

А.А. Балашов, В.А. Вагин

РАЗРАБОТКА ФУРЬЕ-СПЕКТРОМЕТРОВ В ЦКБ УП АН СССР

Для решения задач спектроскопии газов и кристаллов необходимо создание приборов с высокими спектральными характеристиками. Требования к таким приборам значительно возрастают, когда приходится регистрировать спектры источников слабого свечения при ограниченном времени измерений в широком диапазоне длин волн. Заметим, что до недавнего времени эти трудности в случаях, требующих еще и высокого разрешения в спектре, оказывались просто непреодолимыми. Сегодня, в связи с развитием вычислительной техники, открылись новые пути совершенствования техники спектроскопии. Одним из результатов такого прогресса является, в частности, Фурье-спектроскопия.

Большое внимание развитию Фурье-спектроскопии уделяется в ЦКБ УП АН СССР, разработавшем в последние годы серию различных Фурье-спектрометров.

Для исследования спектров атомов, ионов и молекул как в газовой, так и в конденсированной фазе при низких температурах в спектральной области от 1 до 100 мкм с разрешением до $0,005 \text{ см}^{-1}$ был разработан Фурье-спектрометр высокого разрешения УФС-02 [1,2,3].

Вся оптико-механическая часть Фурье-спектрометра УФС-02 размещена в отдельных вакуумных корпусах (с остаточным давлением $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст.) и состоит из осветителя-монохроматора, интерферометра, оптического распределителя, многоходовой газовой кюветы (с остаточным давлением до 10^{-5} мм рт.ст.) и блока опорного канала.

Важнейшим оптическим узлом любого Фурье-спектрометра, определяющим его спектральные характеристики, является интерферометр. Оптическая схема интерферометра представлена на рис. 1.

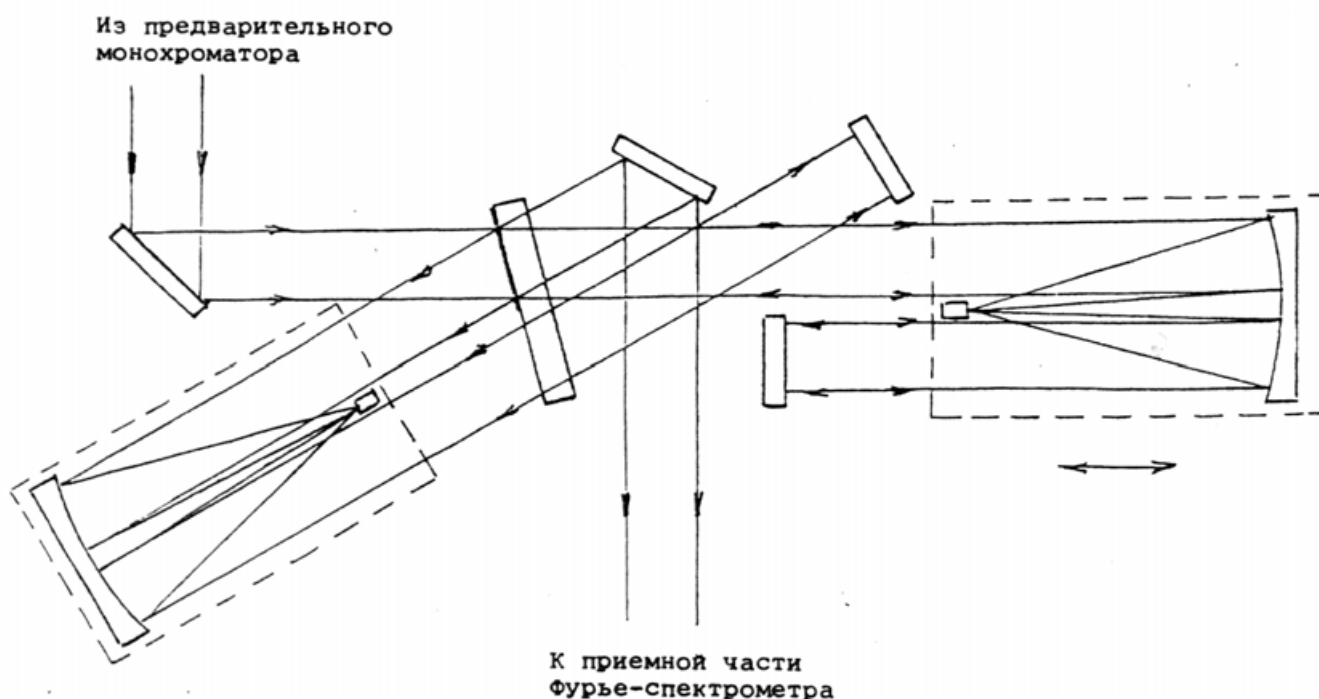


Рис. 1. Оптическая схема интерферометра Фурье-спектрометра УФС-02

В канале исследуемого излучения коллимированный световой пучок, идущий из осветителя-монохроматора, направляется на светоделительную часть пластины "светоделителя-компенсатора". Отраженная часть расщепленного на светоделителе пучка следует в сторону покоящегося отражателя типа "кошачий глаз". Пройдя через отражатель и компенсационную часть пластины "светоделителя-компенсатора", пучок отражается от плоского зеркала в обратном направлении и вновь попадает на светоделитель. На светоделителе он смешивается с частью расщепленного пучка, которая проделала аналогичный оптический путь в другом плече интерферометра (с под-

вижным отражателем). Интерферирующий пучок посылается далее из интерферометра в оптический распределитель.

Существенными отличиями данного интерферометрического узла являются:

- использование отражателей типа "кошачий глаз", что резко снижает требования к механизму поступательного перемещения подвижного отражателя;

- выполнение светоделителя и компенсатора на одной пластине, что обеспечивает идентичность материала, их равную толщину и одинаковую клиновидность;

- применение вспомогательных плоских зеркал, позволяющих при одном и том же механическом перемещении отражателя в 2 раза увеличить пределы изменения оптической разности хода по сравнению с классическими вариантами интерферометра [4,5].

Для перекрытия всего рабочего спектрального диапазона спектрометра используется набор сменных светоделителей из следующих материалов: кварц КИ, CaF_2 , KBr , пленка из полиэтилентерефталата толщиной 6 мкм.

Система автоматического управления и регистрации спектральной информации предназначена для управления сканированием оптической разности хода интерферометра, выделения сигнала из шумов, дискретизации и квантования исследуемого сигнала, аппаратной фильтрации, записи в буферную память и связи с ЭВМ. Ее устройство существенно учитывает тот факт, что в данном Фурье-спектрометре использован принцип непрерывного сканирования (движения подвижного отражателя с постоянной скоростью V) и накопление интерферограмм (многократная запись интерферограмм и последующее их суммирование), что позволяет более эффективно использовать время эксперимента и получать более высокое отношение сигнал - шум в восстанавливаемом спектре. Описываемая система состоит из следующих основных подсистем: системы регистрации исследуемого излучения, блока формирования импульса нулевой разности хода, блока выделения реперных импульсов, блока автоматики и пакета математического обеспечения, выполненного на основе стандартной операционной системы УВК СМ-3.

Проверка разрешающей силы Фурье-спектрометра УФС-02 была осуществлена по зарегистрированному спектру поглощения закиси азота (N_2O) в области 4700 см^{-1} (рис. 2).

