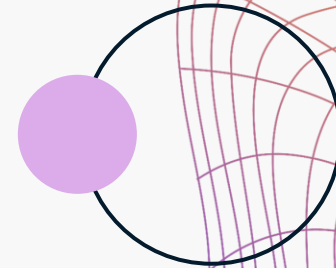
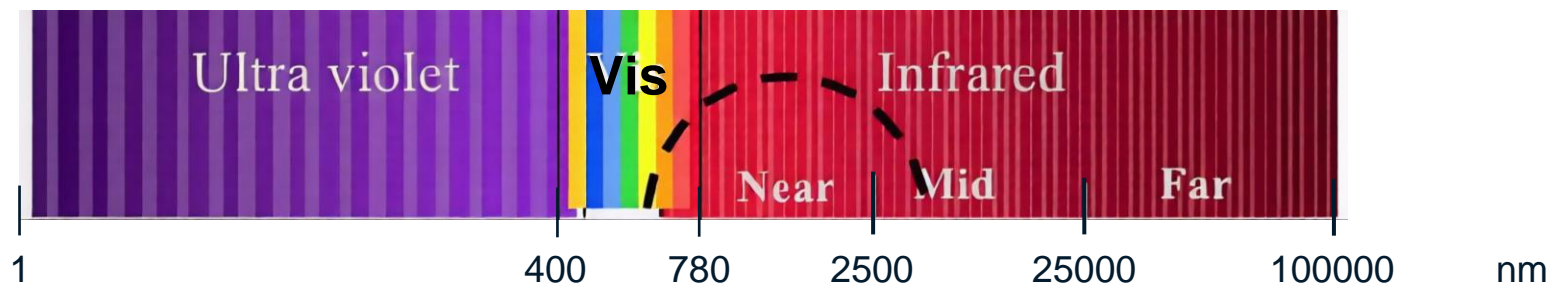


Базовый инструментарий спектроскопии среднего инфракрасного диапазона

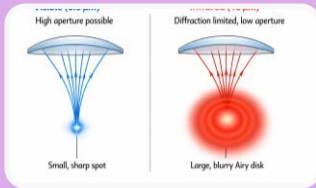
Мажукина К. А.



Особенности спектроскопии среднего ИК – диапазона

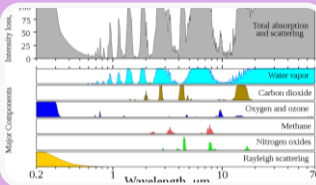


Критерий сравнения	Спектроскопия видимого диапазона	ИК-спектроскопия
Энергии фотона	\gg kT при 300 K	сравнима с kT при 300 K
Влияние атмосферы и фонового излучения	Нет существенных полос поглощения, легко избавиться от фона в лабораторных условиях	Узкие окна прозрачности, сильное поглощение парами воды, сильный тепловой фон окружающей среды
Оборудование	Проще и доступнее. Можно использовать компактные дисперсионные спектрофотометры высокой чувствительности с кварцевой оптикой и кремниевыми матрицами. Существуют даже портативные USB-модели.	Более сложное и дорогое. Для регистрации спектров часто требуются приборы с большой светосилой, чувствительные приемники и ахроматическая оптика.



Низкая светосила

слабые источники, потери в оптической системе



Влияние атмосферы

поглощение воды и углекислого газа



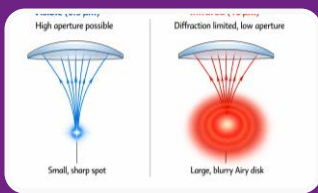
Сложность в подборе материалов

непрозрачность кварца и стекла

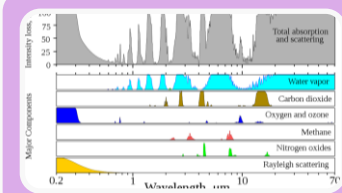


Чувствительность приемников

малая энергия фотона, большой тепловой фон



Низкая светосила



Влияние атмосферы



Сложность в подборе материалов



Чувствительность приемников

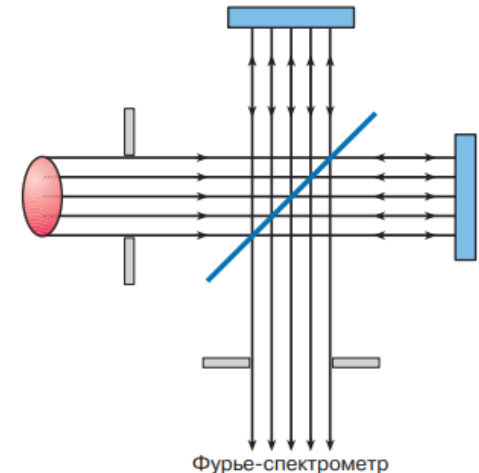
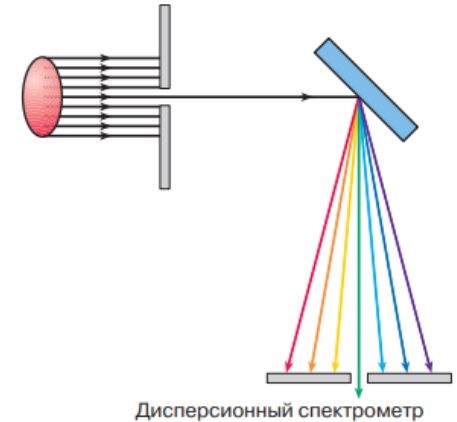
Почему фурье – спектроскопия?

❑ Апертурное преимущество Жакино

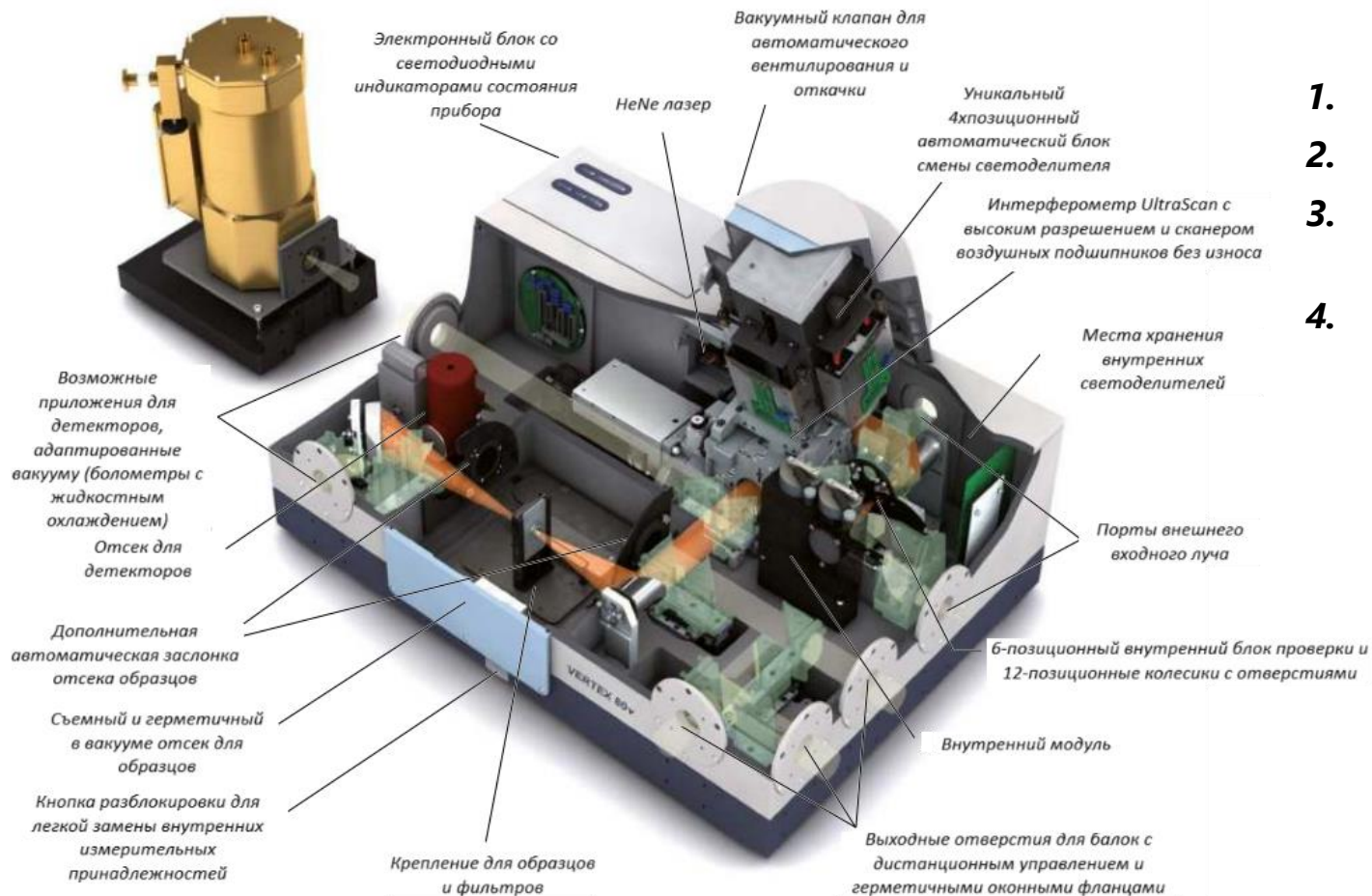
Большая оптическая пропускная способность/более высокая светосила, за счет использования диафрагмы с бОльшими (~ на два порядка) апертурами.

