

Fyzikální praktikum 2

12. Spektroskopické metody

Úkoly k měření

Povinná část

- Měření propustnosti skla, určení spektrální závislosti indexu lomu z měřené propustnosti.

Varianty povinně volitelné části

- A. Určení tloušťky tenké vrstvy z měření propustnosti.
- B. Lambertův-Beerův zákon, měření absorpčního koeficientu.

Povinná část

Dopadá-li světelná vlna na rozhraní dvou různých optických prostředí, část energie se odrazí (zákon odrazu), zbývající část energie prochází do druhého prostředí (zákon lomu). Při průchodu světelné vlny v tomto druhém prostředí se část energie může absorbovat. Není-li tloušťka druhého prostředí příliš velká, případně toto prostředí neabsorbuje, pak zbývající část světelné energie po odrazu na druhém rozhraní vystupuje ze zkoumané látky, viz obr. 12.1.

V optice se zavádí intenzitní veličiny odrazivost R , propustnost T a absorpce A , které při kolmém dopadu světla charakterizují z optického hlediska danou látku [1]:

$$\begin{aligned} R &= I_r/I_0, \\ T &= I_t/I_0. \end{aligned} \tag{12.1}$$

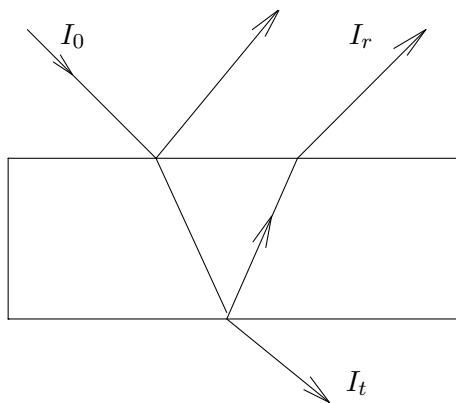
V soulase se zákonem zachování energie platí

$$R + T + A = 1. \tag{12.2}$$

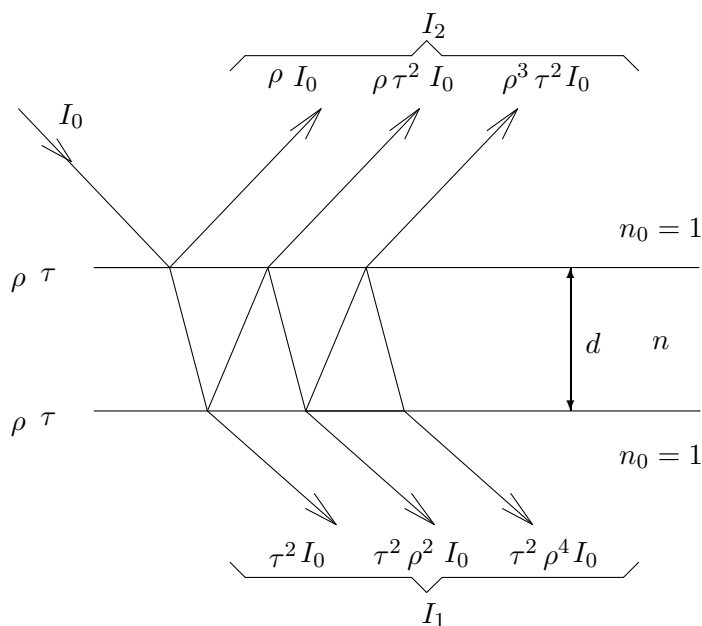
Spektrální průběh propustnosti, tj. závislost propustnosti na vlnové délce světla, je obecně užitečnou veličinou, ze které lze v některých případech usuzovat na procesy, které probíhají při interakci světelné vlny s látkou.

Stanovení indexu lomu neabsorbující látky

Řešení problému ukážeme na příkladu měření propustnosti tlusté neabsorbující vrstvy (destička zkoumané látky). Tlustou vrstvou se rozumí taková tloušťka materiálu d , že platí $d \gg \lambda$, kde λ je vlnová délka dopadajícího světla. Vzhledem k tomu, že jde o neabsorbující látku, platí $A = 0$. Na obr. 12.2 je znázorněno odvození vztahu pro propustnost neabsorbující tlusté vrstvy.



Obrázek 12.1: I_0 – intenzita dopadajícího světla, I_r – intenzita odraženého světla, I_t – intenzita světla prošlého danou látkou.