С помощью Фурье-спектрометра УФС-02 были исследованы спектры поглощения атомов паров таллия и тулия в окружении атомов инертных газов и спектры поглощения редкоземельных ионов в кристаллах [6].

Газообразные таллий и тулий получались возгонкой при температуре 1400-1500 К в специальных нагреваемых кюветах, располагавшихся вне прибора и заполненных различными инертными газами при различных давлениях. Экспериментально определены сдвиги запрещенных линий атомов тал-

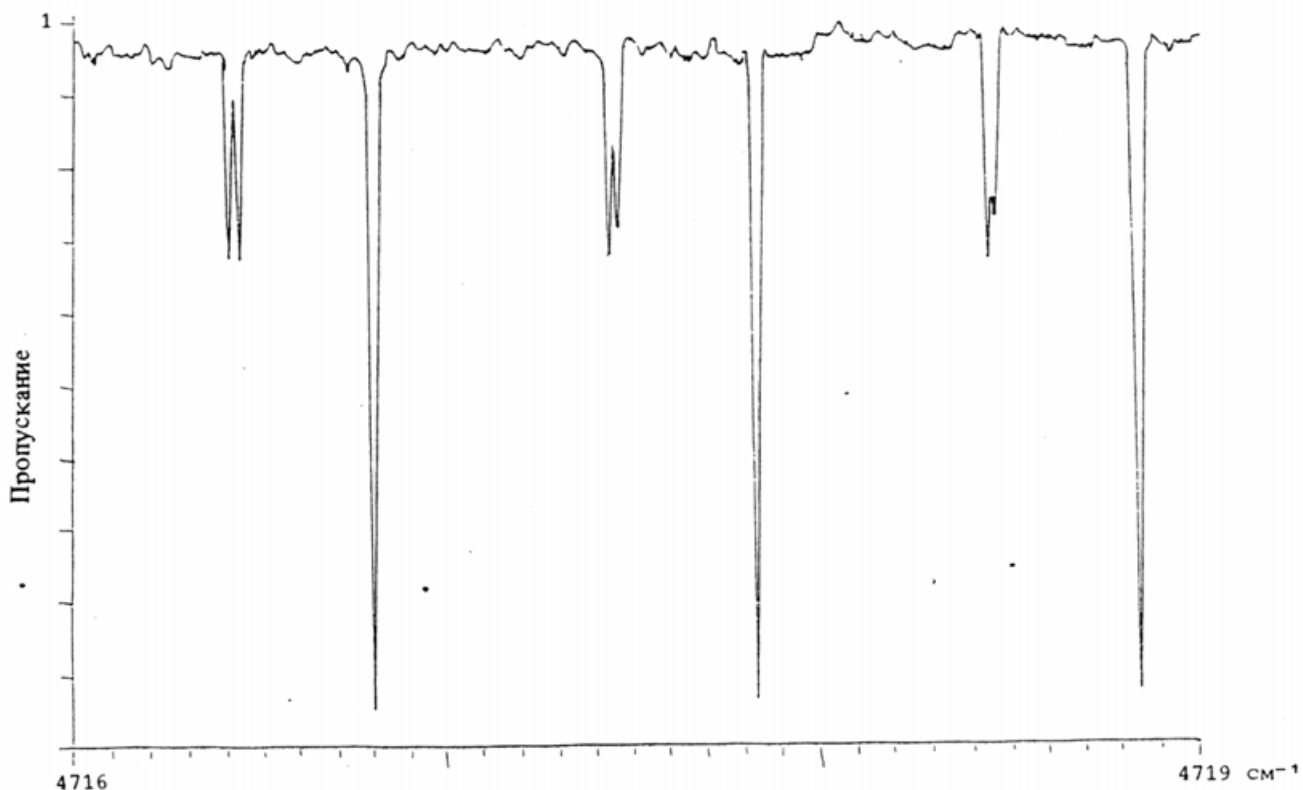


Рис. 2. Спектр поглощения N₂O

лия и тулия и определены величины уширения этих линий в зависимости от давления инертного газа (рис. 3а, 3б).

Следует также обратить внимание, что спектры, получаемые на Фурье-спектрометрах снабжены удобной шкалой волновых чисел. Точная шкала волновых чисел, которая устанавливается сразу во всем диапазоне с привязкой к одному лазерному эталону, является особенностью и преимуществом метода Фурье-спектроскопии (выигрыш Конна).