❑ Мультиплекс – преимущество Фелгетта

Улучшение отношения сигнал/шум, за счет детектирования сразу всех частот излучения в каждый момент времени записи спектра.

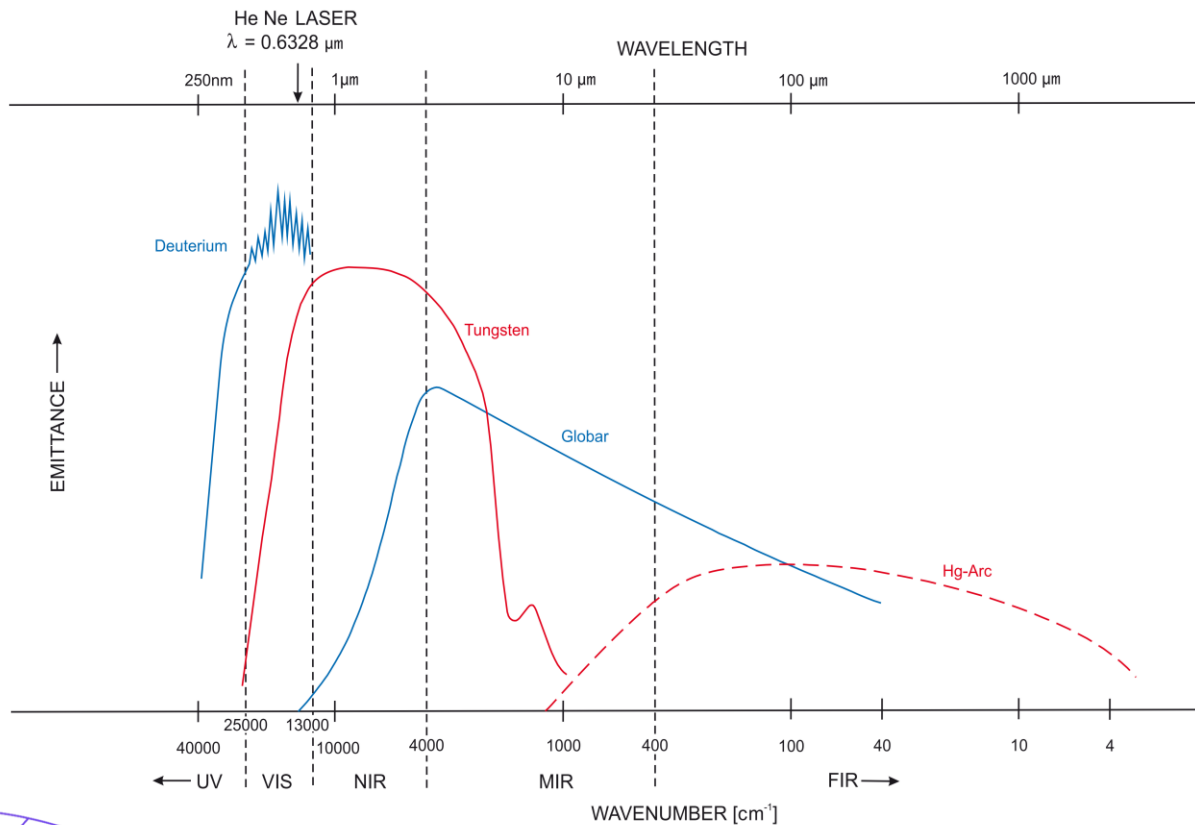


Фурье – спектрометр Bruker Vertex 80v



1. **Источники излучения;**
2. **Светоделитель;**
3. **Оптические окна / фильтры;**
4. **Пиро- и фотоэлектрические приёмники.**

Источники излучения



Галогеновая лампа (NIR / MIR)

Рабочий диапазон:

15000 – 400 cm^{-1}

Температуры работы:

2800 – 3200 °C ($I \sim 1.5 \text{ A}$, $U=6 \text{ V}$)



Вольфрам-галогеновая лампа

Стеклянная колба с вольфрамовой нитью, наполненная смесью инертного газа (аргон или криптон) и **галогена** (йод или бром).

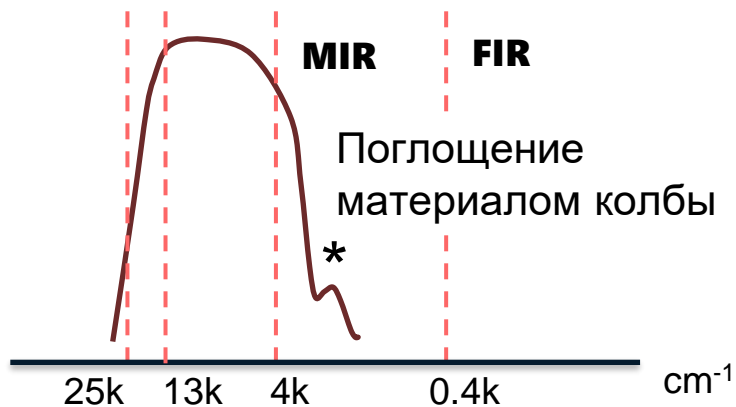
Достоинства

- Широкий спектр излучения (~0.4-2.5 μm)
- Стабильность (плавный нагрев лампы)
- Долговечность
- Низкая стоимость

Недостатки

- Чувствительна к ударам и вибрации
- Риск деградации при T выше 3200° C

Для выхода на режим необходимо несколько минут



Глобар (MIR)

Рабочий диапазон:

4000 – 100 см^{-1}

Температуры работы:

1200 – 1500 °C ($I = 3-8 \text{ A}$, $U = 20-40 \text{ V}$)



Стержень из карбида кремния (SiC)

Тонкий цилиндрический / прямоугольный стержень диаметром ~1 мм и длиной ~5–10 мм.

Достоинства

- Широкий спектр излучения (~2 -50 мкм)
- Стабильность
- Простота
- Долговечность
- Низкая стоимость

Недостатки

- Интенсивность падает при длинах волн > 15 мкм
- Возможность окисления
- Риск деградации при T выше 1200 °C
- Длительное использование приводит к деградации
- Чувствителен к резким перепадам температуры

Для выхода на режим необходимо несколько минут

Спектр излучения близок к спектру абсолютно черного тела (при T ~ 1000° C).

Ртутная газоразрядная лампа (MIR / FIR)

Рабочий диапазон: $600 - 10 \text{ см}^{-1}$

Температуры работы: плазма

$U_{\text{старт}}$ (пусковой импульс) = 2 – 3 кВ,

$U_{\text{раб}} = 100 - 300 \text{ В}$, $I = 10 - 100 \text{ мА}$

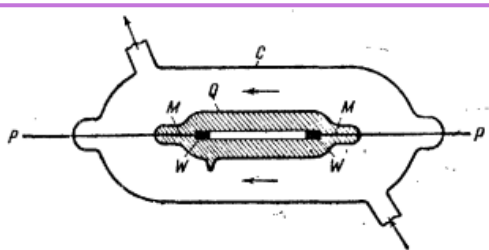


Рис. 320. Разрез капиллярной лампы СВД. *W* — вольфрамовые электроды, *Q* — кварцевый капилляр, *M* — тонкая молибденовая фольга, плотно впаянная в кварц, *P* — провода, подводящие ток, *C* — стеклянная трубка с проточной водой.

Лампа накаливания

Герметичная разрядная трубка с парами ртути и инертным газом (часто аргоном).

Достоинства

Покрывает дальний ИК – диапазон

Стабильность

Долговечность

Недостатки

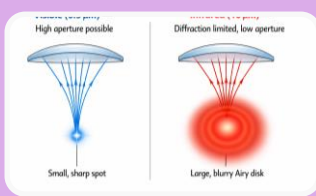
Дороговизна и ограниченная доступность

Сложность эксплуатации

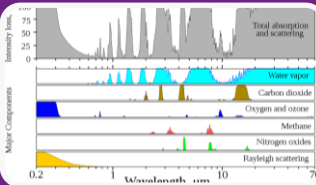
Необходимость водяного охлаждения (из-за высокой мощности) и балласта (модулятор тока) для стабилизации напряжения

Для выхода на режим необходимо ~20 мин

Пары ртути излучают в УФ (наиболее интенсивные линии 184.9, 253.7, 435.8 нм), для их отсеечения используют фильтр из черного полиэтилена.



