

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 681.2:535.92

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА СПЕКТРОСКОПИИ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ СТЕКОЛ

© 2004 г. Р. К. Мамедов, доктор техн. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

Обобщены и систематизированы результаты исследований, посвященных разработке технологии изготовления термопластичных и комбинированных элементов нарушенного полного внутреннего отражения с одновременным формированием оптического контакта с твердофазным объектом, что в сочетании с разработанной измерительной методикой обеспечивает возможность количественных исследований твердых объектов сложной формы и со сложным рельефом поверхности. Приведены обзор промышленной спектральной аппаратуры, базирующейся на термопластичных и комбинированных элементах, и некоторые примеры ее применения для исследования массивных и дисперсных объектов.

Коды OCIS: 300.0300, 160.4670, 120.4530, 120.5700.

Поступила в редакцию 23.03.2004.

Введение

Методы спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) являются весьма эффективными спектральными методами исследования свойств, структуры и состава конденсированных веществ. Эти методы позволяют получать из спектров НПВО значения обоих оптических постоянных – показателя преломления $n(\nu)$ и показателя поглощения $\chi(\nu)$ анализируемого объекта и при этом охватывают всю традиционную для молекулярной спектроскопии область значений χ (рис. 1).

В настоящее время фирмы-производители спектральной аппаратуры выпускают более 50 моделей различных приставок НПВО и МНПВО, имеющих общий характерный признак – все они базируются на твердофазных элементах НПВО и МНПВО. Данное обстоятельство существенно ограничивает возможность использования этой аппаратуры для исследования твердофазных веществ из-за сложности обеспечения требуемого для реализации метода НПВО оптического контакта (ОК) между элементом НПВО и исследуемым объектом.

Согласно [2] средняя высота выступов, а следовательно, и толщина зазора в оптическом контакте даже полированных поверхностей составляет 2–10 нм, что

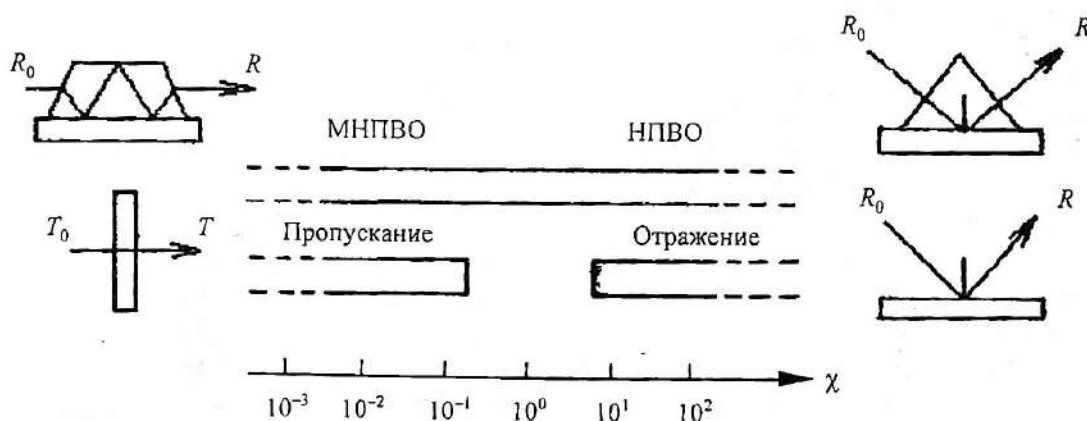


Рис. 1. Схема применения различных спектральных методов в зависимости от показателя поглощения исследуемого вещества [1].

уже оказывает влияние на качество регистрируемых спектров НПВО. Увеличение зазора приводит и к изменению интенсивности регистрируемого светового потока, и к смещению частот спектральных полос, а следовательно, и к последующим ошибкам при вычислении оптических постоянных (ОП) объекта исследования из экспериментальных спектров НПВО. Модельные расчеты спектров НПВО типичных объектов с высокой дисперсией показали, что при зазоре в зоне контакта, равном 0,5 мкм, абсолютные погрешности коэффициентов отражения могут превышать 30% при смещении спектральной полосы более чем на 20 см^{-1} [3].

Создание оптического 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. В соответствии с работой [4] 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 [5]. Такая технология создания ОК исключает возможность исследования поверхности твердофазного объекта в его естественном, исходном состоянии и существенно ограничивает применимость традиционных методов и техники спектроскопии НПВО и МНПВО для исследования широкого круга твердофазных систем.