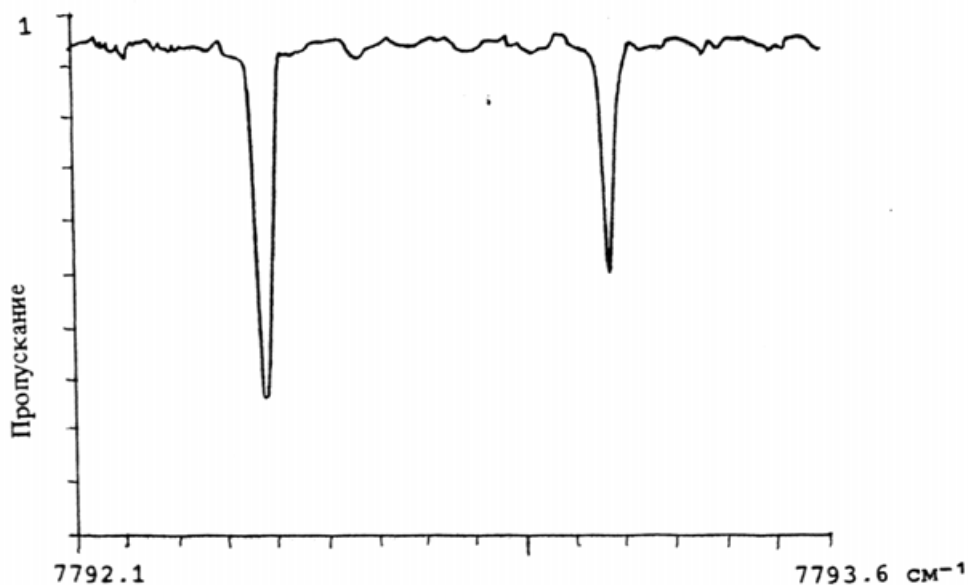


Рис. 3а. Спектр поглощения паров таллия

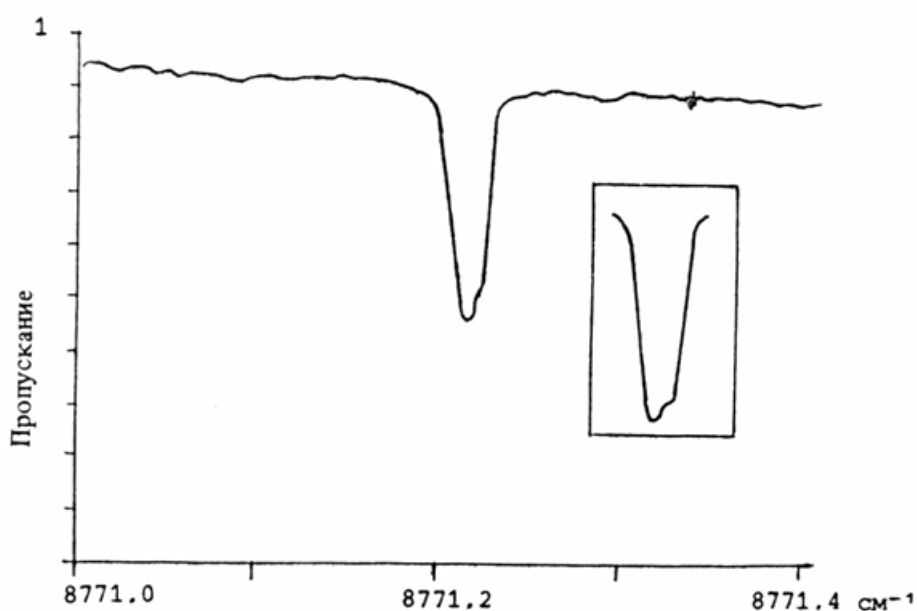


Рис. 36. Спектр поглощения паров тулия

Эта особенность шкалы волновых чисел позволила выполнить измерения положений штарковских компонент уровней $4f_{15/2, 13/2, 11/2}$ иона Er^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате с точностью до $0,03 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4) (эта точность обусловлена точностью нахождения максимумов линий, имеющих полуширину $0,3 \text{ см}^{-1}$). $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} = \text{Er}$ - эффективный материал для лазеров трех-и полумикронного диапазонов. Перечисленные уровни участвуют в генерации, и спектроскопическая информация здесь весьма актуальна [7].

На Фурье-спектрометре УФС-02 была обнаружена и исследована ядерная сверхтонкая структура в оптическом спектре кристалла двойного фторида лития-иттрия, активированного гольмием, $\text{LiYF}_4 = \text{Ho}$ [2,8]. На рис. 5 приведен пример такого спектра с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Эту структуру можно трактовать как зеемановское расщепление вырожденного электронного штарковского уровня иона Ho^{3+} в магнитном поле ядра, квантованном в соответствии с квантованием проекции ядерного момента на ось симметрии. Измеренные ширины линий в спектре гольмия, внедренного в кристаллическую решетку, не шире, чем в спектрах атомарного гольмия.

Для решения широкого круга спектральных задач в области физики и химии в ЦКБ УП АН СССР был разработан ряд Фурье-спектрометров среднего разрешения:

- Фурье-спектрометр (ФС-01) [9,10], предназначенный для спектральных исследований в области от 100 до 5000 см^{-1} с разрешением до $0,1 \text{ см}^{-1}$ в режимах пропускания (поглощения), отражения и излучения образцов, находящихся в различных агрегатных состояниях (газы, жидкости, твердые тела);

- автоматизированный фотоэлектрический спектрометр (АФС-01) [10], предназначенный для определения химического состава остаточных электрически активных примесей в чистых и сверхчистых полупроводниковых материалах, а также для исследования оптических свойств твердых тел при низких

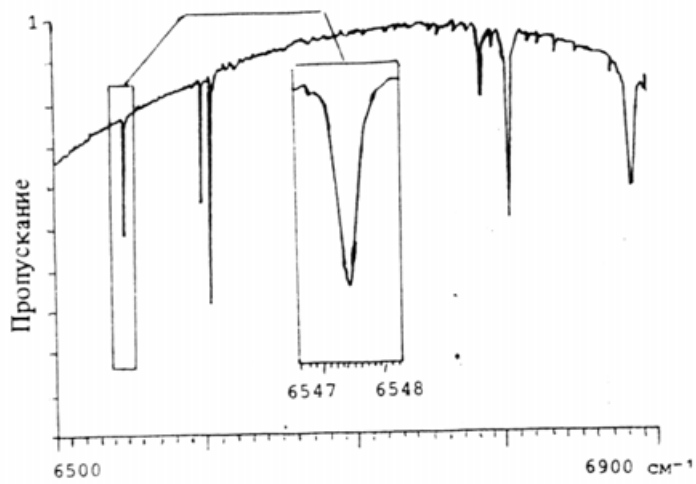


Рис. 4. Спектр поглощения кристалла ИАГ-Ег (0,03%)

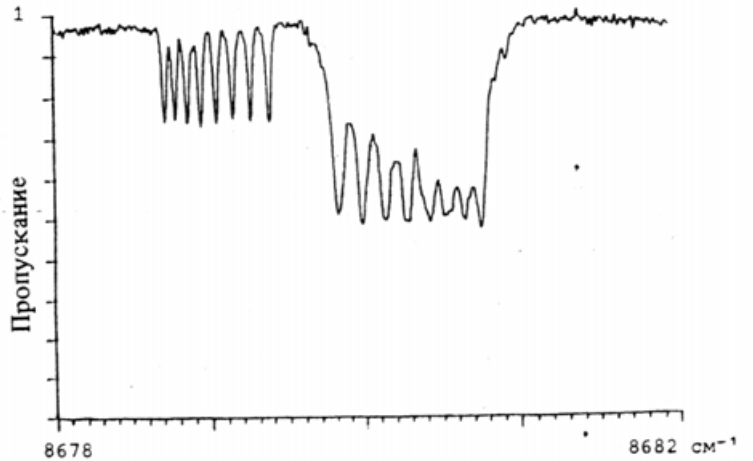
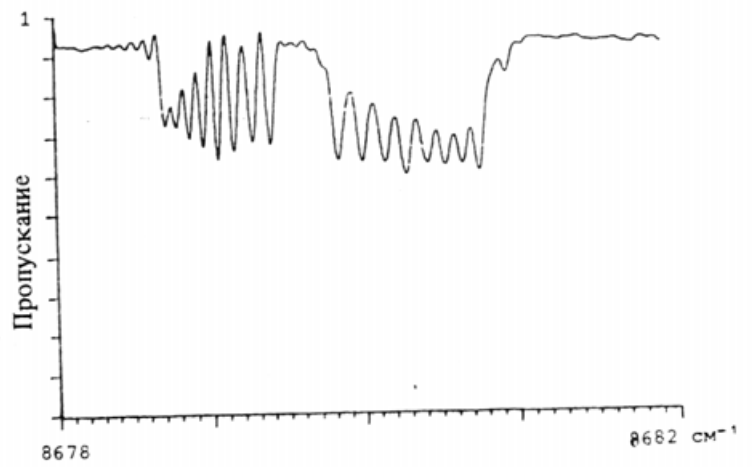


Рис. 5. Фрагмент спектра пропускания кристалла $\text{LiYF}_4\text{-Ho}$ (1 ат.%) при улучшении разрешения

температурах и в магнитных полях в области спектра от 25 до 5000 см^{-1} с разрешением до $0,1 \text{ см}^{-1}$;

- лабораторный субмиллиметровый Фурье-спектрометр (ЛСФС-01) [10], предназначенный для калибровки и настройки субмиллиметровой аппаратуры, используемой для пассивной и активной диагностики плазмы, а также для проведения спектральных исследований в области спектра от 3 до 300 см^{-1} с разрешением от $0,05 \text{ см}^{-1}$ при различных поляризациях излучения.

