

На правах рукописи



Михайлова Дарья Сергеевна

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

Специальность: 2.2.6 – Оптические и оптико-электронные приборы и комплексы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский государственный университет геосистем и технологий»

Научный руководитель: **Айрапетян Валерик Сергеевич**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Криштоп Виктор Владимирович**
доктор физико-математических наук,
профессор, Публичное акционерное общество
«Пермская научно-производственная
приборостроительная компания», г. Пермь,
Научно-исследовательский институт
радиофотоники и оптоэлектроники главный
научный сотрудник;

Завьялов Петр Сергеевич
кандидат технических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Конструкторско-технологический институт
научного приборостроения Сибирского
отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, дирекция, помощник директора
по научно-техническим проектам.

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева
Сибирского отделения Российской академии
наук, г. Томск.

Защита диссертации состоится 13 июня 2023 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.347.02, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет», по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 1 корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета и на сайте www.nstu.ru

Автореферат разослан ___ апреля 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, доктор технических наук,
доцент



Максим Андреевич Степанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

Степень разработанности темы исследования

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

Молекулярный спектральный анализ получил развитие в середине XX века в работах М.В. Волькенштейна и П.П. Шоригина, Э.В. Шпольского, В.Н. Лисицина, В.П. Чеботаева. За рубежом примерно в это же время в области масс-спектрометрии работали Р. Гольке и Ф.У. Маклафerti, впервые разработав хромато-масс-спектрометр. Огромный вклад в развитие лазерной спектроскопии внес американский физик А.Л. Шавлов, разработавший способы, позволяющие преодолеть трудности, связанные с доплеровским уширением.

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

В настоящее время исследование методов спектрального анализа и разработка устройств на его основе ведется в таких организациях как Институт геохимии им. А.П. Виноградова, СКБ Хроматэк, ВМК-Оптоэлектроника, АРС Качество, Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, а также в StellarNet (Австралия), V&W Tek (США), Ocean Insight (США), PerkinElmer (США).

Спектры поглощения веществ, находящихся как в твердом, так и в жидком

состоянии, существенно отличаются от спектров адсорбированных молекул, так как в процессе адсорбции изменяется их энергетический спектр.

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

Кроме того, такие методы спектрального анализа, как лазерная спектроскопия, электронная спектроскопия и масс-спектрометрия не позволяют исследовать спектры поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев. Такие исследования возможно проводить при помощи спектрофотометрии, повысив чувствительность метода.

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

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

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

1. Провести сравнительный анализ известных методов регистрации спектров поглощения сверхтонких слоев на поверхностях твердых тел и оценить их эффективность.
2. Разработать метод измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне на принципах НПВО в оптических волноводах.
3. Разработать метод измерения спектров поглощения адсорбированных слоев в оптическом диапазоне на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины.
4. Разработать принципы создания многолучевых интерференционных устройств с увеличенной свободной спектральной областью.
5. Провести экспериментальную апробацию предложенной аппаратуры и разработанных оптических методов.

Объектом исследования являются спектры поглощения адсорбированных на прозрачных поверхностях слоев металлоорганических соединений. **Предметом исследования** являются методы измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев.

Научная новизна диссертационной работы:

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

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

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

Методология и методы исследования

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

Личный вклад

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

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

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

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

Публикации

Основные результаты исследований представлены в 19 научных работах, 4 из которых – в изданиях, входящих в перечень российских рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, 3 патента, 2 статьи опубликованы в изданиях, входящих в международную реферативную базу

данных и систему цитирования Scopus, 10 статей – в материалах международных конгрессов и конференций.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов регистрации спектров поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев металлоорганических соединений.

Практическая значимость работы:

1. Разработано конструкторско-технологическое решение по созданию комбинированного спектроанализатора с наименьшим разрешаемым спектральным интервалом порядка 0,03 нм, в виде приставки к промышленному спектрофотометру для анализа сверхтонких и молекулярных слоев.

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

Апробация и реализация результатов исследования

1. Результаты диссертации докладывались и представлялись на:

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

- научных семинарах и совещаниях кафедры физики СГУГиТ;

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

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

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

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

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

- НИР «Разработка основ лазерных интегральных технологий получения рельефных поверхностей на SiC» рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы», Государственный контракт № 14.513.11.0101 от 21.06.2013 г.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, научная новизна и практическая значимость. Приведены результаты апробации работы и публикации по ее теме, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

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

Рассмотрено применение методов эллипсометрии для определения спектров оптических постоянных.

Показано применение оптической спектроскопии для исследования спектров поглощения сверхтонких слоев вещества.

Приведен сравнительный анализ технических характеристик приборов для измерения спектров поглощения исследуемых веществ, таблица 1.