Obrázek 12.2: Odvození vztahu pro propustnost neabsorbující tlusté vrstvy. Na výstupní straně intenzita prošlého světla I_1 je součtem naznačených příspěvků paprsků se sudým počtem odrazů, na vstupní straně intenzita odraženého světla I_2 vychází z paprsků s lichým počtem odrazů.

Na destičku s rovinnými, planparalelními rozhraními charakterizovanými koeficienty odrazivosti ρ a propustnosti τ (oba koeficienty jsou dle Fresnelových zákonů stejné jak pro vstupní, tak pro výstupní rozhraní) dopadá monochromatické světlo o intenzitě I_0 . Index lomu zkoumané látky označíme n , index lomu okolního prostředí (vzduch) $n_0 = 1$.

Poznámka: Ve skutečnosti dopadá světelný svazek na zkoumaný objekt kolmo; pro přehlednost je na obr. 12.2 zakreslen šikmý dopad, což do úhlu dopadu 20° není na újmu obecnosti (rozdíl v propustnosti jednoho rozhraní oproti kolmému dopadu je menší jak 1%).

Protože se jedná o tlustou vrstvu, neuplatňuje se v ní interference světla¹ a intenzitu propuštěného světla I_1 (resp. světla odraženého I_2) dostaneme skládáním intenzit při vícenásobném

¹Interference by nastávala, pokud by obě rozhraní byla přesně rovnoběžná (s přesností na zlomek vlnové délky použitého světla) a jednalo by se o dostatečně homogenní materiál – to lze zajistit jen u tenké vrstvy do tloušťky max. desítek μm . Navíc hustota interferenčních minim a maxim při tloušťce v řádu mm by výrazně převyšovala spektrální rozlišení použitých spektrometrů.

odrazu světelné vlny na rozhraních vrstvy. Z obr. 12.2 je zřejmé, že pro intenzitu prošlého světla platí

$$I_1 = I_0 (\tau^2 + \tau^2 \rho^2 + \tau^2 \rho^4 + \tau^2 \rho^6 + \dots). \quad (12.3)$$

Poměr intenzit I_1/I_0 jsme definovali jako propustnost dané látky, vztah (12.3) lze tedy psát

$$T = \tau^2 + \tau^2 \rho^2 + \tau^2 \rho^4 + \tau^2 \rho^6 + \dots \quad (12.4)$$

Jednoduše se lze přesvědčit, že pravá strana uvedeného vztahu je nekonečná geometrická řada s kvocientem $q < 1$, jejíž součet je

$$T = \frac{\tau^2}{1 - \rho^2}. \quad (12.5)$$

Vzhledem k tomu, že se jedná o neabsorbující látku, platí podle (12.2) $\tau = 1 - \rho$. Vztah (12.5) lze přepsat pomocí koeficientů odrazivosti na tvar

$$T = \frac{(1 - \rho)^2}{1 - \rho^2}, \quad (12.6)$$

což po úpravě dává

$$T = \frac{1 - \rho}{1 + \rho}. \quad (12.7)$$

Pro odrazivost rozhraní vzduch–neabsorbující látka, která je charakterizována indexem lomu n , dostáváme z Fresnelových koeficientů

$$\rho = \frac{(1 - n)^2}{(1 + n)^2}. \quad (12.8)$$

Dosazením vztahu (12.8) do vztahu (12.7) dostáváme

$$T = \frac{2n}{n^2 + 1}, \quad (12.9)$$

odkud lze již snadno stanovit hledaný index lomu n neabsorbující látky.

Poznámka: Při řešení rovnice (12.9) je třeba vyloučit kořen, který nemá fyzikální smysl.