В разработке указанных спектрометров использовался ряд общих принципов, элементов, конструкций, приемов и методик эксплуатации, что позволило во многом унифицировать их и обеспечило гибкость их перестройки от задачи к задаче, а именно: принцип непрерывного (быстрого) сканирования, метод накопления интерферограмм, единое устройство перемещения подвижного отражателя, одинаковая система автоматического управления и регистрации спектральной информации.

Остановимся более подробно на Фурье-спектрометре ФС-01, который является базовой моделью.

Оптическая схема Фурье-спектрометра ФС-1 (рис. 6) построена из отдельных блоков, помещенных в вакуумные корпуса: осветителя (I), интерферометра (II), кюветного отделения (IV), отделения приемников (V).

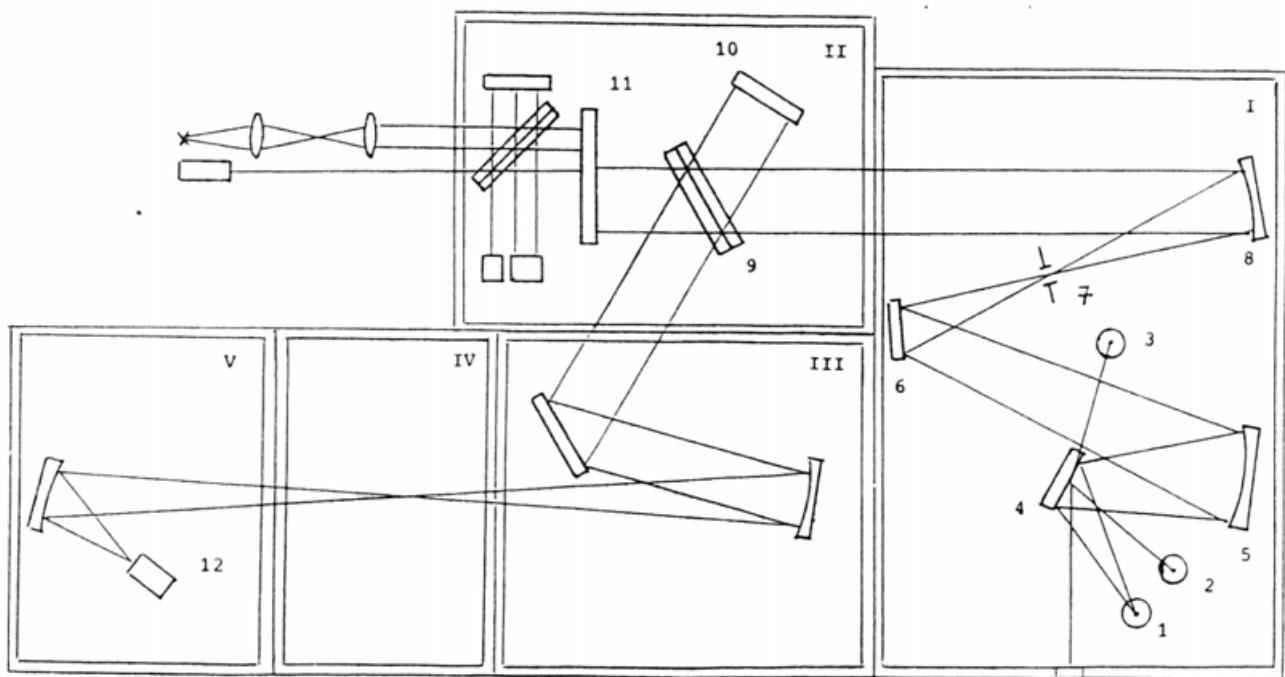


Рис. 6. Оптическая схема Фурье-спектрометра ФС-01

Блок осветителя формирует и с помощью сферического (5) и плоских (4,6) зеркал, ирисовой диафрагмы (7) и внеосевого параболического зеркала (8) направляет в интерферометр коллимированный пучок ИК излучения от одного из трех (1-3) источников излучения.

Интерферометрический узел состоит из двух отдельных интерферометров с общим приводом подвижных зеркал. Основной, или измерительный, интерферометр (9-11) построен по схеме Майкельсона с углом падения лучей на светоделитель 30° .

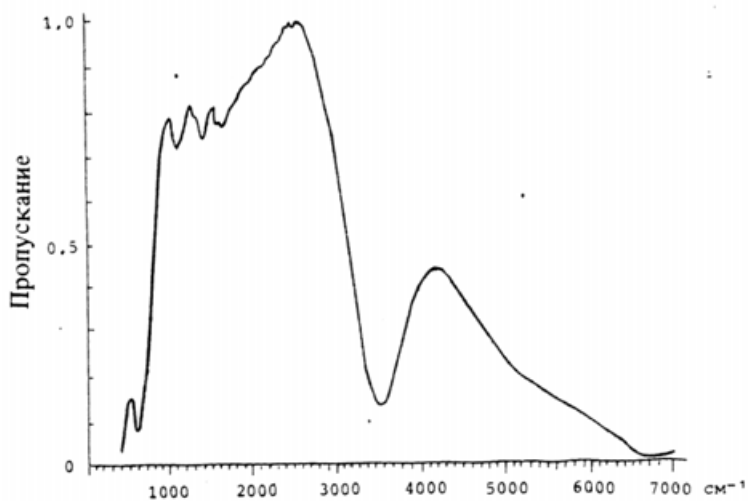
Устройство перемещения зеркала обеспечивает изменение оптической разности хода в пределах 10 см. Скорость сканирования можно изменять в широких пределах, что позволяет регистрировать интерферограммы во всей области спектра на частотах, согласованных с полосой частот приемников ИК излучения. Минимальное время сканирования спектра с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ составляет 2,5 мин.

Для различных участков спектра существует набор блоков светоделителей с компенсаторами (9) из кварца КИ, CaF_2 (флюорит) и KBr (бромистый калий), а для диапазона от 25 до 100 мкм используется светоделитель из пленки полиэтилентерефталата толщиной 6 мкм.

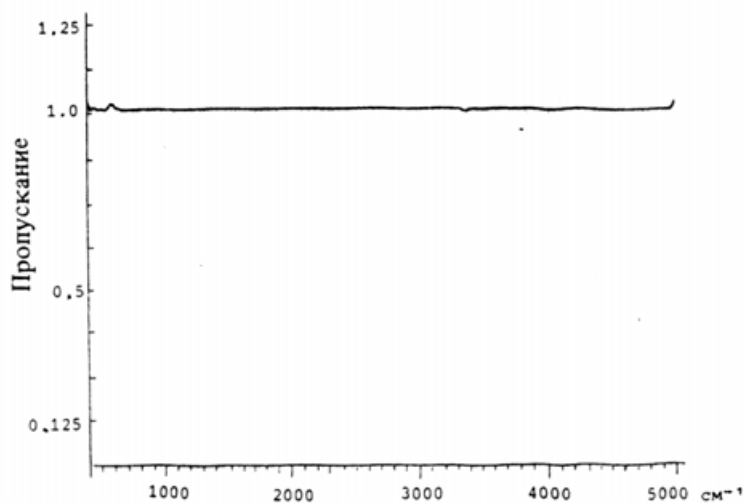
Исследуемое излучение из основного интерферометра направляется в кюветное отделение (IV), выполненное в виде отдельного вакуумного отсека, и далее в отделение приемников (V) на соответствующий сменный фотоприемник (12).

