

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ. Для исследования свойств поверхности твердого тела и пленочных структур применяются три вида оптических методов: спектрофотометрические (регистрация характеристического излучения при электронных переходах), интерферометрические (измерение разности фаз) и поляриметрические (измерения поляризации).

Эллипсометрия относится к поляриметрическим методам исследования поверхности и предназначена для измерения толщины тонких пленок, параметров тонкопленочных структур и оптических констант поверхностей различных материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков, в том числе жидких сред).

Пленкой на поверхности является слой чужеродных или собственных атомов. Оптические свойства поверхностных слоев отличаются от свойств объема. Примером служат слои с нарушенной структурой после ионной бомбардировки, с измененными химсвязями, эпитаксиальные пленки, легированные слои и др. Максимальная толщина измеряемой пленки определяется ее прозрачностью. Минимальная толщина может составлять один атомный слой и даже десятые-сотые доли монослоя, то есть уже не пленку, а атомно-размерные неравномерности поверхности по составу или структуре. Эллипсометрия используется также для измерения показателей преломления.

В эллипсометрии теоретической моделью светового рабочего пучка является плоская бесконечная монохроматическая волна. Такие волны существуют только на страницах учебников. Реальные световые пучки всегда ограничены в пространстве и во времени и содержат широкий набор электромагнитных колебаний различной частоты. Монохроматический свет есть поляризованный свет. Поляризация характеризуется траекторией конца электрического вектора световой волны. Поляризацию можно разделить на три вида: линейную, эллиптическую и круговую право-, левоциркулярные. Поляризованный свет визуально неотличим от неполяризованного. Процесс поляризации пучка не приводит к изменению геометрической формы сечения пучка, а интенсивность света по площади поперечного сечения луча остается равномерной. (Следует не путать эллиптическую поляризацию с геометрическим эллиптическим сечением площади луча.) В поляризованном свете электрический вектор имеет разную величину в зависимости от азимута в поперечном сечении.

СУТЬ МЕТОДА. Метод эллипсометрии основан на эффекте изменения формы поляризации света при отражении от поверхности раздела двух сред и заключается в

облучении исследуемой поверхности поляризованным светом и измерении изменений эллипса поляризации луча света в результате отражения от поверхности. Физика метода эллипсометрии заключается в изменениях характеристик светового пучка в результате взаимодействия с исследуемой поверхностью: в изменениях степени поляризации (эллиптичности) и повороте плоскости поляризации (ориентации эллипса). По этим изменениям определяют отражательные свойства поверхности, которые однозначно зависят от коэффициента преломления вещества, от наличия отражающих центров в приповерхностном слое или наличия второй плоскости отражения, то есть прозрачной пленки на поверхности. Поляризация света при отражении от внешней и внутренней поверхностей тонкой пленки на подложке зависит от коэффициента преломления и от толщины пленки в пределах от единиц микрон до долей монокристаллического слоя.

Предметом исследования в эллипсометрии являются изменения состояния поляризации монохроматической волны при взаимодействии с веществом.

Поляризационные свойства поверхностей избирательны к характеру зондирующего луча света. Поэтому для каждой поверхности подбирается такой луч, который поляризуется и изменяется поверхностью наибольшим образом. Для удобства измерений важно также выбрать такой эллипс, чтобы он мог быть поляризован поверхностью до линии, и наоборот, чтобы линия превращалась после отражения в эллипс. Это осуществляется подбором длины волны, начальной эллиптичности луча, азимутальной ориентации эллипса, угла падения луча на поверхность.

Метод эллипсометрии осуществляется облучением исследуемой поверхности лучом поляризованного света видимого диапазона (380-750 нм) или инфракрасного излучения (например, 10.6 мкм CO₂-лазер) и регистрацией изменений параметров поляризации в результате отражения. Основные изменения в результате отражения наблюдаются в интенсивности луча в целом, в степени его поляризации и повороте плоскости поляризации луча. Эти характеристики регистрируются экспериментально. Для одного и того же материала изменение эллиптичности поляризации и поворот плоскости поляризации однозначно связаны с толщиной поверхностной пленки, что позволяет проводить измерения толщины пленок. При этом может наблюдаться корреляция с концентрациями дефектов, примесей и другими особенностями пленок.

АППАРАТУРА. Эллипсометр содержит 4 узла: 1) источник света с системой формирования зондирующего луча, 2) столик для объекта исследования, 3) анализатор отраженного пучка с фотоприемником и 4) электронное регистрирующее устройство с

компьютером (рис.1).

Формирование зондирующего пучка производится следующим образом: свет от источника коллимируется, монохроматизируется, линейно поляризуется, превращается в эллиптически поляризованный, модулируется по интенсивности, диафрагмируется и направляется на исследуемую поверхность.

После отражения от поверхности луч направляется в анализатор. Измеряются два параметра: отношение электрических векторов перпендикулярной и параллельной составляющих колебаний (по отношению к плоскости падения луча) Υ и сдвиг фаз этих колебаний φ .

Формирователь зондирующего луча содержит последовательно расположенные источник света, коллиматор, монохроматор, линейный поляризатор, компенсатор ($\lambda/4$ -пластинку), модулятор-прерыватель и диафрагму.

ИСТОЧНИК СВЕТА. Представляет собой лампу высокого давления (ксеноновая, ртутная) или лазер. При громоздких конструкциях модуль источника света жестко монтируется с монохроматором и соединяется с остальной частью формирователя зондирующего пучка с помощью световода.

МОНОХРОМАТОР. Предназначен для получения из белого света светового пучка заданной длины волны. Он содержит призму или дифракционную решетку, разлагающие свет по длинам волн, и входную и выходную диафрагмы. С их помощью регулируются пропускание и разрешающая способность прибора и выделяется из разложенного спектра монохроматическое излучение с нужной длиной волны. Монохроматический свет есть поляризованный свет.

ПОЛЯРИЗАТОР. Поляризация светового луча создается и обнаруживается с помощью пластин-поляризаторов, пропускающих свет с направлением электрического вектора только по одной линии в плоскости сечения луча, перпендикулярной к направлению

луча. Простейшим поляризатором является узкая щелевая металлическая диафрагма, или система тонких параллельных проволочек. Наиболее избирательными являются дихроичные поляризаторы (анизотропно пропускающие свет вещества). Дихроичными материалами являются монокристалл турмалина или специальные дихроморфные молекулы, встроенные в гомогенные полимерные пленки. В качестве поляризатора используется призма Глана-Тейлора, состоящая из двух склеенных кальцитовых призм с параллельными оптическими осями.

КОМПЕНСАТОР. Необходимая эллиптичность зондирующего пучка формируется из линейно поляризованного света с помощью четвертьволновой фазовой пластинки или $1/4$ -пластинки. Она называется в оптике также фазовой или фазосдвигающей пластинкой, а в эллипсометрии еще называемой компенсатором. Она разделяет монохроматический линейно поляризованный свет на две взаимно перпендикулярные компоненты, направление векторов которых не совпадает с вектором линейной поляризации, сдвигает фазу одной из них относительно другой, а затем вновь соединяет их в единый пучок, который получается эллиптически поляризованным. В промышленных установках часто используют ахроматический компенсатор типа "модифицированный ромб Френеля".

МОДУЛЯТОР. Изменяет интенсивность зондирующего луча или периодически прерывает его для получения переменной составляющей в отраженном пучке и измерения переменной составляющей фототока методом синхронного детектирования. В качестве модулятора используется вращающийся диск с отверстиями или электромагнитный прерыватель.

АНАЛИЗАТОР. Состоит из поляризатора, на выходе которого размещается фотоумножитель. При вращении поляризатора в плоскости, поперечной сечению пучка, изменяется величина электрического вектора проходящего света, соответственно и интенсивность света, измеряемая фотоумножителем. По этой угловой зависимости измеряется поляризация луча.

Эллиптическая поляризация зондирующего пучка света по сравнению с линейной позволяет получать от поверхности больше информации из-за большего числа своих параметров. Линейная поляризация упрощает измерения углов поляризации возможностью полного гашения луча поворотом плоскости пропускания анализатора-поляризатора перпендикулярно к линии колебания электрического вектора. При линейной поляризации получается реперная точка отсчета для экспериментального измерения параметров эллипсов поляризации.

Для повышения экспрессности и достоверности измерений эллипсометрические параметры измеряются независимо и одновременно использованием двухканального анализатора, например с "призмами Волластона". В качестве анализатора отраженного луча в простых устройствах используется линейный поляризатор с поворотным механизмом (по азимуту луча), ничем не отличающийся от поляризатора первичного пучка. Отраженный луч предварительно до анализа может корректироваться компенсатором.

ЭЛЕКТРОННАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СХЕМА. После анализатора интенсивность луча измеряется с помощью фотоэлектронного умножителя и электронного блока. Ток на выходе фотоумножителя может быть в виде импульсов, возбуждаемых отдельными фотонами, и при большой интенсивности света в виде постоянного тока. Для повышения чувствительности прибора осуществляют модуляцию интенсивности света, что позволяет получать на выходе фотоумножителя переменный ток. Измерения тока фотоумножителя производят соответственно в трех режимах: импульсном (счета отдельных фотонов), постоянного тока и синхронного детектирования. Режим счета фотонов малоинерционен, позволяет измерять интенсивности до 5-10 фотонов в секунду (10-18 А) и является наиболее чувствительным, но затруднен в реализации из-за отсутствия малофоновых фотоумножителей (темновой ток обычных ФЭУ пикоампер, а нужно аттоамперы) с высоким квантовым выходом. Режим постоянного тока при малых токах (до 10-12 А) пригоден для работы с ФЭУ, имеющими большой темновой ток, имеет большую постоянную времени измерений (секунды) из-за большого входного сопротивления усилителя (гига- и тераомы). Поэтому чаще всего используют режим синхронного детектирования. Заметим, что фазо- и частотночувствительный синхронный детектор позволяет регистрировать малые сигналы переменного тока на фоне больших помех, обеспечивает большое быстродействие и существенно повышает чувствительность измерительного тракта (по сравнению с режимом постоянного тока).

ГОНИОМЕТРЫ. УГЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ. При проведении эллипсометрических измерений поляризация луча регистрируется по току ФЭУ в зависимости от угловых положений вращаемых вокруг оси пучка поляризатора и компенсатора первичного тракта и поляризатора-анализатора вторичного тракта. Эти три элемента снабжены прецизионными гониометрами (поворотными механическими устройствами) с точностью установки угла поворота вокруг оси луча света до 0.01 град. угловых.

При измерениях необходимо изменять также углы падения и отражения пучка (угол отражения должен быть равным углу падения). Поэтому эллипсометр снабжается прецизионным гониометром для контролируемого изменения углов падения и отражения

луча, а также и азимутального угла расположения образца по отношению к плоскости падения и отражения луча. Для этой цели в состав гониометра вводится отдельный предметный столик для образца (или для нескольких образцов), позволяющий перемещать образец линейно по x , y , z , вращать по азимуту по отношению к плоскости луча и изменять наклон к горизонту. Для исследований объектов микроэлектроники точностные требования к перемещениям образца на предметном столике сравнимы с дискретностью микросхем и составляют доли микрона. Таким образом, основные сложности в эллипсометре представляют механические поворотные и юстировочные системы. Точности механических устройств при механическом изготовлении могут быть обеспечены на уровне единиц микрон. Более высокие точности достигаются специальными технологическими операциями и приемами.

Пределы изменений углов падения-отражения могут варьироваться от близких к нормали к поверхности образцов до скользящих около нулевых. Для юстировки луча оптические элементы снабжаются обычными необходимыми регулировочными устройствами. Юстировка и калибровка прибора производятся при прямом попадании первичного пучка в анализатор (при нулевом угле падения-отражения, минуя образец), когда оси первичного луча и вторичного луча совпадают и находятся на одной прямой.

В зависимости от задач исследований эллипсометр может быть открытым или в вакуумном исполнении, то есть образец может располагаться на воздухе или в вакууме для исследования адсорбционных процессов на субмоноатомном уровне.

МИКРОСКОП ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЙ. Для исследования равномерности пленок по толщине созданы эллипсометрические микроскопы. Принцип работы эллипсометрического микроскопа основан на измерениях с полным гашением линейно поляризованного отраженного луча. Зондирующий луч подбирается таким, чтобы после отражения он стал линейно поляризованным. Гашение луча производится поворотом анализатора перпендикулярно к линейно поляризованному лучу. Для пленки равной толщины гашение линейно поляризованного луча наступает для всей зондируемой площади при одних и тех же углах. Неравномерная толщина приведет к гашению луча только на участках с соответствующей поляризацией, а для разных толщин поляризация разная. Соответственно в отраженном луче будут наблюдаться темные участки для заданной толщины и светлые участки для толщин с отклонением от заданной величины.

ИСТОРИЯ МЕТОДА. Поляризацию света впервые открыл в 1678 году и описал в 1690

году английский ученый Х.Гюйгенс (1629-1695). Природа явлений света без представлений И.Ньютона (1643-1727) неполна. Он изучал интерференцию, двойное лучепреломление, близко подошел к открытию явления поляризации. Он считал свет потоком корпускул, высказал мысль о периодичности светового процесса, рассматривал возможность существования волновых свойств света, в 1675 году предпринял попытку создать корпускулярно-волновую теорию. К корпускулярности света Ньютон пришел из условия делимости светового луча. По результатам своих опытов он заключил, что луч света имеет начало и конец, две разные стороны, чередующиеся способности (приступы) легкого отражения и легкого прохождения, что отражающая поверхность воздействует на направление луча без прямого контакта на расстояниях до долей мм. Разные стороны света фактически представляют собой основу явления поляризации.

В 1804 году английский ученый, врач У.Волластон (1766-1828) открыл явление дихроизма на кристаллах (анизотропии пропускания). Трактовка явления по корпускулярному механизму была затруднена, а волновая теория только начала развиваться. В 1801 году английский ученый Т.Юнг (1773-1829) открыл интерференцию и ввел это понятие; развил теорию Гюйгенса, обнаружил эффект потери полуволны светом при отражении от более плотной поверхности.