Термопластичные элементы НПВО

Наиболее радикальный путь решения проблемы получения оптического контакта с поверхностью твердофазного объекта был предложен профессором В.М. Золотаревым в середине 80-х годов и заключался в использовании термопластичных оптических материалов для изготовления элементов НПВО [5]. С целью практической реализации этой идеи нами были сформулированы требования к таким оптическим материалам, по которым в лаборатории бескислородных стекол ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова" под руководством доктора техн. наук В.Ф. Кокориной были разработаны и получены пробные партии термопластичных стекол, перспективных для задач спектроскопии НПВО. Эти стекла представляли собой халькогенидные системы трех-пятикомпонентного состава. Для определения оптимального применительно к термопластичным элементам НПВО компонентного состава стекла нами были исследованы образцы пробных варок этих стекол, в результате чего было установлено, что стекло состава, представлен-

Состав и основные характеристики термопластичного стекла ИКС-35

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

ного в таблице, с температурой размягчения 40–50 °C наилучшим образом отвечает представлениям о термопластичных элементах НПВО [6].

Выбранный состав стекла 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. В дальнейшем был освоен промышленный выпуск термопластичного стекла этого состава, известного под маркой ИКС-35.

Выполненные нами исследования термомеханических свойств стекла ИКС-35 позволили установить температурные режимы его перехода в различные агрегативные состояния (рис. 2) и на этой основе разработать технологию изготовления термопластичных элементов НПВО с одновременным формированием оптического контакта между элементом и твердофазным объектом [3, 5, 7]. Суть этой технологии заключается в следующем. 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. 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 формируется ОК между элементом НПВО и поверхностью образца. Далее термопластич-

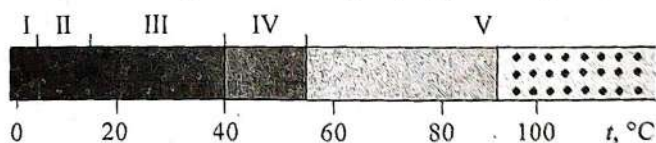


Рис. 2. Температурно-технологический график применения термопластичного стекла ИКС-35: I–III – твердое состояние, IV – деформация, переход в пластичное состояние, V – пластичное состояние, плавление, кристаллизация.

тичное стекло охлаждается до температуры 20–30 °С, при которой оно возвращается в исходное твердое состояние, матрица отделяется от элемента НПВО, а сам элемент с образцом устанавливаются в кюветное отделение спектрометра, и осуществляется регистрация спектра НПВО.

Разработанная технология легко реализуется непосредственно экспериментатором в условиях типовой лаборатории и при этом обеспечивает возможность получения надежно воспроизводимого ОК с произвольной поверхностью твердого тела.

Комбинированные элементы НПВО и МНПВО

На основе комбинации термопластичного стекла ИКС-35 и твердотельных элементов нами также разработаны комбинированные элементы НПВО и МНПВО (рис. 3), позволяющие реализовать эксплуатационные достоинства тех и других в одной конструкции [8]. Термопластичное стекло в этой ситуации используется в качестве слоя иммерсии между объектом исследования и твердотельным элементом МНПВО. Главным условием реализации такого элемента является подбор оптического материала твердотельного элемента с соответствующей стеклу ИКС-35 спектральной областью пропускания и аналогичным значением показателя преломления. Таким материалом может служить наиболее популярный в технике НПВО (МНПВО) кристалл КРС-5, а также материал Иртран-4 (селенид цинка ZnSe), имеющие близкие показатели преломления и спектральные диапазоны прозрачности (рис. 4). Технология изготовления комбинированных элементов МНПВО в оптическом контакте с твердофазным объектом аналогична технологии изготовления термопластичных элементов НПВО.

Необходимость в разработке комбинированных элементов МНПВО связана с тем, что при всей эффективности применения термопластичных элементов НПВО они имеют свои ограничения, поскольку однократное отражение, реализуемое элементами НПВО, оптимально для исследования объектов, имеющих показатель поглощения $\chi \geq 0,1$. Изучение слабо поглощающих веществ требует использования

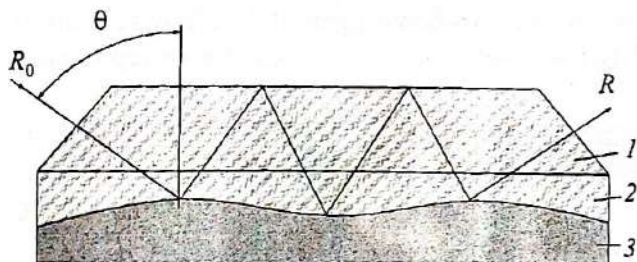


Рис. 3. Комбинированный элемент МНПВО: 1 – твердотельный элемент МНПВО, 2 – термопластичное стекло, 3 – исследуемый объект.