В качестве основных приемников ИК излучения используются пироэлектрический приемник и оптико-акустический приемник типа ОАП-5М с полиэтиленовым окном.

На рис. 7 представлен записанный с разрешением 2 см^{-1} спектр пропускания прибора ФС-01 со светоделителями из KBr и его спектральная вос-



а



б

Рис. 7. Спектр пропускания прибора ФС-01 со светодетелем из KBr (а) и соответствующая спектральная воспроизводимость (б)

производительность. Полученная воспроизводительность результатов при измерении пропускания прибора равна 1 с точностью до 1%, а отношение сигнал - шум в этой спектральной области работы прибора в среднем составляет величину порядка 200, а в наилучших участках достигает величины 1500 (при числе сканов 36).

Широкодиапазонность Фурье-спектрометра одновременно с высоким разрешением подтверждается записью спектра промышленного метана, содержащего, помимо метана, воду и углекислый газ (рис. 8-11).

Этот спектр записан с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ за время 1 ч с накоплением интерферограмм в количестве 36. Получено отношение сигнал - шум не хуже 100 во всем диапазоне. Так, в одном измерении получен сразу спектр поглощения метана в области $1250-1400 \text{ см}^{-1}$, спектр поглощения воды в области $1620-1720 \text{ см}^{-1}$, спектр поглощения углекислого газа в области $2300-2400 \text{ см}^{-1}$, спектр поглощения метана в области $2800-3200 \text{ см}^{-1}$.

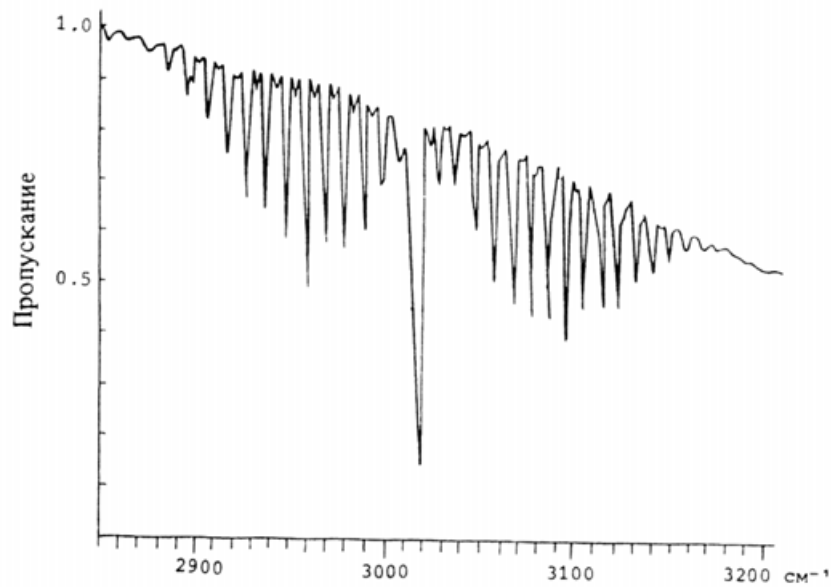


Рис. 8. Спектр поглощения метана

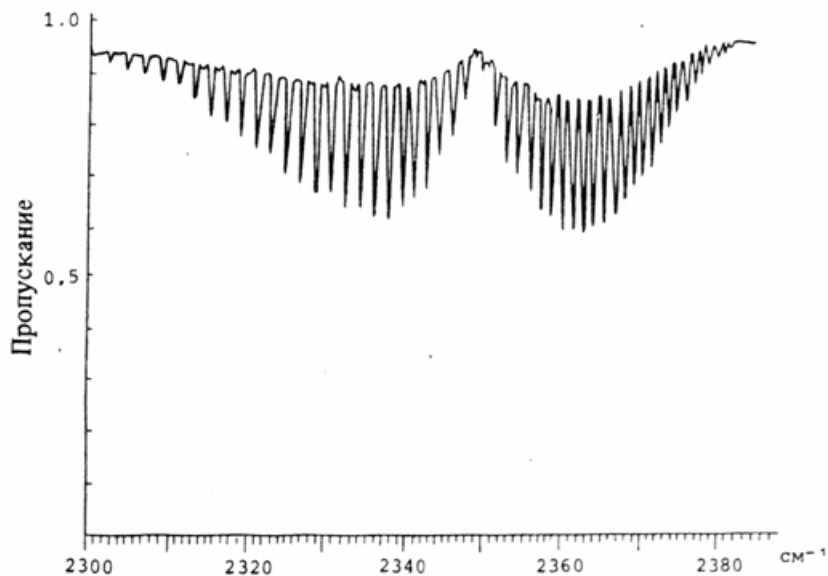


Рис. 9. Спектр поглощения углекислого газа

Оптическая схема (рис. 12) Фурье-спектрометра АФС-01 составлена, как и во всех описываемых Фурье-спектрометрах, из отдельных функциональных блоков, помещенных в вакуумные корпуса, основными из которых являются: осветитель (I), интерферометрический узел (II), кюветное отделение (IV), оптический распределитель (V), криостат (VI).

Оптическая схема осветителя (I) и интерферометрического узла (II) построена по той же схеме, которая использовалась в Фурье-спектрометре ФС-01. Для расширения рабочей спектральной области в АФС-01 использова-