Начало систематическим исследованиям поляризации было заложено французским физиком Э.Л.Малюсом (1775-1812). Он открыл в 1808 году поляризацию света при отражении и установил закон изменения интенсивности поляризации (закон Малюса), а в 1811 году обнаружил поляризацию света при преломлении. В том же году независимо от Малюса поляризацию при преломлении обнаружил французский физик Ж.Б.Био (1774-1862). В 1815 году он открыл круговую поляризацию, установил закон вращения плоскости поляризации (закон Био), установил существование право-, левовращательных веществ. Эти исследования положили начало методу *сахариметрии* (1836 г.), основанному на зависимости поворота плоскости поляризации света от концентрации раствора и используемому в основном для растворов сахаров. Французский ученый и политический деятель Д.Ф.Араго (1786-1853) открыл в 1811 году хроматическую поляризацию и независимо от других наблюдал поляризацию при преломлении и отражении света, а также вращение плоскости поляризации. По его указаниям Физо и Фуко измерили скорость света. Явление поляризации при преломлении и отражении, вращение поляризации независимо от французских ученых открыл в 1815 году шотландский физик Д.Брюстер (1781-1868). Он открыл явление полной поляризации при отражении (закон Брюстера), двойное лучепреломление в средах с искусственной анизотропией, а в 1818 году открыл двухосные кристаллы. Пришедший в физику под влиянием Малюса и Био в 1811 году дорожником-строителем французский физик О.Ж.Френель (1788-1827) переоткрыл в 1815 году интерференцию, развил волновую теорию света, разработал теорию дифракции и интерференции поляризованных лучей. Впервые открыл в 1823 году эллиптическую и круговую поляризации (форму поляризации); на волновых представлениях вывел формулы

отражения и преломления для эллиптически поляризованного света (формулы Френеля), объяснил все явления поляризации. В теории света для представления физических характеристик Френель первым использовал комплексные числа. Он обнаружил, что лучи со взаимно перпендикулярной поляризацией не интерферируют друг с другом. На этом основании он выдвинул гипотезу о поперечном характере световых волн (повторив Гюйгенса). Однако построить физическую модель таких волн никому не удалось по настоящее время.

Основополагающий вклад в создание эллипсометрии заложен в начале XX века Рэлеем (1842-1919) и П.Друде (1863-1906), создавшим теорию поляризации отраженного света от металлической поверхности. Развитие эллипсометрии в прикладном плане началось в середине 60-х годов XX века, как и большинства методов диагностики поверхности.

ТЕОРИЯ МЕТОДА. Информацию о состоянии поверхности (об оптических константах и толщинах пленок) получают с использованием известных взаимосвязей состояния поверхности с ее поляризующими свойствами, описываемых теорией отражения света. Рассмотрим теоретическую основу метода эллипсометрии и методику эллипсометрических исследований поверхности.

Понятие "свет" представляется электромагнитными волнами, характеризуемыми направлением распространения (движения), интенсивностью и частотой колебаний и поляризацией интенсивности колебаний по азимуту в поперечном сечении луча. Электромагнитные волны описываются изменениями векторов напряженности электрического E и магнитного H полей, перпендикулярных друг к другу и вместе перпендикулярных к направлению движения волны (вектору Умова-Пойнтинга). Если направление движения световой волны в трехмерных декартовых координатах принять за ось Z , то по осям X и Y будут направлены соответственно векторы напряженностей E и H . Назовем плоскость XOY плоскостью колебаний; она привязана к лучу и всегда перпендикулярна к направлению луча, к которому привязано направление оси Z . Это подвижная система координат $OXYZ$, привязанная к пучку (лучу) света. Далее наряду с этой системой будет использована неподвижная система координат **$oxyz$** , привязанная к исследуемой поверхности (рис.2). Однозначная зависимость между E и H позволяет использовать для описания поведения света только один из них, например вектор E . В зависимости от времени вектор E может изменяться синусоидально по величине только по оси Y . Такая волна является плоскополяризованной в плоскости YOZ или коротко *плоской волной*

В теории света *плоской волной* также называется перемещение плоскости, перпендикулярной направлению движения луча, с постоянными значениями на ней векторов E и B . Скорость движения v этой плоскости называется фазовой скоростью. Зависимость функции этих векторов от времени или, что тоже самое вдоль направления движения, может быть любой формы. Такое движение тоже называют волновым, хотя зависимость электрического вектора от времени имеет не синусоидальную, а произвольную форму. В первом случае имеется плоская в направлении движения луча теоретическая синусоидальная электромагнитная волна (в плоскости

zox

на рис.2), а во-втором - плоский фронт перемещения с постоянными значениями напряженностей E и B по всей плоскости и в течение всего времени движения плоскости (плоскости XOY или 4 и 5 на рис.2). Примером плоской волны по фронту может быть равномерный, бесконечно широкий импульс света.

Плоская волна вдоль луча обнаруживается поляризатором, который пропускает свет с колебанием вектора E только в одной плоскости. Свет проходит через поляризатор только при совпадении плоскости колебаний волны света с плоскостью пропускания поляризатора. Если при повороте поляризатора вокруг оси луча величина вектора E для проходящего света не изменяется, то такой свет называется циркулярно поляризованным. Заметим, что это справедливо только для монохроматического света. Во всех промежуточных случаях между линейной и циркулярной поляризациями величина вектора E в зависимости от угла поворота поляризатора изменяется по эллиптическому закону. Такой свет называется эллиптически поляризованным. Величина вектора E пропорциональна интенсивности света и измеряется фотоэлектронным умножителем или другим фотоприемником. Именно изменения эллиптичности при отражении несут информацию о толщине поверхностной пленки и ее коэффициенте преломления.

Математическое описание поляризации, в том числе эллиптической, основано на теоретическом представлении монохроматического света суперпозицией двух отдельных линейно поляризованных (плоских) волн, векторы напряженности электрического поля E_p и E_s которых перпендикулярны к направлению луча, то есть находятся в плоскости колебаний и перпендикулярны друг к другу. При этом одна волна с вектором E_p поляризована в плоскости "падения - отражения" луча (параллельная волна), и другая волна с вектором E_s поляризована в плоскости, перпендикулярной плоскости падения (перпендикулярная волна) (рис.2).

В простейшем случае, когда плоскость падения-отражения перпендикулярна к

исследуемой поверхности, вектор E_s , будучи перпендикулярным к плоскости падения-отражения и лучу, всегда параллелен поверхности и до, и после отражения. Вектор E_p , находясь в плоскости падения, тоже, будучи перпендикулярным к лучу, наклонен к поверхности объекта на угол падения и меняет наклон в результате отражения. Угол наклона вектора определяется углом падения луча. Эти две плоские теоретические волны имеют соответствующие амплитуды колебаний A_p и A_s и независимые временные фазы q_p и q_s , которые не зависят также от пространственной ориентации векторов E_p и E_s .

E_p
и E_s
:
:

$$E_p = A_p \cos (wt + q_p); \quad E_s = A_s \cos (wt + q_s), \quad (1)$$

или для лучшего восприятия те же уравнения в координатах XOY , так как вектор E_s направлен по оси OX , а вектор E_p

E_p
направлен по оси OY :

$$E_x = A_x \cos (wt + q_x); \quad E_y = A_y \cos (wt + q_y). \quad (2)$$

Суммарный вектор напряженности $E = E_x + E_y$ есть диагональ прямоугольника со сторонами E_x и E_y в поперечной плоскости луча.

Пространственно векторы E_p , E_s всегда перпендикулярны друг к другу; изменяются только их величины в зависимости от времени (частоты колебаний). Изменения E_p и E_s

E_p
и E_s

в зависимости от амплитуд колебаний A_p и A_s

E_p
, A_p

и от начальных временных фаз q_p и q_s

E_p

, q
 s
 приводят к изменению модуля суммарного вектора E и его угла наклона к оси. При различных начальных фазах в зависимости от времени конец вектора E может описывать в плоскости колебаний (перпендикулярной к лучу) прямую, эллипс или окружность. Совместным решением уравнений (1) является в общем случае уравнение эллипса, оси которого не совпадают с направлениями координатных осей (рис.3):

$$(E_x/A_x)^2 + (E_y/A_y)^2 + 2(E_x/A_x) \cdot (E_y/A_y) \cdot \cos(q_x - q_y) = \sin^2(q_x - q_y),$$

или при переобозначении оси X в ось s , а оси Y в ось p :

$$(E_s/A_s)^2 + (E_p/A_p)^2 - 2(E_s/A_s) \cdot (E_p/A_p) \cdot \cos(q_s - q_p) = \sin^2(q_s - q_p). \quad (3)$$

Из уравнений (2) следует, что комбинацией четырех параметров A_x, A_y, q_x, q_y , или $A_p, A_s,$
 q

p
 $, q$
 s
 (амплитуд и фаз) можно теоретически смоделировать любую световую волну - от линейно поляризованной до круговой правой или левой циркуляции.

Схема моделирования может быть представлена с подвижной координатной системой XOY (рис.2), которая остается перпендикулярной к направлению движения луча Z и до и после отражения пучка от поверхности. Соответственно до и после отражения пучка векторы E_p и E_s направлены по осям X и Y в поперечной плоскости пучка. После отражения направления E_p и E_s сохраняют ориентацию относительно луча, вектор E_s остается также параллельным плоскости образца, вектор E_p

p
 изменяет угол наклона к плоскости объекта в соответствии с углом отражения.

Линейная поляризация. При сдвиге фаз, равном нулю, траектория конца суммарного вектора проходит через нуль координат и представляет собой прямую линию. Из уравнения следует, что при разности фаз теоретических компонентов $q_p - q_s = 0$ зависимость между электрическими векторами линейная (E

$$\frac{p}{A}$$

$$- E$$

$$\frac{s}{A}$$

$$\frac{s}{2}$$

= 0, откуда E

$$= E$$

$$\cdot A$$

$$\frac{p}{A}$$

, то есть и поляризация линейная с наклоном A

$$\frac{p}{A}$$

(рис.3,а). Вектор E может быть равен нулю только при условии равенства обоих векторов нулю (из-за их перпендикулярности). Такое возможно, если разность фаз равна нулю. При равенстве временных фаз q

$$= q$$

и модулей A

$$= A$$

диагональ прямоугольника в любой момент времени имеет один и тот же угол наклона - 45

к горизонтали (к вектору E

) в плоскости сечения луча. Траекторией конца суммарного вектора будет прямая линия. Луч окажется линейно поляризованным. Если A

$$1A$$

, а фазы остаются равными нулю или разность фаз равна нулю, то угол наклона

плоскости поляризации к горизонту изменяется.

Круговая поляризация. При разности фаз $q_p - q_s = 90^\circ$ и равенстве амплитуд колебаний $A_p = A_s = A$

поляризация круговая, циркулярная E

$$E = \frac{A_p}{2} \cos^2(\omega t + q_p) + \frac{A_s}{2} \cos^2(\omega t + q_s)$$

; конец вектора $E = (E_p \cos(\omega t + q_p) + E_s \sin(\omega t + q_p)) e^{-i(\omega t + q_p)}$

$$E = \frac{A_p}{2} \cos^2(\omega t + q_p) + \frac{A_s}{2} \cos^2(\omega t + q_s)$$

в зависимости от времени описывает окружность (рис.3,б) по или против часовой стрелки. В любой момент времени суммарный вектор будет равен

$$E = [A_p^2 \cdot \cos^2(\omega t + q_p) + A_s^2 \cdot \cos^2(\omega t + q_s)]^{1/2} =$$

$$= A_p \cdot [\cos^2(\omega t + q_p) + \sin^2(\omega t + q_p)]^{1/2} = (E_p^2 + E_s^2)^{1/2} = A_p = A_s = \text{const.} \quad (4)$$

При этом конец вектора E в зависимости от времени описывает траекторию по окружности в правовинтовом направлении в плоскости, перпендикулярной к направлению луча. Это будет поляризованный луч правоциркулярного вращения. При отрицательном сдвиге фаз на 90° получится левоциркулярное вращение луча.

Эллиптическая поляризация (рис.3,в). При равенстве $A_p = A_s$ и сдвиге фаз, не кратном 90°

(от нуля до 90°)

) $0 < \varphi$

ρ
- q

s
 $< 90^\circ$
0

, получится эллиптическое распределение величины суммарного вектора по азимуту в перпендикулярной плоскости к направлению луча (в плоскости E

ρ
и E

s
) . При сдвиге фаз q

ρ
- q

s
 $= 90^\circ$
0

и неравенстве амплитуд горизонтального A

s
и вертикального A

ρ
составляющих A

ρ
 1A

s
получится также эллиптическая поляризация. Таким образом, в диапазоне фаз $0 < \varphi$

ρ
- q

s
 $< 90^\circ$
0

эллиптическая поляризация обусловлена как сдвигом фаз, так и неравенством амплитуд вертикальной и горизонтальной составляющих электрического вектора.

Естественный свет - это такой свет, в котором не проявляются преимущественное направление колебаний или направление вращения. Однако практически в большинстве случаев естественный свет поляризован со средней эллиптичностью в $s = 15^\circ$. Для описания эллиптичности определяющими являются четыре параметра (рис.4):

- эллиптичность интенсивности луча кругового сечения $\text{tg} \epsilon = + b/a$;

- азимут большой оси эллипса в плоскости XOY $\quad j$;

- отношение амплитуд ортогональных компонентов $A_p / A_s = \operatorname{tg} Y$; (5)

- разность фаз ортогональных компонентов $q_p - q_s = D$;

Изменения поляризации при отражении в зависимости от толщины поверхностной пленки и коэффициентов преломления подложки и пленки описываются следующей теорией. Согласно приведенным принятым обозначениям эллиптичности (5) можно составить равенство отношения эллиптичностей отраженного (r) и падающего (i) лучей:

$$\operatorname{tg} Y_r / \operatorname{tg} Y_i = (A_{pr} / A_{sr}) / (A_{pi} / A_{si}). \quad (6)$$

Преобразуем это равенство к следующему виду:

$$(A_{pr} / A_{sr}) / (A_{pi} / A_{si}) = (A_{pr} / A_{pi}) / (A_{sr} / A_{si}) = r_p / r_s, \quad (7)$$

где r_p, r_s - коэффициенты отражения p- и s- плоских волн в отдельности, называемые *френелевскими обобщенными амплитудными отношениями*

При записи в комплексной форме с учетом амплитуды и начальной фазы плоской волны равенство (7) переписется в виде:

$$\operatorname{tg} Y_r \cdot \exp[j(q_{pr}-q_{sr})] / \operatorname{tg} Y_i \cdot \exp[j(q_{pi}-q_{si})] = r_p/r_s . \quad (8)$$

С учетом (5) $D=q_p-q_s$ получим:

$$\operatorname{tg} Y_r \cdot \exp[j(q_{pr}-q_{sr})] / \operatorname{tg} Y_i \cdot \exp[j(q_{pi}-q_{si})] = (\operatorname{tg} Y_r/\operatorname{tg} Y_i) \cdot \exp[j(D_r-D_i)]. \quad (9)$$

Если принять $\operatorname{tg} Y_r/\operatorname{tg} Y_i = \operatorname{tg} Y$ (10)

как изменение отношения амплитуд р-, s-колебаний, а

$$D_r - D_i = D \quad (11)$$

как изменение сдвига их фаз в результате отражения, то из (8)-(11) получим фундаментальное уравнение эллипсометрии:

$$\operatorname{tg} Y \cdot \exp(jD) = r_p/r_s. \quad (12)$$

Френелевские коэффициенты r_p, r_s для разных поверхностных структур различны. Приведем примеры для простейшего случая - границы раздела двух сред и для случая прозрачной пленки на подложке.