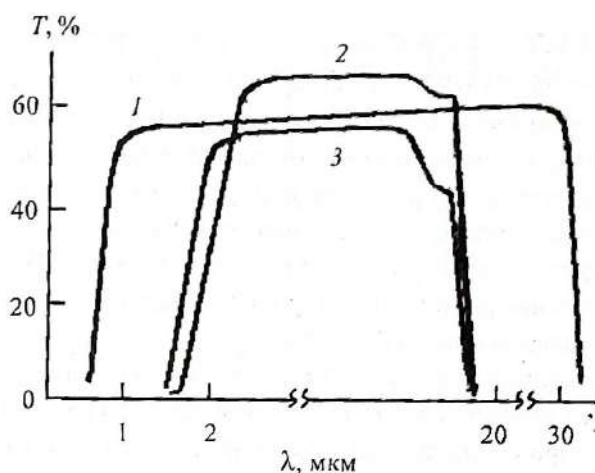


Рис. 4. Спектры пропускания в слое 2,5 мм: 1 – КРС-5 ($n = 2,37$), 2 – Иртран-4 ($n = 2,40$), 3 – ИКС-35 ($n = 2,37$).

многократного отражения, т. е. применения элементов МНПВО. При этом практическая реализация термопластичных элементов МНПВО сложна, а их применение малоэффективно, поскольку при реальных размерах длины элемента многократного отражения могут возникать существенные энергетические потери, обусловленные неоднородностями в структуре термопластичного элемента, а также его деформацией под воздействием температуры источника ИК излучения. Таким образом, за рамки потенциальных объектов исследования выводится широкий круг твердофазных веществ с показателем поглощения $10^3 \leq \chi \leq 10^{-1}$, для исследования которых оптимальным является метод МНПВО.

Практический эффект комбинированных элементов НПВО заключается в следующем. Во-первых, при использовании для этих целей традиционных твердотельных элементов НПВО становится возможным исследование сильно поглощающих ($\chi > 0,1$) твердофазных объектов с развитой поверхностью и, во-вторых, как видно из рис. 5, в тонком слое термопластичного стекла ИКС-35 его спектральный диапазон прозрачности расширяется в области низких частот примерно на 350 см^{-1} , а коэффициент про-

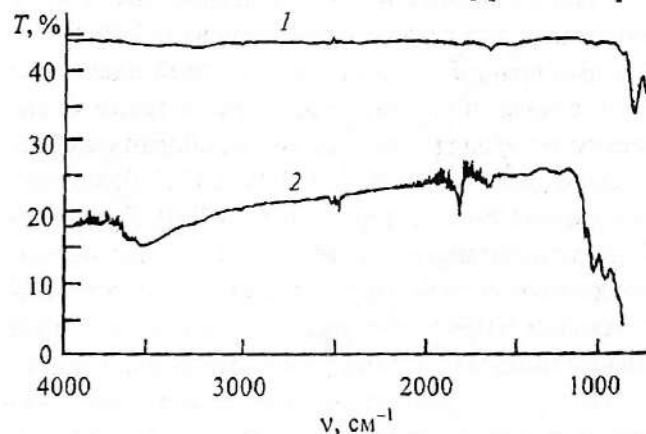


Рис. 5. Спектры пропускания элементов НПВО: 1 – комбинированный элемент, 2 – термопластичный элемент.

пускания увеличивается в среднем более чем в 2 раза [9]. Тем самым расширяется круг объектов исследования и существенно улучшается соотношение сигнал/шум, что положительно сказывается на метрологии измерений спектров НПВО.

Измерительная и расчетная методики количественных исследований твердофазных объектов со сложным профилем поверхности с помощью термопластичных и комбинированных элементов НПВО и МНПВО

Термопластичные и комбинированные элементы НПВО и МНПВО в сочетании с разработанной технологией формирования оптического контакта впервые обеспечили возможность получения надежных значений коэффициентов отражения от твердофазных объектов со сложной геометрией поверхности. Как известно, конечная задача в спектроскопии НПВО сводится к расчету из экспериментальных спектров отражения $R(\nu)$ оптических постоянных $n(\nu)$ и $\chi(\nu)$. Абсолютные значения спектральных коэффициентов R для каждого волнового числа ν , в соответствии с выбранным дискретом, определяются отношением интенсивности зарегистрированного коэффициента отражения $R(\nu)$ к соответствующему значению интенсивности так называемой "100%-ной линии". При этом в практике спектроскопии НПВО 100%-ную линию часто определяют не экспериментальным путем, а произвольным проведением прямой, соединяющей те точки зарегистрированного спектра, в которых, как предполагается, отсутствует поглощение. Такой подход применительно к количественным измерениям в большинстве случаев некорректен.