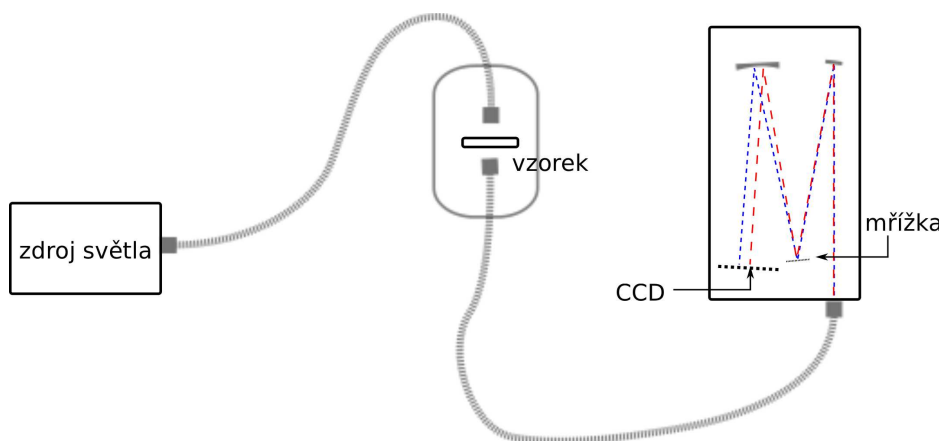
Úkoly

1. Stanovte spektrální závislost propustnosti skleněné destičky v zadaném intervalu vlnových délek.
2. Z naměřené propustnosti stanovte pro všechny vlnové délky index lomu.
3. Vyneste graficky závislost indexu lomu na vlnové délce.
4. Proložte tuto závislost (její klesající část po delší vlnové délky) Cauchyovým vztahem

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}. \quad (12.10)$$

Postup měření

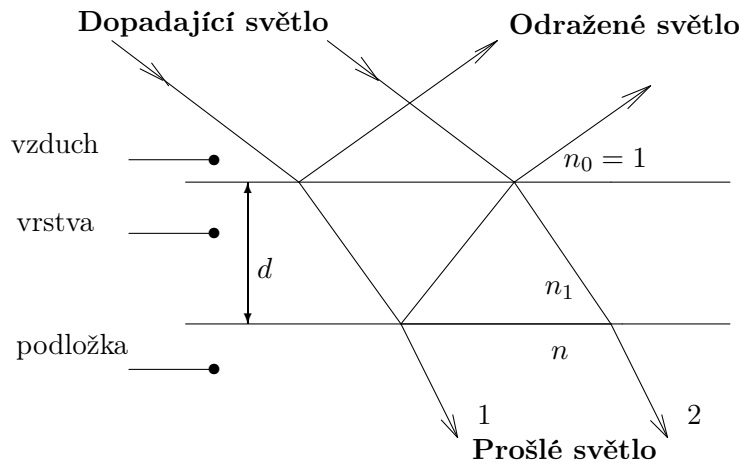
K dispozici máte 2 spektrometry – klasický přístroj s monochromátorem *Specord 40* a sestavu pro vláknový spektrometr *AvaSpec EDU*. V obou případech se používá stejný typ zdroje světla: kombinace halogenové žárovky (poskytující hladké spektrum černého tělesa) a deuteriové výbojky (umožňující rozšířit měření do blízké UV oblasti). U vláknového spektrometru je světlo z externího zdroje vedeno optickým vláknem k držáku vzorku, na jehož druhé straně prošlé světlo vstupuje do dalšího vlákna vedoucího ke spektrometru (viz obr. 12.3). Zde je světlo odrazem na mřížce rozděleno podle vln. délek a zrcadlem zaostřeno na jednotlivé pixely CCD detektoru (daný přístroj jich má zhruba 2000). V druhém případě (u přístroje *Specord*) je vše skryto uvnitř těla spektrometru: mřížka je zde ale ještě před vzorkovým prostorem a po odrazu na ní prochází světlo štěrbinou, která vybere světlo dané vlnové délky; během měření se mřížka natáčí a postupně vzorkem projde monochromatické světlo o všech vln. délkách ve zvoleném rozsahu. Měření zde tedy trvá podstatně déle, spektrální rozlišení může být ale vyšší (je určeno šířkou vstupní a výstupní štěrbinou) a detektor může být větší a citlivější. Měření povinné části úlohy tedy provádějte raději na tomto spektrometru, volitelné měření pak na vláknovém spektrometru.



Obrázek 12.3: Schéma měřicí aparatury s vláknovým spektrometrem

Při měření propustnosti nebo odrazivosti je třeba vždy na začátku před vložením vzorku provést **referenční měření** (kalibrace): u měření na průchod se nechá obvykle světlo procházet prázdným vzorkovým prostorem (případně s vloženou stejnou clonou, jakou pak budeme používat pro vzorek), při měření odrazu světla musíme použít referenční vzorek se známou reflektivitou (křemík, hliník). Měříme pak relativní propustnost či odrazivost vůči vzduchu nebo referenčnímu povrchu. Tímto způsobem se zbavíme vlivu rozdílné intenzity zdroje, propustnosti vláken (či vzduchu) i citlivosti detektoru (CCD čipu) pro různé vlnové délky. U přístrojů s monochromátorem, kde se různé části spektra měří postupně, může výsledek ovlivnit i nestabilita zdroje (či detektoru, zvláště je-li chlazený). Pokročilejší přístroje jsou proto často navrženy jako dvoukanalové, kdy světlo střídavě prochází kanálem se vzorkem a bez něj. U našeho přístroje tomu tak není, doporučuje se tedy mu po zapnutí nechat jistý čas na stabilizaci.

Výsledek měření budete mít uložen v textovém formátu. Vyjma měření tenké vrstvy bude počet naměřených bodů ve spektru řádově převyšovat vaši potřebu. Pro potlačení šumu v měření je vhodné, abyste pro výpočet vzali vždy průměr z několika (cca desítky) bodů v okolí zvolené vln. délky. Je možné použít též program pro vyhlazení spektra klouzavým průměrem (konvolucí), který je k dispozici na počítači připojeném k vláknovému spektrometru – sníží se tak míra šumu, ale samozřejmě také spektrální rozlišení vašeho měření.



Obrázek 12.4: Průchod světla tenkou vrstvou.

Varianta A: Určení tloušťky tenké vrstvy z měření propustnosti

Jedním z důležitých parametrů v optice tenkých vrstev je index lomu vrstvy n_1 , která je nanášena na podložku s indexem lomu n . V této úloze se budeme zabývat případem neabsorbující vrstvy na neabsorbující podložce.

Dopadá-li na takový systém rovinná monochromatická vlna (obr. 12.4), pak se intenzita odraženého resp. prošlého světla v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla λ vlivem interference ve vrstvě periodicky mění mezi limitními hodnotami.

Pro propustnost T_f systému podložka–vrstva lze odvodit vztah [1]

$$T_f = \frac{4n_1^2 n}{n_1^2(n+1)^2 - (n^2 - n_1^2)(n_1^2 - 1) \sin^2(x/2)}, \quad (12.11)$$

kde x je fázový posun paprsků ve vrstvě. Při kolmém dopadu světla je dráhový rozdíl interferujících paprsků $s = 2n_1 d$, a pro jejich fázový posun x platí

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} s \quad \text{nebo} \quad x = \frac{2\pi}{\lambda} 2n_1 d. \quad (12.12)$$

Z výrazů (12.11) a (12.12) je zřejmé, že propustnost T_f se mění při změně vlnové délky λ dopadajícího světla. Pro jisté vlnové délky při dané tloušťce vrstvy obdržíme maxima nebo minima propustnosti.

Pro naše vzorky platí případ $n_1 > n$. Tedy interferující paprsek 2 se odráží dvakrát od prostředí s menším indexem lomu a proto má stejnou fázi jako paprsek 1 (při jednom takovémto odrazu se mění fáze o π). Úvaha platí i pro další interferující paprsky. Navíc ze vztahu (12.11) vidíme, že pro $n_1 > n$ bude mít T_f

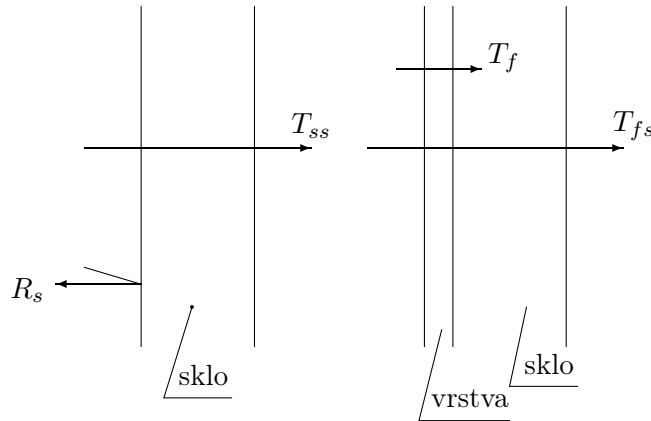
$$\text{maximum pro } \sin \frac{x}{2} = 0, \text{ tj. } x = 2\pi, 4\pi, \dots, 2k\pi, \quad (12.13a)$$