Для границы раздела двух сред связь между амплитудами компонент электрического вектора с оптическими константами материала выражается следующими формулами Френеля:

$$r_p = A_{pr}/A_{pi} = (N_2 \cdot \cos \Phi_1 - N_1 \cdot \cos \Phi_2) / (N_2 \cdot \cos \Phi_1 + N_1 \cdot \cos \Phi_2) =$$

$$= \operatorname{tg}(\Phi_1 - \Phi_2) / \operatorname{tg}(\Phi_1 + \Phi_2);$$

$$r_s = A_{sr} / A_{si} = (N_1 \cdot \cos \Phi_1 - N_2 \cdot \cos \Phi_2) / (N_1 \cdot \cos \Phi_1 + N_2 \cdot \cos \Phi_2) =$$

$$= -\sin(\Phi_1 - \Phi_2) / \sin(\Phi_1 + \Phi_2); \quad (13)$$

$$t_p = A_{pt} / A_{pi} = 2N_1 \cdot \cos \Phi_1 / (N_2 \cdot \cos \Phi_1 + N_1 \cdot \cos \Phi_2) =$$

$$= 2 \sin \Phi_2 \cdot \cos \Phi_1 / \sin(\Phi_1 + \Phi_2) \cdot \cos(\Phi_1 - \Phi_2);$$

$$t_s = A_{st} / A_{si} = 2N_1 \cdot \cos \Phi_1 / (N_1 \cdot \cos \Phi_1 + N_2 \cdot \cos \Phi_2) =$$

$$= \sin \Phi_2 \cdot \cos \Phi_1 / \sin(\Phi_1 + \Phi_2),$$

где Φ_1, Φ_2 - углы падения и преломления; $N = n - jk$ - комплексный показатель преломления, где n - действительная часть показателя преломления, k - мнимая часть показателя преломления, или *коэффициент экстинкции*, связанный с размерным коэффициентом поглощения (α) соотношением $\alpha = 4\pi k / \lambda$ (иногда k называют просто коэффициентом поглощения); r, t - коэффициенты отражения и пропускания (прохождения) соответственно;

индексы p, s - составляющие электрического вектора соответственно параллельной и перпендикулярной плоскости падения-отражения луча.

Составляющая с индексом s параллельна исследуемой поверхности и до и после отражения луча;

индексы i, r, t относятся к падающему, отраженному и прошедшему лучам соответственно;

индексы 1 - атмосфера; 2 - пленка.

Заметим, что согласно законам Снеллиуса для света угол падения равен углу отражения, а при преломлении: $N_1 \sin \Phi_1 = N_2 \sin \Phi_2$.

Вычисление оптических констант чистых поверхностей для одной границы раздела с использованием D и Y , полученных в результате эллипсометрических измерений, в общем случае производится с помощью следующих формул:

$$n_2 - k_2 = \sin^2 \Phi_1 \cdot \{1 + [\operatorname{tg}^2 \Phi_1 (\cos^2 2Y - \sin^2 2Y \cdot \sin^2 D)] / (1 + \sin 2Y \cdot \cos D)^2\};$$

$$2nk = \sin^2 \Phi_1 \cdot \operatorname{tg}^2 \Phi_1 \cdot \sin 4Y \cdot \sin D / (1 + \sin 2Y \cdot \cos D)^2. \quad (14)$$

Простой зависимостью описывается взаимосвязь эллипсометрического параметра с показателем преломления для жидкой пленки на диэлектрике:

$$Y = \arctg[(n \cdot \sin^2 j_1 - a \cdot \cos j_1) / (n \cdot \sin^2 j_1 + a \cdot \cos j_1)], \quad (15)$$

$$\text{где } a = (N_2 - n_1 \cdot \sin^2 j_1)^{1/2}.$$

Для случая прозрачной пленки на подложке в системе «воздух (1) - пленка (2) - подложка (3)» (рис.5) френелевские обобщенные амплитудные отношения имеют вид:

$$r_p = A_{pr}/A_{pi} = [r_{p,1-2} + r_{p,2-3} \exp(-2jd)] / [1 + r_{p,1-2} \cdot r_{p,2-3} \exp(-2jd)];$$

$$r_s = A_{sr}/A_{si} = [r_{s,1-2} + r_{s,2-3} \exp(-2jd)] / [1 + r_{s,1-2} \cdot r_{s,2-3} \exp(-2jd)]; \quad (16)$$

$$t_p = T_{pr}/T_{pi} = [t_{p,1-2} + t_{p,2-3} \exp(-jd)] / [1 + t_{p,1-2} \cdot t_{p,2-3} \exp(-2jd)];$$

$$t_s = T_{sr}/T_{si} = [t_{s,1-2} + t_{s,2-3} \exp(-jd)] / [1 + t_{s,1-2} \cdot t_{s,2-3} \exp(-2jd)],$$

где r_p r_s - френелевские обобщенные амплитудные отношения по отражению; t_p t_s - френелевские обобщенные амплитудные отношения по пропусканию; A с индексами – электрические векторы падающего и отраженного лучей, T - электрические векторы проходящего луча; d - фазовая толщина пленки, для поглощающих пленок является комплексной величиной; индексы p, s - составляющие электрического вектора соответственно параллельной и перпендикулярной плоскостей падения-отражения луча. Составляющая с индексом s параллельна исследуемой поверхности и до, и после отражения луча;

индексы i, r относятся к падающему и отраженному лучу соответственно;

индексы: 1 - атмосфера; 2 - пленка; 3 - подложка. индекс 1-2 относится к границе раздела атмосфера-пленка; индекс 2-3 - к границе раздела пленка-подложка. Коэффициенты отражения $r_{p,1-2}$, $r_{p,2-3}$, $r_{s,1-2}$, $r_{s,2-3}$ и пропускания $t_{p,1-2}$, $t_{p,2-3}$, $t_{s,1-2}$, $t_{s,2-3}$ определяются с помощью формул для одной границы раздела по формулам (13).

Связь между фазовой (волновой - d) и линейной (метрической - d) толщиной непоглощающей пленки определяется по формуле:

$$d = 360 \cdot N_2 \cdot (d/l) \cdot \cos \Phi_2 = 360 \cdot (d/l) \cdot (N_2^2 - N_1^2 \cdot \sin^2 \Phi_1)^{1/2}, \quad (17)$$

где l - длина волны света в вакууме.

При подстановке френелевских обобщенных отношений можно получить конкретное уравнение отражения в системе "пленка-подложка" для эллипсометрии, тоже характеризуемое как фундаментальное:

$$\exp(jD) \cdot \operatorname{tg} Y = [r_{p,1-2} + r_{p,2-3} \cdot \exp(-2jd)] / [1 + r_{p,1-2} \cdot r_{p,2-3} \cdot \exp(-2jd)] \times \\ \times [r_{s,1-2} + r_{s,2-3} \cdot \exp(-2jd)] / [1 + r_{s,1-2} \cdot r_{s,2-3} \cdot \exp(-2jd)]. \quad (18)$$

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ И РАСШИФРОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ. Из результатов теории видно, что для определения оптических констант (n , k) простой поверхности (без пленки) важно знать величину угла падения Φ_1 и эллипсометрические параметры Y и D (14). Угол падения измеряется с помощью гониометра. Относительное изменение амплитуд параллельной (p) и перпендикулярной (s) компонент падающего (i) и отраженного (r) лучей Y , Y_i определяется из параметров эллипсов поляризации (рис.4). В свою очередь, большая (a) и малая (b) оси эллипса измеряются по интенсивности тока фотоумножителя, а угол наклона (j) эллипса - по лимбам поляризатора, анализатора и компенсатора. Относительный сдвиг фаз D

p
-, D

s
-компонент падающего и отраженного лучей определяется по угловым лимбам оптических элементов эллипсометра.

Для пленочной системы фундаментальная формула эллипсометрии содержит также коэффициенты отражения для p -, s -составляющих компонентов монохроматического луча для границ "атмосфера-пленка" и "пленка-подложка": $r_{p,1-2}$, $r_{p,2-3}$, $r_{s,1-2}$, $r_{s,2-3}$. Эти коэффициенты определяются по параметрам эллипса с использованием формул (13). Они могут быть измерены экспериментально с помощью поляризатора. Оптические константы и толщины пленок могут быть определены по формулам (14), (15), (17).

Эллипсометрические измерения проводятся в основном двумя способами. Эллиптичность первичного пучка изменяется до тех пор, пока отраженный от исследуемой поверхности свет не станет линейно поляризованным. И наоборот, облучая исследуемую поверхность линейно поляризованным светом, в результате отражения получают эллиптически поляризованный луч, эллиптичность и азимут эллипса поляризации которого измеряют. Поскольку при линейной поляризации начальные фазы $q_p = q_s$ равны, то сдвиг фаз p - и s -компонент отсутствует. При обоих способах измерений это дает начальную точку отсчета. Поэтому величина δ может быть определена по показаниям лимбов поляризатора, компенсатора и анализатора. При равенстве амплитуд p - и s -компонент линейная поляризация получается при 45° к плоскости падения-отражения и через каждые 90° по азимуту сечения луча. Это дает нулевые точки отсчета и разделяет сечение на четыре симметричные зоны. Основным элементом измерения D являются установление линейной поляризации, затем поворот, например компенсатора, для установления заданного эллипса. По разности показаний угловых лимбов определяется разность фаз q

$$\frac{p}{s} = q$$

Величина Y определяется из отношений амплитуд p - и s -компонент, которые, в свою очередь, вычисляются по значениям малой и большой осей эллипса и азимутального угла j эллипса. Заметим, что ориентация векторов p - и s -компонент относительно плоскости падения-отражения неизменна, а ориентация эллипса изменяется. Процедура измерений эллиптичности [малой (a) и большой (b) осей и азимутального угла (j) эллипса] заключается в регистрации зависимостей величины тока фотоумножителя от азимутального положения анализатора, или компенсатора, или поляризатора. Таким образом, первичной экспериментальной информацией в эллипсометрии являются зависимости интенсивности зондирующего и отраженного лучей от азимутального угла при различных условиях.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ. Среди оптических методов исследований, основанных на трех разных принципах, атомная эмиссионная спектроскопия относится к спектрофотометрическим методам (с использованием интерференционных и поляриметрических методов). Этот метод известен под названиями атомная спектроскопия, атомная эмиссионная спектроскопия, эмиссионная спектроскопия и, больше всего, атомный эмиссионный анализ. В названии метода под эмиссией подразумевается испускание фотонов (*emission*) возбужденными или ионизованными атомами.

Метод атомной эмиссионной спектроскопии предназначен для определения типов атомов химических элементов и молекул в составе веществ, разработан первым из методов элементного анализа - за 10 лет до открытия Д.И.Менделеевым своей Таблицы и является самым распространенным методом анализа до настоящего времени.

Суть метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) заключается в атомизации исследуемого вещества, в возбуждении анализируемых атомов до состояния свечения одним и тем же энергетическим воздействием (например, электрической дугой) и в регистрации излучаемого возбужденными атомами спектра света по длинам волн.

Метод осуществляется сжиганием (для атомизации и возбуждения) исследуемой пробы в электрическом разряде (дуге, искре), образуемом между сверхчистыми электродами, сбором и разложением испускаемого светового излучения в видимом диапазоне в спектр с помощью монохроматора, полихроматора (или другого спектрального аппарата) и одновременной регистрацией отдельных участков спектра фотопластинкой.

Полученный линейчатый спектр на сплошном фоне по набору линий, расположению их по длинам волн и относительной интенсивности индивидуален для каждого материала. Сравнением полученного линейчатого спектра с образцовыми спектрами чистых материалов определяется тип атомов химического элемента; микрофотометрированием измеряется интенсивность почернения фотопластинки в линиях. По величинам интенсивности линий определяется концентрация атомов в исследуемом материале и проводится количественный анализ примесей с чувствительностью до $10^{-3}\%$ при минимальной навеске пробы до 30-50 миллиграмм. Результатом исследований является атомный или молекулярный состав веществ с определением концентрации.

Объектами исследований могут являться вещества всех типов: твердые тела, жидкости, газы, биоматериалы в виде массивных тел и микрочастиц.

Длительная история развития метода дала много технических вариантов реализации. Наиболее распространенные варианты промышленных спектрометров содержат аппаратуру для дуги (искры) со сверхчистыми угольными электродами, монохроматор

для разложения света в спектр, входную оптическую систему для фокусировки излучения дуги, содержащей излучение исследуемого вещества, на вход монохроматора, коллектор с регистрирующей фотопластинкой на выходе монохроматора для регистрации одновременно всего спектра методом накопления по времени горения дуги.

С развитием теории излучения света, техники эксперимента, методического обеспечения спектральный анализ развивается по многим направлениям в виде автономных методов. Различаются они в основном подготовкой и подачей пробы для анализа, способом энергетического возбуждения атомов, диапазоном излучаемых и регистрируемых волн, способом измерения излучения.

Для атомизации твердого тела и одновременного возбуждения атомов аналогично искре используют лазерное распыление поверхности с регистрацией излучения распыленного факела (*эмиссионный лазерный микроанализ*).

Для атомизации и возбуждения пробы вместо дуги используют специальную горелку с газовым пламенем (*пламённая спектроскопия*).

Для анализа *жидких проб* прибор оснащается пульверизатором, впрыскивающим пробу в дугу или пламя горелки.

Для анализа твердых тел осуществляют отбор пробы лазерным распылением и подачей распыленного материала газовым потоком в пламя горелки [*пламённая спектроскопия с лазерной абляцией* (распылением)].

Для повышения чувствительности прибор оснащается зеркально-линзовой системой сбора излучения дуги и фокусировки ее на вход монохроматора. Для повышения разрешающей способности используются дифракционно-призмные многоканальные монохроматоры и *полихроматоры*.

Для визуального наблюдения спектра вместо фотопластинки размещается экран. Такой

прибор называется *стилоскопом*.

Для одновременной регистрации нескольких элементов созданы *многоканальные спектрометры* на полихроматорах с выходными диафрагмами, настраиваемыми на линии конкретных элементов.

Для повышения чувствительности в многоканальных спектрометрах на полихроматорах сигнал на выходе каждого канала вместо фотопластинки регистрируется конденсаторным накоплением заряда. Такие приборы названы *квантометрами*.

Для повышения чувствительности вместо конденсаторного накопления на выходе каждого канала сигнал регистрируют с помощью координатно-чувствительных детекторов (КЧД) на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС) или фотоэлектронных преобразователей с эмиттерами с отрицательным электронным средством (ФЭП ЭОС). Такой прибор стали называть *спектрометром с матричным коллектором* и также квантометром.