Дело в том, что в процессе эксплуатации твердотельных элементов НПВО их поверхность подвергается различным воздействиям, приводящим к ее физико-химическим изменениям относительно исходного состояния. Так, например, образуются микроцарапины, появляются адсорбированные пленки, обуславливающие отличие оптических свойств поверхности от оптических свойств объема материала элемента НПВО. Эти эффекты могут приводить к искажениям регистрируемых спектров НПВО. Микроцарапины, как правило, приводят к энергетическим потерям, связанным с рассеянием излучения, изменением распределения энергии и хода элементарного луча по апертуре пучка. Адсорбированные пленки также могут вызывать изменение интенсивности светового потока, а в некоторых случаях приводить и к появлению ложных полос поглощения, не принадлежащих измеряемому образцу.

С другой стороны, поверхность самого образца, даже если она предварительно обработана, имеет микрорельеф, приводящий к аналогичным эффектам. По отмеченным причинам реальная 100%-ная линия может представлять сложный контур, существенно отличающийся от "идеализированных" прямых.

С развитием термопластичной методики, как указывалось, стали возможными исследования неплоских шероховатых объектов. Однако именно в данном случае описанные нежелательные эффекты становятся наиболее значительными. Это может быть связано как с микроструктурой каждого конкретного элемента НПВО (МНПВО) (возможные микротрещины и пузырьки воздуха, образующиеся в массиве стекла при формировании элемента), так и с существенными отклонениями от плоскостности и шероховатостью поверхности образца. Очевидно, что регистрируемый в этих случаях спектр системы элемент НПВО—образец несет информацию о совокупности факторов, отражающих реальные условия эксперимента. В то же время 100%-ная линия, произвольно проведенная в соответствии с принятым подходом, не учитывает вклада факторов, приводящих к отклонению ее от идеализированной прямой, и носит субъективный характер. В результате этого в процессе обработки спектра коэффициентам отражения для некоторых спектральных участков приписываются неверные значения, что, как следствие, приводит к ошибкам при расчете оптических постоянных.

Все эти причины обусловили необходимость разработки новой, более совершенной с метрологической точки зрения, методики определения 100%-ной линии.

В основу разработанной нами методики заложен принцип экспериментального получения 100%-ной линии [3]. Суть этой методики заключается в выполнении дополнительной операции — регистрации спектра элемента НПВО, свободного от образца. Для этого по окончании основного измерительного процесса образец отделяют от элемента НПВО. Данную операцию легко осуществить локальным охлаждением образца до 5–15 °С. При этом благодаря уникальному свойству элементов НПВО, получаемых из термопластичного стекла ИКС-35 по описанной технологии, отображать и сохранять форму и рельеф образца поверхность элемента будет представлять точную копию поверхности образца. (Исследования показывают, что поверхность термопластичного элемента копирует геометрическую структуру поверхности образца с размерами микрорельефа порядка 0,1 мкм.) Далее элемент НПВО устанавливают в кюветное отделение спектрофотометра и осуществляют запись 100%-ной линии. Очевидно, что полученная таким образом спектрограмма будет отражать общие характерные для обоих экспериментов факторы и экспериментальные условия. Рассчитанные из

экспериментальной 100%-ной линии абсолютные значения спектральных коэффициентов отражения при этом будут иметь скорректированные значения, а следовательно, будут скомпенсированы и ошибки при последующих вычислениях оптических постоянных.

Данный факт находит свое подтверждение при сопоставлении оптических постоянных технического стекла огневой полировки, рассчитанных из спектров НПВО с помощью традиционного подхода и в соответствии с предложенной методикой. Результаты сравнительного анализа показывают, что использование при обработке спектров НПВО условной 100%-ной линии приводит к относительным погрешностям значений ОП, составившим для данной ситуации $\Delta n = 21\%$ и $\Delta \chi = 23\%$.

Полученные данные свидетельствуют о необходимости использования экспериментального спектра 100%-ной линии при обработке спектров НПВО, что позволит не только в значительной степени повысить точность измерений ОП полированных поверхностей, но и обеспечит метрологическую базу для количественных исследований объектов со сложной поверхностью.