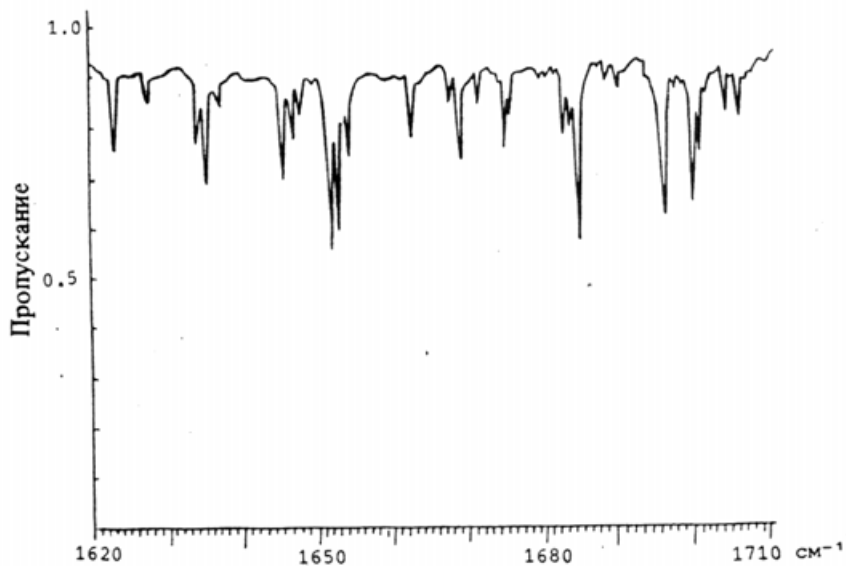


Рис. 10. Спектр поглощения воды

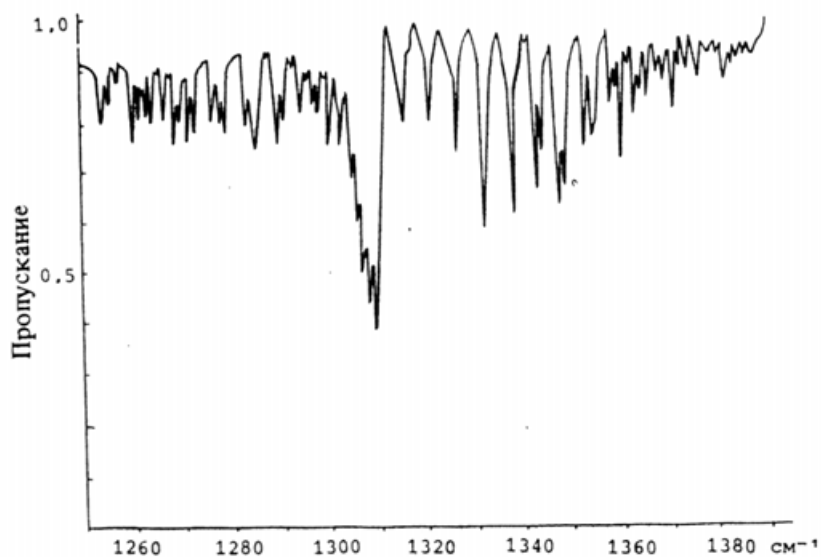


Рис. 11. Спектр поглощения метана

лись дополнительно два светоделителя из полиэтилентерефталатной пленки с толщиной 12 и 25 мкм.

Задачи, для которых предназначен этот прибор, потребовали существенного изменения оптической схемы в кюветном отделении и в приемной части спектрометра АФС-01 по сравнению со спектрометром ФС-01.

Оптический распределитель формирует и направляет световой пучок измерительного канала либо на один из приемников, либо в криостат фотопроводимости (VI). В качестве приемников ИК излучения используется оптико-акустический приемник ОАП-5М с полиэтиленовым окном и пироэлектрический приемник ПМ-5.

Излучение из измерительного канала заводится в криостат фотопроводимости по коническому световоду, выполненному из нержавеющей стали, и попадает на образец, установленный на сапфировой подложке и в медном

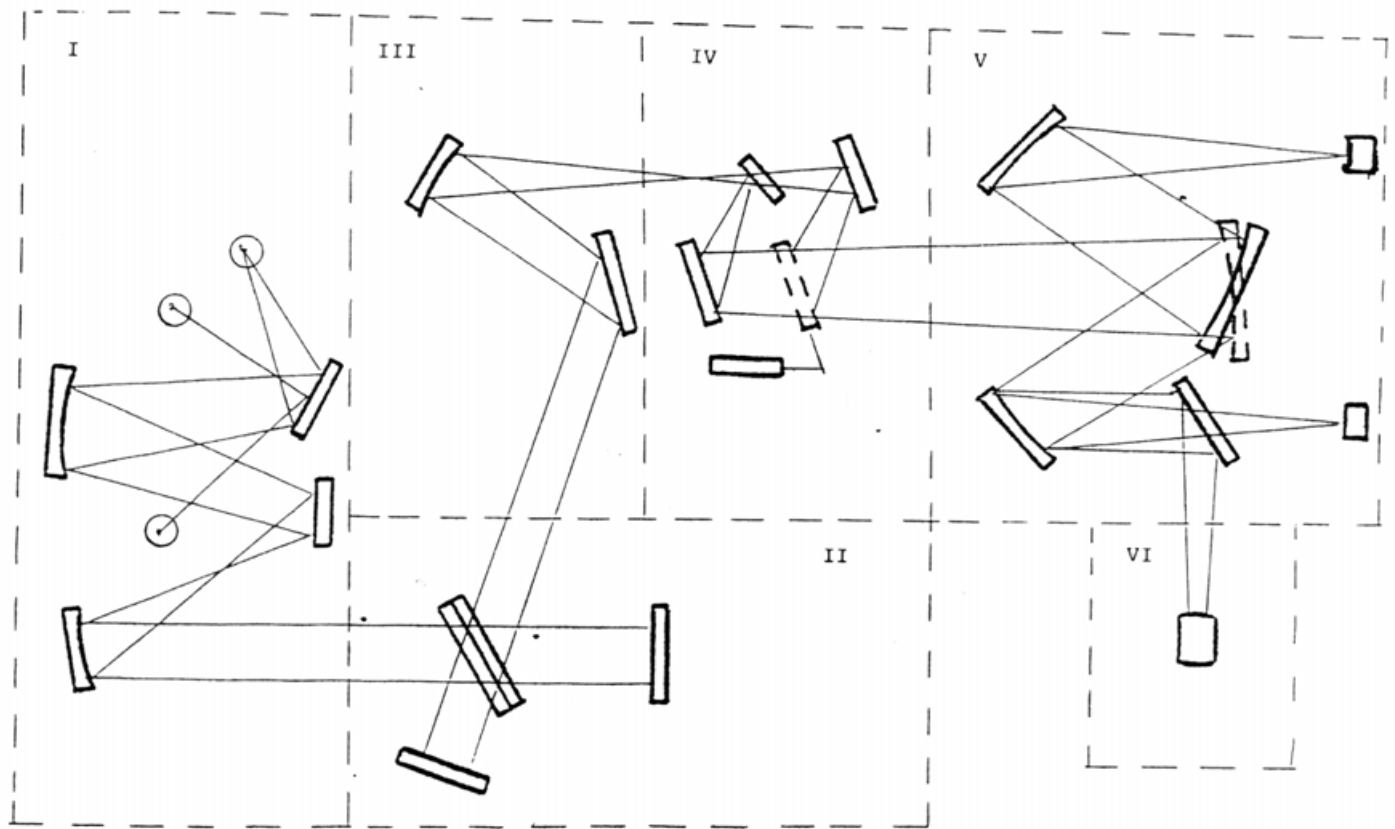


Рис. 12. Оптическая схема автоматического фотоэлектрического спектрометра АФС-01

держателе. Держатель вместе с образцом, датчиком Холла, резисторным нагревателем и термометрами сопротивления помещен внутрь рабочей камеры (наполнена газообразным гелием), которая, в свою очередь, находится внутри гелиевого криостата со сверхпроводящим магнитом. Температура образца изменяется в диапазоне от 4,2 К до 120 К и поддерживается с точностью 0,5 К.

В режиме фотопроводимости на приборе АФС-01 был исследован сплав $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, являющийся перспективным для применения в качестве материала ИК фотоприемников в области 8-14 мкм с $x=0,2$, у которого ширина запрещенной зоны E_g равна 100 (800 см^{-1}).

На этом образце исследовалась температурная зависимость положения края собственного поглощения (рис. 13). Установлен температурный коэффициент ширины запрещенной зоны

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} = +0,465 \text{ meV/K.}$$

Основной узел спектрометра ЛСФС-01 - блок поляризационного интерферометра - построен по схеме Мартина-Паплетта, более эффективной, чем другие схемы для указанного диапазона.