Низкая светосила



Влияние атмосферы

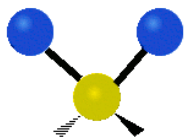
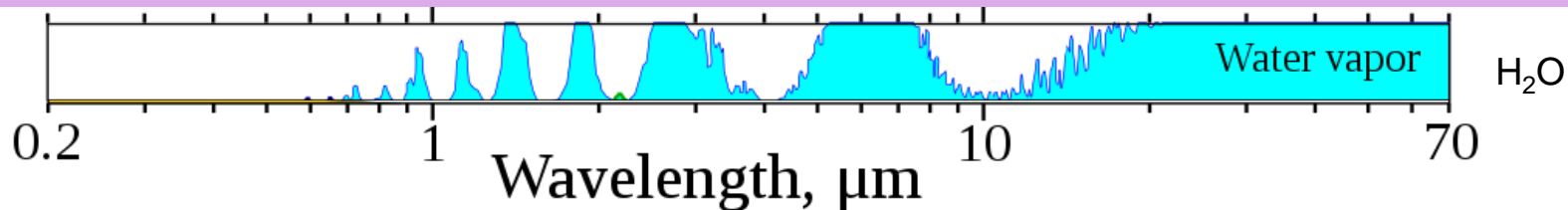


Сложность в подборе материалов



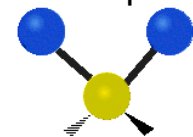
Чувствительность приемников

Поглощение воды в ИК – диапазоне



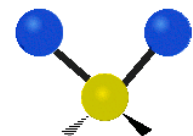
ν_1

Симметричное растяжение



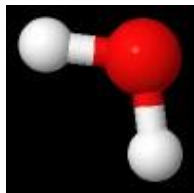
ν_2

Изгиб Н-О-Н



ν_3

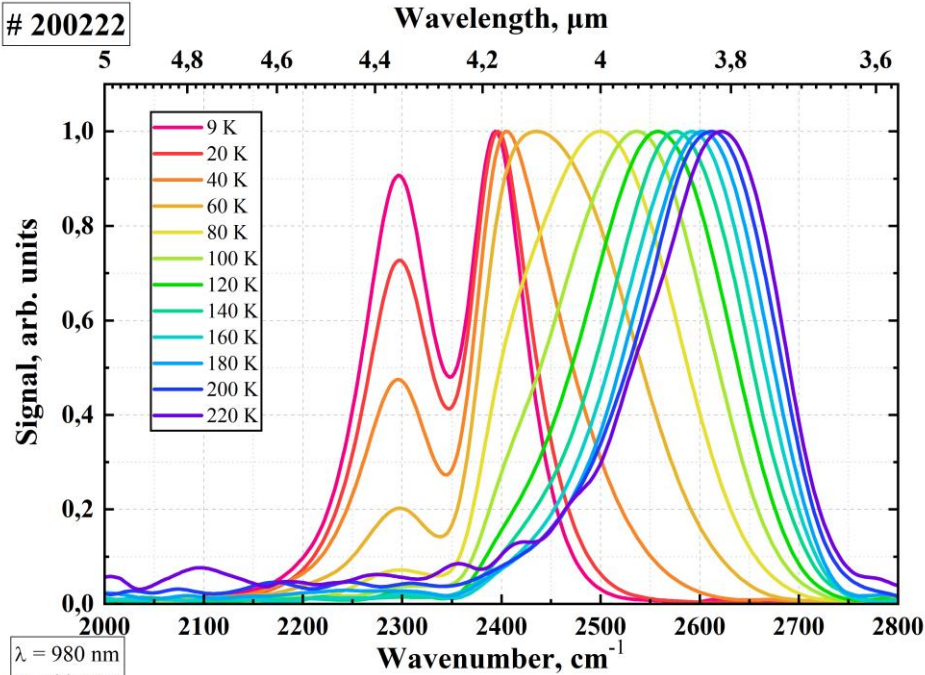
Асимметричное растяжение



Обозначение	Волновое число (cm^{-1})	Длина волны (мкм)
Вращательная	0–1000	>10
ν_2	~1595	~6.27
ν_1	~3657	~2.73
ν_1, ν_3 (перекрывание)	~3700	~2.7
ν_3	~3756	~2.66
$\nu_1 + \nu_2$	~5250	~1.90
$\nu_2 + \nu_3$	~5350	~1.87
$\nu_1 + \nu_3$	~7400	~1.35
$2\nu_1, 2\nu_3$	~7500–7000	~1.3–1.4
3ν	~10000–9000	~1.0–1.1
4ν и выше	>10000	<1.0

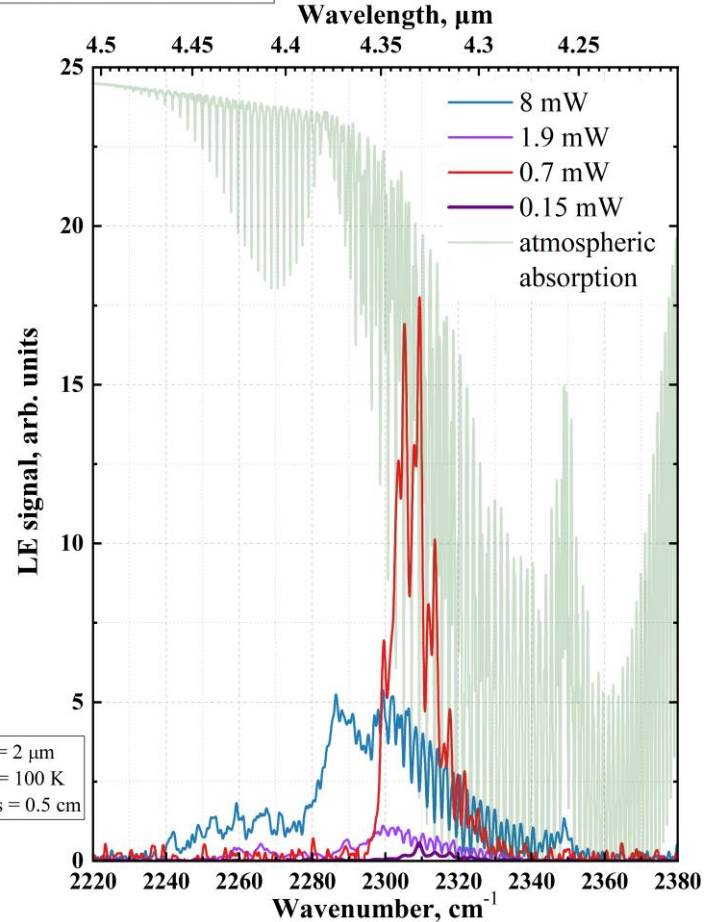
Влияние атмосферы на спектры излучения

200222



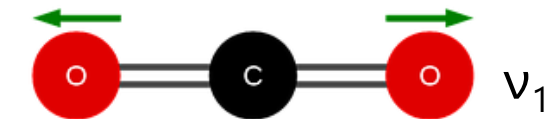
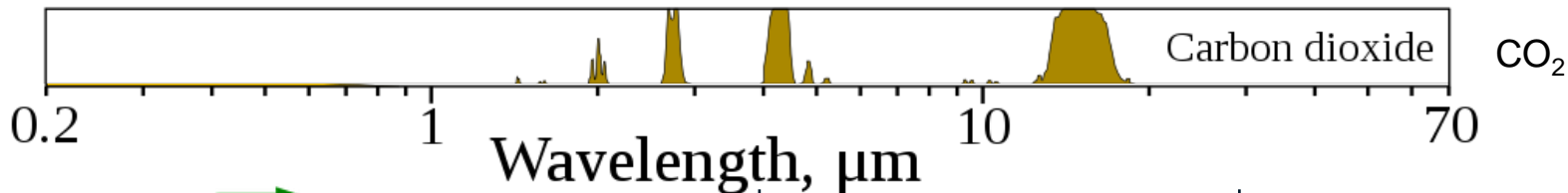
$\lambda = 980 \text{ nm}$
 $P = 90 \text{ mW}$
 $\text{res} = 32 \text{ cm}^{-1}$

190422 disks $20 \mu\text{m} * 6$

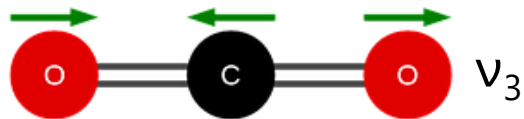


$\lambda = 2 \mu\text{m}$
 $T = 100 \text{ K}$
 $\text{res} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$

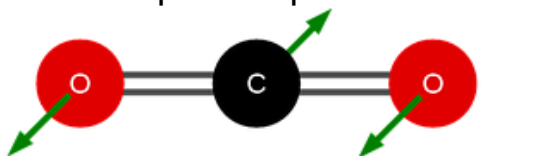
Поглощение углекислого газа



Симметричное растяжение

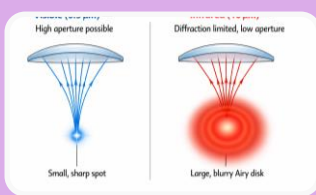


асимметричное растяжение

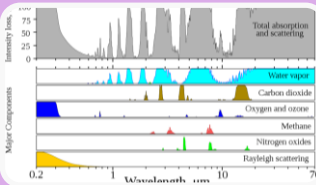


Вырожденные изгибные колебания

Полоса	Волновое число, см ⁻¹	Длина волны, мкм
ν_2	~667	15
$2\nu_2$	~1330	7.5
$\nu_1 + \nu_2$	~2000	5
ν_3	~2349	4.3
$2\nu_1$	~2665	3.7
$\nu_2 + \nu_3$	~3000	3.3
$\nu_1 + \nu_3$	~3700	2.7
$3\nu_1$	~3990	2.5
$2\nu_3$	~4700–4800	2.1 – 2.0
$4\nu_1$	~5320	1.9



Низкая светосила



Влияние атмосферы



Сложность в подборе материалов

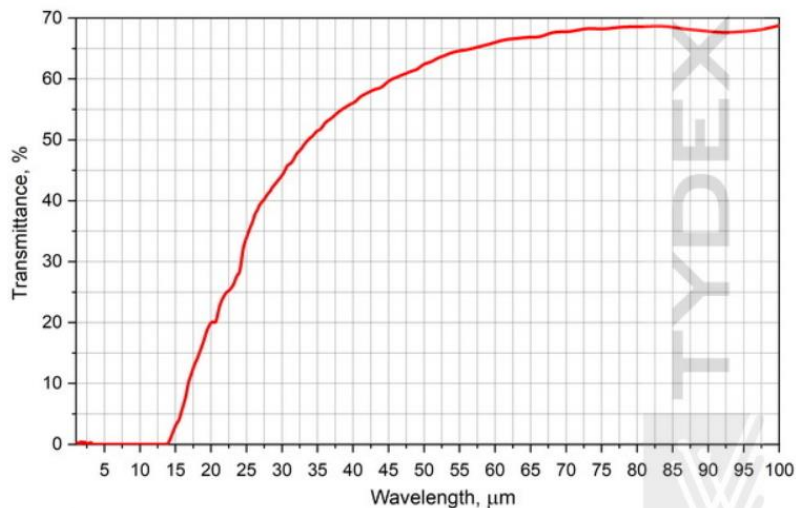


Чувствительность приемников

Оптические материалы

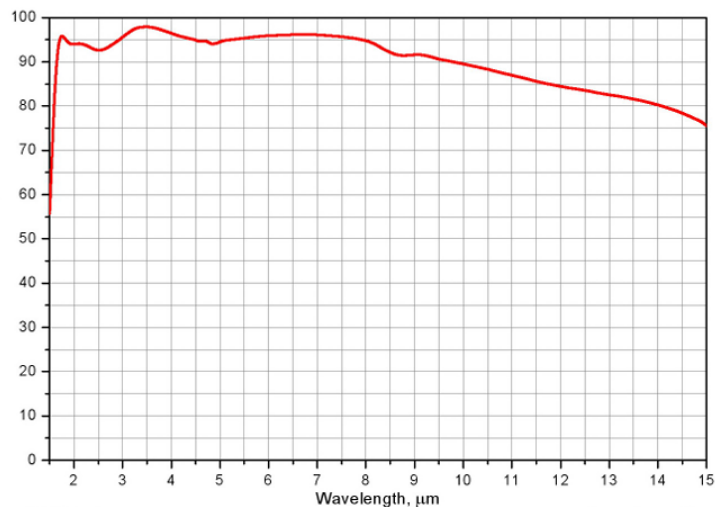
1. Фильтры, используемые для отсечения излучения лазера накачки

2. Окна криостата / спектрометра, используемые для ввода / вывода излучения с возможностью герметизации



LPFK 20.9

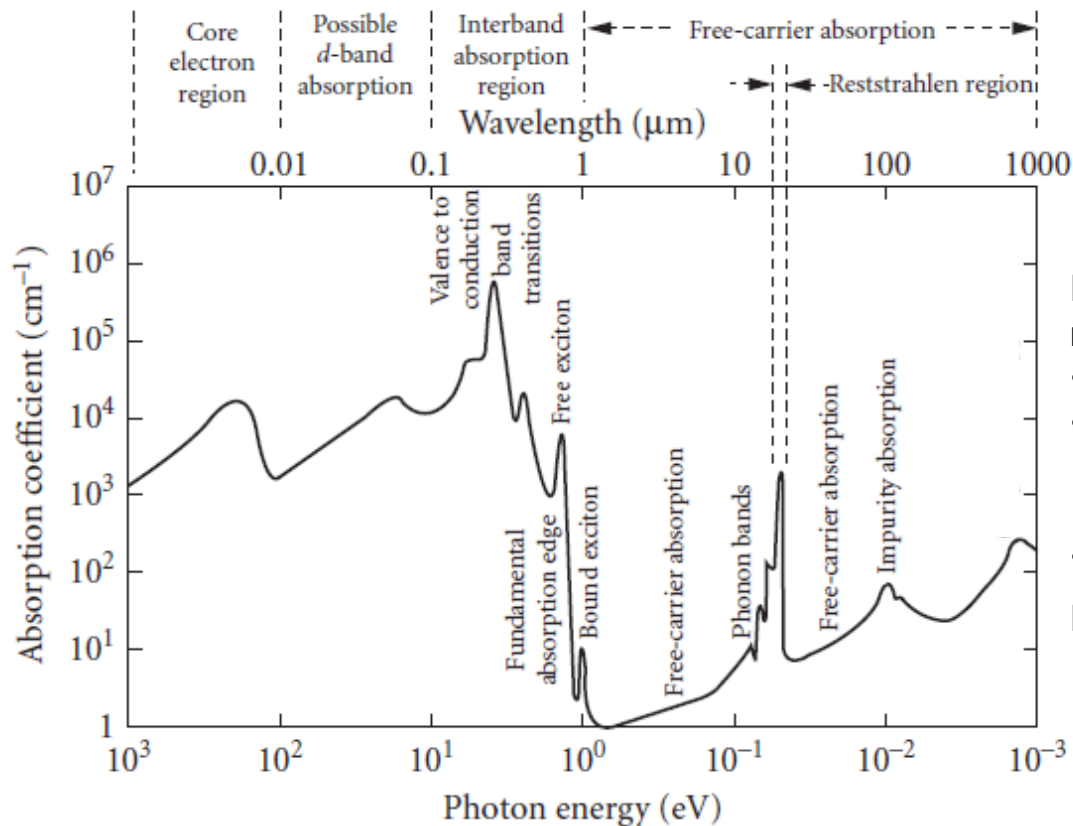
TYDEX, LLC.



TYDEX, LLC.

Bruker Vertex 70

Выбор материалов



Требования:

- Широкий спектр пропускания
- Низкий коэффициент поглощения

Материалы на основе солей с ионной кристаллической структурой [до 40 мкм]

- Большая ширина запрещенной зоны
- Низкие частоты колебаний решетки (полосы поглощения фононов сдвинуты в длинноволновую область (> 20 мкм))
- Отсутствие свободных носителей заряда

Полимеры [40 + мкм]

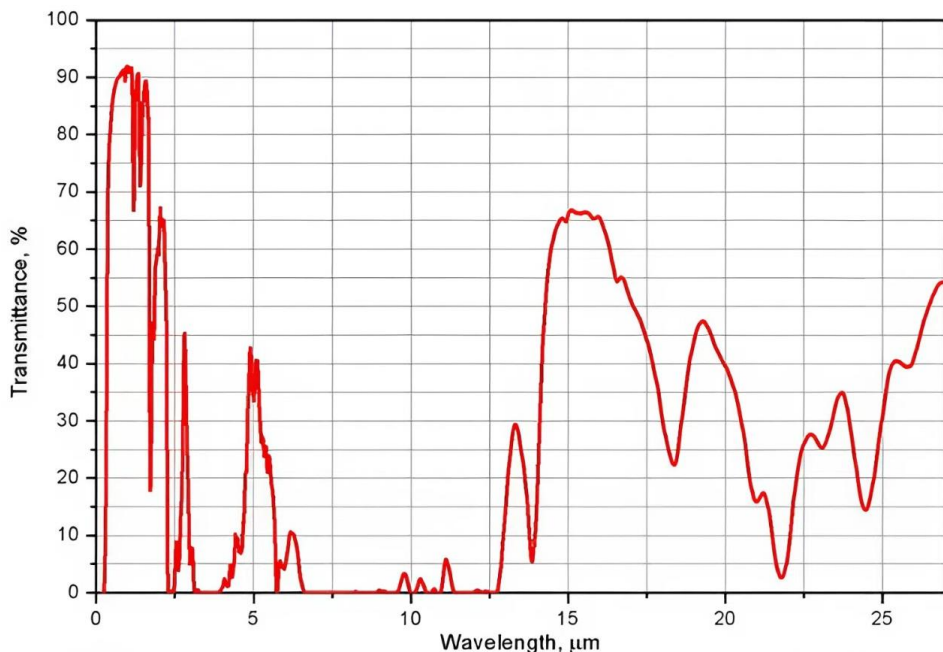
FIGURE 2 Absorption spectrum of a typical semiconductor showing a wide variety of optical processes.