Важными аспектами метрологии измерений ОП с помощью комбинированных элементов НПВО и МНПВО, требующих своего анализа, являются:

- влияние иммерсионного слоя определенной толщины d_s и возможное неравенство показателей преломления иммерсии (n_s) и элемента НПВО (n_1), например, вследствие их различной дисперсии;

- применение стандартной расчетной двухслойной модели при вычислении ОП из спектров НПВО, полученных с помощью комбинированных элементов.

С целью количественной оценки влияния этих факторов на точность определения оптических постоянных нами были выполнены соответствующие модельные расчеты [9]. При описании модели в качестве входных параметров исследуемого объекта для расчетов спектров НПВО были выбраны значения ОП типичного полимера – полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в области основной полосы поглощения $1760\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ [10]. Выбор этого материала обусловлен тем, что значение его показателя поглощения $\chi = 0,64$ в полосе поглощения близко к значениям χ ряда материалов различного происхождения, что позволяет обобщить результаты расчетов на широкий круг объектов при исследовании их с помощью комбинированных элементов НПВО.

Расчет спектров НПВО осуществлялся для систем:

- элемент НПВО (Иртран-4, $n = 2,40$) – исследуемый объект;

- элемент НПВО (Иртран-4) – иммерсионный слой (ИКС-35, $n_s = 2,34\text{--}2,40$) – исследуемый объект (для толщины иммерсионного слоя $d_s = 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0\text{ мм}$).

Результаты расчетов показали, что:

- с увеличением толщины иммерсионного слоя от 0,5 до 3 мм и с увеличением показателя преломления иммерсии от 2,34 до 2,40 происходит уменьшение значений коэффициентов отражения в центре спектральной полосы примерно на 10 и 7,0% соответственно;

- использование стандартной двухслойной модели применительно к комбинированным элементам приводит к абсолютной погрешности коэффициента отражения в центре спектральной полосы $\Delta R = \pm 12\%$.

Уменьшить ошибки такого происхождения, применительно к использованию комбинированных элементов, можно посредством использования вышеупомянутой методики расчета абсолютных значений спектральных коэффициентов отражения из спектра экспериментальной 100%-ной линии, применения расчетной трехслойной модели и введения угловой поправки, учитывающей дополнительное преломление света на границе элемент НПВО – иммерсия.

Такой подход, как показали результаты расчетов ОП ПЭТФ, позволяет получить значения ОП с приемлемой применительно к поглощающим объектам относительной погрешностью Δn и $\Delta \chi$ в пределах $\pm 1,5\%$.

Спектральная аппаратура на основе термопластичных и комбинированных элементов НПВО и МНПВО

Основной задачей при создании техники спектроскопии НПВО и МНПВО нового поколения являлось увеличение ее эффективности за счет расширения круга объектов исследований и повышения метрологического уровня спектроскопических измерений. Практическое решение этой задачи было реализовано за счет использования в новой аппаратуре всей совокупности разработок, относящихся к термопластичным и комбинированным элементам НПВО и МНПВО.

Работы по созданию и производственному освоению новой техники проводились в ОАО “ЛОМО”, ВНЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова” и СПбГУИТМО.

В ОАО “ЛОМО” был разработан и изготовлен инфракрасный спектрометр многоцелевой ИСМ-1. Конструктивные решения блока осветителя и ювентного отделения позволяют использовать ИСМ-1 в различных режимах: спектрометра, спетрорефлексометра, спектрометра НПВО и спектрометра МНПВО с вакуумной камерой.

Для обеспечения работы в режимах НПВО и МНПВО прибор укомплектован соответствующими приставками, базирующимися на элементах НПВО и МНПВО из твердых стекол и кристаллов. Приставки предусматривают возможность исполь-

зования в них термопластичных элементов НПВО и комбинированных элементов НПВО и МНПВО, основанных на сочетании термопластичного стекла ИКС-35 и входящих в комплект приставок оптических элементов из стекла ИКС-24 (режим НПВО) и из кристалла КРС-5 (режимы НПВО и МНПВО).

Также в ОАО "ЛОМО" в сотрудничестве с ВНЦ "ГОИ им. С.И. Вавилова" были разработаны приставки НПВО-2 и МНПВО-2 и освоён их серийный выпуск. Обе приставки комплектуются твердотельными элементами НПВО и МНПВО и стеклом ИКС-35 для изготовления термопластичных и комбинированных элементов [11].

Для обеспечения подготовки эксперимента – изготовления термопластичных и комбинированных элементов НПВО и МНПВО и формирования оптического контакта в условиях типовой лаборатории – приставки снабжены специальными матрицами различной конфигурации, нагревательным элементом, образованным двумя резисторами с температурами нагрева 60 и 80 °С, и технологической инструкцией по изготовлению термопластичных и комбинированных элементов.