Для оперативной настройки на нужные элементы выходные механические диафрагмы заменяются электронным диафрагмированием с помощью коллектора с КЧД. Перспектива развития сформировалась на основе совершенствования электронных устройств прибора и программного обеспечения.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ. ИСТОРИЯ МЕТОДА. При нагревании и других энергетических воздействиях тела, жидкости, пары атомизируются, атомы возбуждаются и излучают и поглощают свет с характеристическим линейчатым спектром, индивидуальным для каждого химического элемента и молекулярного соединения. По этим спектрам определяют тип атомов и молекулярных соединений. Определяющее значение в достоверности результата имеют методики анализа и расшифровки спектров.

Начиная с Аристотеля (384-322 до н.э.), природу цветов объясняли смешением света и тьмы, разной границей между светом и тенью: точнее, тем, что свет в середине и на краю луча (на границе луча) проявляет разные свойства из-за разного взаимовлияния световых корпускул друг на друга. Возникновение радуги первым смоделировал на

шарах с водой, объяснил двумя преломлениями и одним отражением в капле и описал около 1590 года итальянский архиепископ Антонио де Доминис. Его труд опубликован в 1611 году. В 1621 году голландский ученый В.Снеллиус (1580-1626) открыл важный для дисперсии цветов закон преломления (не опубликовал). Разложение света в спектр наблюдал французский ученый Рене Декарт (латин. - Картезий; отсюда - картезианство) (1596-1650). Он первым положил начало оптике как науке своей работой "Диоптрика", вышедшей в 1637 году. В ней описаны явления отражения, преломления, дифракции, интерференции света и разложения его в спектр. Декарт наблюдал спектр в атмосферных явлениях, моделировал, как и Доминис, действие капельки радуги на стеклянном шаре с водой, наблюдал разложение солнечного света с помощью хрустальной призмы с углом 30° - 40° . Спектр цветов он объяснил на основе корпускулярной модели разной скоростью вращения световых корпускул и соответственно разным отклонением. Декарт наблюдал и объяснил разным вращением корпускул-шариков усиление и подавление света (в будущем интерференцию). Затем эти же явления наблюдал и подробно описал итальянский ученый, философ, иезуит, священник Ф.Гримальди (1618-1663) в сочинении "Физическая наука о свете, цветах и радуге", вышедшем после его смерти в 1665 году. При изучении дифракции Гримальди поставил опыт, подтверждающий интерференцию и соответствующий по идее знаменитому опыту Юнга с двумя отверстиями, выполненному с объяснением природы явления 150 лет спустя. Термин "интерференция" ввел Юнг в 1801 году. Считается, что дифракцию впервые открыл Гримальди, хотя Декарт ставил направленные опыты по изучению дифракции. Гримальди тоже описал солнечный спектр, полученный с помощью призмы.

Первооткрывателем дифракции света считается также английский физик Р.Гук (1635-1703), поставивший опыты по дифракции в 1672 году и выдвинувший гипотезу о поперечности световых волн как сторонник волновой теории. В своей книге "Микрография" в 1665 году Гук описал явление интерференции и объяснил ее разностью хода фронтов лучей (отставанием или опережением), смешение которых по-разному влияет на зрение (подобие интерферометра Фабри-Перо). От работ Гука ведется начало физической оптики. Волновая теория света, на основе которой через 170 лет было объяснено разложение света в спектр, впервые была разработана в 1678 году английским ученым Х.Гюйгенсом (латин. - Гугений) (1629-1695) и опубликована в его "Трактате о свете" в 1690 году.

Несмотря на такие основательные предшествующие работы Доминиса, Декарта, Гримальди, Гука, Гюйгенса, в истории физики принято считать, что белый свет разложил в сплошной спектр цветов с помощью призмы впервые в 1666 году И.Ньютон (1643-1727). По свидетельству Ньютона, он в 1665 году купил призму, чтобы воспроизвести «знаменитое явление цветов». Он также исследовал явления, позже названные интерференцией и дифракцией света; по результатам исследований "колец Ньютона" первым в мире открыл и экспериментально моделировал периодичность в

световых явлениях. Повторяемость цветов при изменении толщины воздушной прослойки (длины пути света) Ньютон объяснил внутренним свойством света: состояниями (в переводе дословно – «припадками», в переводе Вавилова – «приступами») легкого прохождения или преломления. Он измерил длину пути (по современному – длину волны), на котором изменяется это внутреннее состояние однородного (по современному – монохроматического) света. Цветные кольца в тонких пленках несколько раньше наблюдал английский физик, химик, философ Р.Бойль (1627-1691). Корпускулярная природа и периодические свойства света являлись основными положениями в большой последней работе Ньютона «Оптика» (1704). Передачу действия на расстояния (дальнодействие) без передающей среды в световых явлениях и в гравитации Ньютон считал абсурдным и использовал (по мнению автора) как приближение. При описании исследуемых явлений Ньютон не выходил за рамки экспериментальных фактов. В противовес распространенному картезианскому методу познания истины Ньютон работал по принципу *hipoteses non fingo* - гипотез не измышляю. Видимо, по этой причине он не выдвигал физических моделей близкодействия в распространении света и в периодичности его свойств, хотя придерживался такого мнения. Свои гипотезы Ньютон излагал в форме вопросов. Природу цветов в спектре он объяснил принципиально по-новому - без влияния тени, наличием однородного света: «Всякий однородный свет имеет собственную окраску, отвечающую степени его преломляемости, и такая окраска не может изменяться при отражениях и преломлениях». Смешением простых цветов Ньютон получил белый свет.

Дискретность спектра в виде темных линий в солнечном свете впервые обнаружил в 1802 году английский ученый, врач У.Волластон (1766-1828), используя вместо круглого отверстия узкую щель. Эти линии он объяснил как границы цветов в спектре. Волластон в 1801 году открыл ультрафиолетовые лучи (независимо от немецкого физика и химика И.В.Риттера (1776-1810)). На основе известной корпускулярной теории линии правильно объяснены быть не могли. Использование принципа Гюйгенса Волластон привлек вновь внимание к волновой теории света. Интенсивное развитие волновой теории света, позволившей в дальнейшем объяснить природу темных линий солнечного спектра, было активно возобновлено в 1801 году опытами по интерференции английского ученого Т.Юнга (1773-1829). Независимо от Волластона через 12 лет наблюдал, исследовал и определил волновую природу темных линий в солнечном спектре в 1814 году немецкий физик Й.Фраунгофер (1787-1826). В период 1815-23 годов французский физик О.Френель (1788-1827) наряду с Юнгом исследовал и объяснил с точки зрения волновой теории почти все проявления света, включая дифракцию и поперечный характер световых волн. Юнг и Френель явились основателями волновой оптики. Используя явление дифракции, Фраунгофер определил волновой характер темных линий в солнечном спектре и измерил их длины волн. Эти линии, впервые обнаруженные Волластоном, были названы фраунгоферовыми. Фраунгофер ввел в широкое использование дифракционные решетки в 1821 году и считается изобретателем решетки. В инфракрасном диапазоне фраунгоферовы линии впервые наблюдали в 1844-47 годах французские ученые А.И.Л.Физо (1819-1896) и Ж.Б.Л.Фуко (1819-1868). Правильное объяснение линиям Фраунгофера как линиям

поглощения дал немецкий физик Г.Р.Кирхгоф (1824-1887) в середине века. Связь между линиями поглощения и излучения первым установил в 1849 году Ж.Фуко.

Началом атомной и молекулярной спектроскопии считается установление в 1859 году Г.Р.Кирхгофом соотношения между испускательной и поглощательной способностями тел, получившего название закона Кирхгофа: "Отношение мощности спонтанного испускания к приведенной объемной поглощательной способности равно объемной плотности равновесного излучения". На этой основе в 1859 году физик Г.Р.Кирхгоф и химик Р.В.Бунзен (1811-1899) открыли и начали развивать спектральный анализ. Смысл его заключается в использовании дискретности спектра излучаемого атомами света для определения типа этих атомов, их принадлежности к химическим элементам. Методом спектрального анализа Кирхгоф и Бунзен открыли новые химические элементы, назвав их по цвету линий: цезий (голубой), 1859, и рубидий (красный), 1860. Они объяснили природу фраунгоферовых линий. Первый подробный атлас спектра солнечного света составил в 1868 году шведский ученый А.Й.Ангстрем (1814-1874). В 1881 году американский физик Г.Роуланд (1848-1901) изготовил вогнутую отражательную дифракционную решетку и в 1886-89 годах составил с ее помощью атлас спектра солнца длиной в 20 метров. Он определил длины волн линий поглощения с точностью до 0.01 \AA . Затем французские физики Ш.Фабри (1867-1945) и А.Перо (1863-1925) предложили в 1894 году исключительно простой спектральный аппарат, обладающий колоссальной и непревзойденной до сих пор разрешающей силой.

Основой теории атомных и молекулярных спектров явились во многом экспериментальные исследования американского физика Р.У.Вуда (1868-1955), в частности открывшего в 1902 году явление оптического резонанса. Это явление играет большую роль в эмиссионной спектроскопии. На основе оптического резонанса в дальнейшем были построены также лазерный эффект, атомно-флуоресцентная и атомно-абсорбционная спектроскопии.

Эмиссионная спектроскопия оказалась первым и по настоящее время самым распространенным и высокоэффективным методом анализа состава веществ. Особое развитие теория спектрального анализа получила после 1913 года на основе квантовых представлений, связанных с теорией Бора.

В 1916 году А.Эйнштейном (1879-1955) введены коэффициенты для спонтанного (А) и индуцированного (В) излучений, которые в литературе часто относят к оптической

спектроскопии, к лазерному эффекту усиления света и к предсказанию физики действия лазера. Эти коэффициенты Эйнштейн ввел при выводе закона теплового излучения (формулы Планка) и использовал для расчета движения молекул в поле излучения, а именно для определения передаваемого молекуле импульса квантом излучения. (Понятие фотон ввел Пайерлс в конце 20-х годов.) Эйнштейн предположил, что «в результате процесса индуцированного излучения передаваемый импульс (молекуле) имеет... противоположное (пучку) направление». И другое предположение: «Если молекула изотропна, то мы должны считать равновероятными все направления спонтанного излучения. В случае неизотропной молекулы мы приходим к такому же утверждению, если ее ориентация меняется с течением времени по законам случая. Впрочем такого же рода предположения нужно принять и для статистических законов индуцированного излучения (В), ибо в противном случае константы B_{mn} (излучения) и B_{nm} (поглощения) должны были бы зависеть от направления; мы можем избежать этого, приняв изотропность или псевдоизотропность молекулы». Энергетические квантованные состояния «молекулы» согласно физике теплового излучения должны быть обусловлены осцилляциями (кинетическими колебаниями) «молекулы». Однако теперь известно, что отдельные молекулы тепловые кванты не излучают. Источником теплового излучения являются «гармонические осцилляторы», «резонаторы Планка», энергия колебаний которых определяется температурой осцилляторов. Поэтому коэффициенты А и В, введенные Эйнштейном для теплового излучения, из-за разной природы с оптическими процессами не могут относиться к оптическим переходам и тем более к лазерному эффекту. Эмиссионная спектроскопия и лазерный эффект усиления света основаны на других физических принципах – тоже на спонтанных и индуцированных переходах, но в электронных оболочках.

Открытие оптического резонанса, квантового характера излучения, корпускулярно-волнового характера света, квантованности атомных уровней, простой формулы спектральной серии водорода Бальмера ($n=2$) (1885), а затем других водородных серий [Лаймана ($n=1$), Пашена ($n=3$), Брекета ($n=4$), Пфунда ($n=5$), Хампфри], рентгеновских и гамма-лучей, дискретности в рентгеновских спектрах, парамагнитного резонанса, комбинационного рассеяния, а также развитие техники эксперимента явились основой многих новых видов спектрального анализа как по физическому принципу, так и по технической реализации.

Спектры испускания паров многих разных металлов исследовал в 1924-26 годах советский физик А.Н.Теренин (1896-1967), в том числе при оптическом резонансном возбуждении. Они составили основу атласа и градуировочных материалов для расшифровки результатов спектральных исследований. Большое влияние на развитие атомной и молекулярной спектроскопии оказало обнаружение в 1928 году комбинационного рассеяния индийскими физиками Ч.В.Раманом (1888-1970) и К.Кришнаном (1898-1961) (Нобелевская премия 1930 года) и в том же году одновременно, независимо советскими физиками Л.И.Мандельштамом (1879-1944) и

Г.С.Ландсбергом (1890-1957).

Несмотря на грандиозные научные успехи, широкое практическое применение методы анализа веществ получили в начальный период интенсивного развития разных отраслей промышленности. Становление методов спектрального анализа относится к периоду 1920-50 годов. До 30-х годов спектральный анализ рассматривался как метод, совершенно не пригодный для количественных определений. Он применялся лишь как индикатор для контроля чистоты материалов: "спектральная чистота" ($10^{-2}\%$) считалась оценкой высокой чистоты и гарантией достоверности этой оценки. С развитием методических основ и аппаратной базы значительно расширены аналитические возможности метода. С развитием промышленности "спектральной чистоты" стало недостаточно.

В 1932 году советский исследователь Б.А.Ломакин выявил простое соотношение между интенсивностью аналитической линии и концентрацией атомов $I = f(C)$ [формула (15)]. Это соотношение легло в основу количественного спектрального анализа. С этого времени метод эмиссионной спектроскопии завоевал место в составе производственных, технологических и аналитических средств, включаемых в технологическую документацию, и получил мощный импульс развития. Обязательное оснащение приборами промышленных предприятий обеспечило широкое развитие метода на новом, метрологическом уровне и потребовало перехода от уникальных лабораторных приборов к созданию надежных серийных спектральных приборов для промышленного производства с необходимым методическим обеспечением. Первый серийный отечественный спектрограф для ультрафиолетовой и видимой областей был создан в 1936 году, второй - в 1945 году; в 1956 году был создан первый многоканальный квантометр. В данной работе ограничимся рассмотрением спектральных методов видимого диапазона волн.

Спектральный анализ основан на энергетическом возбуждении атомов исследуемого вещества, в результате чего атомы (отдельные атомы) излучают свет с линейчатым спектром или дискретно, избирательно поглощают его. Расположение линий в спектре (длины волн) для каждого типа атомов индивидуально. По спектру излучения можно определить тип излучающих атомов. Реальный спектр представляет собой сплошную гамму цветов радуги со светлыми и темными параллельными полосами и линиями. На черно-белой фотопластинке спектр отражается интенсивностью засветки. После фотометрирования интенсивность засветки в зависимости от длины волны излучения представляет собой график сплошного фона с пиками-максимумами (светлые линии излучения) и пиками-провалами - минимумами (темные линии поглощения). В эмиссионных спектрометрах линии поглощения устраняются формированием источника излучения и режимом работы. При использовании фотоэлектрического коллектора

спектр есть функция интенсивности потока фотонов в зависимости от длины волны. Для молекул спектры полосато-линейчатые и очень сложные в расшифровке, а для твердых и жидких тел - сплошные и малоинформативные.