Основные фильтры

Материал	Тип связи	Диапазон прозрачности	Плюсы	Минусы
Si	Ковалентная	1.2 – 6 мкм	Дешевый, прочный, отлично подходит для ближнего ИК	Не работает (>6 мкм) из-за двухфононного поглощения
Ge	Ковалентная	2 – 15 мкм	Высокая механическая прочность, термостойкость	Очень высокий показатель преломления, стоимость
ZnSe, ZnS	Ковалентная (смешанная)	0.5 – 18 мкм	Химически инертен, не гигроскопичен, высокая твердость	Сильное поглощение в видимой области (желтый цвет), высокий показатель преломления , стоимость
CaF₂, BaF₂	Ионная	0.1 – 9 мкм 0.12 – 12 мкм	Высокая химическая стойкость (по сравнению с NaCl), низкая дисперсия	BaF ₂ слабо гигроскопичен, хрупкость
KBr, NaCl	Ионная	0.13 – 25 мкм 0.2 – 15 мкм	Высокое пропускание (>92%), низкая стоимость	Гигроскопичность (разрушаются на воздухе), низкая твердость, хрупкость
KPC-5	Ионная	0.6 – 40 мкм	Негигроскопичен, практически нерастворим в воде	Высокая токсичность , мягкость, высокие потери на отражение
TPX	Ковалентная	13 +	n не зависит от λ во всем диапазоне , легкая настройка оптической системы	Более хрупкий
HDPE	Ковалентная	14 +	Пропускание не зависит от T. Химически стабилен, твердый	Низкое пропускание в VIS

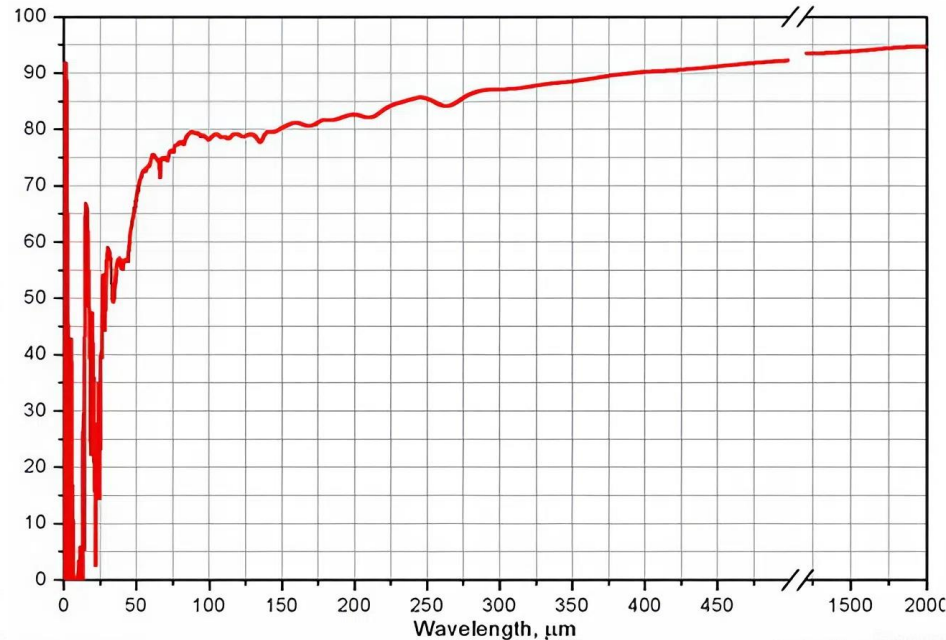
Полиметилпентен (ТРХ)

см⁻¹	~2920 – 2850	~1470	1250 - 1150	~2–50
мкм	~3.4 – 3.5	~6.8	8.0 – 8.7	~5000 - 200
Тип колебания	C–H	CH ₂ (ножничное)	C–C–C изгибы и деформации	Фононные мода кристаллитов (узкие линии)



TYDEX, LLC.

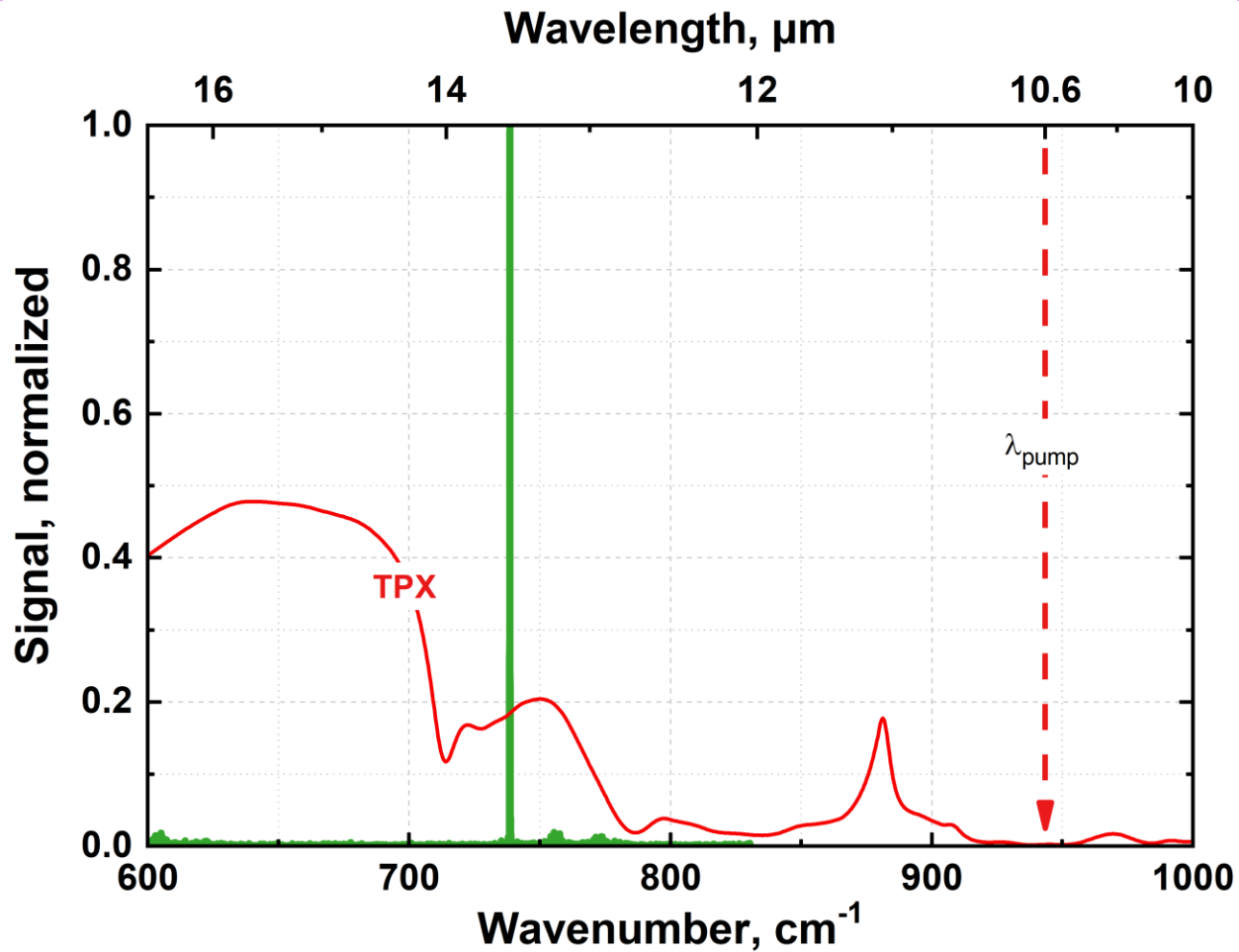
Bruker Vertex 70



TYDEX, LLC.

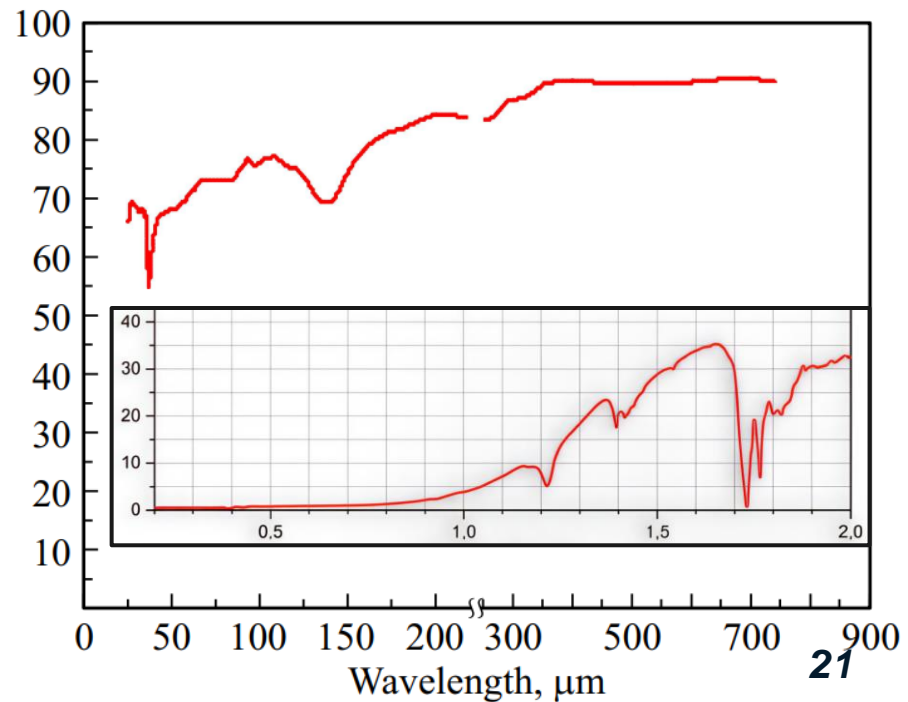
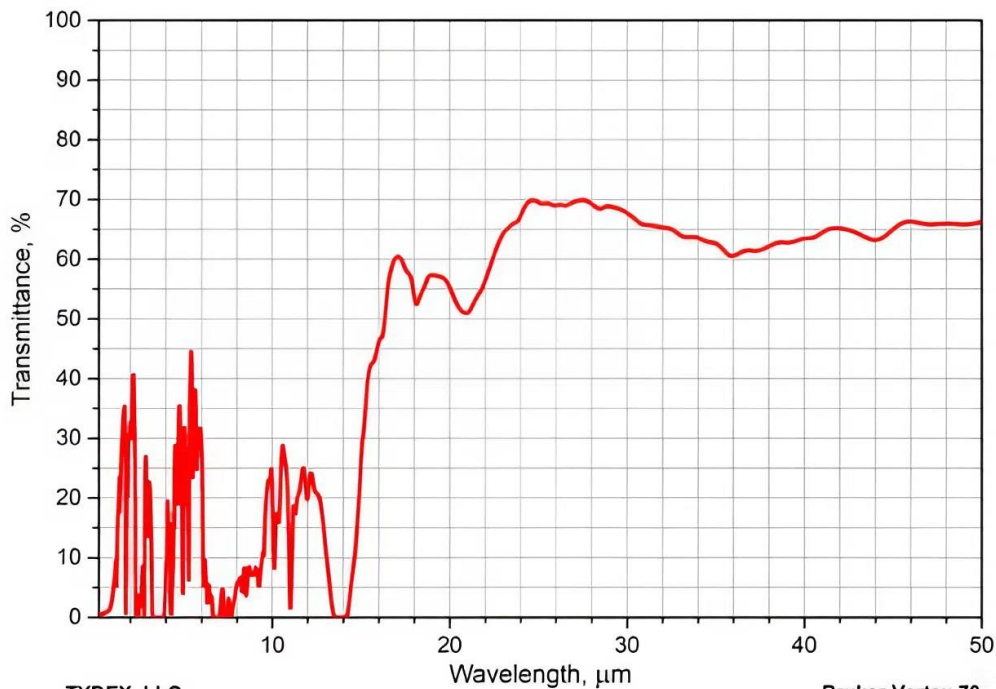
Bruker Vertex 70