Таблица 1– Технические характеристики приборов для измерения спектров излучения

Наименование прибора	Наименование характеристики		
	Рабочий спектральный диапазон	Наименьший разрешаемый спектральный интервал	Примерная стоимость
Спектральный эллипсометр Auto SE	440 – 1000 нм	4 нм	2000000 руб
Фурье-спектрометр ФТ-801	470-5700 см ⁻¹	8 см ⁻¹	1852000 руб
Спектрометр МФС-8 «СЛ» -18	193-360 нм	0,041 нм	850000 руб
Спектрофотометр СФ-56 с использованием интерференционной приставки	190-1100 нм	0,03 нм	400000 руб

Во второй главе проведен анализ методов усиления слабого поглощения света в тонких пленках при спектральном анализе за счет многократного прохождения светового луча.

Описанные методы усиления поглощения в тонких пленках реализованы при помощи разработанного оптического комплекса, представляющего собой комбинированное спектральное устройство (промышленный спектрофотометр и оптическая ячейка).

Представлен метод, основанный на применении эффекта нарушенного полного внутреннего отражения. Монохроматическое излучение, направленное вдоль волновода, на поверхности которого в адсорбированном состоянии находятся молекулы исследуемого вещества, оптически туннелирует из волновода в окружающее пространство, таким образом, молекулы оказываются в потоке излучения. Адсорбированный слой молекул будет поглощать падающее излучение. Преимуществом данного метода измерений является возможность прохождения светового пучка вдоль осажденного слоя молекул вещества, что существенно увеличивает условную «толщину» слоя материала, через который проходит излучение, и позволяет измерить величину коэффициента поглощения (рисунок 1).

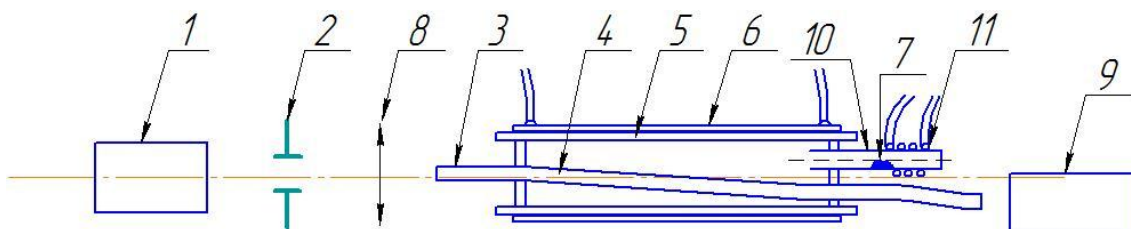


Рисунок 1– Схема оптической ячейки

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

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

Проведен расчет коэффициента поглощения слоем молекул, адсорбированных на поверхности волновода (таблица 2):

$$K_{\text{пог}} = \frac{3L^* \cdot N \cdot S_0}{d_m \cdot d_p}, \quad (1)$$

где L^* – длина участка выхода луча, N – количество областей выхода излучения, d_p – глубина проникновения излучения, d_m – диаметр молекулы, S_0 – площадь сечения молекулы.

Таблица 2 – Результаты расчета коэффициента поглощения слоя молекул, адсорбированных на поверхности волновода

Технические характеристики	Численные значения
Глубина проникновения излучения d_p , нм	82,9
Длина участка выхода луча L^* , м	$0,0156 \cdot 10^{-6}$
Количество областей выхода излучения	$5,34 \cdot 10^6$
Коэффициент поглощения излучения, %	22
Площадь сечения молекулы, м ²	$5,26 \cdot 10^{-19} \text{ Re}_2(\text{CO})_{10}$

Далее рассматривается методика измерения спектров адсорбированных слоев, основанная на известном приеме усиления эффекта поглощения за счет использования прохождения света монохроматора через пакет одинаковых прозрачных плоских пластин с адсорбированными слоями молекул на каждой пластине (рисунок 2).

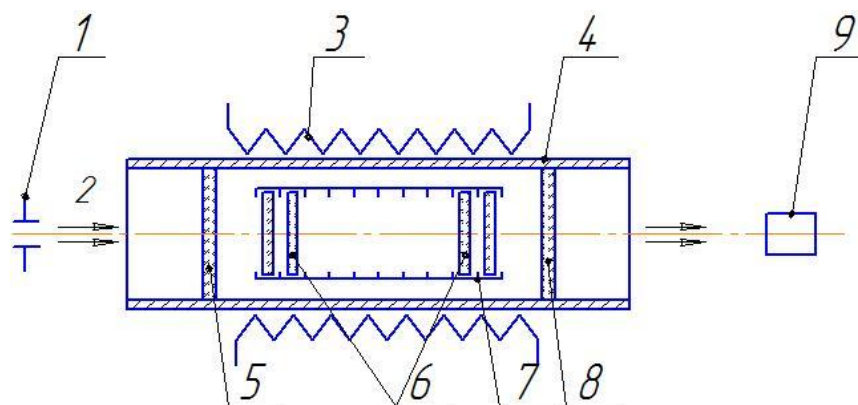


Рисунок 2 – Схема устройства оптической ячейки для измерения спектров поглощения адсорбированных слоев: 1 – щель спектрофотометра, 2 – монохроматический поток излучения, 3 – нагревательный элемент, 4 – герметичный корпус оптической ячейки, 5 и 8 – входное и выходное окно, 6 – подложки (10 шт.), 7 – кассета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

В соответствии с законом Бугера и при малом значении потерь в адсорбированном слое изменение интенсивности ΔI прошедшего излучения вследствие поглощения в слое молекул можно определить с помощью формулы:

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

где σ – сечение поглощения излучения молекулой, n_s – поверхностная концентрация адсорбированных молекул, I_0 – интенсивность падающего света.

