{-\alpha z},$$

где  $\alpha = 4\pi k\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] – коэффициент поглощения,  $z$ –длина пути пучка в материале,  $P_i$ –мощность, прошедшая в материал через поверхность.

На основе измерений величины  $A$  можно определить коэффициент поглощения  $\alpha$  и таким образом исследовать свойства материала.

Рабочие уравнения, связывающие угол фототермического отклонения луча в зависимости от поглощения и термических параметров материала можно получить с помощью дифференцирования уравнения Клаузиуса-Мосотти:

$$dn/dT = \frac{dn}{d\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \beta_\rho$$

где коэффициент термического расширения заменен на константу для постоянного давления  $\beta_\rho$

$$\beta_\rho \equiv -(1/\rho)(d\rho/dT)_p$$

Измеряемый сигнал пропорционален этому параметру, т.о. коэффициент теплового расширения играет важную роль и определяет чувствительность измерений. Для жидкости коэффициент теплового расширения равен  $\beta_\rho \approx 10^{-3}(\text{K}^{-1})$ , тогда как для плавленого кварца величина  $\beta_\rho$  очень мала и составляет всего  $\beta_\rho \approx 1.6 \cdot 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ . Поэтому величина теплового эффекта  $dn/dT$  для плавленого кварца почти в 1000 раз меньше.

При малых угловых отклонениях пучка, который распространяется по  $z$ -направлению величина углового смещения в результате градиента  $dn/dr$  может быть представлена в виде:

$$d\theta = \frac{1}{n} \frac{dn}{dr} dz$$

где  $d\theta$ -угловое отклонение пучка от  $z$ -оси. Если этот градиент выразить через зависимость от температуры, то получим выражение вида:

$$dn/dr = (dn/dT) dT/dr$$

Положим, что область нагрева зависит от коэффициент поглощения  $\alpha$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], мощность нагревающего Гауссова пучка  $P$ , сфокусирована в пределах радиуса  $\omega_0$  и частота модуляции пучка равна  $\omega$ . Контрольный пучок падает под углом  $\phi$ , что дает эффективный размер  $l = 2\omega_0 / \text{Sin}\phi$ . Если частота модуляции мала, эффект воздействия на отклонение пучка будет определяться величиной термической проводимости  $\Lambda$  образца, в результате выражение для углового отклонения пучка будет иметь вид:

$$\theta = \frac{\beta_{\rho}}{\Lambda} \rho \frac{dn}{d\rho} \frac{\alpha \cdot l \cdot P}{\sqrt{2\pi^2 \omega_0}} \left[ \frac{1 - e^{-2r^2 / \omega_0^2}}{r / \omega_0} \right]$$

Когда частота модуляции большая, по сравнению со скоростью наибольшего роста температуры после открытия заслонки, эффект воздействия на отклонение пучка будет определяться тепловой способностью образца  $C_p$  и выражение преобразуется к виду:

$$\theta = \frac{\beta_{\rho}}{\omega \rho C_p} \rho \frac{dn}{d\rho} \frac{16\alpha \cdot l \cdot P}{\sqrt{2\pi^2 \omega^3}} \left[ \frac{r}{\omega_0} e^{-2r^2 / \omega_0^2} \right]$$

Для промежуточных частот модуляции выражения имеют интегральную форму и решаются численными методами.

В целом фототермическая техника в силу ее высокой чувствительности используется по преимуществу для качественного исследования примесей или дефектов в оптических материалах скорее, чем для получения абсолютных значений оптических параметров. В качестве примера применения этого метода можно сослаться на уникальные измерения, выполненные для области прозрачности на образцах плавленого кварца и сапфира. Поглощение для 514.5 нм и 632.8 нм составляло  $\alpha = 10^{-6} \text{ см}^{-1}$  для синтетического плавленого кварца и  $\alpha = 16\text{--}600 \times 10^{-6}$  для природного плавленого кварца. Из этих данных следует, что для синтетического плавленого кварца величина мнимой части комплексного показателя преломления очень мала и равна  $\kappa = 3 \times 10^{-12}$ .

Поглощение для сапфира при 632.8 нм составляло  $\alpha = 10^{-5}\text{--}10^{-3} \text{ см}^{-1}$  и сильно зависело от качества полировки и метода очистки поверхности. Очевидно, что в области прозрачности технология обработки будет вносить основной вклад в значения величины поглощения оптических материалов.

## Литература к разделу 2.8

1. Briggs M. E. Photothermal Deflection Measurements of the Extinction Coefficient  $\kappa$ . *In Handbook of Optical Constants*. v.3, Ed. E.D. Palik, Academ. Press, p.99-119, 1998
2. Welsch E. Absorption measurements. *In Handbook of Optical Properties v.1. Thin Films for Optical Coating*. Ed. R.E.Hummel, K.H.Gunther. CRC Press, Boca Raton, 1995
3. Mandelis A., Ed. *Principles and Perspectives of Photothermal and Photoacoustic Phenomena*, Elsevier, N-Y, 1992
4. Voccaro A. C., Fournier D., Jackson W. B., Amer N. M. Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media. *Opt. Lett.* v.5, p.377, 1980.
5. Spear J.D., Russo R.E., Silva R.J. Collinear photothermal deflection spectroscopy with light-scattering samples. *Appl. Opt.* v. 29, p.4225, 1990.

6. Jackson W. B., Amer N. M., Boccara A. C., D. Fournier. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.* 20, 1333 (1981).
7. Solimini D. Loss measurement of organic materials at 6328Å. *J. Appl Phys.* v.37, p.3314, 1966.
8. Whinnery J.R. Laser measurement of optical absorption in liquids. *Acc Chem Res.* v.7, p.225, 1974.
9. Schuessler H.A., Chen S.H., Rong Z., Tang Z.C., Benck E.C. Cavity-enhanced photothermal spectroscopy: Dynamics, sensitivity, and spatial resolution. *Appl. Opt.* v.31, p. 2669, 1992.
10. Sell J. A., ed., "Photothermal Investigations of Solids and Fluids." (J. A.Sell, ed.), Academic Press, San Diego, 1989.
11. Murphy J.C., Spicer J. W. M., Aamodt L. C., Royce B. S. H., eds., "Photoacoustic and Photothermal Phenomena II." Springer-Verlag, New York. 1990.
12. Li B.C., Deng Y., Cheng J. Separation of optical thin film and substrate absorption by obliquely-crossed photothermal deflection: Theory. *J. Mod. Opt.* v.42, p.1093, 1995.

## 2.9. Метод волноводной спектроскопии

Метод волноводной спектроскопии (иногда в литературе этот метод называют спектроскопия m-линий) основан на использовании планарных многомодовых волноводов (пленочных или градиентных). В таких структурах волноводные моды (собственные типы колебаний) распространяются под разными дискретными углами с разными скоростями и, соответственно, эти моды имеют разные дискретные эффективные показатели преломления на одной длине волны (т.е. модовую дисперсию). Метод волноводной спектроскопии позволяет определять эффективные показатели преломления волноводных мод, определять реальный профиль показателя преломления волноводной структуры, определять показатель преломления объемного материала. Рассмотрим подробнее оптику планарного волновода и методы измерения оптических параметров материалов и тонких пленок на основе волноводной спектроскопии.

### 2.9.1. Оптика планарного волновода

#### Формулы Френеля

Основным свойством оптического волновода является способность *канализовать* электромагнитную энергию оптического диапазона в оптическом волноводе. В лучевом приближении это свойство волновода иллюстрирует Рис.2.9.1.

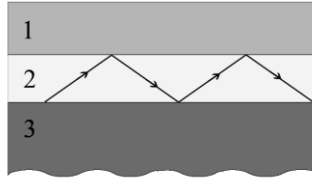


Рис. 2.9.1. Каналирование луча в оптическом волноводе

Волновод на рисунке представляет собой трехслойную структуру из материалов (1-3) с разными оптическими свойствами. В случае каналирования луч распространяется по центральному слою 2.

Очевидно, что такое распространение луча возможно при условии его отражения от границ между средами. Поэтому, рассмотрим законы оптики, описывающие *отражение и преломление света* на границе между двумя средами с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$  (Рис.2.9.2)

Из граничных условий можно вывести следующие выражения, описывающих свойства лучей при отражении и преломлении:

$$\theta_3 = \theta_1 \text{ (Угол падения равен углу отражения)}$$

$$\sin \theta_2 / \sin \theta_1 = n_1 / n_2 \text{ (Закон Снеллиуса)}$$

### Законы Френеля

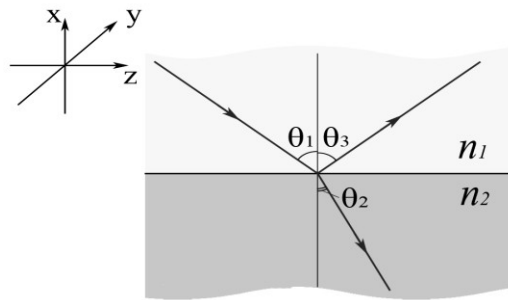


Рис. 2.9.2. Отражение и преломление света на границе двух сред

Рассмотрим подробнее законы Френеля для компонент электрического поля волны. Амплитуды электрического поля падающей ( $E_1$ ), отраженной ( $E_2$ ) и преломленной ( $E_3$ ) волн связаны следующими соотношениями:

$$E_2 = E_1 \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.24)$$

$$E_3 = E_1 \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}, \quad (2.25)$$

для случая, когда вектор электрического поля ( $E$ ) перпендикулярен плоскости падения излучения (*TE-поляризация*:  $E_y, H_x, H_z$ , где  $E$  и  $H$  - векторы электрического и магнитного полей) и соотношениями:

$$E_2 = E_1 \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \quad (2.26)$$

$$E_3 = E_1 \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad (2.27)$$

для случая, когда вектор электрического поля ( $E$ ) параллелен плоскости падения излучения (ТМ-поляризация:  $E_x, E_z, H_y$ ).