Полиметилпентен (TPX)



Полиэтилен высокой плотности (HDPE)

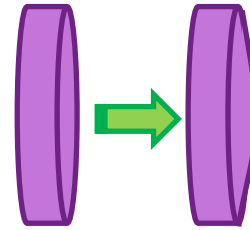
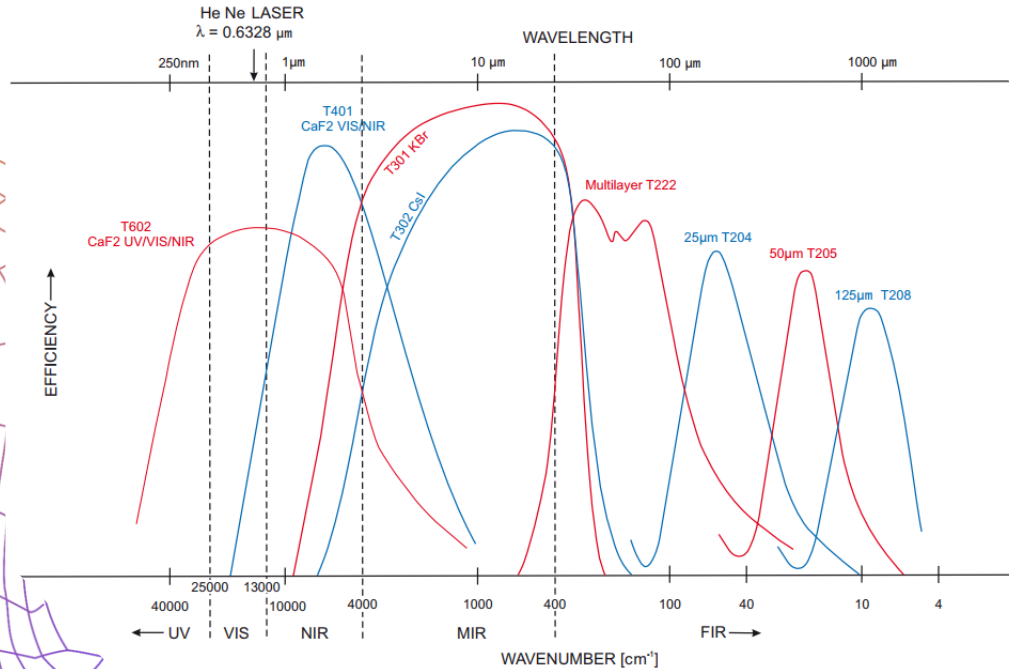
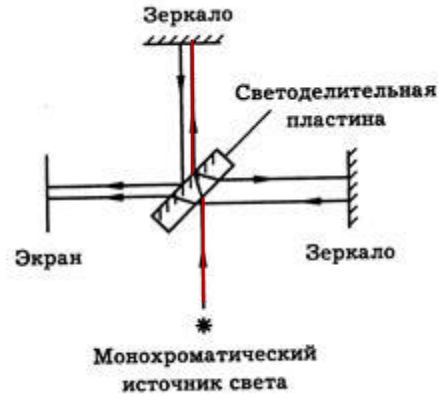
см⁻¹	~2920 – 2850	~1470	~730, 720	~550–530	< 100	~71–73
мкм	~3.4 – 3.5	~6.8	~13.7, 13.9	~18 – 19	> 100	~140
Тип колебания	C–H	CH ₂ (ножничное)	CH ₂ (дублет)	Колебания в точках разветвлений	Межмолекулярные колебания	Фононная мода кристаллитов



Светоделители

Требования:

- Коэффициент деления 50/50
- Высокое оптическое качество (но! плоскопараллельность приводит к паразитной интерференции)



клин $0.1^\circ - 0.5^\circ$
Для борьбы с паразитной интерференцией

Особенности:

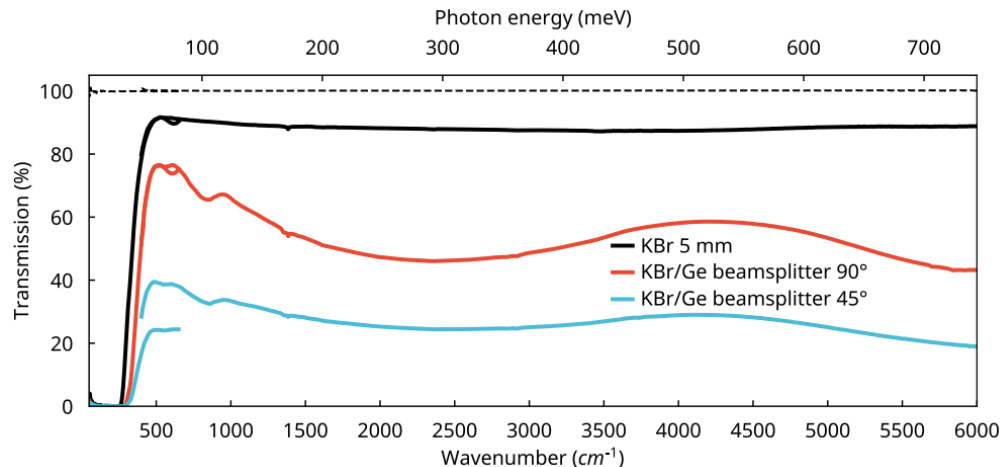
1. Необходимость компенсирующей пластины из-за разного количества прохождений луча через светоделитель;
2. Сложность подбора светоразделяющего покрытия

Светоделитель KBr

Диапазон 8000 – 400 cm^{-1}

Parilen*	protective layer
KBr [1 мм]	compensator
Ge [30 - 50 нм]	beamsplitter coating
KBr [1 мм]	substrate

$n(\text{KBr}) \sim 1.53$; $n(\text{Ge}) \sim 4$, $n(\text{MgF}_2) \sim 1.37$



Диапазон 10000 – 400 cm^{-1}

Parilen*	protective layer
KBr [1 мм]	compensator
Ge / MgF ₂ [10 – 20 слоев, 300 – 500 нм]	beamsplitter coating
KBr [1 мм]	substrate

Достоинства

- Прозрачен в среднем ИК
- Низкое поглощение
- Прозрачен в широком диапазоне

Недостатки

- Гигрокопичность
- Поглощает влагу из воздуха
- Требуется сухой атмосферы

Светоделитель CaF_2

Диапазон $15000 - 1200 \text{ см}^{-1}$

MgF_2 или $\text{MgF}_2 / \text{ZnSe} / \text{SiO}_2$ [монослой, $\lambda/4$]	AR coating
CaF_2 [1 мм]	compensator
$\text{ZnSe} / \text{MgF}_2$ или Ge / ZnSe [5 – 15 слоев, каждый $\lambda/4$]	beamsplitter coating
CaF_2 [1 мм]	substrate

$n(\text{CaF}_2) \sim 1.43$; $n(\text{MgF}_2) \sim 1.37$; $n(\text{ZnSe}) \sim 1.43$; $n(\text{SiO}_2) \sim 1.45$