Для света видимого диапазона известны три основных спектральных метода определения элементного состава веществ: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) и атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС). Эти методы анализа основаны на поглощении дискретных порций энергии при возбуждении и испускании фотонов дискретных энергий при релаксации, индивидуальных по значениям для каждого типа атомов. Необходимыми условиями во всех трех методах являются полная атомизация исследуемого вещества и превращения его в пар, плазму, раствор одиночных атомов с целью исключения возможного присутствия молекул и кластеров, усложняющих и так сложные атомные спектры.

Атомная эмиссионная спектроскопия характерна тем, что процессы атомизации и возбуждения атомов совмещены и осуществляется одновременно в дуге или искре. Излучение регистрируется тоже одновременно с возбуждением.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на явлении резонансного поглощения света свободными атомами и безызлучательной релаксации атомов. Для этого разделяются процессы атомизации исследуемого вещества и возбуждения свободных атомов, осуществляемого отдельным источником света. Атомизация осуществляется разложением пробы в растворителе и распылением раствора в пламени. По резонансной частоте возбуждения атомов и степени поглощения света определяют тип и концентрацию атомов. При облучении пробы белым светом в спектре появятся темные линии.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия основана на тех же физических процессах, что и эмиссионная спектроскопия: атомизация вещества, возбуждение атомов, релаксация с эмиссией фотонов, регистрация спектра излучения (на фотопластинке или координатно-чувствительном коллекторе); отличается от эмиссионной спектроскопии добавлением процессов оптической стимуляции возбуждения флуоресценции. Для этого используются дополнительные источники света с длиной волны, равной длине волны возбуждаемого излучения. Такое излучение вызывает резонансное возбуждение уровней и резонансное излучение фотонов. Среди рассматриваемых по своим физическим принципам метод имеет наилучшие пределы обнаружения. Аппаратура одинакова с ААС.

Метод АЭС является до сих пор самым распространенным в промышленности и лабораторной практике. Он послужил основой развития всех других спектральных методов. Поэтому рассмотрим его подробнее.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА. Анализ строится на основе атомизации вещества, возбуждения атомов до состояния излучения, разложения излучения в спектр, регистрации и идентификации спектра.

В спектрометре процесс испускания фотонов характеризуется как эмиссия (*emission*) частиц, а при разложении их монохроматором в спектр фотоны характеризуются как излучение. Эта терминология используется и далее. В теории излучения рассматриваются как процессы излучения непрерывных электромагнитных волн (*radiation*), так и процессы испускания (*emission*) и регистрации спектра фотонов. В эмиссионной спектроскопии под регистрацией излучения подразумевается в соответствии с волновой теорией регистрация спектров эмитированных фотонов.

Атомизация. Физически процесс атомизации представляет собой обычное испарение, но в виде отдельных атомов. Она осуществляется сообщением атомам вещества энергии, превосходящей энергию связи. В гомогенных (однофазовых) веществах энергия связи одинакова для всех атомов. В многофазных материалах, состоящих из различных веществ и соединений, энергия связи одного и того же типа атомов зависит от фазы (соединения), в которой находятся атомы. Например, кремний в монокристалле и окиси кремния имеет разную энергию связи и испаряется по-разному.

Возбуждение атомов. В результате превращения пробы в атомный пар атомы могут оказаться: 1) нейтральными невозбужденными; 2) нейтральными возбужденными, 3) положительно ионизованными - без валентного электрона; 4) положительно многократно ионизованными - без нескольких электронов; 5) отрицательно ионизованными с лишним электроном или электронами.

Атомы всех химических элементов имеют большой набор свободных энергетических

уровней типа различных серий, на которые могут быть возбуждены электроны. Например, для водорода наблюдаются энергетические состояния (ридберговские атомы) с квантовым числом до $n=1000$ (столько свободных уровней) и радиусом орбиты около 100 микрон. Но это в сверхвысоком вакууме и редко. Нижний уровень водорода имеет радиус орбиты 0.5 \AA и энергию связи $eV_{i1} = -13.5 \text{ эВ}$. Наиболее вероятные уровни возбуждения для всех атомов находятся ниже нулевого уровня энергии с квантовыми числами до

n

$=10$. Для получения излучения в видимом диапазоне волн ($3800 - 7500 \text{ \AA}$) необходимы энергетические переходы с энергиями в пределах соответственно $3.26 - 1.65 \text{ эВ}$, отсчитываемыми от невозбужденного уровня внешнего (валентного) электрона атома, то есть от первого потенциала ионизации e

V

$i1$

. Так как первые потенциалы ионизации всех атомов находятся между значениями для цезия e

V

$i1$

(Cs) $= 3.87 \text{ эВ}$ и для гелия e

V

$i1$

(He) $= 24.3 \text{ эВ}$, атомы всех химических элементов имеют вероятностную возможность излучать свет в видимом диапазоне под действием энергетического возбуждения. Энергия фотона связана с длиной волны соотношением

$$E(\text{эВ}) = 12397 / l (\text{ \AA}). \quad (1)$$

Самый большой энергетический переход для возбуждения фиолетового излучения $DE = 3.26 \text{ эВ}$ меньше самого малого потенциала ионизации (для цезия)* то есть переход в 3.26 эВ может быть в полосе энергий от уровня первого потенциала ионизации цезия до нулевого уровня вакуума. Верхний предел для вакуумного ультрафиолета составляет более 40 эВ .

В терминах "потенциал ионизации", "потенциал возбуждения уровня" понятием "потенциал" означает не напряжение, а энергия. Поэтому такие термины (связанные с энергетическими уровнями атомов) следует понимать как "энергия ионизации", "энергия возбуждения уровня" и т.д. Приведенные термины являются общепринятыми, и изменять их не следует.

Физических механизмов возбуждения несколько, и в основном их реализация в том или ином приборе зависит от способа технической реализации метода, от способа атомизации. Возбуждение и ионизация атома происходят под воздействием нескольких видов: 1) кинетическим стряхиванием при соударениях (ударное возбуждение); 2) воздействием светом; 3) неупругим воздействием электронами; 4) воздействием электромагнитным полем на атом; 5) потенциальным взаимодействием атома с отдельными атомами или с поверхностью при испарении; 6) комплексными процессами в газовом разряде и плазме.

Излучение атомами фотонов. Происходит в результате энергетической релаксации возбужденных атомов, возврата в состояние с минимальной свободной энергией. При этом электроны, находясь на уровнях возбуждения, переходят в состояния с меньшей энергией с высвобождением энергии, меньшей, большей или равной энергии возбуждения. В случае возбуждения светом эти процессы характеризуются как смещенная и резонансная флуоресценция (рис.1). Высвобождение энергии происходит, как и во всех атомно-электронных процессах, по трем "каналам" (широко применяемое выражение), то есть тремя путями: испусканием фононов, электронов и фотонов. Потенциальная энергия возбуждения может безызлучательно как процесс гашения переходить во вращательно-колебательную и поступательную кинетическую энергию атома, безызлучательно, тоже в виде гашения, может быть передана испускаемому электрону (оже-эффект) и может быть излучена в виде фотона как носителя полезной информации для метода АЭС. Теоретически количество линий излучения в спектре каждого атома (образно говоря) бесконечно велико. Из-за разной вероятности возбуждения уровней и различной вероятности релаксации по фотонному "каналу", то есть с излучением фотона, количество и интенсивность излучения возбуждаемых разных линий одного и того же атома и линий разных атомов могут значительно отличаться друг от друга. Например, в спектре лития наблюдается всего несколько десятков линий, а в спектре вольфрама или железа известно более 5000 линий. На рис.2 приведен упрощенный спектр висмута. Теоретически количество линий излучения в спектре каждого атома (образно говоря) бесконечно велико.

Рассмотренные три процесса - атомизация, возбуждение, релаксация - являются определяющими физическими процессами в обеспечении чувствительности метода анализа по обнаружению малых количеств атомов в исследуемом материале. Если более полная атомизация и необходимое возбуждение являются процессами, зависящими от способа технической реализации метода, то релаксация с испусканием фотонов определяется природой атома, неуправляема и зависит от возбуждения, то есть от

возбуждаемого перехода и условий релаксации. Для достижения высокой чувствительности метода необходимо обеспечить качественную, более полную атомизацию исследуемого материала и возбуждать уровни, наиболее эффективно релаксирующие по фотонному каналу. Поскольку атомизация и возбуждение в методе АЭС производятся одним и тем же энергетическим воздействием (например, электрическим разрядом, дугой), то обеспечить наилучшие условия атомизации, возбуждения и релаксации в одном приборе не представляется возможным. Разделение этих процессов будет рассмотрено в других методах.

Регистрация. Заключается в измерении полезного сигнала, минимально измеримая величина которого ограничивается шумом, обусловленным фоновым сигналом и аппаратурой. Уменьшение шума осуществляется снижением или полным устранением фонового сигнала и улучшением аппаратуры. Неустранимый статистический шум фонового сигнала является принципиальным ограничителем чувствительности метода.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ. Для получения линейчатого спектра излучения необходимо исследуемое вещество превратить в газовое, паровое состояние и обеспечить условия интенсивного энергетического возбуждения атомов. Для возбуждения атомов необходимо придать им в этом газе высокую кинетическую энергию, создать условия их столкновений друг с другом, а также с электронами и фотонами. Эти условия обеспечиваются в дуговом или искровом разряде. Наиболее эффективное возбуждение атомов осуществляется при неупругих столкновениях атомов с электронами. Упругие столкновения приводят только к изменениям скоростей, а неупругие - повышают (или для возбужденных атомов понижают) потенциальную энергию атома, изменяют его внутреннее состояние, смещают электроны атома со своих энергетических уровней.

При кинетической энергии атомов больше потенциала возбуждения энергетических уровней излучения (энергии перехода, потенциала возбуждения) могут происходить неупругие столкновения атомов, в результате которых часть или вся кинетическая энергия идет на увеличение внутренней энергии атома. Изменение внутренней энергии происходит за счет изменения потенциальной энергии электронов, перехода электронов на уровни возбуждения.

Кинетические процессы. В газе распределение атомов по скоростям максвелловское со средней энергией $E=3/2kT$, где $k=1.38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град = $8.616 \cdot 10^{-5}$ эВ/град d - постоянная Больцмана. Согласно форме распределения высокоэнергетический "хвост распределения" распространяется до бесконечности. Поэтому при любой

температуре имеются атомы, обладающие энергией больше потенциала возбуждения уровня любой энергии. Вероятностный характер процессов столкновения и распределения энергии между атомами показывает, что при повышении температуры количество атомов, превышающих потенциал возбуждения, увеличивается. И когда оно достигнет заметной величины, появится и заметное, доступное практическому измерению или использованию излучение, возникающее при их релаксации.

Для наглядности можно отметить, что при температуре газа 3000 К средняя энергия атомов составит $E = 3/2 \cdot 8.616 \cdot 10^{-5} \cdot 3000 = 0.4$ эВ. Для ударного возбуждения самой длинноволновой малоэнергетической красной линии в 7000 Å необходимы атомы с кинетической энергией больше энергии этого излучения, равной

$$E = 12397/\lambda = 12397/7000 = 1.8 \text{ эВ. Средняя энергия атомов газа при}$$

$$T = 3000 \text{ К меньше в 4.5 раза потенциала возбуждения, а при}$$

$T = 300 \text{ К}$ - в 45 раз. Какая доля атомов из всего количества обладает такой энергией, можно рассчитать по уравнению Максвелла-Больцмана. (Предоставляется выполнить самостоятельно для разных температур.) Задача решается интегрированием распределения от потенциала перехода до бесконечности. В результате решения этой задачи у Уолша появилась идея создания нового метода - атомно-абсорбционной спектроскопии. Очевидно, что при комнатной температуре ударная ионизация практически не играет никакой роли, а при нагреве до 3000 К количество ионов, обладающих энергией больше потенциала возбуждения красной линии, составляет меньше десятой доли от общего количества. Кроме того, не во всех соударениях кинетическая энергия атомов передается на возбуждение электронных оболочек.

Интенсивность спектральной линии. Определение концентрации атомов в методе АЭС основано на зависимости $I = f(C)$ – зависимости интенсивности спектральной линии испускания (эмиссии) от концентрации определяемого элемента в анализируемом объекте:

$$I_x = (1/4\pi) \cdot A_{xqp} \cdot N_{xq} \cdot h\nu_{xqp}, \quad (2)$$

где A_{xqp} - вероятность квантового перехода из состояния q в состояние p ($q > p$); N_{xq} - концентрация атомов, находящихся в состоянии

q в источнике излучения (в исследуемом веществе); ν

ν

ρ

- частота квантового перехода.

При тепловом равновесии наступает равновесие между процессами возбуждения атомов и переходом их в обычное состояние. Чем больше потенциал возбуждения вещества E , тем меньше число частиц, находящихся в возбужденном состоянии при данной температуре. Если концентрация электронов

n

e

$= 10$

$+14$

$- 10$

$+15$

$1/\text{см}$

3

и их распределение по скоростям максвелловское, число возбужденных атомов

N

можно определить по формуле:

$$N = A_{qp} \cdot N_0 \cdot g/g_0 \cdot \exp(E/E_{cp}) = A \cdot N_0 \cdot g/g_0 \cdot \exp(E/kT), \quad (3)$$

где N_0 - общее число атомов данного элемента; N - число атомов, находящихся в возбужденном состоянии с потенциалом возбуждения

E

;

g

и

g

0

- число статистических состояний возбужденных и невозбужденных атомов или (по-другому) число простых термов, составляющих возбужденный и нулевой термы соответственно;

T

- температура источника света;

A

q

ρ

- постоянная для данной линии величина.