В оптической схеме (рис. 14) рассматриваемого поляризационного интерферометра в качестве светоделиителя используется проволочная решетка, она эффективно делит поляризованный световой пучок для всех длин волн, больших величин шага решетки, что позволяет на одной решетке получать

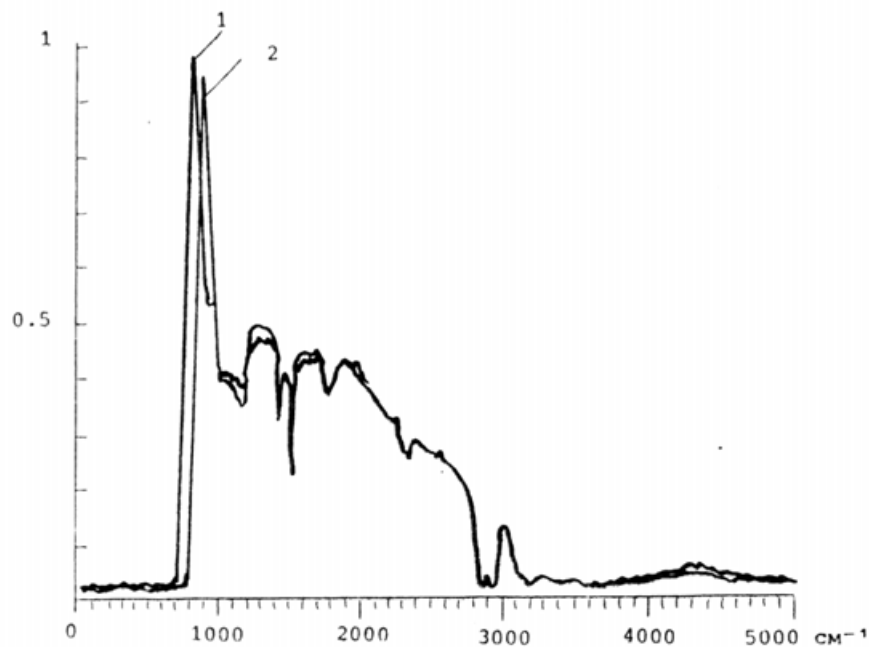


Рис. 13. Спектр фотопроводимости $\text{Hg}_{0,8}\text{Cd}_{0,2}\text{Te}$

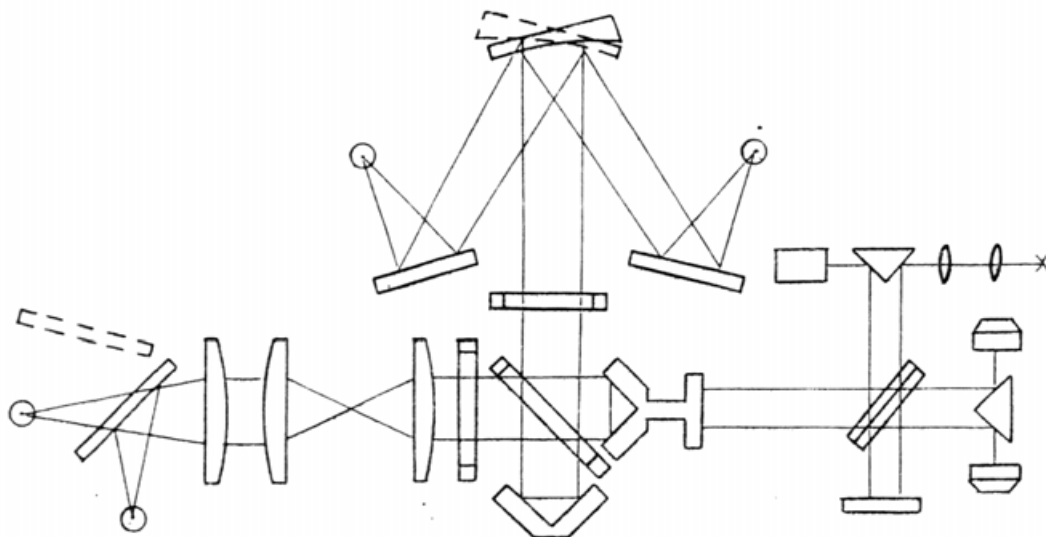


Рис. 14. Оптическая схема лабораторного субмиллиметрового Фурье-спектрометра ЛСФС-01

весь спектр в диапазоне от 3 см^{-1} до 300 см^{-1} . Кроме того, данная оптическая схема позволяет исследовать образцы в поляризованном свете в двух взаимно ортогональных поляризациях.

На рис. 15 приведен спектр излучения лампы обратной волны с разрешением $0,05 \text{ см}^{-1}$.

Оптическая схема интерферометрического узла спектрометра БФС-01 (рис. 16) представляет собой два поляризационных интерферометра Мартина-Паплетта, использующих одновременно одно сканирующее устройство. На вход одного интерферометра поступает энергия "0" моды исследуемого излучения, а на вход другого - "E" мода. Подвижный и неподвижный отражатели выполнены в виде двугранных зеркал (диэдров); поляризатор, анализатор и светоделитель выполнены на основе мелкоструктурных, одномерных, проволочных, вольфрамовых сеток с шагом 60 мкм .