$$\text{minimum pro } \sin \frac{x}{2} = \pm 1, \text{ tj. } x = \pi, 3\pi, \dots, (2k-1)\pi, \quad (12.13b)$$

kde k je celé číslo. Ze vztahu pro fázový posun (12.12) dostaneme maximum a minimum propustnosti pro dráhový rozdíl

$$\text{maximum pro } 2n_1 d = \lambda, 2\lambda, \dots, k\lambda, \quad (12.14a)$$

$$\text{minimum pro } 2n_1 d = \frac{\lambda}{2}, \frac{3\lambda}{2}, \dots, \frac{(2k-1)\lambda}{2}. \quad (12.14b)$$



Obrázek 12.5: Průchod světla podložkou a podložkou s vrstvou.

Potom ze vztahu (12.11) dostaneme maximum a minimum propustnosti

$$T_f^{\max} = \frac{4n}{(n+1)^2}, \quad (12.15a)$$

$$T_f^{\min} = \frac{4n_1^2 n}{(n_1^2 + n)^2}. \quad (12.15b)$$

Jestliže známe index lomu podložky n , pak vztah (12.15b) nám dává možnost stanovit index lomu vrstvy n_1 z rovnice

$$n_1^2 \sqrt{T_f^{\min}} - 2n_1 \sqrt{n} + n \sqrt{T_f^{\min}} = 0, \quad (12.16)$$

tedy

$$n_1 = \frac{1 \pm \sqrt{1 - T_f^{\min}}}{\sqrt{T_f^{\min}}} \sqrt{n}. \quad (12.17)$$

Postup měření

V kyvetovém prostoru spektrofotometru je podložka bez vrstvy a podložka s vrstvou, viz obr. 12.5. Abychom mohli stanovit propustnost systému vrstva–podložka, zavedeme tzv. *měřenou propustnost*

$$T_m = T_{fs}/T_{ss}, \quad (12.18)$$

kde T_{ss} je propustnost samotné destičky, T_{fs} propustnost destičky s vrstvou. Hledanou veličinu T_f vypočteme ze vztahu [3]

$$T_f = T_m \frac{1 - R_s}{1 + R_s(1 - T_m)}, \quad (12.19)$$

kde

$$R_s = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (12.20)$$

Měření se redukuje na stanovení spektrální závislosti relativní propustnosti $T_m = f(\lambda)$ v intervalu vlnových délek $\lambda \in \langle 400, 900 \rangle$ nm. Z grafu této závislosti stanovíme *minima* T_m a pomocí rovnice (12.19) vypočítáme odpovídající hodnotu T_f . Pro vlnovou délku λ , pro kterou nastal tento extrém, stanovíme hledanou hodnotu indexu lomu n_1 vrstvy z rovnice (12.17).

Pro stanovení tloušťky tenké vrstvy doporučujeme následující proceduru. Z rovnic (12.14a) i (12.14b) vyplývá, že pro dvě sousední maxima i dvě sousední minima ve spektrální závislosti propustnosti, naměřená pro dvě vlnové délky λ a $\lambda' < \lambda$, po vyloučení parametru k platí

$$\frac{2n_1' d}{\lambda'} = \frac{2n_1 d}{\lambda} + 1. \quad (12.21)$$

Odtud dostáváme vztah pro tloušťku vrstvy

$$d_1 = \frac{\lambda \lambda'}{2(n_1' \lambda - n_1 \lambda')}. \quad (12.22)$$

Úkoly

1. Naměřte spektrální závislost propustnosti daného vzorku.
2. Určete hodnoty indexu lomu vrstvy ze všech extrémů spektrální závislosti propustnosti, které mají lichý interferenční řád (výraz (12.13b)).
3. Vyneste graficky závislost indexu lomu vrstvy na vlnové délce.
4. Určete hodnotu tloušťky vrstvy.

Varianta B: Lambertův-Beerův zákon, měření absorpčního koeficientu

Uvažujeme-li o průchodu monochromatické světelné vlny homogenní vrstvou látky o tloušťce d , pak je propustnost dána Lambertovým zákonem

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (12.23)$$

kde α je koeficient absorpce světla, který obecně závisí na vlnové délce (frekvenci) dopadajícího záření.

Ověření platnosti Lambertova zákona (12.23) lze provést jednoduše tak, že budeme měřit spektrální propustnost $T(\lambda)$ ve vhodném intervalu vlnových délek na planparalelních destičkách téže látky s různými tloušťkami.

Vyneseme-li závislost $\ln T$ na tloušťce d vzorků dané látky pro určitou vln. délku, musíme v případě platnosti (12.23) dostat lineární závislost, z jejíž směrnice lze určit koeficient absorpce α .

Hodnota absorpčního koeficientu je však ovlivněna zanedbáním reflexí na rozhraních vzorků. Můžeme využít popisu situace na obr. 12.6 s tím, že nyní je vrstva již absorbující.

Uvažujeme vliv absorpce jen při průchodu látkou, tzn. pro index lomu zkoumané látky n a index absorpce k (imaginární složka indexu lomu) musí platit $(n-1)^2 \ll k^2$, tedy odraz na jednom rozhraní lze počítat prostě podle vztahu (12.8). Celková intenzita prošlého světla je (platí $\rho = 1 - \tau$)

$$I_1 = I_0 \exp(-\alpha d) (\tau^2 + \tau^2 \exp(-\alpha d)^2 \rho^2 + \tau^2 \exp(-\alpha d)^4 \rho^4 + \tau^2 \exp(-\alpha d)^6 \rho^6 + \dots). \quad (12.24)$$

a součet nekonečné geometrické řady pak dá výslednou propustnost

$$T = \frac{\tau^2 \exp(-\alpha d)}{1 - \rho^2 \exp(-2\alpha d)} = \frac{(1 - \rho)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - \rho^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (12.25)$$

Odrazivost (jako součet podobné nekonečné geometrické řady) by v tomto případě vyšla o něco komplikovaněji

$$R = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{1 - \tau^2 \rho^2 \exp(-2\alpha d)} - 1 + \rho^2 \right) = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{1 - (1 - \rho)^2 \rho^2 \exp(-2\alpha d)} - 1 + \rho^2 \right). \quad (12.26)$$

Z tohoto vztahu lze určit koeficient absorpce α bez zanedbání odrazů na rozhraní vzorku, pokud známe odrazivost ρ na tomto rozhraní. Zavedením substituce $x = \exp(-\alpha d)$ řešíme kvadratickou rovnici

$$-T\rho^2 x^2 - (1 - \rho)^2 x + T = 0 \quad (12.27)$$

jejíž kořeny jsou

$$x_{1,2} = \frac{(1 - \rho)^2 \pm \sqrt{(1 - \rho)^4 + 4T^2 \rho^2}}{-2T\rho^2}. \quad (12.28)$$

Znalostí x můžeme stanovit hledanou hodnotu absorpčního koeficientu α pro libovolnou hodnotu vlnové délky, pro kterou jsme změřili propustnost $T(\lambda)$.

Pro výpočet ovšem potřebujeme znát veličinu ρ . Tu lze zjistit přímo měřením odrazivosti destičky, u které nedochází k odrazům od zadní stěny – lze toho dosáhnout např. zdrsněním skla pomocí brusného papíru (světlo, které projde prvním rozhraním, se absorbuje nebo rozptýlí). Potřebujeme k tomu také nové uspořádání experimentu s reflexním stolkem a sondou. Výsledkem takového měření je zjištění, že reflektivita jednoho rozhraní je relativně nízká (okolo 5%) a zhruba konstantní ve měřeném spektrálním oboru. Z tohoto důvodu je kvadratický člen v rovnici (12.27) zhruba o 3 řády nižší než lineární člen a lze ho tedy zanedbat. Hodnotu x pak určíme jednoduše

$$x = T \frac{1}{(1 - \rho)^2} \quad (12.29)$$

neboli

$$\ln x = -\alpha d = \ln T - 2 \ln(1 - \rho). \quad (12.30)$$

Výraz $\ln(1 - \rho)$ zde vystupuje jako konstantní člen v lineární závislosti propustnosti T na tloušťce vzorku d – můžeme ho určit současně s hodnotou α pomocí lineární regrese (proložení závislosti přímkou). Do konstantního členu se také promítnou případné nepřesnosti v kalibraci (referenční hodnotě I_0), neboť $\ln T = \ln I_1 - \ln I_0$.

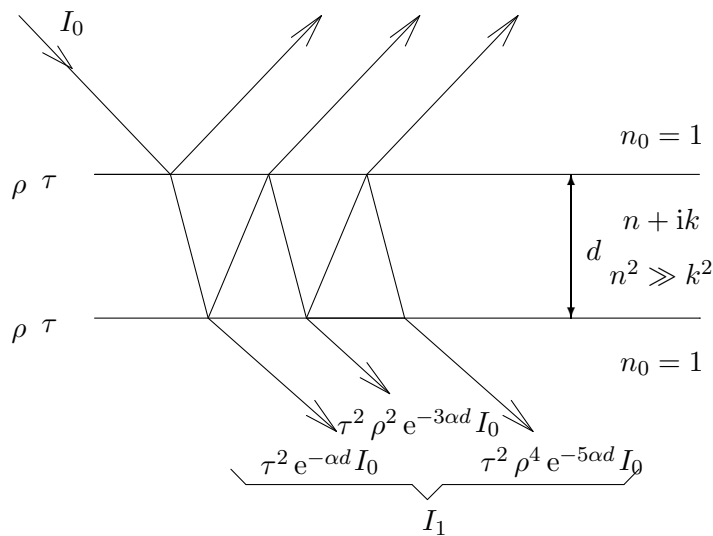
Postup měření

Experimentální situace se také od uvedených teoretických úvah odlišuje tím, že vzorek větší tloušťky nahrazujeme několika destičkami zbarveného plexiskla vloženými za sebe. Dochází tedy k násobně většímu počtu odrazů na rozhraních – v případě malé reflektivity ρ a vyšší absorpce ve vzorku lze ale tento rozdíl zanedbat.

Tloušťku destiček považujte za identickou: změřte tloušťku několika destiček, za výsledek vezměte průměrnou hodnotu.

Úkoly

1. Naměřte spektrální závislost propustnosti řady destiček téhož materiálu s různými tloušťkami.
2. Pomocí vztahu (12.23) ve zlogaritmované podobě ověřte, zda platí Lambertův zákon a určete absorpční koeficient dané látky za předpokladu, že nebereme v úvahu odrazy na rozhraních.



Obrázek 12.6: Propustnost absorbující destičky.

3. Pomocí vztahu (12.28) proveďte opravu předchozího odhadu s tím, že rigorózně uvažujeme odrazy na jednotlivých rozhraních. Oproti předchozímu případu použijte lineární regrese (můžete ověřit i výše uvedené tvrzení, že hodnota reflektivity ρ resp. $\ln(1 - \rho)$ je pro uvažované hodnoty vln. délek přibližně konstantní).

Pozn.: Pokud vámi použitý program nebo výpočet neurčuje také nejistotu koeficientů lineární regrese, můžete jako odhad „kvality“ proložení vypočítat hodnotu koeficientu α pro např. první 3 a poslední 3 měření a nejistotu řádově stanovit jako polovinu rozdílu 2 vypočtených hodnot.

Užití v praxi: Spektroskopické metody jsou v průmyslové praxi velmi často využívány. Ve viditelné a blízké infračervené oblasti se často používají k určování tloušťek tenkých vrstev deponovaných nebo rostených během výroby elektronických součástek planární technologií. Omezíme-li se pouze na tento obor průmyslové praxe, měřením spektrální závislosti odrazivosti se určují tloušťky např. neabsorbujících oxidů nebo vrstev polykrystalického křemíku na monokrystalickém křemíkovém substrátu. V infračervené oblasti se odrazivosti využívá k měření tloušťky slabě legovaných epitaxních vrstev na silně legovaném substrátu. Měření spektrální závislosti propustnosti v infračervené oblasti se využívá k určování obsahu intersticiálního kyslíku a substitučního uhlíku v slabě legovaných křemíkových deskách, které mají v této oblasti pouze lokalizované absorpční pásy. Z poklesu intenzity světla během průchodu (pro konkrétní vlnovou délku) a tloušťky desky lze určit koncentraci těchto příměsí.

Literatura:

- [1] A. Vašíček: *Optika tenkých vrstev*. NČSAV Praha, 1956.
 [2] J. Kuběna: *Úvod do optiky*. Skripta MU Brno, 1994.
 [3] H.E. Bennett, J.M. Bennett: *Physics of Thin Films*, Vol. 4. Academic New York, 1967.