Коэффициенты отражения ( $R$ ) и пропускания ( $T$ ) могут быть определены по следующим формулам:

Рассмотрим важный для оптических волноводов случай, при котором излучение полностью отражается от границы двух сред ( $R = 100\%$ ).

Данная ситуация реализуется при угле падения большем критического угла  $\theta_c$ . Критический угол падения определяется из выражения:

$$R = \left| \frac{E_3}{E_1} \right|^2, \quad T = \left| \frac{E_2}{E_1} \right|^2.$$

$$\sin \theta_c = n_2/n_1.$$

Из приведенного выражения следует, что эффект *полного отражения* может возникать лишь при выполнении условия  $n_2 < n_1 \sin \theta_1$  (2.28)

условие также является необходимым для каналирования излучения в большинстве диэлектрических волноводов. (2.29)

Зависимость коэффициента отражения на границе двух сред от угла падения показана на Рис.2.9.3 а для двух поляризаций излучения.

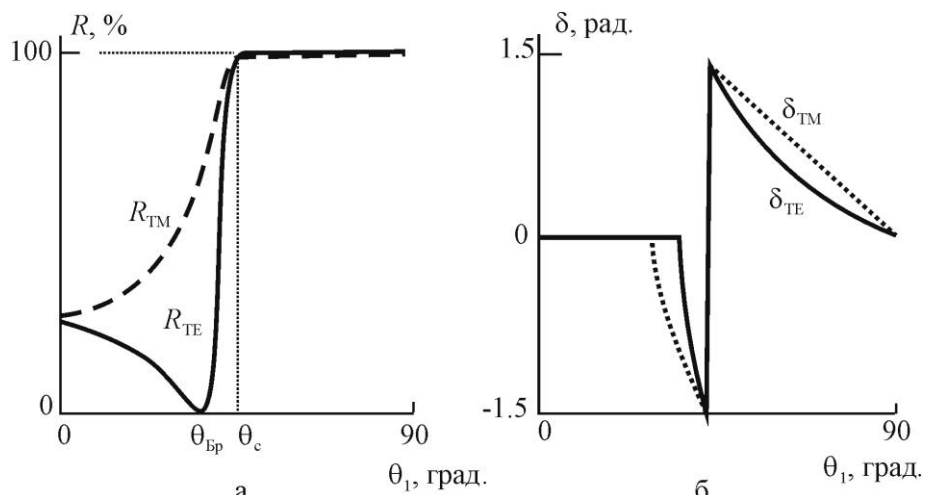


Рис. 2.9.3. а) зависимость коэффициента отражения от угла падения излучения

б) зависимость сдвига фазы отраженного излучения от угла падения излучения

Рассмотрим некоторые важные эффекты, возникающие при полном внутреннем отражении:

При отражении от границы двух сред происходит *сдвиг фазы* отраженного излучения. Величина сдвига фазы задается выражением:

$$\delta = 2 \arctg \frac{\sin^2 \theta_1 - n_2^2 / n_1^2}{\cos \theta_1},$$

для случая *TE*-поляризации падающего излучения и выражением:

$$\delta = 2 \arctg \frac{\sqrt{\sin^2 \theta_1 - n_2^2 / n_1^2}}{n_2^2 / n_1^2 \cos \theta_1},$$

для случая *TM*-поляризации.

Зависимости сдвига фазы отраженного излучения от угла падения показаны на Рис.2.9.3б. Из рисунка видно, что вблизи критического угла падения происходит скачок фазы отраженного излучения, а в области полного внутреннего отражения, при увеличении угла падения, фаза отраженного излучения уменьшается.

Полное внутреннее отражение сопровождается смещением пучка вдоль оси  $z$  (сдвиг Гуса-Хенхена). Это происходит за счет проникновения излучения за границу двух сред в виде затухающей волны (Рис.2.9.4).

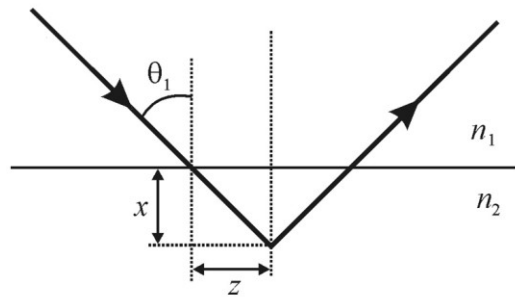


Рис. 2.9.4. Сдвиг Гуса-Хенхена при полном внутреннем отражении

Величина смещения пучка по оси  $z$  задается следующим соотношением:

$$z = \frac{tg \theta_1}{k(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{1/2}}, \quad (2.30)$$

для случая  $TM$ -поляризации. и соотношением:

$$z = \frac{n_2^2 tg \theta_1}{k(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2)^{1/2}(n_1^2 \sin^2 \theta_1 - n_2^2 \cos^2 \theta_1)}, \quad (2.31)$$

$k$  – волновое число ( $k = 2\pi/\lambda$ ).

Сдвиг фазы при отражении излучения от границы сред и сдвиг Гуса-Хенхена оказывают существенное влияние на особенности распространения оптических сигналов в диэлектрических волноводах.

В полых диэлектрических волноводах излучение падает из среды с  $n = 1$  в среду с более высоким коэффициентом отражения. В этом случае, эффект полного внутреннего отражения отсутствует, и коэффициент отражения достигает 100% лишь при  $\theta_1 = 90^\circ$  (Рис.2.9.5). Сдвиг фазы отраженного излучения не зависит от угла падения и поляризации излучения и равен нулю.

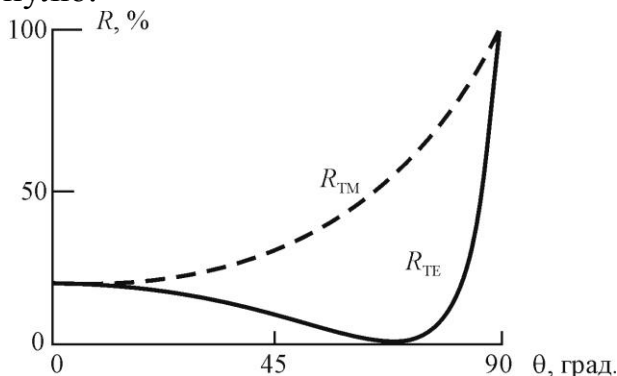


Рис.2.9.5. Зависимость коэффициента отражения от угла падения для излучения падающего из среды с  $n = 1$  в среду с  $n = 2.5$



Наконец, рассмотрим случай отражения от металлической поверхности (случай полых металлических волноводов). Угловые зависимости коэффициента отражения и сдвига фазы отраженного излучения показаны на Рис.2.9.6 для отражения от серебра.

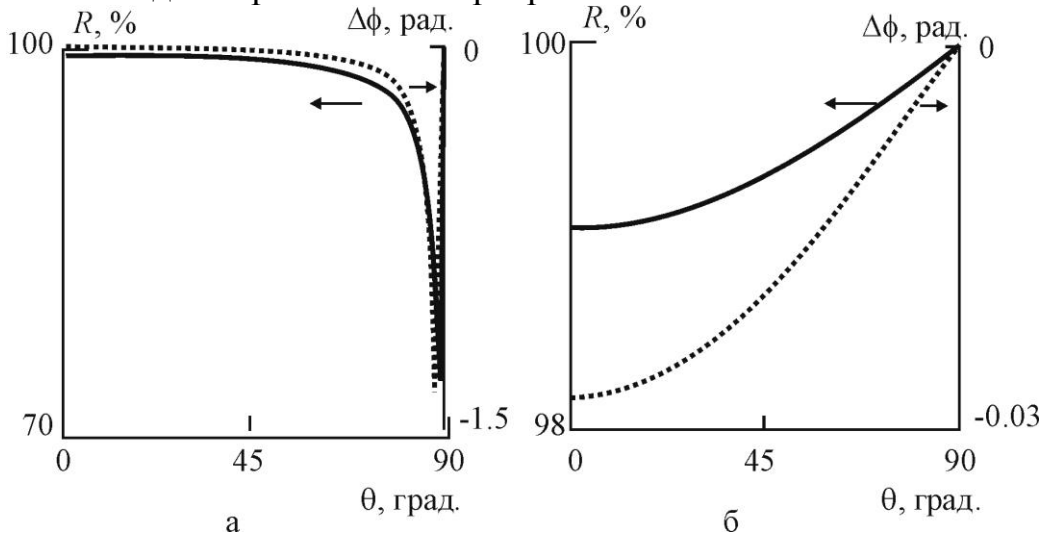


Рис.2.9.6. Зависимость коэффициента отражения и сдвига фазы от угла падения для границы воздух – серебро, а –  $TE$ -поляризация, б –  $TM$ -поляризация.  $\lambda = 10.6$  мкм

Из рисунка видно, что ход зависимостей  $R(\theta)$  и  $\Delta\varphi(\theta)$  существенно зависит от поляризации излучения. Для  $TE$ -поляризации при  $85 < \theta_1 < 90$  имеет место минимум отражения и скачок фазы. Коэффициент отражения достигает 100 % для  $TE$  и  $TM$ -поляризации лишь при  $\theta_1 = 90$ .

### Классификация оптических волноводов

Рассмотрим вначале классификацию волноводов. *Планарными* мы будем называть волноводы, ограниченные лишь в одном направлении (Рис.2.9.7). В данном случае волноводный слой с показателем преломления  $n_0$  ограничен в направлении  $X$  и имеет толщину  $h$ . Подложку с показателем преломления  $n_1$  считаем неограниченной в направлении  $-X$ , а покровный слой с показателем преломления  $n_2$  — неограниченным в направлении  $+X$ . Чаще всего покровным слоем служит воздух, и  $n_2 = 1$ .

Планарные волноводы мы будем разделять на *пленочные* и *градиентные*.

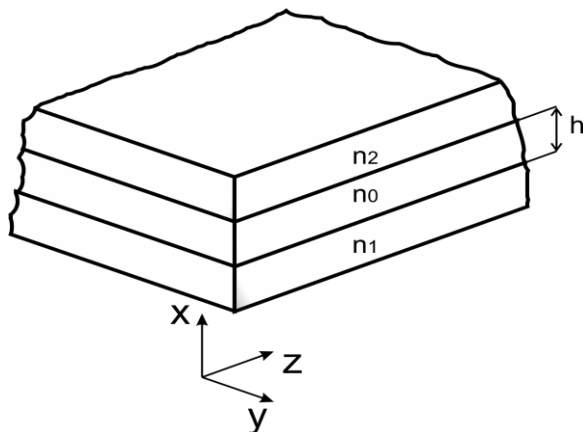


Рис.2.9.7. Планарный волновод

Будем считать, что в пленочных волноводах  $n_0$  не зависит от координаты

х. Такой волновод реализуется нанесением на подложку, выполненную из одного материала (например, стекла), *тонкой пленки* из другого материала (например,  $Ta_2O_5$ , стекла с большим показателем преломления).

На Рис. 2.9.8. показан пленочный волновод с распространенной по нему в направлении  $Z$  световой волны в приближении геометрической оптики и его профиль показателя преломления.

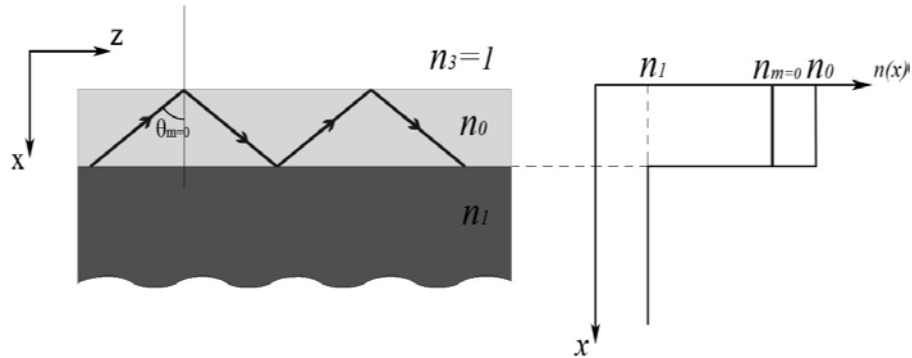


Рис. 2.9.8. Пленочный волновод: а) распространение световой волны в приближении геометрической оптики. б) профиль показателя преломления

В градиентных волноводах  $n_0$  изменяется плавно в пределах волноводного слоя вдоль оси  $X$ , т.е.  $n_0 = n_0(x)$ . Такие волноводы можно создать, например, диффузией ионов металла в подложку (например,  $Ti$  в  $LiNbO_3$ ). При этом образуется приповерхностный слой с увеличенным показателем преломления, в котором свет может распространяться путем полного внутреннего отражения от границы волноводного слоя с покровным, и путем рефракции в волноводном слое, являющимся оптически неоднородной средой. На Рис.2.9.9. показан пленочный волновод с распространенной по нему в направлении  $Z$  световой волны в приближении геометрической оптики и его профиль показателя преломления.

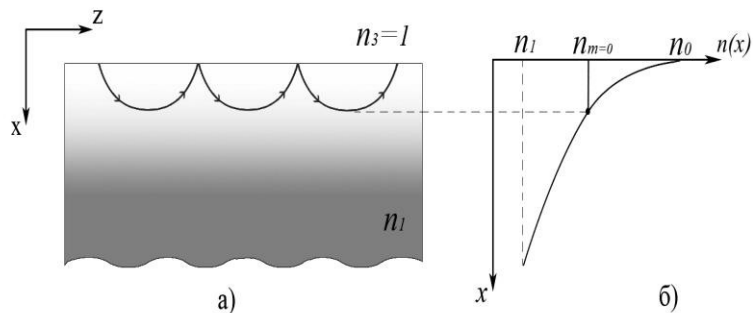


Рис.2.9.9. Градиентный волновод: а) распространение световой волны в приближении геометрической оптики. б) профиль показателя преломления

Кроме планарных волноводов в интегральной оптоэлектронике применяются **полосковые (канальные)** волноводы, которые ограничены не только в направлении  $X$ , но и в направлении  $Y$ , поперечные размеры волноводного слоя сравнимы с длиной световой волны. Подробнее полосковые волноводы мы рассмотрим позднее.

Распространение света в оптических волноводах может быть рассмотрено с позиций волновой и геометрической оптики. Геометрическая оптика позволяет наглядно описать картину явлений и существенно упростить ту или иную задачу. Волновая оптика предполагает последовательное применение уравнений электродинамики (уравнений Максвелла, материальных уравнений и т.д.) и является более строгой. В целом эти два подхода хорошо дополняют друг друга, поэтому мы сначала рассмотрим геометрическую оптику планарных волноводов, а затем — электромагнитную теорию. В этом разделе мы изучим также механизмы потерь в оптических волноводах.

## Геометрическая оптика планарных волноводов

### Классификация мод планарного волновода

Рассмотрим пленочную волноводную структуру (Рис.2.9.10), состоящую из пленки, подложки и покровного материала с показателями преломления  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ , соответственно. Обычно справедливо неравенство  $n_0 > n_1 > n_2$ , и поэтому существуют два критических угла – на границе пленка – покровный слой ( $\theta_2$ ) и на границе пленка – подложка ( $\theta_1$ ). В зависимости от угла падения из пленки на ее границы, можно выделить три случая:

а) при  $\theta < \theta_1, \theta_2$  полное внутреннее отражение отсутствует, и свет частично проходит через пленку в подложку и в покровную среду (Рис.2.9.10а), преломляясь в соответствии с законом Снеллиуса. В этом случае волноводное распространение света отсутствует, а соответствующее распределение поля называется *излучательной модой*;

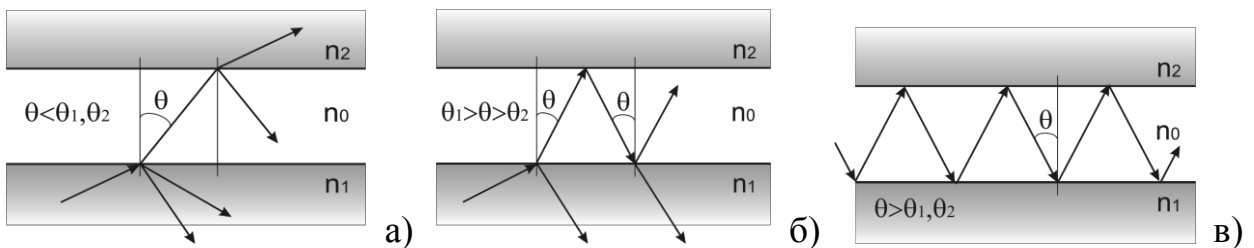


Рис. 2.9.10. Моды пленочного волновода

б) если угол  $\theta_1 > \theta > \theta_2$ , то распространяющаяся в подложке волна преломляется на границе раздела пленка-подложка, испытывает полное внутреннее отражение на границе пленка-покровный слой, преломляется снова в подложку. В этом случае волноводное распространение света также отсутствует, а соответствующее распределение поля называется *излучательной модой подложки* (Рис.2.9.10 б);

в) наконец, при  $\theta > \theta_1, \theta_2$  на обеих границах пленки свет будет испытывать полное внутреннее отражение, и при некоторых дискретных углах  $\theta$ , как мы увидим дальше, будет распространяться в пленке волноводным образом по зигзагообразному пути. Этот случай (Рис.2.9.10 в) соответствует *волноводной моде*.

Моды планарного волновода подразделяются также на поперечно-электрические (ТЕ) и поперечно-магнитные (ТМ). Для ТЕ-мод отличны от

нуля компоненты поля  $E_y$ ,  $H_x$  и  $H_z$ , а для ТМ-мод —  $H_y$ ,  $E_x$ ,  $E_z$ . Это следует из электромагнитной теории, которую мы рассмотрим позже. В анизотропных волноводах возможно также существование гибридных мод, когда отличны от нуля в общем случае все шесть компонент электромагнитного поля моды.

### Волноводные моды тонкопленочного волновода

Рассмотрим тонкопленочный волновод из оптически изотропного материала (Рис.2.9.11). С точки зрения геометрической оптики поле в волноводном слое можно представить в виде двух плоских волн, которые распространяются в волноводе по зигзагообразному пути, испытывая на границах слоя полное внутреннее отражение:

$$(E, H) \sim (E_m, H_m) \exp(i(\omega t - kn_0(\pm x \cos \theta + z \sin \theta))), \quad (2.32)$$

где  $k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$  — волновое число света в вакууме.

Постоянная распространения  $\beta$  волноводной моды и ее фазовая скорость определяется выражением:

$$\beta = \frac{\omega}{v} = kn_0 \sin \theta. \quad (2.33)$$

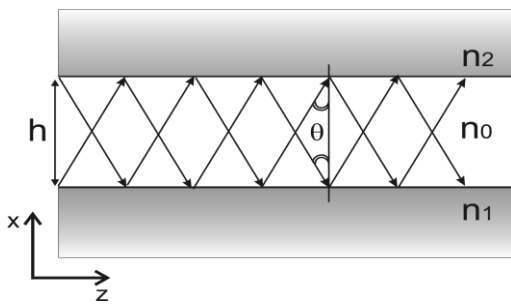


Рис. 2.9.11. Распространение света в тонкопленочном волноводе

Угол  $\theta$ , при котором существует распределение поля, отвечающее волноводной моде, найдем из следующих соображений. Рассмотрим поперечное сечение волновода плоскостью  $z = const$  и просуммируем фазовые сдвиги, которые появляются при движении волны от нижней границы пленки  $x = 0$  к границе  $x = h$  и обратно. Для получения самосогласованной картины распределения поля необходимо, чтобы суммарный фазовый сдвиг за такой цикл распространения волны был кратным  $2\pi$ :

$$2kn_0 h \cos \theta - \phi_1 - \phi_2 = 2\pi m, \quad (2.35)$$

где  $m = 0, 1, 2, \dots$  (целое число). Уравнение 2.35 называется *уравнением фазового синхронизма* или *дисперсионным уравнением*. От индекса « $m$ » произошло название «спектроскопия  $m$ -линий».

В левой части первый член — набег фазы при проходе волны от границы  $x = 0$  к границе  $x = h$  и обратно к границе  $x = 0$   $\phi_1$  и  $\phi_2$  — фазовые сдвиги при полном внутреннем отражении от подложки и покровного слоя, соответственно. Из формул Френеля для отраженного света запишем для ТЕ- и ТМ-волн:

$$\phi_{1,2}^{TE} = 2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{n_0^2 \sin^2 \theta - n_{1,2}^2}{n_0^2 - n_0^2 \sin^2 \theta}} \quad (2.36)$$

$$\phi_{1,2}^{TM} = 2 \operatorname{arctg} \left( \sqrt{\frac{n_0^2 \sin^2 \theta - n_{1,2}^2}{n_0^2 - n_0^2 \sin^2 \theta}} \cdot \frac{n_0^2}{n_{1,2}^2} \right) \quad (2.37)$$

Введем так называемый «эффективный показатель преломления»  $n_m$ :

$$n_m = \frac{\beta}{k} = n_0 \sin \theta \quad (2.38)$$

Учитывая (4.36) – (4.38), из (4.35) получим дисперсионные уравнения, определяющие эффективный показатель преломления  $n_m$  (а значит, и  $\beta$ ), как функцию длины волны света  $\lambda$  и толщины пленки  $h$ :

$$\frac{2\pi}{\lambda} h = \frac{1}{\sqrt{n_0^2 - n_m^2}} \times \left( \pi \rho + \operatorname{arctg} \left( \frac{n_0}{n_1} \right)^\chi \cdot \sqrt{\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_0^2 - n_m^2}} + \operatorname{arctg} \left( \frac{n_0}{n_2} \right)^\chi \cdot \sqrt{\frac{n_m^2 - n_2^2}{n_0^2 - n_m^2}} \right), \quad (2.39)$$

где  $\chi = 0$  для ТЕ-волн,  $\chi = 2$  для ТМ-волн, число  $m = 0, 1, 2, \dots$  определяет номер моды, например — ТЕ<sub>0</sub>, ТЕ<sub>1</sub>, ТМ<sub>0</sub> и т.д.

Проанализируем ур-ие (4.39).

1.Каждой моде соответствует свой эффективный показатель преломления  $n_m = n_0 \sin \theta_m$  и свой угол  $\theta_m$ , под которым свет распространяется в пленке (Таб. 4.7).

Таблица 2.7  
Параметры волноводных мод

Номер волноводной моды ТЕ, ТМ <sub>m</sub>	Резонансный угол волноводной моды $\theta_m$ ТЕ, ТМ	Эффективный показатель преломления волноводной моды $n_m$ ТЕ, ТМ
ТЕ <sub>0</sub> →	$\theta_0$ ТЕ →	$n_0$ ТЕ
ТМ <sub>0</sub> →	$\theta_0$ ТМ →	$n_0$ ТМ
ТЕ <sub>1</sub> →	$\theta_1$ ТЕ →	$n_1$ ТЕ
ТМ <sub>1</sub> →	$\theta_1$ ТМ →	$n_1$ ТМ
ТЕ <sub>2</sub> →	$\theta_2$ ТЕ →	$n_2$ ТЕ
ТМ <sub>2</sub> →	$\theta_2$ ТМ →	$n_2$ ТМ
ТЕ <sub>3</sub> →	$\theta_3$ ТЕ →	$n_3$ ТЕ
ТМ <sub>3</sub> →	$\theta_3$ ТМ →	$n_3$ ТМ

2. Эффективный показатель преломления *волноводной моды* изменяется в пределах:

$$n_0 > n_m > n_1 \quad (2.40)$$

т.к.  $\sin \theta < 1$ . При  $n_m < n_1$  в структуре имеют место излучательные моды подложки.

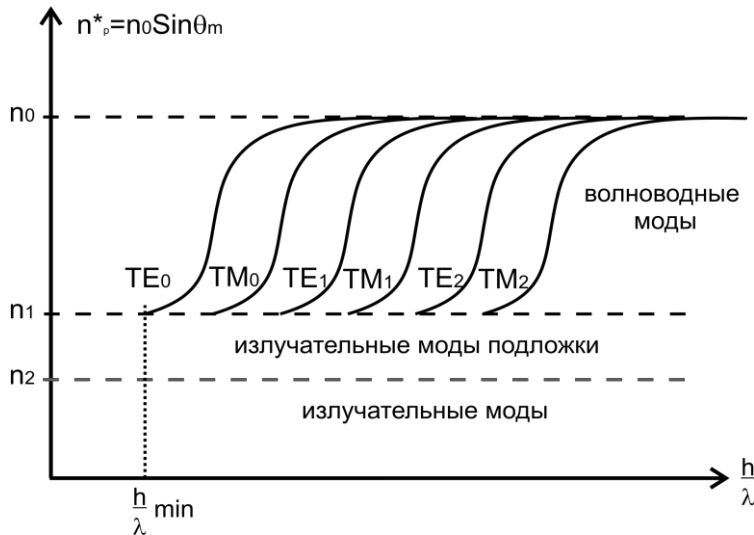


Рис. 2.9.12. Зависимость  $nm$  от  $h/\lambda$

3. Нарисуем примерный вид зависимости  $n_m$  от  $\frac{h}{\lambda}$  (Рис.2.9.12) для асимметричной волноводной структуры, у которой  $n_1 > n_2$ . Для каждой моды существует критическая толщина волновода (или *толщина отсечки*), при которой наступает отсечка для данной волноводной моды (когда  $n_m = n_1$ ). При этом условии из (1.3.7) найдем:

$$\left(\frac{h}{\lambda}\right)_{\min} = \frac{1}{2\pi\sqrt{n_0^2 - n_1^2}} \left( \pi m + \arctg \left( \frac{n_0}{n_1} \right)^\chi \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2 - n_1^2}} \right). \quad (2.41)$$

4. Минимальная толщина волновода соответствует TE0-моду, т.к. для нее  $\chi = 0$  и  $m = 0$ .

5. Для симметричной волноводной структуры с  $n_1 = n_2$  для мод с номером  $m = 0$  отсечка отсутствует и при  $h \rightarrow 0$ .

6. Чем больше толщина волновода, тем большее число мод может в нем распространяться.

7. Для конкретной структуры с ростом номера моды  $m$  уменьшается как эффективный показатель преломления  $nm$ , так и угол распространения  $\theta_m$  (Рис.2.9.13).

8. Моды в пленочном волноводе сосредоточены только в пленке.

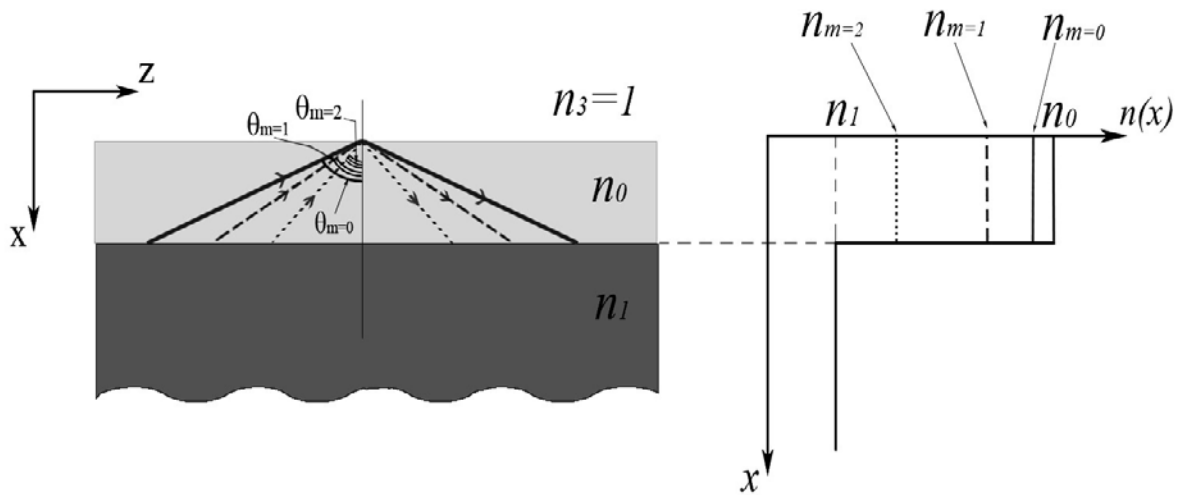


Рис. 2.9.13. Волноводные моды с малыми номерами распространяются под большими дискретными углами к поверхности волновода, Волноводные моды с большими номерами распространяются под малыми дискретными углами к поверхности волновода

### Эффективная толщина волновода

При полном внутреннем отражении, как известно, в оптически менее плотной среде распространяются неоднородные плоские волны, амплитуда которых экспоненциально уменьшается с удалением от границы. С точки зрения геометрической оптики можно считать, что зигзагообразный луч как бы проникает на глубину  $x_1$  и  $x_2$  в подложку и покрывную среду соответственно (Рис. 2.9.14).

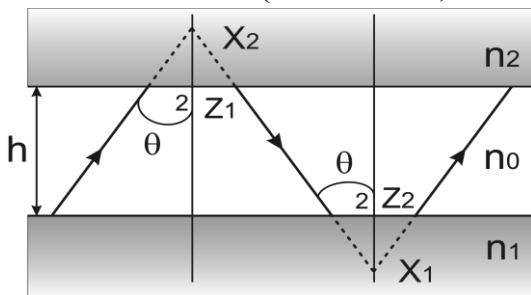


Рис. 2.9.14. К расчету эффективной толщины планарного волновода

В продольном направлении луч как бы сдвигается на величину  $2Z_1$  и  $2Z_2$ . Это явление в иностранной литературе носит название «эффект Гуса-Хэнхена». Такое представление основано на том, что отраженная волна приобретает сдвиги  $\phi_1$  и  $\phi_2$ . Таким образом, электромагнитная энергия распространяется не только по волноводному слою, но и в прилегающих областях, т.е. существует эффективная толщина волновода, по которой переносится основная часть энергии моды.