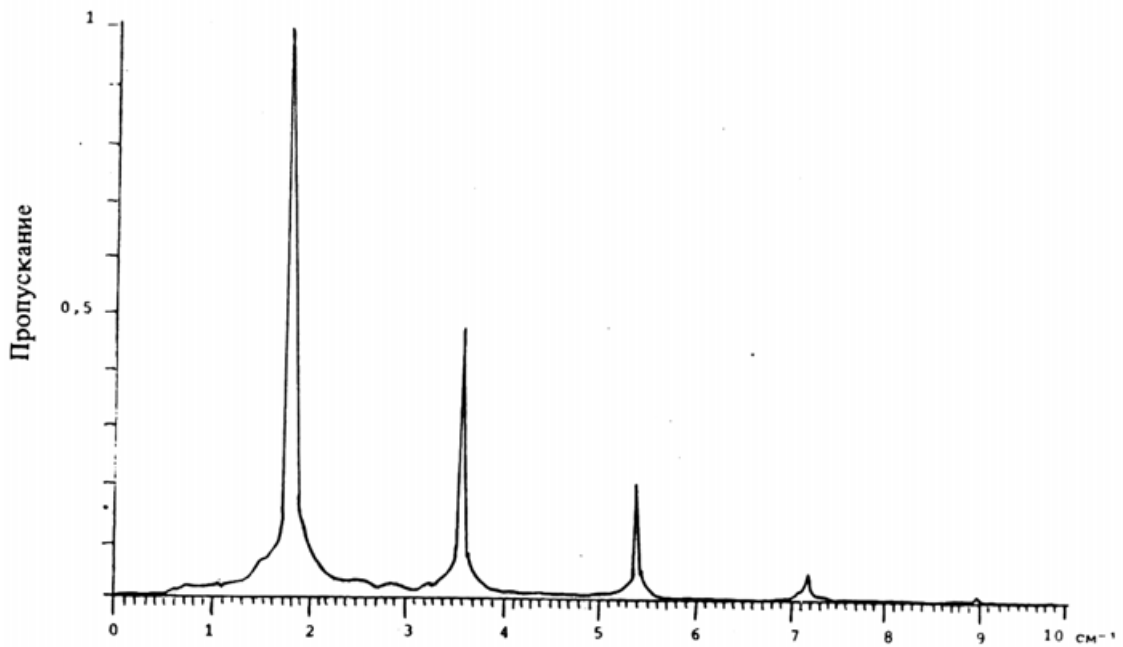


Рис. 15. Спектр излучения лампы обратной волны

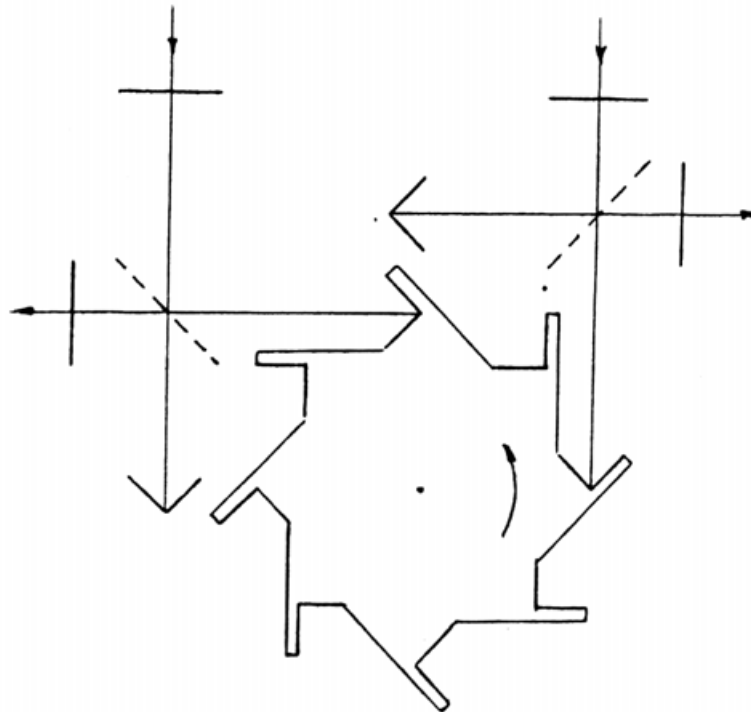


Рис. 16. Принципиальная оптическая схема БФС-01

Сканирующее устройство [11] состоит из восьми диэдров, укрепленных на одной платформе. При вращении платформы диэдры поочередно выходят на рабочий участок сканирования, осуществляя изменение оптической разности хода в плечах интерферометров. Применение в качестве отражателей двугранных зеркал обеспечивает параллельность падающего и отраженного пучков в плоскости, проходящей через ребра диэдров.

В качестве приемников излучения используются приемники на основе InSb, охлаждаемые жидким гелием.

Спектрорадиометр БФС-01 не имеет непосредственного измерителя текущей разности хода, и для ее измерения используется временная импульсная последовательность, вырабатываемая внутренним генератором при высокой

стабильности скорости вращения платформы с диэдрами. Нестабильность скорости вращения платформы при частоте вращения 800 Гц составляет величину $\sim 10^{-4}$. В качестве примера на рис. 17 представлена запись спектра излучения лампы обратной волны с разрешением $0,1 \text{ см}^{-1}$ при временном разрешении $0,005 \text{ с}$.

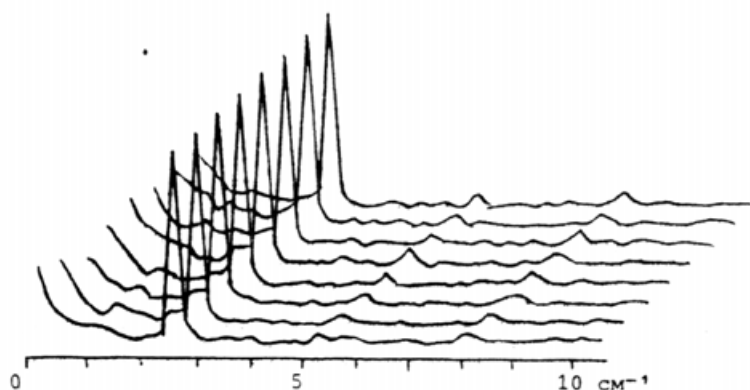


Рис. 17. Спектр излучения лампы обратной волны, $T=0,005 \text{ с}$

Разработанные в ЦКБ УП АН СССР Фурье-спектрометры УФС-02, ФС-01, АФС-01, ЛСФС-01, БФС-01 реализуют в своей конструкции все преимущества, свойственные Фурье-спектрометрии. Использование принципа непрерывного сканирования (модуляция на Фурье-частотах) и принципа накопления интерферограмм позволяет резко уменьшить время эксперимента для достижения необходимого отношения сигнал - шум в спектре. Непосредственная связь измерительного оптического блока интерферометра с ЭВМ, которая не только служит для вычисления Фурье-преобразования и управления прибором, но и для вторичной обработки спектра, значительно убыстряет и облегчает труд экспериментатора в интерпретации полученных результатов.

Изготовленные в ЦКБ УП АН СССР Фурье-спектрометры нашли свое применение для решения многих задач в области современной физики, химии, биофизики, материаловедения, в частности в изучении оптических характеристик высокотемпературных сверхпроводников [12].

Л и т е р а т у р а

1. Балашов А.А., Букреев В.С., Вагин В.А., Дроздов В.Н., Культепин Н.Г. ПТЭ, 1983, № 3, с. 239.
2. Agladze N.I., Balashov A.A., Bukreev V.S., Kulterpin N.G., Porova M.N., Vagin V.A., Vinogradov E.A., Zhizhin G.N. 1985 International Conference on Fourier and Computerized IR Spectroscopy, ed. J. Grasselli D. Cameron, SPIE, 1985, p. 452-453.
3. Агладзе Н.И., Балашов А.А., Букреев В.С., Вагин В.А., Виноградов Е.А., Жижин Г.Н., Куль-

тепин Н.Г., Попова М.Н. Фурье-спектроскопия и современные проблемы физики и химии, поверхности. Научный совет по проблеме "Спектроскопия атомов и молекул АН СССР". М., 1988, с. 83-114.

4. Букреев В.С., Вагин В.А., Жижин Г.Н. Авт. свид. № 508665, Бюл. ОИПОТЗ, 1976, № 12, с. 96.

5. Балашов А.А., Букреев В.С., Вагин В.А., Жижин Г.Н. ПТЭ, 1977, № 2, с. 191-193.

6. Агладзе Н.И., Балашов А.А., Веденин В.Д., Кулясов В.Н. Оптика и спектроскопия, 1987, т. 63, № 1, с. 12-15.

7. Агладзе Н.И., Балашов А.А., Жижин Г.Н., Попова М.Н. Оптика и спектроскопия, 1984, т. 57, с. 379-381.

8. Agladze N.I., Rorova M.N. Solid State Communication, 1985, v. 55, № 12, p. 1097-1100.

9. Андреев В.С., Балашов А.А., Букреев В.С., Вагин В.А., Висковатых А.В., Давыдов А.Е., Капустин С.А., Культепин Н.Г., Руренко А.А. ПТЭ, 1983, № 5, с. 229-230.

10. Балашов А.А. Препринт № 3, ИСАН, 1988, с. 33.

11. Балашов А.А., Вагин В.А., Челноков А.И. Авт. свид. № 1300294, Бюл. изобр. 1987, № 12, с. 163.

12. Балашов А.А., Болдырев Н.Ю., Бурлаков В.М. и др. Письма в ЖЭТФ. Приложения, 1987, т. 46, с. 43-46.