Свет, проходя через пластину с адсорбированными на ее двух поверхностях слоями, кроме поглощения на исследуемых слоях, испытывает на каждой поверхности пластины френелевское отражение. Описанный процесс вызывает уменьшение интенсивности на следующей в ряду пластине в $(1 - R)^2$ раз. Таким образом, интенсивность света, прошедшего N пластин с адсорбированными с двух сторон слоями, равна:

$$I_N = I_0 (0,92 - 2\sigma n_s)^N. \quad (2)$$

При этом разностный сигнал каналов сравнения равен:

$$\frac{\Delta I_N}{I_0} = 0,92^{N-1} \cdot 2N\sigma n_s. \quad (3)$$

Проведен анализ изменения коэффициента усиления поглощения оптической ячейкой с увеличением числа пластин в пакете (рисунок 3).

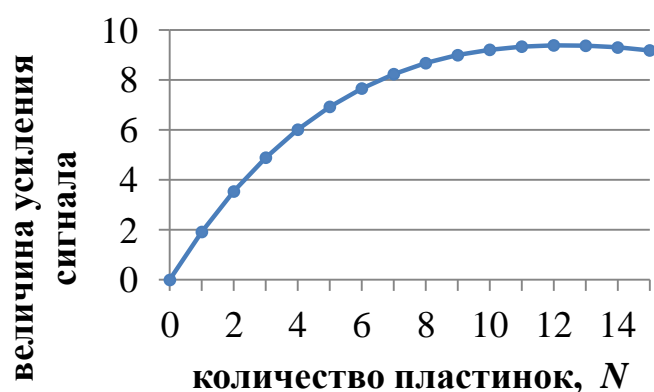


Рисунок 3 – Вид функции коэффициента усиления поглощения оптической ячейкой с пакетом пластин

Исследовались спектры поглощения адсорбатов $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

При анализе полученных спектров поглощения необходимо учитывать зависимость поверхностной концентрации адсорбированных молекул от парциального давления исследуемого газа, температуры подложки и среды. Концентрация на поверхности адсорбированных молекул при равновесном состоянии процесса адсорбции описывается изотермой Лэнгмюра или изотермой БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера). Давление насыщенных паров химического соединения в атмосфере имеет экспоненциальную зависимость от температуры среды.

Концентрацию n_s молекул в слое, адсорбированном на поверхности подложки, помещенной в поток парогазовой смеси, можно определить в соответствии с теорией полимолекулярной адсорбции БЭТ:

$$\frac{n_s}{n_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}, \quad (4)$$

где $x = p / p_0$, p_0 – давление насыщенного пара, p – парциальное давление пара в среде газа, c – константа равновесия для полимолекулярной адсорбции, постоянная величина, n_m – концентрация молекул на поверхности, покрытой плотно заполненным монослоем.

Для более точной регистрации спектров поглощения с использованием промышленных спектрофотометров необходимо увеличить их разрешающую способность.

Далее описан метод измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев, основанный на усилении внутрирезонаторного поглощения в поле многолучевой интерференции, позволяющий исследовать спектры поглощения адсорбированных слоев вещества на поверхностях твердых тел.

В основе данного метода исследования спектров поглощения лежит эффект многолучевой интерференции.

Одновременное достижение высокого разрешения и широкой области перестройки спектрометра по спектру может решаться комбинированием

дифракционного и интерференционного устройств, при этом дисперсии устройств «скрещиваются».

Предложен вариант приставки к спектрофотометру, выполненной в виде перестраиваемого многолучевого интерферометра.

На рисунке 4 изображена оптическая схема интерференционной приставки, включающая объектив, интерферометр и щель. Интерференционная приставка помещается в кюветное отделение спектрофотометра СФ-56.

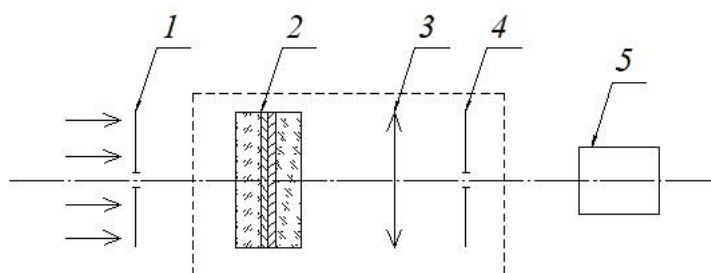


Рисунок 4 – Схема интерференционной приставки: 1 – щель спектрометра, 2 – многолучевой интерферометр, 3 – объектив, 4 – диафрагма, 5 – фотоприемное устройство

Световой поток, прошедший через интерферометр, проецируется на диафрагму. Она может быть выполнена в виде круглого отверстия. Наличие щели необходимо для выделения из светового потока одного порядка интерференции.