В СПбГУИТМО разработана и произведена мелкой серией приставка МНПВО-М к промышленным ИК спектрометрам. Приставка укомплектована элементом МНПВО из материала Иртран-4, что позволяет в сочетании с термопластичным стеклом ИКС-35 изготавливать и использовать в приставке комбинированные элементы МНПВО.

Универсальность и простота изготовления термопластичных элементов НПВО позволяют изготавливать их требуемой конфигурации, что дает возможность согласования и эксплуатации таких термопластичных элементов практически с любыми моделями зарубежных приставок. Кроме того, поскольку вся известная номенклатура приставок комплектуется элементами НПВО и МНПВО из кристаллов КРС-5, это позволяет использовать в них и комбинированные элементы.

Примеры использования термопластичных элементов НПВО и комбинированных элементов МНПВО для исследования массивных и дисперсных объектов

Примером высокой эффективности использования приставок НПВО, базирующихся на термопластичных элементах, могут служить выполненные нами количественные исследования объемных и поверхностных свойств ряда оптических материалов, в том числе кварцевых стекол [12, 13].

Необходимость исследования оптических свойств кварца связана с его высокой практической зна-

чимостью и отсутствием достаточно надежных данных в части его оптических постоянных для области основной колебательной полосы поглощения $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Причина существенных расхождений литературных данных ОП кварцевого стекла, по нашему мнению, заключается в том, что они рассчитаны по данным экспериментальных спектров отражения, полученных с поверхности кварцевых стекол, и описывают не объемные свойства кварца, а индивидуальные поверхностные свойства каждого конкретного образца. Более достоверные значения ОП, относящиеся к объему кварца, могут быть получены при условии исключения влияния поверхностного слоя (ПС).

Благодаря использованию термопластичных элементов и разработанной измерительной методики нам удалось впервые выполнить прямые измерения спектров НПВО скола кварца и получить уточненные значения ОП, относящихся к массиву стекла. Эти данные были использованы в качестве опорных значений ОП для сопоставления с n и χ ПС кварцевого стекла, формируемого в процессе обработки его поверхности, и определения на этой основе оптимальной технологии обработки поверхности, обеспечивающей приближение оптических свойств поверхности к объемным свойствам материала. В этой связи нами были исследованы пластинки кварцевого стекла марки КУ-1 и стекла К-8, которые шлифовались и полировались по стандартной технологии в одинаковых условиях (варьировалось только время полирования отдельных пластинок). Образцы кварцевых пластинок, полировавшихся различное время, были исследованы методами эллипсометрии (рис. 6) и спектроскопии отражения в ВУФ области и НПВО в ИК области спектра, из которых были рассчитаны спектры показателей поглощения раз-

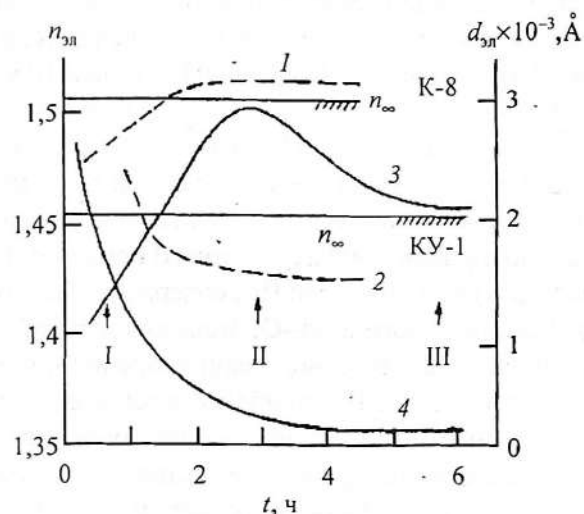


Рис. 6. Зависимость параметров $n_{эл}$ и $d_{эл}$ поверхностного слоя стекол К-8 и КУ-1 от времени полировки по данным эллипсометрии: 1 — $n_{эл}$, 2 — $d_{эл}$, К-8; 3 — $n_{эл}$, 4 — $d_{эл}$, КУ-1.