Достоинства

Устойчивость к влаге

Низкое поглощение

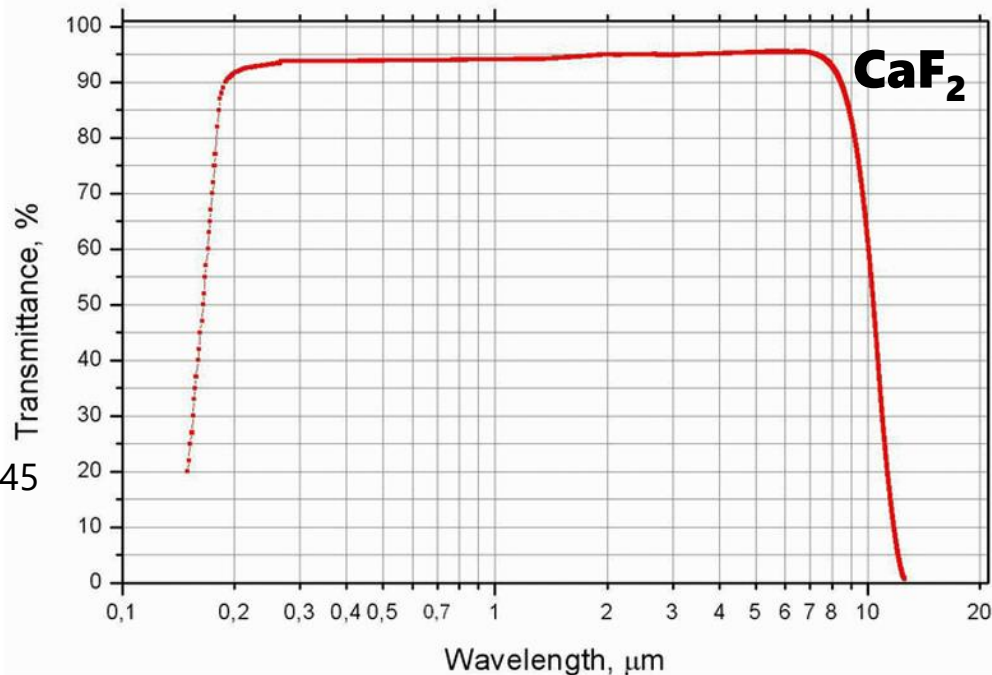
Прозрачен в широком диапазоне

Недостатки

Хрупкость

Дороговизна

Токсичность при разрушении



Светоделитель Mylar

Диапазон 400 – 15 см⁻¹

Ge [20 – 40 нм]	beamsplitter coating
Mylar [6 – 50 мкм]	substrate
Ge * [20 – 40 нм]	beamsplitter coating

* иногда наносят с 2х сторон



Достоинства

Дешевизна

Легкое
варьирование
толщины

Недостатки

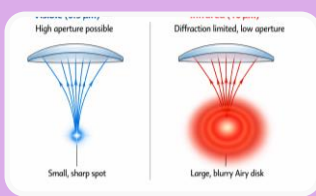
Хрупкость

Легкость
деформации

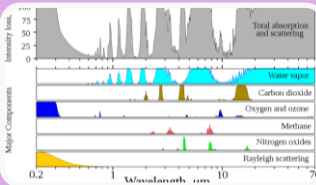
Чувствительность
к температуре

1. Полиэфирная конденсация → формирование полиэтилентерефталата
2. Нагрев до 280°
3. Продольное растяжение увеличивает механическую прочность, поперечное обеспечивает прозрачность и определяет толщину пленки

Толщина, мкм	6	12	23	50
Диапазон, см⁻¹	400 – 120	200 – 60	120 – 30	60 - 15



Низкая светосила



Влияние атмосферы



Сложность в подборе материалов



Чувствительность приемников

Детекторы

➤ Фотонные

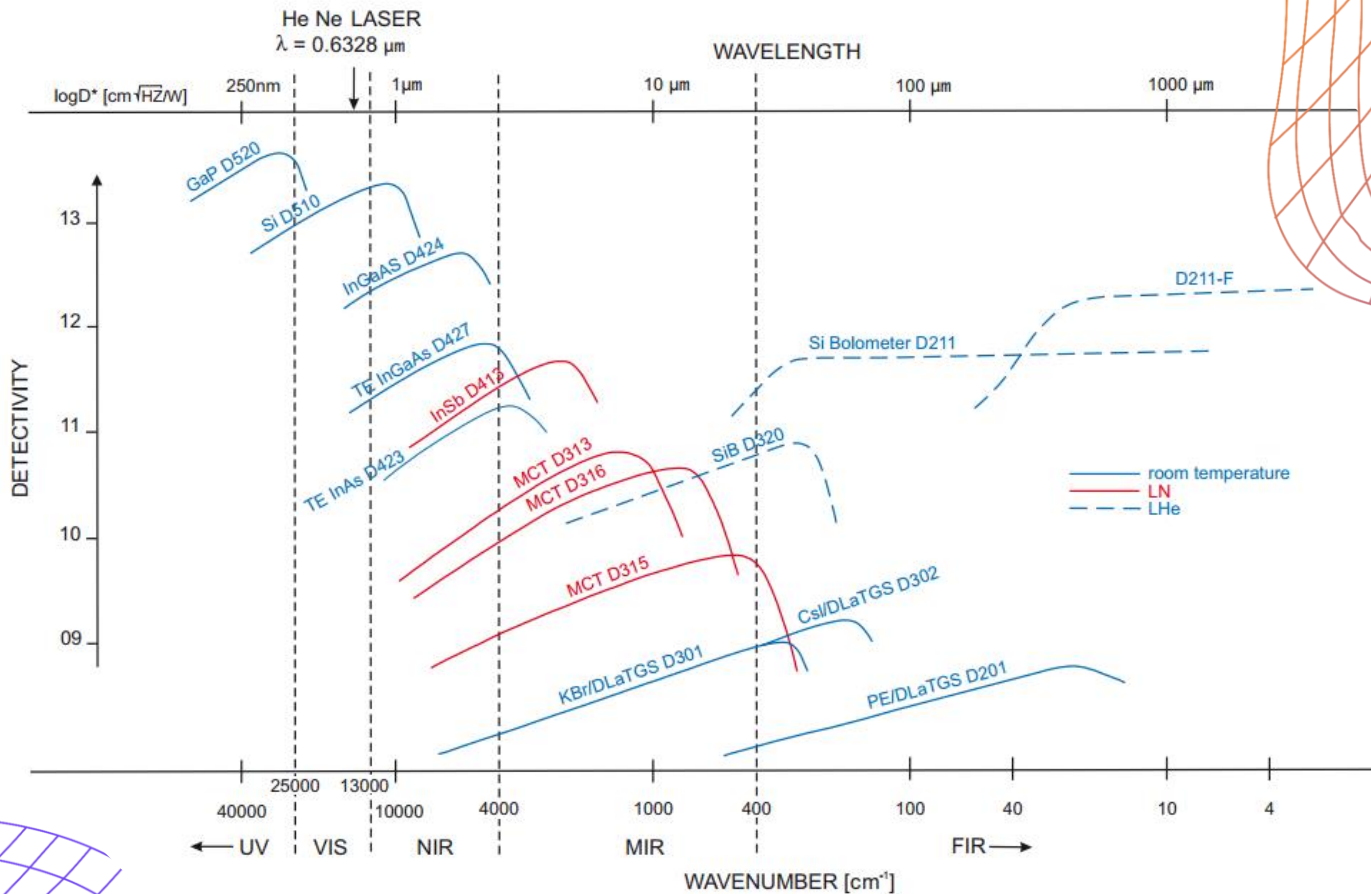
- a) фотодиоды (р-п переход)
- b) фоторезистор (чувствительный слой, изменение сопротивления под действием света)

+ высокое быстродействие
+ высокочувствительные

➤ Тепловые

- a) пирозлектрические
 - b) болометрические
- + обнаружительная способность (detectivity) не зависит от энергии фотона
- малое быстродействие

Детекторы



МСТ D315 (MIR)

Диапазон ~ 12000 – 420 cm^{-1} (~0.83 – 24 μm)

ZnS or Ge / MgF_2 [~ 100 nm]	AR coating
CdTe [1 μm]	cap layer
$Hg_xCd_{1-x}Te$ [~ 1 μm]	var layer
$Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ [5 μm]	active layer
$Hg_xCd_{1-x}Te$ [~ 1 μm]	var layer
CdTe [2 – 5 μm]	buffer
GaAs / CdTe [> 100 μm]	substrate

Уменьшает поверхностную рекомбинацию

(x от ~ 0.2 – ~ 0.5)

$x \sim 0.2$

**Слои с градиентным изменением состава Cd
(x от ~ 0.2 – ~ 0.5)**

Охлаждаемый жидким азотом фоторезистор на основе HgCdTe

Принцип работы: Уменьшение сопротивления под действием света.