Интенсивность света, в частности любой линии, определяется числом испускаемых фотонов $N_{\text{фот}}$ и энергией фотона

$$I = N_{\text{фот}} \cdot h \nu. \quad (4)$$

Так как количество испускаемых фотонов пропорционально числу возбужденных атомов N , то, подставив N из (3) в (4), получим

$$I = k_{\text{фот}} \cdot A_{\text{кр}} \cdot N_0 g/g_0 \cdot \exp(E/kT) \cdot h \nu, \quad (5)$$

где $k_{\text{фот}} = N_{\text{фот}}/N$ – доля возбужденных атомов, релаксирующих с испусканием фотона. Символом E обозначена энергия возбуждения уровня - энергия, необходимая для перевода электрона с уровня потенциала ионизации (принимаемого за нулевой) на уровень возбуждения E . Энергия испускаемого фотона h

ν при релаксации обратно на уровень потенциала ионизации равна энергии возбуждения E

. При релаксации на промежуточный уровень энергия излученного фотона h

$\nu < E$

меньше энергии возбуждения (рис.1). Объединив все постоянные в (5), получим

$$A = k_{\text{фот}} \cdot A_{\text{кр}} \cdot g/g_{0\text{фот}} \cdot h \nu \quad (6)$$

и, заменив число атомов концентрацией $N_0=C$, получим уравнение зависимости эмиссии фотонов от концентрации, энергии уровня возбуждения и температуры дуги:

$$I = A \cdot C \cdot \exp(E/kT). \quad (7)$$

Температура дуги. При постоянной концентрации вещества в источнике света интенсивность спектральной линии сильно зависит от температуры. По мере увеличения T

она быстро растет, проходит через максимум и далее уменьшается (рис.3). Чем больше энергия возбуждения, тем выше температура, при которой достигается максимум излучения. Температура максимума увеличивается также с ростом потенциала ионизации. Спектральные линии щелочных металлов имеют максимум при 4000 К, у бора при большем потенциале ионизации eV

i (бора) = 8.3 эВ максимум интенсивности при $T=6000$ К. Уменьшение после максимума связано с большей ионизацией и соответственно уменьшением общего числа нейтральных атомов, пригодных к возбуждению. Для повышения чувствительности нужно выбрать температуру на максимуме возбуждения.

Отношение интенсивностей $R_T = I_1/I_2$ двух разных линий одного элемента с разными потенциалами возбуждения E_1 и E_2 (разной длины волны) постоянно при неизменной температуре (фикс-пара). Поэтому можно по этому отношению измерять и поддерживать постоянство температуры источника

$$R_T = [A_1 \cdot C \cdot \exp(E_1/kT)] / [A_2 \cdot C \cdot \exp(E_2/kT)] = (A_1/A_2) \exp[(E_1 - E_2)/kT], \quad (8)$$

откуда $\ln R_T = (E_1 - E_2) / kT + \ln(A_1/A_2) = K_1/T + K_2$, (9)

где $K_1 = (E_1 - E_2)/k$ и $K_2 = \ln(A_1/A_2)$ - постоянные для материала, прибора и режима его настройки. Измерив для фикс-пары один раз в калибровочном режиме зависимость отношения R_T от температуры источника, измеряемого независимым способом, можно затем использовать ее как градуировочную кривую для измерения температуры источника.

Количественная градуировка. Если с одного и того же возбужденного уровня при релаксации электроны переходят на разные нижние уровни, то их относительная интенсивность остается постоянной независимо от температуры источника. Такие пары (или наборы линий) называются *гомологичными*. Для гомологичных линий условия возбуждения одинаковые, а релаксация различная. Относительная интенсивность двух гомологичных линий разных элементов не зависит от температуры источника, а определяется только их концентрацией. Такие линии называются *аналитической парой*

. Отношение интенсивностей аналитической пары, характеризующее концентрацию (C) атомов, равно:

$$R_C = I_1/I_2 = A_1 \cdot C_1 \cdot \exp(E_1/kT) / [A_2 \cdot C_2 \cdot \exp(E_2/kT)]. \quad (10)$$

Так как $E_1 \approx E_2 = E$ и температура источника на момент измерения независимо от абсолютной величины одинакова для обоих элементов, то

$$R_C \approx A_1 \cdot C_1 \cdot \exp(E/kT) / [A_2 \cdot C_2 \cdot \exp(E/kT)] = (A_1 / A_2) (C_1 / C_2) = \text{const} \cdot (C_1 / C_2). \quad (11)$$

Если имеется градуировочная зависимость R_C , то при известной концентрации C_1 одного элемента (элемент сравнения, тест-объект, стандартный образец) можно определить концентрацию

C_2 второго неизвестного элемента. Поэтому при количественном анализе используют не абсолютную интенсивность линии, которая сильно зависит от температуры, а относительную интенсивность двух линий с одинаковыми или близкими потенциалами возбуждения (аналитическую пару). Для разных элементов одинаковые потенциалы возбуждения встречаются очень редко, поэтому для подбора аналитической пары принимаются линии с близкими потенциалами возбуждения. Чем ближе потенциалы возбуждения, тем меньше их относительная интенсивность зависит от температуры источника. Практически подобрать достаточно гомологичную аналитическую пару удается не всегда, поэтому стабилизация температуры источника остается необходимой при количественном анализе. Для стабилизации дуги на разных значениях T в плазму дуги вводят пары металлов с разными потенциалами ионизации (рис.4).

Очень важной также является зависимость интенсивности линии от концентрации элемента. Отметим, что предел обнаружения метода может достигать для некоторых элементов 0.0001 %. Изменения концентрации можно наблюдать, измеряя в пределах 6 порядков. При малых концентрациях эта зависимость $I(C)$ линейна. При больших концентрациях рост интенсивности от концентрации уменьшается, зависимость переходит от линейной к логарифмической (рис.5). Это обусловлено эффектом *самопоглощения*

излучения (называют также «эффект *самообращения*

линий»). При больших концентрациях элемента начинается заметное поглощение излученных фотонов невозбужденными атомами этого же элемента. Этот процесс называется

резонансным поглощением

фотонов, или резонансным возбуждением атомов, и происходит с повышенной вероятностью из-за равенства энергий излученного фотона и возбуждаемого перехода. Вследствие этого увеличиваются общее время жизни возбужденных атомов и относительная концентрация возбужденных атомов в источнике (N

N

возб

/

N

невозб

). В итоге увеличивается вероятность столкновений возбужденных атомов с другими и становится интенсивнее процесс гашения возбуждения без излучения фотона. То есть при больших концентрациях усиливается процесс гашения возбужденных атомов и уменьшается вероятность излучения фотонов. Энергия возбуждения "уходит" через фононный канал.

Связь концентрации с интенсивностью с учетом самопоглощения определяется по формуле

$$I = a \cdot C^b, \quad (12)$$

где b - коэффициент самопоглощения; $a = A \cdot \exp(-E/kT), \quad (13)$

тогда $I = C^b \cdot A \cdot \exp(-E/kT) . \quad (14)$

Для большого интервала концентраций используют логарифмические координаты:

$$\lg I = \lg a + b \lg C. \quad (15)$$

При малых концентрациях $b=1$, при больших концентрациях и наличии самопоглощения - $b < 1$. В малых интервалах зависимость (15) всегда линейна (рис.5).

Форма и ширина линии. Форма линии получается фотометрированием на фотопластинке затемненности линии в поперечном сечении. Она представляет собой функцию интенсивности излучения по оси длин волн и формируется на основе гауссова распределения. Теоретически из-за дискретности энергетических уровней атома в газе линии должны быть бесконечно узкими без ширины, как дельта-функции. Физическая ширина линии определяется энергетическими процессами в ядре, в электронной подсистеме атома и внешними воздействиями. При рассмотрении отдельных линий прибором сверхвысокого разрешения оказалось, что каждая из них тоже состоит из отдельных дискретных линий, обусловленных уровнями возбуждения ядра.

Практически при малых концентрациях элемента и высоком разрешении монохроматора, в частности при малой ширине щелей, форма линии описывается гауссовой функцией распределения, как и все статистические процессы, не ограниченные квантовыми условиями для вырожденного газа. Эти физические процессы всегда находятся в свертке функции пропускания прибора, которая тоже обычно имеет гауссовую форму (рис.6).

При больших концентрациях наступает положение, когда интенсивность фотонов в середине линии доходит до условий самопоглощения, а на краях линии этого условия еще нет. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к замедлению роста вершины при сохраняющемся росте функции на краях (рис.6, кривая 3). Вершина пика при этом

уплощается, и на вершине может появиться минимум (кривая 4). При ненастроенном спектрометре, при больших размерах дуги, плотной плазме минимум может дойти до нуля и линия расщепляется, становится двойной (кривая 5). Проявлению этого артефакта (приборного эффекта) может способствовать также измерительная схема при использовании вторичного электронного умножителя. Коэффициент усиления ВЭУ особенно в режиме счета при достижении предельного счета частиц падает до нуля.

Интенсивность пика при количественном анализе, используемая в формулах и в расшифровке результатов, определяется по его максимальной величине. Правильнее интенсивность линии определять по площади пика, особенно при искаженной форме, описанной выше.

Чувствительность метода; предел обнаружения элементов. Это минимальная концентрация атомов, обнаруживаемая в анализируемой пробе (образце), выражаемая в абсолютных долях, процентах весовых – С % вес., (иногда атомных – С % ат.); в атомах/см³; в атомах на

миллион атомов основы -

ppm

(

part per million

; 1

ppm

= 10

-4

% ат.); в атомах на миллиард атомов -

ppb

(

part per billion

; 1

ppb

= 10

-7

% ат.). Для растворов концентрации определяются в нанogramмах или микрограммах исследуемого элемента на литр раствора (1нг/л = 10

-9

г/л, мкг/л).

Спектр метода АЭС относится к типу сигналов с фоновой составляющей, существенно влияющей на предел обнаружения метода в целом. Такой спектр содержит полезный сигнал с пиковой формой, фоновый сигнал пологой формы и, как во всех измерениях,

шум или флуктуацию измеряемой величины. Выходная информация в такой форме получается в большинстве спектрометров. Для таких спектров существует общий принцип оценки предела обнаружения. Как правило, спектры - это зависимости какого-то сигнала в электрической форме от времени, напряжения, длины волны излучения или другого параметра, линейно зависящего от времени. В общем виде спектр в методе АЭС представляется функцией от времени и содержит физической природы полезный сигнал $I_{\text{сиг}}(t)$, фоновый сигнал $I_{\text{фон}}(t)$ и шум $I_{\text{шум}}(t)$, находящиеся в свертке:

$$I_{\text{физ}}(t) = I_{\text{сиг}}(t) * I_{\text{фон}}(t) * I_{\text{шум}}(t), \quad (16)$$

где: знак (*) - есть знак действия свертки. Так как фоновый сигнал и шум значительно отличаются по форме от полезного сигнала (пиков), то свертка может быть заменена суммой

$$I_{\text{физ}}(t) = I_{\text{сиг}}(t) + I_{\text{фон}}(t) + I_{\text{шум}}(t). \quad (16a)$$

В измерениях нас интересует полезный сигнал, который необходимо выделить из общего сигнала. Так как полный экспериментально измеряемый сигнал, несущий информацию об исследуемом объекте, проходит через аппаратуру, то в целом записанный сигнал $I_{\text{экс}}(t)$ является сверткой функций физического сигнала и аппаратной функции:

$$I_{\text{сиг.экс}}(t) = I_{\text{физ}}(t) * I_{\text{апп}}(t) = (I_{\text{физ}} * I_{\text{апп}})(t) = \int I_{\text{физ}}(t-t_1) I_{\text{апп}}(t_1) dt_1, \quad (17)$$

где (*) – знак свертки функций. Аппаратная функция характеризуется еще как приборная функция

и функция пропускания

I

апп

(

t

). Она представляет собой функцию изменения величины регистрируемого сигнала на выходе спектрометра в зависимости от настройки спектрометра на разные длины волн при подаче на вход света одной неизменной дискретной длины волны в виде дельта-

функции. Из-за несовершенства конструкции и причин, связанных с физикой анализа, спектрометр пропускает излучение не только при настройке на длину волны излучения, но и при небольших отклонениях. Функция пропускания, как правило, имеет форму гауссовой функции (рис.7) и искажает физическую форму пиков спектра. Чем шире аппаратная функция, тем хуже разрешающая способность спектрометра, но тем больше регистрируемый сигнал и лучше чувствительность. Для оптических спектрометров (даже самых лучших) аппаратная функция всегда значительно шире физической ширины линии.

«Очистка» экспериментально полученного спектра $I_{\text{эксп}}(t)$ от аппаратной функции $I_{\text{апп}}(t)$ и выделение физической функции

I

физ

(

t

) в чистом виде осуществляются математической операцией обратной свертки (инверсии свертки). Это один из самых сложных, но очень перспективных и продуктивных способов обработки всех видов спектров и изображений.

Согласно метрологическим требованиям величина обнаруживаемого сигнала должна превышать среднюю величину шума по меньшей мере в два-три раза в зависимости от выбранного критерия обнаружения $I_{\text{сиг}}(t) > (2-3)I_{\text{шум}}(t)$. Поэтому из равенства (16) следует, что минимально измеряемая величина сигнала ограничивается величиной шума. Средняя величина шума (далее просто "величина шума") определяется после минимизации влияния всех шумовых источников. При условии полного подавления всех возможных шумов остается неустранимый статистический шум. Он обусловлен физической природой микрочастиц (в частности, фотонов) и наглядно определяется при регистрации сигнала в режиме счета частиц (электронов, фотонов). Величина статистического разброса Δ N

зависит от количества

N

измеряемых частиц

$$DN/N = 1/(N)^{1/2} \text{ или } DN = (N)^{1/2} . \quad (18)$$

Отсюда следует, что если нет никакого фонового сигнала, а измеряемый сигнал весь полезный, то шум сигнала всегда меньше самого сигнала. В таком случае предел измерения сигнала определяется шумом аппаратуры. Современные фотоумножители (ФЭУ) имеют собственный шумовой сигнал 1 – 2 импульса в секунду и могут работать в режиме счета отдельных фотонов. При отсутствии фонового сигнала и при работе в режиме счета практическая величина регистрируемых полезных сигналов ограничивается собственным шумом фотоумножителя и составляет единицы фотонов в секунду.

При работе в режиме счета фотонов, а также в токовом режиме величина измеряемого сигнала (тока, количества импульсов) пропорциональна количеству регистрируемых фотонов. Тогда в равенстве (16) токи можно заменить количествами N фотонов в единицу времени

$$N_{\text{физ}}(t) = N_{\text{сиг}}(t) + N_{\text{фон}}(t) + N_{\text{шум}}(t). \quad (19)$$

Из этого равенства следует, что при большом фоне величина шума обуславливается фоном и ограничивает предел измерения сигнала. При условии $N_{\text{фон}}(t) \gg N_{\text{сиг мин}}(t)$ и с учетом

$$N_{\text{шум}}(t) = D$$

фон
1/2

$$N_{\text{физ}}(t) \text{ из (19) следует, что}$$

$$N_{\text{физ}}(t)$$

) □

N

фон

(

t

), а

N

сиг. мин.