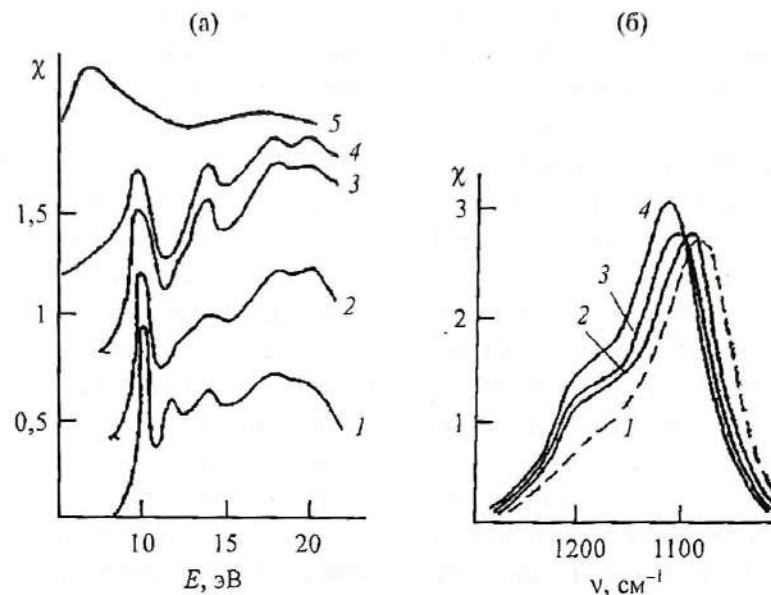


Рис. 7. Спектры показателей поглощения χ в ВУФ (а) и ИК областях (б) для образцов стекла КУ-1: а – внешнее отражение, $\theta = 10^\circ$: 1 – скол, 2 – 200 Å, 3 – 400 Å, 4 – 2200 Å, 5 – пленка SiO_2 ; б – НПВО, $\theta = 60^\circ$, $n_1 = 2,37$: 1 – скол, 2 – 200 Å, 3 – 400 Å, 4 – 2200 Å.

личных образцов стекла КУ-1 (рис. 7). Из рассмотрения спектра ВУФ видно смещение полосы поглощения с ростом толщины ПС в сторону меньших энергий связи электрона. В свою очередь из ИК спектров этих же образцов видно, что полосы χ , соответствующие большим толщинам ПС, смещены относительно полосы χ объема (скол) в высокочастотную область с одновременным ростом показателя поглощения в максимуме полосы. Полученные данные свидетельствуют о неоднородности ПС по толщине, а в совокупности с результатами эллипсометрических измерений позволяют в деталях представить зависимость изменения свойств ПС от времени полировки образцов. На первой стадии полировки происходит резкое уменьшение толщины микрошероховатого ПС. Конец II и начало III участков кривой $n_{\text{эл}}$ связаны с завершением основного процесса удаления микронеровностей. При этом значение величины $n_{\text{эл}}$ определяется главным образом не стехиометрией в ПС. На последней стадии полировки стекла (участок III кривой $n_{\text{эл}}$) происходит удаление части ПС, содержащей много разорванных связей Si–O, поверхность образца становится более однородной и прочной, а оптические свойства ПС приближаются к объемным. Сделанные заключения хорошо коррелируют с имеющимися литературными данными по лучевой прочности и подтверждаются хорошей согласованностью значений n и χ при сопоставлении ОП скола и полированного образца, поверхность которого подвергалась механической полировке по стандартной технологии в течение 6 ч.

Наглядным примером иллюстрации спектроаналитических возможностей спектральной аппаратуры, использующей комбинированные элементы МНПВО, являются результаты выполненных нами исследований волоконных структур [14]. Эти исследования были направлены на разработку методики контроля технологического процесса изготовления волоконных сорбирующих устройств для твердофазной микроэкстракции, используемых при хроматографическом анализе органических соединений. Нами была разработана и апробирована методика, базирующаяся на спектроскопии МНПВО с использованием комбинированных элементов, что позволило обеспечить надежный оптический контакт со сложной поверхностью оптического волокна и на этой основе реализовать возможность контроля изделия на каждом технологическом этапе его изготовления. В частности, завершающий этап технологического процесса контролировался посредством сравнительного анализа спектров МНПВО материала сорбирующего покрытия, чистого кварцевого капилляра и готового изделия (рис. 8). Такой анализ показал, что спектр МНПВО готового сорбирующего устройства в аналитической области $1100\text{--}960\text{ см}^{-1}$ представляет собой суперпозицию полос поглощения чистого кварцевого стержня и материала рабочего покрытия. Данный факт позволил констатировать закрепление сорбирующей пленки на поверхности кварцевого волокна и дать количественную оценку толщины этой пленки.

Таким образом, разработанные методы, технологии и спектральная аппаратура, основанные на

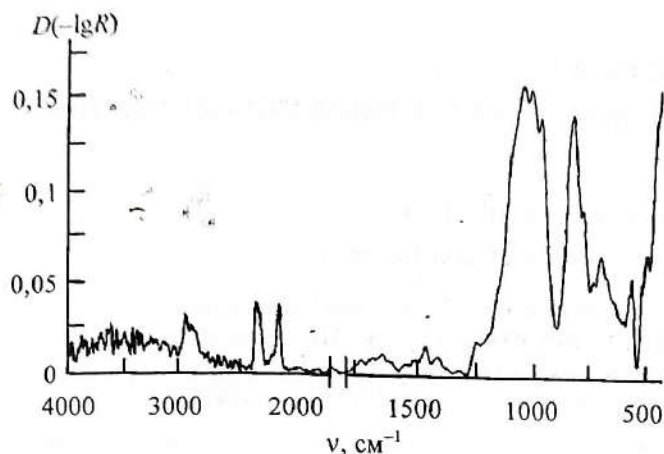


Рис. 8. Спектр МНПВО сорбирующего устройства на основе кварцевого волокна, покрытого сорбирующей пленкой.

термопластичных стеклах, позволяют существенно расширить границы приложений методов спектроскопии НПВО и МНПВО и обеспечивают всю необходимую метрологическую базу для количественных исследований твердофазных объектов со сложной формой и рельефом поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdulaev A.A., Zolotarev V.M., Nikitin V.A., Sutovsky S.M. Internal Reflection Spectrometry for Control of Natural Objects // *Acta IMECO VIII*. 1979. P. 459–464.
2. Mirabella F.M. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1985. V. 21. № 1–2. P. 45–178.
3. Мамедов Р.К., Хейнонен И.В. Количественные исследования с помощью термопластичной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения // *Оптический журнал*. 1998. Т. 65. № 10. С. 78–80.
4. Обработка полупроводниковых материалов / Под ред. Н.В. Новикова, В. Бертольди. Киев: Наукова Думка, 1982. 254 с.
5. Золотарев В.М. Спектроскопия НПВО на термопластичных стеклах – неразрушающий метод исследования твердых тел // *ОМП*. 1988. № 8. С. 50–60.

6. Мамедов Р.К. Развитие методов и аппаратуры спектроскопии НПВО и МНПВО / Автореф. докт. дис. СПб.: СПбГУИТМО, 2004. 45 с.
7. Золотарев В.М., Мансуров Г.М., Мамедов Р.К., Никитин В.А., Лебедев Е.И., Самсиков А.И. Способ получения оптического контакта между двумя твердыми телами, устройство для реализации способа и оптический элемент НПВО, получаемый по этому способу / Патент GB 2141423 B Int. CL. C 03C 3/123/30. 26 Nov. 1986; Patent DDR №242149. 1986; Patent FRG DE 3322394 C. 1987.
8. Мамедов Р.К. Комбинированный элемент многократного нарушенного полного внутреннего отражения // *Оптический журнал*. 2000. Т. 67. № 9. С. 73–76.
9. Мамедов Р.К., Малинин И.В., Малинина Н.А., Волчек Б.З., Власова Е.Н. Исследование оптических характеристик термопластичного стекла ИКС-35 // *Оптический журнал*. 2002. Т. 69. № 3. С. 91–94.
10. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнов Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Л.: Химия. 1984. 216 с.
11. Яковлев В.Б., Мамедов Р.К., Самсиков А.И., Слободянюк И.Н. Модернизация промышленных приставок НПВО и МНПВО на основе халькогенидных ИК-стекел // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. "Аналитическое приборостроение. Методы и приборы для анализа жидких сред". Тбилиси: НПО "Аналитприбор", 1980. С. 132–134.
12. Мамедов Р.К., Мансуров Г.М., Дубовиков Н.И. Оптические постоянные скола кварцевого стекла в ИК-области // *ОМП*. 1982. № 4. С. 56–58.
13. Мансуров Г.М., Мамедов Р.К., Сударушкин С.С., Сидорин В.К., Сидорин К.К., Пшеницын В.И., Золотарев В.М. Исследование природы полированной поверхности кварцевого стекла методами эллипсометрии и спектроскопии // *Опт. и спектр*. 1982. Т. 52. В. 5. С. 852–857.
14. Мамедов Р.К., Малинин И.В., Волчек Б.З., Бобашева А.С., Столяров Б.В., Еникеева А.Г. Спектроскопические исследования сорбирующих волокон с помощью комбинированных элементов многократного нарушения полного внутреннего отражения // *Опт. и спектр*. 2000. Т. 89. № 3. С. 450–455.