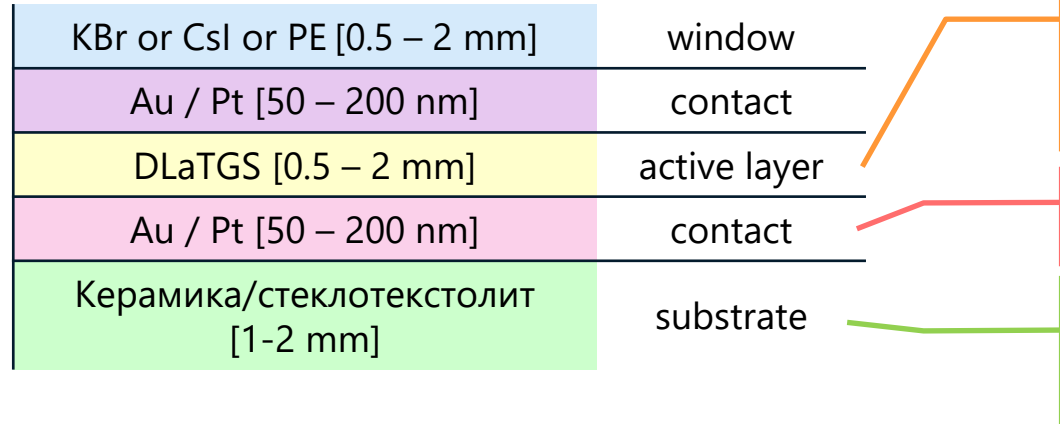
Время отклика 350 нс

— Дороговизна,
Необходимость охлаждения



DLaTGS D315 (FIR)

Диапазон ~ 12000 – до 250 cm^{-1} (~0.83 – до 40 мкм)



В растворенный в воде триглицинсульфат добавляют L-аланин с целью легирования (Т ~40°-50°), затем медленно кристаллизуют при Т ~20°-25°

Золото / платина на тонкой адгезионной подложке (Cr / Ti)

Прикрепление на подложку с помощью клея / эпоксидной смолы

Неохлаждаемый пьезоэлектрический ИК – детектор

Принцип работы: Генерация тока при нагреве/охлаждении (реагируют на изменение Т)

Время отклика: 10 - 30 мс

Гигроскопичность;
Низкая чувствительность



Болометр (FIR)

Диапазон ~ 12000 – до 250 cm^{-1} (~0.83 – до 40 мкм)

Сетка Cr/Al [50 – 200 nm]
полимер-оксидное покрытие
[to 1 μm]

absorber layer

SiO_2 / Si_3N_4 [0.1 – 0.5 μm]

dielectric layer

p-Si / p-n Si [0.3 – 1 μm]

thermistor layer

Si [100 – 300 μm]

substrate

Al [50 – 200 nm]

coating

TKC – температурный коэффициент сопротивления

Кремниевый болометр дальнего ИК-/ТГц-диапазонов (охлаждаемые жидким гелием)

Время отклика: 10 - 100 мс (иногда до 300 мс)

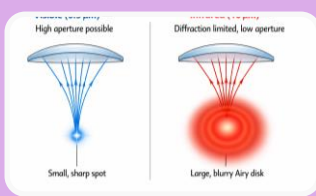
Необходимость криогенного охлаждения

Чаще используется матрица из эпоксидной смолы (мех. стабильность) с наполнителем из углеродных наночастиц (поглощение)

Электрическая изоляция и мех. стабилизация

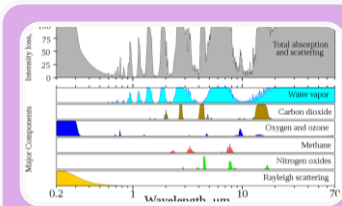
Увеличивает чувствительность к T, минимизирует шум и тепловую дрейфовую нестабильность. Компенсированное легирование повышает ТКС*





Низкая светосила →

Фурье-спектроскопия



Влияние атмосферы →

Знание линий поглощения



**Сложность в подборе материалов → Ионы соли /
полимеры / ахроматическая оптика**

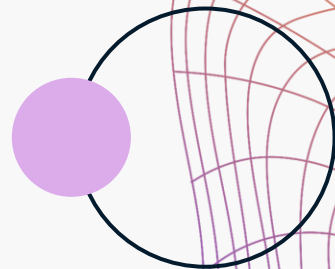


Малая чувствительность приемников →

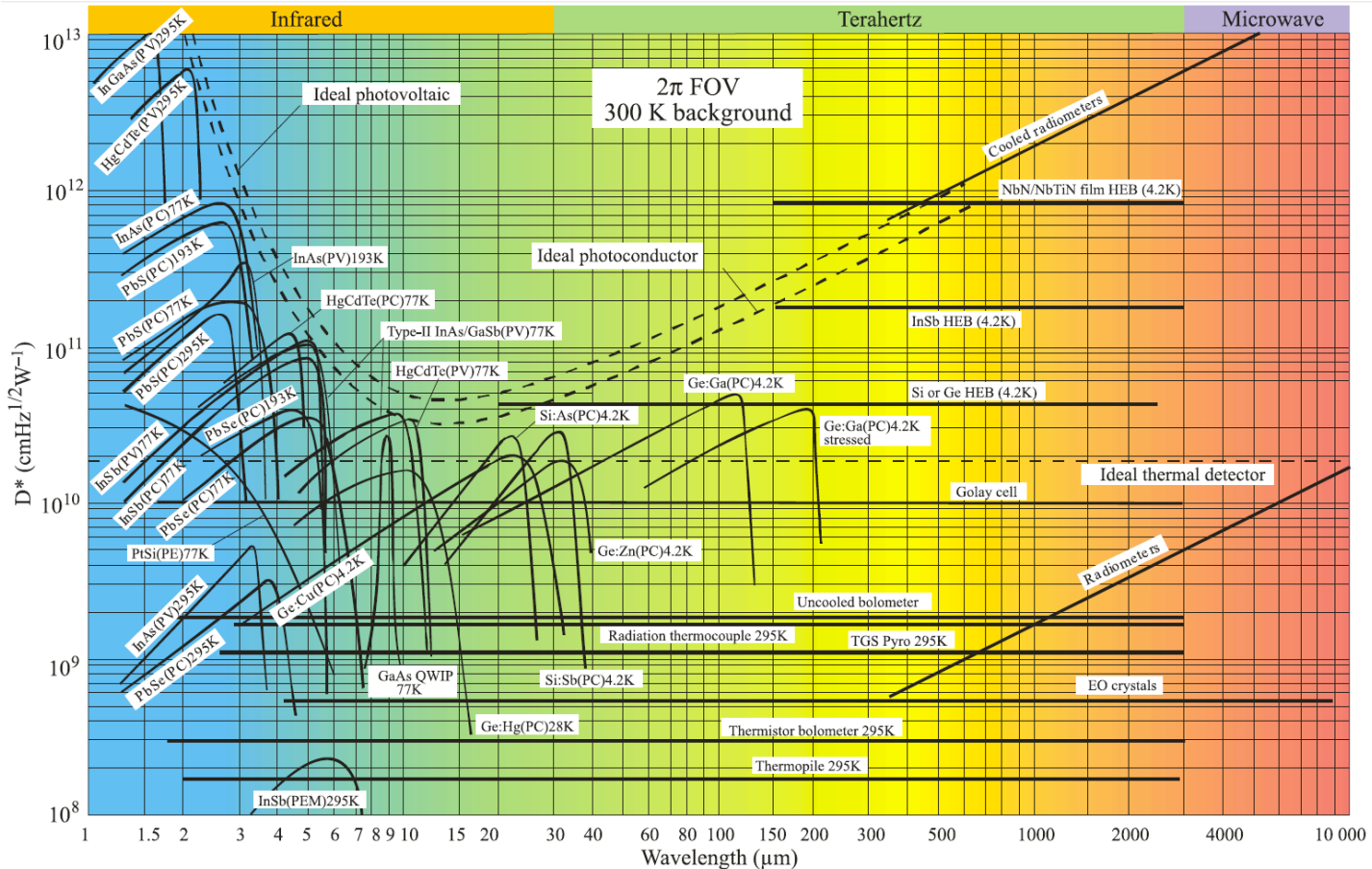
Охлаждение до криогенных температур



Спасибо за внимание!



IR detectors



A. Rogalski, "Semiconductor detectors and focal plane arrays for far-infrared imaging," Opto-Electronics Review **21**, 406-426 (2013).

Эквивалентная мощность шума (NEP) это среднеквадратическое значение генерируемого напряжения, когда отношение сигнал/шум равно единице. Данная величина характеризует способность детектора регистрировать слабые световые сигналы. Эквивалентная мощность шума возрастает при увеличении площади активной области и определяется по формуле:

$$NEP = \frac{Incident\ Energy * Area}{\frac{S}{N} * \sqrt{\Delta f}}$$

, где S/N – отношение сигнал/шум, Δf - ширина шумовой полосы частот, Incident Energy – энергия светового потока (единицы измерения

Обнаружительная способность (D) - это еще одна величина, используемая для оценки эффективности фотоприемника. Обнаружительная способность характеризует чувствительность и обратно пропорциональна эквивалентной мощности шума (NEP):

$$D = \frac{1}{NEP}$$

Чем выше значение обнаружительной способности, тем выше чувствительность, то есть детектор способен регистрировать слабые сигналы. Обнаружительная способность зависит от длины волны падающих фотонов.

NEP детектора, а следовательно и его обнаружительная способность зависят от активной области, поэтому сравнение свойств двух детекторов является непростой задачей. Чтобы избавиться от этой зависимости, используют удельную обнаружительную способность (D^*), которая не зависит от площади детектора и используется для оценки эффективности фотоприемника. В уравнении ниже, A – площадь фоточувствительной области.

$$D^* = \frac{\sqrt{A \cdot \Delta f}}{NEP}$$