Величины  $x_1$  и  $x_2$  найдем, когда будем рассматривать волновую теорию, как  $\frac{1}{\gamma_1}$  и  $\frac{1}{\gamma_2}$ , где  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — постоянные затухания поля в

направлении  $X$  в подложке и покровной среде, соответственно. Эффективная толщина волновода определяется как сумма:

$$h_{эф} = h + x_1 + x_2 = h + \frac{1}{\gamma_1} + \frac{1}{\gamma_2}. \quad (2.42)$$

### Градиентные планарные волноводы

Найдем дисперсионное уравнение для волновода с плавным изменением показателя преломления:

$$n(x) = n_1 + \Delta n_0 \cdot f(x), \quad (2.43)$$

где  $n_1$  — показатель преломления подложки;

$\Delta n_0 \ll n_1$  — приращение показателя преломления волновода на границе с покровной средой;

$$\begin{cases} f(x) = 1, & \text{при } x = 0, \\ f(x) = 0, & \text{при } x = -\infty. \end{cases} \quad (2.44)$$

$f(x)$  — монотонно уменьшающаяся непрерывная функция:

Волновой вектор в произвольной точке траектории луча может быть разложен на две составляющие:

где  $k = 2\pi/\lambda$ .

$$\begin{cases} k_z = \beta, \\ k_x = \sqrt{K^2 \cdot n^2(x) - \beta^2} = \sqrt{n^2(x) - n^{*2}}, \end{cases} \quad (2.45)$$

При выводе (2.45) мы воспользовались приближением геометрической оптики, считая, что результирующий волновой вектор равен  $k \cdot n(x)$ . В этом приближении набег фазы волны при прохождении от  $x = 0$  до так называемой точки поворота  $x^0$  равен:

$$\frac{1}{2 \cdot k} \cdot \int_0^{x^0} \left[ (n^2(x) - n_m^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ n^2(x) - n_m^2 \right]^{-\frac{1}{4}} dx \ll 1. \quad (2.46)$$

Это приближение названо в литературе «приближением ВКБ» (Вентцеля-Крамерса-Бриллюэна). Запишем его без вывода:

$$\left[ k \cdot (n^2(x) - n_m^2) \right]^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{n^2(x) - n_m^2} \ll 1, \quad (2.47)$$

$$\frac{1}{2 \cdot k} \cdot \int_0^{x^0} \left[ (n^2(x) - n^{*2}) \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ n^2(x) - n^{*2} \right]^{-\frac{1}{4}} dx \ll 1. \quad (2.48)$$

$$k_x = 0,$$

$$n(x^0) = n^*, \quad (4.49)$$



Выражения (2.47) и (2.48) ограничивают, по сути дела, величину первой и второй производной от  $k_x$  по сравнению с этой величиной. Заметим, что в точке поворота  $x^0$  выполняется условие, а неравенства (2.47), (2.48) не выполняются.

Более строгое рассмотрение показывает, что в точке поворота волна приобретает дополнительный фазовый сдвиг  $\varphi_2 \approx \frac{\pi}{2}$ . Сдвиг фазы волны при отражении от границы  $x = 0$  найдем из формул (2.37) и (2.36). Поскольку  $\Delta n_0 \ll n_1$ , а знаменатель  $n(x) - n_m^2 \sim \Delta n_0$  по порядку величины, при этом числитель  $n_m - n_1 \ll \Delta n_0$ , получим, что  $\varphi_1 \approx \pi$ .

С учетом этого дисперсионное уравнение в ВКБ — приближении запишется:

$$2|\Delta\varphi| = 2\pi p + \varphi_1 + \varphi_2, \text{ или} \\ k \cdot \int_0^{x_p^0} \sqrt{n^2(x) - n_m^2} dx = \pi(m + \frac{3}{4}), \quad (2.50)$$

где  $x_m^0$  — координата точки поворота моды с номером  $p$ ,  
 $m$  — номер моды.

$$\sqrt{n_0^2(x) - n_m^2} \cong \sqrt{n_1^2 + 2 \cdot \Delta n_0 \cdot n_1 \cdot f(x) - n_1^2 - 2 \cdot n_1 \cdot \Delta n_0 \cdot f(x_m^0)} = \\ = \sqrt{2 \cdot n_1 \cdot \Delta n_0} \cdot \sqrt{f(x) - f(x_m^0)}, \\ k \cdot \sqrt{2 \cdot n_1 \cdot \Delta n_0} \cdot \int_0^{x_p^0} \sqrt{f(x) - f(x_m^0)} \cdot dx = \pi(m + \frac{3}{4}). \quad (2.51)$$

Преобразуем (2.50), учитывая (2.43), (2.49) и условие  $\Delta n_0 \ll n_1$

Если известны  $\Delta n_0, f(x)$  то из (2.51) численным расчетом можно найти точку поворота  $x_p^0$  (глубина распространения волноводной моды), а значит и  $n_m$  — эффективный показатель преломления.

Заметим, что с увеличением номера моды  $m$  величина  $x_m^0$  увеличивается.

На Рис. 2.9.15 показано распространение волноводных мод в пленочном (а) и градиентном (б) волноводе без учета эффекта Гуса-Хенхена. Моды в пленочном волноводе сосредоточены только в пленке. Моды градиентного волновода распространяются на разных глубинах. С увеличением номера моды увеличивается глубина распространения волноводных мод. Градиентный волновод может иметь немонотонное изменение показателя преломления, например, с увеличением глубины сначала увеличиваться, а потом — уменьшаться. В уравнении 2.43  $f(x)$  — непрерывная немонотонная функция. Такие волноводы называются «заглубленные» или в англоязычной литературе «захороненные» - (buried). В этих волноводах отсутствуют две

границы, на которых происходит полное внутреннее отражение света. Распространение света происходит за счет рефракции света. На Рис. 2.9.16 показано распространение волноводных мод в заглубленном градиентном волноводе.

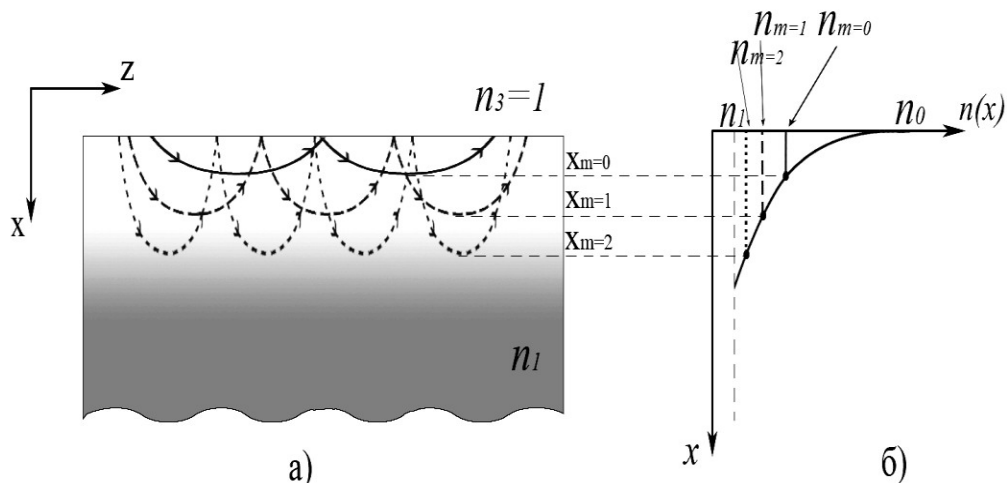


Рис.2.9.15. Распространение волноводных мод в пленочном (а) и градиентном (б) волноводах

С увеличением номера моды увеличивается область распространения волноводных мод.

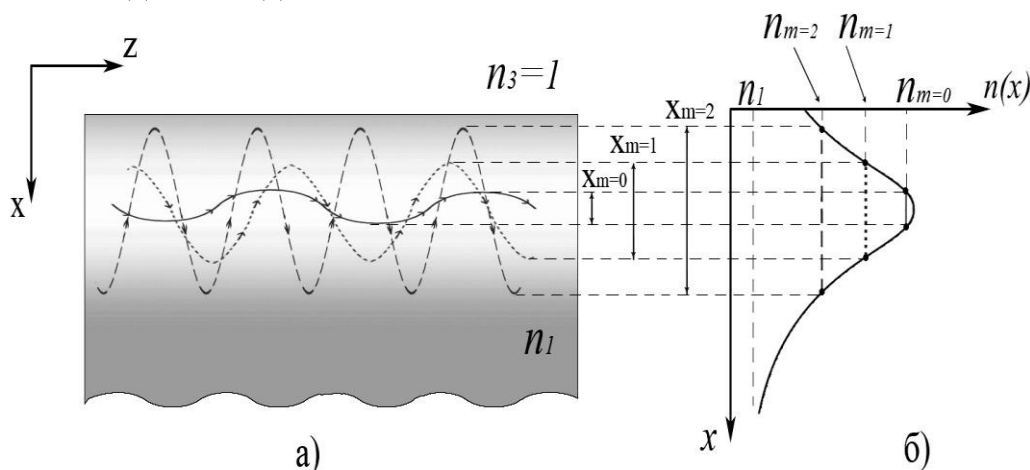


Рис.2.9.16. Распространение волноводных мод в заглубленном градиентном волноводе

## 2.9.2. Исследование параметров оптических волноводов

В этом разделе рассмотрены основные методы измерения важнейших характеристик оптических волноводов – эффективного показателя преломления волноводной моды, реального профиля показателя преломления волновода и показателя преломления объемного материала при помощи волновода.