Значение свободной спектральной области многолучевого интерферометра определяется формулой:

$$\Delta\lambda_u = \lambda / m = \frac{\lambda^2}{2nL}, \quad (5)$$

где

$$m = \frac{2nL}{\lambda}, \quad (6)$$

λ – длина волны излучения, m – порядок интерференции, n – показатель преломления среды между зеркалами, L – ширина воздушного зазора.

Ширина линии спектра пропускания, обратная величине разрешающей способности, определяется по формуле:

$$\delta\lambda_u = \frac{\lambda^2}{2N_{эф}nL}, \quad (7)$$

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

$N_{эф}$ при близких к единице значениях коэффициента отражения R определяется формулой:

$$N_{эф} \approx \pi / (1 - R), \quad (8)$$

где R – коэффициент отражения зеркала.

Расчетом величины разрешающей способности, показано, что разрешение стандартного дифракционного спектрометра может быть улучшено более чем на

порядок (таблица 3).

Таблица 3 – Результат расчета спектральных характеристик спектрофотометра СФ-56 при использовании интерференционной приставки

λ , мкм	$\Delta\lambda_u$, нм	L , мкм	$N_{эф}$	$\delta\lambda_u$, нм
0,3	1	45	15	0,06
			30	0,03
	6	7,5	15	0,40
			30	0,20
0,656	1	215	15	0,07
			30	0,03
	2,5	85	10	0,25
	6	36	15	0,14
			30	0,07

Таким образом, во второй главе диссертации рассмотрены следующие вопросы:

- взаимодействие света с адсорбированным на поверхности оптического волновода слоем;
- метод усиления поглощения в оптических ячейках с прохождением света через несколько поверхностей с одинаковыми адсорбированными слоями;
- возможность увеличения разрешающей способности спектрофотометров с использованием многолучевого интерферометра.

В третьей главе описан разработанный экспериментальный стенд, на котором был измерен спектр пропускания адсорбированных паров йода.

В качестве источника излучения служил монохроматор спектрофотометра, а в качестве приемника излучения – два его фотоприемных устройства. Спектр снимался в диапазоне от 290 до 600 нм. Измерения производились при температуре окружающей среды 25°C.

Далее описан экспериментальный стенд для регистрации спектров поглощения адсорбированных слоев, работа которого основана на принципах мультипликативного увеличения эффективной толщины пленки.

Измерения спектров поглощения адсорбированными слоями проводились с использованием двух спектрофотометров СФ-46 и СФ-56.

В первом случае оптическая ячейка помещалась в кюветное отделение спектрофотометра СФ-46. Оптическую ячейку с помещенной в нее навеской одного из исследуемых веществ нагревали до определенной температуры. Одновременно с этим через оптическую ячейку пропускался азот со скоростью 0,1 – 0,2 см³/с. При таких условиях парциальное давление паров исследуемого вещества было меньше давления его насыщенного пара, поэтому

адсорбированный слой оставался не полностью заполненным.

Во втором случае оптическая ячейка помещалась в кюветное отделение спектрофотометра СФ-56. В этом случае в качестве атмосферы оптической ячейки использовался неподвижный воздух. Исследуемое вещество также помещалось в оптическую ячейку перед ее нагреванием. При этом концентрация молекул исследуемого вещества в адсорбированном слое превышала концентрацию в одном плотно заполненном слое.

Описан разработанный стенд многолучевого интерференционного устройства с увеличенной свободной спектральной областью (рисунок 5). Между зеркалами интерферометра установлены тонкие прокладки, задающие величину зазора между ними. Толщина прокладок варьируется от 10 до 100 мкм. Перед проведением измерений проводился контроль параллельности поверхностей зеркал путем наблюдения интерференционной картины. Зеркала интерферометра устанавливаются в металлическую оправу.

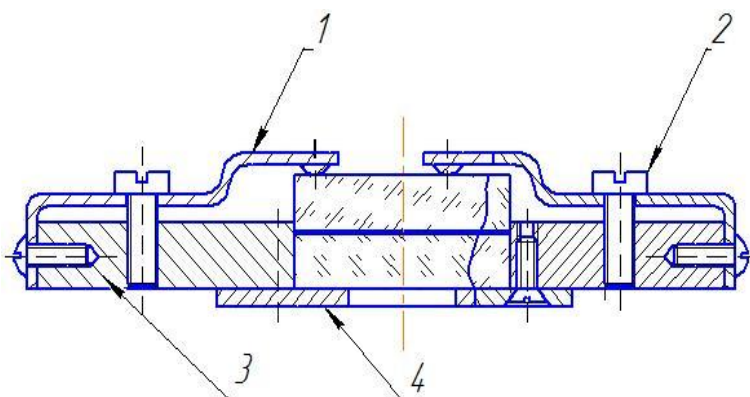


Рисунок 5 – Конструкция интерференционной ячейки: 1 – прижимные «лапки», 2 – регулировочные винты, 3 – корпус оптической ячейки, 4 – прижимная пластинка

Исследуемое вещество в виде парогазовой смеси поступает в интерференционную ячейку через штуцер 1 (рисунок 6).