(

t

) =

N

фон

$1/2$

(

t

). Например, при величине фонового сигнала в 10

$+6$

фотон/с величина шума составит

$$DN/N = (N)^{1/2} = (1\ 000\ 000)^{1/2} = 1000 \text{ импульс / с,}$$

а при величине фона 10^4 фотон/сек величина фона составит 100 импульс/с. Такое снижение фона и соответственно шума улучшает предел обнаружения в 10 раз. Следует отметить, что при вычитании сигналов шумы всегда суммируются. Таким образом, чем больше фон, тем хуже предел обнаружения. Для его улучшения необходимо минимизировать аппаратный шум использованием фотоэлектрического коллектора, работающего в режиме счета. Физический шум может быть уменьшен прежде всего снижением фонового сигнала, что достигается конструкцией, материалами и режимами работы. Другим направлением улучшения чувствительности является увеличение интенсивности излучения при одной и той же концентрации исследуемых атомов. В целом минимальное количество обнаруживаемого вещества (предел обнаружения) зависит от многих факторов, которые разделяются на аппаратные и физические. Оба типа факторов имеют свои пределы улучшения.

Рассмотрим процесс анализа известного количества примесей в пробе сжиганием в электрической дуге и регистрацией излучения с помощью монохроматора с координатно-чувствительным детектором (КЧД) фотонов, расположенным вместо фотопластинки и работающим в режиме счета. Полное излучение дуги, в котором находятся исследуемые атомы, разлагается с помощью монохроматора в спектр, все

линии которого одновременно регистрируются с помощью КЧД как фотопластинкой. На выходе КЧД получается спектр в виде функции интенсивности фотонов от длины волны. Под расшифровкой спектра подразумевается перевод полученной функции тока от длины волны $I(\lambda)$ в таблицу $C(Z)$ - концентрация (элемент). Тип атомов химического элемента Z определяется достаточно просто по длине волны линии и сочетаниями линий. Перевод интенсивности в концентрацию является главной проблемой количественного анализа для всех методов и представляет существенные трудности и в методе АЭС, но осуществляется лучше, чем во всех других методах анализа.

Возможное полное количество фотонов $N_{\text{полн.фот}}$ определяется количеством исследуемых атомов ($N_{\text{а0}}$) в дуге, временем их пребывания в дуге $t_{\text{адуг}}$, временем цикла «возбуждение – излучение» для конкретной линии атома и количеством циклов n возбуждения в единицу времени. При непрерывном возбуждении и излучении (нулевой скважности) количество фотонов в единицу времени равна

$$N_{\text{полн.фот}} = N_{\text{а0}} \cdot t_{\text{адуг}} / \tau_{\text{изл}} = N_{\text{а0}} \cdot n_{\text{возб}} \cdot \tau_{\text{изл}} \quad (20)$$

От этого возможного предельного числа фотонов на коллектор в измеряемую линию попадет некоторое реальное число фотонов $N_{\text{фот.лин}}$, ограниченное аппаратными и физическими факторами. Не все атомы попадут в зону дуги; попавшие в зону дуги могут быть преждевременно за время анализа вытеснены за пределы; некоторые атомы останутся в составе соединений и кластеров. Кластеры - многоатомные соединения, способные испускать сплошной спектр. Тогда исследуемые атомы кроме своего неучастия в анализе способствуют формированию фона, ограничивающего предел обнаружения. Перечисленные процессы можно учесть коэффициентом атомизации k

атом <1 . Аналогичным образом получим коэффициенты возбуждения k

k

возб

и релаксации

с излучением фотона регистрируемой линии и вылетом фотона за пределы поглощающей области атомизатора

k

рел

. Возбуждение атомов происходит вероятностно по линиям.

Очевидно, что наличие большого числа линий уменьшает вероятность возбуждения наблюдаемой линии пропорционально удельному весу интенсивности линии от суммарной интенсивности линий атома. Вероятность возбуждения уровня определяется также сечением возбуждения $d\sigma_{\text{возб}}$. Возбуждение атомов будет происходить не непрерывно, не сразу после релаксации, а с какой-то задержкой, оцениваемой скважностью цикла «возбуждение-релаксация».

После возбуждения через некоторое время жизни атома в возбужденном состоянии следует релаксация возбуждения. Испускание фотона определится вероятностью этого события при возможных безызлучательных релаксациях: гашение при соударении с другими атомами, генерация колебательно-вращательных процессов, испускание электронов, оже-процесс, дополнительное возбуждение до более высокой энергии.

После вылета фотонов из дуги следуют аппаратные операции сбора излучения, формирования потока, направляемого в спектральный аппарат, выделения нужной линии спектра и регистрации ее интенсивности. Эти аппаратные факторы учитываются соответственно коэффициентами сбора $k_{\text{сбор}}$, формирования пучка $k_{\text{форм}}$, выделения

k_c

пектр
и регистрации интенсивности (и формы) линии
 k

рег
. Важнейшим аппаратным фактором для чувствительности спектрометра является согласование фазовой формы пучка, сформированного для разложения в спектр, с характеристиками пропускания всего регистрирующего тракта, то есть согласование эмиттанса пучка с аксептансом спектрометра

k

согл
. Этот коэффициент взаимосвязан с коэффициентом сбора.

Эмиттанс

в классическом понимании есть фазовый портрет (сечение, разрез) пучка в шестимерном (фазовом) пространстве

F

(

x

,

у
,
z
,
ρ
х
,
ρ
у
,
ρ
z
).

Акцептанс

– фазовое сечение пропускания спектрометра. Коэффициент сбора, эмиттанс и акцептанс характеризуют

светосилу

S
прибора, выражаемую как отношение количества зарегистрированных фотонов
N

фот.лин

измеряемой линии к полному количеству эмитированных
N

фот.эмит

той же длины волны из источника возбуждения

S
=
N

фот.лин

./
N

фот.эмит

. При определении интенсивности линии отдельным коэффициентом учитывается эффективность счета фотонов коллектором

k

колл

. При работе коллектора в режиме счета отдельных фотонов эффективность ограничивается квантовым выходом фотоэмиттера, составляющим для хороших пленочных эмиттеров

Υ
= 10
-2
– 10
-4

электрон/квант, а для эмиттеров с отрицательным электронным сродством

Υ

достигает 0.2 – 0.3 эл./кв. (или 2000 мкА/лм). Это показывает, что только простым выбором электронных средств регистрации можно повысить интенсивность (величину) сигнала, и соответственно чувствительность прибора более чем на порядок.

Физические факторы в целом характеризуют количество испускаемых фотонов данной линии единицей массы исследуемых атомов в единицу времени. Аппаратные факторы определяются количеством измеренных фотонов к общему количеству испущенных источником фотонов этой линии. Все перечисленные аппаратные и физические факторы являются величинами относительными и изменяются в пределах $0 < k < 1$. При теоретическом расчете они разделяются на ряд более простых процессов. При экспериментальном определении, наоборот, перечисленные коэффициенты удобнее объединять для упрощения измерений. С учетом рассмотренных коэффициентов величина регистрируемого сигнала выбранной линии может быть выражена равенством:

$$N_{\text{фот.лин}} = N_{\text{а0}} \cdot n_{\text{возб}} \cdot d\sigma_{\text{возб}} \cdot k_{\text{атом}} \cdot k_{\text{возб}} \cdot k_{\text{рел}} \cdot k_{\text{сбор}} \cdot k_{\text{форм}} \cdot k_{\text{спектр}} \cdot k_{\text{рег}} \cdot k_{\text{колл}} \cdot \quad (21)$$

Все коэффициенты зависят от разных параметров. Поэтому теоретический расчет количества атомов в пробе $N_{\text{а0}}$ представляет решаемую задачу, но с последовательными приближениями. Большинство коэффициентов рассчитать теоретически пока не удастся. Сложность выполнения количественного анализа и определения предела обнаружения (чувствительности) заключается в том, что действие физических и аппаратных факторов разделить невозможно. В частности, невозможно рассчитать теоретически или измерить полное количество испущенных фотонов выбранной линии и невозможно рассчитать и измерить количество входящих фотонов в регистрирующую часть прибора, то есть на собирающие зеркала или линзы, по условиям реальной работы прибора. Практически невозможно измерить фазовый портрет пучка – эмиттанс (и аксептанс тоже). Равенство (21) для практического применения удобнее переписать с обобщенными физическими и аппаратными коэффициентами:

$$I_{\text{фот.лин}} = C_{\text{а}} \cdot \sigma_{\text{hv}} \cdot W_{\text{апп}}, \quad (22)$$

где $C_{\text{а}}$ - концентрация атомов; $\sigma_{\text{hv}} = n_{\text{возб}} \cdot d\sigma_{\text{возб}} \cdot k_{\text{атом}} \cdot k_{\text{возб}} \cdot k_{\text{рел}} \cdot k_{\text{сбор}} \cdot k_{\text{форм}} \cdot k_{\text{спектр}} \cdot k_{\text{рег}} \cdot k_{\text{колл}}$

·k

рел

- **фотонный выход источника возбуждения и излучения** на единицу массы исследуемого типа атомов в пробе; W

апп

=k

сбор

·k

форм

·

·

k

спектр

·k

рег

·k

колл

- **чувствительность тракта регистрации аппаратуры как отношение тока коллектора на линии к интенсивности излучения (поток фотонов) той же длины волны на входе тракта регистрации.**

Чувствительность метода для разных материалов отличается на порядки (в 100-1000 раз). Она в

значительной мере зависит от приборной реализации. Чувствительность "метода на конкретном приборе" определяется с помощью стандартных образцов (*тест-объектов*) с известной разной концентрацией

анализируемых атомов на пределе чувствительности метода. При величине сигнала от исследуемого элемента ниже 2-3 величин шума результат измерения считается недостоверным. Предел обнаружения принимается равным концентрации той пробы, сигнал от которой находится в пределах $(2-3) I_{\text{шума}}$:

$$Y \geq C\% (I_{\text{сигн}} = 2I_{\text{шума}}). \quad (23)$$

Такой способ нуждается в изготовлении

прецизионных тест-объектов для всех материалов. На практике используется более простой способ определения предела обнаружения и выполнения количественного анализа. Изготавливается тест-объект из гомогенного материала с малым содержанием примеси одного типа, например $\text{Cu} + 1\% \text{Ag}$. Измеряется интенсивность линии серебра I_{AgTe}

ст
Затем измеряется интенсивность шумового сигнала (сплошного фона)

/

фон
. Тогда минимальное значение интенсивности измеряемой линии будет не менее 2-3 значений величины шума фонового сигнала

/

$A_{\text{гмин}}$
= (2-3)

/

фон
1/2

. Чувствительность к серебру определится линейной интерполяцией зависимости сигнала от концентрации с помощью простой пропорции:

$$Y\% = 1\% \cdot I_{Ag_{мин}} / I_{Ag_{тест}} \cdot$$

(24)

При отсутствии сплошного фона определяется минимальная величина интенсивности сигнала. Предел обнаружения для других материалов находят с использованием *коэффициентов относительной чувствительности K*

оч

Отношение измеренной при одной и той же настройке спектрометра минимально обнаруживаемой концентрации любого элемента к серебру (или другому выбранному элементу) есть величина постоянная (*K*

оч

) для данного элемента. В настоящее время накоплены данные по относительной чувствительности метода ко всем элементам.

Например, чувствительность к Ag, Cu, Na равна $5 \cdot 10^{-5}$

%, для Cd, Te, Sm – $5 \cdot 10^{-2}$

%. Отсюда коэффициент относительной

чувствительности для S_m по отношению к серебру или меди будет равен

$$K$$

оч
 $=0.001.$

Количественный анализ при такой методике осуществляется по следующей процедуре. Прибор настраивается на режим, при котором известна величина интенсивности сигнала тест-объекта $I_{\text{тест}}$ с известной концентрацией

$$C$$

тест

. Измеряется интенсивность сигнала исследуемого элемента

$$I$$

э

. Концентрация исследуемого элемента

$$C$$

э

определится из пропорции

$$C_{\text{э}} / C_{\text{тест}} = I_{\text{э}} / (I_{\text{тест}} \cdot K_{\text{оч.э}}).$$

(25)

При такой методике необходимо обеспечивать надежную повторяемость режимов работы спектрометра и надежно измеренные $K_{оч}$ для разных материалов. Проверка стабильности работы спектрометра осуществляется измерениями сигналов от тест-объекта.

Для достижения максимальной чувствительности необходимо провести подбор условий анализа, особенно способа возбуждения. Например, при возбуждении в искре и дуге возбуждаемые спектры существенно различаются. На рис.7 приведены единичные наиболее интенсивные искровые и дуговые линии для некоторых элементов. В исключительных случаях исследуемое вещество вводится в запаянный плазматрон, с использованием которого могут проводиться длительные эксперименты.

АППАРАТУРА. Типичная установка (рис.8) содержит: электроды для дугового или искрового разряда; входную щель спектрографа, проектор дуги (искры) на щель; спектрограф с дифракционной решеткой; регистратор, в плоскости которого фокусируются монохроматические изображения входной щели

спектрографа. Электронная аппаратура состоит из источников питания, генератора дуги (искры) и регистрирующего устройства для фотоэлектрических измерений. При регистрации на фотопластинке установка должна комплектоваться микрофотометром.

Современные установки оснащаются лазером для распыления исследуемого объекта; микроскопом для наведения лазерного луча на поверхность объекта (электрода); оптической системой согласования лазера с микроскопом. Полихроматор с

фотоумножителем на выходе каждого канала с емкостным накоплением заряда или фотоэлектрическим координатно-чувствительным коллектором и микропроцессорной записью сигнала превращают спектрометр в квантометр и обеспечивают одновременную регистрацию необходимых участков спектра в режиме счета отдельных фотонов. Оптическая система установки содержит десятки отдельных оптических узлов и элементов.

ИСТОЧНИК СВЕТА. Служит одновременно атомизатором, возбуждает атомы пробы, излучающие свет. Формируется в нескольких видах газового разряда: 1) электрическая дуга; 2) искра; 3) импульсный разряд; а также: 4) пламя; 5) факел лазерного воздействия. Тип источника света определяет соответственно комплект питающей аппаратуры.

Для газового разряда необходимы электрический

источник питания и электроды. Источник питания для дуги постоянного и переменного тока имеет выходное напряжение 250 В и ток до 20 А. Для искрового разряда используют напряжение 13 кВ с разрядным конденсатором 0.01 мкФ. Импульсный разряд осуществляется при напряжении 300-800 В с конденсаторной батареей на выходе источника питания емкостью $C=1000$ мкФ; при напряжении до 10 кВ емкость конденсатора равна $C=10$ мкФ.