Для измерения эффективных показателей преломления волноводных мод  $n_m$  планарных волноводов удобно применять призмный метод ввода-вывода излучения. Рассмотрим подробнее этот метод.

### Призменный элемент связи

Наибольшее распространение в настоящее время получили призменные элементы связи, позволяющие достаточно просто возбуждать в планарных волноводах с высокой эффективностью, различные волноводные моды.

Рассмотрим призму с показателем преломления  $n_3 > n_0$  расположенную на расстоянии  $\delta$  над планарным волноводом (Рис. 2.2.17). Входящий в призму луч претерпевает полное внутреннее отражение от ее основания. Благодаря полному отражению поле в призме представляет собой стоячую волну, а ниже основания призмы поле спадает по экспоненциальному закону и называется «исчезающим» полем.

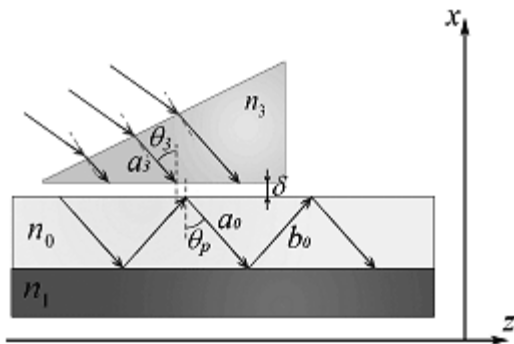


Рис.2.9.17. Призменный элемент связи

«Исчезающее» поле проникает в пленку и возбуждает в ней световую волну. Этот процесс называется оптическим туннелированием (волна проходит через потенциальный барьер). Чтобы возбудить ту или иную волноводную моду, необходимо выполнить условия синхронизма, чтобы горизонтальная составляющая волнового вектора волны в призме  $kn_3 \sin \theta_3$

$$\begin{aligned} k_z &= kn_m = kn_3 \sin \theta_z \\ n_m &= n_0 \sin \theta_p = n_3 \sin \theta_3, \end{aligned} \quad (2.52)$$

была равна постоянной распространения  $p$ -й волноводной моды  $kzp$

Выражение (2.52) отражает закон Снеллиуса для зигзагообразной волны в пленке и волны в призме. Отсюда следует, что изменяя угол  $\theta_3$  в призме, можно возбуждать в волноводе различные волноводные моды.

В случае синхронизма поля на двух сторонах воздушного зазора находятся в фазе в каждой точке вдоль  $z$ . Как уже отмечалось, связь между полями обусловлена проникновением экспоненциального «хвоста» волны в призме в волновод, и проникновением «хвоста» поля волноводной моды, также экспоненциального в призму.

Пусть  $a_3$  и  $b_3$  – амплитуды полей входящей и отраженной волны в призме, а  $a_0$  и  $b_0$  – амплитуды полей волн в волноводе. Благодаря описанной выше связи энергия непрерывно переходит из призмы в пленку вдоль области связи, от  $z = const$ . Очевидно, что увеличение амплитуды волны в пленке  $a_0$  при прохождении расстояния  $dz$ , должно быть пропорционально  $a_3$ . С

другой стороны волна  $b_0$  (или что то же,  $a_0$ ) будет так же переходить в призму, поэтому можно записать:

где  $T$  и  $S$  – постоянные связи, зависящие от типа волновода, коэффициентов преломления  $n_3$  и  $n_p^*$ , от зазора  $\delta$ .

При  $z = 0$   $a_0 = 0$ , и  $a_0$  увеличивается линейно, если  $Ta_3 = const$ . При больших  $z$   $a_0$  может увеличиться настолько, что  $Sa_0$  приближается к значению, которое почти компенсирует член  $Ta_3$ , при этом  $\frac{da_0}{dz} = 0$ , и  $a_0$  достигает насыщения. Следовательно, длина области связи должна иметь оптимум.

Предположим теперь, что  $a_3$  распределена равномерно между  $x = 0$  и  $x = l$ , а  $T = const$ . В этом случае энергия, переходящая из призмы в пленку в области  $0 < x < l$ , возвращается в призму при  $x > l$ . Поэтому необходимо создать так называемый «обрыв связи», совмещая правый край пучка в призме с правым краем призмы.

Для расчета эффективности связи вначале рассмотрим выводное призмное устройство связи, изображенное на Рис.2.9.18.

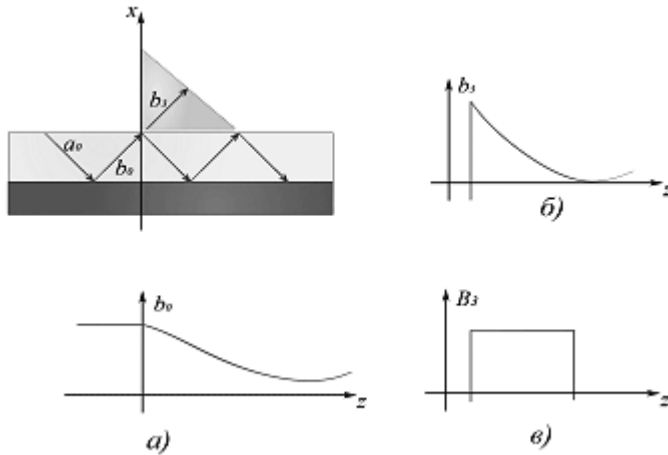


Рис.2.9.18. Выводное призмное устройство связи

Теперь в волноводе распространяются волны  $a_0$  и  $b_0$ , в призме –  $b_3$ , при этом  $a_3 = 0$ . Заменяя  $a_0$  на  $b_0$  и полагая  $a_3 = 0$ , получим:

$$b_0 = b_0(0) \exp(-Sz), \quad z > 0, \quad (2.54)$$

$$b_0(z) = b_0(0), \quad z < 0.$$

Поток мощности в пленке, пропорциональный  $b_0(x)b_0^*(x)$ , должен уменьшаться как  $\exp(-2Sz)$ , а эта мощность должна появиться в призме в виде волны  $b_3$  (см. также Рис.2.9.18, б)

$$b_3 = b_3(0) \exp(-Sz), \quad z > 0, \quad (2.55)$$

$$b_3(z) = 0, \quad z < 0.$$

Из (2.55) следует, что практически вся энергия может из пленки перейти в призму, и что амплитуда по сечению выходного пучка меняется по экспоненциальному закону. Принцип обратимости в линейной оптике позволяет считать, что если направить луч на призму в направлении противоположном  $b_3$ , и если распределение амплитуды в нем будет точно таким же, как  $B_3(z)$ , то вся световая энергия должна ввестись в волновод. Если же вводимый лазерный луч будет иметь равномерное по поперечному сечению распределение  $B_3(z)$  (Рис.2.9.18, в), то часть,  $B_3(z)$ , соответствующая  $b_3(z)$ , будет восприниматься пленкой, а оставшаяся часть будет отражаться основанием призмы. Найдем эффективность связи, как корреляцию между реальным распределением амплитуды в лазерном луче с «идеальным» распределением:

$$\eta = \frac{\left[ \int_0^l B_3(z) b_3^*(z) dz \right]^2}{\int_0^l B_3(z) B_3^*(z) dz \int_0^l b_3(z) b_3^*(z) dz}. \quad (2.56)$$

Считая  $B_3(z) = const$ , и подставляя сюда также  $b_3(z)$ , получим:

$$\eta = \frac{2 [1 - \exp(-Sl)]^2}{Se (1 - \exp(-2Sl))}. \quad (2.57)$$

Оптимальная длина связи находится из условия  $Sl = 1,25$ ; при этом  $\eta = 0,81$ . Заметим, что параметр  $S$  определяется выражением:

$$S = \frac{\exp(-\gamma_2 \delta) \sin(\phi_2) \sin \phi_{32}}{h_{\phi\phi} \operatorname{tg} \theta_p}, \quad (2.58)$$

где  $\phi_{32}$  – сдвиг фаз при отражении от границы раздела призма — покровная среда.

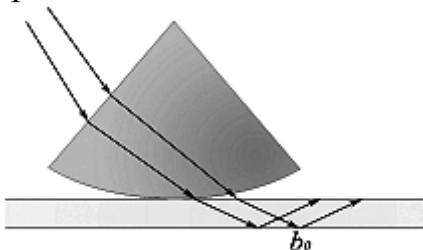


Рис. 2.9.19. Обрыв связи при помощи призмы со сферическим основанием

Недостаток рассмотренного призмного элемента связи – необходимость обеспечения равномерного зазора  $\delta = \frac{\lambda}{8} \div \frac{\lambda}{4}$ .

Иногда обрыв связи осуществляется при использовании призмы с цилиндрическим или сферическим основанием (Рис.2.9.19).

При этом луч вводится в области с необходимой величиной зазора  $\delta$ , для обеспечения оптимальной величины  $Sl$ , а отраженные лучи  $b_0$  попадают в область с большим  $\delta$  и не туннелируют в призму. Призмы с цилиндрическим основанием более удобны.

### Методика измерения эффективных показателей преломления волноводных мод призмным методом

Методика измерения эффективных показателей преломления волноводных мод призмным методом показана на Рис.2.9.20.

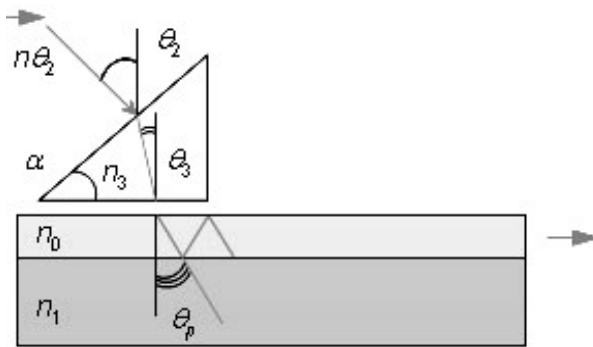


Рис.2.9.20. Призмный метод ввода света в волновод

Как было ранее показано, в пленке возбуждается  $r$ -я волноводная мода, если угол  $\theta_3$  удовлетворяет соотношению (2.52):

$n_0 \cdot \sin \theta_p = n_3 \cdot \sin \theta_3 = n_m$ . Выражая угол  $\theta_3$  через угол  $\theta_2$  — угол падения светового луча на входную грань призмы, легко получить:

$$n_m = n_3 \cdot \sin \left[ \alpha + \arcsin \left( \frac{\sin \theta_2}{n_3} \right) \right], \quad (2.59)$$

причем положительным считается угол  $\theta_2$ , когда луч отклонен от нормали  $\bar{n}$  к основанию призмы (на Рис. 4.9.20 —  $\theta_2 < 0$ ), а  $\alpha$  — угол у основания призмы.

Легко видеть, что погрешности в определении  $n_3$ ,  $\alpha$ ,  $\theta_2$  вносят почти равные вклады в погрешность для  $nm$ . Таким образом, чтобы получить наименьшую ошибку, целесообразно знать величины  $n_3$  и  $\alpha$  с точностью, намного лучше, чем возможная точность измерения  $\theta_2$ . Тогда  $nm$  будет известно с точностью, приблизительно равной  $\Delta\theta_2$  — точности измерения угла падения.

Значения  $n_3$  и  $\alpha$  - могут быть с высокой точностью измерены на

прецизионном гониометре (ГС-5) с точностью для  $n_3 \pm 5 \times 10^{-5}$  и для  $\alpha \pm 5''$ . Для измерения угла  $\theta_2$  за начало отсчета  $J_{\perp}$ , принимают нормаль к входной грани призмы. При этом определяется положение призмы, при котором луч, отраженный от входной грани противоположен по направлению и сколлимирован с падающим. За конец отсчета  $J_m$  принимают резонансный угол, при котором наблюдается наиболее эффективный ввод излучения в волновод для данной моды (наиболее яркая картина светящегося трека в волноводе или, в случае установки выводной призмы, резкое, наиболее интенсивное изображение моды на экране). Таким образом, угол  $\theta_2$  определяется по разности угловых отсчетов  $J_m$  и  $J_{\perp}$ :

$$\theta_2 = J_m - J_{\perp} \quad (2.60)$$

С учетом возмущения, вносимого призмой на распространение поверхностной волноводной волны, которое, в свою очередь, влияет на точность определения резонансных углов, на практике выбором оптимального зазора  $l$  достигают точности измерения  $\theta_2$ , сравнимой с дифракционной расходимостью падающего луча.

#### Схема экспериментальной установки:

Схема экспериментальной установки для определения параметров плоских волноводов показана на Рис. 2.9.21. Линейно поляризованный луч одномодового He-Ne лазера 1 (ЛГ-52-2,  $\lambda = 0,6328$  мкм) с помощью ромба Френеля 2, приобретая разность фаз  $\pi/2$  при двукратном полном внутреннем отражении, превращается в циркулярно-поляризованный. Вращением поляризатора 3 можно возбуждать в волноводе различные типы мод (TE<sub>m</sub> или TM<sub>m</sub>). Исследуемый планарный волновод 6 с установленными на нем призмами ввода 7 и вывода 8 помещен на поворотный столик 5 (цена деления 5'), с помощью которого осуществляется настройка на резонансный угол. Изменяя вращением столика угол падения луча на входную грань призмы, снимают отсчет  $J_{\perp}$  (момент автоколлимации) и  $J_m$  (момент резонанса).

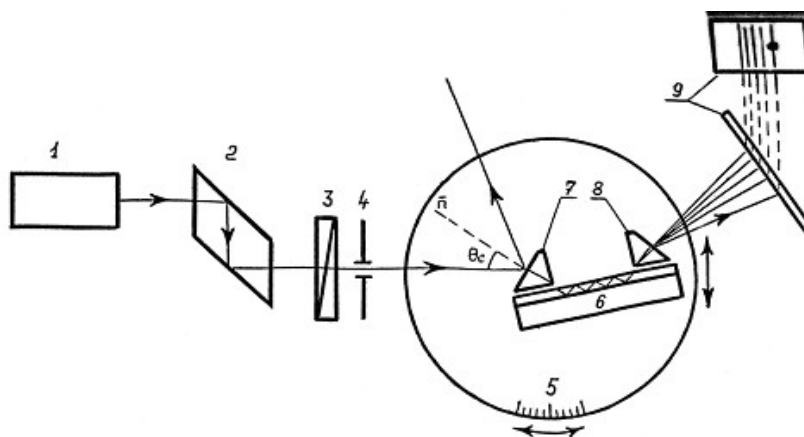


Рис. 2.9.21. Схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов. 1 - Одномодовый He-Ne лазер (ЛГ-52-2,  $\lambda = 0,6328$  мкм), 2 - ромб Френеля, 3 - поляризатор, 4 - диафрагма, 5 - поворотный столик с лимбом (стрелками показаны возможные перемещения поворотного столика), 6 - исследуемый планарный волновод, 7, 8 - призмы ввода и вывода, 9 - экран.

Оптическая схема построена так, что падающий луч попадает на край области ввода, а область ввода практически не смещается по основанию призмы, когда поворотный столик вращается в диапазоне углов ввода. Это достигается перпендикулярным перемещением вращающегося столика относительно оптической оси при помощи механической подвижки. Модовая картина излучения, выведенная с помощью призмы 8 рассматривается на экране 9 или фотографируется.

В качестве иллюстрации метода на Рис. 2.9.22 приведена зависимость эффективных показателей преломления волноводных мод от номера возбуждения волноводной моды. Волновод получен методом ионообменной диффузии в расплаве  $\text{KNO}_3$ .

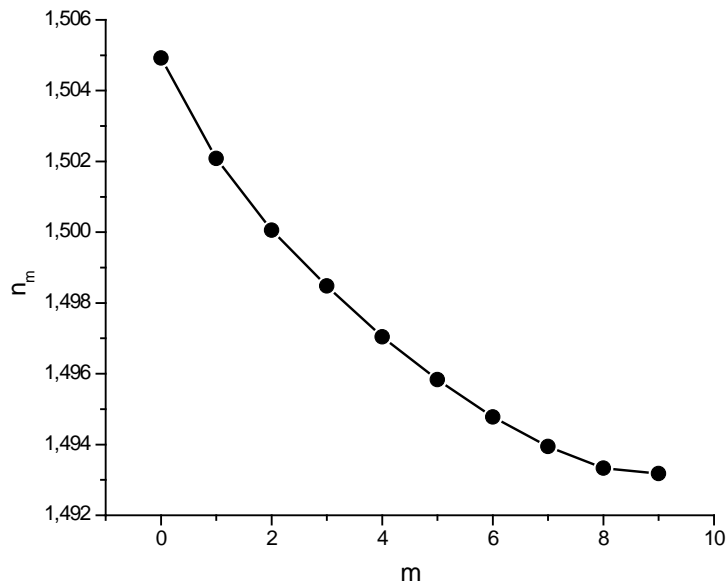


Рис. 2.9.22. Зависимость эффективных показателей преломления волноводных мод от номера возбуждения волноводной моды. ФТР стекло, обмен  $\text{Na}+\text{стекло} \leftrightarrow \text{K}+\text{расплав соли}$ ,  $T = 480^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ ч}$ .

Измерение показателя преломления материала пленки и толщины тонкопленочных волноводов

Показатели преломления  $n_m$  различных волноводных мод подчиняются дисперсионному уравнению для тонкопленочного волновода:

$$\frac{2\pi \cdot h}{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{n_0^2 - n_m^2}} \left\{ \pi\rho + \arctg \left[ \left( \frac{n_0}{n_1} \right)^\chi \cdot \sqrt{\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_0^2 - n_m^2}} \right] + \arctg \left[ \left( \frac{n_0}{n_2} \right)^\chi \cdot \sqrt{\frac{n_m^2 - n_2^2}{n_0^2 - n_m^2}} \right] \right\}.$$

Если известны показатели преломления хотя бы двух волноводных мод, например,  $\text{TE}_0$  и  $\text{TE}_1$ , а также  $n_1$  и  $n_2$ , то составляя систему уравнений с двумя неизвестными —  $n_0$  и  $h$ , по значениям  $n_{m1}$  и  $n_{m2}$  мы можем определить как эффективный показатель преломления материала пленки  $n_0$ , так и толщину волновода  $h$ .



Обычно расчет проводится численным методом. Для этого можно исключить из системы  $\frac{h}{\lambda}$ , и в полученное уравнение с требуемым шагом (исходя из заданной точности) подставлять различные значения  $n_0$ . Можно пользоваться и другими методами численного решения уравнений, например, итерационными. После вычисления  $n_0$  вычисляется толщина пленки  $h$ . Точность измерения  $n_0$  может достигать  $10^{-5}$ , а  $h$   $\cdot 10^{-3}$  от абсолютной величины.

Заметим, что в некоторых случаях на точность измерения  $n_m$  в системе подложка — пленка — покровный среда может повлиять призма ввода (т.к. фактически  $n_m$  измеряется для системы подложка - пленка - зазор - призма). Как правило, влиянием призмы пренебрегают, поскольку вносимая ею ошибка обычно невелика (меньше, чем связанная с ошибками измерения).

### Методика определения профиля показателя преломления планарных волноводов (метод ВКБ)

По измеренным значениям эффективных показателей преломления  $n_m$  можно реконструировать распределение показателя преломления по глубине волновода, т.е. построить профиль показателя преломления -  $n(x)$ . Для этого используется метод Вентцеля-Крамерса-Брилюэна (ВКБ), суть которого заключается в решении обратной задачи, которая аналогична задаче из квантовой механики об определении профиля потенциальной ямы по дискретным энергетическим уровням частицы. Пример реконструкции профиля показателя преломления показан на рис. 2.9.23. В конкретном случае проводился ионный обмен, в котором ионы натрия в стекле заменялись на ионы серебра из расплава.

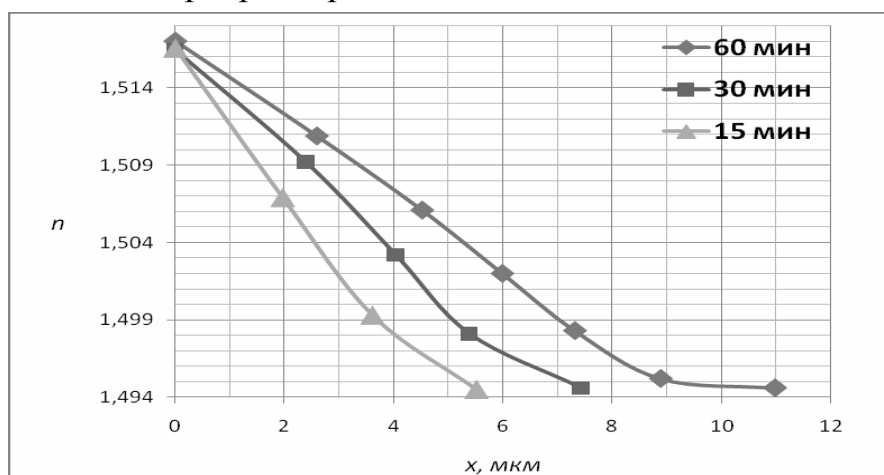


Рис. 2.9.23. Профиль показателя преломления планарного градиентного волновода, рассчитанного методом ВКБ. Ионный обмен  $\text{Na}^+$  (стекло)  $\text{Ag}^+$  (расплав соли). Температура обмена  $310^\circ\text{C}$ . На вставке показано время ионного обмена.

## Методика измерения показателя преломления оптических материалов при помощи планарного волновода

Основная идея метода измерения ПП оптических материалов при использовании планарного волновода заключается в следующем: призма с известным ПП ( $n_p$ ) приводится в контакт с планарным оптическим волноводом (рис. 2.9.20) с известным модовым спектром –  $nm$  (эталон). Измеряя резонансный угол возбуждения любой волноводной моды ( $\phi_m$ ) и зная угол призмы при основании ( $A$ ) можно определить ПП призмы с помощью формулы (вариант 1):

$$n_p = \frac{1}{\sin A} \sqrt{n_m^2 \pm 2n_m \cdot \sin A \cdot \sin \phi_m + \sin^2 \phi_m} \quad (2.61)$$

Калибровку волновода можно проводить с высокой точностью ( $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ ) традиционными методами волноводной спектроскопии (см. раздел 2.1.). С учетом точности измерений  $A$  и  $\phi_m$  ( $\pm 1'$ ) точность определения  $n_p$  по формуле (2.61) составляет не хуже  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ .

Угол  $A$  можно исключить. В этом случае используют планарный волновод с двумя известными значениями эффективных ПП волноводных мод –  $nm$

и  $n_k$  ( $m \neq k$ ) и измерения производят только для двух резонансных углов  $\phi_m$  и  $\phi_k$  (вариант 2):

$$n_p = \left\{ \frac{n_m^2 + \sin^2 \phi_m \frac{n_m \cdot \sin \phi_m [(n_m^2 - n_k^2) + (\sin^2 \phi_m - \sin^2 \phi_k)]}{n_m \cdot \sin \phi_m - n_k \cdot \sin \phi_k}}{1 - \frac{[(n_m^2 - n_k^2) + (\sin^2 \phi_m - \sin^2 \phi_k)]}{2(n_m \cdot \sin \phi_m - n_k \cdot \sin \phi_k)}} \right\} \quad (2.62)$$

Следует отметить, что в формуле (2.62) можно использовать значения эффективных ПП как соседних двух мод  $nm$  и  $nm+1$ , так и любых других двух мод в многомодовом волноводе  $nm$  и  $n_k$ . По сравнению с первым вариантом второй имеет на порядок величины меньшую точность. При этом для второго варианта заметно (в два, три раза) уменьшается процесс измерения по времени.

На базе двух вариантов разработано и создано измерительное устройство, позволяющее оперативно (экспресс-контроль) определять ПП оптических материалов в широком оптическом диапазоне ( $n = 1.5 - 3.0$ ) и спектрально (от УФ до ИК) диапазонах. Резонансная методика позволяет автоматизировать процесс измерения. Время измерения составляет 2-5 минут. Этот метод позволяет заметно снизить (по сравнению с известными гониометрическими и рефрактометрическими методами) требования к качеству материала призм (по однородности, свильности, пузырьности) и качеству их изготовления (точность изготовления углов, плоскостность граней и их перпендикулярность к основанию). Во втором варианте требования к углам призмы отсутствуют. На порядок снижены к габаритам призм ( $5 \times 5 \times 5$  мм<sup>3</sup>).

## Литература к разделу 9

1. Волноводная оптоэлектроника. Под ред. Т.Тамира. М.: Мир, 1991. 575с.
2. Интегральная оптика. Под ред. Т. Тамира / М.: Мир, 1978. — 344 с.
3. Унгер Х.Г. Планарные и волоконные оптические волноводы / М.: Мир, 1980. 656 с.
4. Семенов А.С., Смирнов В.Л., Шмалько А.В. Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации / М.: Радио и связь, 1990. 225 с.
5. Гончаренко А.М., Редько В.П. Введение в интегральную оптику / Минск: Наука и техника, 1975. 152 с.
6. Введение в интегральную оптику. Под ред. М.Барноски. М.: Мир, 1977. 367 с.
7. Клэр Ж.Ж. Введение в интегральную оптику. М.:Сов.Радио, 1980. 104с.
8. Хомченко А.В., Сотский А.Б., Романенко А.А., Глазунов Е.В., Шульга А.В.. Волноводный метод измерения параметров тонких пленок. Ж. Технич. физики, 2005г.75, в.6, С.98-106.
9. Хомченко А.В.. Волноводная спектроскопия тонких пленок. Письма в ЖТФ. 2001, т.27, в.7,с.17-25.
10. Никоноров Н.В., Шандаров С.М. Волноводная фотоника. Учебное пособие – курс лекций (с грифом УМО), СПбГУ ИТМО, 2008, 142 стр.
11. Игнатъев А.И., Киселев С.С., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Рохмин А.С. Материалы и технологии интегральной и волоконной оптики. Учебное пособие по выполнению лабораторного практикума (с грифом УМО), СПбГУ ИТМО, 2010 г. 78 стр.
12. Сидоров А.И. Никоноров Н.В. Материалы и технологии интегральной оптики, Учебное пособие – курс лекций (с грифом УМО), СПбГУ ИТМО, 2010г. 107 стр.
13. Никоноров Н.В., Сидоров А.И. Материалы и технологии волоконной оптики: специальные оптические волокна Учебное пособие – курс лекций (с грифом УМО), СПбГУ ИТМО, 2010, 130 стр.

## КАФЕДРА ОПТОИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ



**1994г.** Организована базовая кафедра СПбГУ ИТМО при Государственном оптическом институте (ГОИ) им. С.И.Вавилова – кафедра оптического материаловедения.

Образование кафедры явилось развитием тесных связей, которые в течение многих лет существовали между ГОИ и ИТМО. Для преподавания в ИТМО широко привлекались ведущие специалисты ГОИ, а ИТМО был постоянным источником, из которого ГОИ черпал молодые кадры. Кафедра начала подготовку специалистов по образовательному направлению «Оптотехника», специальность «Оптические технологии и материалы».

**1999г.** Реорганизация кафедры. На кафедре созданы три направления: оптическое материаловедение, информационная оптотехника, физическая оптика и спектроскопия. Кафедра переименована в кафедру оптического материаловедения и оптики (ОМиО).

**2002г.** Кафедра ОМиО вошла в состав нового факультета СПбГУ ИТМО – фотоники и оптоинформатики.

**2003г.** При кафедре создана учебно-исследовательская лаборатория материалов и технологий фотоники.

**2004г.** Кафедра явилась одним из инициаторов и организаторов создания нового образовательного направления подготовки бакалавров и магистров – «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра начала подготовку бакалавров и магистров по направлению - 200600 «Фотоника и оптоинформатика».

**2005г.** Кафедра ОМиО переименована в кафедру оптоинформационных технологий и материалов (ОТиМ).

**2006г.** Кафедра ОТиМ – лидер в России по подготовке высококвалифицированных специалистов по оптическому материаловедению в области фотоники и оптоинформатики. С 2006 г. кафедра ОТиМ ведет совместные научные исследования с зарубежными компаниями Corning (США), Samsung (Корея), PPG Inc. (США), Oxford Instrument Analytical (Германия).

**2007г.** Первый выпуск бакалавров по направлению «Фотоника и оптоинформатика». Кафедра ОТиМ - участник выполнения инновационной образовательной программы в СПбГУ ИТМО «Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий», реализуемой в рамках Приоритетных Национальных Проектов «Образование».

**2009г.** Первый выпуск магистров по направлению 200600.68.01 «Материалы фотоники и оптоинформатики».

**2009-2011г.** Кафедра ОТиМ по итогам ежегодного конкурса - победитель среди ведущих научно-педагогических коллективов НИУ ИТМО (1, 2 и 3 место).

**2012г.** Кафедра ОТиМ готовит бакалавров и магистров по направлению 200700 «Фотоника и оптоинформатика» по профилю подготовки «Наноматериалы и нанотехнологии фотоники и оптоинформатики»

Владимир Михайлович Золотарев, Николай Валентинович Никоноров,  
Александр Иванович Игнатъев  
**Современные методы исследования оптических материалов**

Учебно-методическое пособие

В авторской редакции Компьютерная верстка  
Заведующая РИО

Е.И. Попова  
Н.Ф. Гусарова

---

Редакционно-издательский отдел НИУ ИТМО  
Лицензия ИД №00408 от 05.11.99. Отпечатано на ризографе. Тираж 100  
экз. Заказ №.  
Подписано в печать

**Редакционно-издательский отдел**

Национального исследовательского университета  
информационных технологий, механики и оптики  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