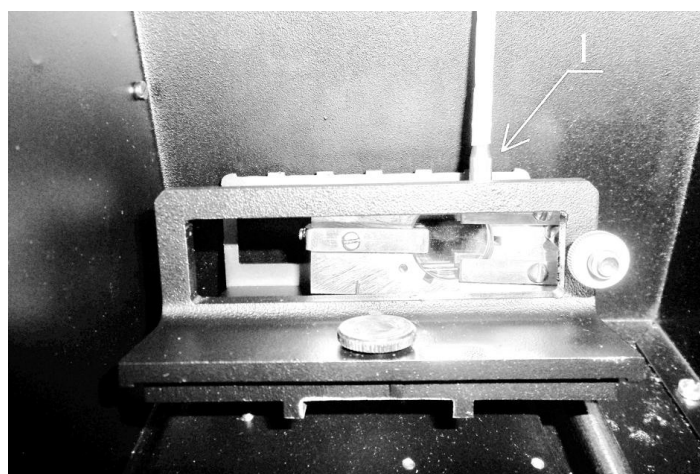


Рисунок 6 – Оптическая интерференционная ячейка, установленная в кюветном отделении спектрофотометра: 1 – штуцер для подачи исследуемого газа

Интерференционная ячейка может быть использована в качестве измерительной кюветы анализатора газа к спектрофотометру. Преимуществом применения интерференции в спектральных приборах является возможность для светового луча многократно воздействовать на каждую точку анализируемой поверхности, увеличивая тем самым чувствительность анализатора.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований спектров поглощения адсорбированных слоев карбониллов металлов (рисунки 7, 8а, 9, 11а).

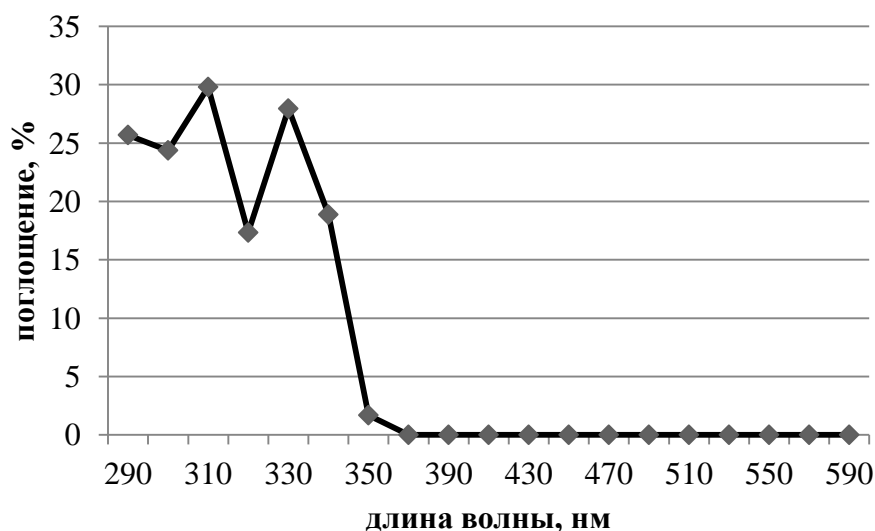


Рисунок 7 – Спектр поглощения волновода с адсорбированными парами йода

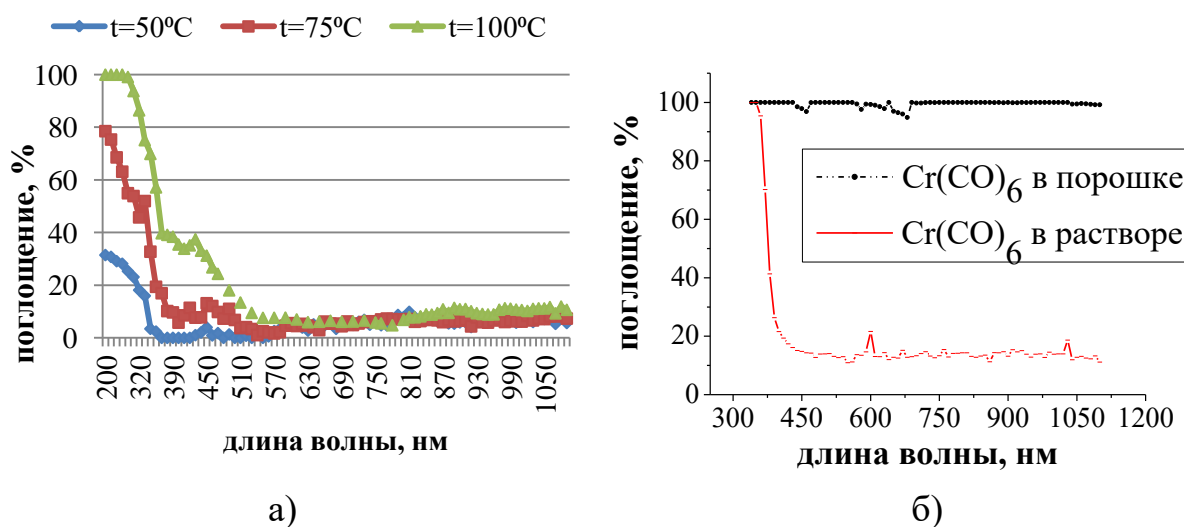


Рисунок 8 – а) спектры поглощения адсорбированного на поверхности кварцевых подложек гексакарбонила хрома, эксперимент проводился при не полном заполнении слоя молекул; б) спектры поглощения гексакарбонила хрома в порошке и растворе

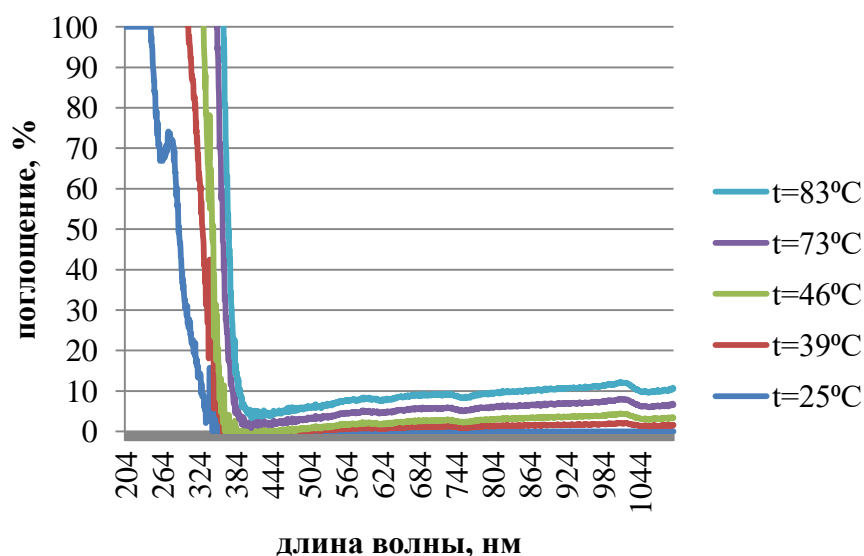


Рисунок 9 – Спектры поглощения адсорбированного на поверхности кварцевых подложек гексакарбонила хрома, эксперимент проводился при наличии на поверхности нескольких монослоев

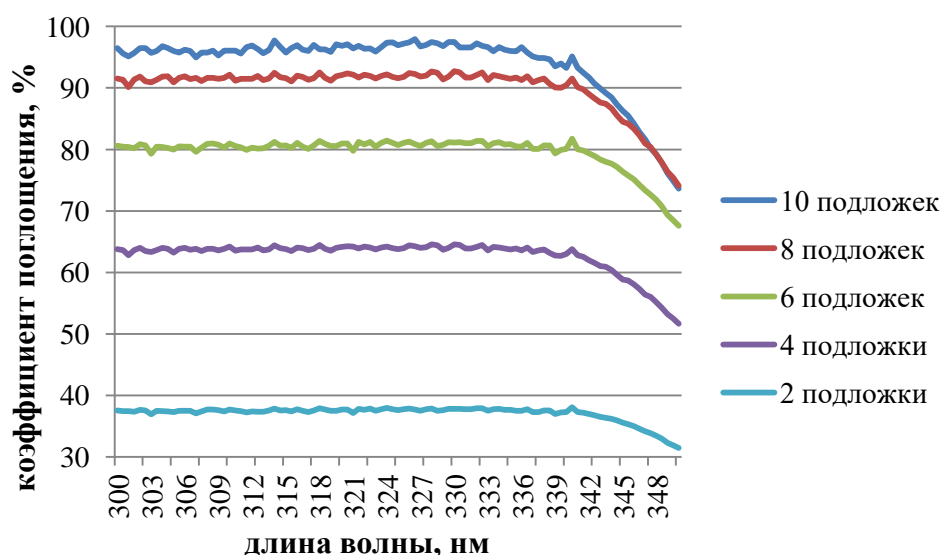


Рисунок 10 – Спектры поглощения адсорбированных слоев $\text{Cr}(\text{CO})_6$ при температуре камеры 75°C

Спектр поглощения при наличии на поверхности нескольких монослоев молекул карбонила хрома (рисунок 9) характерен почти одинаковым ходом кривых при всех температурах и резким подъемом поглощения в диапазоне от 335 до 380 нм. Четко заметно увеличение поглощения на всех длинах волн при возрастании температуры оптической ячейки, что может свидетельствовать о росте толщины адсорбированного слоя при нагревании подложек в среде с насыщенным паром карбонила.

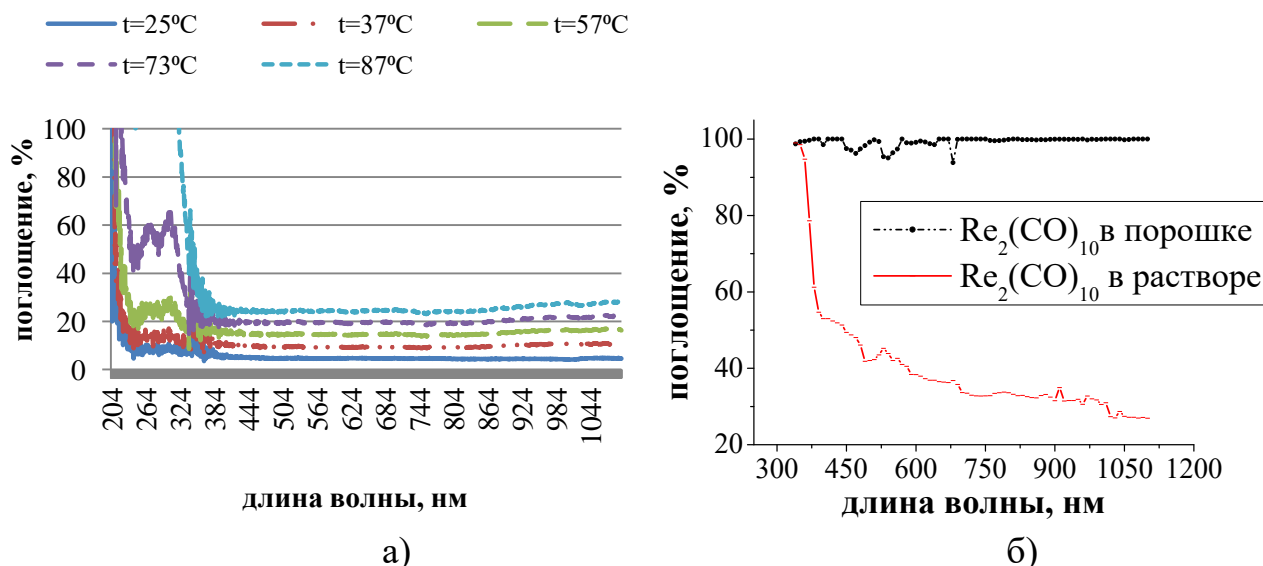


Рисунок 11 – а) спектры поглощения адсорбированного на поверхности кварцевых подложек декакарбонила дирения, эксперимент проводился при наличии на поверхности нескольких монослоев; б) спектры поглощения карбонила рения в порошке и растворе

Ход спектральных кривых в случае декакарбонила дирения (рисунок 11а) для диапазона 200 – 340 нм характеризуется резким увеличением поглощения после нагревания до температур 57°C, 75°C, 87°C и медленным, практически одинаковым по спектру подъемом кривых почти параллельно друг другу в диапазоне длин волн от 380 до 1100 нм. Увеличение поглощения в коротковолновом диапазоне может быть объяснено, как и в случае с карбонилем хрома, переходом молекул из физсорбированного состояния в хемосорбированное.

Представленные результаты (рисунок 10) подтверждают возможность применения разработанной методики, исследования спектров поглощения летучих карбонил металлов в адсорбированном на прозрачных подложках состоянии; чувствительность методики позволяет исследовать спектры монослоев молекул.

Спектры излучения комбинированного устройства, при перестройке интерферометра приведены на рисунке 12.

Обработка результатов, представленных на рисунке 12, показывает, что интерференционные пики графиков при повороте интерферометра от 0 до 5° смещаются на 1 нм, таким образом, осуществляется перестройка по спектру.

Конструкция приставки позволяет использовать ее для анализа спектра адсорбированных веществ.

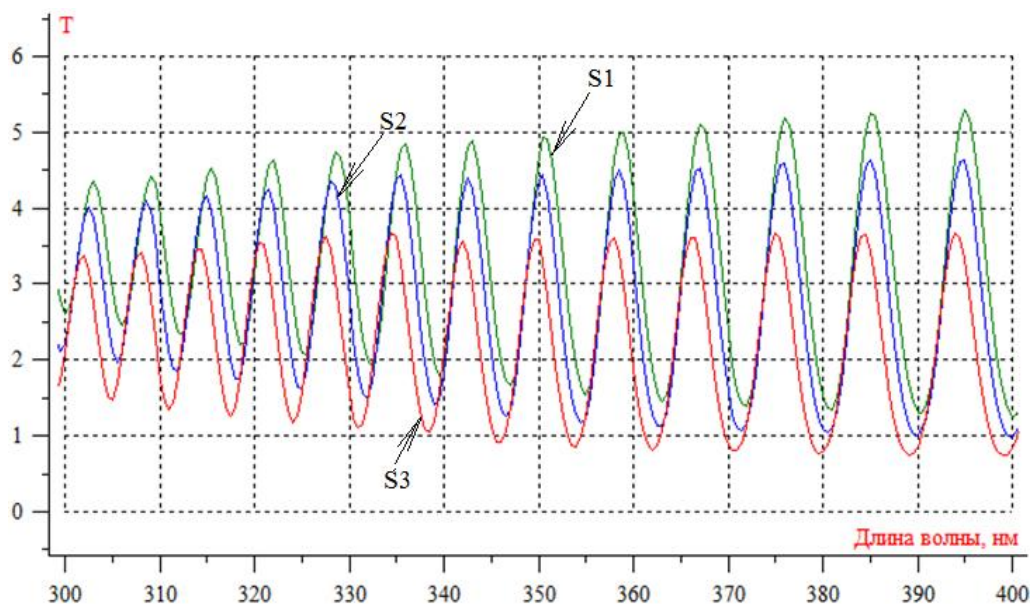


Рисунок 12 – Спектры излучения комбинированного устройства, полученные при перестройке интерферометра (S1 – угол наклона интерферометра 0° , S2 – угол наклона интерферометра 3° , S3 – угол наклона интерферометра 5°)

Заключение

1. Разработана методика оптической спектроскопии поглощения адсорбированных слоев, основанная на усилении поглощения излучения в поле многолучевой интерференции;

2. Разработан метод измерения оптических спектров поглощения адсорбированных слоев на принципах мультипликативного увеличения их эффективной толщины;

3. Проведены экспериментальные исследования спектроанализатора с усилением поглощения в поле многолучевой интерференции в виде приставки к промышленному спектрофотометру, имеющему наименьший разрешаемый спектральный интервал порядка $0,03$ нм.

Полученные результаты послужили основой для исследования процессов, происходящих при лазерном парофазном химическом осаждении тонких пленок декакарбонила дирения и гексакарбонила хрома.

Перспективным направлением дальнейших исследований является расширение оптического диапазона регистрации спектров поглощения адсорбированных на прозрачных подложках слоев, а также работа с другими химическими соединениями.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, включенных в Перечень ВАК:

1. Роль нестационарных температурных процессов при осаждении тонких пленок методом наносекундного лазерного пиролиза / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова, В. Н. Москвин // Доклады академии наук высшей

школы Российской Федерации. – 2013. – № 1. – С. 119-128.

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

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

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

Публикации в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science:

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

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

Публикации в других изданиях:

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

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

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

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

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

12. Чесноков, В. В. Многолучевой трехзеркальный интерферометр В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Гео-Сибирь-2011. VII Междунар. науч. конгр., 19-29 апреля 2011, Новосибирск : сб. материалов в 6 т. Т. 5, Ч. 2 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2011. – С.171-173.

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

14. Интерференционные газовые спектроанализаторы / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, А. С. Сырнева, Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2012. VIII Междунар. науч. конгр., 10-20 апреля 2012, Новосибирск : сб. материалов в 5 т. Т. 1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «Специализированное приборостроение, метрология, теплофизика, микротехника». – Новосибирск : СГГА, 2012. – С. 154-161.

15. Чесноков, В. В. Методика и экспериментальное исследование спектров поглощения адсорбированных слоев летучих металлоорганических соединений В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова // Интерэкспо Гео-Сибирь-2015. XI Междунар. науч. конгр., 13-25 апреля 2015, Новосибирск : сб. материалов в 3 т. Т. 1, Ч. 5 : Междунар. науч. конф. «СибОптика-2015». – Новосибирск : СГУГиТ, 2015. – С. 148-153.

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

Патенты, свидетельства:

1. Интерференционный многолучевой светофильтр [Текст]: пат. 2515134 Российская Федерация, МПК G 02 В 5/28 G 01 J 3/26. / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова, А. С. Сырнева; заявитель и патентообладатель Сиб. гос. геодез. акад. – № 2012110608/28; заявл. 20.03.2012; опубл. 10.05.2014, бюл. № 13.

2. Многолучевой интерферометр [Текст]: пат. 2011131894 Российская Федерация, МПК G 01 В 9/02 G 02 В 5/04. / В. В. Чесноков Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова; заявитель и патентообладатель Сиб. гос. геодез. акад. – № 2011131894/28; заявл. 28.07.2011; опубл. 10.03.2013, бюл. № 4.

3. Интерференционный многолучевой светофильтр (варианты) [Текст]: пат. 2491584 Российская Федерация, МПК G 02 B 5/28 G 01 B 9/02. / В. В. Чесноков, Д. В. Чесноков, Д. С. Михайлова, А. С. Сырнева; заявитель и патентообладатель Сиб. гос. геодез. акад. – № 2012109375/28 ; заявл. 12.03.2012; опубл. 27.08.2013, бюл. № 24.

Изд. лиц. ЛР № 020461 от 04.03.1997.

Подписано в печать 07.04.2023. Формат 60 × 84 1/16.

Печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 49

Редакционно-издательский отдел СГУГиТ
630108, Новосибирск, Плахотного, 10.

Отпечатано в картопечатной лаборатории СГУГиТ
630108, Новосибирск, Плахотного, 8