Электроды дуги изготавливаются из чистого пиролитического графита. Поджиг дуги осуществляется кратковременным замыканием электродов чистым графитовым стержнем. Ввод исследуемого материала осуществляется в нескольких вариантах. Минимальное количество исследуемого вещества (масса пробы) должно составлять не менее 30-50 мг (около 1 мм³ металла). Малые пробы наносятся на графитовые электроды. При большом количестве материала из исследуемого материала изготавливают один из электродов. Непроводящие материалы вводят в дугу в виде порошков, замешивают с чистым металлическим

порошком - носителем и изготавливают из смеси электрод. Чистота всех операций по подготовке электродов и материалов электродов должна быть в 10 раз лучше (выше), чем концентрация искомым примесей. Большое влияние на результаты измерений может оказывать «эффект памяти» - остатки распыленного материала от предыдущих измерений.

Пламя создается горелкой с разными газами. Температура пламени составляет от 1800 К (метан-воздух) до 3100 К (ацетилен-кислород). Пламя получают с температурой до 5000 К с помощью дициана (крайне ядовитый). Анализируемое вещество вводят в пламя в виде раствора с помощью распылителей, работающих по принципу пульверизатора. Смешивание раствора с горючим газом осуществляется при подаче в горелку. В современных разработках пламя формируется горелкой с тремя аксиальными каналами. По центральному каналу распыляется исследуемый раствор с горючим газом. По охватывающему каналу подается только горючая смесь. По внешнему охватывающему каналу продувается защитный газ (азот, аргон), экранирующий факел пламени от

химического и загрязняющего воздействия воздуха.

Лазерная абляция (распыление). При этом атомизатором и источником излучения остается пламя. Лазер служит для предподготовки пробы. Вместо раствора в пламя подают распыленный лазером материал. На отдельном столе лазерными импульсами распыляется поверхность исследуемого материала порциями около 0.2 микрона толщиной с площади сотен кв. микрон. Продукты распыления с помощью микропылесоса, называемого мембранным (перистальтическим) насосом, всасываются в поливинилхлоридную трубку и по ней с газом-носителем направляются в центральный канал горелки. Длина трубки может составлять единицы метров при диаметре внутреннего канала 2-3 мм. В таком устройстве для анализа достаточно распыления микронных слоев массой в десятки микрограмм.

ОПТИКА УСТАНОВКИ. Установка с лазерным возбуждением твердой пробы содержит системы с прецизионной оптикой: 1) лазер; 2) систему

юстировки лазера; 3) спектрограф; 4) систему проектирования микроискры на входную щель спектрографа; 5) микроскоп; 6) систему согласования лазера с микроскопом;

ВХОДНАЯ ОПТИКА при работе с дугой (искрой). Предназначена для сбора излучения дуги и формирования светового потока в соответствии с пропусканием спектрометра. В простейшем варианте входная оптика содержит линзу и входную щель спектрометра, расположенную на некотором расстоянии от источника света и передающую перевернутое изображение источника на линзу-объектив спектрометра-монохроматора. Для повышения светосилы между щелью и источником размещается конденсорная линза. В современных разработках входная оптика содержит систему зеркал и линз, собирающую излучение почти по всей сфере 4π и направляющую ее на вход спектрометра.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АППАРАТ. Предназначен для разложения светового излучения в спектр при стеклянной оптике 3800-10000 Å. Кварцевая оптика

расширяет нижний диапазон до границы вакуумного ультрафиолета - до 2200\AA . Аппарат содержит в упрощенном варианте последовательно расположенные объектив, входную щель, призму или дифракционную решетку, разлагающую свет в спектр, и выходную щель. Главным элементом спектрального аппарата является диспергирующий элемент: призма стеклянная или кварцевая с углами 30° и 60° , дифракционная решетка, эшелон Майкельсона, эшелет (эшелетт, эшеле) Вуда, интерферометр Фабри-Перо.

Эшелоны

Майкельсона

— это набор стеклянных пластин равной толщины, образующих при сложении ступенчатый край, в котором свет проходит через суммарную пластинку с нарастающей толщиной и интерферирует.

Эшелет Вуда

— такая же ступенчатая, но отражательная пластинка. Эшелоны, эшелеты и интерферометр Фабри-Перо обладают сверхвысоким разрешением, но имеют узкий собственный диапазон и нуждаются в предварительной дисперсии для выбора участка.

Линейная дисперсия при использовании

дифракционных решеток с 1200 штрих/мм может обеспечиваться до $1\text{ \AA}/\text{мм}$. Разрешающая способность R есть отношение измеряемой величины к неопределенности измерения $R=l/Dl$ (Разрешение есть Dl/l - величина, обратная разрешающей способности). Неопределенность Dl может достигать сотых долей Ангстрема в видимом диапазоне. Приборы средней дисперсии дают отдельное изображение линий с разностью в длине волны $0.1-0.5\text{ \AA}$. При дисперсии $1\text{ \AA}/\text{мм}$ расстояние между линиями в 0.1 \AA составит 100 мкм . Ширина самих линий (почернений на фотопластинке) в среднем составляет порядка $10-20\text{ мкм}$. При линейной дисперсии $1\text{ \AA}/\text{мм}$ длина спектра видимого диапазона составляет более 3 м . Размеры коллектора (фотокассеты) в спектрографах составляют до $9\times 24\text{ см}$, то есть позволяют регистрировать спектр участками в 240 \AA .

Спектральные аппараты для разложения света по длинам волн бывают одноканальные, полосовые, многоканальные. Призма или решетка разворачивают изображение входной щели под разным углом для разных длин волн. Если на выходе одна щель, то поворотом дифракционной решетки

спектр сканируют по этой щели (спектрометр одноканальный или монохроматор). Если выполнить несколько выходных щелей, то получится *полихроматор*. Если вместо щелей на выходе диспергирующего элемента выделить полосу, то можно регистрировать участок спектра. При одновременной регистрации участка спектра, выходная щель заменяется фотопластинкой или коллектором. Такой аппарат называют *спектрографом*. Оптические системы для повышения разрешающей способности и светосилы содержат много вспомогательных оптических элементов и узлов для устранения aberrаций и юстировок.

В простых конструкциях линии выделяются вместо призм и решеток узкополосными светофильтрами. Такой прибор относят к *фотометрам*.

В новых спектрометрах используются в основном полихроматоры (до 40-80 каналов). В спектрометрах высокого разрешения используется 2-4 – кратная дифракция на эшеллях шириной до 400 мм.

Разрешающая способность до $2 \cdot 10^5$ на 2.5 мкм.

Самое большое разрешение достигается с помощью *интерферометра Фабри-Перо*

. Две полупрозрачные пластинки, обращенные друг к другу зеркальными поверхностями, расположены параллельно друг к другу с точностью до 0.01 длины волны проходящего света. Падающий по нормали и проходящий свет многократно отражается между пластинками и, выходя под разными углами к направлению падения, создает интерференционные круги по конусу выхода из пластинки. Разрешающая способность прибора определяется

параллельностью пластинок. Сканирующий интерферометр Фабри-Перо позволяет достигать разрешений до 10^{+6}

в видимой области. Появление пьезодвигателей с точностью перемещения в доли ангстрем и методов ионной полировки (до 17 класса) позволит еще повысить параллельность пластин и улучшить характеристики интерферометра

РЕГИСТРАТОР СПЕКТРА. Спектры регистрируются визуальным (стилоскопы), фотографическим (спектрометры с полихроматором) и фотоэлектрическим способами (квантометры).

Визуальная регистрация. Накопленные сведения по относительной чувствительности к элементам позволяют при визуальном наблюдении спектра на стилоскопе определить, каким атомам принадлежат линии и даже оценить концентрацию. Визуальное наблюдение отличается большими затратами времени на последовательное наблюдение отдельных линий, пар, участков спектров, и соответственно нуждается в необходимости длительной подачи исследуемого вещества в разряд. Это удобно при неограниченности количества исследуемого материала. Для визуального режима удобнее всего один из электродов дуги изготавливать из исследуемого материала.

Фотографический способ. Осуществляется регистрацией отдельных участков спектра с последующим измерением местоположения линий по

шкале длин волн и степени потемнения линий.

Относительная затемненность линий пропорциональна концентрации атомов. При хорошей обратной линейной дисперсии спектрального аппарата (Δl

дисперс
 $= 2 \text{ \AA/мм}$) длина всего спектра видимого диапазона в плоскости регистрации (фотопластинки) составляет

$$l = (l_{\text{красн}} - l_{\text{фиолет}}) / \Delta l_{\text{дисперс}} = (7800 - 3800) / 2 = 4000 / 2 = 2000 \text{ мм} = 2 \text{ м.}$$

При максимальном размере одновременно регистрируемого участка спектра 24 см (размер фотопластинки) для регистрации всего спектра нужно сделать 8 – 10 снимков. В отличие от стилоскопа фотоспособ в пределах участка регистрирует все линии одновременно, что уменьшает время анализа и, конечно, повышает достоверность и точность анализа. Для уменьшения времени регистрации, особенно при отработанных методиках и повторяющихся измерениях, оказывается достаточной регистрация одного

участка спектра или даже одной аналитической пары линий.

Микрофотометрирование. Интенсивность потемнения линий фотометрируется с помощью отдельного прибора - микрофотометра. Он содержит увеличительный проектор, полупрозрачный экран, источник узкой линии света и фотоумножитель, расположенные по разные стороны экрана. Ток фотоумножителя регистрируется прибором, самописцем, компьютером. Для фотометрирования изображение с фотопластинки проектируется на полупрозрачный экран в увеличенном виде. При ширине линий на фотопластинке около 10 мкм с учетом увеличения микрофотометра можно получить изображение спектра с шириной линий до 500 микрон. Чтобы надежно зарегистрировать форму и максимум линии, ширина полосы света меньше ширины линии на экране в 3-5 раз. Полоска света от источника проходит через изображение спектра на фотоумножитель. Интенсивность проходящего света зависит от затемненности спектра. Запись спектра в виде зависимости интенсивности тока от длины волны осуществляется сканированием полосы света

вдоль спектра и регистрацией тока фотоумножителя. При фоторегистрации световая интенсивность линий определяется по плотности почернения $S_{\text{л}}$ линии, измеряемой микрофотометром, с помощью равенства:

$$S_{\text{л}} = g \cdot \log \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot t \cdot \rho$$

), где

g

л - фактор контрастности фотослоя,

t

- время экспозиции;

ρ

- константа Щварцшильда;

I

- ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛИНИИ.

Конденсаторный способ. Осуществляется на основе полихроматора с 2-80 каналами для выделения аналитических линий и линий сравнения. На выходе каждой щели устанавливается фотоумножитель с накопительным конденсатором. Фототоки заряжают конденсатор. Заряд, накопленный за время экспозиции, служит мерой интенсивности аналитической линии, которая пропорциональна концентрации элемента в пробе. Спектрометры с емкостной регистрацией называются *квантометрами*. В качестве квантового регистратора используются также фотоэлектронный преобразователь с микроканальным усилителем и интегральным коллектором.

Координатно-чувствительный детектор (КЧД). Построен на основе вакуумного фотоэлектронного преобразователя, содержащего последовательно расположенные полупрозрачный фотокатод, микроканальные пластины (умножители) и координатный, многоэлементный коллектор. Фотоумножитель представляет собой

фотоэлектронный преобразователь (ФЭП) второго поколения с фотоэмиттером с отрицательным электронным сродством. Плоский микроканальный умножитель имеет период каналов менее 5 мкм и усиление каналов 10

+7

. Регистрируемый свет с помощью фотоэмиттера преобразуется в электронный ток, который усиливается микроканальным электронным умножителем и регистрируется координатным коллектором с разрешением по площади Δ

S

=

5x5 микрон. Сигнал, выходящий с каждого канала, регистрируется отдельно микропроцессорным устройством. Для надежной регистрации спектра необходимо получить на ширину пика не менее 5-10 точек. Согласование пространственного разрешения коллектора со спектральным аппаратом осуществляется увеличительной оптикой между ними по принципу микрофотометра. Квантовый выход фотокатода в ФЭП составляет 2000 мкА/лм и работает в режиме счета отдельных квантов (1 импульс в среднем на 5 квантов) без фона. Так как собственный шум коллектора составляет 1 импульс/с, то для регистрации линии при отсутствии фонового сигнала вполне достаточно интенсивности потока

излучения на коллектор по регистрируемой линии 15-20 квантов/с. Такие ФЭП по чувствительности на много порядков лучше традиционных ФЭУ.

Спектрометр с таким коллектором относится к квантометрам.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОМЕТРОВ

Спектрометр □ □ МСЛ-2 ЛМА.

Длина волны излучения лазера, Å
106000

Максимальная энергия излучения в импульсе,
Дж 0.4; 2.5

Номинальное значение мощности излучения,
Вт $2 \cdot 10^6$

(в режиме модулированной добротности)

Длительность импульса излучения,
нс 30

Пиковая мощность,
МВт 100

Напряжение генератора искры,
В 8000

Выходной конденсатор,
мкФ 1

Выходная индуктивность,
мкГн 15-500

Длительность импульса,
с 0.5

Диапазон измеряемого спектра,
Å 2200-8800

Обратная линейная дисперсия спектрометра,
Å/мм 10-20

Разрешающая способность спектрометра,
Å 1.5-3

Вакуумный квантометр Поливак Е-1000

Диапазон длин волн, Å
1700 - 3100

Дисперсия,
Å/мм 2.5

Предел обнаружения (сера, фосфор),
% 0.001

Длительность измерений (25 элементов),
мин. 1.5

Длительность считывания по 1 элементу,
с 1

Длительность промывания камеры аргоном ,
с 50

Полная длительность анализа (25 элементов),
мин 4

Масса установки,
кг 1100

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ. Определяются используемым физическим эффектом, способом аппаратной реализации эффекта и совершенством функциональных узлов. Физический эффект эмиссии (испускания) фотонов с разными энергиями (или излучения волн разной длины) и с дискретными характеристическими значениями в результате энергетической релаксации возбужденных атомов и молекул позволяет однозначно по характеру излучения определять принадлежность как отдельных, так и в составе молекул атомов к химическим элементам. Возможность интенсивного почти полного возбуждения атомов в дуге, искре, лазерном факеле позволяет проводить *количественный анализ*.

На опыте установлено, что предел обнаружения (чувствительность) зависит от электронной структуры атома и способа возбуждения. Для элементов этот параметр находится в диапазоне 10^{-2}

- 10^5

%.

Минимальное количество вещества для анализа составляет десятки мг (около 30 мг), при лазерном возбуждении - 30 мкг.

Технологическое применение спектрометра, использование его предельных (и любых) характеристик в технологической документации целесообразно только после испытаний по утвержденным методикам и при наличии протоколов испытаний.

ПРИМЕНЕНИЕ. Эмиссионный спектрометр и спектральный анализ являются одним из основных аналитических инструментов лабораторий заводов, НИИ, вузов, лечебных учреждений, служат традиционным методом анализа во всех сферах

ХОЗЯЙСТВЕННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ.