

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА  
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А.К. Малышкин

Курс лекций "Диэлектрическая спектроскопия мм-субмм диапазона"  
(обучения по магистерской программе "Физика микроволн")

Учебное пособие

Кафедра фотоники и физики микроволн

Москва

2022

# Глава 1. Диэлектрическая спектроскопия: основные понятия, теоретические модели

## §1. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

### 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Каждый материал обладает уникальным набором электрических характеристик, зависящих от его диэлектрических свойств. Точные измерения этих свойств могут обеспечить ученых и инженеров ценной информацией, позволяющей должным образом включить материал в его предполагаемую область применения.

Диэлектрическая и магнитная проницаемость являются основными параметрами диэлектриков. Материал классифицируется как “диэлектрик”, если он способен запасать энергию при приложении внешнего электрического поля.

Одним из важнейших свойств диэлектриков является их способность поляризоваться под воздействием внешнего электрического поля. Согласно современным представлениям, явление поляризации сводится к изменению положения в пространстве частиц диэлектрика, имеющих электрический заряд того или иного знака, в результате чего каждый макроскопический объем диэлектрика приобретает некоторый наведенный (индуцированный) электрический момент, которым этот объем диэлектрика до воздействия внешнего электрического поля не обладал. Однако, существует множество примеров, когда конечная поляризация присутствует даже при отсутствии внешнего поля – например, постоянная поляризация в сегнетоэлектриках и в электретах.

В рамках макроскопической теории, рассматривающей диэлектрики как сплошную среду, для описания электрического состояния диэлектриков используется понятие плотности связанного электрического заряда  $\rho(r)$  ( $r$  - пространственная координата точки), усредненного по малому объему, содержащему достаточно большое число атомов. Под действием внешнего электрического поля в диэлектриках возникает плотность заряда  $\rho(r)$ , и, в результате, - дополнительное к внешнему электрическое поле. Наряду с  $\rho(r)$  вводится в рассмотрение вектор поляризации (электрический дипольный момент единицы объема)  $\vec{P}$ , связанный с  $\rho$  соотношением

$$\rho = -\operatorname{div} \vec{P} \quad (1.1)$$

Распределение плотности заряда  $\rho(r)$  и электрического поля  $\vec{E}$  в диэлектриках можно найти, решая систему уравнений Максвелла для статического поля:

$$\operatorname{div} \vec{E} = 4\pi\rho; \quad \operatorname{rot} \vec{E} = 0, \quad (1.2)$$

дополненную зависимостью  $\vec{P}(\vec{E})$ , которая характеризует электрические свойства диэлектрика. Она различна для разных веществ и даже для разных образцов одного вещества, т.к. зависит от однородности, степени чистоты материала, содержания дефектов в нем и т.п. Для большинства диэлектриков в широком диапазоне  $\vec{E}$  справедлива линейная зависимость  $\vec{P}(\vec{E})$ , выражаемая для изотропных веществ и кубических кристаллов следующим соотношением (в единицах СГСЭ):

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (1.3)$$

В системе единиц СИ  $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$ , где  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м - диэлектрическая проницаемость вакуума. Коэффициент пропорциональности  $\chi$  называется *диэлектрической восприимчивостью* диэлектрика. Вместо вектора  $\vec{P}$  часто пользуются вектором  $\vec{D}$ , называемым *электрической индукцией*:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (\text{в СИ } \vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + 4\pi \vec{P} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}) \quad (1.4)$$

Величина  $\varepsilon$  называется *диэлектрической проницаемостью*. Очевидно, что

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{в СИ } \varepsilon = 1 + \chi) \quad (1.5)$$

В вакууме  $\chi = 0$  и  $\varepsilon = 1$ ; для любого диэлектрика  $\varepsilon > 1$ .

Введение вектора  $\vec{D}$  не дает дополнительной информации о поведении диэлектриков в электрическом поле и целесообразно лишь для удобства записи уравнений Максвелла. Для анизотропных сред вместо (1.4) справедливо более общее соотношение  $D_i = \varepsilon_{ik} E_k$ , где  $\varepsilon_{ik}$  - тензор диэлектрической проницаемости.

## 1.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ

На атомарном уровне все вещества состоят из положительных и отрицательных зарядов. Они компенсируют друг друга микроскопически или макроскопически. Первому случаю отвечает полная нейтральность заряда, второй случай связан с наличием локального объемного заряда, но даже тогда полный заряд данного объема в целом будет равен нулю.

В твердых телах валентные электроны формируют облако отрицательного заряда, который нейтрализован фиксированным положительным зарядом атомных ядер, составляющих непосредственно решетку.

Физическую величину, характеризующую электрические свойства системы заряженных частиц, называют дипольным моментом. Для системы из  $N$  частиц дипольный момент равен

$$\vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (1.6)$$

где  $q_i$  - заряд частицы с номером  $i$ , а  $\vec{r}_i$  - её радиус-вектор.

Дипольный момент нейтральной системы зарядов не зависит от начала координат, а определяется относительным расположением (и величинами) зарядов в системе. Уравнение (1.6) можно переписать в другом виде, введя центры тяжести положительных и отрицательных зарядов. Они задаются соотношениями

$$\sum_{+} q_i \vec{r}_i = \vec{r}_p \sum_{+} q_i = \vec{r}_p Q; \quad \sum_{-} q_i \vec{r}_i = \vec{r}_n \sum_{-} q_i = \vec{r}_n Q, \quad (1.7)$$

где  $\vec{r}_n$ ,  $\vec{r}_p$  - радиус-векторы, соединяющие начало координат и центры тяжести отрицательных и положительных зарядов, соответственно, а  $Q$  - положительный заряд системы.

Для нейтральной системы (1.7) можно переписать как

$$\vec{p} = (\vec{r}_p - \vec{r}_n) Q \quad (1.8)$$

Разность векторов  $\vec{r}_p - \vec{r}_n$  равна вектору  $\vec{a}$ , соединяющему центры тяжести разноименных зарядов, и направленному от отрицательного заряда к положительному (рис. 1.1). Тогда можно записать

$$\vec{p} = \vec{a} Q \quad (1.9)$$

Электрический момент нейтральной системы зарядов называется *электрическим дипольным моментом системы*.

Рассмотрим простейший случай двух частиц с разноимёнными зарядами, находящимися на расстоянии  $a$  друг от друга. Такая система называется *электрическим диполем*. Его дипольный момент равен произведению положительного заряда диполя  $q$  на расстояние между зарядами  $a$  и направлен от отрицательного заряда к положительному.

Множество молекул является примером систем, которые обладают *собственным дипольным моментом*  $\vec{\mu}_0$ . Молекулы, которые обладают таким дипольным моментом, называются *полярными*, в ином случае – *неполярными*. Простейшим примером полярной молекулы является молекула воды (рис. 1.2).

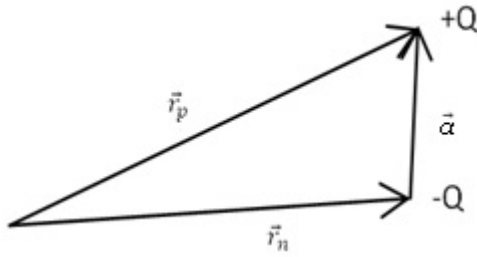


Рис. 1.1 Схематическое изображение дипольного момента нейтральной системы зарядов

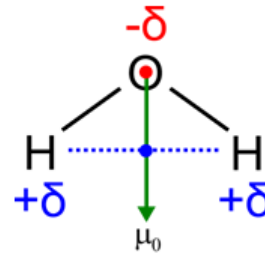


Рис. 1.2 Полярная молекула воды

Неполярными молекулами являются одноатомные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe; симметричные двухатомные газы типа A—A ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ); симметричные линейные трехатомные, четырехатомные и т. д. молекулы типа B—(A)<sub>n</sub>—B ( $O=C=O$ ,  $S=C=S$ ,  $H-C\equiv C-H$ ); симметричные тетраэдрические молекулы типа  $AB_4$  ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SnJ_4$ ). У них совпадают центры тяжести положительных и отрицательных зарядов.

Величины молекулярных дипольных моментов обычно выражают в Дебаях (D).  $1 D = 10^{-18}$  единиц СГСЭ  $= 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

При помещении молекулы в электрическое поле полярные и неполярные молекулы поляризуются, у них появляется дополнительный дипольный момент (рис. 1.3). Такой момент называется *индуцированным* или *наведенным электрическим моментом*:

$$\vec{\mu}_и = \alpha \vec{E}_{\text{лок}} \quad (1.10)$$

где  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, называемый *поляризуемостью*, который определяет способность молекулы вещества к поляризации, а  $\vec{E}_{\text{лок}}$  – напряженность локального электрического поля, то есть поля, действующего непосредственно на данную молекулу. Величина  $\alpha$  имеет размерность объема и имеет порядок  $10^{-30} \text{ м}^3$  (в СИ учитывается  $\epsilon_0$  и поляризуемость имеет размерность  $\text{Ф} \cdot \text{м}^2$ , а порядок величины –  $10^{-41} \text{ Ф} \cdot \text{м}^2$ ).

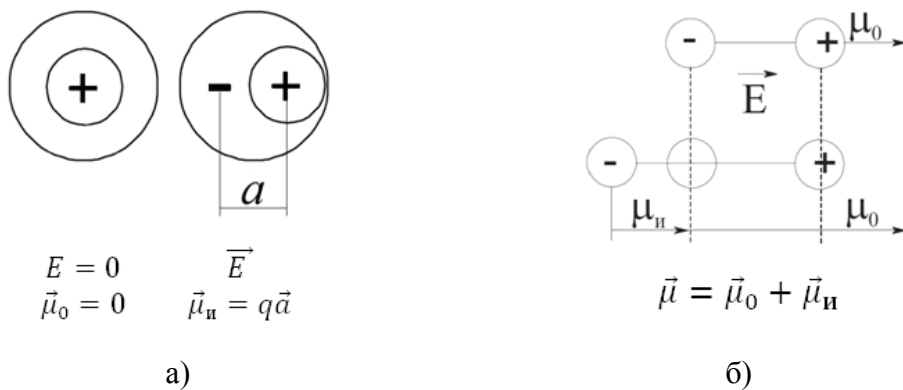


Рис. 1.3 Процесс поляризации неполярной (а) и полярной (б) молекулы

Макроскопическая поляризация  $\vec{P}$  связана с микроскопическими дипольными моментами  $\vec{\mu}_i$  молекул или частиц в объеме V соотношением

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (1.11)$$

где  $i$  - номер дипольного момента.

Таким образом, для системы с только одним типом диполей

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (1.12)$$

где  $N$  – число диполей в системе,  $\langle \vec{\mu} \rangle$  – средний дипольный момент,  $\vec{P}_\infty$  – остаточная поляризация. Если в системе присутствуют диполи различных типов, то суммирование проводится по каждому типу диполей.

### 1.3. ВИДЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Итак, способность к поляризации определяется поляризуемостью, которая связывает локальное электрическое поле и индуцированный дипольный момент.

По **характеру смещения** заряженных частиц поляризация может быть **упругой** и **релаксационной**.

По **механизму смещения** заряженных частиц различают **электронную**, **ионную**, **дипольную** и **атомную** поляризацию.

#### 1.3.1. Упругая поляризация

Упругая поляризация не связана с тепловым движением молекул. К ней относятся следующие виды поляризации:

- а) *поляризация электронного смещения;*
- б) *поляризация ионного смещения;*
- в) *упруго-дипольная поляризация;*
- г) *поляризация ядерного смещения.*

Характерным для этих видов поляризации является то, что заряженные частицы под действием поля смещаются на очень малые расстояния в пределах поля упругих сил, связывающих эти частицы с другими. В этой связи поляризацией упругого ядерного смещения в промышленных материалах можно пренебречь.

##### *а) Поляризация электронного смещения*

Этот вид поляризации является общим для всех диэлектриков. Он обуславливается упругим смещением наиболее слабо связанных, главным образом, валентных электронов в атоме или ионе. После такого смещения центры тяжести электронного облака и ядра атома (иона) не совпадают, что и свидетельствует о приобретении атомом (ионом) определенного дипольного момента (рис. 1.4).

Способность к поляризации при электронном смещении прямо пропорциональна кубу радиуса электронной орбиты. Точный квантово-механический расчет дает следующую формулу для поляризуемости:

$$\alpha_э = \frac{9}{2} r^3 \quad (1.13)$$

Чем больше радиус электронной орбиты, тем меньше сила притяжения между электронной оболочкой и ядром, тем больше смещение и тем больше поляризуемость. При увеличении количества электронов на орбитах поляризуемость также возрастает, так как каждый электрон испытывает смещение в электрическом поле. Следовательно, при переходе вдоль столбцов сверху вниз по таблице Менделеева поляризуемость химических элементов увеличивается. Величина электронной поляризуемости имеет порядок  $10^{-24} \text{ см}^3$ . Время установления поляризации электронного смещения сравнимо с периодом световых колебаний и составляет  $\tau_y = 10^{-14} - 10^{-15} \text{ с}$ . При снятии электрического поля электроны упруго возвращаются в исходное положение.

Электронная поляризация не связана с потерями энергии вплоть до резонансных частот. Значение диэлектрической проницаемости вещества с чисто электронной поляризацией численно равно квадрату показателя преломления света.

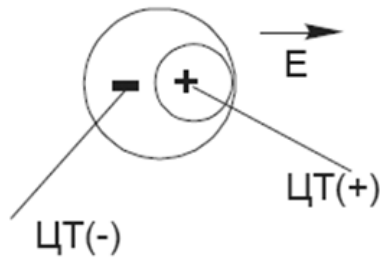


Рис. 1.4 Поляризация электронного смещения.

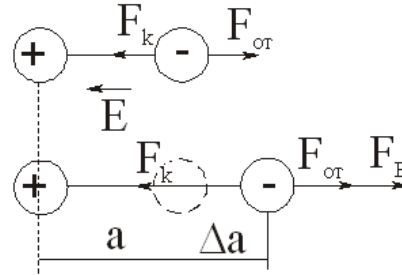


Рис. 1.5 Поляризация ионного смещения

### б) Поляризация ионного смещения

Поляризация ионного смещения обусловлена смещением положительных ионов относительно отрицательных под действием электрического поля (рис. 1.5). Такой тип поляризации характерен для диэлектриков с ионным характером связи. Основную роль здесь играют силы кулоновского притяжения между разноименными ионами ( $F_k$ ) и силы отталкивания их электронных оболочек ( $F_{от}$ ).

Поляризуемость ионного смещения определяется формулой:

$$\alpha_i = \frac{a^3}{n-1}, \quad (1.14)$$

где  $n$  – константа, зависящая от типа взаимодействующих ионов,  $n \sim 7 \div 11$ .

Ионная поляризуемость молекулы фактически определяется радиусами ионов, и, следовательно, по порядку величины она близка к электронной поляризуемости атомов и ионов. Время установления ионной поляризации обычно составляет  $10^{-14} - 10^{-15}$  с, что соответствует собственной частоте колебаний связанных ионов  $10^{13} - 10^{14}$  Гц. Данный тип поляризации не приводит к рассеиванию энергии и, следовательно, не вызывает диэлектрических потерь.

### в) Упруго-дипольная поляризация

Суть упруго-дипольной поляризации заключается в упругом повороте диполей на малые углы в направлении электрического поля. Она проявляется в твердых и жидких диэлектриках, в том числе и в полимерах при достаточно низких температурах, когда молекулы вещества жестко закреплены и их поворот возможен лишь на малые углы относительно своего первоначального положения.

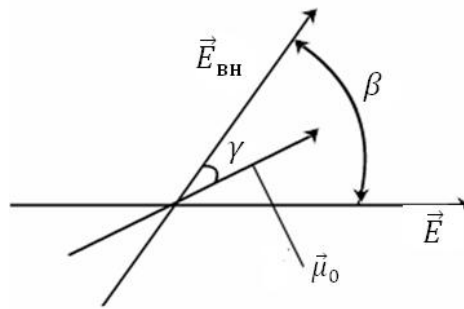
Рассмотрим простейшую модель, из которой можно рассчитать поляризуемость при дипольной упругой поляризации (рис. 1.6). Пусть диполь  $\vec{\mu}_0$  ориентирован внутренним электрическим полем  $\vec{E}_{вн}$ . Под действием внешнего поля  $\vec{E}$ , направленного под углом  $\beta$  к  $\vec{E}_{вн}$ , диполь поворачивается на небольшой угол  $\gamma$ .

Тогда упруго-дипольная поляризуемость будет равна

$$\alpha_{уд} = \frac{\mu_0^2 \sin^2 \beta}{U_0}, \quad (1.15)$$

где  $U_0 = -P_0 E_{вн} \cos \gamma \approx -P_0 E_{вн}$  – энергия диполя в поле  $\vec{E}_{вн}$ .

Из (1.15) следует, что поляризуемость  $\alpha_{уд}$  максимальна, когда  $\vec{E} \perp \vec{E}_{вн}$ , и равна нулю, когда они параллельны. Таким образом, вклад этого вида поляризации может обуславливать анизотропию диэлектрической проницаемости.



**Рис. 1.6** Упругий поворот диполя  $\vec{\mu}_0$  во внешнем поле  $\vec{E}$

Время установления упруго-дипольной поляризации  $\tau \sim 10^{-13}$  с. Данная поляризация не приводит к потере (рассеянию) энергии и не зависит от частоты приложенного электрического поля.

### **г) Поляризация ядерного смещения**

Наблюдается в диэлектриках, молекулы которых состоят из нескольких атомов. Под действием электрического поля ядра смещаются на некоторое расстояние от своего первоначального положения, что вызывает асимметрию в распределении электрических зарядов и, соответственно, поляризацию, которая называется поляризацией ядерного смещения.

Время установления  $10^{-12} - 10^{-13}$  с. Смещение упругое, не вызывает диэлектрических потерь.

## **1.3.2. Релаксационная поляризация**

В ряде диэлектриков электроны ионы и дипольные молекулы могут скачком переходить из одного положения в другое. Эти переходы осуществляются частицами благодаря получению ими энергии при тепловых колебаниях. Электрическое поле снижает энергетический барьер для перехода по полю и повышает энергетический барьер для перехода против поля. В итоге, диэлектрик поляризуется, причем для поляризации требуется время. Иначе говоря, эти виды поляризации являются релаксационными. Основные виды релаксационной поляризации:

- а) дипольно-релаксационная поляризация;
- б) ионно-релаксационная поляризация;
- в) межслоевая поляризация;
- г) электронно-релаксационная поляризация.

### **а) Дипольно-релаксационная (ориентационная) поляризация**

В чистом виде дипольно-релаксационная поляризация проявляется в жидких, газообразных и аморфных полярных диэлектриках. Физическая суть этого вида поляризации заключается в ориентации диполей в направлении электрического поля с некоторым запаздыванием (релаксацией) относительно момента изменения направления электрического поля. При снятии электрического поля диполи не возвращаются моментально в исходное состояние, а случайным образом движутся, совершая тепловые колебания.

Пусть в системе имеется  $n_0$  связанных диполей, и каждый диполь может ориентироваться только в двух направлениях: по направлению поля и против.

Существует определенная вероятность того, что в результате теплового движения диполь приобретет такую энергию, которая будет выше потенциального барьера  $U_0$  и позволит ему сориентироваться в другом направлении. Вероятность такого перехода  $P$  определяется статистикой Больцмана :

$$\Pi = e^{-\frac{U_0}{kT}} \quad (1.16)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

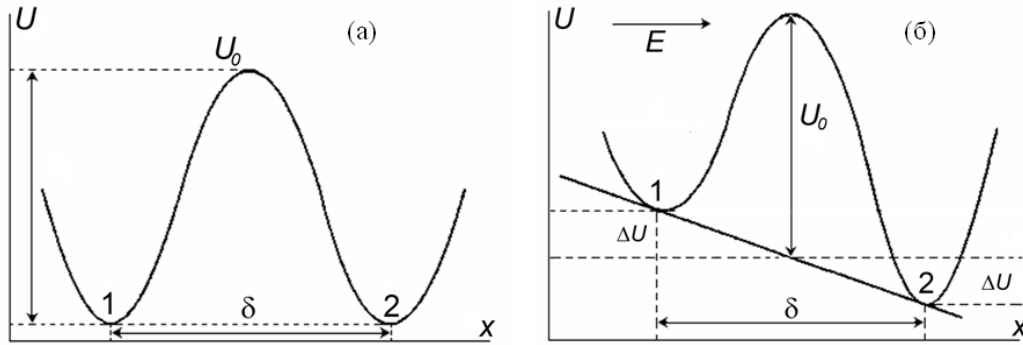


Рис. 1.7 Энергетическая диаграмма системы в отсутствие (а) и после приложения (б) электрического поля

После наложения электрического поля для диполей, ориентирующихся по направлению поля, величина потенциального барьера уменьшилась на  $\Delta U$ . Для диполей, ориентированных в противоположном направлении, величина потенциального барьера увеличилась на  $\Delta U$ , где  $\Delta U$  – величина энергии электрического поля (рис. 1.7). В результате изменились вероятности переориентации: по полю – увеличилась, против поля – уменьшилась.

Таким образом, по прошествии длительного времени в направлении электрического поля сориентируется диполей больше, чем против поля. Это приведет к образованию электрического момента.

Дипольно-релаксационная (или ориентационная) поляризуемость одной молекулы будет равна:

$$\alpha_{др} = \frac{\mu_0^2}{3kT}, \quad (1.17)$$

что при комнатной температуре и значениях  $\mu_0 \sim 10^{-18}$  СГСЭ (1 D) составляет величину порядка  $10^{-23}$  см<sup>3</sup>, которая близка к значению электронной и ионной поляризуемости.

Поляризуемость молекулы зависит от величины собственного дипольного момента, т.е. чем более полярны молекулы вещества, тем выше поляризуемость. Она зависит также от температуры: с увеличением температуры поляризуемость уменьшается. Это связано с хаотическим разупорядочением в результате тепловых колебаний.

### б) Ионно-релаксационная (тепловая ионная) поляризация

Ионно-релаксационная поляризация проявляется в диэлектрике ионного строения (керамика, стекло и т.д.). Из-за дефектов кристаллической решетки существует определенное количество слабо связанных ионов, которые в результате теплового колебания могут хаотически перемещаться в различных направлениях на расстояния, превышающие размеры ионов, но не превышающие размеров решетки. При помещении таких диэлектриков в электрическое поле перемещение ионов становится упорядоченным и происходит преимущественно в направлении электрического поля. В результате в диэлектрике возникает асимметрия в распределении электрических зарядов, создающая электрический момент. Для перемещения ионов требуется определенное время, поэтому поляризация происходит с некоторым запаздыванием – *релаксацией* по отношению к изменению поля. Это явление называется ионно-релаксационной поляризацией.

Допустим, в некотором объеме диэлектрика имеется несколько слабосвязанных ионов, и каждый ион может занимать только два положения равновесия (энергетическая диаграмма в

данном случае аналогична рис. 1.7а). В отсутствие электрического поля ионы совершают тепловые колебания, при этом существует вероятность того, что энергия таких колебаний превысит величину потенциального барьера и ион может перейти в другое положение равновесия. Вероятность такого перехода, также как и для случая ориентационной поляризации, описывается (1.16). Приложение электрического поля приводит к тому, что ионы, смещающиеся в направлении оси  $X$ , получают дополнительное количество энергии  $\Delta U$  (рис. 1.7б), а это приводит к тому, что вероятность перехода из состояния 1 в состояние 2 становится больше вероятности перехода из состояния 2 в состояние 1.

В конечном итоге получаем формулу для поляризуемости:

$$\alpha_{um} = \frac{q^2 \delta^2}{12kT}, \quad (1.18)$$

где  $\delta$  – расстояние между узлами решетки.

Таким образом, поляризация при ионно-релаксационном характере зависит от величины зарядов ионов, участвующих в поляризации, и от структуры решетки. Также поляризация зависит от температуры. В зависимости от особенностей структуры диэлектрика и типа дефектов время релаксации ионной тепловой поляризации при комнатной температуре колеблется от  $10^{-10}$  до  $10^{-6}$  с. При установлении этого типа поляризации затрачивается энергия, которая рассеивается в виде тепла, т.е. указанный вид поляризации вызывает диэлектрические потери.

#### ***в) Межслоевая (миграционная) поляризация***

Межслоевая поляризация наблюдается в неоднородных диэлектриках и обусловлена различием в электропроводности и диэлектрической проницаемости отдельных частиц (или микрочастиц) диэлектрика. В таких диэлектриках при наложении электрического поля на границе между его различными компонентами будет накапливаться заряд, что эквивалентно созданию поляризации.

Межслоевая поляризация также относится к разряду релаксационных, так как процесс ее установления (или распада) требует определенного времени. Вместе с тем она отлична от тепловой ориентационной и тепловой ионной поляризации, так как при ее установлении не происходит ни вращения диполей, ни переброса слабо связанных ионов. Время релаксации миграционной поляризации  $\tau \sim 10^4 - 10^{-4}$  с.

#### ***г) Электронно-релаксационная поляризация***

Данный вид поляризации имеет такой же механизм, как ионно-релаксационная поляризация, с той лишь разницей, что слабо связанными зарядами являются электроны, которые перебрасываются на расстояние, равное постоянной решетки  $\delta$  или несколько больше. Он проявляется в диэлектриках, имеющих кристаллическую структуру, содержащую определенного рода дефекты. Время релаксации электронной поляризации составляет  $10^{-7} - 10^{-2}$  с.

### **1.3.3. Особенности поляризации диэлектриков**

В активных диэлектриках поляризация происходит не только под действием внешнего поля, но и под действием других факторов: механических усилий, температуры, воздействия света и проникающей радиации и др. Такие диэлектрики могут быть использованы в качестве активных элементов датчиков внешних воздействий. Рассмотрим основные типы поляризации, характерные для них:

- а) остаточная поляризация;*
- б) сегнетоэлектрическая поляризация;*
- в) пьезоэлектрическая поляризация.*

### а) Остаточная (электретная) поляризация

В некоторых веществах, имеющих малую проводимость, поляризация остается в течение достаточно длительного времени (месяцы, годы). Такая поляризация называется еще электретной и характерна для особого класса диэлектриков – электретов. Такое электретное состояние может быть создано различными методами. В соответствии с этим электреты делятся на термо-, фото-, электро-, магнито-, механо- и радиоэлектреты.

Термоэлектреты получают, нагревая диэлектрик в сильном электрическом поле. При этом в диэлектрике накапливаются пространственно разделенные объемные заряды, приводящие к поляризованности. После этого диэлектрик охлаждают, «замораживая» таким образом поляризованное состояние, поскольку время релаксации медленных тепловых механизмов при уменьшении температуры резко увеличивается:  $\tau \sim \exp[-U/kT]$ .

Поляризованное состояние термоэлектрета может сохраняться в течение многих лет. Электрет создает в окружающем пространстве электрическое поле, подобно магниту, являющемуся источником постоянного магнитного поля. Электретное состояние является метастабильным. Нагрев термоэлектрета при  $E = 0$  приводит его к деполяризации.

Фотоэлектреты формируют из диэлектриков, обладающих повышенной фотопроводимостью, при одновременном воздействии электрического поля и света. Фотоэлектретное состояние может быть ликвидировано сильным электрическим полем. При одновременном воздействии электрического и магнитного поля может быть получен магнитоэлектрет. Электро-, механо-, и радиоэлектреты получают при воздействии лишь одного фактора: соответственно, сильного электрического поля, трения, механической деформации и радиационных воздействий.

### б) Спонтанная (сегнетоэлектрическая) поляризация

В отличие от остаточной поляризации электретов спонтанная поляризация  $P_s$  характеризует термодинамически стабильное состояние полярных диэлектриков. Наиболее интересным образом спонтанная поляризация проявляется в сегнетоэлектриках – веществах, где  $P_s$  может менять свое направление под действием электрического поля.

Вблизи критической температуры сегнетоэлектрика, называемой температурой Кюри  $T_c$ , спонтанная поляризация меняется либо непрерывно (переход второго рода, рис. 1.8б), как, например в сегнетовой соли, либо скачком (переход первого рода, рис. 1.8а, пример - титанат бария). Другие характеристики сегнетоэлектриков, такие как относительная диэлектрическая проницаемость, могут достигать в точке Кюри очень больших значений ( $10^4$  и выше) (рис 1.8в).

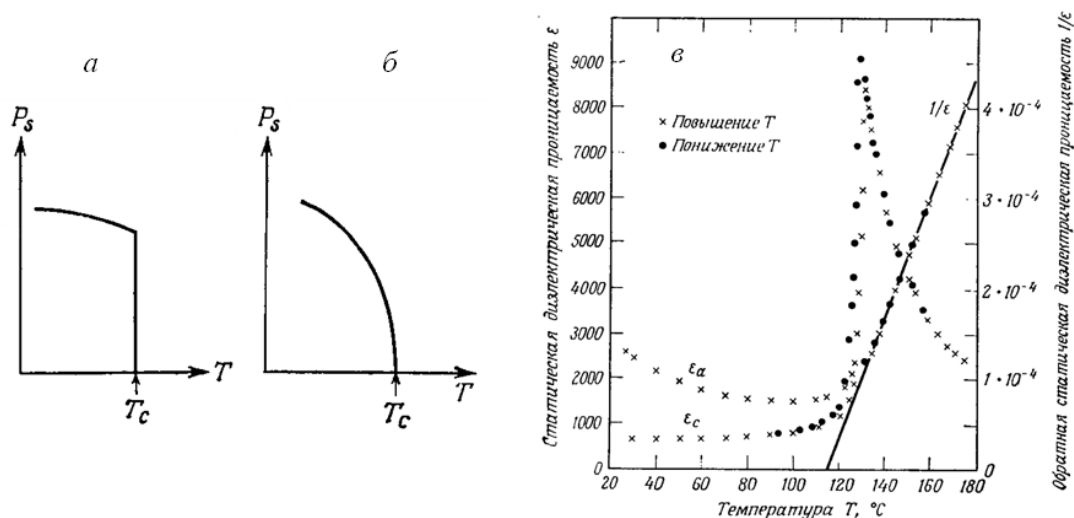


Рис. 1.8 Качественный характер зависимости спонтанной поляризации от температуры для сегнетоэлектрического фазового перехода первого (а) и второго (б) рода; зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  монокристалла  $\text{BaTiO}_3$  и ее обратной величины  $1/\epsilon$  от температуры (в) .

### в) Пьезоэлектрическая поляризация

В диэлектриках с нецентросимметричной структурой кроме рассмотренных выше механизмов поляризации, индуцированной внешним полем, возможна вынужденная поляризация, при которой дипольный момент возникает под действием механических напряжений.

Появление поляризации в диэлектрике под действием механических напряжений называется прямым пьезоэффектом. Кроме прямого пьезоэффекта существует и обратный. Он заключается в том, что при наложении внешнего электрического поля кристалл несколько сжимается или расширяется. Пьезоэффект наблюдается во всех нецентросимметричных кристаллах. Под действием механических напряжений происходит смещение заряженных частиц и, таким образом, возникает дипольный момент. Смещение частиц в кристаллах с центром симметрии не приводит к появлению поляризованного состояния, т. к. в этом случае в силу наличия центра симметрии происходит электрическая компенсация моментов, образованных за счет смещения положительно и отрицательно заряженных частиц. В общем виде каждая компонента вектора поляризации линейно связана с компонентами тензора напряжений  $\sigma_{jk}$

$$P_i = d_{ijk}\sigma_{jk}, \quad (1.19)$$

где  $d_{ijk}$  - тензор пьезоэлектрических модулей (тензор третьего ранга).

## §2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Диэлектрическими потерями называют ту часть электрической энергии, которая переходит в тепло в диэлектрике при переменном напряжении. Величина этих потерь, а также зависимость их от частоты и температуры свидетельствуют о тех или иных особенностях механизма поляризации. В твердых диэлектриках в зависимости от концентрации примесей или структурных дефектов величина диэлектрических потерь может изменяться в десятки или сотни раз, в то время как изменение величины  $\varepsilon$  может быть сравнительно небольшим.

### 2.1. ТАНГЕНС УГЛА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Чаще всего величина диэлектрических потерь характеризуется *тангенсом угла потерь*  $\operatorname{tg} \delta$ . Для описания зависимости диэлектрических потерь от частоты также используется представление о комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega), \quad (2.1)$$

при этом  $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$  ( $\varepsilon''$  - коэффициент потерь).

В электротехнике потери энергии обычно описываются углом  $\varphi$ . На векторной круговой диаграмме это угол между векторами напряжения и тока (рис. 2.1). Но при описании потерь диэлектриков эта характеристика неудобна, так как угол  $\varphi$  обычно мало отличается от  $\pi/2$ . Поэтому диэлектрические потери принято характеризовать углом  $\delta$ , дополняющим  $\varphi$  до  $\pi/2$ . Тангенс угла потерь численно равен отношению тока проводимости  $j_a$  к току смещения  $j_r$ . Так же как и  $\varepsilon$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  является макроскопической характеристикой диэлектрика. Нужно заметить, что введение  $\operatorname{tg} \delta$  имеет физический смысл только в переменном синусоидальном электрическом поле.

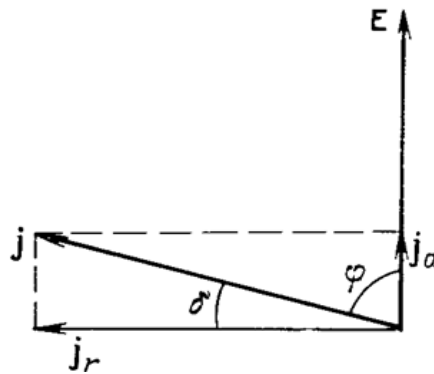


Рис. 2.1 Диаграмма, характеризующая  $\operatorname{tg} \delta$

## 2.2. МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ

Механизмы потерь в диэлектрике могут быть различными (рис. 2.2). Наиболее простым механизмом потерь представляется рассеяние носителей заряда, участвующих в электропроводности на переменном токе. Этот механизм в той или иной мере имеет место во всех диэлектриках – в газах, жидкостях и кристаллах. Рассеяние носителей заряда при соударениях с атомами и молекулами (в неупорядоченных средах) и их рассеяние на колебаниях решетки и дефектах (в кристаллах) являются наиболее существенным механизмом превращения электрической энергии в тепловую в проводниках и полупроводниках.

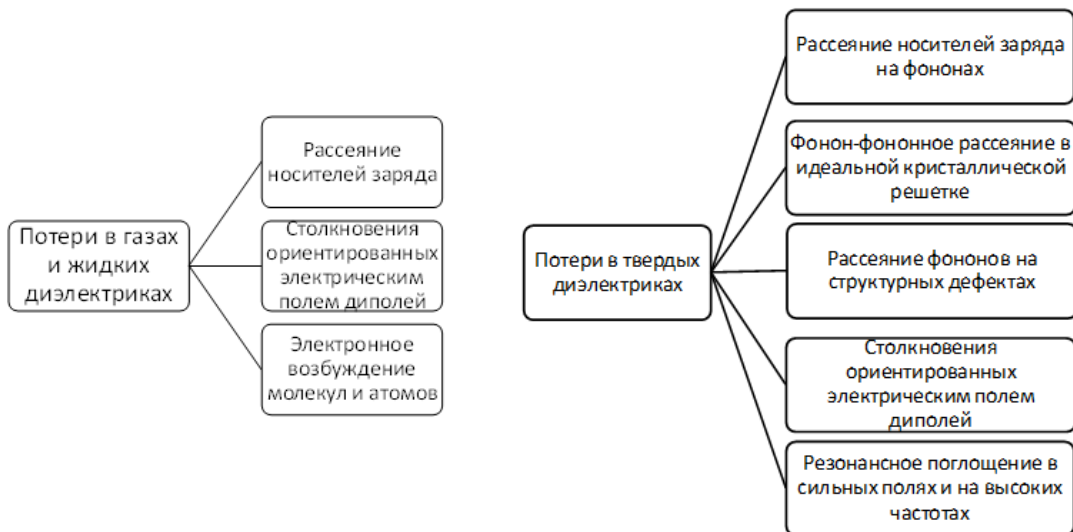


Рис. 2.2 Механизмы поглощения электрической энергии в диэлектриках

Специфическим механизмом потерь в диэлектриках представляются *поляризационные потери*, так как поляризация диэлектрика в переменном электрическом поле всегда сопровождается диссипацией электрической энергии. При некоторых частотах, однако, поляризационные потери могут быть малы, но, все же, они не равны нулю.

Механизмы диэлектрических потерь, возникающие в переменном диэлектрическом поле, могут быть конкретизированы лишь при изучении динамических свойств электрического отклика (поляризации и электропроводности). При этом необходимо учитывать кинетические свойства молекул и атомов диэлектрика.

## §3. ДИЭЛЕКТРИКИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

### 3.1. ЛОКАЛЬНОЕ ПОЛЕ

При рассмотрении процессов поляризации атомов и молекул (микропроцессов) важное значение приобретает понятие внутреннего (или действующего) электрического поля. Дело в том, что при макроскопическом рассмотрении под напряженностью поля в диэлектрике понимают среднее поле  $\vec{E}$ , не учитывающее его атомной структуры. Процессы же поляризации атомов и молекул определяются не этим полем, а внутренним полем  $\vec{E}_{\text{вн}}$ .

Внешнее поле создается зарядами вне диэлектрика (например, на обкладках конденсатора) и связанными зарядами на поверхности диэлектрика. Оно характеризуется средней напряженностью электрического поля:

$$\vec{E} = -\text{grad } \varphi \quad (3.1)$$

Локальное поле – поле, действующее на данную конкретную молекулу диэлектрика:

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E} + \vec{E}_{\text{вн}}, \quad (3.2)$$

где  $\vec{E}_{\text{вн}}$  – поле, созданное молекулами диэлектрика, окружающими данную молекулу.

Эффекты локального поля возникают от того, что дипольная молекула окружена другими частицами. Таким образом, поле этого постоянного диполя поляризует свое окружение пропорционально поляризуемости  $\alpha$ . Более того, если окружающие частицы также имеют постоянные дипольные моменты, это будет влиять и на их ориентацию. Вычисление взаимодействия этих двух эффектов в принципе возможно методами статистической механики, но на практике оказывается чрезвычайно сложно учесть как взаимодействие молекул, так и микроскопическую структуру.

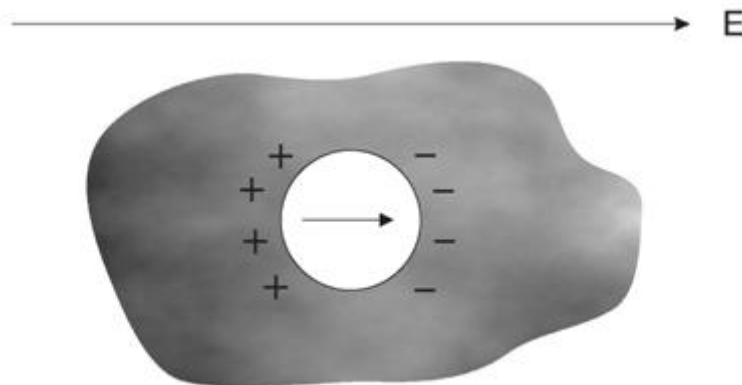


Рис. 3.1 Сферическая полость в диэлектрической среде

Первый подход к решению этой проблемы был предпринят Лоренцем. В макроскопическом образце выделяется микроскопическая полость (см. рис. 3.1). Образец вне полости рассматривается как сплошная среда. При этом предполагается, что локальное электрическое поле  $\vec{E}_{\text{лок}}$  пропорционально поляризации этой полости

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E} + 4\pi a_{\text{Лор}} \vec{P},$$

а окружающая среда описывается диэлектрической постоянной  $\epsilon$ . Для сферы (так называемой сферы Лоренца) коэффициент  $a_{\text{Лор}}=1/3$ . Таким образом,

$$\vec{E}_{\text{Лок}} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} \quad (3.3)$$

где  $\vec{E}_{\text{Лок}}$  – локальное поле Лорентца.

### 3.2. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА - МОСОТТИ

Соотношение между диэлектрической проницаемостью и поляризуемостью  $\alpha$  было получено Клаузиусом и Мосотти.

Согласно (1.3),

$$\vec{P} = \chi\vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\vec{E}. \quad (3.4)$$

Подставим (3.4) в (3.3):

$$\vec{E}_{\text{Лок}} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} = \vec{E} \left( 1 + \frac{\varepsilon - 1}{3} \right) = \frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E} \quad (3.5)$$

Уравнение (3.5) показывает, что напряженность локального поля зависит от материала диэлектрика.

Для неполярных молекул

$$\vec{P} = \frac{N}{V}\alpha\vec{E}_{\text{Лок}} = \frac{N}{V}\alpha\frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E} \quad (3.6)$$

Подставляя (3.6) в (3.4), получаем

$$\frac{N}{V}\alpha\frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\vec{E},$$

откуда

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}n\alpha \quad (3.7)$$

Уравнение Клаузиуса – Мосотти (3.7) справедливо только для неполярных диэлектриков. Решающее влияние на величину  $\varepsilon$  оказывает поляризуемость  $\alpha$  молекулы. Значения концентрации  $n = N/V$  и  $\alpha$ , в свою очередь, зависят от самого диэлектрика (химического состава, строения, типа дефектов и т.п.).

### 3.3. НЕПОЛЯРНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ ГАЗЫ

**Неполярные газы.** Для газов  $\varepsilon \approx 1$ , поэтому (3.7) можно переписать следующим образом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{4\pi}{3}n\alpha \Rightarrow \varepsilon = 1 + 4\pi n\alpha \quad (3.8)$$

Воспользуемся уравнением состояния идеального газа  $p = nkT$  для перехода к давлению и температуре

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi p}{kT}\alpha \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) является аналогом уравнения Клаузиуса – Мосотти для неполярных газов.

**Полярные газы.** Внутреннее поле полярных газов, как и неполярных, весьма мало из-за больших расстояний между молекулами. Соответственно, для полярных газов также справедливо выражение (3.9).

В полярных газах присутствуют несколько видов поляризации, поэтому  $\alpha = \alpha_э + \alpha_я + \alpha_{др}$ . Так как  $\alpha_я \ll \alpha_э < \alpha_{др}$ , то величиной  $\alpha_я$  можно пренебречь. Тогда

$$\varepsilon = 1 + 4\pi n(\alpha_э + \alpha_{др}) = 1 + 4\pi n\left(\alpha_э + \frac{\mu_0^2}{3kT}\right) \quad (3.10)$$

### 3.4. НЕПОЛЯРНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ ЖИДКОСТИ

**Неполярные жидкости.** К неполярным жидкостям относятся бензол, ксилол, четыреххлористый углерод, нефтяные масла, а также все слабополярные жидкости с дипольным моментом  $\mu_0 \leq 1,6 \cdot 10^{-30}$  Кл·м.

При поляризации такого жидкого диэлектрика основную роль играет поляризация электронного смещения. Это обуславливает низкое значение диэлектрической проницаемости таких жидкостей, значение которой не превышает 2,5.

Для этих жидкостей справедливо уравнение Клаузиуса – Мосотти (3.7).

**Полярные жидкости.** В полярных жидкостях поле, действующее на молекулу, существенно отличается от поля, вычисленного Лоренцем. Поле  $\vec{E}_{лок}$  представляет собой усредненное по времени поле, действующее на молекулу. При усреднении поле  $\vec{E}_2$  от молекул, заключенных в сфере радиуса  $R$ , обращается в нуль. В любой момент времени поле  $\vec{E}_2$  отлично от нуля и может иметь произвольное направление, отличное от направления среднего макроскопического поля. Величина поля  $\vec{E}_2$  имеет порядок  $10^5$  ед. СГСЭ ( $10^7$  В/м).

Так как электрические поля в полярных диэлектриках вблизи молекул весьма высоки, то соответственно полем ближнего окружения  $\vec{E}_2$  пренебречь нельзя. В этом случае уравнение Клаузиуса – Мосотти для полярных диэлектриков не будет справедливым, так как оно предполагает, что  $\vec{E}_2 = 0$ .

Существует несколько теорий полярных жидкостей, позволяющих связать макроскопические и микроскопические параметры:

- 1) теория Дебая;
- 2) теория Онзагера ;
- 3) теория Кирквуда .

Теория Дебая дает удовлетворительный результат только при описании процессов поляризации в полярных жидкостях с не очень высокой  $\varepsilon$  ( $\varepsilon < 10$ ). Впоследствии появилась теория Онгазера, которая более точно описывает процесс для таких жидкостей. Теория Кирквуда позволяет описать процессы в сильно полярном диэлектрике ( $\varepsilon > 10$ ).

#### 3.4.1. Теория Дебая

Первоначально Дебай полагал, что дипольные молекулы жидкости могут свободно вращаться и на молекулы действует только поле Лорентца (3.3). Но тогда возникали следующие противоречия:

- с понижением температуры дипольная поляризуемость молекул возрастает, но при этом уравнение (3.10) формально выполняется, только если при понижении температуры  $\varepsilon$  стремится к бесконечности и затем становится отрицательной. Опыт показывает, что при понижении температуры  $\varepsilon$  дипольных жидкостей увеличивается, оставаясь положительной и ограниченной по величине.

- из полученного выражения для поляризации следовало, что поляризация может иметь конечные значения при поле, равным нулю, т.е. в полярных жидкостях может присутствовать спонтанная поляризация, что противоречит опытам.

В дальнейшем Дебай развил теорию, считая причиной неудовлетворительности старой неправильное представление о свободном вращении дипольных молекул. В новой теории кроме поля Лорентца  $\vec{E}_{\text{лок}}$  учитывается большое по величине поле  $\vec{F}$ , действующее со стороны соседних молекул; при этом направление поля  $\vec{F}$  может быть произвольным. Таким образом, молекула находится в суммарном поле  $\vec{F}' = \vec{F} + \vec{E}_{\text{лок}}$ . В отсутствие внешнего электрического поля все направления поля  $\vec{F}$  равновероятны, поскольку направление поля  $\vec{F}$  определяется ориентацией соседних молекул, которая зависит от направления среднего макроскопического поля  $\vec{E}$ .

В этом случае поляризация равна

$$\vec{P} = \frac{\mu^2}{3kT} n \vec{E}_{\text{лок}} \left[ 1 - L^2 \left( \frac{\mu \vec{F}}{kT} \right) \right] \quad (3.11)$$

(где  $L$  – функция Ланжевена). В первоначальных предположениях теория Дебая приводила бы к выражению  $\vec{P} = \frac{\mu^2}{3kT} n \vec{E}_{\text{лок}}$ . Таким образом, в случае учета дополнительного поля для поляризации получается меньшая величина. Множитель  $1 - L^2 \left( \frac{\mu \vec{F}}{kT} \right) = R(x)$  называется редуционным фактором вращения полярных молекул.

В этом случае для дипольной жидкости имеет место исправленное уравнение Клаузиуса-Мосотти :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left[ \alpha_{\text{э}} + \frac{\mu^2}{3kT} R(x) \right] \quad (3.12)$$

### 3.4.2. Теория Онзагера

Теория Онзагера основана на том, что поле, действующее на молекулу со стороны ее соседей, зависит от направления дипольного момента этой молекулы. При этом считается, что молекула представляет собой шар и находится в диэлектрической среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  (рис. 3.2).

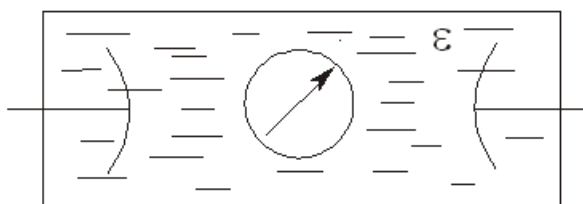


Рис. 3.2 Молекула в диэлектрической среде

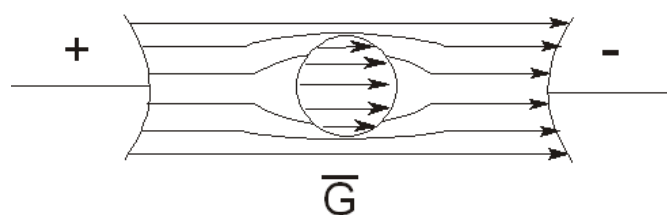


Рис. 3.3 Поле полости

Мысленно удалим шар из жидкости, тогда в жидкости останется шаровая полость, в которой будет действовать поле  $\vec{G}$  (рис. 3.3). Поле  $\vec{G}$  по величине больше, чем поле в диэлектрике, за счет образования связанных зарядов на границе сферы.

Поле  $\vec{G}$  действует на дипольную молекулу и ориентирует ее в направлении поля  $\vec{E}$ . Дипольный момент молекулы поляризует окружающий диэлектрик, в результате чего создается однородное реактивное поле  $\vec{R}$ , действующее на молекулу. Направление поля  $\vec{R}$  совпадает с

направлением дипольного момента молекулы, так что поле лишь поляризует молекулу, но не ориентирует ее. Таким образом, на молекулу действует суммарное поле  $\vec{E}' = \vec{G} + \vec{R}$ .

Вычислив значения полей, получаем уравнение связи, называемое уравнением Онзагера :

$$\frac{(\varepsilon - \nu^2)(2\varepsilon + \nu^2)}{\varepsilon(\nu^2 + 2)^2} = \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu_0^2}{3kT}, \quad (2.13)$$

где  $\nu$  – коэффициент преломления света в данной среде.

Данное уравнение можно использовать для расчета диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  жидкостей, не являющихся сильно полярными ( $\varepsilon \leq 10$ ), зная собственный дипольный момент молекулы  $\mu_0$  и показатель преломления жидкости  $\nu$ . При расчете  $\varepsilon$  сильно полярных жидкостей данная формула дает достаточно большую погрешность.

*Сформулируем основные недостатки теории Онзагера:*

- используется упрощенная модель молекулы – шар с точечным диполем в центре; на самом деле распределение зарядов в молекуле имеет более сложный характер;
- совокупность молекул, окружающих данную молекулу, принимается за сплошную среду;
- допускается, что взаимодействие данной молекулы с соседними молекулами описывается путем учета реактивного поля, направление которого совпадает с направлением дипольного момента, хотя в общем случае это не так.

### 3.4.3. Теория Кирквуда

Недостатки теории Онзагера преодолеваются в теории Кирквуда.

Вместо одной молекулы Кирквуд рассматривает целую область диэлектрика **В** сферической формы радиуса  $r_0$ , достаточно большим по сравнению с размерами молекулы. Шар **В** является частью образца диэлектрика **А**, который имеет сферическую форму с большим радиусом  $R$  ( $R \gg r_0$ ).

Рассмотрим одну молекулу образца **В**, например, центральную, и предположим, что направление ее дипольного момента задано. Тогда остальные молекулы под влиянием взаимодействия как с центральной молекулой, так и друг с другом, частично ориентируются, так что полный дипольный момент образца  $\vec{M}$  будет отличен от дипольного момента  $\vec{\mu}$  рассматриваемой молекулы.

Далее, если одна из молекул с дипольным моментом  $\vec{\mu}_i$  индуцирует на шаре **А** дипольный момент  $\vec{M}_i$ , то полный момент шара **А** будет равен  $\vec{M} = \sum_{i=1}^N \vec{M}_i$ , где  $N$  – число молекул в шаре **А**. С другой стороны, он равен векторной сумме дипольных моментов всех молекул шара **А**:  $\vec{M} = \sum_{k=1}^N \vec{\mu}_k$ .

Путем решения электростатической задачи и считая для упрощения, что радиусы шаров **А** и **В** стремятся к бесконечности ( $r_0 \rightarrow \infty$ ,  $\frac{R}{r_0} \rightarrow \infty$ ), Кирквуд нашел связь между средним значением электрического момента  $\vec{M}$  шарового диэлектрика **А**, индуцированного одной из его центральных молекул, и электрическим моментом  $\vec{\mu}$  сферической области **В**:

$$\vec{M} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \vec{\mu} \quad (3.14)$$

При таком способе решения фактически рассматривается бесконечный диэлектрик. Отличие теории Кирквуда от теории Онзагера состоит в том, что отдельная молекула с дипольным моментом  $\vec{\mu}_i$  заменяется сферической областью с дипольным моментом  $\vec{M}$ . Тем самым устраняются недостатки теории Онзагера, в которой предполагается сферическая форма

молекулы и непрерывность диэлектрика вблизи молекулы.

Теория Кирквуда дает следующее выражение для диэлектрической проницаемости полярной жидкости :

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi n}{3} \left( \alpha + \frac{\mu \bar{\mathcal{M}}}{3kT} \right), \quad (3.15)$$

где  $\bar{\mathcal{M}}$  - среднее значение электрического момента области **В** в направлении дипольного момента молекулы, находящейся в центре области,  $\alpha$  - поляризуемость электронного смещения,  $n$  – концентрация молекул.

Формула (3.15) дает возможность вычислить диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  полярной жидкости в том случае, если известно произведение  $\mu \bar{\mathcal{M}}$ . Оно для каждой жидкости имеет свое значение, которое определяется относительным расположением соседних молекул. Это последнее, в свою очередь, зависит от энергии ориентационного взаимодействия соседних молекул, характеризующей затрудненность вращения молекул.

Кирквуд предположил, что область **В** содержит рассматриваемую молекулу и  $Z$  ее ближайших соседей, тогда

$$\mu \bar{\mathcal{M}} \approx \mu_0^2 (1 + Z \overline{\cos \gamma}), \quad (3.16)$$

где  $\overline{\cos \gamma}$  – среднее значение косинуса угла между направлением осей диполя данной молекулы и одной из соседних, входящих в число  $Z$ ,  $\mu_0$  - собственный дипольный момент молекулы. В предположении Кирквуда  $\overline{\cos \gamma}$  – величина, навсегда заданная для данной жидкости.

Подставляя (3.16) в (3.15), получаем

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi n}{3} \left( \alpha + \frac{\mu_0^2 (1 + Z \overline{\cos \gamma})}{3kT} \right). \quad (3.17)$$

Обозначив  $1 + Z \overline{\cos \gamma} = g$  ( $g$  – структурный фактор, постоянная величина для данной полярной жидкости), получаем

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9\varepsilon} = \frac{4\pi n}{3} \left( \alpha + \frac{\mu_0^2 g}{3kT} \right). \quad (3.18a)$$

При больших  $\varepsilon$  (3.18a) принимает вид

$$\varepsilon - 1 \approx 6\pi n \left( \alpha + \frac{\mu_0^2 g}{3kT} \right). \quad (3.18b)$$

Для воды Кирквуд определил, что  $\overline{\cos \gamma} = 0,47$ , а число ближайших соседей  $Z=4$ , следовательно,  $\mu \bar{\mathcal{M}} \approx 2,64\mu_0^2$ , что дает  $\varepsilon=67$  (экспериментальное значение 81, по формуле Онзагера – 31). Расхождение теории Кирквуда отчасти обусловлено тем, что в качестве области **В** выбран ограниченный объем, включающий только молекулу и четыре ее ближайших соседа (всего пять молекул).

## §4. ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

### 4.1. ОТКЛИК ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ

Физической причиной появления временной зависимости диэлектрического отклика является "инертность" всех физических процессов: ни одна материальная система не способна мгновенно следовать за быстро меняющимся полем. В результате временная зависимость поляризации  $P(t)$  подчиняется не той зависимости, которой следует приложенное поле  $E(t)$ . Для описания отклика диэлектрической среды на определенные электрические возбуждения используется *функция диэлектрического отклика*.

Можно выделить три основных зависимости возбуждающего электрического поля от времени: дельта-функция  $\delta(t)$ ; ступенчатая функция  $1(t)$ , которая является интегралом предыдущей, и гармоническая функция,  $\sin \omega t$  или  $\cos \omega t$ . Любая временная зависимость может быть представлена как суперпозиция дельта-функций, ступенчатых функций, или как преобразование Фурье гармонических функций.

Теперь определим функцию отклика  $f(t)$  через временную зависимость поляризации при возбуждении дельта-функцией напряжения ( $E\Delta t$ ):

$$P(t) = (E\Delta t)f(t) \quad (4.1)$$

В силу причинности не должно быть реакции до воздействия, и, таким образом,

$$f(t) \equiv 0 \text{ при } t < 0 \quad (4.2)$$

Так как мы рассматриваем только те системы, в которых поляризация вызывается приложенным электрическим полем, т.е. нет *постоянной* или *устойчивой* поляризации, то имеет место предел

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = 0 \quad (4.3)$$

Далее, допустим, что применим принцип суперпозиции: отклик на последовательные элементарные возбуждения есть сумма откликов на отдельные возбуждения.

Пусть  $f(t)$  – функция отклика общего вида, а зависящее от времени поле  $E(t)$  будем рассматривать как серию "дельта-функций"  $E(t)dt$ , тогда отклик  $P(t)$  во время  $t$  дается суммой откликов  $f(\tau)E(t-\tau)d\tau$ , проинтегрированных по временной переменной  $\tau$  "обратно" к бесконечности или до того момента, когда возникает возбуждающий сигнал. Таким образом, мы получаем фундаментальное соотношение :

$$P(t) = \int_0^{\infty} f(\tau)E(t-\tau)d\tau \quad (4.4)$$

Теперь, имея в виду (4.2), можно расширить нижний предел интегрирования до  $-\infty$ , и в результате мы получим *интеграл свертки* от функций  $f(t)$  и  $E(t)$ . Физический смысл этого интеграла состоит в том, что диэлектрическая система хранит "память" о предыстории.

Рассмотрим отклик системы на простейшие формы приложенного поля  $E(t)$ , в частности, когда оно представляет собой единичное приложенное возмущение. Самое элементарное из них – ступенчатая функция  $E_0 \cdot 1(t)$ , определяемая уравнениями:

$$E(t) = 0 \text{ при } t < 0, \quad E(t) = E_0 \text{ при } t > 0.$$

В этом случае интеграл в (4.4) принимает вид:

$$P(t) = E_0 \int_0^t f(\tau)d\tau \quad (4.5)$$

Электрическая индукция дается выражением

$$D(t) = E_0 \left\{ 1(t) + 4\pi \int_0^t f(\tau) d\tau \right\} \quad (4.6)$$

Тогда из (4.5) следует, что поляризация под действием постоянного электрического поля  $E_0$ , согласно определению равновесной величины восприимчивости, равна

$$P(\infty) = P(0) = E_0 \int_0^\infty f(t) dt = \chi(0)E_0, \quad (4.7)$$

Из (4.7) следует, что интеграл от функции  $f(t)$  должен быть конечен, так как равновесное значение поляризации должно оставаться конечным.

## 4.2. ОТКЛИК В ЧАСТОТНОЙ ОБЛАСТИ

Математическая основа рассмотрения *частотного отклика* (отклика как функции частоты) базируется на преобразовании Фурье определенной временной функции  $G(t)$  :

$$\mathcal{F}[G(t)] = \mathcal{G}(\omega) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} G(t) \exp(-i\omega t) dt. \quad (4.8)$$

Преобразование Фурье дает *частотный спектр*  $\mathcal{G}(\omega)$  временной функции  $G(t)$ : амплитуды, фазы и частоты синусоидальных волн, которые составляют данный временной сигнал.

Ключевая роль преобразования Фурье проявляется в контексте интеграла свертки (4.4), определяющего временной отклик поляризации на произвольное зависящее от времени возбуждающее поле. Преобразованием Фурье от интеграла свертки является произведение двух функций, находящихся под знаком интеграла. В частности, в результате преобразования Фурье для (1.3) и (1.4), получаем

$$\mathcal{P}(\omega) = \chi^*(\omega)\mathcal{E}(\omega) \quad (4.9)$$

$$\mathcal{D}(\omega) = \varepsilon^*(\omega)\mathcal{E}(\omega) \quad (4.10)$$

где  $\mathcal{P}(\omega)$ ,  $\mathcal{D}(\omega)$  и  $\mathcal{E}(\omega)$  – Фурье-преобразования временной зависимости поляризации, электрической индукции и электрического поля соответственно;  $\chi^*(\omega)$  и  $\varepsilon^*(\omega)$  – частотно-зависимые диэлектрическая восприимчивость и диэлектрическая проницаемость. Тогда, согласно (4.8), *частотно-зависимая восприимчивость* будет определяться преобразованием Фурье от функции отклика  $f(t)$ :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^\infty f(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (4.11)$$

Восприимчивость – *комплексная* функция частоты, она дает информацию не только об амплитуде, но и о фазе поляризации. Действительная часть  $\chi'(\omega)$  определяет амплитуду поляризации, находящуюся в фазе с гармоническим полем, а мнимая часть  $\chi''(\omega)$  определяет компоненту, имеющую разность фаз с полем  $\pi/2$ . Для действительной и мнимой компонент можно записать :

$$\begin{aligned}\chi'(\omega) &= \int_0^{\infty} f(t) \cos(\omega t) dt \\ \chi''(\omega) &= \int_0^{\infty} f(t) \sin(\omega t) dt\end{aligned}\quad (4.12)$$

Статическая величина восприимчивости определяется выражением

$$\chi'(0) = \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (4.13)$$

Можно применять обратное преобразование к (4.12) и получить  $f(t)$  через  $\chi'(\omega)$  или  $\chi''(\omega)$ :

$$f(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \chi'(\omega) \cos(\omega t) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \chi''(\omega) \sin(\omega t) d\omega \quad (4.14)$$

Теперь обратимся к физическому смыслу уравнений (4.9-4.10), заменяющих интеграл свертки во временной области на простое произведение двух функций в частотной области. Частотно-зависимая восприимчивость  $\chi^*(\omega)$  определяет отклик диэлектрика на гармоническое возбуждение с частотой  $\omega$ ; восприимчивость можно измерить, возбуждая систему на определенной частоте и определяя отклик. Таким образом, можно охватить весь интересующий частотный интервал и получить полную функциональную зависимость  $\chi^*(\omega)$ . В силу принципа суперпозиции, отклик на более сложные типы волн можно получить простым суммированием соответствующих частотных компонент спектра входящего сигнала.

В настоящей главе при рассмотрении частотного отклика были введены символы  $\mathcal{D}, \mathcal{E}, \mathcal{P}$  для обозначения Фурье-преобразований зависимых от времени, характеристик полей  $D, E, P$ , для того, чтобы подчеркнуть тот факт, что  $\mathcal{D}(\omega)$  - функция, отличная от  $D(t)$ . Обычно временной и частотный отклик описывают одинаковыми символами, что будет сделано в дальнейшем.

### 4.3. СООТНОШЕНИЯ КРАМЕРСА-КРОНИГА

Соотношения Крамерса-Кронига являются следствием принципа причинности – того факта, что функция диэлектрического отклика удовлетворяет (4.2). Соотношения для  $\chi'(\omega)$ , и  $\chi''(\omega)$  (4.12) определяются одной и той же порождающей функцией и должно быть в принципе возможно "избавиться" от нее, чтобы выразить  $\chi'(\omega)$  через  $\chi''(\omega)$  и наоборот :

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(x)}{x - \omega} dx \quad (4.15)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \oint_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x - \omega} dx \quad (4.16)$$

Это и есть *соотношения Крамерса-Кронига*, которые выражают величины  $\chi'(\omega)$  и  $\chi''(\omega)$  при определенном значении частоты  $\omega$  через интегрирование по всему интервалу частот  $(-\infty, \infty)$ . Изменив пределы интегрирования на  $(0, \infty)$ , получим односторонние интегралы Крамерса-Кронига:

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{x \chi''(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.17)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(x)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4.18)$$

Соотношения Крамерса-Кронига имеют фундаментальную значимость для интерпретации диэлектрического поведения твердых тел. Они также весьма полезны в определенных экспериментальных ситуациях, давая возможность определить значения одной из функций через значения другой, когда по некоторым причинам измерения какой-либо из них затруднительны.

#### 4.4. КОМПЛЕКСНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ. ПРОВОДИМОСТЬ.

Запишем уравнение Максвелла, связывающее ток, проводимость на постоянном токе и ток смещения:

$$I = \sigma_0 E + \frac{dD}{dt}. \quad (4.19)$$

Произведя преобразование Фурье от обеих частей равенства, получаем для соответствующего частотного отклика выражение

$$I(\omega) = \sigma_0 E(\omega) + i\omega D(\omega) \quad (4.20)$$

(Здесь используется следующее свойство преобразования Фурье:  $\mathcal{F}[dD/dt] = i\omega D$ ). Используя (1.4) и (4.9), преобразуем (4.20) к виду

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \{\sigma_0 + i\omega[1 + 4\pi(\chi'(\omega) - i\chi''(\omega))]\}E(\omega) = \\ &= \underbrace{\{\sigma_0 + 4\pi\omega\chi''(\omega)\}}_{\text{в фазе}} + \underbrace{i\omega[1 + 4\pi\chi'(\omega)]}_{\text{разность фаз } \pi/2} E(\omega) \end{aligned} \quad (4.21)$$

Смысл действительной и мнимой частей комплексной восприимчивости состоит в следующем. Действительная часть дает компоненту тока смещения, которая *сдвинута по фазе на  $\pi/2$*  относительно приложенного поля и не вносит вклад в потери энергии. Мнимая часть определяет компоненту тока *в фазе* с приложенным полем, и, таким образом, вносит вклад в потери энергии; поэтому  $\chi''(\omega)$  относится к *диэлектрическим потерям*.

В экспериментальной физике частотный отклик диэлектрической среды принято описывать *диэлектрической проницаемостью*  $\varepsilon^*(\omega)$ , которая определяется выражением:

$$\begin{aligned} D(\omega) &= \varepsilon^*(\omega)E(\omega) = [1 + 4\pi(\chi'(\omega) - i\chi''(\omega))]E(\omega), \\ \varepsilon'(\omega) &= 1 + 4\pi\chi'(\omega); \quad \varepsilon''(\omega) = 4\pi\chi''(\omega) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости состоит из вклада вакуума (который описывается только действительной частью, т.к. в вакууме не может быть никаких потерь) и действительной части восприимчивости материала как такового. Мнимая часть проницаемости определяется только материальной средой и также соответствует диэлектрическим потерям.

Поскольку диэлектрические измерения в большей части связаны с движением заряда, т.е. с электрическим током, из (4.21) следует, что должен проявляться вклад на постоянном токе  $\sigma_0$ , поскольку измерительный прибор не может отличить *собственно* диэлектрический отклик, который не содержит  $\sigma_0$ , и *эффективный*, который содержит.

Если мы запишем уравнение (4.21) в виде

$$I(\omega) = i\omega\tilde{\varepsilon}(\omega)E(\omega) \quad (4.23)$$

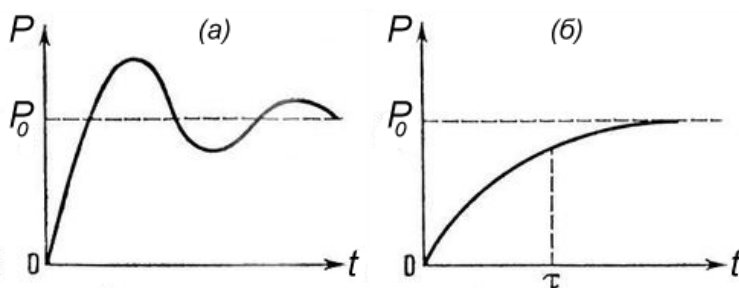
где  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  означает эффективную диэлектрическую проницаемость, измеряемую прибором, то мы получим, что

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\{\varepsilon''(\omega) + \sigma_0/\omega\} \quad (4.24)$$

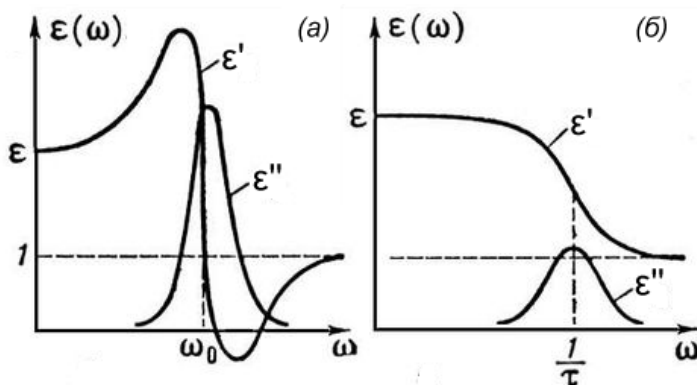
Последнее слагаемое в (4.24) означает, что проводимость на постоянном токе (dc-проводимость)  $\sigma_0$  дает вклад в видимые диэлектрические потери, измеренные мостом или другим прибором, при приближении к нулевой частоте. Это не является истинным диэлектрическим откликом, поскольку не сопровождается вкладом в действительную часть проницаемости, а возникает оттого, что ни один прибор не сможет различить истинный диэлектрический процесс и процесс транспорта носителей заряда. Их различие, тем не менее, принципиально на этапе интерпретации физических процессов, происходящих в материале, поскольку, как мы увидим далее, *проводимость на постоянном токе и диэлектрические явления по существу различные и, по большей части, независимые процессы*. Поведение, при котором  $\varepsilon''(\omega) \propto 1/\omega$ , в то время как  $\varepsilon'(\omega) \rightarrow \text{const}$  при  $\omega \rightarrow 0$ , является убедительным доказательством того, что доминирующим процессом в среде является проводимость на постоянном токе в определенном частотном интервале.

#### 4.5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОТКЛИКА

Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля  $\varepsilon(\omega)$  называется *частотной или временной дисперсией* диэлектрической проницаемости. Характер зависимостей  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  отражает процесс установления поляризации во времени. Если изменение вектора  $\vec{P}$  при включении поля имеет характер затухающих колебаний (рис. 4.1а), то зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  называют резонансными (рис. 4.2а). При ориентационной поляризации величина  $\vec{P}(t)$  медленно возрастает (рис. 4.1б). В этом случае зависимости  $\varepsilon'(\omega)$  и  $\varepsilon''(\omega)$  называют релаксационными (рис. 4.2б).



**Рис. 4.1** Временные зависимости поляризации диэлектрика  $\vec{P}(t)$ , характерные для резонансного (соответствует ионному и электронному механизмам поляризации) (а) и релаксационного (соответствует ориентационной поляризации) (б) процессов поляризации. Постоянное электрическое поле  $\vec{E}$  включается при  $t=0$ .



**Рис. 4.2** Резонансный (а) и релаксационный (б) характер дисперсии диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$ , соответствующий зависимостям  $\vec{P}(t)$ , изображенным на рис. 4.1(а) и (б) соответственно.

При очень низких частотах диполи успевают синхронно следовать за изменением внешнего поля и поляризация устанавливается полностью. При этом потери незначительны, т.е.  $\varepsilon'' \approx 0$ . При очень высоких частотах диполи не успевают ориентироваться, их можно рассматривать как неподвижные, при этом ориентационная поляризация отсутствует. Для промежуточной области частот характерна дисперсия величин  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  (рис. 4.2б).

Рассмотрим простейший случай, когда изменение поляризации пропорционально ее величине (т.е. поляризация подчиняется дифференциальному уравнению первого порядка):

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}(t), \quad (4.25)$$

где  $\tau_D$  - характерное время релаксации. Уравнение (4.25) соответствует экспоненциальному виду функции диэлектрического отклика:

$$f(t) \sim \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right]. \quad (4.26)$$

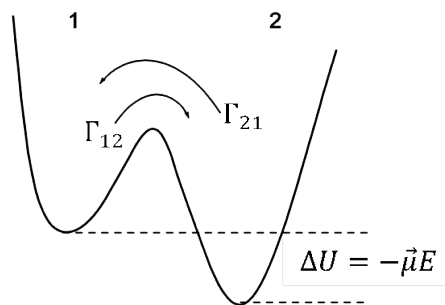
В этом случае частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости будет иметь вид

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (4.27)$$

где  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$  - глубина дисперсии ( $\varepsilon_S$  и  $\varepsilon_\infty$  - соответственно низкочастотный и высокочастотный пределы диэлектрической проницаемости для данного процесса). Соотношение (4.27) описывает *Дебаевскую релаксацию*.

#### 4.5.1. Модели, описывающие дебаевскую релаксацию

**Модель двухминимумного потенциала со стабильными состояниями 1 и 2 с заселенностями  $n_1$  и  $n_2$**  (рис. 4.3). Тепловые флуктуации вызывают переходы из 1 в 2 с вероятностью  $\Gamma_{12}$  и обратно – с вероятностью  $\Gamma_{21}$ . Симметричность потенциала ( $\Gamma_{12}=\Gamma_{21}$ ,  $n_1=n_2=1/2$ ) нарушается приложением электрического поля  $\Delta U = -\vec{\mu}E \neq 0$  ( $\vec{\mu}$  - дипольный момент системы), что приводит к  $\Gamma_{12} \neq \Gamma_{21}$  и  $n_1 \neq n_2$ .



**Рис. 4.3** Модель двух-минимумного потенциала. Внешнее электрическое поле изменяет потенциал на  $\Delta U = -\vec{\mu}E \neq 0$ .

$$n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{2\Delta U}{kT}\right] \quad (4.28)$$

Поляризация системы  $\vec{P} = \vec{\mu}(n_1 - n_2)$ . После выключения поля ( $\Delta U = 0$ ) при  $t=0$  заселенность изменяется:  $dn_1/dt = -n_1\Gamma + n_2\Gamma$ . Для поляризации

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{\mu}\left[\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt}\right] = -2\vec{\mu}\Gamma[n_1 - n_2] = -2\vec{\mu}\Gamma\vec{P}(t) \quad (4.29)$$

Это соответствует (4.25) с  $\tau_D = \frac{1}{2}\Gamma$ .

**Вращательная диффузионная модель.** В рамках этой модели описываются однородные жидкие диэлектрики. Предполагается, что молекулы жидкости представляют собой шарики с радиусом  $a$ , обладающие дипольным моментом  $\mu$  и вращающиеся под действием электрического поля в вязкой среде с вязкостью  $\eta$ , причем коэффициент трения шарика  $\xi$  подчиняется закону Стокса  $\xi = 8\pi\eta a^3$ .

Согласно теории Дебая, после выключения электрического поля поляризация исчезает по экспоненциальному закону со временем релаксации

$$\tau_D = \frac{\xi}{2kT} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \quad (4.30)$$

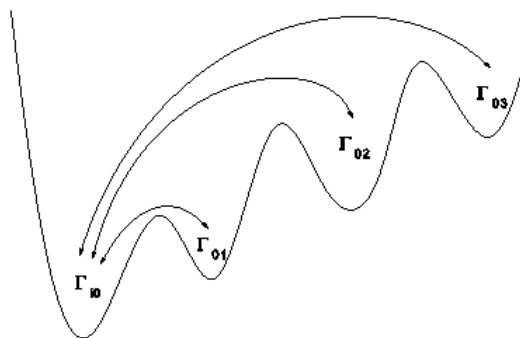
Это соотношение часто используется при рассмотрении времени релаксации в дипольных жидкостях. Однако, следует определить основные допущения, при которых она применима:

- (а) взаимодействие между диполями отсутствует;
- (б) существует только один процесс, приводящий к равновесию (переход над потенциальным барьером или вращение с трением);
- (в) все диполи можно рассматривать как находящиеся в эквивалентных положениях (в среднем они ведут себя одинаково).

#### 4.5.2. Модели для недебаевской релаксации

Дебаевская релаксация (4.25-4.27) наблюдается очень редко. Обычно экспериментально полученные диэлектрические функции значительно уширены по сравнению с дебаевской функцией. Более того, во многих случаях они также асимметричны. Это означает, что на коротких временах (высоких частотах) диэлектрический отклик более выражен, чем на долгих временах (низких частотах). Такое поведение называют *недебаевским* или *неидеальным* диэлектрическим релаксационным откликом.

Формально такое недебаевское релаксационное поведение можно в каждом случае представить как суперпозицию дебаевских функций с различными временами релаксации. Формальное разделение недебаевского отклика на несколько дебаевских процессов не означает, что на молекулярном уровне изучаемый процесс можно представить как совокупность независимых дебаеподобных релаксационных процессов. Тем не менее, такая интерпретация подходит для отдельных типов молекулярной подвижности (например, локальной подвижности). В этом случае можно считать, что диэлектрические спектры являются результатом наличия распределения энергий активации. Однако такой подход не работает при кооперативных процессах.



**Рис. 4.4** Модель асимметричного четырехминимумного потенциала для диполя.  $\Gamma_{0i}$  – вероятность перехода между состояниями 0 и  $i$ .

Простой метод получить спектр времен релаксации – расширить модель двухминимумного потенциала (рис. 4.3) до асимметричного четырехминимумного потенциала (рис. 4.4). Эту модель можно рассматривать как простую реализацию более сложного энергетического ландшафта.

Вероятность  $w_i$  нахождения системы в состоянии  $i$  имеет вид

$$w_i = \frac{\exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right)}{\sum_{k=0}^i \exp\left(-\frac{U_k}{k_B T}\right)}, \quad i = 0, 1, 2, 3 \quad (4.31)$$

Обозначив за  $\vec{\mu}_{i0} = \vec{\mu}_i - \vec{\mu}_0$  изменение дипольного момента, определим вероятность  $w_i$  нахождения системы в состоянии  $i$  при приложении электрического поля:

$$w_{iE} = \frac{\exp\left(-\frac{U_i - \vec{\mu}_{i0}\vec{E}}{k_B T}\right)}{\sum_{k=0}^i \exp\left(-\frac{U_k - \vec{\mu}_{k0}\vec{E}}{k_B T}\right)} = w_i \frac{1 + \frac{\vec{\mu}_{i0}\vec{E}}{k_B T}}{1 + \sum_{k=0}^i w_k \frac{\vec{\mu}_{k0}\vec{E}}{k_B T}}, \quad (4.32)$$

где  $\vec{\mu}_{i0}\vec{E}/k_B T \ll 1$ . По аналогии с (4.29) для описания динамики системы применима следующая система дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dn_0}{dt} + n_0(\Gamma_{01} + \Gamma_{02} + \Gamma_{03}) - n_1\Gamma_{10} - n_2\Gamma_{20} - n_3\Gamma_{30} &= 0 \\ -n_0\Gamma_{0j} + \frac{dn_j}{dt} + n_j\Gamma_{j0} &= 0 \quad j = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (4.33)$$

где  $n_i$  - заселенность  $i$  уровня, а  $\Gamma_{i0}$  и  $\Gamma_{0i}$  - вероятности переходов, определяемые согласно выражениям

$$\Gamma_{i0} = \Gamma_{i\infty} \exp\left(-\frac{\Delta U_i}{k_B T}\right), \quad \Gamma_{0i} = \Gamma_{i\infty} \exp\left(-\frac{\Delta U_i + U_i}{k_B T}\right), \quad (4.34)$$

$\Gamma_{i\infty}$  - вероятность перехода в состояние равновесия. С учетом соотношения  $n_j = N_j \exp(-\lambda_j/t)$  решение (4.33) представляет собой алгебраическую сумму четырех слагаемых, каждое из которых описывает релаксационный процесс со скоростью релаксации  $\lambda_j$ . Одна скорость релаксации будет равна нулю. Тогда модель асимметричного четырехминимумного потенциала приводит к спектру времен релаксации с тремя различными скоростями (или временами) релаксации, причем временная зависимость заселенностей (которые напрямую связаны с поляризацией) будет описываться выражением

$$n_j(t) = n_{j,\infty} + \sum_{i=1}^3 N_{i,j} \exp(-\lambda_i t) \quad j = 1, 2, 3 \quad (4.35)$$

Значения  $N_{i,j}$  рассчитываются из начальных условий и из заселенностей различных уровней в состоянии равновесия (см. (4.32)).

Во многих случаях недебаевское релаксационное поведение во временной области эмпирически описывается функцией *Кольрауша-Вильямса-Ваттса* ("растянутая" экспонента) KBW:

$$f(\tau) \sim \exp\left[-\left(\frac{\tau}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right] \quad (4.36)$$

Параметр "растянутой" экспоненты  $\beta_{KWW}$  ( $0 < \beta_{KWW} < 1$ ) приводит к асимметричному уширению  $f(\tau)$  на малых временах (высоких частотах) по сравнению с экспоненциальным откликом ( $\beta_{KWW} = 1$ ).  $\tau_{KWW}$  – соответствующее время релаксации.

В литературе рассматривается множество моделей, позволяющих с микроскопической точки зрения получить (4.36). Одна из первых моделей - *Модель Диффузии Дефектов* - была сформулирована Гларумом. Он предположил, что недебаевское поведение возникает из-за кооперативного процесса релаксации, т.е. определяемого соседним окружением. В модели рассматривается одномерная система эквивалентных полярных молекул, каждая из которых имеет одно время релаксации. В системе также присутствует некоторое количество дефектов, движение которых описывается уравнением диффузии. Предполагается, что когда дефект достигает диполя, последний моментально переориентируется. С молекулярной точки зрения такой дефект представляет собой уменьшение локальной плотности вблизи диполя. В этом случае функция диэлектрического отклика  $f(t)$  имеет вид

$$f(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{t_D}\right) [1 - \psi(t)], \quad (4.37)$$

где  $t_D$  – время релаксации диполя в бездефектном окружении  $\psi(t)$  – вероятность того, что дефект достигнет диполя ко времени  $t$ . Далее предполагается, что дефект диффундирует сквозь образец и для закона движения при равномерном распределении дефектов записывается уравнение диффузии. Решение этих уравнений приводит к функции корреляции типа КВВ с параметром  $\beta_{KWW} \approx 0.5$ . Для объяснения других значений  $\beta_{KWW}$  модель была расширена путем добавления распределения времен ожидания для диффузии дефектов.

## **§5. СВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ СРЕДЫ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО ИЗМЕРЯЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ И КВАЗИОПТИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ**

Согласно решениям уравнений классической электродинамики, полученным Максвеллом, отклик материала среды с конечной проводимостью на воздействие электрического поля волны электромагнитного излучения полностью определяется его диэлектрической проницаемостью при соответствующей частоте, причем для материала с конечной электрической проводимостью диэлектрическая проницаемость и показатель преломления определяются как:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad n^* = n + i\kappa \quad (5.1)$$

Значок сверху для  $\varepsilon^*$  и  $n^*$  (опускаемый, если это не влечет двусмысленности) подчеркивает, что речь идет о комплексных величинах. Здесь  $n$  – действительный показатель преломления, определяемый законом Снеллиуса или отношением фазовых скоростей излучения в вакууме и в материале, и  $\kappa$  – безразмерный показатель поглощения.

Взаимосвязь между параметрами разных пар дается хорошо известными соотношениями:

$$\varepsilon' = n^2 - \kappa^2, \quad \varepsilon'' = 2n \cdot \kappa \quad (5.2)$$

Приведенные соотношения не фиксируют в явном виде тот факт, что данные параметры представляют собой константы лишь для монохроматического излучения, а в общем случае являются функциями энергии излучения. При записи этих функций в большинстве случаев в качестве аргумента используется не сама энергия излучения как таковая, а какой-либо другой связанный с ней аргумент – чаще всего круговая частота  $\omega$  или длина волны  $\lambda$ , например:

$$n = n(\omega), \quad \kappa = \kappa(\omega), \quad \varepsilon' = \varepsilon'(\omega), \quad \varepsilon'' = \varepsilon''(\omega). \quad (5.3)$$

Характер частотной зависимости этих функций не может быть задан в явном виде для всех веществ сразу, так как он определяется природой конкретного материала и его энергетическими характеристиками в том или ином диапазоне частот электромагнитной шкалы.

Как известно, параметром твердого тела, которая поддается прямому экспериментальному измерению, является его показатель преломления в ограниченном диапазоне частот, соответствующем области прозрачности. Кроме того, в диапазоне сверхвысоких радиочастот (СВЧ) или, что то же, микроволновом диапазоне применяются волноводные и резонансные методы измерения действительной части диэлектрической проницаемости. Во других случаях измерению поддаются лишь некоторые функции, которые определяются не только свойствами исследуемого материала как такового, но и теми или иными условиями измерения (углом падения излучения на образец, толщиной образца, качеством его поверхностей и т. п.). Естественно, значения этих функций варьируются с частотой (длиной волны, энергией и т. д.) излучения. В дальнейшем при написании уравнений в качестве аргумента может использоваться, как это обычно принято в теоретических разделах оптики, круговая частота  $\omega$  (ее размерность –  $\text{с}^{-1}$ ). В практике измерений и обработки полученных численных результатов используются обычно другие аргументы, различные в зависимости от спектрального диапазона (чаще других – длина волны). Поэтому следует напомнить виды этих аргументов и их взаимосвязь между собой.

Длина волны  $\lambda$  связана с круговой частотой  $\omega$  соотношением

$$\lambda = 2\pi c / \omega, \quad (5.4)$$

где  $c$  – скорость света. Наряду с круговой частотой в оптике и спектроскопии используются:

а)  $\nu$  – линейная частота, характеризующая число периодов волны в секунду и применяемая, как правило, в радиодиапазоне. Ее размерность – Герц (Гц), или  $\text{с}^{-1}$ :

$$\nu = c / \lambda = \omega / 2\pi, \quad (5.5)$$

б)  $\bar{\nu}$  – волновое число, применяемое, как правило, для инфракрасного (ИК) диапазона. Его размерность –  $\text{см}^{-1}$ :

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda = \omega / 2\pi c, \quad (5.6)$$

Для областей коротковолнового излучения используется также энергия кванта  $E$  (в  $\text{eV}$ ). Ее размерность – электрон-Вольт (эВ):

$$E = hc / \lambda = h\nu, \quad (5.7)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

В табл. 1 представлены все диапазоны электромагнитного излучения и пределы значений соответствующих аргументов. Для диапазонов оптического излучения эти пределы даны для всех аргументов, кроме круговой частоты, а для других диапазонов – только тех, которые являются общепринятыми для данного диапазона.

Диапазоны, указанные в табл. 1, в свою очередь делятся на поддиапазоны. Так, например, принято делить весь инфракрасный (ИК) диапазон на ближний, средний и дальний ИК диапазоны. Между диапазонами нет резких переходов, и поэтому границы считаются достаточно условными:

ближний ИК диапазон: 780 нм – 2.5 мкм; средний ИК диапазон: 2.5 – 30 мкм; дальний ИК диапазон: 30 мкм – 1 мм.

Длинноволновую окраину ИК диапазона (дальний ИК) иногда выделяют в отдельный диапазон электромагнитных волн — *терагерцовое излучение* (субмиллиметровое излучение). Максимальный допустимый диапазон ТГц-частот 300 ГГц – 10 ТГц.

**Таблица 1.** Диапазоны электромагнитного излучения

| Название диапазона                       |                   | Длины волн             | Волновые числа (см <sup>-1</sup> )  | Линейные частоты (Гц)                     | Энергии квантов (эВ)                     |
|------------------------------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Радиоволны                               |                   | 1 м - 100 км           | -                                   | 3.0 – 300                                 | -                                        |
| Микроволны (область сверхвысоких частот) |                   | 1 мм - 1 м             | $1.0 \times 10^{-2} - 10.0$         | $300 - 3.0 \times 10^{11}$                | -                                        |
| Оптическое излучение                     | Инфракрасное      | 780 нм - 1 мм          | $10.0 - 1.3 \times 10^3$            | $3.0 \times 10^{11} - 3.9 \times 10^{14}$ | $6.0 \times 10^{-4} - 1.6$               |
|                                          | Видимое           | 400 - 780 нм           | $1.3 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$ | $3.9 \times 10^{14} - 7.5 \times 10^{14}$ | 1.6 – 3.1                                |
|                                          | Ультра-фиолетовое | 10 - 400 нм            | $2.5 \times 10^4 - 10^6$            | $7.5 \times 10^{14} - 3.0 \times 10^{16}$ | 3.1 – 124                                |
| Жесткое излучение                        | Рентгеновское     | $10 - 10^{-2}$ нм      | -                                   | -                                         | 124 – $1.24 \times 10^5$                 |
|                                          | Гамма             | $10^{-1} - 10^{-6}$ нм | -                                   | -                                         | $1.24 \times 10^5 - 1.24 \times 10^{10}$ |

Ультрафиолетовый (УФ) диапазон также принято делить по меньшей мере на два – ближний УФ диапазон (180-400 нм) и вакуумный ультрафиолетовый (ВУФ) диапазон (10-180 нм), названный так ввиду необходимости проводить измерения в вакууме вследствие очень сильного поглощения соответствующего излучения в атмосферном воздухе.

Основными измеряемыми оптическими и квазиоптическими функциями, которые характеризуют (с учетом сказанного о влиянии условий измерения) отклик материала на воздействие электрического поля волны электромагнитного излучения, являются коэффициент пропускания  $T(\omega)$  (или  $\tau(\omega)$ ) и коэффициент отражения  $R(\omega)$ :

$$T(\omega) = I(\omega)/I_0(\omega) \quad , \quad R(\omega) = I_R(\omega)/I_0(\omega) \quad (5.8)$$

В этих выражениях  $I_0$  представляет собой интенсивность потока, упавшего из окружающей среды на первую границу раздела образца с окружающей средой,  $I_R$  - интенсивность потока, отраженного от этой границы раздела и  $I$  - интенсивность потока, прошедшего через образец и преодолевшего вторую границу раздела.

Ещё одна важная оптическая функция, которая не поддается прямому измерению оптическими методами, а вычисляется через  $T(\omega)$  и  $R(\omega)$  (либо через два массива значений  $T(\omega)$  для образцов разной толщины) - это натуральный или десятичный коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  или  $k(\omega)$  соответственно. Коэффициент поглощения характеризует уже только поглощающую способность материала и прямо перерасчитывается в показатель поглощения с помощью соотношения:

$$\kappa(\omega) = \alpha(\omega) \cdot c / 2\omega = \alpha(\lambda) \cdot \lambda / 4\pi \quad , \quad (5.9)$$

где  $c$  - скорость света.

## Глава 2. Освоение мм-субмм диапазона

### §6. ОСНОВЫ ДИСПЕРСИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

#### 6.1. ВВЕДЕНИЕ

Основные спектрометры оптического-квазиоптического диапазонов по общим принципам устройства можно разделить на две группы. Первая включает приборы с последовательным сканированием и регистрацией спектра с помощью одноканального приемника, а вторая — спектрофотометры, в которых на приемник попадает излучение всего изучаемого спектрального диапазона. Приборы и той и другой групп могут быть *диспергирующие* и *недиспергирующие*. Диспергирующие приборы первой группы — это до недавнего времени наиболее распространенные сканирующие спектрометры. К недиспергирующим приборам в настоящее время относятся получившие широкое распространение Фурье-спектрометры.

Диспергирующие спектрометры инфракрасного (ИК) диапазона бывают *однолучевыми* и *двухлучевыми*. Чтобы получить спектр нужно зарегистрировать сигнал от образца, а также сигнал от источника. Принимая интенсивность при каждой  $\lambda$  в этих спектрах соответственно как  $I(\lambda)$  и  $I_0(\lambda)$ , находят значение пропускания  $T(\lambda) = I(\lambda)/I_0(\lambda) \cdot 100\%$  и строят спектральную кривую в зависимости от  $\lambda$  (или  $\nu$ ) или аналогично для поглощения  $(1 - T) \cdot 100\%$ , или оптической плотности  $A = \lg(1/T)$ .

#### 6.2. ДИСПЕРГИРУЮЩИЕ СПЕКТРОМЕТРЫ. ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СПЕКТРОМЕТРА

Спектрофотометр, предназначенный для получения спектров поглощения в оптическом диапазоне частот, состоит из следующих основных блоков: 1) источника излучения, характеризованного сплошным спектром; 2) монохроматора для спектрального разложения излучения; 3) приемника излучения; 4) усилительной системы; 5) регистрирующего устройства.

Монохроматор является главной оптической частью любого спектрофотометра. Основным элементом обычного монохроматора служит так называемый диспергирующий элемент — призма (или дифракционная решетка), осуществляющие процесс разложения падающего излучения в спектр. На Рис. 6.1 показана типовая обобщенная схема монохроматора. Здесь  $\text{Щ}_1$  — входная щель, на которую фокусируется исследуемое излучение;  $O_1$  — объектив коллиматора (в его фокальной плоскости помещена щель  $\text{Щ}_1$ ), служащий для создания параллельного пучка лучей, направленного на диспергирующее устройство ДУ (призма или дифракционная решетка);  $O_2$  — объектив камеры, предназначенный для создания из системы параллельных пучков разных длин волн  $\lambda$  (например,  $\lambda$  и  $\lambda + \Delta\lambda$ ) системы монохроматических изображений входной щели (спектр) в своей фокальной плоскости;  $\text{Щ}_2$  — выходная щель монохроматора (в фокальной плоскости объектива  $O_2$ ), посредством которой можно выделить из спектра определенный интервал длин волн (или частот) и направить этот световой поток на приемник радиации, помещенный за щелью  $\text{Щ}_2$ .

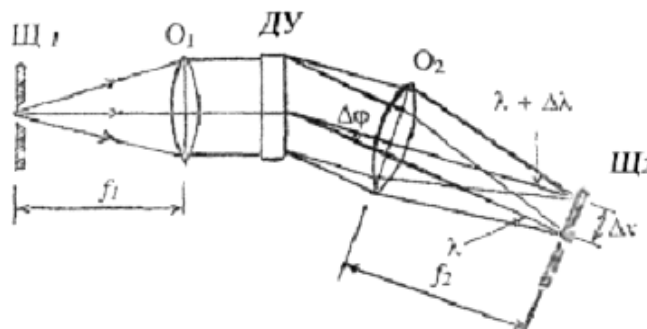


Рис. 6.1 Принципиальная схема монохроматора

Спектр, получаемый в фокальной плоскости объектива камеры  $O_2$ , представляет собой совокупность монохроматических изображений входной щели, смещенных друг относительно друга за счет различия в углах отклонения призмой (или решеткой) пучков различных длин волн. Поворот диспергирующего устройства ДУ приводит к перемещению спектра вдоль выходной щели  $Щ_2$  и последовательному выделению разных длин волн. Такой процесс называется сканированием спектра. Таким образом, монохроматор представляет собой прибор, разлагающий сигнал сложного спектрального состава на его гармонические составляющие.

Монохроматор обладает набором параметров, важнейшими из которых являются линейная дисперсия, разрешающая сила и светосила прибора.

1. Линейная дисперсия  $D$  характеризует величину спектрального интервала, приходящегося на определенный линейный интервал в фокальной плоскости объектива ( $O_2$ ). Так, если изображения щели  $Щ_1$  для длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  находятся в спектре на расстоянии  $\Delta l$  друг от друга, то  $D = \Delta l / \Delta \lambda$ , где  $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$ . Таким образом, линейная дисперсия  $D = dl/d\lambda$  показывает, какой интервал длин волн (или частот) укладывается на линейном интервале  $dl$  в плоскости изображения спектра. Очевидно, чем выше  $D$ , тем при прочих равных условиях дальше отстоят друг от друга изображения, соответствующие длинам волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

Зная  $D$ , можно найти такую важную характеристику монохроматора, как спектральная ширина щели  $s$ , которая определяется следующим приближенным выражением:

$$s = (1/D) \cdot h = (dl/d\lambda) \cdot h, \quad (6.1)$$

где  $h$  - геометрическая ширина выходной щели  $Щ_2$ . Как следует из формулы, спектральная ширина щели равна интервалу длин волн  $\Delta \lambda$  (или частот  $\Delta \nu$ ) выделяемому из спектра выходной щелью  $Щ_2$ . Иными словами, это ширина выходной щели в длинах волн  $\lambda$  или частотах  $\nu$ .

2. Разрешающая сила  $R$  определяет минимальное расстояние  $\Delta \lambda$  между двумя спектральными полосами, которые могут быть разрешены с помощью данного монохроматора. Разрешающая сила  $R$  выражается формулой:

$$R = \lambda / \Delta \lambda \quad (6.2)$$

и имеет различные значения в разных областях спектра, поскольку для призмных приборов она зависит от дисперсии призмы, которая, как известно, наибольшая в коротковолновой области спектра.

3. Светосила монохроматора  $S$  характеризует наибольшую величину светового потока, который может быть пропущен через данный прибор. Светосила определяется величиной телесного угла, под которым из центра входной щели  $Щ_1$  видны края объектива коллиматора  $O_1$ . Обычно светосилу выражают через так называемое относительное отверстие монохроматора:

$$S = (d_1 / f_1) \cdot 2, \quad (6.3)$$

где  $d_1$  и  $f_1$  - диаметр и фокусное расстояние объектива  $O_1$ .

Понятие об относительном отверстии позволяет рассмотреть вопрос о правильном освещении входной щели спектрометра. Оптимальными условиями освещения являются такие, при которых апертуры осветителя и монохроматора равны. В противном случае либо не будет полностью использоваться светосила спектрометра, либо в монохроматор попадет рассеянный паразитный свет, минуя диспергирующий элемент, но способный попасть на выходную щель.

Принцип спектрометрических измерений при реализации *разных методов анализа* обладает значительной общностью в схеме измерений и в элементной базе, что наглядно видно из Рис. 6.2, на котором для примера сопоставлены три схемы атомного анализа: абсорбционный, флуоресцентный и эмиссионный.

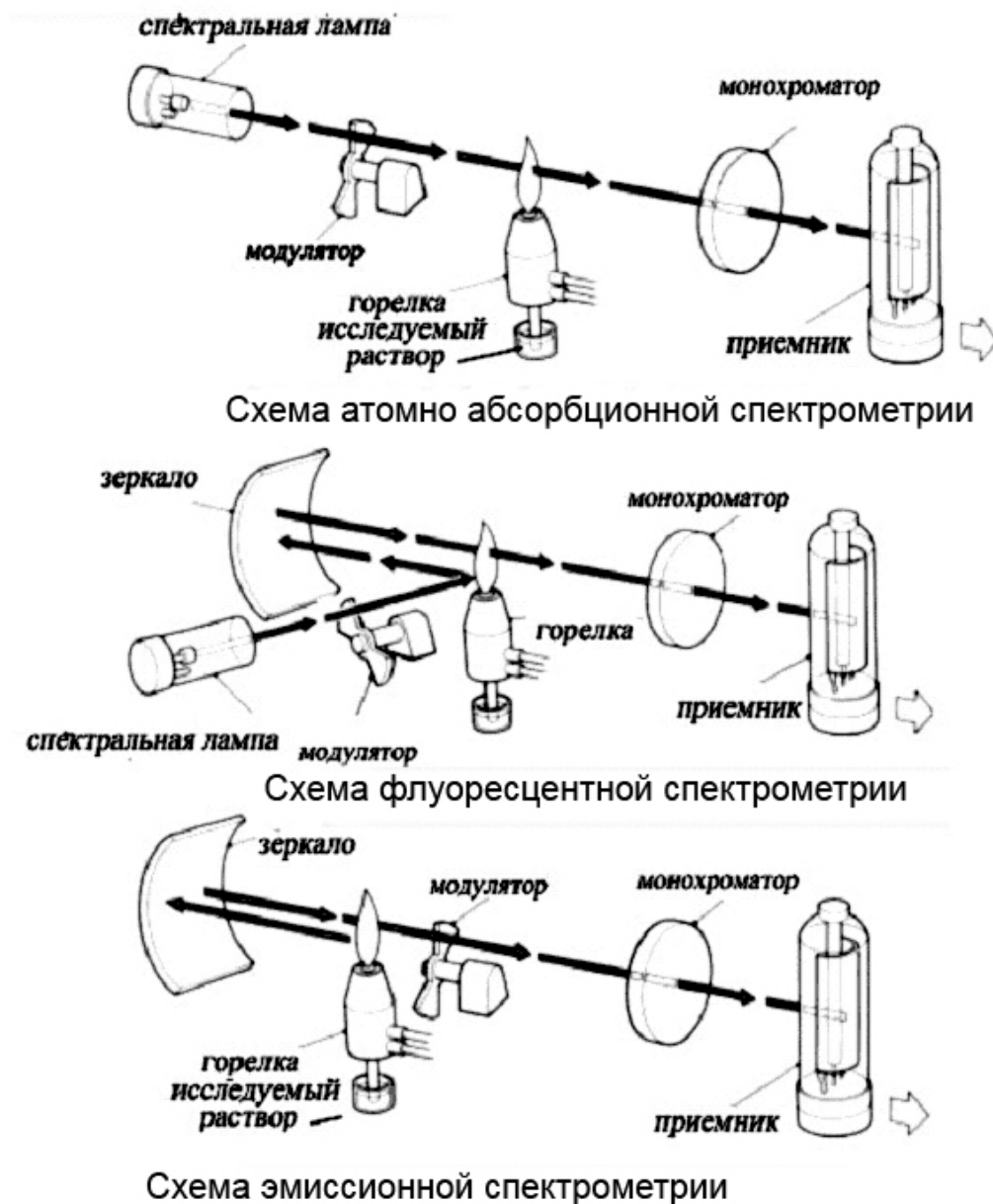


Рис. 6.2 Принципиальные оптические схемы спектрального атомного анализа

В схеме абсорбционного анализа спектральная лампа излучает линейчатый спектр, в котором присутствуют характеристические линии элементов, которые должны анализироваться. Горелка или другой термический источник атомизирует исследуемое вещество, находящееся в растворенном виде. Нейтральные атомы вещества, после того как они преобразуются в паровую фазу, будут поглощать в характеристических участках спектра. В итоге будет ослабление светового потока источника, которое будет пропорционально концентрации вещества в пробе. Приемник регистрирует сигнал, который затем обрабатывается в приемно- регистрирующей

части прибора.

В схеме флуоресцентного анализа спектральная лампа возбуждает пары анализируемого вещества, которые после релаксируют на основной уровень и излучают характеристические линии своего спектра.

В эмиссионном методе анализа горелка сама служит термическим источником возбуждения атомов, излучение которых выделяется монохроматором и затем регистрируется с помощью приемника.

Современный спектрофотометр является прибором, в котором наряду с оптической частью важную роль играет приемно-усилительно-регистрирующая система. Как и монохроматор, приемно-усилительная система обладает рядом параметров, важнейшими из которых являются абсолютная и относительная спектральная чувствительность, уровень собственных шумов и инерционность.

1. Абсолютная и относительная спектральная чувствительность характеризует эффективность преобразования энергии излучения в энергию электрических сигналов, а также зависимость этого процесса от спектрального состава излучения. Чем выше чувствительность, тем с большими значениями сигналов приходится иметь дело, что является благоприятным для регистрации спектра фактором. При прочих равных условиях чувствительность определяется типом и качеством используемого приемника, условиями его работы, а также особенностями усилительной и регистрирующей частей спектрометра.

2. Уровень собственных шумов определяется разнообразными случайными процессами в приемно-усилительной системе, которые приводят к нестабильности коэффициента усиления.

3. Инерционность приемно-усилительной системы характеризует скорость ее реакции на поданный сигнал. Время, в течение которого сигнал на выходе достигает уровня  $(1 - 1/e)$ , принято называть постоянной времени  $\tau$  приемно-усилительной системы. Чем меньше значение  $\tau$ , тем быстрее реагирует радиотехническое устройство на поданный сигнал, и, наоборот, чем больше величина  $\tau$ , тем более инерционным является это устройство.

### 6.3. ОДНО- И ДВУХЛУЧЕВОЙ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СПЕКТРОВ

Все спектрометры, предназначенные для измерения спектров поглощения, можно разделить на две группы — однолучевые и двухлучевые. Однолучевым называется прибор, в котором процесс получения спектра (например, спектра коэффициента пропускания  $T$ ) требует последовательного исполнения двух операций — сначала измерения спектра источника излучения без образца ( $I_0$ ), а затем излучения, прошедшего через образец ( $I$ ). Путем деления одного спектра на другой получаем  $T = I/I_0$ .

Теперь чаще используется двухлучевая схема, которая позволяет выравнивать фон, т. е. линию полного пропускания, и компенсировать поглощение атмосферных паров  $H_2O$  и  $CO_2$ , а также ослабление пучков окнами кюветы и, если необходимо, поглощение растворителей.

Блок-схема двухлучевого сканирующего ИК-спектрометра представлена на Рис. 6.3. Регистрация спектра осуществляется следующим образом. ИК излучение от источника 1 делится на два пучка. Рабочий пучок проходит через образец - 3, а пучок сравнения — через компенсатор в виде клина (гребенки или диафрагмирующей шторки) - 4.

Дополнительно в канал сравнения может быть установлена компенсационная кювета - 3', особенно часто это практикуется когда измерения проводятся с жидкостями. С помощью зеркал 2 и 2' пучки сводятся на поворотном модуляторе 5. С помощью модулятора пучки поочередно направляются на входную щель 8 монохроматора и через нее на диспергирующий элемент (нарезная дифракционная решетка) - 7. При медленном его повороте, осуществляемом мотором развтки 12, через выходную щель 6 монохроматора на приемник 9 последовательно приходят вырезаемые щелью узкие по интервалу длин волн монохроматические лучи.

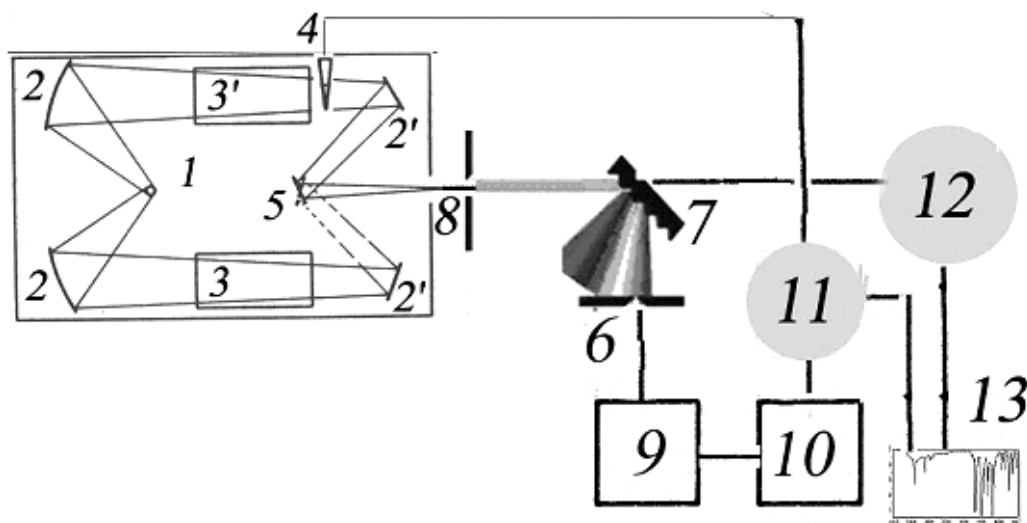


Рис. 6.3 Принципиальная схема двухлучевого сканирующего ИК спектрометра

Если излучение данной длины волны в рабочем пучке и пучке сравнения имеет разную интенсивность, например, ослаблено в рабочем пучке поглощением образца, то на приемнике возникает переменный электрический сигнал, поступающий на усилитель 10. После усиления и преобразования этот сигнал поступает на мотор отработки 11, который приводит в движение фотометрический клин 4 до уравнивания потоков в канале образца и канале сравнения (метод оптического нуля). Движение фотометрического клина связано с движением регистрирующего устройства (с мотором развертки спектра 12) по ординате, а поворот диспергирующего элемента 7 с перемещением пера регистрирующего устройства по абсциссе. Таким образом, в зависимости от градуировки в процессе сканирования может регистрироваться спектр 13 - кривая зависимости пропускания (поглощения) в процентах или оптической плотности образца от волнового числа (или длины волны).

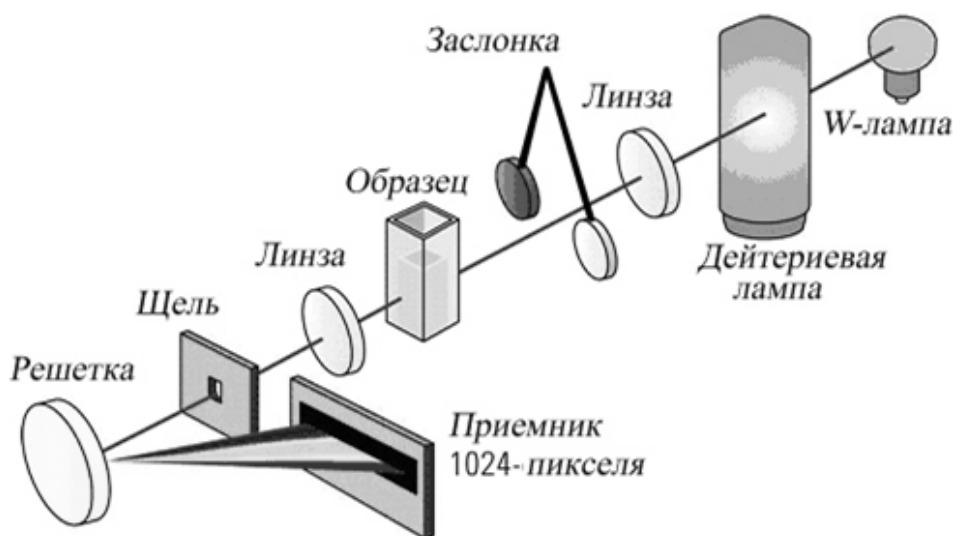
Двухлучевые спектрофотометры получили весьма широкое распространение. Они характеризуются значительным разнообразием конструкций и, в частности, конструкций фотометрического клина. Этот клин для ИК-спектрофотометров обычно представляет гребенку, которая диафрагмирует часть светового пучка в канале сравнения, чем выравнивается поглощение в образце в процессе сканирования. Двухлучевые спектрофотометры работают по определенным программам, предусматривающим выполнение оптимальных условий регистрации спектров. Такие приборы удобны для проведения спектро-аналитических исследований. В настоящее время все большее распространение получают приборы недисперсионного типа – Фурье - спектрометры, которые в автоматическом режиме выдают спектр в нужном формате.

Однолучевые ИК-спектрофотометры имеют в настоящее время ограниченное применение, однако они обладают некоторыми важными достоинствами. Так, например, при проведении особо тонких спектроскопических экспериментов в узких спектральных интервалах многие исследователи, применяя специальные методики измерения (отражение, диффузное отражение, фотоакустика и др.), предпочитают пользоваться именно однолучевыми спектрометрами.

Вместе с тем в ближней УФ и видимой области спектра однолучевые спектрометры находят широкое применение, особенно в приборах для рутинного анализа. В последние годы возникли новые тенденции в спектральном приборостроении, которые связаны с появлением планарных приемников (ПЗС матрицы). Эти приемники могут быть выполнены в виде линеек или плоских приемников, где сенсорные участки-пиксели расположены по двум координатам X, Y. Число таких элементов может быть небольшим 64×64, а может достигать и числа 2048×2048. В результате весь спектр проектируется на такой приемник, что устраняет механизм сканирования. В результате повышается точность и скорость измерений, а также резко

упрощается аппаратура. Такая технология измерений спектров получила широкое использование в микроскопии, поскольку обеспечила переход с визуальных наблюдений на регистрацию изображения в цифровом формате. Это в свою очередь привело к появлению программ, обеспечивающих обработку цифровых данных с последующим их представлением в виде 2D- и 3D-видео-образов объекта. В качестве примера на Рис. 6.4 показана схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и фотодиодной линейкой с 1024 приемными элементами. В результате появляется ряд важных преимуществ:

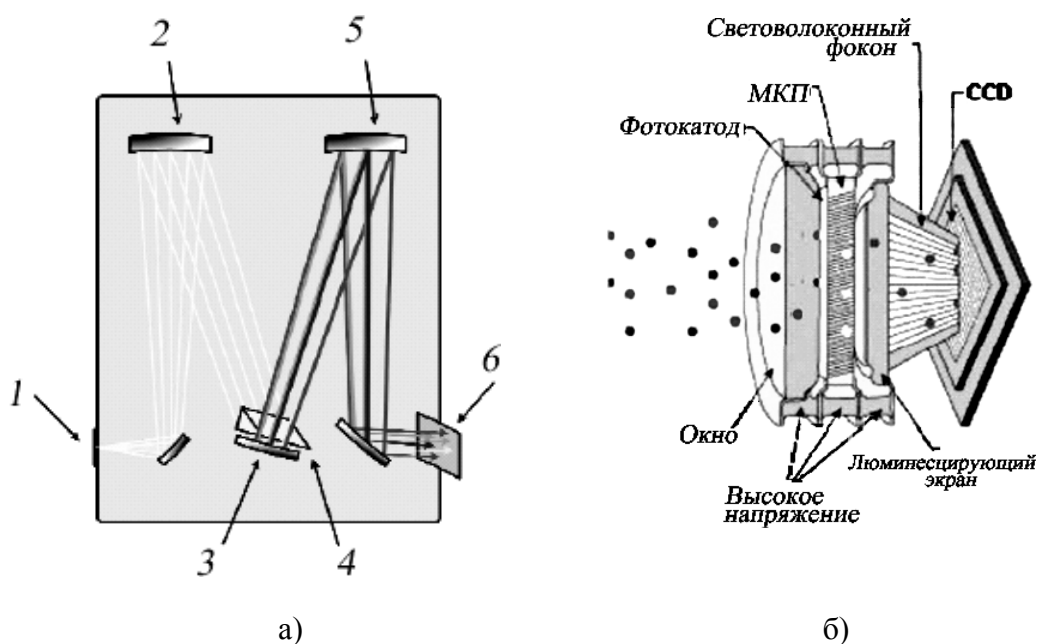
- Надежность в работе, поскольку подвижным элементом является только заслонка. В результате не требуется дополнительных калибровок, поскольку сменными являются только источники (лампа накаливания и дейтериевая лампа).
- Высокая повторяемость результатов измерений достигается за счет неподвижной решетки и приемника. В результате отсутствуют ошибки, вносимые движущимися элементами прибора.
- Скорость регистрации одного спектра составляет около 0.1 сек, у сканирующих приборов время регистрации составляет 20-30 сек.
- Фотодиодный многоэлементный приемник позволяет хранить спектры в ЭВМ, что полезно для последующих сопоставлений при изучении аналогичных объектов.
- Низкие эксплуатационные расходы на поддержание прибора, поскольку имеется только один подвижный элемент (заслонка).
- Для образцов и приставок организовано открытое кюветное пространство, что позволяет повысить производительность работы с образцами, так как не надо закрывать или открывать камеру с образцами. Это упрощает операции по установке образцов и в целом способствует улучшению результатов измерений.



**Рис. 6.4** Схема дисперсионного УВИ спектрометра с вогнутой дифракционной решеткой и ПЗС линейкой 1024 пикселей (УВИ - спектральный диапазон, охватывающий ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную области спектра от 0,19 до 2,5 мкм)

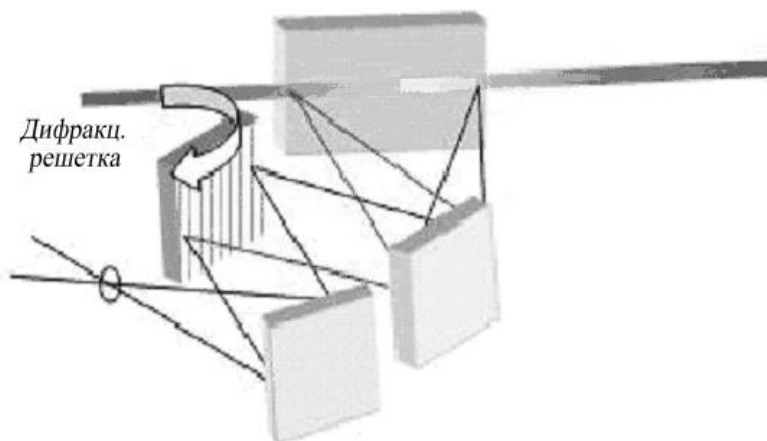
Многоэлементные приемники получили широкое применение в ИК- и КР (Раман) микроскопии, что в дополнении с современными методами машинной обработки сигнала по алгоритму Фурье позволило представлять данные измерений в новом качестве в виде химических и/или спектроскопических 2D- или 3D- видео-образов объекта. Это новое

направление в молекулярной спектроскопии обязано удачному использованию преимуществ, которые появляются при совместном применении метода Фурье спектроскопии и многоэлементного приемника, обладающего чувствительностью в широкой спектральной области, см. например, рис. 6.5. Эшелле в схеме, приведенной на рис. 6.5 работает в высоких порядках спектра, призма с малым углом преломления, установленная перед эшелле, разводит эти порядки, которые с помощью фокусирующей оптики проектируются на плоский многоэлементный приемник. Преимущество такой системы заключается в высокой дисперсии и одновременной регистрации всего спектра, что имеет принципиальное значение для изучения быстропротекающих процессов.



**Рис. 6.5 а)** Схема УВИ спектрометра со скрещенной дисперсией и матричным приемником (CCD): 1 - Входная щель, 2 - коллимирующее зеркало, 3 - эшелле, 4 - призма со скрещенной дисперсией, 5 - фокусирующее зеркало, 6 - CCD-камера.  
**б)** Матричный приемник (ICCD-камера) с повышенной чувствительностью.

Ниже приведены недостатки и достоинства метода регистрации спектра комбинационного рассеяния на приборе с многоэлементным приемником (рис. 6.7) по сравнению с традиционным дисперсионным прибором (рис. 6.6).

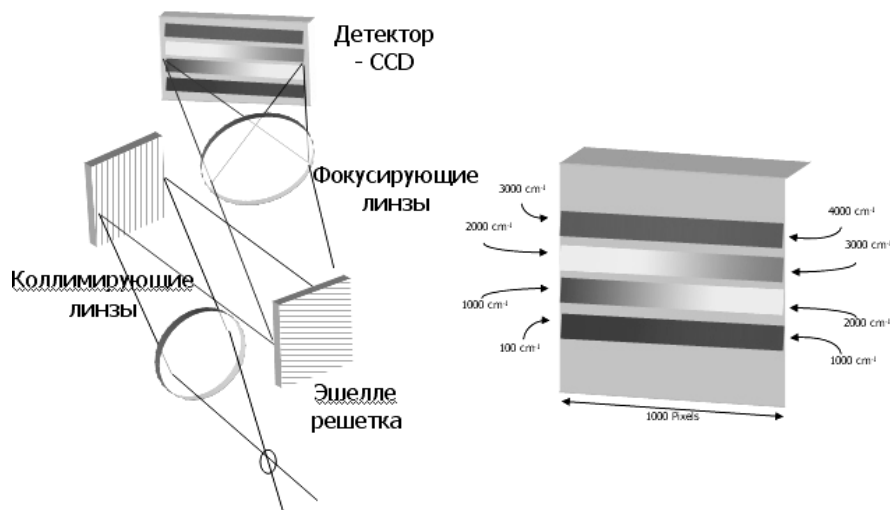


**Рис. 6.6** Оптическая схема дисперсионного Раман-спектрометра (схема Черни- Тернера) с поворотной дифракционной решеткой

### Недостатки:

Смена диапазонов занимает определенное время (до 10 с), что увеличивает срок получения спектра во всем диапазоне,

Разные части спектрального диапазона получаются в разное время, в результате возможно искажение результатов при изучении кинетики и мониторинга химических реакций.



**Рис. 6.7** Схема RamanStation 400, выполнена на основе скрещенной дисперсии и приемника CCD (эшелле-технология PerkinElmer). В правой части в увеличенном масштабе показано, что весь спектральный интервал 3000-100 см<sup>-1</sup> (3-90 ТГц) разбит на 4 части и спроецирован на плоский матричный приемник 1024 пикселей.

### Преимущества:

Высокая скорость регистрации спектра, нет подвижных частей, высокоточная калибровка.

Возможен анализ единичных объектов, таких как: предметные стекла для микроскопии, кюветы и капилляры; автоматизированный предметный столик позволяет проводить последовательный анализ нескольких таких объектов:

- единичная точка,
- большое пятно,
- анализ по сетке (картирование по сетке),
- сканирование по линии,
- профиль по высоте.

Основные преимущества спектроскопии комбинационного рассеяния:

- не требуется пробоподготовка,
- несложный бесконтактный анализ,
- широкий диапазон выбора образцов разных типов,
- образцы могут быть прозрачными или непрозрачными,
- образцы могут быть водосодержащими, или содержащими другие растворители,
- возможен анализ сквозь пластик, стекло, кварц, окись алюминия в различных сосудах и упаковке,
- поддержка волоконной оптики до 100 м,
- возможен анализ на длинах волн ниже 100 см<sup>-1</sup> (ниже 3 ТГц).

## §7. ФУРЬЕ - СПЕКТРОСКОПИЯ

### 7.1. ВВЕДЕНИЕ

Со времен Ньютона оптическая спектроскопия всегда была одним из самых информативных методов исследования вещества. За прошедшее время существенно модернизированы способы регистрации излучения. Однако принципы построения спектральных приборов до середины XX века практически не менялись. Большинство приборов традиционно строили по одной и той же схеме: излучение фокусируется на входную щель прибора, прошедшее излучение параллельным пучком направляется на диспергирующий элемент (долгое время это была призма, в XX веке она стала заменяться на дифракционную решетку) и после фокусировки на выходной щели излучение регистрируется каким-либо приемником излучения. Одновременно развивались интерференционные методы исследования – они обеспечивали более высокое спектральное разрешение, но, как правило, могли быть использованы только для узкого круга специальных задач.

Во второй половине XX века началось бурное развитие интерференционной спектроскопии с преобразованием Фурье. Широкое распространение этого метода определилось развитием вычислительной техники, поскольку, как будет видно, вычислительная машина является необходимым элементом современного фурье-спектрометра.

### 7.2. ПРИНЦИПЫ РАБОТЫ

В основе действия Фурье-спектрометров лежит явление интерференции электромагнитного излучения. Для изготовления этих приборов используют интерферометры нескольких типов. Наибольшее распространение получил интерферометр Майкельсона (рис. 7.1).

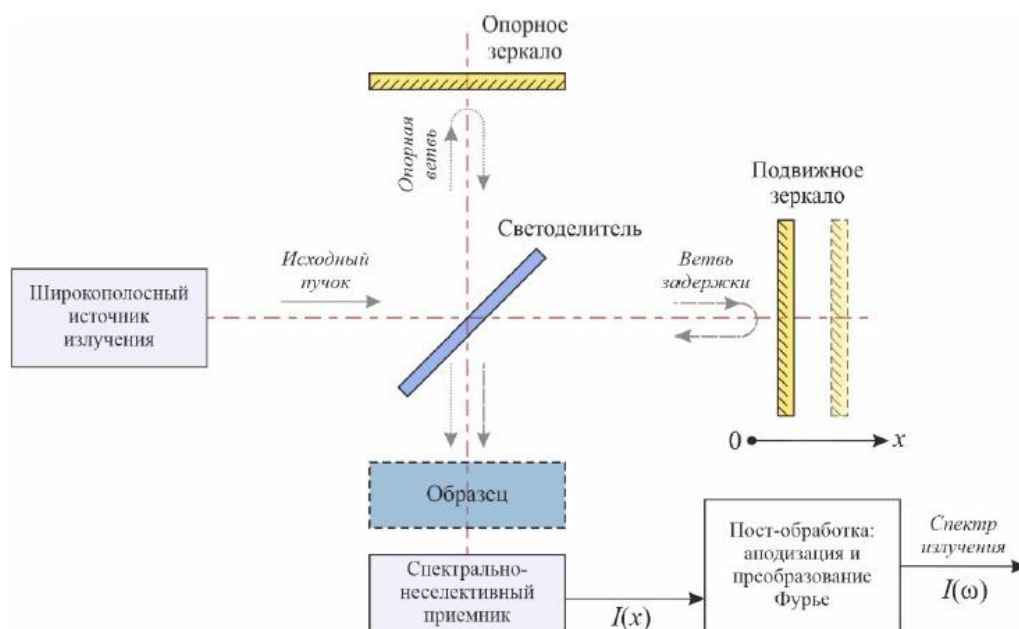


Рис. 7.1 Принципиальная схема Фурье-спектрометра

В этом приборе поток инфракрасного излучения от источника преобразуется в параллельный пучок и затем разделяется на два луча с помощью светоделителя. Идеальный светоделитель должен отражать и пропускать ровно по 50% света и не иметь поглощения

во всей спектральной области работы прибора. Отклонение от этого требования снижает эффективность его работы. Однако реализовать такое требование очень трудно особенно в инфракрасной области спектра, где длина волны меняется в десятки раз. Поэтому в фурье-спектрометрах используют сменные светоделители. Область работы каждого светоделителя бывает достаточно широкой: она обычно допускает пятикратное изменение длины волны, что гораздо больше, чем для призм или дифракционных решеток. В области низких частот, когда длина волны превышает 25 мкм (микроволновая область), в качестве светоделителей используют полимерные пленки.

После светоделителя один луч попадает на подвижное зеркало, второй - на неподвижное (опорное). Отраженные от зеркал лучи возвращаются тем же оптическим путем на светоделитель. Эти лучи интерферируют благодаря приобретенной разности хода, а следовательно, и разности фаз, создаваемой подвижным зеркалом. В результате интерференции получается сложная интерференционная картина, являющаяся наложением интерферограмм, которые отвечают определенной разности хода и длине волны излучения. Объединенный световой поток проходит через образец и попадает на приемник излучения.

Из различных частотных шкал выберем такую, в которой в качестве частоты используется величина, обратная длине волны ( $\nu = \lambda^{-1}$ , обычно эта величина называется волновым числом). Предположим, что мы освещаем интерферометр монохроматическим источником излучения с частотой  $\nu_0$ . Тогда в зависимости от оптической разности хода  $x$  между пучками, отраженными от разных зеркал, из-за интерференции волн вышедшее из интерферометра излучение будет либо усиливаться, либо ослабляться. При движении одного из зеркал освещенность приемника  $B(x)$ , а значит, и регистрируемый сигнал будут меняться синусоидально:

$$B(x) = \frac{1}{2} B_0 (1 + \cos \omega_0 x) \quad , \quad (7.1)$$

где  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ . Будем называть сигнал  $B(x)$  интерферограммой.

Пусть движущееся зеркало проходит некоторое расстояние от начального положения, которое примем равным  $-L$ , до конечного положения  $+L$ . Преобразуем переменную составляющую интерферограммы  $B(x)$  следующим образом ( $\omega = 2\pi\nu$ ):

$$B(\omega, L) = \frac{B_0}{2\pi} \int_{-L}^L \cos \omega_0 x \cdot \cos \omega x dx \quad . \quad (7.2)$$

Поскольку

$$\cos \alpha \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)] \quad , \quad (7.3)$$

интеграл  $B(\omega, L)$  сводится к следующему выражению:

$$B(\omega, L) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\sin(\omega - \omega_0)L}{(\omega - \omega_0)} + \frac{\sin(\omega + \omega_0)L}{(\omega + \omega_0)} \right] \quad . \quad (7.4)$$

Первое слагаемое функции  $B(\omega, L)$  при  $\omega \geq 0$  и некотором заданном  $L$  представлено на рис. 7.2. В целом же при достаточно большом  $L$  функция  $B(\omega, L)$  будет иметь вид весьма узких пиков (линий) при частотах  $\omega_0$  и  $-\omega_0$ . Вторая из этих линий, расположенная в отрицательной области частот, не имеет практического значения, так что второе слагаемое можно опустить. Как и следовало ожидать, для монохроматического излучения при  $L \rightarrow \infty$  в спектре получается бесконечно узкая линия на частоте  $\nu_0$ .

Рассмотренное преобразование при  $L \rightarrow \infty$  носит название преобразования Фурье, а функция, получаемая в результате преобразования при конечной разности хода  $L$ , определяемой условиями эксперимента, называется аппаратной функцией фурье-спектрометра.

Если в спектре излучения представлена совокупность линий, каждая из них даст синусоидальный сигнал при изменении расстояния  $x$ , в результате получим интерферограмму  $B(x)$ , которую для расчета спектра также следует подвергнуть преобразованию Фурье:

$$B(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \left[ B(x) - \frac{1}{2} B(0) \right] \cos \omega x dx \quad . \quad (7.5)$$

Фурье-преобразование является сложной вычислительной процедурой, однако интенсивное развитие вычислительной техники привело к созданию небольших по размерам быстродействующих компьютеров, встроенных в спектрометр, которые позволяют за короткое время получить спектр и провести его обработку. При этом аппаратной функцией спектрометра называется наблюдаемое распределение спектральной интенсивности на выходе прибора, если в него попадает строго монохроматическое излучение.

Ширина аппаратной функции может быть принята за предел разрешающей способности прибора, то есть за то минимальное расстояние между спектральными линиями, которые прибор воспринимает как отдельные. Аппаратная функция представлена на рис. 7.2. Такая функция не очень удобна, ибо имеет глубокие побочные минимумы, что при регистрации спектра может привести к сильным искажениям формы близко расположенных линий. Во избежание искажений при обработке интерферограммы применяют математический прием, который носит название **аподизации**: интерферограмму умножают на некоторую, например треугольную, функцию  $\Lambda(x) = 1 - |x|/L$ . В результате аппаратная функция прибора уширяется, но ее форма значительно улучшается (см. рис. 7.2). Если используется треугольная аподизация, форма аппаратной функции фурье-спектрометра такая же, как и у прибора с дифракционной решеткой.

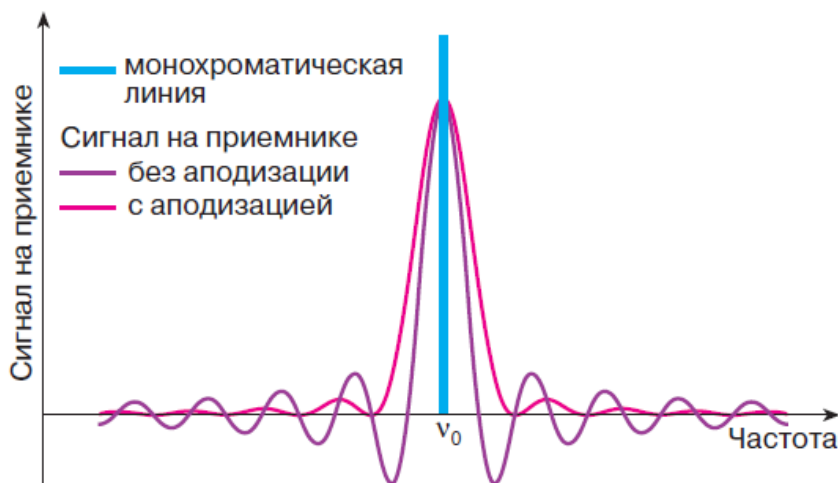


Рис. 7.2 Аппаратная функция фурье-спектрометра: фиолетовая кривая – без аподизации, красная – с треугольной аподизацией

Ширина аппаратной функции определяет разрешающую способность прибора. При треугольной аподизации она равна приблизительно  $L^{-1}$ . Таким образом, разрешающая способность фурье-спектрометров, как и других оптических приборов, ограничивается максимальной разностью хода лучей. Для приборов с призмой эта величина задается размером основания призмы, для приборов с дифракционной решеткой она определяется размером решетки светоделиителя. Однако, реальное предельное разрешение фурье-спектрометров очень часто определяется ещё и энергетическими условиями: яркостью источника излучения, светосилой, чувствительностью приемника излучения и т.п. В

современных приборах высокого класса, снабженных стандартными источниками излучения для измерения спектров поглощения, предельное разрешение составляет около  $0,002 \text{ см}^{-1}$ .

### 7.3. ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНИКИ

При взаимодействии с образцом падающий свет с интенсивностью  $I_0$  может частично отражаться на оптических границах раздела ( $I_R$ ), он может рассеиваться ( $I_S$ ) и поглощаться в образце ( $I_A$ ), оставшаяся часть будет пропускаться ( $I_T$ ), см. рис. 7.3.

Согласно закону сохранения энергии, баланс энергии падающего света можно записать как

$$I_0 = I_A + I_T + I_R + I_S \quad . \quad (7.6)$$

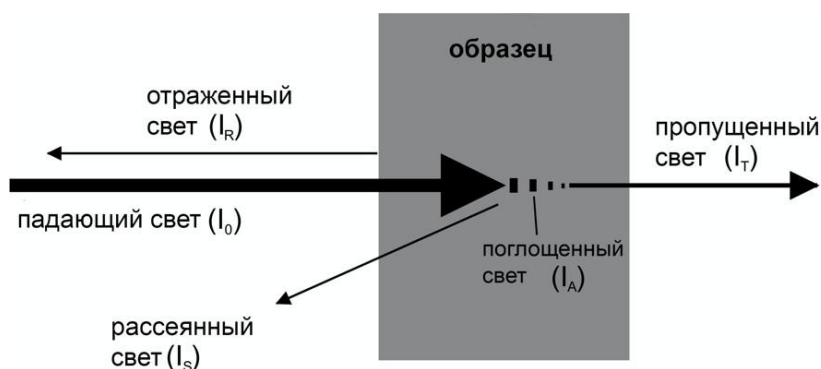


Рис. 7.3 Энергетический баланс падающего света при взаимодействии с образцом

Интенсивность света  $I_0$ ,  $I_T$ ,  $I_R$  и  $I_S$  можно легко измерить, поместив детектор в соответствующее положение. Вся химическая информация об образце передается в  $I_A$ , но это значение нельзя измерить напрямую. Доступ к  $I_A$  можно получить, только оценив уравнение (7.6). В большинстве спектрометров только один детектор используется для измерения определенной пары значений интенсивности ( $I_0$  и  $I_T$ ,  $I_R$  или  $I_S$ , см. Таблицу 2). Цель подготовки образца - довести остаточную интенсивность до нуля (или, по крайней мере, очень близко к нему). Пренебрежение этими основными соображениями приведет к ошибкам измерения, которые невозможно устранить последующей обработкой цифровых данных.

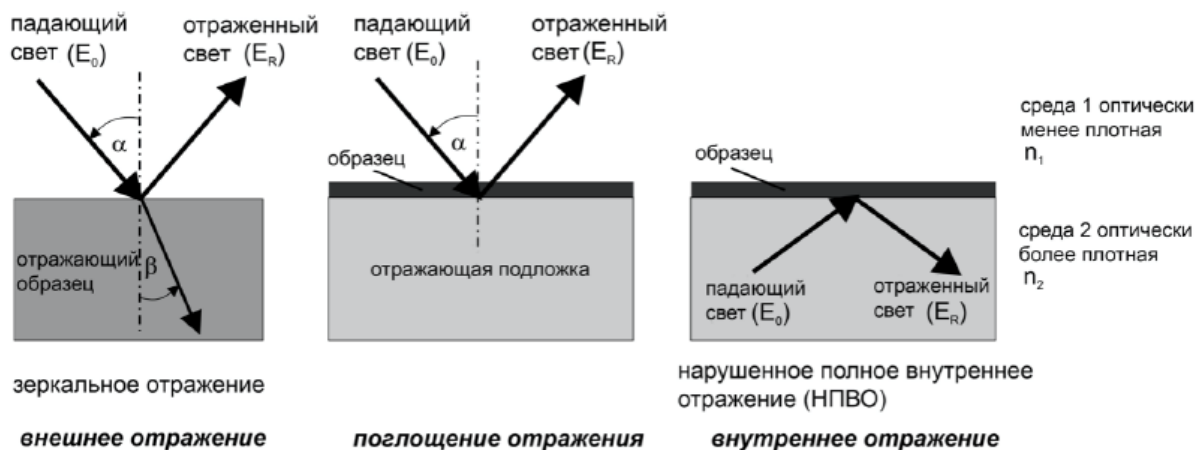
Таблица 2. Измеряемый вклад излучения

| Измеренные | Цель подготовки образца | Оценка            | Экспериментальная техника      |
|------------|-------------------------|-------------------|--------------------------------|
| $I_0, I_T$ | $I_R = I_S = 0$         | $I_A = I_0 - I_T$ | Измерение пропускания          |
| $I_0, I_R$ | $I_T = I_S = 0$         | $I_A = I_0 - I_R$ | Измерение отражения            |
| $I_0, I_S$ | $I_T = I_R = 0$         | $I_A = I_0 - I_S$ | Измерения диффузного отражения |

#### 7.3.1. Измерение пропускания

Спектроскопия пропускания - наиболее широко используемый метод измерения. Он прост и может применяться для определения характеристик газов, жидкостей и твердых тел.

Количественные оценки основаны на законе Бера-Ламберта. Для газов и жидкостей используются специальные измерительные ячейки с прозрачными полированными окнами на пути излучения. Чтобы минимизировать отражение, требуется нормальное падение падающего света. Также показатель преломления материала окна должен быть очень близок к показателю преломления образца, чтобы избежать отражения или рассеяния.



**Рис. 7.4** Измерение внешнего отражения, отражения, поглощения и внутреннего отражения. Отражение и пропускание света на плоской оптической границе с  $n_2/n_1$  ( $\alpha$  - угол падения;  $\beta$  - угол преломления).

### 7.3.2. Измерение отражения

Измерения отражения на оптически плоских интерфейсах могут выполняться в двух основных конфигурациях: внешнее и внутреннее отражение. В случае внешнего отражения (также называемого зеркальным отражением) свет распространяется в оптически менее плотной среде (например, в воздухе), тогда как в случае внутреннего отражения (обычно применяемого как нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)) свет распространяется в оптически плотной среде (рис. 7.4).

**Внешнее отражение.** Распределение интенсивности между отраженным и проходящим светом на плоских оптических границах раздела основано на теории Максвелла и уравнениях Френеля. Коэффициент отражения  $R$  связывает интенсивность  $I_R$  отраженного света с интенсивностью  $I_0$  падающего света:

$$R = |r|^2 = \frac{I_R}{I_0}, \quad (7.7)$$

где  $r$  обозначает амплитудный коэффициент. Измеренная отражательная способность  $R$  зависит от поляризации, амплитудные коэффициенты для параллельной поляризации  $r_{//}$  и перпендикулярной поляризации  $r_{\perp}$  равны

$$\begin{aligned} r_{//} &= \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \beta + n_1 \cos \alpha}, \\ r_{\perp} &= \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_2 \cos \beta + n_1 \cos \alpha}. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Под углом Брюстера или углом поляризации  $\alpha_B$  параллельный поляризованный свет не отражается ( $r_{//} = 0$ ). За пределами критического угла  $\alpha_C$  падающий свет полностью отражается на границе раздела:

$$\alpha_c = \arcsin\left(\frac{n_1}{n_2}\right) . \quad (7.9)$$

Чтобы вычислить интенсивность пропускания  $T=(1-R)$  поверхности таким же образом, как в формуле (7.7), необходимо учитывать интенсивность в различных средах:

$$I_T = (1-R)I_0 . \quad (7.10)$$

В обычном случае поглощающих сред показатель преломления  $n$  должен быть заменен его более сложной формой:

$$n^* = n(1-ik) , \quad (7.11)$$

где  $k$  обозначает показатель поглощения, который, как известно, связан с коэффициентом поглощения  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} . \quad (7.12)$$

В области поглощения действительная часть  $n$  комплексного показателя преломления  $n^*$  демонстрирует аномалию, как схематично показано на рис. 7.5.

Этот эффект особенно проявляется в инфракрасном диапазоне, поскольку более узкие полосы поглощения вызывают более сильную аномалию  $n$ . Как следствие, ИК спектры отражения сильно отличаются от соответствующих спектров пропускания. Соотношение Крамерса-Кронига можно использовать для анализа спектров отражения и соотнесения их с данными о пропускании.

**Поглощение отражения.** Измерения поглощения отражения выполняются путем помещения анализируемого вещества на отражающую подложку (рис. 7.4). Отражающая подложка может быть либо оптически плоской, либо диффузно отражающей. Падающий свет дважды проходит через образец, и получается своего рода спектр пропускания (иногда называемый спектром трансфлексии). Чем больше угол падения, тем больше эффективная длина пути в образце. Этот метод известен под аббревиатурами IRRAS (инфракрасная спектроскопия поглощения отражения) и RAIRS (инфракрасная спектроскопия поглощения отражения). Крайний случай - это так называемая техника скользящего падения, при которой площадь, освещаемая падающим лучом, максимальна (максимальное количество молекул в луче). Эксперименты по поглощению отражения на образцах с толщиной, превышающей используемую длину волны, дают значения поглощения, соответствующие увеличенной эффективной длине пути, описанной выше.

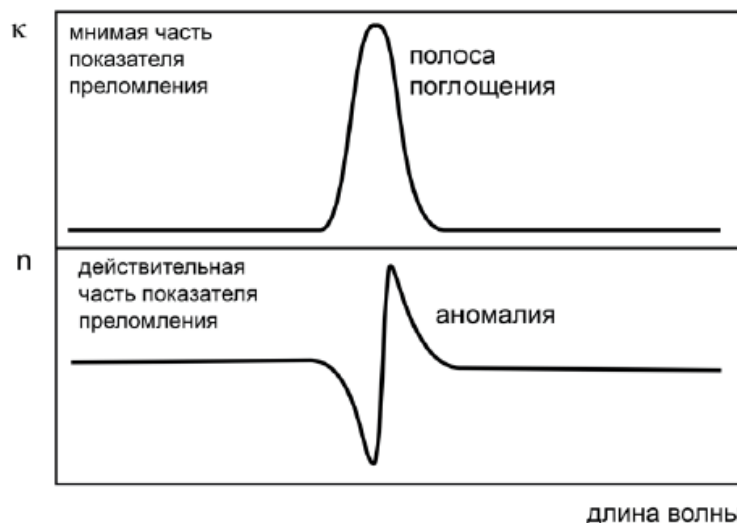


Рис. 7.5- Аномалия в действительной части комплексного показателя преломления в области поглощения

В случае толщины образца порядка длины волны или даже меньше закон Бера-Ламберта больше не действует, поскольку амплитуда поля стоячей волны, возникающей при отражении, регулярно изменяется. Основные области применения - это поверхностные покрытия, очень тонкие пленки и клеи на отражающих поверхностях, а также исследования молекулярной ориентации.

**Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО).** Луч, распространяющийся в оптически плотной среде с показателем преломления  $n_2$ , подвергается полному отражению на границе раздела с оптически менее плотной средой ( $n_1$ ), когда угол падения превышает критический угол  $\alpha_c$  (7.9). При полном отражении электромагнитная волна распространяется через оптический интерфейс и создает затухающее поле, которое проникает в менее плотную среду (рис. 7.4). Затухающее поле представляет собой волну вдоль оптической поверхности, амплитуда которой может быть выражена как экспоненциальная функция вдоль оси  $z$  в разреженной среде:

$$E_z = E_0 e^{-z \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}, \quad (7.13)$$

где  $E_z$  - амплитуда затухающего поля на расстоянии  $z$ ,  $\lambda_0$  - длина вакуумной волны используемого света. Глубина проникновения  $z_p$  определяется как расстояние, на котором показатель степени равен единице:

$$z_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_2 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}}, \quad (7.14)$$

Если среда 1 поглощает затухающее поле, в спектре наблюдается меньшая интенсивность (нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО)). Спектр НПВО аналогичен обычному спектру поглощения, за исключением интенсивностей полос на более длинных волнах. На более длинных волнах затухающее поле проникает все глубже в образец, что эквивалентно увеличению толщины образца. Иногда применяется так называемая эмпирическая коррекция НПВО, чтобы компенсировать по спектру линейное увеличение длины волны в формуле (7.14):

$$R_{CORR} \sim R \frac{1}{\lambda}. \quad (7.15)$$

Другие различия могут возникать из-за поверхностных эффектов между образцом и оптическим кристаллом или из-за изменений поглощения образца. Для реализации данного метода могут использоваться кристаллы с однократным или многократным отражением. Измеренная отражательная способность зависит от количества отражений, а также от эффективности контакта между образцом и поверхностью подложки. Важным преимуществом метода НПВО является его применимость к мутным растворам, включая водные.

### 7.3.3. Измерение диффузного отражения

Свет, падающий на оптически рассеивающие границы раздела (неоднородные образцы, такие как порошки) с шероховатостью вплоть до диапазона длин волн, может частично отражаться, частично рассеиваться диффузно и частично поглощаться подложкой. Последняя часть может поглощаться частицами, подвергаться дифракции на границах зерен, повторно выходить на поверхность образца и смешиваться с отраженными частями. Измеренная отражательная способность включает вклады всех описанных механизмов, см. Рис. 7.6.

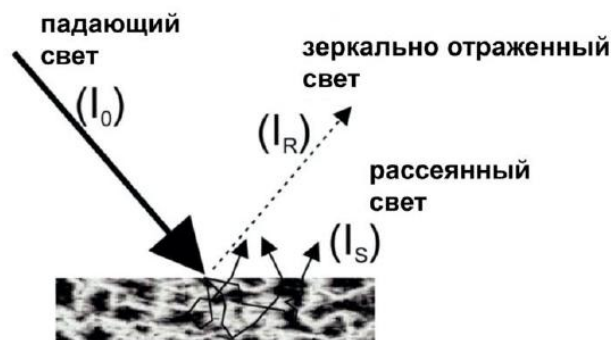


Рис. 7.6 Схематическое изображение траекторий света в рассеивающем образце

Для количественной оценки спектров диффузного отражения требуются «толстые» образцы, практически не пропускающие излучение ( $I_T = 0$ ). Коэффициент отражения  $R_T$  такого образца (в ИК диапазоне его толщина обычно не превышает нескольких миллиметров) составляет

$$R_{\infty} = \frac{R_{\infty[\text{sample}]}}{R_{\infty[\text{reference}]}} \quad (7.16)$$

$R_{\infty}$  преобразуется эмпирическим соотношением Кубелки-Мунка в коэффициент пропорциональности поглощения  $f(R_{\infty})$ :

$$f(R_{\infty}) = \frac{1 - R_{\infty}}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (7.17)$$

где  $k$  описывает поглощающие свойства, а  $s$  - рассеивающие свойства. Параметры  $k$  и  $s$  зависят от размера частиц и плотности упаковки. Предполагается, что  $s$  не зависит от длины волны и образец слабо поглощает. Первое предположение должно быть обеспечено правильной подготовкой образца, второе - разбавлением сильных поглотителей непоглощающим порошком подложки. В случае  $R_{\infty} < 0,01$  преобразование выполняется более простой функцией -  $\log R_{\infty}$  или просто  $1/R_{\infty}$ . Такие небольшие значения  $R_{\infty}$  обычно встречаются в ближней инфракрасной области.

#### 7.4. ПРЕИМУЩЕСТВА ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Фурье-спектроскопия имеет ряд существенных достоинств. Два главных преимущества интерферометров перед обычными спектрометрами заключаются в следующем. Во-первых, это выигрыш в энергии за счет того, что при сканировании в каждый момент времени на приемник попадает излучение всего исследуемого спектрального диапазона длин волн, а не узкий его участок, определяемый в монохроматоре обычного прибора диспергирующей системой и щелями. Иными словами, в интерферометре в течение всего времени сканирования получается информация одновременно обо всем исследуемом спектральном диапазоне, а в обычном спектрометре в разные моменты времени получается информация только об узких спектральных полосах исследуемого диапазона. Данное преимущество (выигрыш Фелжетта) интерферометров особенно важно в длинноволновой области, где интенсивность излучения источника мала и отношение сигнала к шуму является лимитирующим фактором. Т. е. описанное преимущество имеет место лишь в предположении независимости шума от интенсивности сигнала. Во-вторых, большой выигрыш дает возможность повышения разрешающей силы интерферометра без уменьшения потока лучистой энергии. Разрешающая способность Фурье-спектрометра пропорциональна максимальной разности хода пучков, и чтобы повысить, например, вдвое разрешение спектра, нужно просто удвоить длину перемещения

зеркала, а соответственно, и время регистрации.

В интерферометрах проще, чем в дифракционных спектрометрах, осуществляется фильтрация излучения нужного спектрального диапазона, т. е. значительно упрощается проблема устранения паразитного, или рассеянного света.

Указанные преимущества обеспечивают такие достоинства Фурье-спектроскопии, как: очень высокая чувствительность и точность измерений интенсивности, особенно при многократном сканировании и накоплении сигнала; очень высокое разрешение и высокая точность определения волновых чисел; быстроедействие, т. е. возможность быстрого исследования широкой спектральной области (время сканирования для интервала в несколько сотен  $\text{см}^{-1}$  составляет  $< 1$  с).

## 7.5. ПРИМЕНЕНИЕ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Наиболее активно методы фурье-спектроскопии используют при проведении исследований в инфракрасной области, где их преимущества могут быть реализованы в полной мере. При работе в видимой области наиболее чувствительным приемником излучения является фотоумножитель, для которого уровень шумов зависит от величины сигнала, что сводит на нет выигрыш Фелжетта. В инфракрасной области это не так, поэтому именно здесь в фурье-спектроскопии достигнута максимальная разрешающая способность:  $R > 10^6$ .

Такого разрешения оказалось достаточно, чтобы зарегистрировать без существенных искажений линии молекулярных газов при предельно низких давлениях в видимой и почти во всей инфракрасной области. Следовательно, при использовании фурье-спектроскопии спектральное разрешение фактически определяется уже не использованной аппаратурой, а природой изучаемых объектов. Благодаря высокому разрешению, а также предоставляемой возможности измерений спектров значительной протяженности фурье-спектроскопия обеспечила существенное продвижение в исследовании колебательно-вращательных спектров молекулярных газов. Дело в том, что колебательно-вращательные полосы молекулярных газов часто состоят из сотен и/или даже тысяч линий, и только фурье-спектроскопия позволила проводить их исследования в полной мере.

Возможности фурье-спектроскопии позволили с успехом применить ее для газового анализа, и в первую очередь для анализа состава атмосферы как Земли, так и других планет.

Так в одном из экспериментов на научно-исследовательском корабле "Polarstern", который пересек Атлантику с севера на юг летом 1996 года, был установлен мобильный фурье-спектрометр высокого разрешения "Bruker HR 120M". Во время этого плавания были зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения солнечной радиации (в том числе и отраженной от Луны), обусловленные атмосферными примесями, со спектральным разрешением  $0,005 \text{ см}^{-1}$ . Среди этих примесей были замечены молекулы  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{OCS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{ONO}_2$ ,  $\text{COF}_2$ . Такое исследование позволило восстановить широтное распределение примесей. Так, например, оказалось, что распределение  $\text{CO}$  равномерно, а концентрация  $\text{HF}$  на экваторе минимальна и заметно возрастает к полюсам.

Группа итальянских исследователей с помощью фурье-спектрометра, установленного на стратостате, изучила микроволновые спектры испускания атмосферы с разрешением  $0,0025 \text{ см}^{-1}$ . Им удалось зарегистрировать линии и определить содержание таких малых компонент атмосферы, как атомарный кислород,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HOCl}$ ,  $\text{HBr}$ . Аналогичное исследование, но с использованием фурье-спектрометра, установленного на спутнике, и с регистрацией солнечного излучения провела группа американских ученых в рамках эксперимента "ATMOS".

Сразу после возникновения фурье-спектроскопии ее методы были использованы для

астрофизических исследований. По спектрам планет Марса, Венеры, Юпитера был определен состав их верхних атмосфер, были изучены также спектры некоторых звезд.

При работе с жидкостями и твердыми телами обычно не требуется высокого спектрального разрешения. В этих случаях оказываются полезными высокая производительность метода (время регистрации спектра может быть меньше секунды) и значительная величина отношения сигнал/шум в полученных спектрах. Последнее позволяет работать с малопрозрачными объектами, например проводить спектральный анализ пыли, осевшей на воздушных фильтрах, или по спектрам фрагментов древесины определять состав атмосферы и условия, в которых находилось дерево в разные периоды своей жизни.

Высокая чувствительность метода позволяет использовать световоды для передачи информации от объекта к прибору, что дает возможность изучать объекты, находящиеся в сотнях метров от спектральной лаборатории.

## 7.6. НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

Подводя итоги, следует отметить, что в настоящее время методы фурье-спектроскопии полностью вытеснили дисперсионные (с применением призм или дифракционных решеток) в исследованиях, которые проводятся в инфракрасной области, поскольку именно здесь их преимущества реализуются в полной мере. Переход от дисперсионных методов к фурье-спектроскопии позволил существенно увеличить спектральное разрешение, а если этого не требуется, при том же самом качестве спектров позволил существенно увеличить скорость регистрации, а также обеспечить большой выигрыш (до нескольких порядков) отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре.

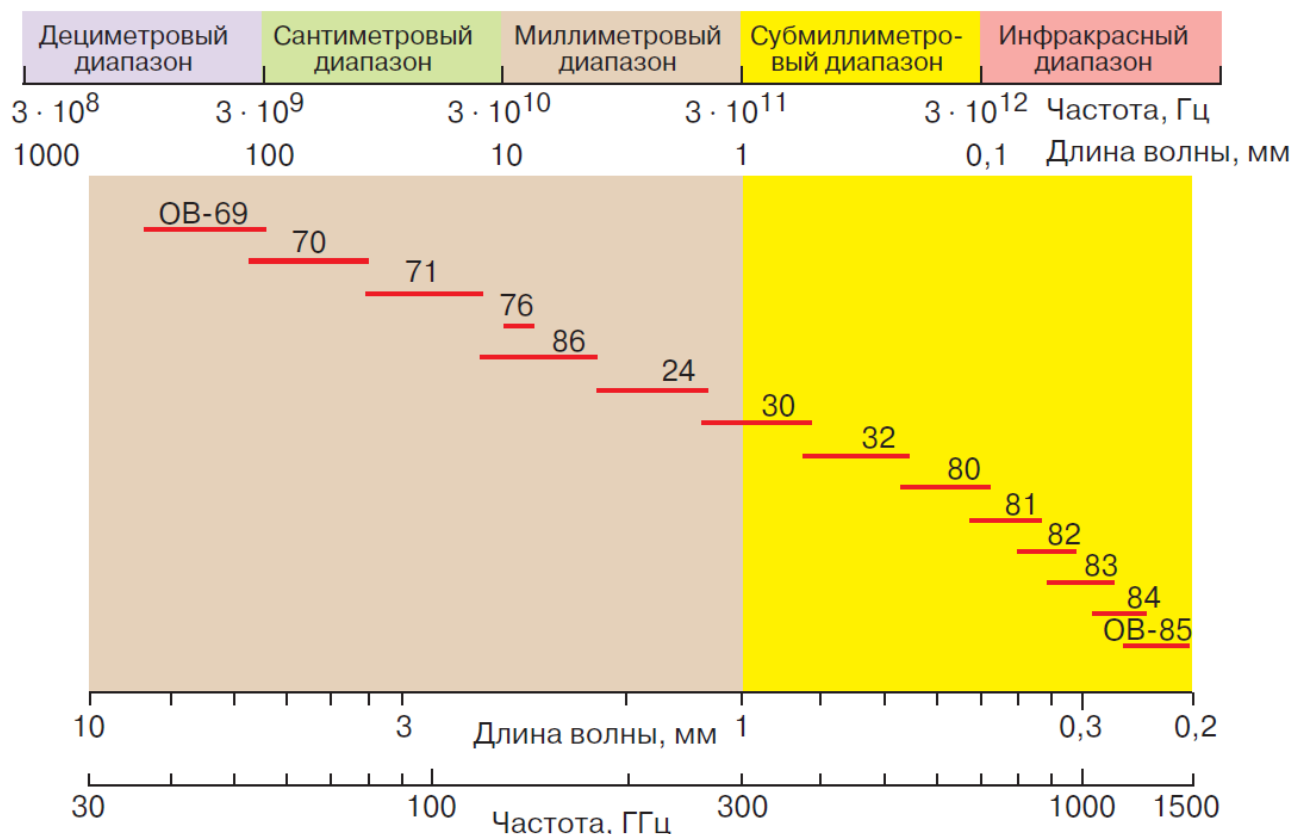
В начале своего развития фурье-спектрометры (ФС) использовались главным образом для длинноволнового участка спектра ( $\lambda \geq 20$  мкм или  $\nu \leq 15$  ТГц) в связи с тем, что точности, предъявляемые к оптико-механической части прибора, пропорциональны длине волны. В настоящее время имеются ФС, работающие от 0,2 мкм. Так, например, серийный ФС фирмы BRUKER IFS 120HR имеет спектральное разрешение  $0,002 \text{ см}^{-1}$ , то есть относительное разрешение в стандартном спектральном диапазоне достигает 2400000, и работает в спектральной области  $42000 - 5 \text{ см}^{-1}$ , то есть 0,24 - 2000 мкм (150 ГГц - 1260 ТГц). При этом стандартная область составляет  $4800 - 450 \text{ см}^{-1}$ , то есть от 2,08 до 22,2 мкм. Относительная точность привязки шкалы волновых чисел в этом приборе не хуже  $0,5 \cdot 10^{-7}$  и абсолютная не хуже  $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ . На основе микротехнологий разработан самый миниатюрный на настоящее время ФС, имеющий размеры  $5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$ , работающий в видимой области спектра (550-700 нм) и обеспечивающий спектральное разрешение  $\Delta\lambda = 4 \text{ нм}$  на  $\lambda = 633 \text{ нм}$ . Подавляющее большинство космических спектрометров, особенно для ИК области спектра, работают также на этом принципе.

## §8. ЛОВ - СПЕКТРОСКОПИЯ

### 8.1. ВВЕДЕНИЕ. ЛАМПА ОБРАТНОЙ ВОЛНЫ

Субмиллиметровые волны, к которым относят электромагнитные волны длиной  $\lambda = 100 - 1000 \text{ мкм}$  (им соответствуют частоты колебаний  $\nu = 3 \cdot 10^{12} - 3 \cdot 10^{11} \text{ Гц}$ ), занимают промежуточную область между длинноволновым инфракрасным и сверхвысокочастотным радиодиапазоном (рис. 8.1). Они представляют значительный интерес для радиотехнических применений, радиоастрономии и астрофизики, физики атмосферы, биологии и изучения веществ во всех агрегатных состояниях. Особенность этого участка

спектра заключается в том, что присущие ему волны слишком длинны для применения хорошо развитой оптической техники и в то же время слишком коротки для перенесения в него радиометодов. Квантовые свойства электромагнитных колебаний, проявляющиеся при взаимодействии их с веществом и заряженными частицами, четко выражены лишь на достаточно высоких частотах. На низких частотах, наоборот, проявляются волновые свойства. Поэтому в сверхвысокочастотных (СВЧ) радиодиапазонах безраздельно господствуют классическая электродинамика и электроника, в инфракрасных и более коротковолновых – методы и средства, соответствующие квантовой электронике и оптике. Субмиллиметровые волны (этот диапазон волн все чаще называют терагерцовым:  $1 \text{ ТГц} = 10^{12} \text{ Гц}$ ) находятся на стыке между этими областями.



**Рис. 8.1** Миллиметровый-субмиллиметровый диапазоны на шкале электромагнитных волн и их перекрытие ЛОВ-генераторами

Долгое время, несмотря на проникновение методов и аппаратуры, присущих как оптическому, так и миллиметровому диапазонам волн, субмиллиметровый диапазон остается одним из технически слабо оснащенных участков спектра. В течение многих лет его именовали в литературе белым пятном, спектроскопическим провалом. Интенсивность характерных для инфракрасной области спектра источников теплового излучения здесь оказывается очень малой. Температура тепловых излучателей обычно не превышает  $2000^\circ\text{C}$ , и максимум излучения соответствует  $\lambda \cong 1,5 \text{ мкм}$ . Согласно закону Рэлея–Джинса, спектральная плотность излучения на длинных волнах изменяется с увеличением  $\lambda$  пропорционально  $\lambda^{-2}$  и при  $\lambda \sim 1 \text{ мм}$  составляет лишь миллионные доли от энергии излучения в максимуме, а для целей спектроскопии из сплошного спектра при помощи системы фильтров выделяется перестраиваемый участок тем более узкий, чем более высокое разрешение требуется. Применение газоразрядных источников, переход от разложения в спектр с помощью дифракционных решеток (эшелеттов) к фурье-

преобразованию спектра не дают качественных изменений. В фурье-спектрометрах получение спектра производится в два приема: сначала регистрируется интерферограмма исследуемого излучения, а затем осуществляется ее гармонический анализ с помощью компьютера, это позволяет регистрировать весь спектр одновременно и использовать входное отверстие прибора существенно больших размеров, чем щель обычного спектрометра, и тем самым увеличить светосилу. Такие спектрометры на субмиллиметровых волнах все равно имеют относительно низкую чувствительность и плохое разрешение. Лазеры субмиллиметрового диапазона, обладающие монохроматичностью и достаточным уровнем мощности, практически не перестраиваемы и позволяют проводить измерения лишь на фиксированных частотах при изменении магнитного поля или других параметров, что ограничивает возможности исследований.

Попытки создания альтернативных тепловым генераторов субмиллиметрового диапазона предпринимались ещё выдающимся ученым-физиком П.Н. Лебедевым, который с помощью сконструированного им искрового генератора получил волны короткого миллиметрового диапазона (до  $\lambda \cong 3$  мм), а его последователи (А.А. Глаголева- Аркадьева и др.) — еще более короткие. Однако из-за немонохроматичности и малой спектральной плотности излучения метод не нашел широких применений, хотя и дал возможность выполнения пионерских спектральных работ. В значительной мере трудности удалось преодолеть в начале 60-х годов, когда М.Б. Голант с сотрудниками создали широкополосные, перестраиваемые управляющим напряжением монохроматические генераторы — **лампы обратной волны** (ЛОВ), перекрывшие всю коротковолновую часть миллиметрового диапазона и субмиллиметровый диапазон до  $\lambda \cong 0,2$  мм.

Основным методом продвижения СВЧ-приборов в более коротковолновые диапазоны в течение многих лет было линейное моделирование. Если при создании нового генератора, рабочая частота которого смещена по отношению к модели, все важные с точки зрения электродинамики и электроники размеры изменить пропорционально длине волны, применяемые значения магнитного поля изменить обратно пропорционально длине волны, а рабочие напряжения сохранить неизменными, то токи нового прибора и его параметры окажутся такими, как у модели, а плотности токов изменятся пропорционально квадрату рабочей частоты. Оказалось, что такому модельному освоению субмиллиметрового диапазона мешают следующие факторы:

- необходимость уменьшения геометрических размеров и расстояний, а также ужесточения допусков на размеры. Если в сантиметровом диапазоне высокочастотный зазор резонаторов и шаг замедляющих систем составляют 0,5 мм, то в субмиллиметровом диапазоне он должен уменьшиться до 5 мкм, а допуски  $\approx 1\%$  номинального значения - до сотых долей микрометра;

- возрастание омических высокочастотных потерь с укорочением длины волны из-за уменьшения глубины скин-слоя, обратно пропорционального частоте  $\nu$  (например, для меди она уменьшается при  $\lambda = 0,5$  мм до 0,085 мкм), и возрастающего влияния на потери качества обработки поверхности резонаторов и замедляющих систем;

- возрастание плотности тока в электронных пучках по законам моделирования до  $10^4$  А/см<sup>2</sup> и более, трудности отвода тепла при уменьшении геометрических размеров нагреваемых элементов;

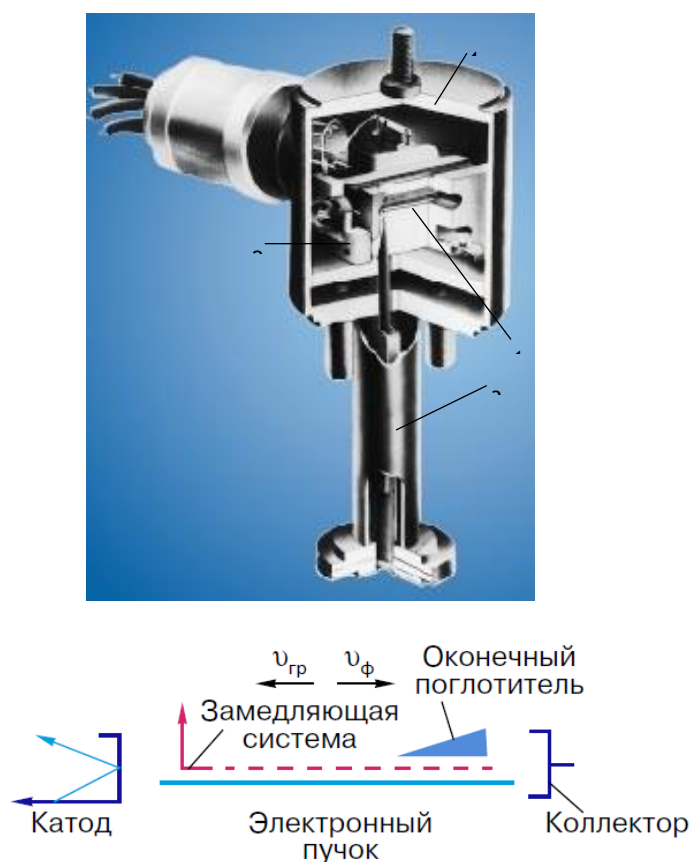
- рост необходимого для фокусировки электронного пучка магнитного поля приводит к применению очень сильных магнитов ( $H \geq 10$  кЭ).

Однако с этими физическими и технологическими сложностями удалось справиться. На рис. 8.1 показано перекрытие короткой части миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов разработанными ЛОВ, генерируемая мощность на коротковолновом участке не меньше  $10^{-4}$  Вт, в миллиметровой области она достигает сотен милливатт.

С появлением полупроводниковых СВЧ-генераторов (лавинно-пролетных диодов, диодов Ганна, транзисторов и др.) начались исследования возможности и их продвижения в

субмиллиметровый диапазон волн. Однако встретились трудности – полупроводниковые генераторы работали лишь до короткой части миллиметрового диапазона волн. Исключением являются приборы с умножением частоты (использованием гармоник), но они практически непригодны для спектроскопии.

ЛОВ представляет собой генератор с длительным взаимодействием пучка электронов с электромагнитной волной. Электромагнитная волна в ЛОВ распространяется вдоль замедляющей системы, в которой фазовая скорость движения волны снижается приблизительно до скорости движения электронов, что обеспечивает возможность эффективного длительного взаимодействия электронов с полем волны в замедляющей системе. В ЛОВ направления групповой и фазовой скоростей электромагнитной волны противоположны (с этим связано их название – лампы обратной волны). В качестве замедляющей системы используются встречные штыри, спирали, гребенки и т.д. На рис. 8.2 показано устройство ЛОВ и дана схема, поясняющая принцип ее работы.

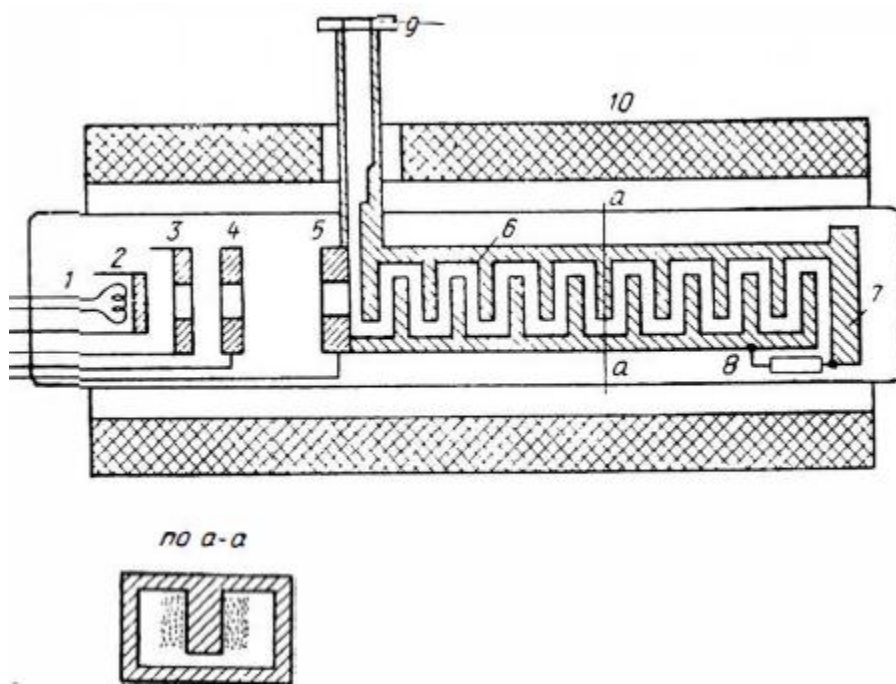


**Рис. 8.2.** Устройство субмиллиметровой ЛОВ: 1 – многорядная замедляющая система с прецизионной периодической структурой, теплорассеивающими элементами, выводом энергии и окончательным поглотителем, обеспечивающая эффективное взаимодействие электронного пучка с высокочастотным электромагнитным полем; 2 – электронная пушка, формирующая ламинарный электронный пучок с удельной мощностью в единицы МВт/см<sup>2</sup> и плотностью тока в сотни А/см<sup>2</sup> в непрерывном режиме; 3 – герметичный широкополосный вывод энергии с малыми высокочастотными потерями; 4 – вакуумно-плотная металлокерамическая оболочка прибора с элементами токоподвода, юстировки и системой охлаждения

Если говорить кратко, принцип работы ЛОВ заключается во взаимодействии электромагнитной волны с пучком электронов. Волна, распространяющаяся навстречу пучку (обратная волна), модулирует и группирует электроны, а образующиеся сгустки электронов наводят при своем движении электромагнитное поле в замедляющей системе и

отдают ему свою энергию. При этом эффективно взаимодействуют с полем волны лишь электроны, движущиеся в непосредственной близости от замедляющей системы. Расстояние между электронным пучком и замедляющей системой должно быть тем меньше, чем короче длина волны в свободном пространстве  $\lambda$  (выше  $\nu$ ) и чем больше замедление волны  $c/v_\phi$  ( $c$  – скорость света в свободном пространстве,  $v_\phi$  – фазовая скорость электромагнитной волны). Среди СВЧ-генераторов ЛОВ обладает наибольшим диапазоном электрической перестройки частоты. Диапазон перестройки может составлять октаву. Основная сложность – согласование вывода энергии в большом диапазоне частот.

Теперь рассмотрим схему работы лампы обратной волны более подробно. На рис. 8.3 приведено схематическое изображение одной из конструкций ЛОВ. Основными элементами лампы являются: электронная пушка, фокусирующая система, замедляющая система, коллектор и вывод энергии.



**Рис. 8.3** Схематическое изображение ЛОВ: 1 - нить накала; 2 - катод; 3 - фокусирующий электрод; 4 - первый анод; 5 - второй анод; 6 - замедляющая система; 7 - коллектор; 8 - нагрузка замедляющей системы; 9 - вывод энергии; 10 - фокусирующая система в виде постоянного магнита трубчатой формы или соленоида.

Электронный луч, сформированный электронной пушкой и сфокусированный с помощью фокусирующей системы, проходит вдоль замедляющей системы. Электроны, прошедшие замедляющую систему, собираются коллектором. Под воздействием электронного потока в замедляющей системе возникают электромагнитные колебания, энергия которых выводится с помощью вывода 9. Вывод энергии расположен в начале замедляющей системы, так как в ЛОВ электронный луч взаимодействует с обратной электромагнитной волной, распространяющейся справа налево, т. е. против направления электронного луча.

Электронная пушка состоит из подогревателя, катода, фокусирующего электрода, первого и второго анодов. Наиболее часто в ЛОВ применяют торцевые оксидные катоды. Подогреватель катода представляет собой спираль из вольфрамовой проволоки. Питание подогревателя, как правило, осуществляется от источника переменного напряжения. Фокусирующий электрод, первый и второй аноды представляют собой пластинки с

отверстиями, форма которых определяет конфигурацию электронного потока. В ЛОВ, изображенной на рис. 8.3, электронная пушка формирует два прямоугольных ленточных электронных луча, проходящих с обеих сторон штырей замедляющей системы.

Фокусирующий электрод обычно находится под потенциалом катода. Во всех типах ЛОВ этот электрод имеет самостоятельный вывод. Подавая на фокусирующий электрод лампы обратной волны отрицательное напряжение относительно катода, можно настолько уменьшить ток электронного луча, что генерация прекратится. Таким образом, можно осуществить импульсную модуляцию колебаний ЛОВ.

Первый и второй аноды являются ускоряющими электродами, имеющими положительный потенциал относительно катода. Первый анод имеет самостоятельный вывод, с помощью которого подается постоянное положительное напряжение порядка нескольких десятков или сотен вольт. Второй анод и коллектор, как правило, электрически соединены с замедляющей системой.

Замедляющая система предназначена для замедления электромагнитной волны, точнее говоря, для уменьшения фазовой скорости этой волны, что необходимо для обеспечения эффективного взаимодействия электромагнитной волны с электронным потоком.

Замедляющая система ЛОВ представляет собой отрезок высокочастотной линии периодической структуры. На рис. 8.3 изображена одна из наиболее распространенных замедляющих систем типа «встречные штыри». Там же показано сечение замедляющей системы. На рис. 8.4 отрезок замедляющей системы изображен в более крупном масштабе, на котором обозначены параметры системы, определяющие величину замедления (шаг системы  $2p$  и высота штырей системы  $h$ ).

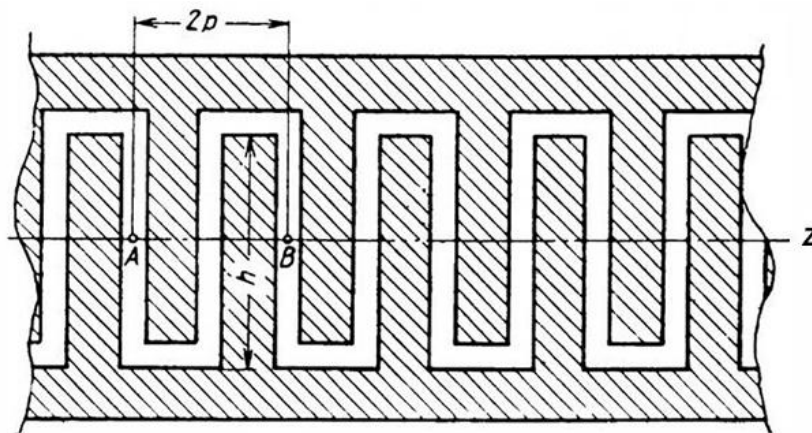


Рис. 8.4 Отрезок замедляющей системы типа "встречные штыри".

Как видно из рисунка, электромагнитная волна, перемещаясь по изгибам замедляющей системы из точки В в точку А, проходит расстояние, равное  $2p+2h$ . При этом вдоль оси  $z$  волна проходит расстояние, равное шагу системы  $2p$ . Следовательно, скорость распространения электромагнитной волны вдоль оси  $z$  будет во столько раз меньше скорости перемещения этой волны вдоль изгибов системы, равной скорости света  $c$ , во сколько раз шаг системы меньше пути волны по изгибам системы, т.е.

$$v_{cp} = c \frac{2p}{2h+2p} = \frac{cp}{h+p}, \quad (8.1)$$

где  $v_{cp}$  - скорость распространения волны вдоль оси системы (групповая скорость).

Замедляющая система со стороны коллектора нагружается на согласованное сопротивление, обеспечивающее минимальные отражения электромагнитной волны в рабочем диапазоне частот. Это сопротивление может быть как сосредоточенным, так и распределенным. Распределенное сопротивление представляет собой небольшую часть замедляющей системы, покрытую слоем вещества, поглощающего электромагнитные волны. Со стороны пушки замедляющая система с помощью ступенчатых согласующих переходов соединяется с волноводным или коаксиальным выводом высокочастотной энергии.

Рассмотрим процесс взаимодействия электромагнитной волны с электронным потоком. Замедляющую систему типа «встречные штыри» можно рассматривать как деформированную двухпроводную линию. При этом необходимо различать групповую и фазовую скорости распространения электромагнитной волны по замедляющей системе. **Групповая скорость** - это скорость распространения энергии электромагнитной волны. Скорость распространения точки волны с постоянной фазой (с постоянной величиной и направлением напряженности поля) называется **фазовой скоростью**.

На рис. 8.5 стрелками (векторами) показана картина распределения напряженности электрического поля в какой-то определенный момент времени в двухпроводной линии и в системе «встречные штыри». Энергия электромагнитной волны распространяется по двухпроводной линии (а) и изгибам замедляющей системы (б) со скоростью, равной скорости света. Направление групповой скорости определяется тем, где расположен источник электромагнитных колебаний. Если предположить, что источник электромагнитных колебаний расположен на конце замедляющей системы справа, то энергия электромагнитной волны будет распространяться по двухпроводной линии и по изгибам замедляющей системы справа налево.

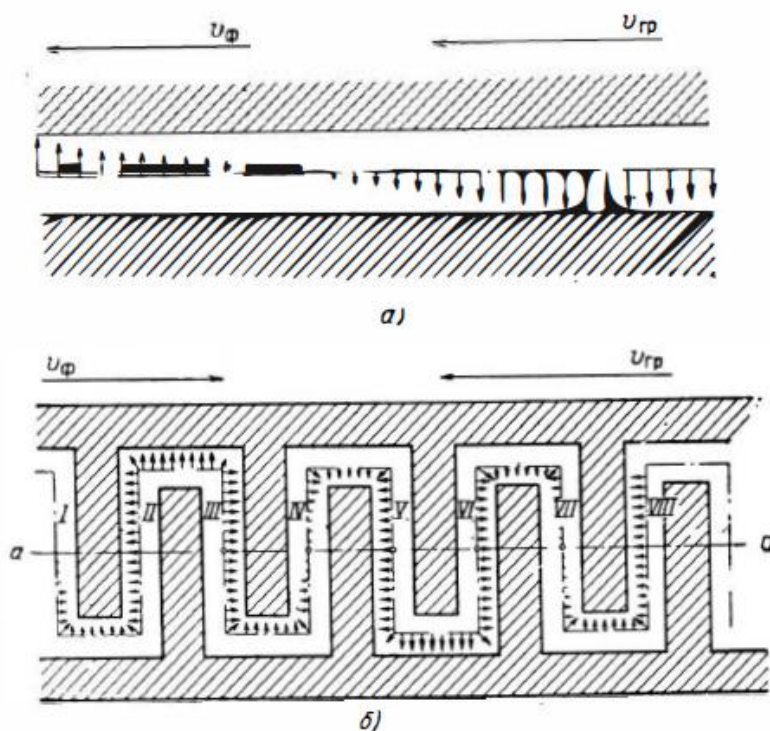


Рис. 8.5 Картина распределения напряженности электрического поля в какой-то определенный момент времени в двухпроводной линии (а) и в замедляющей системе типа «встречные штыри» (б).

Картина распределения напряженности электрического поля, изображенная на рис. 8.5 для какого-то фиксированного момента времени, с течением времени будет перемещаться по двухпроводной линии и по изгибам замедляющей системы также справа налево со скоростью света. Следовательно, и точки волны с постоянной фазой будут перемещаться справа налево со скоростью света. Таким образом, направления фазовой и групповой скорости волны по изгибам замедляющей системы совпадают.

Основная часть электронного потока проходит вблизи осевой линии замедляющей системы *a-a*. Поэтому наибольшее взаимодействие электронного потока с полем системы будет на участках вблизи оси *a-a*. В связи с этим важно определить направления групповой и фазовой скоростей электромагнитной волны вдоль оси замедляющей системы.

Для определения направления фазовой скорости необходимо представить себе характер распределения напряженности поля в фиксированный момент времени, найти ячейку с нулевой напряженностью поля на оси системы и посмотреть, каково будет направление вектора напряженности поля в этой точке в следующий момент времени. Если направление вектора напряженности поля будет таким же, каким оно было до этого в ячейке, расположенной справа от рассматриваемой точки, то направление фазовой скорости будет справа налево; если же направление вектора напряженности поля будет таким, каким оно было в ячейке, расположенной слева от рассматриваемой точки, то направление фазовой скорости будет слева направо.

Из рис. 8.5, б) видим, что в данный момент времени поле в ячейке *IV* на оси системы равно нулю. В следующий момент времени картина поля сместится по изгибам системы справа налево, при этом в ячейке *IV* на оси системы направление вектора напряженности поля станет таким же, каким оно было до этого в ячейке *III*, т. е. точка волны с постоянной фазой с течением времени перемещается по оси системы слева направо. Таким образом, в ЛОВ с замедляющей системой типа «встречные штыри» направление фазовой скорости противоположно направлению групповой скорости и совпадает с направлением электронного луча.

Если на коллекторном конце замедляющей системы вместо согласованной нагрузки подключить устройство для ввода СВЧ-сигнала, то ЛОВ будет усилителем. При подаче на вход такого усилителя слабого сигнала по замедляющей системе справа налево будет распространяться электромагнитная волна. Под действием поля этой волны будет происходить группировка электронного потока.

Вместо равномерного потока электронов на некоторых участках вдоль оси системы (в узлах электрического поля) образуются уплотнения электронов или электронные сгустки, на других участках плотность электронов будет очень мала. При скорости электронного потока, несколько превышающей фазовую скорость волны, электронные сгустки при своем движении к коллекторному концу системы постепенно попадают в тормозящее электрическое поле между штырями системы и отдают кинетическую энергию высокочастотному полю замедляющей системы. Таким образом, энергия электронного луча будет расходоваться на процесс усиления СВЧ колебаний.

Коэффициент усиления усилителя обратной волны зависит от величины тока луча, так как увеличение тока луча дает возможность сформировать электронные сгустки большей плотности. При увеличении тока луча до некоторого определенного значения усиление неограниченно возрастает и происходит самовозбуждение ЛОВ. Усилитель превращается в генератор.

Самовозбуждение ЛОВ при наличии согласованной нагрузки на коллекторном конце замедляющей системы можно объяснить следующим образом. Количество электронов, эмиттируемых катодом за очень малый промежуток времени, непостоянно, следовательно, в электронном потоке существуют флуктуации (отклонения) тока от среднего значения. Флуктуации тока, возникающие на частоте, при которой электронный ток может взаимодействовать с электромагнитным полем замедляющей системы, возбуждают в

системе волну, амплитуда которой будет нарастать по мере продвижения волны к началу замедляющей системы (в направлении к пушечному концу системы). Из электронной пушки электронный поток выходит немодулированным. Проходя вдоль замедляющей системы, он взаимодействует с полем, в результате чего электроны группируются в сгустки и передают полю часть своей энергии. Это приводит к дальнейшему увеличению амплитуды сигнала.

Таким образом, обратная связь, необходимая для самовозбуждения ЛОВ, осуществляется через электронный поток.

Для самовозбуждения ЛОВ необходимо, чтобы электронный поток при своем движении вдоль замедляющей системы во всех ячейках системы встречал тормозящее поле, т. е. скорость электронов  $v_e$  должна быть близка к фазовой скорости волны  $v_\phi$ , распространяющейся по замедляющей системе (точнее, несколько больше фазовой скорости  $v_\phi$ ):

$$v_\phi \approx v_e = \sqrt{2 \frac{e}{m} U_0} \quad , \quad (8.2)$$

где  $e$ ,  $m$  - заряд и масса электрона;  $U_0$  - напряжение на замедляющей системе.

Найдем время, в течение которого точка с нулевой фазой из ячейки IV переместится в ячейку VI, т. е. на расстояние, равное шагу системы (рис. 8.5, б).

Поскольку волна вдоль изгибов замедляющей системы движется справа налево, то точка волны, имеющая ту же фазу, что и в ячейке IV, может переместиться в ячейку VI только справа. Ближайшая из точек с такой фазой удалена от ячейки IV на расстояние, равное длине волны  $\lambda$  (если это расстояние отсчитывать вдоль изгибов замедляющей системы). Время, которое необходимо для перемещения этой точки в ячейку VI по изгибам системы, равно

$$t = \frac{\lambda - (2p + 2h)}{c} \quad , \quad (8.3)$$

С другой стороны, это время должно быть равно отношению шага системы к фазовой скорости, т. е

$$t = \frac{2p}{v_\phi} \quad , \quad (8.4)$$

Приравняв (8.3) и (8.4), получаем

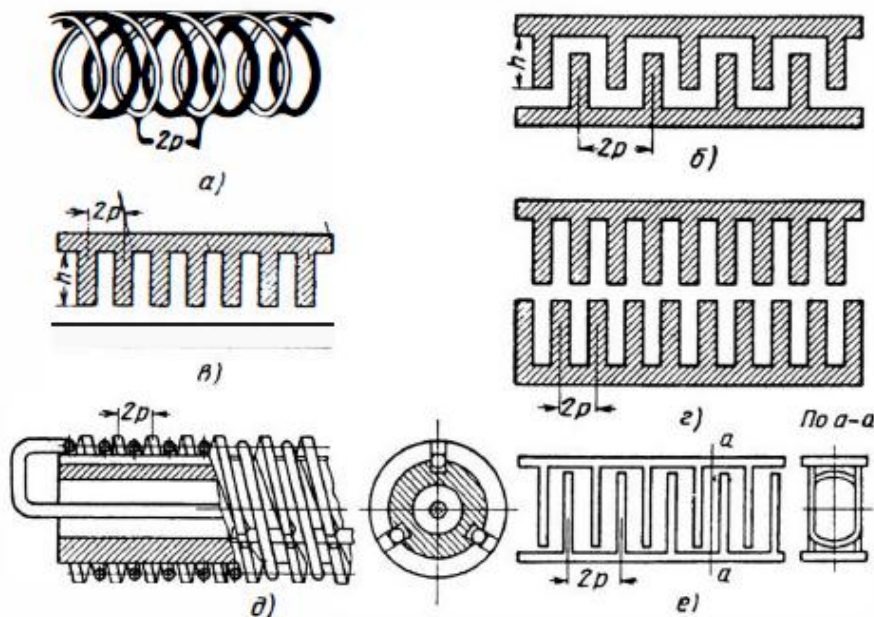
$$v_\phi = \frac{2pc}{\lambda - (2p + 2h)} \quad , \quad (8.5)$$

Выражения (8.2) и (8.5) позволяют найти зависимость длины волны от геометрических размеров замедляющей системы и напряжения на замедляющей системе. Подставив в эти выражения численные значения  $e$ ,  $m$ ,  $c$ , получим

$$\lambda \approx \frac{505 \cdot 2p}{\sqrt{U_0}} + (2p + 2h) \quad , \quad (8.6)$$

При заданных геометрических размерах замедляющей системы длина волны генерируемых колебаний однозначно определяется величиной напряжения на замедляющей системе.

В ЛОВ применяются как штыревые, так и спиральные замедляющие системы. Некоторые из применяемых замедляющих систем показаны на рис. 8.6.



**Рис. 8.6** Замедляющие системы, используемые в ЛОВ: *а* - двухзаходная спираль; *б* - "встречные штыри"; *в* - одиночная "гребенка"; *г* - двоянный блок "гребенок"; *д* - система Суливана; *е* - "встречные шпильки".

Двухзаходная спираль (биспираль) представляет собой двухпроводную линию, свернутую в спираль. Электронный луч проходит внутри спирали. Замедление определяется величиной отношения длины витка спирали к шагу системы. Замедляющая система Суливана, состоящая из винта, в пазах которого помещается спиральный проводник, является одним из вариантов биспирали. Электронный поток в такой системе проходит снаружи спирали. Замедляющая система типа «встречные шпильки» подобна системе типа «встречные штыри». Для всех перечисленных выше типов замедляющих систем характерно то, что они являются модификациями деформированной определенным образом двухпроводной линии. Важнейшее преимущество этих систем - их широкодиапазонность.

Замедляющие системы типа гребенок можно рассматривать как цепочку связанных друг с другом резонаторов, каждый из которых образован щелью между двумя штырями системы. Включение резонаторов в какую-либо электрическую цепь, как известно, вызывает уменьшение полосы пропускания этой цепи. Поэтому гребенчатые замедляющие системы менее широкополосны, чем предыдущие системы.

Применение двоянного блока гребенок обеспечивает более сильную овязь электронного луча с системой по сравнению с одиночной гребенкой, так как в этом случае во взаимодействии участвует как верхняя, так и нижняя части электронного луча.

Наконец, для того чтобы обеспечить эффективное прохождение электронного потока вдоль замедляющей системы, необходимо электронный луч хорошо сфокусировать. Наиболее распространенным способом фокусировки электронного луча в ЛОВ является магнитная фокусировка, осуществляемая с помощью соленоида или постоянного магнита. Направление силовых линий магнитного поля параллельно направлению электронного луча. Механизм фокусирования электронного луча с помощью магнитного поля сводится к следующему. Электроны луча, направление движения которых параллельно силовым линиям магнитного поля, не испытывают никакого воздействия со стороны магнитного

поля. Те же электроны, которые по какой-либо причине отклоняются от направления силовых линий магнитного поля, под действием этого поля начинают двигаться по спиральным траекториям. Оси этих траекторий параллельны силовым линиям магнитного поля. Таким образом, электроны удерживаются в пределах электронного луча. Чем сильнее магнитное поле, тем меньше радиус спиральных траекторий, тем лучше фокусировка электронного пучка.

## **8.2. ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА, МЕТОД И ОБЪЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЛОВ-СПЕКТРОСКОПИИ**

Создание достаточно мощных монохроматических перестраиваемых генераторов послужило основой освоения субмиллиметрового диапазона. Однако для спектроскопии одних генераторов мало. Необходимы дополнительные устройства, которые должны обеспечить канализацию излучения, возможность управления его амплитудой и фазой, определение его параметров, построение достаточно сложных измерительных систем и, наконец, высокочувствительное детектирование. В более длинноволновых СВЧ-диапазонах практически все перечисленные устройства базируются, как правило, на использовании волноводной техники. Из сказанного ранее ясно, что в субмиллиметровом диапазоне металлические волноводы становятся малопригодными из-за возрастающих в них потерь и непомерно жестких требований к механическому изготовлению устройств очень малых размеров. Переход к сверхразмерным волноводам большого сечения нецелесообразен из-за появления большого числа типов колебаний, не позволяющих реализовать метрику и управление излучением. Возможности применения диэлектрических устройств крайне ограничены из-за значительных потерь в этих материалах на субмиллиметровых волнах. Поэтому основные проблемы пришлось решать, как в оптике, так называемыми квазиоптическими методами.

В трактах субмиллиметрового диапазона, как правило, целесообразен переход либо к распространяющемуся в свободном пространстве пучку излучения, либо к пучку в полном диэлектрическом лучевом, обеспечивающем одномодовое распространение электромагнитных волн за счет поглощения остальных типов волн в диэлектрике с потерями. При этом основным элементом, позволившим создать необходимую разнообразную квазиоптическую аппаратуру – от простейших поляризаторов, аттенуаторов и фазовращателей до сложных интерферометров, – стали одномерные вольфрамовые или золоченые проволочные сетки-решетки, натянутые на плоские металлические оправки с размерами  $a \gg \lambda > l > d$ , где  $\lambda$  – длина волны,  $a$  – диаметр оправки,  $l$  – период решетки, практически равный расстоянию между проволоками,  $d$  – диаметр проволоки.

Прохождение субмиллиметрового излучения через решетку с микронными размерами проволоки и периодом в десятки микрон зависит от направления вектора  $\mathbf{E}$  волны относительно направления решетки; при  $\mathbf{E}$ , параллельном проволокам, в них наводится ток и излучение не проходит сквозь решетку, при  $\mathbf{E}$ , перпендикулярном проволокам, волна свободно проходит. Поворотом решетки вокруг оси, перпендикулярной к ее плоскости, можно изменить коэффициент отражения от 0,001 до 0,997 – это хорошее зеркало с переменными коэффициентами отражения и пропускания для плоскополяризованного излучения. Комбинации нескольких решеток в сочетании с фторопластовыми линзами и металлическими зеркалами и рупорами дают возможность построения всей необходимой квазиоптической аппаратуры.

Детектирование излучения проводится оптико-акустическими преобразователями (ОАП), основанными на воздействии на мембрану переменного давления газа при

поглощении им модулированного излучения, полупроводниковыми фоторезисторами (например, охлаждаемыми детекторами из антимонида индия  $n\text{-InSb}$ ), либо полупроводниковыми или сверхпроводящими болометрами. В последнее время в быстродействующих устройствах начали применять электронные болометры, в которых регистрируется нагрев излучением не кристаллической решетки, а электронов в резистивном состоянии сверхпроводника. Эти устройства столь мало инерционны, что позволяют вплоть до терагерцового диапазона волн создавать высокочувствительные супергетеродинные приемники с промежуточными частотами, соответствующими гигагерцовому диапазону волн. Естественно, что в качестве гетеродинов в них перспективно использовать ЛОВ. Особый интерес для спектроскопии представляет возможность применения иногда для детектирования излучения изменения параметров самого исследуемого вещества, позволяющего реализовать балансные методы индикации (об этом речь пойдет ниже).

Для субмиллиметровой спектроскопии наибольший интерес представляют объекты, где характеристические частоты изучаемых процессов соответствуют квантам этого диапазона  $h\nu$ , где  $h$  – постоянная Планка. Среди них вращательные и вращательно-колебательные спектры молекул в газах; спектры поглощения в дипольных и неполярных жидкостях; спектральные и температурные зависимости вещественных и мнимых частей диэлектрической и магнитной проницаемостей – в твердых диэлектриках (включая сегнетоэлектрики и ферриты); спектры примесей, комплексов, резонансов и других объектов в полупроводниках. Наконец, субмиллиметровому диапазону волн соответствует энергетическая щель в большинстве сверхпроводниковых материалов.

В зависимости от целей важными оказываются те или иные особенности созданной аппаратуры:

- при измерении очень узких линий (газы, полупроводники) особо важны монохроматичность ЛОВ и перестройка частоты в широких пределах;
- при исследовании широких областей дисперсии вблизи фазовых переходов (сегнетоэлектрики, сверхпроводники) широкий диапазон перестройки генератора и большой динамический диапазон, то есть диапазон регистрируемых прибором изменений мощности;
- при изучении быстро протекающих во времени процессов (полупроводники, металлы) безынерционность перестройки частоты и возможность высокочастотной модуляции излучения.

Иногда необходимо сочетание ряда параметров. Так, например, при исследовании сложных молекулярных спектров газов необходимы и высокое разрешение, и большой динамический диапазон, и широкий диапазон перестройки по частоте.

В связи с тем что субмиллиметровые ЛОВ-спектрометры и сейчас являются уникальными устройствами, а квазиоптическая аппаратура позволяет легко их видоизменять в зависимости от задач эксперимента, к настоящему времени практически не организован серийный выпуск универсальных стандартных приборов, а разработаны схемы, которые обеспечивают возможность измерения параметров веществ, находящихся **в твердом, жидком и газообразном состояниях** с необходимыми для исследуемых объектов разрешающей способностью и чувствительностью. В табл. 3 проводится сравнение характеристик ЛОВ-спектрометров с другими наиболее чувствительными спектрометрами тех же диапазонов. Видно, что ЛОВ-спектрометры на несколько порядков величины лучше. Кроме того, они могут применяться и тогда, когда фурье-спектрометры не могут быть использованы: для образцов с очень малыми коэффициентами пропускания, при сильно анизотропных образцах, для материалов с узкими резонансными линиями и т.д.

**Таблица 3.** Сравнение характеристик ЛОВ-спектрометров с характеристиками фурье-спектрометров

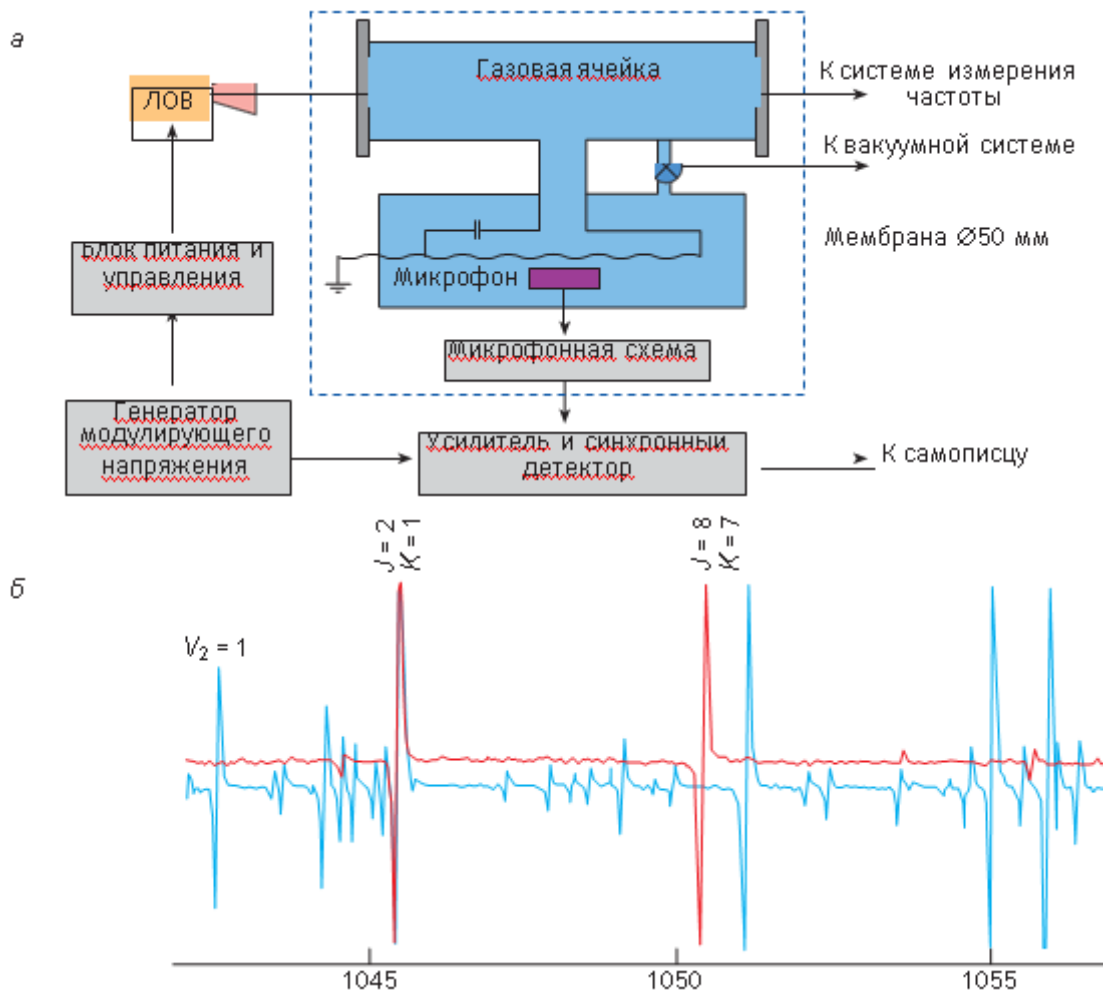
| Основная характеристика                                 | Диапазон длин волн |                       |                   |                       |
|---------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|
|                                                         | 2–1 мм             |                       | 1–0,2 мм          |                       |
|                                                         | ЛОВ-спектрометр    | фурье-спектрометр     | ЛОВ-спектрометр   | фурье-спектрометр     |
| Разрешающая способность                                 | $10^5$             | 100–200               | $10^5$            | 200–1000              |
| Динамический диапазон изменения регистрируемого сигнала |                    | 2–10                  |                   | 10–100                |
| конденсированные среды                                  | $10^6$             |                       | $10^5$            |                       |
| газы                                                    | $10^7$             |                       | $10^7$            |                       |
| Погрешность определения абсолютного значения частоты    |                    | $10^{-3}$ – $10^{-2}$ |                   | $10^{-3}$ – $10^{-2}$ |
| конденсированные среды                                  | $5 \cdot 10^{-5}$  |                       | $5 \cdot 10^{-4}$ |                       |
| газы                                                    | $10^{-8}$          |                       | $10^{-8}$         |                       |

Рассмотрим несколько характерных примеров, где результаты представляются наиболее впечатляющими и без ЛОВ-спектрометров вообще не могли бы быть получены.

**Первый пример** посвящен измерению спектров **газов**, где при исследовании вращательных спектров полярных молекул и наиболее низкочастотных колебательных спектров молекул необходимо определение огромного числа узких линий, интенсивность которых может отличаться на много порядков.

В стандартной схеме, где при регистрации по обычной методике, основанной на измерении поглощения газом излучения, из-за сравнительно малых коэффициентов поглощения полезный сигнал наблюдался бы на большом фоне, вызванном нерезонансным излучением. Влияние помех растет с увеличением мощности генератора, а значительная мощность необходима для получения достаточного резонансного поглощения. Это противоречие снимается, если регистрировать не изменение прошедшего через исследуемый газ излучения, а изменение параметров вещества под действием достаточно мощного перестраиваемого по частоте монохроматического излучения, например использовать изменение давления при нагревании газа поглощенным излучением. Схема спектрометра с таким “радио-акустическим” детектором приведена на рис. 8.7. В нем излучение ЛОВ модулируется звуковой частотой и медленно сканируется по частотному диапазону. В газовой ячейке помещается чувствительный микрофон. При частотах ЛОВ, соответствующих линиям поглощения, газ нагревается и в нем с частотой модуляции изменяется давление. Эти изменения регистрируются микрофоном. Такой спектрометр при мощности ЛОВ 10 мВт имеет чувствительность  $10^{-8}$  см<sup>-1</sup>, разрешающую способность  $10^5$ – $10^6$  и способен регистрировать около миллиона линий.

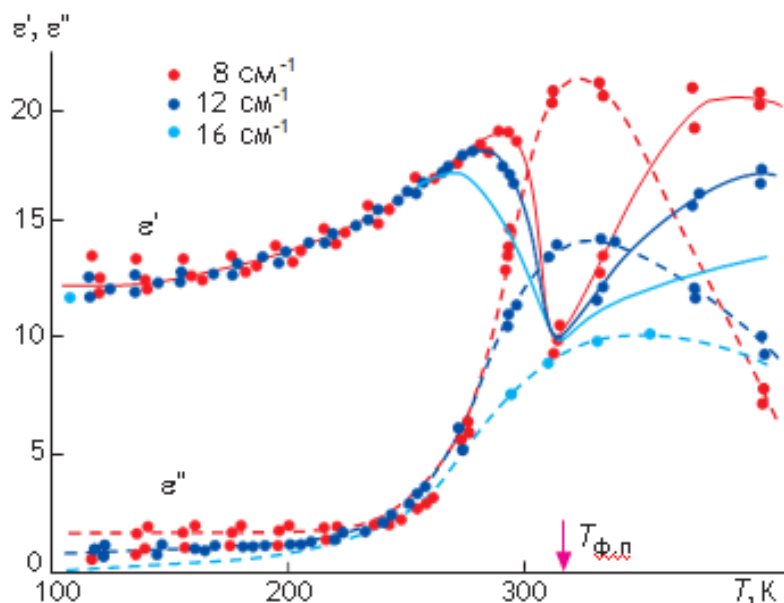
На рис. 8.7 приведен образец записи спектров аммиака NH<sub>3</sub> и сернистого газа SO<sub>2</sub> (здесь регистрировали производные линий), иллюстрирующий возможность одновременно записывать с помощью радио-акустического детектора различные спектры при помещении на пути луча нескольких газовых ячеек с микрофонами для получения наряду с исследуемым и опорного спектра. Описанный способ индикации является уже упоминавшимся балансным, или нулевым, методом: при отсутствии полезного сигнала отклик спектрометра равен нулю, так как при этом регистрируется не изменение прошедшей к детектору мощности, а изменение параметров исследуемого вещества.



**Рис. 8.7** Структурная схема (а) ЛОВ-спектрометра с радио-акустическим детектором для исследования газов и пример (б) одновременной записи субмиллиметровых спектров аммиака (исследуемый, красная кривая) и сернистого газа (опорный, голубая кривая) на частотах выше 1 ТГц.

**Второй пример** характеризует возможности широкого диапазона перестройки и большого динамического диапазона ЛОВ-спектрометра при изучении **твердых диэлектриков**.

На рис. 8.8 приведена температурная зависимость действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости кристалла гидрофосфата свинца  $\text{PbHPO}_4$  в области частот и температур, соответствующих фазовому переходу из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Коллективные возбуждения молекул, в результате которых и возникает сегнетоэлектрическое состояние, сопровождаются появлением у анизотропного кристалла аномально высоких значений показателя преломления (10–100) и поглощения ( $100 \text{ см}^{-1}$ ), что делает его исключительно сложным объектом даже для ЛОВ-спектроскопии и практически недоступным для фурье-спектрометров.



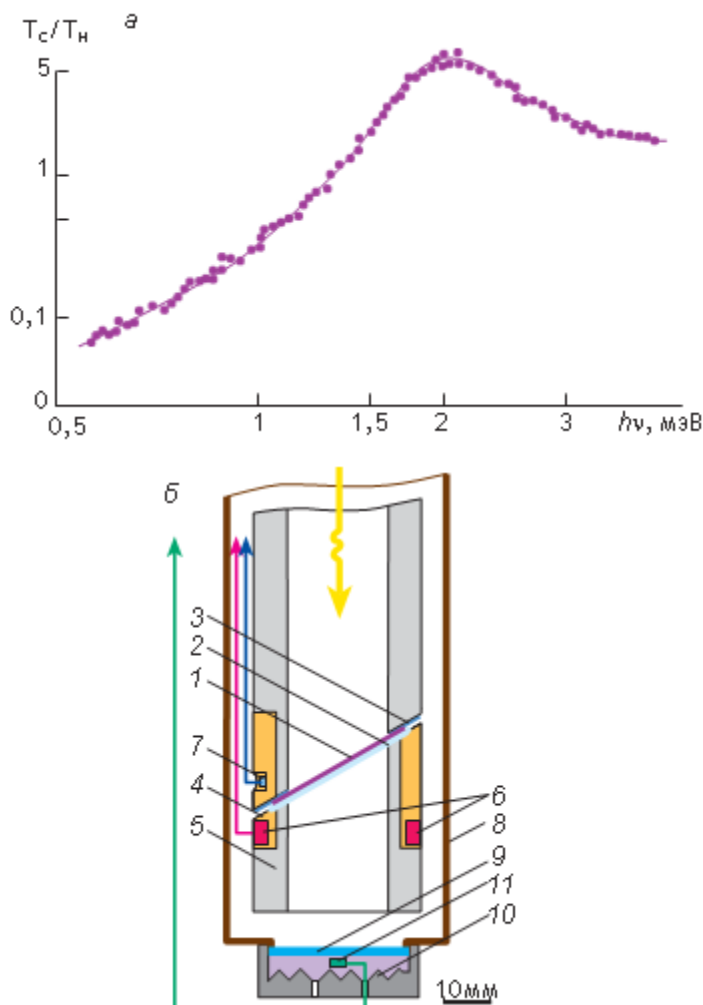
**Рис. 8.8** Температурная зависимость действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  частей диэлектрической проницаемости  $\text{RbHPO}_4$  в сегнетоэлектрической и параэлектрической областях. Стрелкой отмечена температура фазового перехода  $T_{\phi.п}$

**Последний пример** приведем из области исследования **сверхпроводников**. Для спектроскопии сверхпроводников субмиллиметровые волны используются уже давно, но из-за недостаточного разрешения, малой чувствительности и динамического диапазона обычных спектрометров в последние годы этот метод почти не применяется. Его заменила туннельная спектроскопия. Однако с ее помощью удастся получить информацию, по-видимому, лишь о слое сверхпроводника, непосредственно прилегающем к туннельному контакту. Развитие ЛОВ-спектроскопии кардинально меняет ситуацию. Значительный динамический диапазон ЛОВ-спектрометра позволяет не только измерять спектры достаточно толстых образцов, но и изучать нелинейные эффекты в сверхпроводниках. Разработанные методики позволяют изучать как пропускание  $T_i$  и отражение  $R$ , так и поглощение  $A$  излучения. Объектами исследования могут быть объемные образцы и пленки с различными параметрами (толщиной, покрытием, подложкой). Более того, в рамках одного эксперимента можно определить сразу две характеристики образца ( $T_i$ ,  $R$  или  $A$ ,  $R$ ) и их зависимости от температуры, магнитного поля, мощности излучения. Измерения могут включать исследование кинетических характеристик.

Приведем результаты одного из экспериментов. В нем измерены спектры пропускания пленок ванадия V, ниобия Nb и нитрида ниобия NbN толщиной от 75 до 3000 Å на ЛОВ-спектрометре, в котором детектор из n-InSb помещался за исследуемым образцом. Образец в гелиевом криостате нагревался до температуры сверхпроводящего перехода и измерялся его спектр пропускания в нормальном состоянии  $T_H(\nu)$ , затем температура понижалась, и спектр измерялся в сверхпроводящем состоянии  $T_C(\nu)$ . На рис. 8.9 приведен спектр отношения  $T_C / T_H(\nu)$  для образца ванадия V толщиной 300 Å, из которого может быть определено значение энергии щели и некоторые другие параметры сверхпроводника.

Особенностью этого эксперимента является реализация динамического диапазона спектрометра до  $10^9$  (для измерения пропускания достаточно толстых сверхпроводящих пленок) при эффективном подавлении паразитных резонансов в тракте несмотря на очень высокий коэффициент отражения сверхпроводящей пленки. Для этого образец (рис. 8.9), представляющий собой пленку исследуемого материала 1 на диэлектрической подложке 2,

зажимается с прокладками 3 из индия In в латунную обойму 4 и располагается в квазиоптическом тракте с поглощающими стенками 5 так, чтобы перекрыть все сечение лучевода ( $\varnothing$  20 мм) и чтобы угол между осью тракта и нормалью к пленке составлял  $\sim 20^\circ$ . Снаружи обоймы наматывается нагреватель 6 и прикрепляется термометр 7. Лучевод с образцом помещается в вакуумный чехол 8 из нержавеющей стали с кварцевым окном 9, за которым непосредственно в жидком гелии перед согласованной нагрузкой 10 располагается детектор 11 из n-InSb. Поглощение излучения, отраженного от неоднородностей в тракте, и прежде всего от исследуемого образца, происходит в стенках тракта, а вакуумное индиевое уплотнение полностью устраняет огибание излучением образца.



**Рис. 8.9** Спектр (а) отношения  $T_c/T_n(v)$  для образца ванадия толщиной 300 Å и конструкция камеры (б) со сверхпроводящим образцом и детектором

Очевидно, что рассмотренными вопросами проблема применений и перспектив субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии ни в коей мере не исчерпывается. Особое значение для ее широкого внедрения в практику имеют дальнейшее совершенствование аппаратуры, основанной на использовании ЛОВ, выпуск разнообразного ассортимента измерительных и управляющих квазиоптических устройств субмиллиметрового диапазона волн, а также дальнейшая автоматизация измерений.

### Глава 3. Методы измерения диэлектрической проницаемости

#### §9. НЕКВАЗИОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Актуальные задачи при проведении прикладных измерений обычно связаны с исследованием диэлектрических свойств новых материалов.

Конкретным выражением диэлектрического отклика являются действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , а также проводимость  $\sigma$ , тангенс угла потерь  $\tan\delta$  и др.

В литературе имеются сведения об использовании большого числа методов для измерения диэлектрических проницаемостей вещества на разных частотах. Условно все методики измерений можно разделить на два типа: контактные и бесконтактные. При этом могут использоваться хорошо известные принципы исследования, например: в открытом или закрытом резонаторе (резонансный метод), в свободном пространстве (интерференционный метод), при использовании параллельных пластин (импедансный метод), при использовании линии передачи, коаксиального пробника и т. д.

Со временем методики совершенствуются и модифицируются, увеличивается точность измерений, измерительные установки становятся более универсальными, компьютер позволяет быстро обрабатывать и выводить итоговые результаты в удобном виде.

**Таблица 4.** Технические характеристики установки Novocontrol “Concept 40”

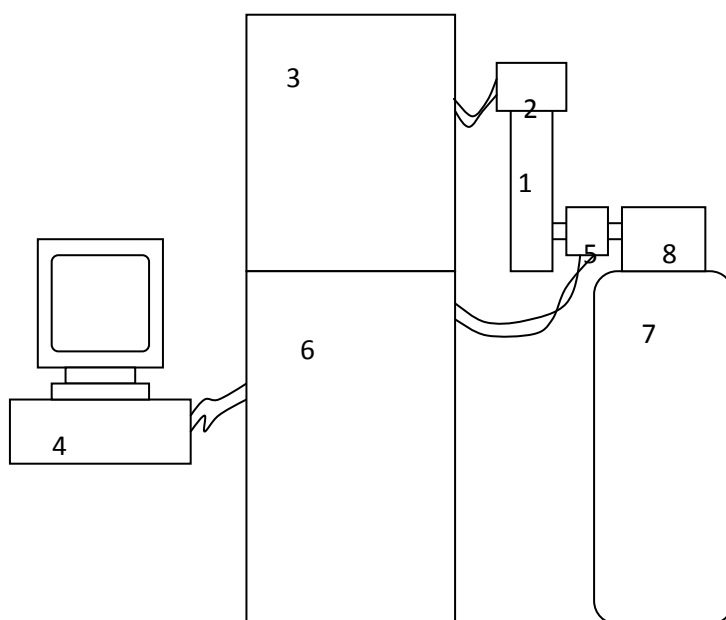
|                                                |                                                         |                                          |
|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Анализатор импеданса<br>Novocontrol Alpha-S    | Частота                                                 | 1 МГц – 10 МГц                           |
|                                                | Емкость                                                 | $10^{-15}$ Ф ... 1 Ф                     |
|                                                | Импеданс                                                | $10^{-2}$ .. $10^{14}$ Ом                |
|                                                | Точность измерения диэлектрической проницаемости        | 1-5%                                     |
|                                                | Точность измерения тангенса угла диэлектрических потерь | $< 3 \cdot 10^{-5}$                      |
|                                                | Типичное время измерения (40 точек)                     | 5 мин                                    |
| Система термостатирования<br>QUATRO Cryosystem | Диапазон температур                                     | -160 ... 400 °C                          |
|                                                | Точность термостатирования                              | 0,01 °C                                  |
|                                                | Скорость изменения температуры                          | 0,01 .. 30 °C/мин                        |
|                                                | Время термостатирования                                 | < 8 мин (0,1 °C)                         |
|                                                | Расход азота                                            | 1 л/ч<br>(для $T < -100^\circ\text{C}$ ) |

### 9.1. ИЗМЕРЕНИЯ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ДИАПАЗОНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН: ИМПЕДАНСНЫЙ МЕТОД

Для измерения диэлектрических свойств вещества *на низких частотах* обычно используется контактная методика измерения импеданса. При этом из полученных спектров импеданса автоматически рассчитываются спектры комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости. В качестве примера в интервале частот  $10^{-3}$ - $10^7$  Гц можно привести широкополосный диэлектрический спектрометр типа “Concept 40” (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co). Установка состоит из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда Дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота (рис. 9.1). Технические характеристики действующей установки указаны в табл. 4.

Образец, находящийся в измерительной камере, термостатируется при помощи продувки азотом (охлажденным) до заданной температуры.

Установка “Concept 40” включает в себя плату сопряжения с персональным компьютером и программное обеспечение для сбора данных.



**Рис. 9.1. Схема установки по измерению импедансных спектров:** 1 – измерительная термостатируемая камера; 2 – преобразователь сигнала; 3 импедансный спектрометр; 4 – ПК и плата коммутации со спектрометром; 5 - испаритель азота; 6 – система контроля потока и температуры азота, подаваемого в измерительную камеру 1; 7 - сосуд Дьюара с азотом; 8 – устройство испарения и подачи азота в нагреватель 5.

Спектрометр состоит из генератора переменного напряжения, которое подается на образец, и анализатора тока, измеряющего величину тока и его сдвиг по фазе относительно напряжения генератора. При этом на образец с генератора подается переменное напряжение  $U(t) = U_0 \cos(\omega t)$  и проводятся измерения тока, проходящего через образец и имеющего задержку по фазе относительно напряжения  $I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}(I_0 \exp(i\omega t + \varphi))$ . В комплексном виде  $I^*(\omega) = I' + iI''$ . Комплексный импеданс определяется соотношением

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)} \quad (9.1)$$

В качестве экспериментальных данных определяются значения мнимой и действительной части импеданса ячейки с измеряемым образцом. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной проводимости рассчитываются из спектров импеданса по следующим формулам:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \frac{1}{C_0}, \quad \sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = \frac{1}{Z^*(\omega) S} \frac{d}{S} \quad (9.2)$$

где  $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$  - емкость пустой ячейки.

#### **Достоинства метода**

1. Ультраширокий частотный диапазон.
2. Неразрушающий.
3. Метод позволяет измерять вещества с достаточно большим поглощением.
4. Возможность комплексных измерений, включая температурные.
5. Наилучший для низких частот.

#### **Условия использования**

1. Непосредственный контакт с образцом.
2. Образец однородный с двумя плоскопараллельными поверхностями.
3. Необходимость подготовки образца к измерениям.
4. Размеры образца варьируются в узких пределах.

### **9.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ В МИКРОВОЛНОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

В отличие от низкочастотных измерений вместо систем с сосредоточенными параметрами **в микроволновой области спектра** применяются системы с распределенными параметрами. Соответственно видоизменяются и методики исследования диэлектрических свойств вещества. Существование большого количества методов измерения определяется наличием разнообразных передающих устройств, возможностью выбора образцов различной формы и их размещения, удобных для измерения параметров и непрерывным совершенствованием соответствующей анализирующей аппаратуры.

Обычно в СВЧ-диапазоне используется следующая **классификация** методов исследования диэлектрических свойств вещества:

- 1) методы, использующие направленные волны;
- 2) резонансные методы;
- 3) методы, использующие волны в свободном пространстве.

Наиболее распространенные волноводные методы основаны на изучении волн, прошедших через образец или от него отраженных.

Методы, при которых рассматриваются волны в свободном пространстве, также можно разделить на две подгруппы, соответствующие изучению отраженной или прошедшей через образец волны.

Резонансные методы отличаются между собой видом резонансных систем, образованных из различных линий передач, типом возбуждаемых в них колебаний, формой образца и местом его размещения в резонаторе.

С точки зрения физических принципов взаимодействия излучения с веществом все рассмотренные методы можно разделить на:

- 1) методы, основанные на изучении поля стоячей волны в исследуемом диэлектрике;

- 2) методы, основанные на исследовании волн, прошедших через образец;
- 3) методы, основанные на рассмотрении волн, отраженных от исследуемого диэлектрика;
- 4) методы, основанные на резонансных явлениях в системе с образцом.

### 9.3. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЛИНИИ

В короткозамкнутом отрезке прямоугольного металлического волновода размещается диэлектрический образец толщиной  $d$ , заполняющий все поперечное сечение волновода. В отсутствие образца в волноводе устанавливается чисто стоячая волна (Рис. 9.2(а)). При этом для длины волны в волноводе справедлива формула

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{кр}}\right)^2}}, \quad (9.3)$$

где  $\lambda_0$  – длина волны в свободном пространстве,  $\lambda_{кр} = 2a$  – критическая длина волны для данного волновода,  $a$  – длина большей стенки прямоугольного волновода.

Узлы стоячей волны расположены на расстоянии  $\lambda_g/2$  друг от друга и от короткозамыкающей пластины. При внесении образца напряженность поля в узлах уже не достигает нуля (Рис. 9.2(б)), так как амплитуда отраженной волны за счет поглощения в образце становится меньше падающей. Кроме того, все минимумы стоячей волны смещаются в сторону образца, поскольку длина волны в пустом волноводе больше длины волны в диэлектрике.

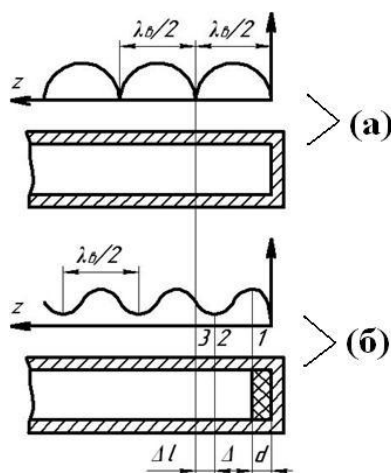


Рис. 9.2. Картины поля стоячей волны в волноводе: (а) – без диэлектрика, (б) – с диэлектриком

Указанные изменения картины стоячей волны зависят от свойств исследуемого диэлектрика. Решая соответствующую электродинамическую задачу, характеристики диэлектрического образца связываются с измеряемыми величинами – коэффициентом бегущей волны и положением узла стоячей волны относительно поверхности образца, комплексным трансцендентным уравнением

$$\frac{th\gamma_1 d}{\gamma_1 d} = -j \frac{\lambda_g}{2\pi d} \cdot \frac{K_g - jtg\theta}{1 - jK_g tg\theta}, \quad (9.4)$$

где  $d$  – толщина образца,  $\gamma_1$  – постоянная распространения в образце,  $K_g$  – коэффициент бегущей волны,  $\theta = 2\pi\Delta/\lambda_g$  – фазовый угол,  $\Delta = \lambda_g/2 - d - \Delta l$  – расстояние от поверхности образца до первого узла стоячей волны,  $\Delta l$  – смещение любого узла стоячей волны, обусловленное внесением образца.

Решение этого уравнения упрощается при исследовании диэлектриков с малыми потерями. Представляя постоянную распространения в комплексном виде  $\gamma_1 = \alpha_1 + j\beta_1$  и пренебрегая величинами второго порядка  $K_\epsilon^2$  и  $\alpha^2$ , для определения  $\alpha_1$  и  $\beta_1$  можно получить соотношения

$$\frac{tg\beta_1 d}{\beta_1 d} = -\frac{\lambda_\epsilon tg\theta}{2\pi d} \quad (9.5)$$

$$\alpha_1 d = K_\epsilon \frac{\beta_1^2 d^2}{2\pi d} \cdot \frac{1 + tg^2\theta}{\beta_1 d(1 + tg^2\beta_1 d) - tg\beta_1 d} \quad (9.6)$$

Откуда следует

$$\epsilon' = \frac{1 + \left(\frac{a}{\pi}\right)^2 \cdot \beta_1^2}{1 + \left(\frac{2a}{\lambda_\epsilon}\right)^2} \quad (9.7)$$

$$\epsilon'' = \frac{2\alpha_1\beta_1}{(2\pi)^2 \left(\frac{1}{2a} + \frac{1}{\lambda_\epsilon}\right)} \quad (9.8)$$

Волноводный метод при использовании линии передачи позволяет проводить измерения диэлектрической проницаемости различных твердых и жидких веществ в широком диапазоне длин волн. Этот диапазон простирается от нескольких метров до миллиметров, когда применение волноводных методов становится нецелесообразным из-за снижения точности измерений. Указанная коротковолновая граница определяется, в основном, конструктивными соображениями, ограничивающими поперечное сечение линии.

#### **Достоинства метода**

1. Широкополосный.
2. Неразрушающий.

#### **Условия использования**

1. Отсутствие воздушных зазоров между образцом и волноводом.
2. Образец немагнитный, изотропный, однородный с плоской границей.
3. Метровый и сантиметровой диапазон использования.

### **9.4. МЕТОД КОАКСИАЛЬНОГО ПРОБНИКА**

Коаксиальный пробник обычно используется для измерений в диапазоне  $10^6 - 10^7$  Гц. Такой зонд с открытым концом (рис. 9.3) фактически является отрезком линии передачи.

Измерение параметров материала производится касанием зонда твердой поверхности образца, причем поверхность должна быть достаточно ровной и гладкой. Диаметр образца должен быть как минимум в два раза больше диаметра коаксиального пробника. Толщина измеряемого материала должна быть такой, чтобы величина электрического поля на противоположной поверхности образца спадала как минимум на два порядка. Погружая зонд в

жидкость или порошок, этим методом можно измерить диэлектрические параметры и таких материалов.

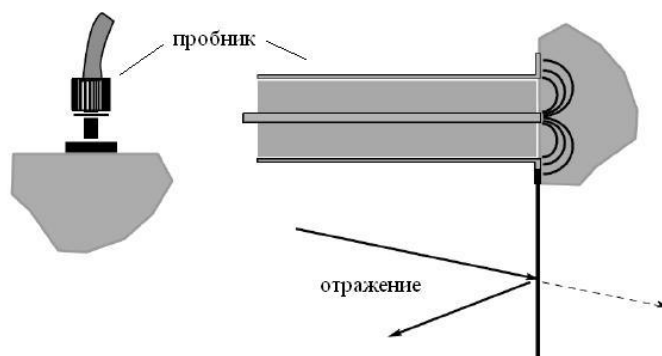


Рис. 9.3. Схематичное изображение коаксиального пробника

На границе между пробником и измеряемым материалом возникает скачок импеданса, приводящий к отражению сигнала от поверхности образца. Таким образом, измерив на конце коаксиального пробника комплексный коэффициент отражения  $R$ , можно рассчитать диэлектрическую проницаемость по формуле:

$$\varepsilon^* = \frac{1 - R}{i\omega Z_0 C_0 (1 + R)} - \frac{C_f}{C_0}, \quad (9.9)$$

где  $C_0$  и  $C_f$  – краевые ёмкости, характеризующие зонд (определяются путем калибровки),  $Z_0$  – импеданс зонда. Погрешность измерений не хуже 5%.

#### Достоинства метода

1. Широкополосный.
2. Неразрушающий.
3. Наилучший для жидкостей и порошков.

#### Условия использования

1. Отсутствие воздушных зазоров, непосредственный контакт с образцом.
2. Образец немагнитный, изотропный, однородный с плоской границей.
3. Локальность зоны воздействия.
4. Ограничение по толщине материала.
5. Ограничение по точности измерения  $\varepsilon^*$  при низких потерях в образце.

### 9.5. МЕТОД ОБЪЁМНОГО РЕЗОНАТОРА

Этот метод использует отрезок прямоугольного металлического волновода замкнутый с двух сторон с диафрагменной связью через торцевые пластины. В результате имеем высокودобротную структуру – объёмный резонатор, имеющий ряд резонансов на разных частотах. Исследуемый образец, размещаемый в объеме резонатора (рис. 9.4), изменяет частоту и добротность последнего. Используя эти параметры можно рассчитать комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) + i\varepsilon''(f)$ .

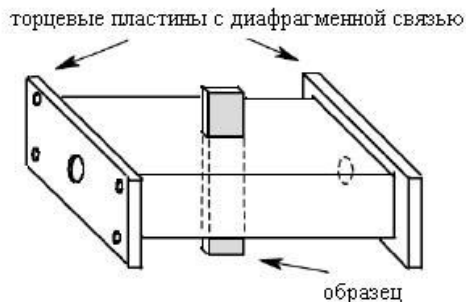


Рис. 9.4. Объемный резонатор с образцом

Для измерения диэлектрических свойств образец должен быть расположен в максимуме электрического поля. Для этого необходимо вставить образец в отверстие в середине волновода, при этом нечетное число полуволин  $n=2k+1$  обеспечивает необходимое условие измерения. Резонансный метод измерения требует малых размеров образца, что приводит к небольшому изменению полей. Это малое возмущение позволяет измерить результирующее смещение резонансной частоты и изменение добротности объемного резонатора. Допущение малого возмущения позволяет упростить формулы для расчета диэлектрических свойств материала:

$$\varepsilon' = \frac{V_{рез}(f_{рез} - f_{об})}{2V_{об}f_{об}} + 1 \quad (9.10)$$

$$\varepsilon'' = \frac{V_{рез}}{4V_{об}} \left( \frac{1}{Q_{об}} - \frac{1}{Q_{рез}} \right) \quad (9.11)$$

где  $V_{рез}$  – объем пустого резонатора,  $V_{об}$  – объем образца в резонаторе,  $Q_{рез}$  и  $f_{рез}$  – добротность и частота пустого резонатора соответственно,  $Q_{об}$  и  $f_{об}$  – добротность и частота резонатора с образцом соответственно.

Добротность определяется шириной  $\Delta f$  на полувысоте резонансной кривой с центральной частотой  $f$ :

$$Q = \frac{f}{\Delta f} \quad (9.12)$$

Данный метод обладает высокой точностью только при определенных условиях. Так необходимо иметь высокое разрешение по частоте, чтобы точно фиксировать малое изменение добротности резонатора. С большой точностью должны быть известны размеры поперечного сечения образца. Есть дополнительная ошибка, связанная с упрощением формул (метод малых возмущений). И, наконец, данный метод имеет ограничения для образцов с малыми потерями из-за относительно небольшой добротности используемого прямоугольного резонатора.

#### Достоинства метода

1. Простой.
2. Точный.

#### Условия использования

1. Измерения на одной или нескольких частотах.
2. Малые размеры образца.
3. Метод позволяет измерять вещества с низкими потерями.

## §10. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ В ОТКРЫТОМ РЕЗОНАТОРЕ

По мере увеличения частоты и перехода из мегагерцового в гигагерцовый и терагерцовый диапазоны измерения физических свойств материалов таких, как диэлектрическая проницаемость, усложняются. Это обусловлено в первую очередь тем фактором, что в этих диапазонах начинают сильно сказываться волновые свойства излучения, поскольку длина волны становится сопоставима с размером аппаратуры.

Для преодоления этих сложностей существуют различные методики, например, использование в качестве инструмента открытого резонатора (ОР), чьи размеры намного превышают длину волны. Так при помощи чувствительного ОР можно измерять параметры листовых и пленочных диэлектриков с малыми потерями. Характеристики лабораторной установки с ОР и регистрирующей аппаратурой представлены в табл. 5.

При этом методы измерений в ОР могут быть различными.

**Таблица 5.** Технические характеристики установки с ОР

|                                                                           |                                      |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Диапазон рабочих частот при использовании генератора Г4-141:<br>(Г4-142): | 37,5 - 53,5 ГГц<br>(53,5 - 78,3 ГГц) |
| Минимальный шаг по частоте:                                               | 0,5 МГц                              |
| Диапазон изменения расстояний между зеркалами ОР:                         | 0 - 85 мм                            |
| Максимальная величина добротности исследуемых колебаний ОР:               | $10^5$                               |
| Типичное время измерения (2000 точек)                                     | 10 мин                               |

### 10.1. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СДВИГА РЕЗОНАНСНОЙ ЧАСТОТЫ

Пусть ОР представляет собой пару зеркал, одно из которых полусферическое, а другое плоское (Рис. 10.1). Электромагнитные поля в таком случае традиционно выводятся в скалярном параксиальном приближении, которое описывает резонансные моды в условиях резонанса Гауссова пучка. Рассмотрим резонатор, содержащий слой диэлектрика. Когда на плоское зеркало помещен образец толщины  $d$ , условие резонанса имеет вид:

$$\frac{1}{n} \operatorname{tg}(nkd - \Phi_d) = -\operatorname{tg}(kl - \Phi_l), \quad (10.1)$$

где

$$\Phi_d = \arctg\left(\frac{d}{nz_0}\right), \quad \Phi_l = \arctg\left(\frac{l^*}{z_0}\right) - \arctg\left(\frac{d}{n^2 z_0}\right) \quad (10.2)$$

$$z_0 = \sqrt{l^*(R_0 - l^*)}, \quad k = \frac{2\pi f}{c}, \quad l^* = l + \frac{d}{n^2}, \quad l = L - d, \quad (10.3)$$

учитывая, что  $L$  – длина резонатора,  $R_0$  – радиус кривизны зеркала,  $f$  – резонансная частота,  $d$  – толщина образца,  $n = \sqrt{\varepsilon'}$  – коэффициент преломления диэлектрика.

Уравнение (10.1) решается относительно  $n = \sqrt{\varepsilon'}$ , откуда определяется диэлектрическая проницаемость образца.

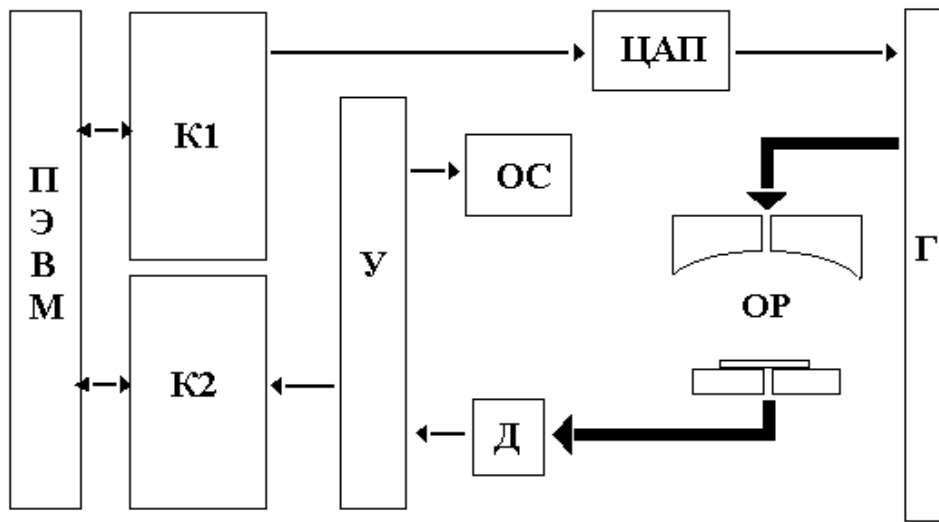


Рис. 10.1. Схема установки с ОР и управлением частотой

Г – генератор миллиметрового диапазона, ОС – контрольный осциллограф,  
 ОР – открытый резонатор, К1 – контроллер N1,  
 Д – детектор миллиметрового излучения, К2 – контроллер N2 с АЦП,  
 ЦАП – цифроаналоговый преобразователь, ПЭВМ – персональный компьютер  
 У – усилитель сигнала,

*Принцип работы установки – это измерение резонансной частоты открытого резонатора при внесении в него диэлектрического образца. Длина резонатора в этом случае остается неизменной.*

При этом тангенс угла потерь диэлектрика напрямую связан с добротностью резонатора, когда на плоское зеркало помещен образец:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{2nkd(l + d\Lambda)}{Q_e \{2nkd\Lambda - \Lambda \sin(nkd - \Phi_d)\}}, \quad (10.4)$$

где

$$\Lambda = \frac{n^2}{n^2 \cos^2(nkd - \Phi_d) + \sin^2(nkd - \Phi_d)}, \quad (10.5)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_d} - \frac{1}{Q_x}, \quad Q_x = Q_0 \frac{2(d\Lambda + l)}{L(\Lambda + 1)}, \quad (10.6)$$

учитывая, что  $Q_d$  – измеренная добротность резонатора с образцом,  $Q_0$  – измеренная добротность пустого резонатора.

## 10.2. МЕТОДИКА ЛИНЕЙНОЙ КОМПЕНСАЦИИ ПЕРВОНАЧАЛЬНОГО РЕЗОНАНСА

На рис. 10.2 представлена симметричная схема резонатора с двумя полусферическим зеркалами. При внесении в ОР диэлектрической пластины толщиной  $d$  появляется фазовый сдвиг. Для компенсации фазового сдвига и восстановления первоначального резонанса требуется переместить одно из зеркал на величину  $\Delta L$ , которая связана с фазовым сдвигом следующим образом:  $(k_1 - k_2)d + \Phi = k_0 \Delta L$ . Это уравнение можно записать как:

$$n = \frac{k_1}{k_0} = \sqrt{\varepsilon'} = 1 + \frac{\Delta L}{d} - \frac{\Phi}{k_0 d}, \quad (10.7)$$

где  $n$  – показатель преломления,  $k_0$  – постоянная распространения в вакууме,  $\Phi$  – малая поправка к основному фазовому сдвигу.

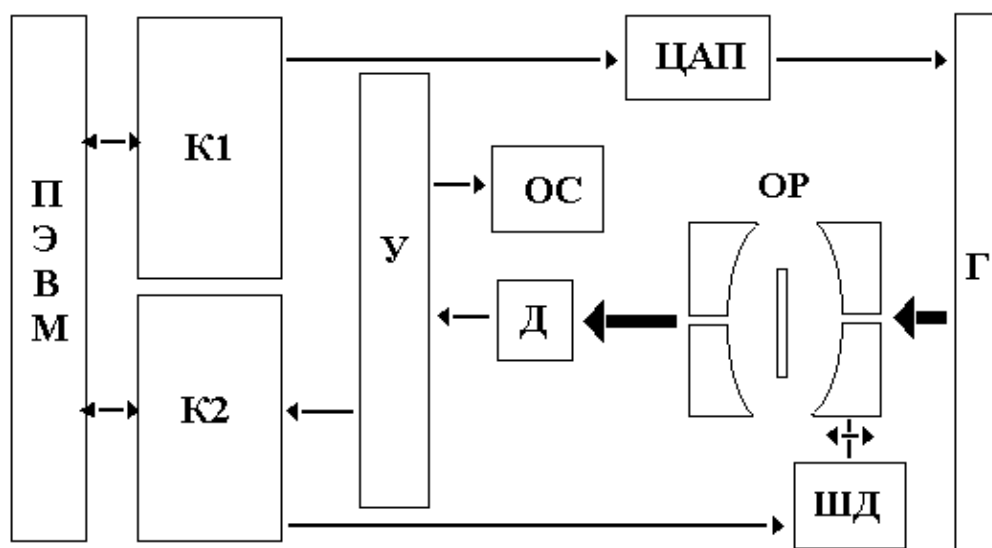


Рис. 10.2. Схема установки с изменяемой геометрией ОР

Г – генератор миллиметрового диапазона,  
ОР – открытый резонатор,  
Д – детектор миллиметрового излучения,  
ЦАП – цифроаналоговый преобразователь,  
У – усилитель сигнала,

ОС – контрольный осциллограф,  
К1 – контроллер N1,  
К2 – контроллер N2 с АЦП,  
ПЭВМ – персональный компьютер,  
ШД – шаговый двигатель

Величина  $\varepsilon'$  определяется методом последовательного приближения. Первое приближение  $n=1+\Delta L/d$  подставляется в выражение для  $\operatorname{tg} \Phi$ :

$$\operatorname{tg} \Phi = \frac{\sin 2nk_0d}{\left(\frac{n+1}{n-1}\right)^2 - \cos 2nk_0d} \quad (10.8)$$

Затем находится новое  $n$  и т.д. до тех пор, пока разница  $\Delta n$  не станет пренебрежимо малой величиной. При этом ошибка измерения  $\varepsilon'$  составляет 1% и определяется в основном погрешностями измерения толщины диэлектрика  $d$  и перемещения зеркала  $\Delta L$ .

*Принцип работы установки – это измерение линейного смещения одного из зеркал при внесении в ОР диэлектрического образца для компенсации первоначального резонанса.*

#### **Достоинства метода**

1. Размеры образца варьируются в широких пределах.
2. Неразрушающий, бесконтактный и контактный.
3. Точный.

#### **Условия использования**

1. Достаточно узкий частотный диапазон.
2. Образец – плоскопараллельная пластина.
3. Метод позволяет измерять вещества только с малым поглощением.

Выбор между двумя методиками при использовании ОР определяется следующими условиями. В одном случае необходимо с максимальной точностью измерять линейное смещение зеркала ОР и обеспечить размещение (крепление) образца в объеме ОР. В другом случае образец лежит на плоском зеркале, но необходимо обеспечить максимальную точность определения частоты.

### **10.3. ДИАГНОСТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДВУСЛОЙНЫХ СТРУКТУР**

Рассмотрим методики измерения  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в открытом резонаторе применительно к двухслойным структурам. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 10.3.

Образец, представляющий собой плоскопараллельную двухслойную структуру, размещался в объеме ОР, состоящего из плоского и полусферического металлических зеркал, вблизи плоского зеркала. Через отверстие связи (в плоском зеркале) с СВЧ-генератора на вход ОР подавался сигнал с длиной волны  $\lambda = 4 \dots 6$  мм. С выхода ОР, через другое отверстие связи (в полусферическом зеркале), сигнал, после предварительного детектирования, поступал на устройства индикации – цифровой вольтметр и осциллограф, с помощью которых регистрировался коэффициент передачи.

Методика измерений состояла в настройке ОР в резонанс на основном типе колебаний ( $00q$ ), (где  $q$  – количество полуволн вдоль оси ОР), который идентифицировался по наблюдению на экране осциллографа распределения электромагнитного поля в ОР с помощью методики пробного тела.

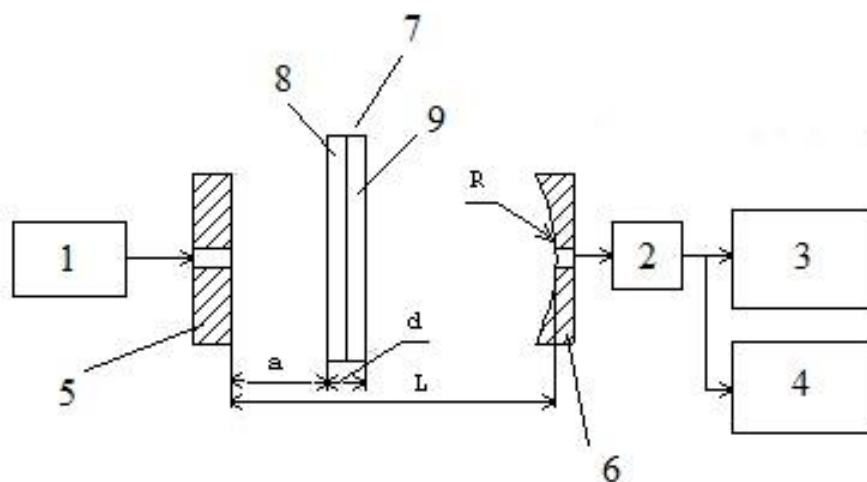


Рис. 10.3. Схема экспериментальной установки для измерения двухслойных структур

На рис. 10.3 показаны: 1 - генератор; 2 - детектор; 3 - измеритель мощности сигнала; 4 - осциллограф; 5 - плоское зеркало; 6 - полусферическое зеркало; 7 - исследуемый образец; 8 - слой 1; 9 - слой 2.

На первом этапе осуществлялось измерение только  $\epsilon_1$  и  $\text{tg}\delta_1$  слоя 1, т.е. однослойной структуры. Здесь и в дальнейшем предполагалось, что толщины каждого из слоев  $d_1$  и  $d_2$  известны. И лишь затем, на втором этапе в ОР помещалась двухслойная структура, с предварительно измеренными параметрами слоя 1, и осуществлялось измерение параметров слоя 2. (Подобная методика может быть применена, например, при измерении  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  различного рода тонких пленок (слой 2), нанесенных на подложку (слой 1), с заранее измеренными диэлектрическими параметрами.

Процедура измерения  $\epsilon_1$  однослойной структуры заключалась в следующем. Пустой ОР настраивался в резонанс на основном типе колебаний. Затем в ОР помещался однослойный образец (слой 1), – вблизи плоского зеркала, и, путем перемещения плоского зеркала, ОР опять настраивался в резонанс. При этом фиксировалось смещение сферического зеркала  $\Delta L$ .

Известно, что для данного типа ОР справедлива следующая формула:

$$\Delta L = \frac{\frac{\varphi}{2} - k(a + d_1)}{k - \frac{1}{2\sqrt{L(R-L)}}}, \quad (10.9)$$

где:  $\varphi$  - фаза коэффициента отражения от однослойной структуры;  $k$  - волновое число;  $a$  - расстояние между образцом и плоским зеркалом;  $d_1$  - толщина образца;  $L$  - расстояние между зеркалами при отсутствии образца;  $R$  – радиус полусферического зеркала.

По ряду снятых значений  $\Delta L$ , при варьировании расстояния ( $a$ ) между образцом и плоским зеркалом, строилась (путем аппроксимации) зависимость  $\Delta L(a)$ , и определялась величина  $\Delta L_{\text{max}}$ .

Путем соответствующих преобразований из формулы (10.9) можно получить уравнение для  $\Delta L_{\text{max}}$ , связывающее его с  $\epsilon_1$ :

$$\Delta L_{\max} = \frac{(S+1)\pi - kd - 2 \arctg \left[ \frac{\operatorname{ctg} \left( \frac{kd \sqrt{\varepsilon_1}}{2} \right)}{\sqrt{\varepsilon_1}} \right]}{k - \frac{1}{2\sqrt{L(R-L)}}}, \quad (10.10)$$

где:  $S$  – целое число (0, 1, 2 ...).

Подставляя в это уравнение измеренное значение  $\Delta L_{\max}$ , – рассчитывалась величина  $\varepsilon_1$  слоя 1.

Затем осуществлялось определение  $\operatorname{tg} \delta_1$  слоя 1 при помощи следующей формулы :

$$Q_n = \frac{2\pi q + f_0 \frac{\partial \varphi}{\partial f} - \varphi}{1 - |r|^2 (r_1)^2}, \quad (10.11)$$

где:  $f_0$  – резонансная частота;  $r$  – коэффициент отражения от однослойной структуры;  $r_1$  – коэффициент отражения от полусферического зеркала.

Для вычисления  $\operatorname{tg} \delta$  измерялись: нагруженная добротность пустого ОР; резонансная частота ( $f_0$ ); расстояние между зеркалами ( $L$ ); минимальная величина нагруженной добротности ОР с образцом (слой 1) (эта величина определялась путем преобразований формулы (10.10)). Добротность рассчитывалась по ширине резонансной кривой.

Значения  $\operatorname{tg} \delta_1$  получались, т.о., при решении неявного уравнения, содержащего в себе  $Q_{n \min}$  и  $\operatorname{tg} \delta_1$  при известных значениях  $d_1, d_2, \varepsilon_1$ .

На втором этапе, в ОР помещалась двухслойная структура, и с использованием измеренных значений  $\varepsilon_1$  и  $\operatorname{tg} \delta_1$  слоя 1, осуществлялось определение  $\varepsilon_2$  и  $\operatorname{tg} \delta_2$  слоя 2.

Измерение  $\varepsilon_2$  осуществлялось при использовании уравнения (10.9), с учетом изменения отдельных параметров: при этом  $\varphi$  – являлось фазой коэффициента отражения от двухслойной структуры;  $d_1$  соответствовало толщине двух слоев.

Далее, решение уравнения (10.9), т.е.  $\Delta L_{\max}$  относительно  $\varepsilon_2$ , проводилось графически на компьютере. Для этого строился график  $\Delta L_{\max}$  от  $\varepsilon_2$  при фиксированных  $d_1, d_2, \varepsilon_1$  и по измерениям  $\Delta L_{\max}$  находилось  $\varepsilon_2$ .

Измерение  $\operatorname{tg} \delta_2$  осуществлялось аналогично, с использованием уравнений (10.10) и (10.11), с учетом измеренных значений  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \operatorname{tg} \delta_1$ . Величина  $\operatorname{tg} \delta_2$  находилась графически, для чего на компьютере рассчитывался график зависимости минимальной добротности  $Q_{n \min}$  от  $\operatorname{tg} \delta_2$  при фиксированных параметрах  $d_1, d_2, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \operatorname{tg} \delta_1$  – и по измеренным значениям  $Q_{n \min}$  определялся  $\operatorname{tg} \delta_2$ .

Точность измерений значений  $\varepsilon$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для однослойных структур составляет -  $\Delta \varepsilon = (3-5)\%$ ;  $\Delta \operatorname{tg} \delta = (10-30)\%$ ; для двухслойных структур -  $\Delta \varepsilon = (8-15)\%$ ;  $\Delta \operatorname{tg} \delta = (30-50)\%$ . Данные значения приведены для исследуемых материалов с величинами потерь  $\operatorname{tg} \delta < 0,01$ .

## §11. СПЕКТРОМЕТР МИЛЛИМЕТРОВОГО ДИАПАЗОНА С ИЗМЕРЕНИЕМ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ

При нормальном падении волны на образец, размещенный “в свободном пространстве” и изготовленный в виде плоскопараллельной пластины, измеряемыми величинами могут быть коэффициент пропускания  $T$ , соответствующий фазовый набег  $\varphi_t$ , коэффициент отражения  $R$  и фазовый сдвиг при отражении  $\varphi_r$ . Для определения диэлектрических характеристик вещества удобно измерять две величины. Это измерение коэффициентов пропускания  $T_1$  и  $T_2$  для образцов двух толщин  $d_1$  и  $d_2$  либо  $T$  и  $\varphi_t$ ,  $T$  и  $R$ ,  $R$  и  $\varphi_r$ .

Рассмотрим методику измерения коэффициента пропускания для одной или нескольких толщин образца. В случае достаточно прозрачных в мм-диапазоне образцов ( $k \ll 1$ ) для получения результата достаточно спектра  $T(f)$  при использовании упрощенных формул.

### 11.1. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ

Экспериментальная установка представляет собой спектрометр миллиметрового диапазона длин волн (модель “СМД-Т” - “на пропускание”) с компьютерным управлением и обработкой результатов измерений. В микроволновом диапазоне применялась бесконтактная методика измерения коэффициента пропускания.

На рис. 11.1 представлено изображение измерительной части установки для определения коэффициента пропускания исследуемого образца и блок-схема всего спектрометра.

Рассмотрим подробнее состав квазиоптического тракта спектрометра:

**Квазиоптический источник излучения.** Квазиоптический источник излучения на основе миллиметрового генератора типа лампы обратной волны (ЛОВ) представляет собой вакуумный прибор, в котором электронный пучок ускоряется высоким напряжением и фокусируется внешним продольным магнитным полем. Выходное микроволновое излучение генерируется в результате взаимодействия этого пучка электронов с обратной электромагнитной волной, бегущей вдоль периодической замедляющей структуры. Значение частоты излучения зависит от скорости пучка и периода структуры  $f \approx \sqrt{U}$  ( $U$  – катодное напряжение).

**Диэлектрические линзы.** Диэлектрические линзы используются для фокусировки миллиметрового излучения. В спектрометре линзы применяются для формирования квазиоптического пучка, для фокусировки излучения на исследуемом образце и приёмном окне детектора. Обычно применяются двойные сферические линзы с фокусными расстояниями 60 мм и 120 мм и апертурой 50 мм. Диэлектрические линзы могут изготавливаться из любого диэлектрика, с малыми потерями на миллиметровых волнах. В установке этот материал **тефлон**, но на высокочастотном краю диапазона (частоты выше 1000 ГГц) выгоднее использовать **полиэтилен**, так как диэлектрические потери в нём меньше, чем в тефлоне.

**Поглощающие диафрагмы.** Поглощающие диафрагмы предназначены для подавления вне- аксиальных пучков излучения в квазиоптическом тракте. Диафрагма выполнена на металлическом диске, который покрыт резиной с наполнителем, поглощающим миллиметровое излучение. Для уменьшения прямого отражения поверхность резинового покрытия выполнена волнистой. Коэффициент отражения от такой поверхности не превышает 5%. Внутренняя рабочая апертура 40 мм, внешний диаметр 118 мм.

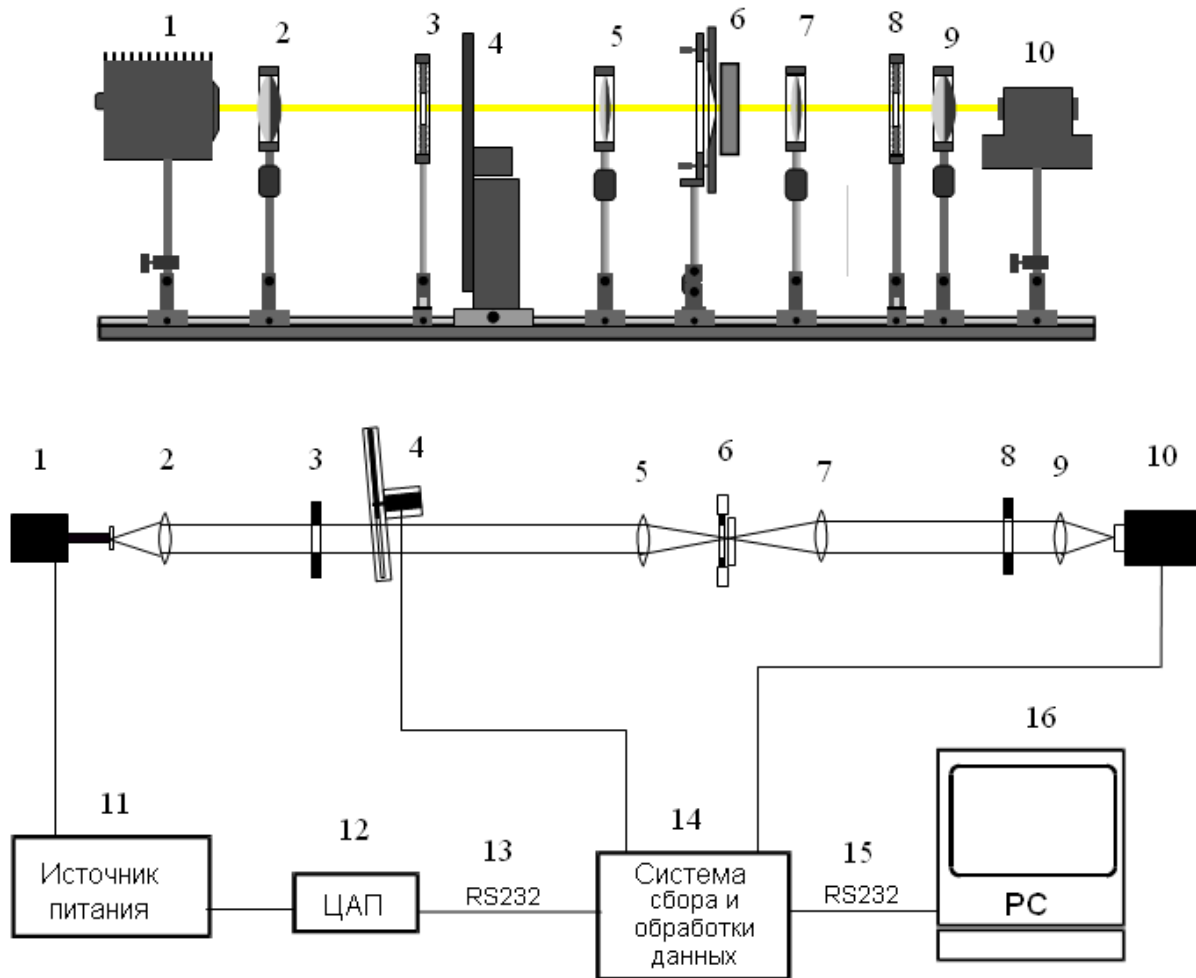


Рис. 11.1 Схема спектрометра СМД-Т миллиметрового диапазона

1 – квазиоптический источник излучения,  
2, 5, 7, 9 – фторопластовые линзы,  
3, 8 – поглощающие диафрагмы,  
4 – амплитудный модулятор,  
6 – держатель образца,  
10 – оптико-акустический приёмник,

11 – прецизионный источник питания,  
12 – цифроаналоговый преобразователь,  
13, 15 – канал связи RS232,  
14 – система сбора и обработки данных,  
16 – персональный компьютер

**Амплитудный модулятор.** Амплитудный модулятор предназначен для работы в квазиоптическом тракте. Вращающийся диск модулятора выполнен из анодированного алюминия и имеет два симметричных вырезанных  $90^\circ$  сектора с апертурой 55 мм. Рабочая частота модуляции составляет  $23 \pm 1$  Гц и стабилизирована с точностью лучше  $<0.1\%$ . Для синхронного детектирования сигнала модулятор оборудован оптопарой, сигнал с которой преобразуется в опорный меандр логического уровня и используется в системе сбора данных. Начальная фаза опорного сигнала может быть плавно подстроена путём вращения внешнего кожуха вокруг оси модулятора. Подвижная относительно базового рейтора платформа позволяет подобрать оптимальное положение (поворот, смещение) модулятора относительно квазиоптического пучка.

**Держатель образца.** Держатель образца расположен на квадратной оправе, в центре которой находится поворотное устройство со сменными диафрагмами. На квадратной оправе нанесена угловая шкала с отсчётом  $1^\circ$ . Плоскость оправы юстируется в вертикальном и

горизонтальном направлениях с помощью трёх винтов. Стальные сменные диафрагмы фиксируются от выпадения тремя встроенными магнитами. Использование диафрагм с разными внутренними отверстиями позволяет оперативно измерять образцы различных размеров, которые в процессе измерения должны плотно, без зазоров, поджиматься к диафрагме. Используется диафрагма диаметром 10 мм.

**Оптико-акустический приёмник.** Оптико-акустический приёмник адаптирован для приёма миллиметрового, субмиллиметрового и дальнего инфракрасного излучения с длинами волн от 20 до 6000 мкм. Входное окно детектора диаметром 6 мм выполнено из полиэтилена и прикрыто снаружи чёрным полиэтиленом, для того чтобы отсеять тепловое излучение и видимый свет. В детектор встроен малошумящий предусилитель. Чувствительность детектора при внешней частоте модуляции 12.5 Гц не хуже  $1.5 \cdot 10^5$  V/W. Линейный динамический диапазон детектора составляет  $10^{-10} \dots 10^{-5}$  W.

Генератор запускается в режиме сканирования частоты, которое осуществляется по точкам путем ступенчатой перестройки питающего ЛОВ напряжения. Сигнал регистрируется на приемнике в зависимости от частоты излучения. С целью исключения аппаратной функции спектрометра процедура повторяется дважды – с образцом и без образца в тракте. Спектр пропускания  $T(f)$  рассчитывается путем деления двух массивов чисел – основного на калибровочный. Результирующая кривая (рис. 11.2) представляет собой периодические осцилляции, обусловленные многократным отражением волн (интерференции) внутри образца. При этом период осцилляций определяется коэффициентом преломления  $n$  и толщиной  $d$  образца, а величина максимумов - диэлектрическими потерями  $k$ .

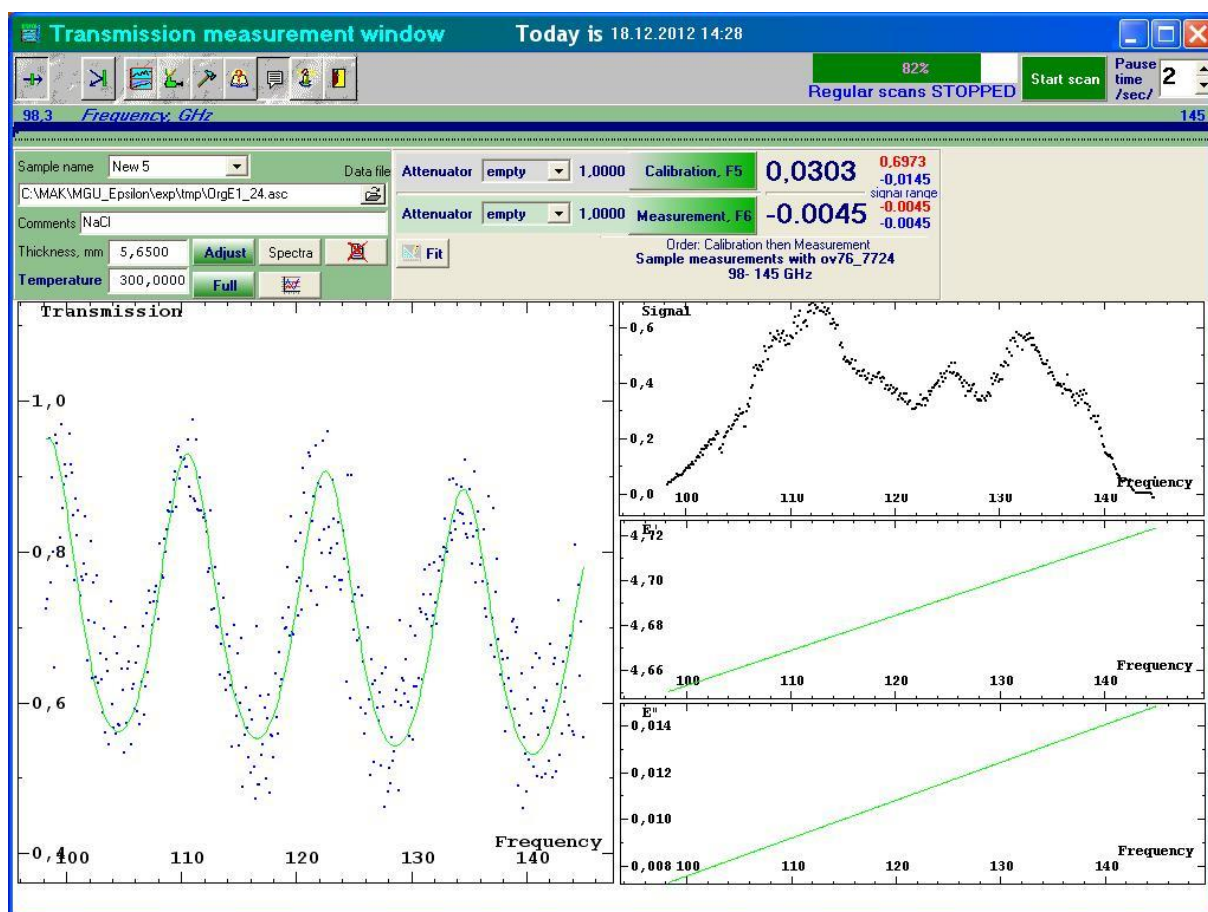


Рис.11.2 Интерфейс программного обеспечения спектрометра СМД-Т

Пример интерфейса программного обеспечения спектрометра СМД-Т приведен на рис. 11.2. Вверху интерфейса представлен инструментарий для ввода, контроля и обработки данных, а также настройки и калибровки спектрометра. На рис. 11.2 слева изображен типичный спектр коэффициента пропускания  $T(f)$ , при этом точки представляют собой экспериментально полученную зависимость, а линия - подобранную и наложенную на эксперимент теоретическую кривую. В правом окне (вверху) основной и калибровочный массивы данных, ниже - в графическом виде показаны полученные зависимости  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$ .

Формула для коэффициента пропускания  $T$  плоскопараллельной пластинки с диэлектрическими свойствами  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  в случае нормального падения плоской волны хорошо известна из оптики:

$$T = e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}} \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \varphi}{(1 - R \cdot e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}})^2 + 4R \cdot e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}} \sin^2(\frac{2\pi nd}{\lambda} + \phi)}, \quad \text{где} \quad (11.1)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad \varphi = \arctan \frac{2k}{(n+1)^2 + k^2}, \quad \varepsilon' = n^2 - k^2, \quad \varepsilon'' = 2nk, \quad \lambda = c/f$$

$$\phi = \frac{2\pi nd}{\lambda} - \arctan \frac{k(n^2 + k^2 - 1)}{n(n^2 + k^2)(2+n)} + \arctan \frac{R \cdot e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}} \sin 2(\frac{2\pi nd}{\lambda} + \varphi)}{1 - R \cdot e^{-\frac{4\pi kd}{\lambda}} \cos 2(\frac{2\pi nd}{\lambda} + \varphi)}$$

где  $d$  - толщина образца,  $\lambda$  - длина волны,  $f$  - частота,  $c$  - скорость света,  $n$  и  $k$  - коэффициенты преломления и поглощения соответственно.

В спектрометре СМД-Т алгоритм расчета диэлектрических спектров материалов состоит из аппроксимации по методу наименьших квадратов теоретической зависимости коэффициента пропускания  $T(f)$  (11.1) к полученной экспериментально.

Следующие характеристики доступны для измерения на миллиметровом спектрометре СМД-Т при наличии интерференции в образце:

- комплексная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) + i\varepsilon''(f)$
- коэффициент пропускания  $T(f)$
- коэффициент преломления  $n(f)$
- удельная проводимость  $\sigma(f)$
- коэффициент поглощения  $k(f)$
- коэффициент отражения  $R(f)$

**Технические характеристики.** Технические параметры спектрометра миллиметрового диапазона СМД-Т представлены в табл. 6. Рабочим инструментом исследований спектрометра является перестраиваемое по частоте монохроматическое генерируемое квазиоптическим источником (ЛОВ) излучение. Через сверхразмерный волновод излучение выводится в свободное пространство. При этом оно поляризовано в направлении короткой стенки волновода. Излучение распространяется в свободном пространстве в виде СВЧ пучка

диаметром ~40мм и падает нормально на плоскость образца, который представляет собой плоскопараллельную пластинку, плотно поджатую к металлической диафрагме.

Важнейшими свойствами ЛОВ, предопределяющими использование их в спектроскопии, являются:

- а) достаточно высокая интенсивность излучения – 1-10 мВт,
- б) возможность непрерывной перестройки частоты излучения в широких пределах,
- в) наличие однозначной связи частоты и мощности излучения с величиной питающего напряжения.

Стабильность питающего напряжения определяет степень монохроматичности излучения. Рабочий диапазон подобных генераторов распространяется сейчас от 36 ГГц до частот 1500 ГГц, и, таким образом, для проведения спектроскопических исследований во всем диапазоне миллиметровых и субмиллиметровых волн требуется набор ЛОВ из 5-6 штук.

Как и в технике СВЧ, на мм-волнах при работе с монохроматическим излучением заметную роль играют стоячие волны в измерительном тракте и, плюс к тому, паразитные дифракционные явления на апертурах, ограничивающих пучок излучения. Соизмеримость длины волны излучения с характерными размерами элементов тракта - линз, окошек, диафрагм и т.п. - в сочетании с монохроматичностью излучения и высокой отражательной способностью всех материалов в диапазоне мм-волн приводит к тому, что практически все устройства миллиметровой техники обладают резонансными свойствами. Любые изменения в тракте - небольшие перемещения приемника, изменение расстояний между другими элементами - обязательно изменяют аппаратную функцию спектрометра. По этой причине, последняя является сугубо индивидуальной для конкретных измерительных схем. Проблема осуществления точных количественных измерений тем не менее на ЛОВ-спектрометрах разрешима. В данном случае удалось преодолеть отмеченную трудность не столько за счет усложнения измерительных схем, сколько путем применения вычислительной техники и автоматизации измерений, т.е. перенесением центра тяжести методических проблем из сферы аппаратной в область анализа и математической обработки данных.

**Таблица 6.** Технические параметры спектрометра СМД-Т

|                                                           |                 |
|-----------------------------------------------------------|-----------------|
| Диапазон рабочих частот при использовании ЛОВ типа ОV-76: | 98,5 - 145 ГГц  |
| Средняя погрешность измерения $\epsilon'$ :               | 1-5%            |
| Средняя погрешность измерения $\epsilon''$ :              | 5-10%           |
| Типичное время измерения (1000 + 1000) точек              | (1,5 + 1,5) мин |

#### *Достоинства метода*

1. Размеры образца варьируются в широких пределах.
2. Неразрушающий, бесконтактный.
3. Можно исследовать анизотропные материалы.
4. Комплексные измерения.

### Условия использования

1. Широкий частотный диапазон.
2. Однородный образец – плоскопараллельная пластина.
3. Невозможность измерения сильнопоглощающих материалов.

Для увеличения точности измерений необходимо измерение двух коэффициентов пропускания  $T_1$  и  $T_2$  для образцов из одного и того же материала двух толщин  $d_1$  и  $d_2$ . Известно, что для метода  $T_1$  и  $T_2$  наиболее оптимальным для измерений являются толщины: максимально малая для  $d_1$ , а для  $d_2$  – выбранная из условия

$$(d_1 - d_2)k f / c = 0,25 \quad (11.2)$$

Погрешности данного метода достаточно велики. Они, в основном, определяются величиной поглощения в веществе и быстро растут с увеличением  $k$ . Однако применение этого метода оправдывается сравнительной простотой экспериментальной схемы измерения  $T$ , а также несложностью обработки данных.

### 11.2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ И ФАЗОВОГО НАБЕГА

Для широкого круга веществ с существенно различными величинами диэлектрических параметров метод измерения коэффициента пропускания и фазового набег ( $T$  и  $\varphi_t$ ) является наиболее точным и эффективным.

Представим формулы, описывающие прохождение электромагнитной волны при нормальном падении через плоскопараллельный слой вещества толщиной  $d$  и параметрами  $\varepsilon, \mu, \sigma$ , слева и справа от которого находится вакуум. Коэффициент пропускания  $T$  и соответствующий фазовый набег  $\varphi_t$  волны с учетом интерференции внутри слоя могут в общем случае быть записаны в виде:

$$T = \left| \frac{E_t}{E_e} \right|^2 = E \frac{(1-R)^2 + 4R \sin^2 \varphi_r}{(1-R \cdot E)^2 + 4R \cdot E \sin^2 (A + \varphi_r)} \quad (11.3)$$

$$\varphi_t = A - \arctg \left[ \frac{b(a^2 + b^2 - 1)}{(a^2 + b^2)(2+a)+a} \right] + \arctg \left[ \frac{R \cdot E \sin(2A + 2\varphi_r)}{1 - R \cdot E \cos(2A + 2\varphi_r)} \right],$$

где

$$f = \omega / 2\pi, \quad A = 2\pi n d f / c, \quad E = \exp(-4\pi k d f / c), \quad n + ik = \sqrt{\mu(\varepsilon + i \cdot 2\sigma / f)}, \quad (11.4)$$

$$a + ib = Z = \sqrt{\mu / (\varepsilon + i \cdot 2\sigma / f)}, \quad R = \frac{(a-1)^2 + b^2}{(a+1)^2 + b^2}, \quad \varphi_r = \arctg \left( \frac{2b}{a^2 + b^2 - 1} \right)$$

На рис. 11.3 представлена основная схема измерения  $T$  и  $\varphi_t$ . Запись спектров  $T(f)$  и  $\varphi_t(f)$  производится раздельно в два этапа. Спектр  $T(f)$  записывается в простой схеме "на пропускание", и элементы схемы, выделенные на рис. 11.3 как "А", при этом не используются. Использование термостата позволяет стабилизировать температуру образца, либо исследовать свойства диэлектрика в зависимости от температуры.

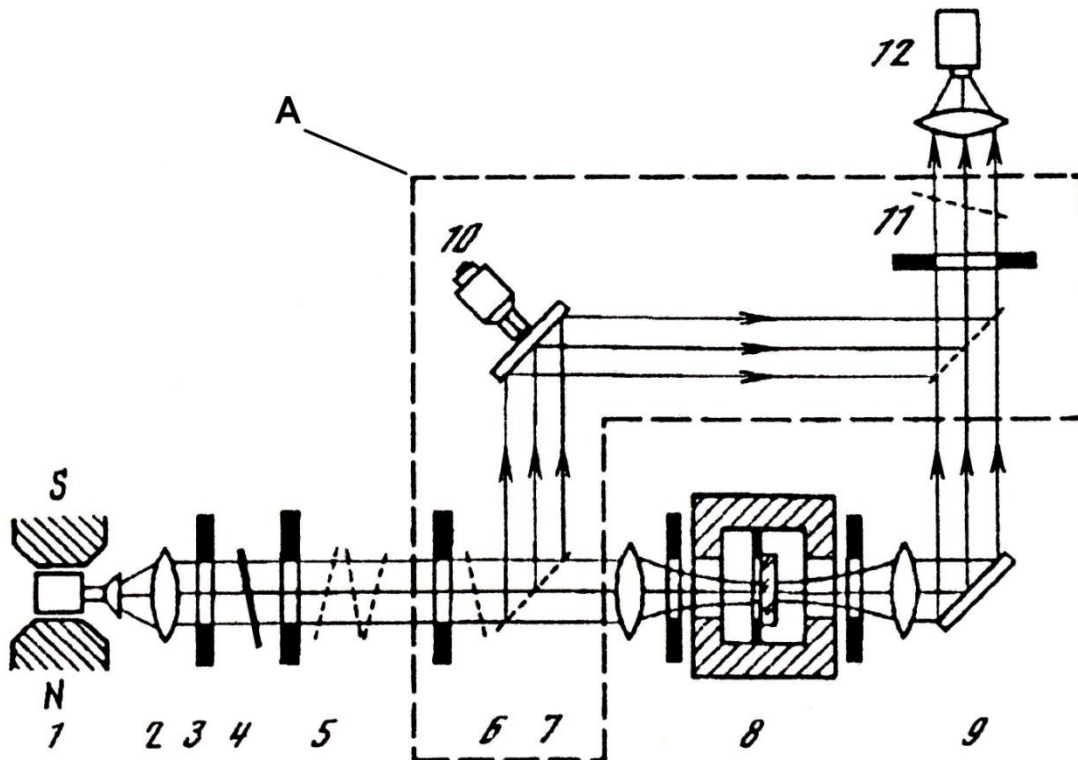


Рис. 11.3. Квазиоптическая схема для измерения диэлектрических спектров

- |                                         |                                   |
|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 – квазиоптический источник излучения, | 7 – делительные сетки,            |
| 2 – фторопластовые линзы,               | 8 – термостат с образцом          |
| 3 – поглощающие диафрагмы,              | 9 – зеркало,                      |
| 4 – амплитудный модулятор,              | 10 – компенсатор фазового сдвига, |
| 5 – сетчатый аттенюатор                 | 11 – анализатор,                  |
| 6 – поляризатор,                        | 12 – приемник излучения           |

Измерение  $\varphi_t(f)$  производится в поляризационном интерферометре Рождественского, схема которого выделена на рис. 11.3 как "А". Работа интерферометра организована таким образом, что в процессе сканирования частоты одно из его зеркал с помощью следящей системы перемещается и все время поддерживает интерферометр в сбалансированном состоянии. Теперь измеряемой величиной становится смещение зеркала, т.е. фактически регистрируется в зависимости от частоты оптическая толщина образца. В этом случае, как и при записи  $T(f)$ , основному измерению  $\varphi_t^1(f)$  с образцом в тракте предшествует калибровочное измерение  $\varphi_t^0(f)$  пустого тракта. В результате фазовый спектр  $\varphi_t(f)$  определяется через разность  $\varphi_t^1(f) - \varphi_t^0(f)$ . Последовательно снятые спектры  $\varphi_t(f)$  повторяются с точностью 1 мкм.

На рис. 11.4 приведены для оптимальных толщин образцов погрешности определения коэффициентов  $n$  и  $k$ , которые могут быть реализованы в эксперименте для метода  $T$  и  $\varphi_t$ . Условие оптимальности в этом случае определяется как

$$dk f / c = 0,2 \quad (11.5)$$

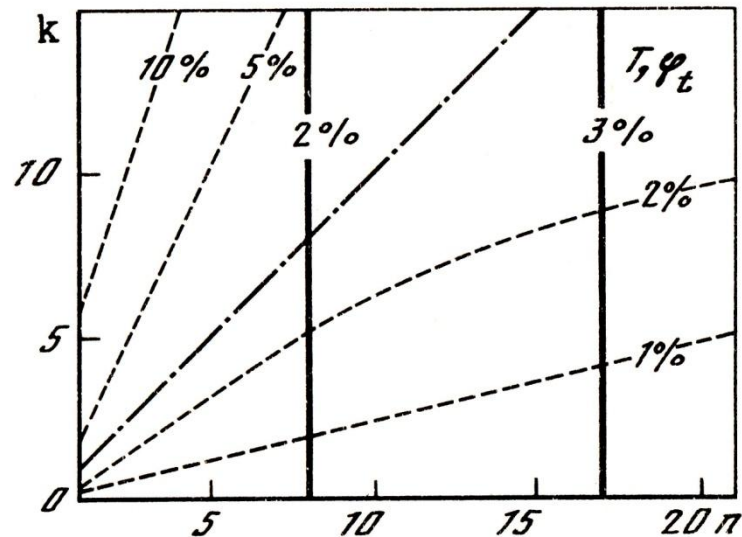


Рис. 11.4. Оценки погрешностей расчета  $n$  (штриховые кривые) и  $k$  (сплошные кривые) в методе  $T$  и  $\varphi_t$

#### Достоинства метода

1. Размеры образца варьируются в широких пределах.
2. Неразрушающий, бесконтактный.
3. Точный.
4. Можно исследовать анизотропные материалы.
5. Комплексные (в том числе и температурные) измерения.

#### Условия использования

1. Широкий частотный диапазон.
2. Однородный образец – пластина с двумя плоскопараллельными плоскостями, причем точность измерений определяется качеством изготовления (не хуже 0,005 мм) этих поверхностей.
3. Толщина образца определяется заранее и вводится в программу при измерении.

## §12. ТЕРАГЕРЦОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ

### 12.1. ВВЕДЕНИЕ

Терагерцовая (ТГц) спектроскопия занимается изучением частотного интервала, занимающего часть электромагнитного спектра между инфракрасным (ИК) и микроволновым диапазонами. Терагерцовая область электромагнитных частот находится в пределах 0,3 до 10 ТГц, т.е.  $0,3 \cdot 10^{12} - 10 \cdot 10^{12}$  Гц (длина волны 1 мм – 30 мкм).

Создание в 80-ых годах мощных импульсных лазеров, в частности, фемтосекундных, т.е. генерирующих импульсы длительностью порядка 100 фс ( $1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}$ ), открыло путь для создания компактных источников терагерцового излучения, основанные на воздействии лазерного излучения на вещество (оптико-терагерцового преобразования). Выяснилось, что терагерцовое излучение можно получить за счет нелинейного преобразования высокоинтенсивного лазерного излучения в кристаллах (генерация разностной частоты), а также за счет некоторых линейных эффектов, таких как индуцированная лазерным импульсом генерация носителей в полупроводниках.

В настоящее время существуют как узкополосные (квазинепрерывные) источники, генерирующие узкий спектр терагерцовых частот, так и широкополосные импульсные источники, спектр которых перекрывает существенную часть или даже весь терагерцовый диапазон. Возможность «адресной» настройки на определенную терагерцовую частоту, перестройки в широком спектре, или настройки на широкий спектр частот, а также работа при комнатной температуре делает лазерные методы генерации сравнительно эффективными и простыми в реализации. Кроме того, возбужденные лазерным импульсом терагерцовые волны обладают очень важным свойством, уникальным для этой группы методов: такие импульсы «привязаны» по фазе к породившему их лазерному импульсу. В результате один и тот же лазерный импульс (разделенный на два) может быть использован и для генерации терагерцового импульса, и для его детектирования электрооптическими методами. При этом можно измерить электрическое поле быстро осциллирующего терагерцового излучения с очень высоким разрешением – порядка длительности фемтосекундного лазерного импульса. Непосредственное измерение электрического поля позволяет извлечь информацию о сдвиге фазы терагерцового поля при его взаимодействии с объектом, а значит, открывает возможности для исследования сверхбыстрых (происходящих за доли пикосекунд) процессов. Основанный на этом метод терагерцовой генерации и детектирования получил название *терагерцовой спектроскопии во временной области*.

Несмотря на сложности генерации терагерцового излучения, его уникальные свойства стимулируют освоение терагерцового диапазона. Перечислим некоторые отличительные особенности терагерцового излучения и вытекающие из них применения.

- Терагерцовое излучение является неионизирующим, в отличие от рентгеновского излучения, используемого в медицинской диагностике. В то же время, различные биологические ткани обладают существенно различным поглощением в данном диапазоне, что позволяет обеспечить контрастность снимков. Однако, чрезвычайно высокое поглощение водой не позволяет терагерцовому излучению проникать глубоко в ткани, что ограничивает область его применения поверхностью тканей.

- По сравнению с видимым и ИК излучением, терагерцовое излучение является длинноволновым, а значит, что оно менее подвержено рассеянию. В результате, в этом диапазоне прозрачны многие сухие диэлектрические материалы, такие как ткани, дерево, бумага, пластмассы. Поэтому терагерцовое излучение можно использовать для неразрушающего контроля материалов, сканирования в аэропортах, и пр. В то же время длина волны излучения достаточно мала, чтобы обеспечить субмикронное пространственное разрешение при использовании свободно распространяющегося излучения. При использовании методов

ближнего поля может быть достигнуто пространственное разрешение порядка нанометров.

- В терагерцовом диапазоне лежат резонансы вращательных и колебательных переходов многих молекул. Это позволяет проводить идентификацию молекул по их спектральным «отпечаткам пальцев». В сочетании с получением изображения (имиджингом) в терагерцовом диапазоне это позволяет определить не только форму, но и состав исследуемого объекта.

- Терагерцовое излучение может быть продетектировано во временной области, т.е. может быть измерена как амплитуда, так и фаза поля. Это позволяет напрямую измерять вносимый исследуемым объектом сдвиг фаз, а значит, позволяет исследовать быстропротекающие процессы и даже управлять ими.

Когерентная терагерцовая спектроскопия во временной области, обеспечивающая сверхширокую частотную полосу и высокое разрешение по времени, позволяет исследовать состав, электронные и колебательные свойства твердых тел, жидкостей и газов, плазмы и плазмоподобных сред, потоков. Многие биологические и химические агенты имеют спектральные «отпечатки пальцев» в терагерцовом диапазоне, связанные с уникальными колебательными и вращательными уровнями молекул, что позволяет исследовать их химический состав с помощью терагерцового излучения. Это свойство можно применить для диагностики заболеваний, обнаружения биологических и химических агентов, загрязнений, контроля качества продуктов питания и медикаментов. Детектирование связанных состояний генетического материала (ДНК и РНК) путем прямого использования терагерцового излучения, без применения специальных маркеров, позволит в будущем проводить безмаркерный генетический анализ биочипов.

Терагерцовый имиджинг (фотография) позволяет получить изображения образцов с контрастом по составляющим их компонентам, исследовать содержание воды в биологических образцах, их состав. Благодаря меньшему (по сравнению с ИК излучением) рассеянию биологическими тканями терагерцовые изображения могут обеспечивать лучший контраст при медицинской диагностике.

Несмотря на успешное применение лазерной генерации импульсного терагерцового излучения целом ряде приложений, существует ряд факторов, ограничивающих развитие данного направления:

- современные терагерцовые излучатели имеют довольно низкую эффективность преобразования энергии оптического импульса в энергию терагерцовой волны. Для регистрации приходится использовать синхронный детектор, а время накопления сигнала в единичном измерении составляет несколько мс;

- высокое поглощение парами воды существенно ослабляет терагерцовый сигнал при его распространении в атмосфере, что существенно усложняет задачу удаленной терагерцовой диагностики;

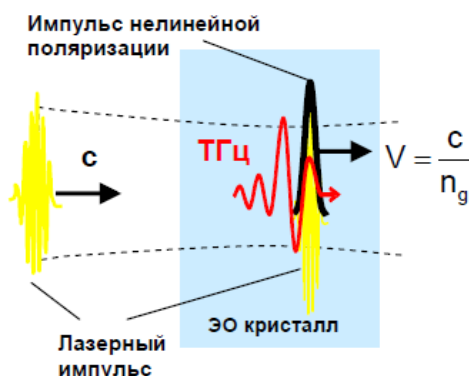
- толстые образцы или образцы с высоким коэффициентом поглощения в терагерцовом диапазоне не позволяют зарегистрировать прошедший терагерцовый сигнал, можно исследовать только слабый рассеянный или отраженный сигнал.

Эти проблемы имеют общее решение – увеличение отношения «сигнал-шум» системы, т.е., фактически, увеличение мощности терагерцового излучателя или увеличение чувствительности детектора.

## **12.2. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЕ ВЫПРЯМЛЕНИЕ. ГЕНЕРАЦИЯ ТЕРАГЕРЦОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Эффект оптического выпрямления состоит в возникновении в среде при прохождении через нее интенсивного оптического импульса нелинейной поляризации, повторяющей форму огибающей оптического импульса. Возникающее при оптическом выпрямлении квазипостоянное напряжение (или ток) могут быть измерены. Данный эффект впервые

экспериментально наблюдался в 1962 году при пропускании импульсов рубинового лазера через кристаллы KDP, и стал, наряду с генерацией второй гармоники, одним из первых экспериментально обнаруженных нелинейно-оптических эффектов. В дальнейшем было показано, что возникающий при оптическом выпрямлении импульс нелинейной поляризации (или, точнее, его производная по времени, т.е. всплеск тока) может быть достаточно эффективным источником излучения. Если оптический импульс достаточно короткий (порядка сотен фемтосекунд), то всплеск тока будет иметь соответствующую длительность (порядка 1 пс). Частота излучения определяется длительностью всплеска тока и составляет порядка  $1/(1 \text{ пс}) = 1 \text{ ТГц}$ . Рисунок 12.1 поясняет идею метода оптического выпрямления.



**Рис. 12.1** Метод электрооптического выпрямления. ( $n_g$  - показатель группового запаздывания лазерного импульса)

Типичными представителями электрооптических кристаллов, в которых наблюдается эффект оптического выпрямления, являются широко используемые в оптоэлектронике и микроэлектронике LiNbO<sub>3</sub> (ниобат лития), GaAs (арсенид галлия), ZnTe (теллурид цинка) и др. Оптическое выпрямление фемтосекундных лазерных импульсов в электрооптических кристаллах получило широкое распространение благодаря относительной простоте и возможности генерировать с его помощью широкополосное терагерцовое излучение.

### 12.3. ПРИНЦИПЫ ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВО ВРЕМЕННОЙ ОБЛАСТИ

В импульсной терагерцовой схеме волновая форма терагерцового импульса  $E(t)$  регистрируется путем получения выборки значений поля терагерцового импульса в различные моменты времени. Ультракороткий лазерный импульс расщепляется на импульс накачки и зондирующий импульс, которые используются, соответственно, для генерации и детектирования терагерцовых импульсов. Зондирующий лазерный импульс взаимодействует с определенным участком терагерцового импульса в детекторе. Терагерцовое поле регистрируется как функция временной задержки зондирующего импульса. Преобразование Фурье от волновой формы позволяет получить спектр терагерцового импульса

$$\tilde{E}(\omega) = A(\omega)e^{-i\varphi(\omega)} = 1/(2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t)e^{-i\omega t} \quad (12.1)$$

Терагерцовый спектр (12.1) принципиально является комплексной величиной. Терагерцовый импульс обычно содержит всего несколько осцилляций поля, поэтому его спектр может простирается более чем на октаву (в спектральном интервале, равном одной октаве, наибольшая частота в два раза превосходит наименьшую). Ширина спектра излучения

импульсного терагерцового источника может составлять величину от 0,1 ТГц до 100 ТГц и даже более. Записывая волновую форму терагерцового импульса после его взаимодействия с некоторой мишенью и затем вычисляя спектр по формуле (12.1), можно получить спектральную характеристику мишени-образца в диапазоне частот, присутствующих в спектре импульса. В связи с тем, что получение спектра происходит путем регистрации волновой формы (осциллограммы) импульса, то данный метод получил название **терагерцовой спектроскопии во временной области** (в англоязычной литературе – Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz TDS). На рис. 12.2 показан пример спектра терагерцового импульса в сравнении с шумовым фоном.

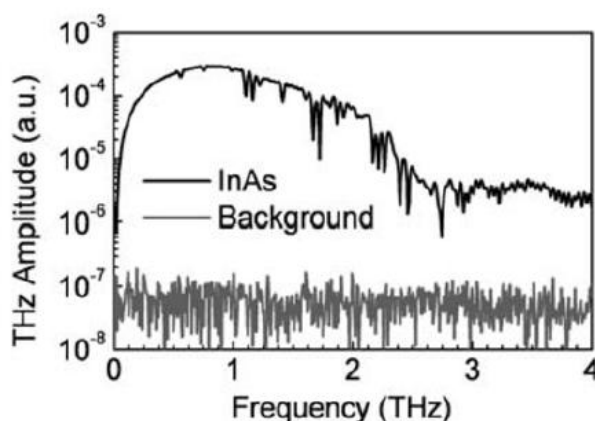


Рис. 12.2 Спектр терагерцового импульса, излучаемого источником на основе InAs. Для сравнения показан шумовой фон (Background).

Свойства дискретного преобразования Фурье определяют минимально разрешаемый частотный интервал  $\delta\omega$  и величину интервала регистрируемых частот  $\Omega$ :

$$\begin{aligned}\delta\omega \cdot T &= 2\pi \\ \delta t \cdot \Omega &= 2\pi\end{aligned}\tag{12.2}$$

где  $T$  – интервал сканирования временной задержки (временное окно),  $\delta t$  – временной шаг задержки (разрешение по времени).

Так как терагерцовое поле представляет собой действительную величину, то его спектр (12.1) симметричен относительно  $\omega = 0$ , т.е. отрицательная часть спектра не несет дополнительной информации по отношению к положительной части. Без нарушения общности можно считать, что регистрируется спектральный интервал  $[-\Omega/2; \Omega/2]$ , а информативным является интервал от  $\omega = 0$  до  $\omega = \Omega/2 = 2\pi \cdot \nu_{\max}$ . На  $N$  отчетов выборки во временной области (в интервале  $[0; T]$ ) приходится по  $N/2$  отсчетов в амплитудном и фазовом спектре (в интервале  $[0; \Omega/2]$ ), т.е. количество информации во временном и спектральном представлении сигнала одинаково.

Согласно (12.2), спектральная разрешающая способность может быть увеличена путем увеличения интервала сканирования задержки  $T$ , а максимальная регистрируемая частота в спектре – путем уменьшения шага сканирования  $\delta t$ . На практике, рабочий спектральный интервал ограничивается спектром излучения генератора и спектральной чувствительностью детектора, поэтому уменьшение  $\delta t$  имеет смысл лишь до некоторого предела. Величина  $T$  ограничена сверху геометрическими параметрами оптической схемы.

Для того чтобы измерить спектральную характеристику исследуемого образца, нужно сначала записать опорный сигнал, т.е. волновую форму излучения, прошедшего через некоторую известную среду (например, свободное пространство). Затем нужно записать

волновую форму излучения, прошедшего через исследуемый образец (собственно сигнал). Преобразования Фурье от опорного и информативного сигнала дают соответствующие спектры  $A_0 e^{-i\varphi_0 t}$  и  $A_c e^{-i\varphi_c t}$ . Коэффициент поглощения образца  $\alpha$  и его показатель преломления  $n$  во всем спектральном интервале могут быть получены по формулам:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{A_0}{A_c}, \quad (12.3)$$

$$n = 1 + [\varphi_c(\omega) - \varphi_0(\omega)] \frac{c}{\omega d}, \quad (12.4)$$

где  $d$  – толщина образца,  $c$  – скорость света в вакууме. Формулы (12.3 и 12.4) не учитывают френелевского отражения на границах образца. На практике для получения опорного и информативного сигнала используют два образца из одного и того же материала, но с различными толщинами, чтобы исключить отражение на границах. Формулы (12.3, 12.4) подходят для спектроскопии на пропускание. В принципе та же самая информация может быть извлечена в отражательной геометрии или при диффузном рассеянии, при этом математические выражения для показателей поглощения и преломления будут отличаться от (12.3, 12.4). Общим будет являться то, что в терагерцовой спектроскопии измеряется электрическое поле импульса, несущего как амплитудную, так и фазовую информацию. Благодаря этому метод позволяет получить как показатель преломления, так и коэффициент поглощения образца (т.е. комплексный показатель преломления) без использования соотношений Крамерса-Кронига. При этом детектирование осуществляется в широком диапазоне частот, практически недоступном для других спектроскопических методов. Пикосекундная длительность терагерцового импульса обеспечивает высокое временное разрешение, поэтому терагерцовая спектроскопия во временной области идеально подходит для динамической спектроскопии. Использование когерентного детектирования позволяет исследовать когерентные процессы, например, транспорт носителей заряда. Кроме того, временное стробирование при детектировании существенно подавляет фоновый шум. Поэтому терагерцовая спектроскопия во временной области позволяет получать очень высокое отношение сигнал-шум, что позволяет исследовать сигналы даже при очень высокой фоновой засветке, превышающей полезный сигнал.

Однако данный метод не лишен и сложностей. Сканирование временной задержки может быть довольно медленной процедурой, а увеличение скорости сканирования может приводить к ухудшению отношения «сигнал-шум». Кроме того, спектральная разрешающая способность метода обычно невелика в связи с ограниченностью интервала сканирования задержки  $T$ . В принципе,  $T$  можно неограниченно увеличивать, однако на практике увеличение  $T$  ведет к уменьшению динамического диапазона спектрометра. При измерении спектров твердых тел спектрального разрешения терагерцовой спектроскопии с разрешением по времени обычно достаточно, в отличие от случая газовых сред, имеющих узкие спектральные линии. В этом случае для терагерцовой спектроскопии можно использовать источник непрерывного излучения с перестраиваемой длиной волны.

Стандартная схема терагерцовой спектроскопии во временной области работает в диапазоне от 0,1 до 3 ТГц. При использовании более коротких лазерных импульсов диапазон может быть расширен до 10 ТГц, и даже до 100 ТГц при использовании предельно коротких лазерных импульсов и тонких электрооптических кристаллов для генерации и детектирования. Однако при увеличении спектрального диапазона снижается динамический диапазон спектрометра.

#### 12.4. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ И ТРЕБОВАНИЯ К ЛАЗЕРНОЙ СИСТЕМЕ

Принципиальная схема терагерцового спектрометра показана на рис. 12.3. Лазерный пучок фемтосекундного (фс) лазера с помощью светоделительного клина  $K$  разделяют на два

пучка: пучок накачки и зондирующий (пробный) пучок. Более мощный пучок накачки используется для генерации терагерцового импульса в кристалле генератора Г (рис. 12.3), а зондирующий пучок – для детектирования в кристалле детектора Д. Далее на пути пучка накачки ставят терагерцовый фильтр Ф. Такой фильтр может представлять собой, например, пластинку из высокоомного кремния или фторопласта. Терагерцовое излучение, испускаемое кристаллом генератора, часто имеет широкую диаграмму направленности, поэтому для его сбора обычно применяют параболическое зеркало с большой числовой апертурой. Для эффективного детектирования терагерцового пучка его также необходимо сконцентрировать в малой области пространства (с размерами порядка длины волны), поэтому аналогичное зеркало может использоваться в плече детектора. Каждое зеркало представляет собой часть поверхности параболоида вращения.

Исследуемые образцы помещают в терагерцовый пучок между параболическими зеркалами.

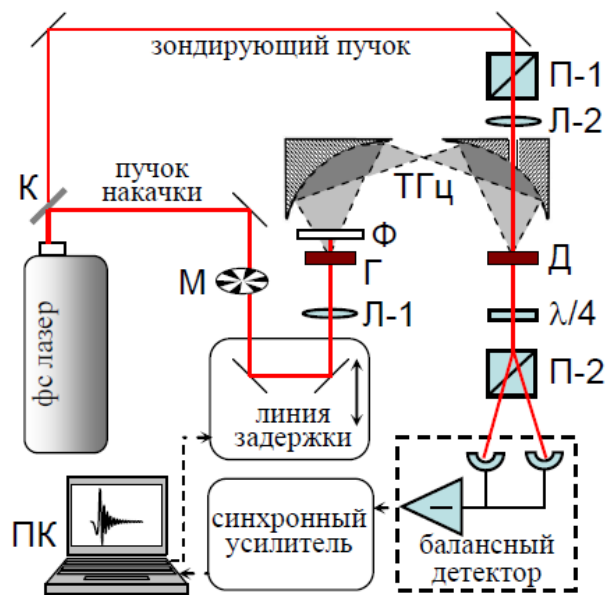


Рис. 12.3 Принципиальная схема терагерцового спектрометра.

Ключевой особенностью схемы является приблизительное равенство оптических путей в двух плечах схемы (на схеме рис. 12.3 это требование выполнено). Плечо импульса накачки и плечо зондирующего импульса начинаются от точки их расщепления на светоделителе. Плечо накачки включает в себя оптический путь импульса накачки до кристалла генератора и далее путь терагерцового импульса до кристалла детектора, плечо зондирующего импульса – весь путь зондирующего импульса до кристалла детектора.

Для генератора (Г) обычно применяют кристаллы со структурой цинковой обманки (ZnTe, GaP и др.). При использовании для терагерцовой генерации фемтосекундного лазера с энергиями в импульсе порядка единиц или десятков наноджоулей обычно прибегают к фокусировке пучка накачки в кристалл Г для достижения эффективной генерации за счет увеличения интенсивности лазерного излучения в кристалле (с помощью ахроматической линзы, Л-1 на рис. 12.3). В ахроматической линзе, состоящей из стекол с разным знаком дисперсии, компенсируется хроматическая aberrация, что позволяет минимизировать искажение временной формы лазерного импульса в фокусе линзы, где и происходит наиболее эффективная генерация. Фокусное расстояние линзы выбирают, исходя из необходимой пиковой оптической интенсивности в фокусе. Максимальная интенсивность ограничена насыщением генерации и порогом оптического пробоя кристалла. Для часто используемых

неорганических кристаллов порог повреждения находится в интервале от 10 до 100 ГВт/см<sup>2</sup>. Интенсивность насыщения генерации сильно зависит от длины волны накачки и материала и обычно также лежит в пределах 10–100 ГВт/см<sup>2</sup>. В связи с этим пиковую интенсивность обычно выбирают в диапазоне от десятых долей до десятков ГВт/см<sup>2</sup>. При использовании лазеров с энергиями в импульсе порядка сотен мкДж или единиц мДж фокусировка, как правило, не требуется, т.к. интенсивность соответствует интенсивности насыщения для большинства неорганических кристаллов.

В качестве линии задержки (рис. 12.3) может использоваться пара зеркал с перпендикулярными друг к другу нормальными (при этом лазерный луч должен лежать в плоскости, образованной этими нормальными). Более удобным вариантом является использование уголкового отражателя (ретрорефлектора). Пара зеркал или ретрорефлектор помещают на моторизованную подвижку (т.к. при детектировании придется сканировать временную задержку, то автоматическое перемещение подвижки, фактически, является необходимостью). При движении подвижки ретрорефлектор или пара зеркал должны с высокой точностью обеспечивать постоянное направление отражения лазерного пучка (при сканировании пучок не должен уходить). При использовании ретрорефлектора данное требование выполняется автоматически. Ретрорефлектор в виде уголкового отражателя представляет собой набор из трех взаимно перпендикулярных отражающих поверхностей, образующих внутренний угол куба. Ключевое свойство данной системы заключается в том, что даже если падающий луч не перпендикулярен ни одной из плоскостей уголкового отражателя, луч отраженный всегда будет направлен противоположно исходному лучу.

Мощность зондирующего пучка обычно составляет порядка 5% от мощности пучка накачки или менее. Ответвление зондирующего пучка осуществляют с помощью светоделительной призмы, имеющей форму клина (К), например, стеклянного. Клиновидная форма необходима для того, чтобы исключить интерференцию в детекторе многократно переотраженных внутри призмы импульсов. Зондирующий пучок проводят сквозь отверстие во втором параболическом зеркале и совмещают с пучком накачки в кристалле детектора. Для увеличения перекрытия зондирующего и терагерцового пучков в кристалле детектора обычно прибегают к фокусировке зондирующего пучка (линза Л-2 на рис. 12.3).

Настройка зондирующего пучка связана с тонким контролем его поляризации, поэтому перед попаданием на кристалл детектора его поляризуют линейно (поляризатор П-1 на рис. 12.3). Пусть это будет *s*-поляризация. После кристалла детектора (Д) помещают второй поляризатор (П-2), скрещенный с первым (пропускающий *p*-поляризацию). В балансной схеме, изображенной на рис. 12.3, в качестве П-2 удобно использовать призму Волластона, в которой пучки со взаимно перпендикулярной поляризацией расходятся под углом друг к другу. Далее эти пучки перехватываются двумя фотоприемниками балансного детектора. Для того, чтобы выровнять интенсивность двух пучков, поляризацию переводят в круговую, помещая перед вторым поляризатором пластинку  $\lambda/4$ . Угол поворота  $\lambda/4$  настраивают, добиваясь максимального сигнала в *p*-поляризации.

При использовании в качестве детектирующего кристалла (Д) со структурой цинковой обманки (ZnTe, GaP) ось *z* кристалла, лежащая в плоскости, перпендикулярной его поверхности, должна быть перпендикулярна также поляризации зондирующего пучка. Зондирующий и терагерцовый пучки в этой (оптимальной) конфигурации должны быть поляризованы одинаково. Заметим, что в оптимальной конфигурации кристалла генератора поляризации пучка накачки и терагерцового также совпадают – таким образом, в оптимальной конфигурации поляризации всех трех пучков естественным образом оказываются одинаковыми, так что не требуется использование дополнительной поляризационной оптики.

В итоге регистрация терагерцовых импульсов осуществляется путем сканирования временной задержки и регистрации показаний балансного детектора.

Теперь рассмотрим требования, предъявляемые к лазерной системе. Наиболее часто для терагерцовой генерации используется титан-сапфировый лазер (длина волны 0,8 мкм). Для

достаточно эффективной генерации терагерцового излучения обычно достаточно энергии в импульсе от нескольких нДж, хотя применяют и лазеры с энергией в импульсе вплоть до нескольких десятков мДж. Частота повторения импульсов может лежать в широких пределах – от десяти Гц до сотни МГц (терагерцовые импульсы будут повторяться с той же частотой). Для различных частот повторения способы детектирования несколько отличаются. Для регистрации модуляции сигнала с фотодиодов, возникающей на частоте повторения импульсов за счет модуляции зондирующего пучка терагерцовым полем, обычно используется синхронный детектор, синхронизованный с лазерными импульсами. В отличие от осциллографа, регистрирующего осциллограмму напряжения на входе, синхронный детектор выделяет из сигнала только узкую частотную компоненту сигнала. Такая частотная селективность позволяет выделить слабый полезный сигнал на нужной частоте, даже если амплитуда шума существенно превышает амплитуду сигнала. Рабочая частота синхронного детектора обычно задается внешними импульсами синхронизации. При использовании лазерной системы с частотой повторения порядка 1 кГц синхросигнал обычно подается непосредственно из лазерной системы (со специального фотодиода). Если максимальная частота работы синхронного детектора меньше частоты повторения импульсов (обычно это так для лазеров с частотой повторения порядка 1 МГц и выше), вводят дополнительную модуляцию лазерного пучка на частоте порядка 1 кГц. Для этой цели в пучок накачки помещают механический прерыватель (вертушку с отверстиями, М на рис. 12.3). Синхросигнал с прерывателя служит сигналом синхронизации для синхронного детектора. Лазеры с частотой повторения порядка 10 Гц позволяют получить импульсы с энергией десятки и сотни мДж (и, соответственно, обеспечить большую энергию в терагерцовом импульсе). При малой частоте повторения импульсов (10 Гц) на получение каждой точки терагерцовой осциллограммы будет уходить длительное время (если не применять метод одноимпульсного детектирования), а также увеличивается влияние шумов из-за неизбежных низкочастотных механических вибраций оптической схемы. Часто при работе с такими лазерными системами метод электрооптического детектирования не применяют, регистрируя только мощность терагерцового излучения с помощью болометра, ячейки Голя или пирозлектрического приемника.

Длительность лазерного импульса является важнейшим параметром, определяющим эффективность терагерцовой генерации и терагерцовый спектр. На спектральном языке, нелинейная поляризация на некоторой частоте, близкой к нулевой, возникает в результате смешения в электрооптическом кристалле двух близких частот в спектре лазерного импульса:

$$P^{NL}(\Omega) \sim E(\omega_1)E(\omega_2) , \quad (12.5)$$

где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  – частоты в спектре лазерного излучения, такие, что разность между ними составляет терагерцовую частоту:  $\omega_1 - \omega_2 = \Omega$ . Отсюда понятно, что для того, чтобы возбуждались достаточно высокие частоты, спектр лазерного импульса должен быть достаточно широким. Например, для генерации излучения на частоте порядка нескольких терагерц, ширина спектра должна составлять величину порядка десятка нанометров. Спектр и эффективность излучения также зависят от длительности временной огибающей лазерного импульса. Если импульс стороннего тока, вызванного нелинейным поляризационным источником, достаточно длинный (более 1 пс), то интерференция элементарных источников для частот более 1 ТГц = 1/(1 пс) будет деструктивной и эффективность возбуждения этих волн будет невысокой (даже если спектр лазерного импульса достаточно широк, чтобы обеспечить их генерацию). Поэтому оптимальным для терагерцовой генерации является спектрально ограниченный импульс, имеющий минимальную длительность при заданной ширине спектра (импульс, в котором взаимодействующие гармоники спектра находятся одной в фазе).

## **§13. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ**

### **13.1. ВВЕДЕНИЕ**

В 80-х годах был развит новый эффективный метод оптического контроля проводящей поверхности. Метод основан на генерации поверхностных плазмонов (ПП) — разновидности поверхностных электромагнитных волн — зондирующим излучением. Поле ПП имеет максимум напряжённости на поверхности образца и экспоненциально затухает как при удалении от неё, так в направлении распространения ПП. Именно поэтому характеристики ПП (длина распространения  $L$ , фазовая скорость  $V_\phi$  и глубина проникновения поля в воздух  $\delta$ ) очень чувствительны к оптическим свойствам поверхности и её переходного слоя. Определив комплексный показатель преломления ПП  $\kappa = \kappa' + i\kappa''$  по измеренным  $L = (2k_0 \cdot \kappa'')^{-1}$  и  $V_\phi = c / \kappa'$  (где  $k_0 = 2\pi / \lambda$ ,  $c$  - скорость света в вакууме,  $\lambda$  - длина волны излучения), можно рассчитать два неизвестных параметра слоя или оптические постоянные материала подложки (металла). Поэтому ПП широко используют в оптометрии и рефрактометрии поверхности металлов видимого и среднего инфракрасного (ИК) диапазонов.

Однако в дальнем ИК-диапазоне, особенно в его терагерцовой (ТГц) части (частоты от 0,1 до 10 ТГц), характеристики ПП очень схожи с характеристиками плоских волн в воздухе (с показателем преломления  $n$ ): разность  $(\kappa' - n) < 10^{-4}$ ,  $L$  достигает метров, а  $\delta$  - сантиметров. Вследствие этих особенностей процесс генерации ПП зондирующим излучением на чистой поверхности металла проблематичен и эффективность преобразования излучения в ПП составляет всего сотые или даже тысячные доли процента. С другой стороны, эти же особенности ТГц ПП обуславливают неприемлемо низкую точность измерения как  $L$ , так и  $V_\phi$ .

Положение дел существенно изменяется при нанесении на поверхность покровного диэлектрического слоя, что приводит к перераспределению поля ПП из воздуха в металл. В результате чего не только повышается эффективность преобразования, но увеличивается значение  $\kappa'$  и уменьшается величина  $L$ , что делает точность их измерений приемлемой, а методику ПП-спектроскопии в целом — эффективной в ТГц диапазоне.

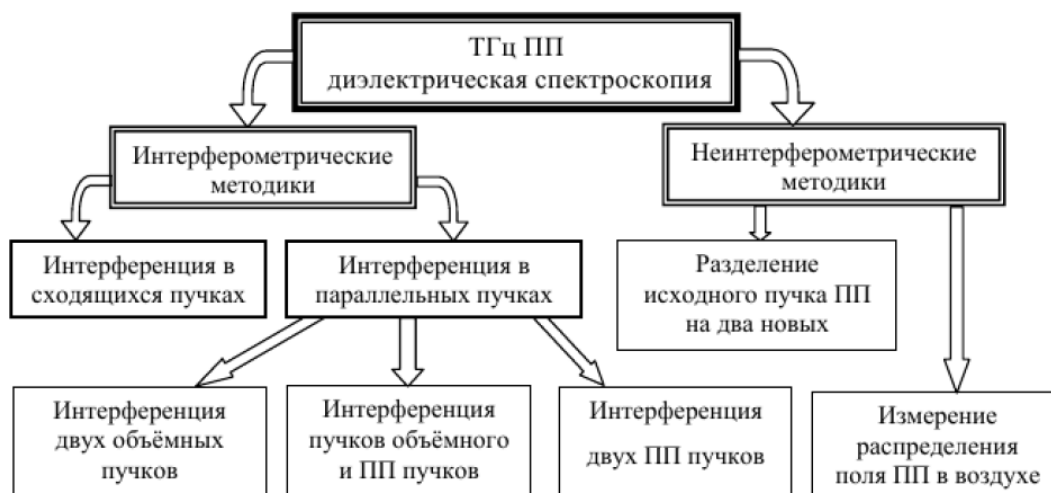
Рассмотрим результаты исследований по разработке способов и устройств, реализующих диэлектрическую спектроскопию тонких слоёв в ТГц диапазоне. Актуальность таких исследований обусловлена тем, что в настоящее время нет иных оптических способов исследования слоёв толщиной  $d \ll \lambda$  на ТГц частотах (рефлектометрия и эллипсометрия не эффективны в дальнем ИК-диапазоне из-за очень большой отражательной способности металлов).

В зависимости от типа выполняемых измерений способы ТГц ПП диэлектрической спектроскопии можно разделить на два класса: интерферометрические и неинтерферометрические (рис. 13.1). Разработанные способы рассмотрены ниже согласно этой классификации.

### **13.2. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ МЕТОДИКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПП-СПЕКТРОСКОПИИ**

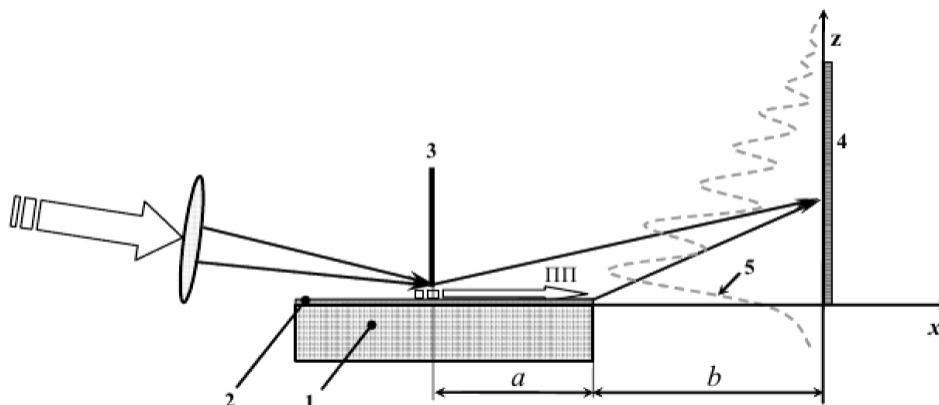
#### **13.2.1. В сходящихся пучках объёмного излучения**

Устройство, реализующее идею интерференционной ПП-спектроскопии ИК диапазона, представляет собой интерферометр Майкельсона, в одном из плеч которого монохроматическое



**Рис. 13.1** Классификация методик диэлектрической ПП спектроскопии в ТГц диапазоне

излучение источника часть своего пути существует в форме ПП, аккумулирующих информацию о поверхности образца. Эта информация переносится на интерференционную картину, сформированную двумя объёмными волнами: референтной и волной, порождённой ПП при их дифракции на крае образца (рис. 13.2). Интерферограмма регистрируется линейкой 4, размещённой в плоскости падения перпендикулярно поверхности образца на расстоянии  $b$  от его края.



**Рис. 13.2** Схема первого ИК ПП интерферометра: 1 – металлический образец; 2 – переходный слой; 3 – экран, край которого удалён от поверхности образца на расстояние  $10\lambda$ ; 4 – линейка детекторов; 5 – регистрируемая интерферограмма

Однако точность таких измерений оказалась недостаточно высокой по следующим причинам:

1) интерферирующие пучки сходятся под большим углом ( $\approx 10^\circ$ ), что обуславливает сравнимость периода картины с длиной волны;

2) диаграммы направленности интерферирующих волн зависят от особенностей дифракционных элементов — края экрана, преобразующего падающее излучение в ПП и порождающего первую объёмную волну, и края образца, преобразующего ПП во вторую объёмную волну;

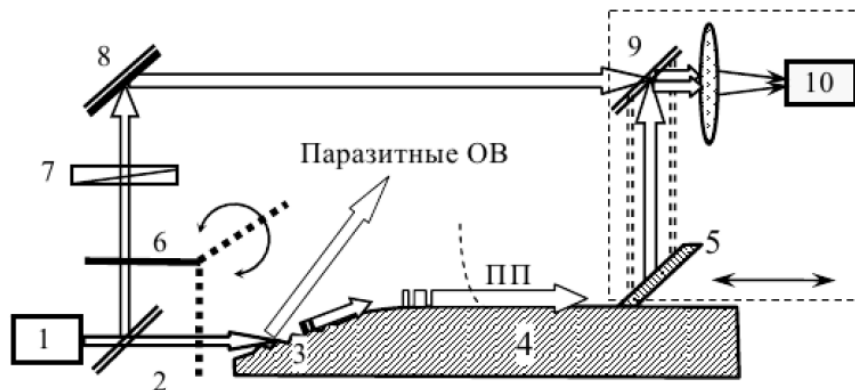
3) волновые фронты интерферирующих волн существенно отличались от плоских и, как следствие, период и контраст интерферограммы уменьшается с увеличением расстояния до поверхности образца.

### 13.2.2. В параллельных пучках

Очевидно, что точность интерферометрических измерений обратно пропорциональна величине угла сведения пучков. Этот факт привел к разработке схем ТГц ПП интерферометров, использующих явление интерференции в параллельных пучках. При этом была принята во внимание большая глубина проникновения поля ПП в воздух (расстояние, на котором интенсивность поля уменьшается в  $e \approx 2,718$  раз; для ТГц ПП составляет несколько сантиметров), что позволяет рассматривать ТГц ПП в явлениях интерференции и отражения от плоских зеркал как объёмные волны. Поэтому имеются три возможности реализовать ТГц ПП диэлектрическую спектроскопию в параллельных пучках, используя: а) **интерференцию двух объёмных волн**; б) **интерференцию поверхностной и объёмной волн**; в) **интерференцию двух поверхностных волн** (см. рис. 13.1).

#### 13.2.2а. В параллельных пучках двух объёмных волн

Этот способ выполнения ТГц ПП диэлектрической спектроскопии был запатентован в 2008 году. Он позволяет избежать недостатков, присущих интерференции в сходящихся пучках, за что приходится «расплачиваться» увеличением времени измерений для регистрации освещённости детектора при пробеге ПП различных расстояний  $a$  (см. рис. 13.2). Схема интерферометра, реализующего ТГц ПП диэлектрическую спектроскопию в параллельных пучках объёмных волн, приведена на рис. 13.3.



**Рис. 13.3** Схема ТГц ПП интерферометра с двумя параллельными пучками объёмных волн: 1 – перестраиваемый по частоте источник монохроматического излучения; 2 – лучеразделитель; 3 – дифракционный согласующий элемент; 4 – образец; 5 – подвижное зеркало, примыкающее к образцу; 6 – поворотная заслонка; 7 – регулируемый поглотитель; 8 – зеркало; 9 – лучеразделитель, сопряжённый с зеркалом 5 и фотодетектором 10, размещёнными на подвижной платформе

Схема имеет две характерные особенности. Во-первых, поверхность образца, направляющая ПП, имеет две грани, сопряжённые скруглённым ребром с радиусом  $R \gg \lambda$ . Одна из граней содержит согласующий элемент 3, преобразующий излучение источника в ПП, а другая грань — направляет ПП на расстоянии  $a$  от скруглённого ребра до зеркала 5, преобразующего ПП в объёмную волну (ОВ). Это разделение элементов преобразования 3 и 5 необходимо для устранения паразитных ОВ, порождаемых падающим излучением на элементе 3. Во-вторых, для осуществления обратного преобразования (ПП в ОВ) использовано наклонённое к поверхности образца зеркало 5. При взаимодействии ПП с зеркалом 5 они получают от него отрицательный (относительно направления распространения ПП) импульс, что приводит к уменьшению волнового вектора ПП до значения меньшего значения волнового вектора плоской волны в воздухе и является достаточным для преобразования ПП в ОВ.

Методика предполагает необходимость измерения фототоков  $I_1$  и  $I_2$  при пробеге ПП

соответствующих расстояний  $l_1$  и  $l_2$ , между которыми приёмник регистрирует определённое число  $N$  интерференционных максимумов. Тогда значения  $\kappa'$  и  $\kappa''$  могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$\kappa' = n + \frac{\Delta\varphi}{(k_0 \cdot \Delta l)}, \quad (13.1)$$

$$\kappa'' = \frac{\ln(I_1 / I_2)}{k_0 \cdot \Delta l}, \quad (13.2)$$

где  $n$  - показатель преломления воздуха на данной  $\lambda$ ;  $\Delta\varphi = N\pi$  - разность фаз между ПП и ОВ, обусловленная различием их фазовых скоростей;  $\Delta l = l_2 - l_1$ .

Подставив полученные таким образом значения  $\kappa'$  и  $\kappa''$  в дисперсионное уравнение ПП для трёхслойной структуры, можно рассчитать оптические постоянные переходного слоя или диэлектрическую проницаемость материала образца (металла).

### 13.2.26. В параллельных пучках поверхностной и объёмной волн

Как отмечалось выше, ПП на ТГц частотах во многом подобны плоским волнам: их поле проникает в воздух на несколько сантиметров, а показатель преломления превышает показатель преломления объёмной волны в воздухе всего на сотые или даже тысячные доли процента. С другой стороны, поскольку преобразование ОВ в ТГц ПП осуществляют, главным образом, методом дифракции (либо на решётке, либо на крае экрана), то проблема устранения паразитных ОВ, порождаемых в процессе дифракции и распространяющихся вдоль поверхности образца, весьма актуальна. Поля этих ОВ перекрываются с полем ПП, что затрудняет измерения характеристик ПП, либо вообще делает их невозможными.

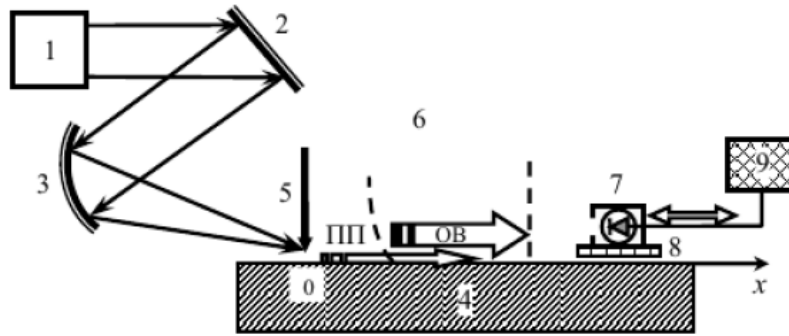
Принимая всё это во внимание, была разработана более простая и эффективная схема диэлектрического ТГц ПП спектрометра (рис. 13.4). Зеркалами 2 и 3 излучение источника 1 направляют на край экрана 5, удалённый от поверхности образца на регулируемое расстояние  $h$ , равное нескольким  $\lambda$ . В результате дифракции излучение частично преобразуется в ПП и ОВ, распространяющиеся под различными углами от поверхности. Среди этого набора ОВ найдётся волна с волновым вектором, параллельным поверхности, и полем, перекрывающимся с полем ПП. Эта ОВ и ПП имеют различные фазовые скорости, поскольку величина  $\kappa'$  больше показателя преломления ОВ в воздухе  $n$ . По мере распространения ПП её интенсивность, в результате тепловых потерь в металле, экспоненциально уменьшается с коэффициентом затухания  $\alpha = k_0 \cdot \kappa''$ . Пройдя одно и то же расстояние  $x$ , ОВ и ПП падают на приёмник 7, имея разность фаз  $\Delta\varphi = k_0 \cdot x(\kappa' - n)$ . Будучи когерентными ОВ и ПП интерферируют и освещают чувствительный элемент приёмника с интенсивностью  $I$ , описываемой выражением:

$$I(x) = I_1 + I_0 \exp(-\alpha x) + 2\sqrt{I_1 \cdot I_0 \exp(-\alpha x)} \cos(\Delta\varphi), \quad (13.3)$$

где  $I_1$  - независимая от расстояния  $x$  интенсивность ОВ;  $I_0$  — интенсивность поля ПП при  $x = 0$ , т.е. непосредственно под экраном 5.

Период  $\Lambda$  интерференционной картины (интерферограммы), регистрируемой подвижным приёмником 7, постоянен и связан с действительной частью показателя преломления ПП  $\kappa'$  соотношением:

$$\kappa' = n + \frac{\lambda}{\Lambda}, \quad (13.4)$$



**Рис. 13.4** Схема ПП интерферометра, основанного на интерференции параллельных пучков поверхностной и объемной волн: 1 – перестраиваемый по частоте источник монохроматического излучения; 2, 3 – зеркала; 4 – образец; 5 – экран, край которого отстоит от поверхности образца на расстоянии в несколько  $\lambda$ ; 6 – воздух; 7 – фотодетектор на подвижной платформе 8; 9 – устройство обработки данных

Коэффициент же поглощения ПП  $\kappa''$  можно рассчитать по ниже приведенной формуле, измерив интенсивность поля ПП  $I_{m1}$  и  $I_{m2}$  в двух различных максимумах интерферограммы:

$$\kappa'' = \frac{2 \ln \left( \frac{\sqrt{I_{m1}} - \sqrt{I_1}}{\sqrt{I_{m2}} - \sqrt{I_1}} \right)}{k_0(x_2 - x_1)}, \quad (13.5)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  — координаты соответствующих максимумов, причём  $x_2 > x_1$ .

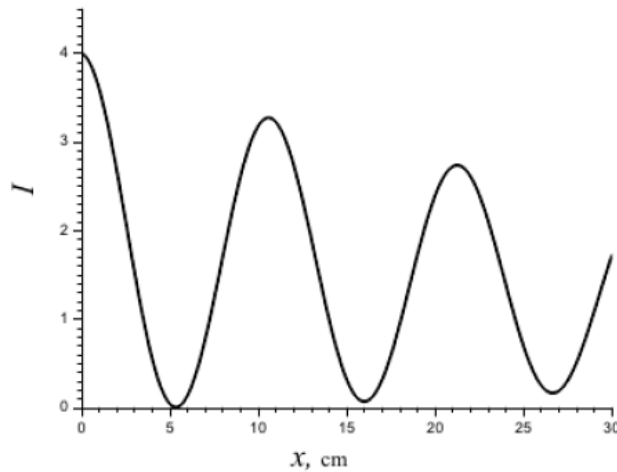
Подставив найденные таким образом значения  $\kappa'$  и  $\kappa''$  в дисперсионное уравнение ПП для трёхслойной структуры, устройство 9 может рассчитать два неизвестных параметра структуры: толщину и показатель преломления переходного слоя или диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  материала образца. Отметим, что контраст интерферограммы можно регулировать, изменяя расстояние  $h$  от края экрана 5 до поверхности образца.

Проиллюстрируем изложенную методику примером. Предположим нам необходимо по ней определить диэлектрическую проницаемость алюминия (Al) на длине волны 100 мкм. Пусть образец представляет собой Al брусок с плоской полированной поверхностью длиной 30 см. Поскольку на данной  $\lambda$  длина распространения ПП  $L$  составляет несколько метров, то для уменьшения  $L$  поверхность образца придётся покрыть слоем диэлектрика, например, германия (Ge), имеющего малую дисперсию в ТГц диапазоне ( $n_{Ge} = 4,004$ ) и коэффициент поглощения меньше  $10^{-3}$ . Выберем толщину слоя Ge равной 0,7 мкм, что обусловит значение  $L < 30$  см. Предположим также, что экран 5, преобразующий лазерное излучение в ПП, размещён на расстоянии  $h$ , обеспечивающем равенство интенсивностей пучков  $I_1 = I_0 = 1,0$ . Окружающая среда — воздух ( $n = 1,0002726$ ).

Зависимость  $I(x)$  в интерферограмме, рассчитанная по формуле (13.3), приведена на рис. 13.5. Расчёты были выполнены с использованием модели Друде для диэлектрической проницаемости металлов, в предположении, что плазменная частота  $\nu_p$  и частота столкновения электронов проводимости  $\nu_\tau$  для алюминия равны  $660 \text{ см}^{-1}$  и  $119000 \text{ см}^{-1}$ , соответственно.

Зарегистрировав подобную интерферограмму при перемещении детектора 7, можно определить как  $\kappa'$ , так и  $\kappa''$ . Например, из приведённого графика следует, что: 1) период интерферограммы  $\Lambda = 10,675$  см, откуда, согласно (13.4), следует  $\kappa' = 1,00121$ ; 2) результирующая интенсивность в первом  $I_{m1}$  и втором  $I_{m2}$  максимумах, имеющих координаты  $x_1 = 10,565$  см и  $x_2 = 21,240$  см, соответственно равны 3,275 и 2,739. Подставив значения  $I_{m1}$ ,  $I_{m2}$ ,  $x_1$  и  $x_2$  в (13.5), получим  $\kappa'' = 6,3 \cdot 10^{-5}$ . На заключительной стадии обработки результатов измерений можно решить дисперсионное уравнение ПП относительно диэлектрической проницаемости металла  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ . Так, в рассматриваемом примере получим, что

диэлектрическая проницаемость алюминия при  $\lambda = 100$  мкм равна  $\epsilon_{AL} = -31780 + i209745$ .



**Рис.13. 5** Интерферограмма, рассчитанная для структуры «Al – слой Ge толщиной 0,7 мкм – воздух» при длине волны 100 мкм

Выполнив подобные измерения и вычисления для иных  $\lambda$ , можно определить значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  данного металла во всём ТГц диапазоне. Отметим, что, вследствие большой отражающей способности металлов, в настоящее время нет иных методов определения спектров их диэлектрических проницаемостей в ТГц диапазоне.

### 13.2.2в. В параллельных пучках поверхностных волн

Этот способ ТГц ПП спектроскопии, позволяет сократить время измерений до длительности одного импульса излучения, но применим только при использовании монохроматического излучения. Данная методика реализует концепцию статической асимметричной интерферометрии в планарном варианте, когда интерферограмма формируется поверхностными, а не объёмными волнами. В этом случае, интерферограмма, образованная сходящимися под малым углом пучками лучей ПП, содержит информацию как о  $\kappa'$ , так и о  $\kappa''$ .

На рис. 13.6 представлена схема ПП интерферометра, реализующего методику следующим образом. Исходный пучок ПП 1, шириной  $\omega$ , направляемый поверхностью образца 2, достигает зеркала 3, которое разделяет его на два когерентных ПП пучка, распространяющихся в противоположных направлениях перпендикулярно треку пучка 1. Новые ПП пучки достигают зеркал 4 и 5, размещённых попарно на расстояниях  $a$  и  $b$  от плоскости падения, отражаются от них и падают на смежные грани зеркала 5, ориентированные таким образом, чтобы отражённые ими пучки ПП достигали линейки 7. Пройдя различные расстояния, ПП пучки формируют интерферограмму с периодом  $\Lambda$ , регистрируемую линейкой 7. Устройство 8, используя электрические сигналы линейки 7 и известные координаты её пикселей, рассчитывает период  $\Lambda$  и оценивает освещённость в максимумах картины; затем, используя эти результаты, устройство рассчитывает значения  $\kappa'$  и  $\kappa''$ .

Пространственный период  $\Lambda$  соотносится с  $\kappa'$  следующим образом:

$$\kappa' = \lambda / [\Lambda \sin(\alpha)] \quad (13.6)$$

В предположении, что волновые фронты интерферирующих пучков являются плоскими, распределение интенсивности в интерферограмме можно представить в виде суммы двух слагаемых: фонового  $I_\phi$  и интерференционного  $I_H$ :

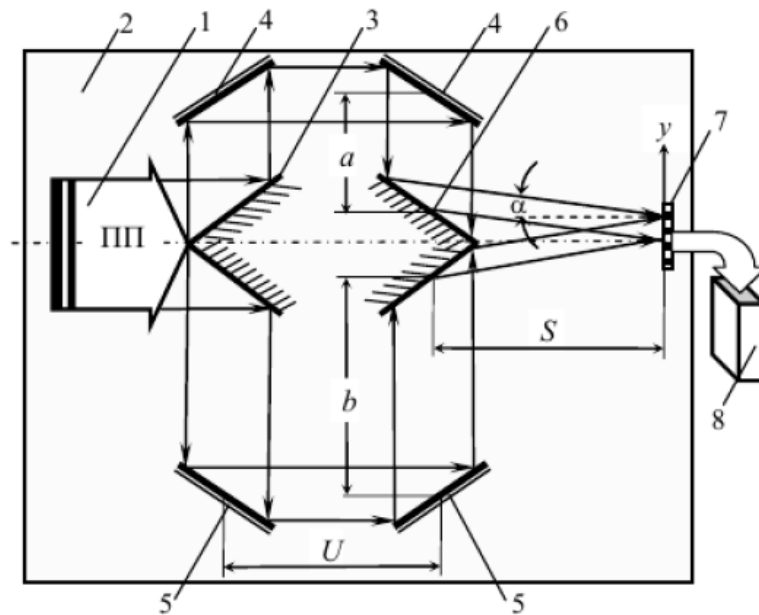
$$I(y) = I_\phi + I_H, \quad (13.7)$$

где

$$I_{\phi} = I_0 D \exp[-2k_0 \kappa''(U + S/\cos \alpha)] \cdot \{ \exp[(-2k_0 \kappa'')(2a + y \sin \alpha)] + \exp[-2k_0 \kappa''(2a - y \sin \alpha)] \},$$

$$I_H = I_0 D \exp[-2k_0 \kappa''(U + S/\cos \alpha)] \cdot \exp[-2k_0 \kappa''(a + b)] \cos[2k_0 \kappa'(b - a + y \sin \alpha)]$$

$D$  - динамическая (вольт-ваттная) чувствительность детекторов линейки 7;  $y = 0$  - координата центра линейки 7;  $I_0$  - начальная интенсивность пучков на гранях зеркала 3;  $U$  - расстояние между центрами пучков, отражённых зеркалами 4 и 5;  $S$  - расстояние между центрами пучков, отражённых зеркалом 6 и линейкой 7;  $a$  и  $b$  - половины расстояний, пройденных пучками в направлении перпендикулярном исходному пучку в первом и втором плечах интерферометра;  $\alpha$  - угол между любым из интерферирующих пучков и исходным пучком.



**Рис. 13.6** Схема асимметричного статического ПП интерферометра: 1 – исходный пучок ПП; 2 – образец, направляющий ПП; 3 – угловое зеркало, разделяющее исходный пучок на два новых когерентных пучка; 4, 5 – зеркала, отражающие пучки ПП в плечах интерферометра; 6 – второе угловое зеркало, сводящее оба ПП пучка; 7 – линейка детекторов; 8 – вычислительное устройство. Все зеркала размещены на поверхности образца 2 и ориентированы перпендикулярно к ней

Используя результаты измерений интенсивности интерферограммы в точках с известными координатами  $y$ , можно определить (путём численного решения уравнения (13.7)) мнимую часть  $\kappa''$  показателя преломления ТГц ПП.

Отметим, что успешное функционирование интерферометра, реализующего предложенную методику, предполагает наличие у интерферирующих поверхностных волн плоских волновых фронтов; выполнение этого требования упрощает обработку результатов измерений. Это условие хорошо выполняется в направлении, перпендикулярном к поверхности образца, поскольку вертикальный размер фото-детекторов значительно меньше глубины проникновения поля ТГц ПП в воздух. В плоскости же образца волновые фронты пучков ПП линейны в силу того, что дифракционное уширение пучков ( $\lambda/\omega$ ) мало (около  $10^{-3}$  рад), так как поперечный размер  $\omega/2$  каждого из них значительно превышает  $\lambda$ .

Таким образом, переход от интерферометрии объёмных волн к интерферометрии поверхностных волн и применение концепции статической асимметричной интерферометрии в методе диэлектрической ПП-спектроскопии позволяет сократить время измерений (до длительности одного импульса).

### 13.3. НЕИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДИКИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПП-СПЕКТРОСКОПИИ

#### 13.3.1. Методика с разделением пучка ПП на два новых

Этот способ ТГц ПП диэлектрической спектроскопии основан на факте сильной зависимости характеристик ПП, выражаемых через комплексный показатель преломления ПП  $\kappa = \kappa' + i\kappa''$ , от наличия и параметров переходного слоя на поверхности образца. Известно, что с ростом толщины  $d$  слоя величина  $\kappa'$  монотонно возрастает, достигая своего значения для границы раздела «металл – материал слоя». Что же касается коэффициента поглощения ПП (пропорционального  $\kappa''$ ), то он практически прямо пропорционален величине  $d$  до некоторого своего критического значения  $d_c = \lambda / (4\sqrt{n_l - 1})$ , (где  $n_l$  - показатель преломления материала слоя), достигает максимума при  $d = d_c$  и уменьшается до значения коэффициента поглощения ПП на границе «металл – материал слоя» при стремлении  $d$  к бесконечности.

В ТГц диапазоне толщина переходного слоя  $d$  обычно меньше значения  $d_c \approx \lambda$ . Тем не менее, наличие этого слоя обуславливает существенное превышение  $\kappa'$  над показателем преломления воздуха, что позволяет применить дисперсионный элемент (например, дифракционную решётку) для определения значения  $\kappa'$ . В то же время длина распространения ПП  $L$  при этом всё ещё составляет несколько сантиметров, что вполне достаточно для её измерения двухпризменным методом.

Измерение зависимостей  $\kappa'(\lambda)$  и  $L(\lambda)$  при наличии на поверхности переходного слоя в отдельных процедурах не составляет особой проблемы. Рассмотрим схему ТГц ПП спектрометра, позволяющего определять значения  $\kappa'$  и  $L$  в одной измерительной процедуре, за время одного импульса излучения (рис. 13.7).

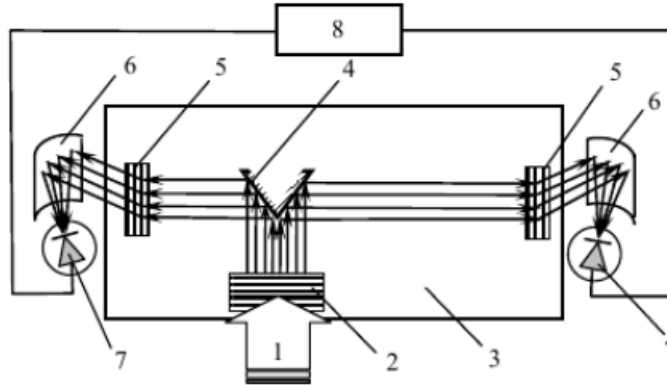


Рис. 13.7 Схема (вид сверху) неинтерферометрического диэлектрического ПП спектрометра

Рассмотрим вначале функционирование спектрометра, положив, что падающее излучение 1 является монохроматическим. Согласующий элемент 2 преобразует излучение в пучок ПП шириной  $\omega$ , направляемый поверхностью образца 3, содержащей слой толщиной  $d$ . Достигнув зеркала 4, пучок разделяется на два когерентных ПП пучка одинаковой интенсивности и распространяющихся в различных направлениях (в частности, в противоположных). Пройдя различные расстояния по определённым трекам, новые ПП пучки поступают на идентичные дифракционные решётки 5 с периодом  $\Lambda$  и преобразуются в объёмные волны (ОВ), распространяющиеся в воздухе под углом  $\varphi$ , связанным с  $\kappa'$  соотношением:

$$n \sin(\varphi) = \kappa' + \lambda / \Lambda \quad (13.8)$$

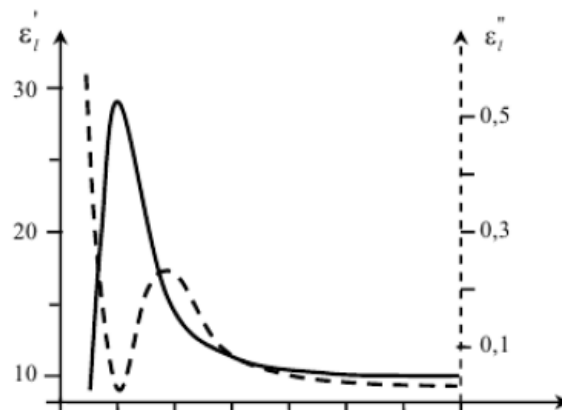
Излучённые ОВ фокусируются цилиндрическими зеркалами 6 на детекторы 7, отделённые от плоскости поверхности образца расстоянием  $y$ . Таким образом, используя уравнение (13.8) и известные значения  $n$ ,  $\lambda$  и  $\Lambda$ , а также измеренный угол  $\varphi$  (или координату  $y$ ), компьютер 8 может рассчитать величину  $\kappa'$ . Сравнивая же сигналы  $I_1$  и  $I_2$  от детекторов 7, компьютер может также рассчитать значение  $\kappa''$  по формуле:

$$\kappa'' = \frac{\lambda}{4\pi L} = \frac{\lambda \ln(I_1/I_2)}{2\pi \Delta l}, \quad (13.9)$$

где  $\Delta l$  - разность расстояний, пройденных пучками ПП от зеркала 4 до решёток 5.

Если же падающее излучение немонохроматично, то для обеспечения условия фазового синхронизма для каждой из частотных компонент его необходимо фокусировать. Кроме того, вместо единичных приёмников 7 необходимо использовать размещённые перпендикулярно поверхности образца линейки таких приёмников. В этом случае, компоненты излучения будут поступать на пару соответствующих приёмников линеек, координаты или номера которых позволяют рассчитать значения углов  $\varphi$ , а сила фототоков — определить величину  $L$  для каждой из компонент излучения.

В качестве примера, иллюстрирующего методику, рассмотрим возможность определения спектра диэлектрической проницаемости слоя сульфида цинка ZnS (толщиной 0,5 мкм), осаждённого на плоскую поверхность золота в диапазоне  $\lambda$  от 36 мкм до 100 мкм. Источником излучения выберем лазер на свободных электронах или синхротрон. Согласующими элементами 2 и 5 выберем решётки с периодом 300 мкм и амплитудой гофра 75 мкм. Расстояние от зеркала 4 до левой решётки 5 положим равным 5 см, а расстояние до правой решётки — 10 см. В качестве детекторов выберем линейки длиной 3,0 см, составленные из 25 мкм пикселей и размещённые на расстоянии в 3 см от решёток 5. Окружающая среда — воздух. Для расчёта диэлектрической проницаемости Au  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  используем модель Друде со значениями плазменной частоты  $\nu_p = 215 \text{ см}^{-1}$  и частоты соударений свободных электронов  $\nu_\tau = 72800 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае измеренные значения  $\varphi$  будут изменяться в пределах от  $41^\circ 52'$  до  $62^\circ 05'$ , а значения  $L$  — в пределах от 58,6 мм до 238 мм для  $\lambda = 36$  мкм и 100 мкм, соответственно. Подставив измеренные зависимости  $\varphi(\lambda)$  и  $L(\lambda)$  в формулы (13.8) и (13.9), можно рассчитать зависимости  $\kappa'(\lambda)$  и  $\kappa''(\lambda)$ , которые в рассматриваемом примере разместятся в интервалах 1,00073 до 1,00368 и  $4,9 \cdot 10^{-5}$  до  $3,35 \cdot 10^{-4}$ , соответственно. Используя полученные зависимости  $\varepsilon(\lambda)$ ,  $\kappa'(\lambda)$  и  $\kappa''(\lambda)$  и дисперсионное уравнение ПП для трёхслойной структуры с учётом значения  $d$ , получим спектр  $\varepsilon_l = \varepsilon_l' + i\varepsilon_l''$  в интересующем нас диапазоне  $\lambda$  (рис. 13.8).



**Рис. 13.8** Спектр диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_l = \varepsilon_l' + i\varepsilon_l''$  слоя ZnS, полученный методом неинтерферометрической ПП спектроскопии с разделением пучка ПП на две части:  $\varepsilon_l'$  — сплошная линия,  $\varepsilon_l''$  — пунктирная линия

### 13.3.2. Методика с измерением распределения поля ПП в воздухе

Наконец, рассмотрим ещё одну неинтерферометрическую методику определения комплексного показателя преломления ТГц ПП, предполагающую измерение длины распространения ПП  $L$  и глубины проникновения поля ПП в воздух  $\delta$ .

Методика основана на двух простых фактах: 1) на ТГц частотах величина  $\delta$  достигает нескольких сантиметров для поверхности металла, не содержащей диэлектрического покровного слоя, и легко поддаётся измерению; 2) значение  $\delta$  зависит от величины  $\kappa$  :

$\delta = [\text{Re}(k_2)]^{-1}$ , где  $k_2 = k_0 \sqrt{\kappa^2 - n^2}$ ,  $n$  - показатель преломления воздуха. Учитывая, что  $L = (2k_0 \cdot \kappa'')^{-1}$ , можно решить систему двух последних уравнений относительно  $\kappa'$  и получить следующую формулу для расчёта  $\kappa'$  :

$$\kappa' = \frac{1}{k_0 \delta} \sqrt{\frac{1 + k_0^2 \delta^2 [(\kappa'')^2 + n^2]}{1 + k_0^2 \delta^2 (\kappa'')^2}}. \quad (13.10)$$

На рис. 13.9 приведена схема устройства, реализующего метод. Монохроматическое излучение падает на согласующий элемент 1 (например, дифракционную решётку), размещённый на поверхности образца 2. Индикацию и регистрацию поля ПП осуществляют перемещаемой вдоль трека ПП линейкой детекторов 3, ориентированной перпендикулярно поверхности образца. Линейка подключена к персональному компьютеру (РС) и содержит  $N$  пикселей.

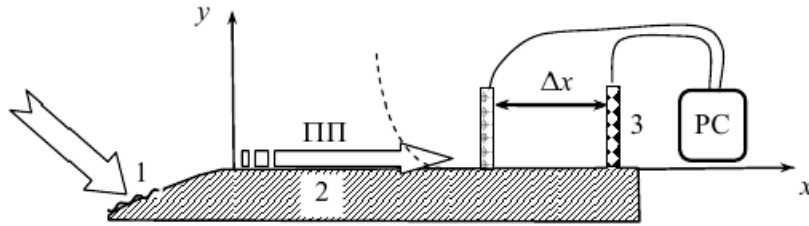


Рис. 13.9 Схема дисперсионного ПП спектрометра, предполагающая измерение глубины проникновения поля ПП в воздух

Измерения необходимо выполнить не менее чем в двух точках трека, отстоящих от скруглённого ребра поверхности образца на расстояния  $l_1$  и  $l_2$ . Измерив интегральные сигналы, поступающие со всех чувствительных элементов линейки 3 из обеих позиций, РС рассчитывает величину  $L$  по формуле (13.2), что позволяет определить  $\kappa''$ . Для определения же величины  $\delta$  РС необходимо обработать сигналы, поступившие с линейки в одном из двух положений. Предположим, что  $I_m$  и  $I_j$  - сигналы, генерируемые  $m$ -м и  $j$ -м пикселями, имеющими координаты  $y_m > y_j$  и разделённые расстоянием  $\Delta y = y_m - y_j$ . Тогда формула для расчёта  $\delta$  имеет вид:

$$\delta = -\frac{\Delta y}{\ln(I_m/I_j)}. \quad (13.11)$$

Подставив определённые таким образом значения  $L$  и  $\delta$  в (13.10), РС рассчитывает  $\kappa'$ , что в итоге позволяет определить диэлектрическую проницаемость материала переходного слоя  $\epsilon_l = \epsilon_l' + i\epsilon_l''$  на данной  $\lambda$ . Объединённые результаты последующих аналогичных измерений и расчётов на иных  $\lambda$  представляют собой искомый спектр  $\epsilon_l(\lambda)$ . Отметим, что в описанном устройстве нет необходимости использовать полноценную линейку детекторов; в предельном случае, «линейка» может представлять собой совокупность всего двух детекторов, разнесённых вдоль вертикали к поверхности образца на расстояние  $\Delta y$  сравнимое с величиной  $\delta$ .

## §14. КОМБИНИРОВАННЫЕ ПАНОРАМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

Как единый подход диэлектрическая спектроскопия базируется на универсальном свойстве вещества реагировать на внешнее электромагнитное воздействие. Величина отклика и его временная задержка по отношению к воздействию выражаются в доступных для измерения величинах дисперсии и поглощения, которые в линейном приближении определяются исключительно микроскопическими свойствами вещества. В общем случае они сугубо индивидуальны и потому могут рассматриваться как паспортные характеристики данного вещества, отражающие его способность взаимодействовать с электромагнитным полем. Конкретным выражением диэлектрического отклика являются пары величин, принятые для использования в разных отраслях и научных школах: действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , показателя преломления  $n$ , диэлектрического модуля  $M$ , коэффициента поглощения  $\alpha$  или проводимости  $\sigma$ . Перечисленные параметры по информационной значимости эквивалентны и взаимно пересчитываемы. Наиболее фундаментальной по смыслу является диэлектрическая проницаемость, входящая в материальные уравнения и имеющая непосредственную связь с теоретическими моделями. Коэффициент поглощения или тангенс угла диэлектрических потерь более удобны для измерений и технических приложений. Традиционным для оптики остаётся показатель преломления.

Измеренные в нужном участке спектра электромагнитных волн величины дисперсии и поглощения составляют базовый экспериментальный материал, который используется затем в прикладных и научных расчётах. Интересующими свойствами этих параметров чаще всего являются зависимость их от состава вещества и внешних воздействий — температуры, давления и внешних полей. Ограниченные по частоте данные по дисперсии и поглощению обычно выглядят как величины самостоятельные и между собой никак не связанные. Их изменения в этом случае происходят на первый взгляд независимо и описываются эмпирическими закономерностями, специфическими для данного участка спектра.

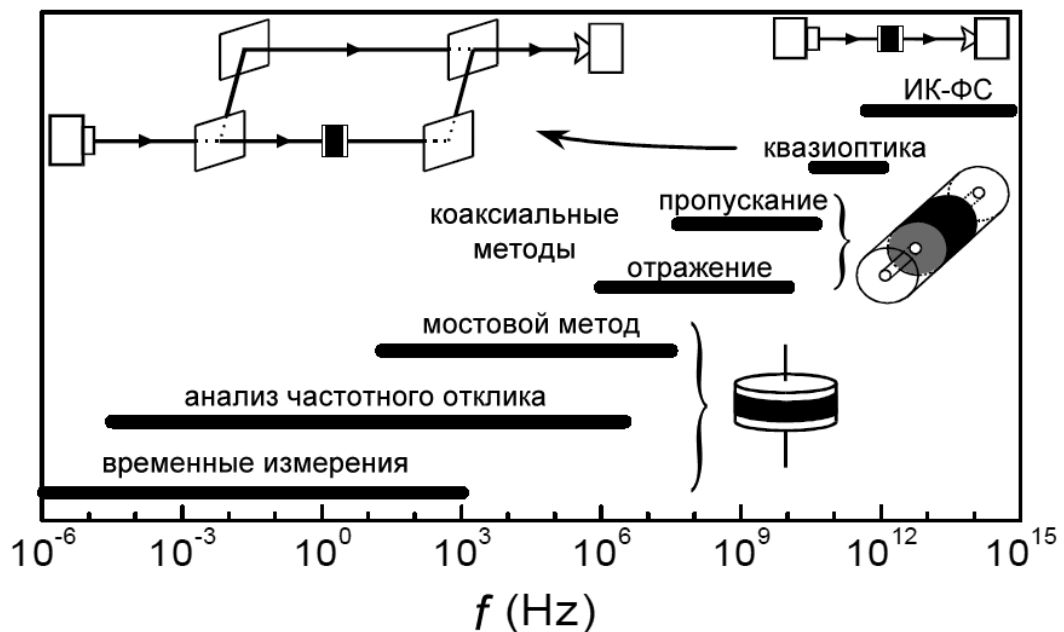
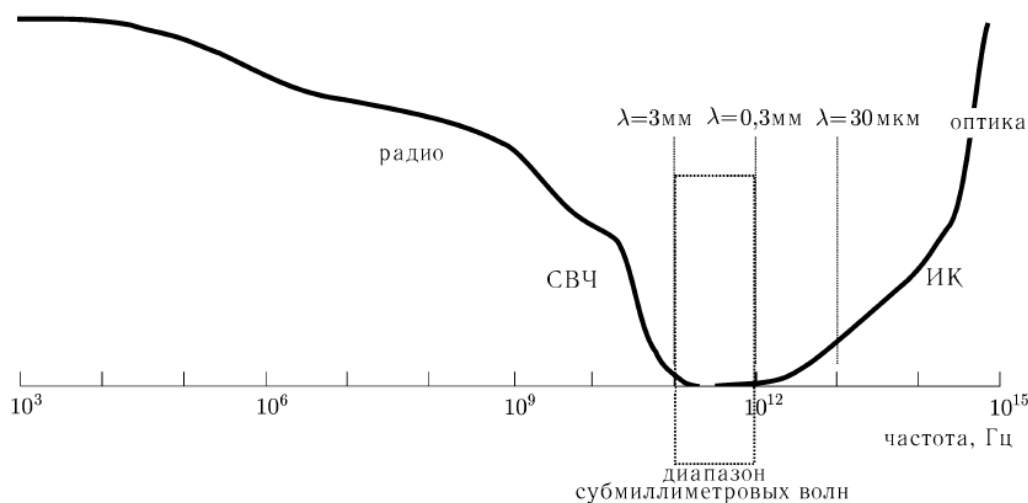


Рис. 14.1 Обзорный рисунок, охватывающий возможные методики и соответствующие им частотные диапазоны. Схематично показаны геометрия образца и схемы установок

Между тем дисперсия и поглощение в линейном приближении с необходимостью связаны интегральными соотношениями Крамерса—Кронига, что предполагает однозначное соответствие их широкополосных спектров и полную синхронность изменений последних при любых условиях. Таким образом, имеется принципиальная возможность того, чтобы из удобных и надёжных экспериментов, выполненных на одних частотах, получать информацию, относящуюся к другим частотам, недоступным по какой-либо причине для экспериментального исследования, а также определять величину и прогнозировать изменение поглощения на основе данных по дисперсии, и наоборот. Высшей целью на этом направлении было бы нахождение полного набора спектральных параметров для данного вещества и получение возможности моделировать любые его электрические свойства в нужной области спектра. То есть, панорамное представление спектров открывает совершенно новые возможности в изучении электродинамического поведения веществ.

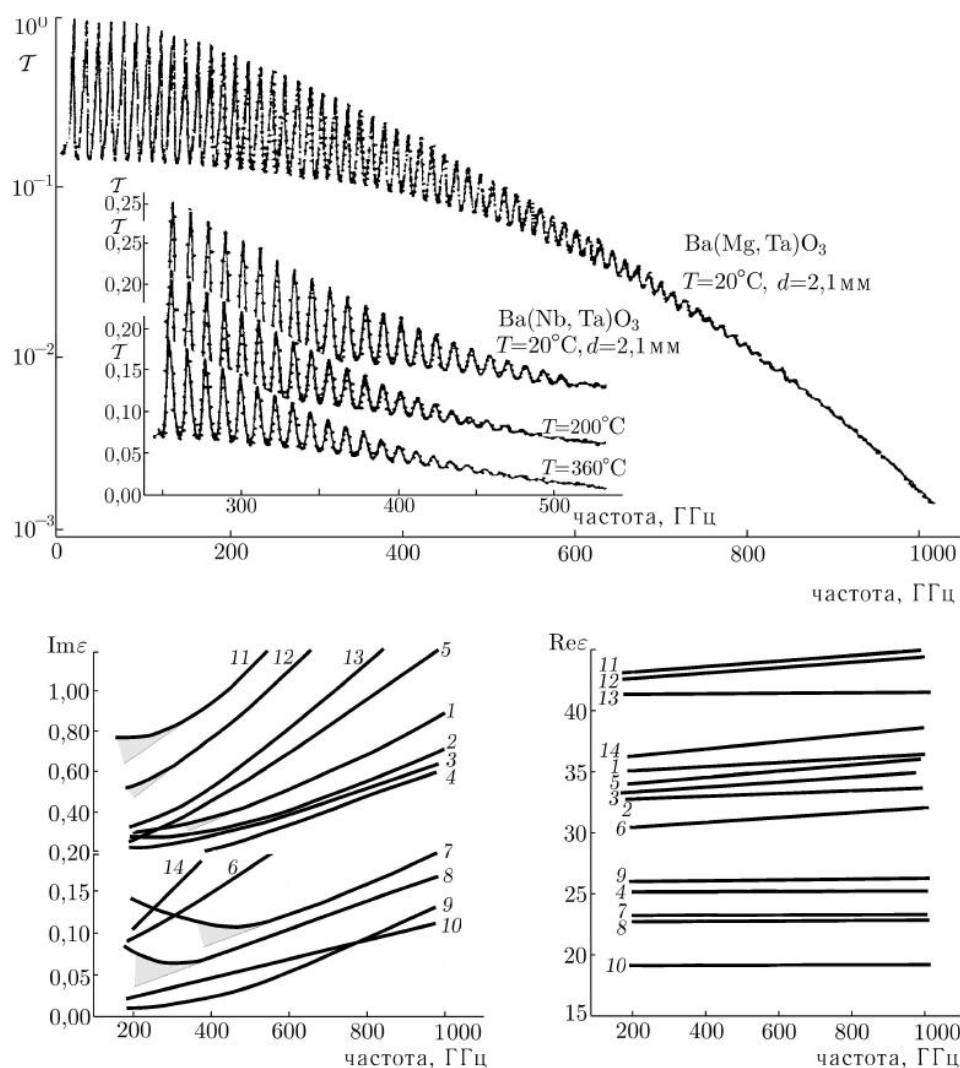
Современная аппаратура позволяет измерять диэлектрический отклик в огромном диапазоне частот — от ультранизких ( $10^{-6}$  Гц) до оптических ( $10^{15}$  Гц) (рис. 14.1). На этом интервале используется большое число методик, которые, как уже ранее говорилось, грубо разделяются на два типа — низкочастотные импедансные (контактные) и высокочастотные оптические (бесконтактные). Граница применимости этих методик пролегает в области  $10^{10} \div 10^{11}$  Гц — примерно там, где длина волны  $\lambda$  излучения сравнивается с размерами образцов, обычно используемых для измерений (несколько сантиметров или миллиметров). В указанной области частот существующие на сегодня экспериментальные возможности заметно ослаблены (рис. 14.2). Диэлектрические измерения стандартными методами здесь затруднены, т. к. выпадают по частоте как из сферы радиочастотных импедансных, так и инфракрасных оптических методов.

Для введения поля в образец в низкочастотных методах принципиально требуется нанесение на поверхность образцов металлических электродов. Это делает исследуемый образец органическим элементом измерительной установки, что создаёт проблему правильного выбора эквивалентной схемы при расчёте величин дисперсии и поглощения вещества. При резко неординарных свойствах вещества выбор схемы часто бывает неоднозначным, а задача расчёта его диэлектрических параметров — трудноразрешимой. Диэлектрическая спектроскопия в этом варианте имеет название импедансной — подчёркивается тот факт, что измеряются действительная и мнимая части импеданса, строго говоря, не самого образца, а выполненной на его основе измерительной ячейки (образца с подведёнными к нему контактами).



**Рис. 14.2** Качественная зависимость современного уровня доступности отдельных участков спектра для проведения диэлектрических измерений

Технически импедансные диэлектрические измерения осуществляются сегодня в широком диапазоне с помощью серийно изготавливаемых высокоавтоматизированных мостов, сводящих задачу проведения измерений к рутинной процедуре. Проблемами, требующими в каждом случае индивидуального подхода, остаются технология изготовления измерительной ячейки для образца и обработка полученных с её помощью данных.



**Рис. 14.3** Пример диэлектрических измерений на ЛОВ-спектрометре. Спектры коэффициента пропускания диэлектрических керамических пластинок (вверху) и рассчитанные на их основе субмиллиметровые спектры диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости (внизу). Цифрами обозначены зависимости для керамик разного состава: кривые 1 соответствуют керамике  $\text{Ba}(\text{Nd}, \text{Ta})\text{O}_3$ , 2 —  $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Ba}(\text{Ga}, \text{Ta})\text{O}_3$ , 4, 7, 9 —  $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$  из разных источников, 5 —  $\text{Ba}(\text{In}, \text{Nb})\text{O}_3$ , 6 —  $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Ta})\text{O}_3$ , 8 —  $\text{Ba}(\text{In}, \text{Ta})\text{O}_3$ , 10 —  $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{W})\text{O}_3$ , 11 —  $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_3$ , 12 —  $\text{Ba}(\text{Nd}, \text{Nb})\text{O}_3$ , 13 —  $\text{Ba}(\text{Gd}, \text{Nb})\text{O}_3$ , 14 —  $\text{Ba}(\text{Y}, \text{Nb})\text{O}_3$

Вопрос об однозначности получаемых результатов актуален и для оптических панорамных измерений. Диэлектрические измерения проводятся здесь с помощью инфракрасных фурье-спектрометров. Обычно в ходе одного эксперимента измеряется коэффициент отражения плоского полированного образца в широком диапазоне частот, после чего на основе соотношений Крамерса—Кронига рассчитывается диэлектрический спектр вещества. Проблема

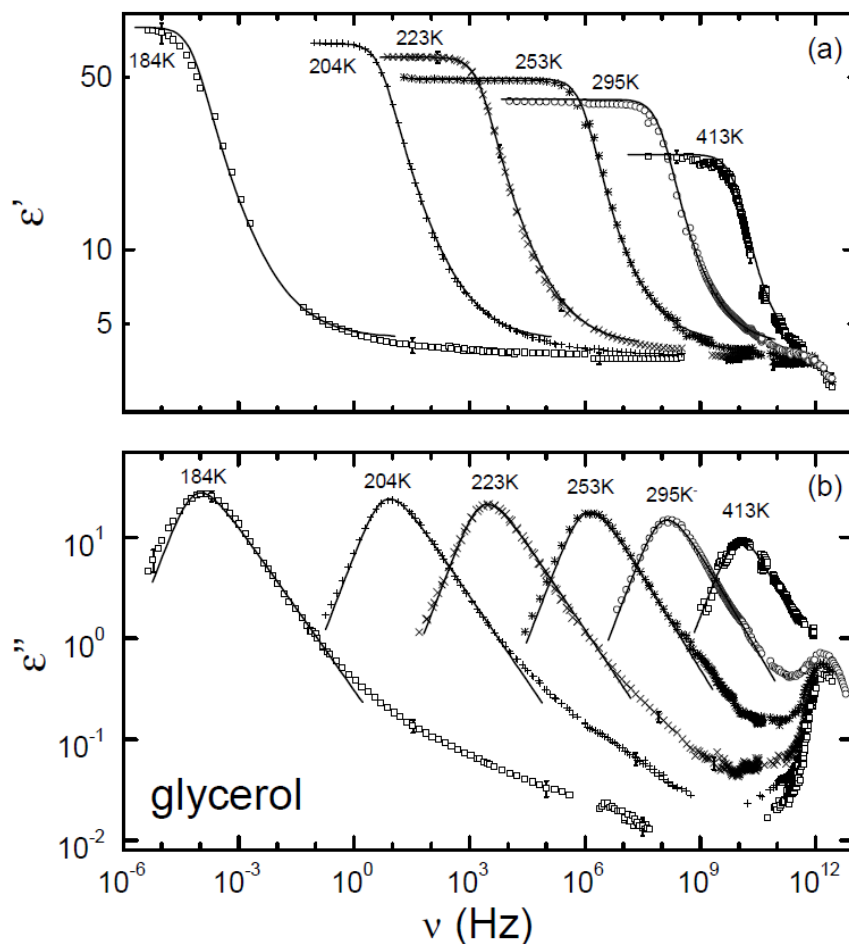
связана с поиском правильной экстраполяции спектра отражения за пределы используемого в измерениях спектрального участка. Новые современные вещества характеризуются чрезвычайно широким диапазоном разброса частот (энергий) диэлектрических аномалий, намного превышающим с низкочастотной стороны рабочий диапазон инфракрасных спектрометров. По этой причине использование стандартного подхода, основанного на соотношениях Крамерса—Кронига, без точных «привязок» в низкочастотной области принципиально содержит в себе элемент произвола и ведёт к неоднозначности результатов обработки спектров. Обычное для большинства экспериментов в ИК диапазоне отсутствие привязок оставляет полностью неопределённым поведение диэлектрических свойств веществ в области сверхнизких инфракрасных частот (при волновых числах (частотах)  $\nu < 20 \text{ см}^{-1}$ ).

В сложившихся условиях построение полноценных радиочастотно-инфракрасных диэлектрических панорам немыслимо без привлечения промежуточных по частоте данных измерений в миллиметровом-субмиллиметровом (ММ-СБММ) диапазонах длин волн. В настоящее время, к сожалению, для этой цели нет специального серийно выпускаемого оборудования, и наиболее эффективными являются лабораторные методы диэлектрических измерений, основанные на использовании ламп обратной волны (ЛОВ). ЛОВ уже многие годы ограничено используются в лабораторных условиях и до сих пор остаются вне конкуренции при решении целого ряда прикладных и фундаментальных физических задач.

Как известно, ЛОВ — классический электровакуумный СВЧ генератор, который по сравнению с клистроном, магнетроном и лампой бегущей волны обладает двумя важными отличительными чертами: он способен излучать чрезвычайно короткие волны (вплоть до  $\lambda = 0,2 \text{ мм}$ ) и допускает электронную перестройку частоты в широком диапазоне (до 30 % от центрального значения). Измерительные методики, базирующиеся на ЛОВ, эффективно работают в ММ-СБММ диапазонах длин волн ( $\lambda \sim 3 \div 0,3 \text{ мм}$ ,  $\nu \sim 100 \div 1000 \text{ ГГц}$ ), где сочетают в себе достоинства соседних по диапазону радиочастотных и оптических методов — высокое качество излучения с простотой и гибкостью измерительных схем, работающих с излучением в открытом пространстве. В результате быстро и с высокой точностью можно записывать спектры комплексных коэффициентов отражения и/или пропускания для образцов, а затем на основе полученных данных без использования соотношений Крамерса—Кронига рассчитывать практически в реальном времени соответствующие спектры дисперсии и поглощения.

На рис. 14.3 приведён пример использования ЛОВ-спектроскопии для диэлектрических измерений ряда СВЧ-керамик. Представлен типичный спектр коэффициента пропускания  $T$  плоскопараллельной керамической пластинки толщины  $d$  в ММ-СБММ диапазонах длин волн.

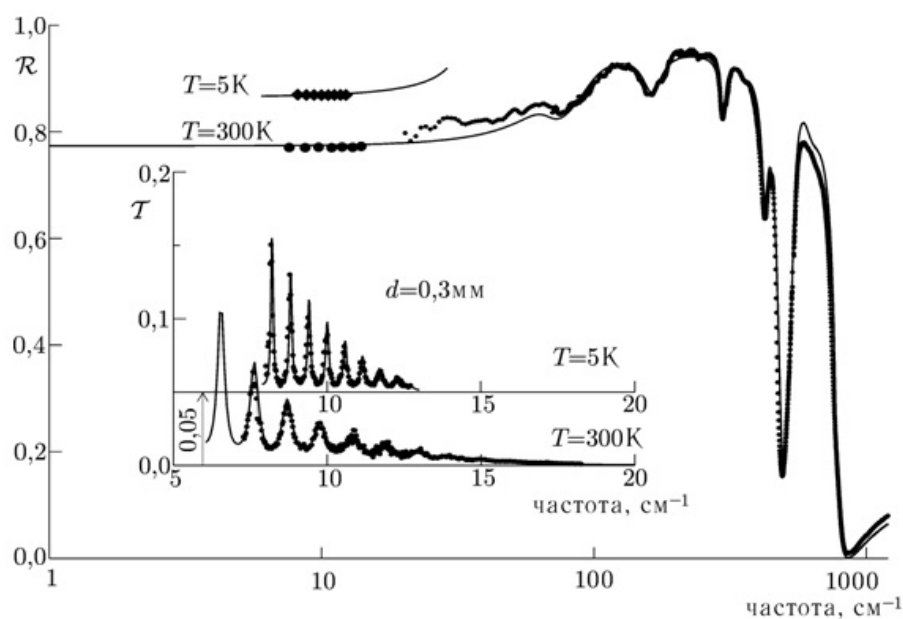
Частые осцилляции обусловлены интерференцией зондирующего излучения внутри пластинки. Максимумы пропускания соответствуют частотам, при которых на толщине пластинки укладывается целое число полуволн (эффект Фабри—Перо). Положения интерференционных максимумов и расстояния между ними определяют коэффициент преломления вещества пластинки с точностью до десятых долей процента, а величина коэффициента пропускания в максимумах и размах осцилляций — показатель поглощения с точностью до нескольких процентов. Окончательный набор полученных таким способом данных по поглощению и дисперсии родственных керамик для температуры образца  $T = 200^\circ$  приведён в нижней части рисунка. Кривые демонстрируют вклад технологических потерь и дают возможность выбора оптимального состава керамики для приложений.



**Рис. 14.4** Комбинированные спектры диэлектрической проницаемости и потерь глицерина для различных температур. Сплошной линией - теоретическая функция Коула-Дэвидсона.

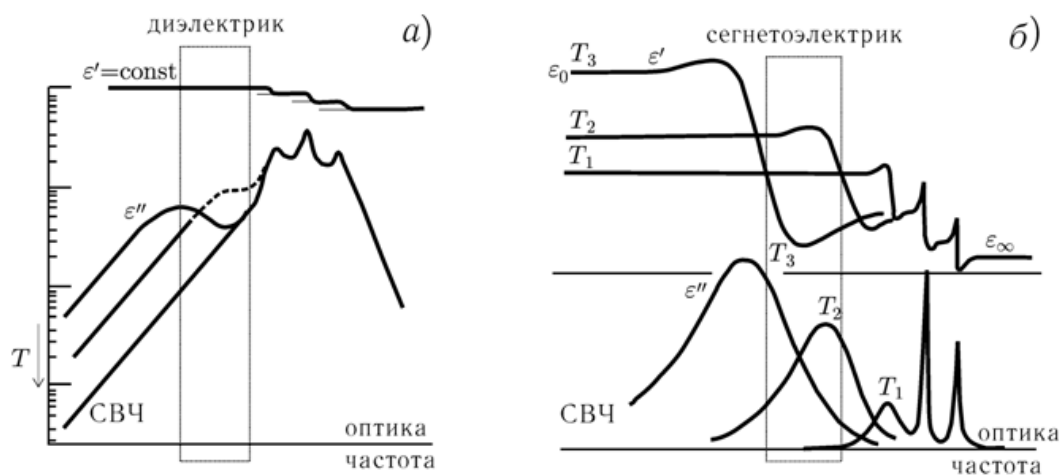
Как видно из рис. 14.3, на графики можно добавлять ещё одну характеристику образца - температуру ( $T$ ). На рис. 14.4 показано, как температурные измерения позволяют наглядно отображать особенности изменения свойств вещества в широком диапазоне. На этом рисунке представлены комбинированные панорамные спектры диэлектрической проницаемости и потерь глицерина для различных температур.

Пример на рис. 14.5 демонстрирует процедуру стыковки данных диэлектрических измерений в ММ-СБММ диапазонах с данными ИК измерений. Модель дисперсии, состоящая из нескольких независимых осцилляторов, путём подбора входящих в неё параметров «подгоняется» под эксперимент таким образом, чтобы любые расчётные кривые (линии на рис. 14.5) с максимальной достижимой точностью описывали измеренные спектры. При этом, как видно, согласие теории с экспериментом достигается в рамках единого описания одновременно для разных электродинамических величин (коэффициентов пропускания  $T$  и отражения  $R$ ), измеренных для разных образцов и на разных участках спектра. После того, как адекватное описание найдено, с помощью модели можно анализировать зависимость функции диэлектрического отклика от состава и температуры образца в любом изображении и во всех деталях.



**Рис. 14.5** Совместная модельная обработка экспериментальных данных, полученных в субмиллиметровом и инфракрасном диапазонах. Точки соответствуют результатам эксперимента, линии — модельному расчёту

Заключительный рис. 14.6 даёт обобщённую картину частотно-температурного поведения диэлектрического отклика в веществах различных классов. Прямоугольником показано расположение ММ-СБММ участка спектра. Хорошо видна его связующая роль между импедансной (слева) и оптической (справа) частями панорамы, в которых спектры электродинамических величин ведут себя качественно по-разному.



**Рис. 14.6** Диэлектрические панорамы веществ различных классов: а) диэлектрики, б) сегнетоэлектрики

## Глава 4. Анализ диэлектрических спектров

### §15. ПРОЦЕССЫ В ДИЭЛЕКТРИКАХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ. МОДЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ

#### 15.1. ВВЕДЕНИЕ

Частотную и температурную зависимости комплексной диэлектрической проницаемости определяют различные процессы:

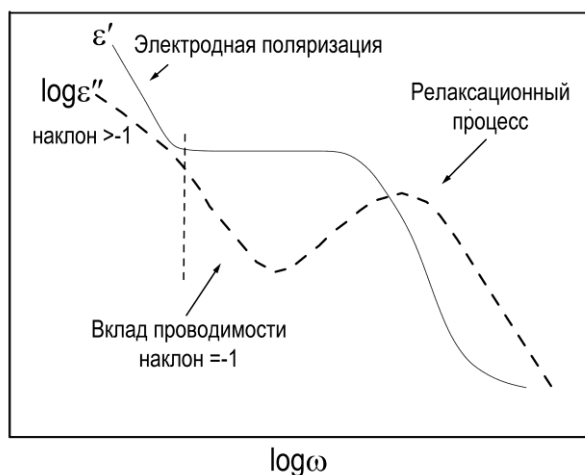
- 1) микроскопические колебания молекулярных диполей (вращательная диффузия);
- 2) распространение подвижных носителей заряда (трансляционная диффузия электронов, дырок, ионов);
- 3) разделение зарядов на поверхностях, вносящее дополнительный вклад в поляризацию.

Последние процессы могут протекать как на внутренних поверхностях раздела (поляризация Максвелла-Вагнера-Силларса (или МВС)), так и на внешних электродах, контактирующих с образцом (электродная поляризация). Вклад этих процессов в диэлектрические потери на несколько порядков выше, чем отклик из-за молекулярных флуктуаций.

Для каждого из упомянутых процессов имеются свои особенности поведения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости от частоты и температуры.

Вспомним, что **релаксацией** называют процесс постепенного перехода термодинамической системы из неравновесного состояния, вызванного внешним воздействием, в равновесное. То есть релаксационные процессы возникают при воздействии на вещество, например, внешнего электромагнитного поля разных частот, а время установления равновесия (частичного или полного) в системе называется **временем релаксации**.

Релаксационные процессы характеризуются наличием пика мнимой части диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''(\omega)$  и ступенчатым уменьшением ее действительной части  $\varepsilon'(\omega)$  с ростом частоты. Явления проводимости, напротив, вызывают увеличение  $\varepsilon''(\omega)$  с уменьшением частоты. Для чисто омической проводимости  $\varepsilon'$  не зависит от частоты, тогда как для неомической проводимости или поляризационных эффектов (на внутренних границах раздела или внешних электродах)  $\varepsilon'$  увеличивается с уменьшением частоты. Схематично зависимость  $\varepsilon^*(\omega)$  изображена на рис. 15.1.



**Рис. 15.1** Схематичное представление зависимостей действительной  $\varepsilon'$  (сплошная линия) и мнимой  $\varepsilon''$  (пунктирная линия) комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для релаксационного процесса и неомической проводимости, которая приводит к появлению электродной поляризации.

## 15.2. ДИНАМИКА ДИПОЛЕЙ

Одним из наиболее важных применений диэлектрической спектроскопии является изучение релаксационных процессов, связанных с вращательными колебаниями молекулярных диполей. Так как последние связаны с определенными частями молекулы (функциональными группами и т.д.) или с целой молекулой, то, анализируя диэлектрический спектр, можно получить информацию о динамике молекулярного ансамбля. Если частота внешнего электрического поля  $\omega$  соответствует времени переориентации  $\tau$  молекулярных диполей, то комплексная диэлектрическая проницаемость ведет себя определенным образом (рис. 4.2б): при уменьшении частоты действительная часть диэлектрической проницаемости  $\varepsilon'(\omega)$  испытывает ступенчатый подъем, тогда как на зависимости  $\varepsilon''(\omega)$  наблюдается релаксационный максимум при  $\omega = \frac{1}{\tau}$ . Из формы пика можно получить информацию о распределении времен релаксации. Величину глубины релаксации  $\Delta\varepsilon$  можно получить из площади под кривой  $\varepsilon''(\omega)$  или из величины ступени на зависимости  $\varepsilon'(\omega)$ .

### 15.2.1. Анализ диэлектрических спектров - модельные функции

Обычно диэлектрические процессы анализируют с помощью модельных функций.

Дебаевская функция (4.27) описывает системы невзаимодействующих частиц (диполей и носителей заряда), для которых характерно одно время релаксации. Однако, хотя в природе и существуют материалы, которые могут быть описаны с помощью этой модели, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что закон Дебая часто не выполняется. В большинстве случаев пик потерь гораздо шире, чем предсказано соотношением (4.27), к тому же его форма отличается асимметрией. Такое релаксационное поведение является *недебаевским* (или неидеальным). Был разработан ряд эмпирических модельных функций, в основном являющихся обобщением формулы Дебая, которые способны описать уширение и/или асимметрию пиков потерь. Практически важные соотношения для модельных функций приведены в таблице (см. приложение).

Уширение пика диэлектрических потерь можно описать *функцией Коула-Коула*.

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}}, \quad (15.1)$$

где параметр  $0 < \beta \leq 1$  описывает симметричное уширение релаксационной функции по сравнению с (4.27). В предельном случае  $\beta=1$  получаем функцию Дебая. Коул-Коуловское время релаксации  $\tau_{CC}$  связано с положением максимума потерь:  $\omega_p = 1/\tau_{CC}$ .

Экспериментальные результаты часто показывают, что пик диэлектрических потерь испытывает асимметричное уширение и описывается функцией *Фиосса-Кирквуда* или *Коула-Дэвидсона*:

$$\varepsilon_{CD}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau_{CD})^{\gamma}}, \quad (15.2)$$

где параметр  $0 < \gamma \leq 1$  описывает уширение релаксационного пика на частотах  $\omega_p \geq 1/\tau_{CD}$ , где  $\tau_{CD}$  – время релаксации Коула-Дэвидсона. При  $\gamma=1$  данная функция обращается в функцию Дебая. Для асимметричных модельных функций, характерное время релаксации не совпадает со временем релаксации, соответствующим частотному положению пика потерь. Для функции Коула-Дэвидсона (15.2)

$$\omega_p = \frac{1}{\tau_{CD}} \operatorname{tg} \left[ \frac{\pi}{2\gamma + 2} \right]. \quad (15.3)$$

Более обобщенная функция была предложена *Гаврильяком и Негами* (функция ГН). По сути, она является комбинацией функций Коула-Коула и Коула-Дэвидсона:

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}}. \quad (15.4)$$

Для параметров формы  $\beta$  и  $\gamma$ , описывающих симметричное и асимметричное уширение диэлектрической функции, справедливо соотношение  $0 < (\beta, \beta\gamma) \leq 1$ . На рис. 15.2 приведен пример ГН-функции для нескольких фиксированных параметров формы.

Частотное положение пика потерь зависит от параметров  $\beta$  и  $\gamma$ :

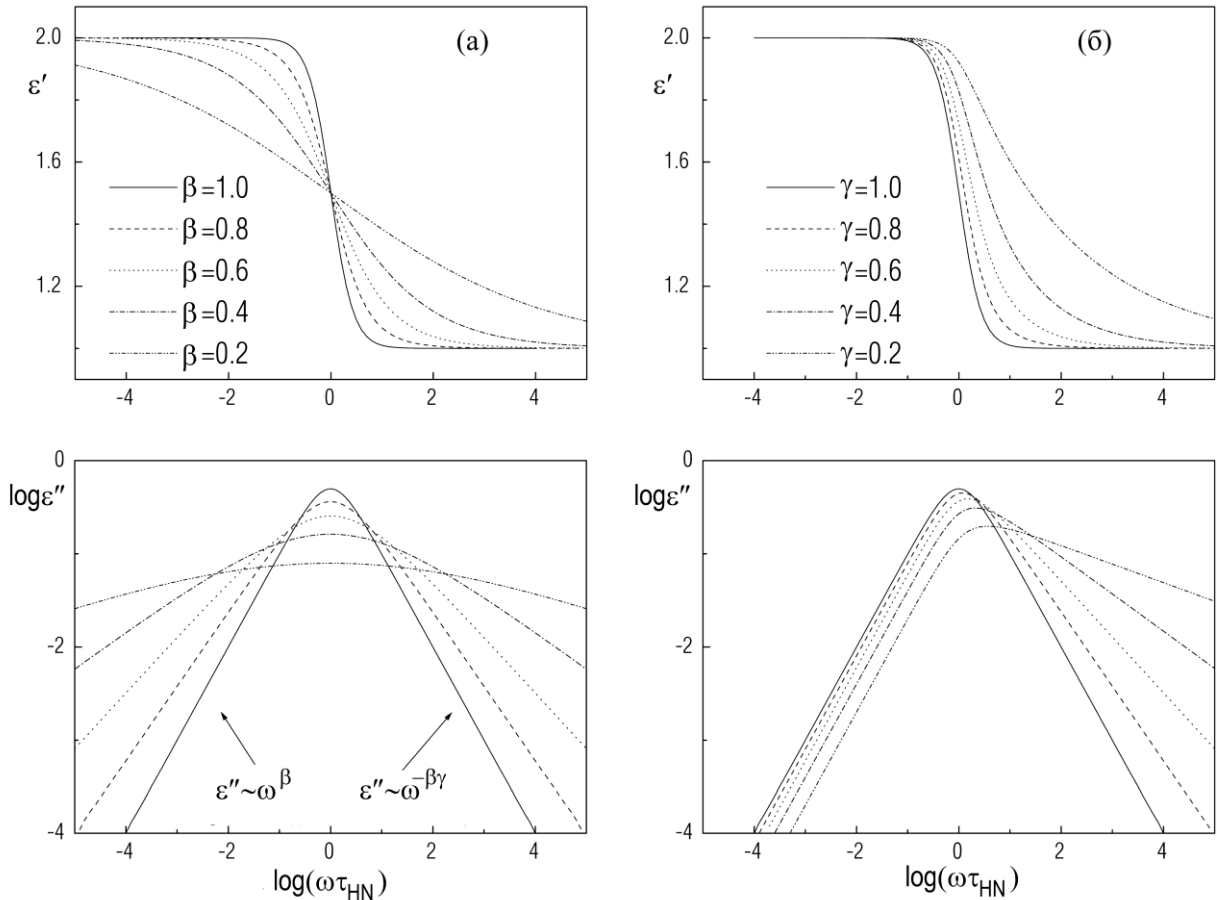
$$\omega_p = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[ \sin \frac{\beta\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{1/\beta} \left[ \sin \frac{\beta\gamma\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{-1/\beta}. \quad (15.5)$$

Параметры  $\beta$  и  $\gamma$  можно соотнести с поведением комплексной диэлектрической функции в пределах низких и высоких частот:

$$\varepsilon_s - \varepsilon'(\omega) \sim \omega^m; \quad \varepsilon'' \sim \omega^m \quad \text{при } \omega \ll \frac{1}{\tau_{HN}}, \quad m = \beta \quad (15.6)$$

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty} \sim \omega^{-n}; \quad \varepsilon'' \sim \omega^{-n} \quad \text{при } \omega \gg \frac{1}{\tau_{HN}}, \quad n = \gamma\beta \quad (15.7)$$

Степенные параметры  $m$  и  $n$ , введенные в рассмотрение Йоншером, представляют собой коэффициенты наклона прямолинейных зависимостей  $\lg \varepsilon''(\lg \omega)$  на частотах ниже и выше частоты пика. Соотношения (15.6), (15.7) были названы *универсальным диэлектрическим откликом*.



**Рис. 15.2** Расчетные спектры комплексной диэлектрической проницаемости для ГН-функции при фиксированных параметрах  $\gamma=1$  (а) и  $\beta=1$  (б) ( $\tau_{HN}=1$  с,  $\Delta\varepsilon = 1$ ,  $\varepsilon_{\infty}=1$ ).

Как было показано выше (см. раздел 4.2), диэлектрическое поведение в частотной области связано с поведением во временной области преобразованием Фурье. Таким образом, формула, аналогичная (4.27), во временной области будет иметь вид простого экспоненциального отклика:

$$\varepsilon(t) - \varepsilon_{\infty} = \Delta\varepsilon \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \right] \quad \text{или} \quad \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{\Delta\varepsilon}{\tau_D} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right). \quad (15.8)$$

Недебаевское релаксационное поведение во временной области описывается эмпирическим соотношением Кольрауша-Вильямса-Ваттса (КВВ):

$$\varepsilon(t) - \varepsilon_{\infty} = \Delta\varepsilon \left[ 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \right] \quad (15.9a)$$

или

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \Delta\varepsilon \left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}-1} \frac{\beta_{KWW}}{\tau_{KWW}} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (15.9b)$$

Параметр "растянутой" экспоненты  $\beta_{KWW}$  приводит к асимметричному уширению  $\varepsilon(t)$  на малых временах (высоких частотах) по сравнению с экспоненциальным откликом ( $\beta_{KWW} = 1$ );  $\tau_{KWW}$  – соответствующее время релаксации.

Для анализа результатов диэлектрических измерений следует произвести подгонку модельных функций к экспериментальным данным. Как было упомянуто ранее, наиболее общей модельной функцией является ГН-функция. Процедура подгонки может проводиться по данным  $\varepsilon''(\omega)$ , или  $\varepsilon'(\omega)$ , или по обоим одновременно. Опыт показывает, что различные подходы дают примерно одинаковый результат, так что в большинстве случаев достаточно использовать только данные  $\varepsilon''(\omega)$ .

Изолированные диэлектрические процессы наблюдаются очень редко; обычно к нескольким перекрывающимся релаксациям добавляется вклад от проводимости. Если последняя имеет электронную природу, то она не дает вклад в  $\varepsilon'$ , тогда как  $\varepsilon'' = \sigma_0/\varepsilon_0\omega$ , где  $\sigma_0$  – проводимость образца по постоянному току,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума. На практике наблюдается зависимость  $\varepsilon'' \sim \omega^{-s}$  ( $s < 1$ ); это соответствует случаю ионной проводимости, которая приводит к появлению эффектов электродной поляризации или поляризации МВС. Таким образом, для подгонки экспериментальных данных в случае наличия вклада проводимости используется выражение

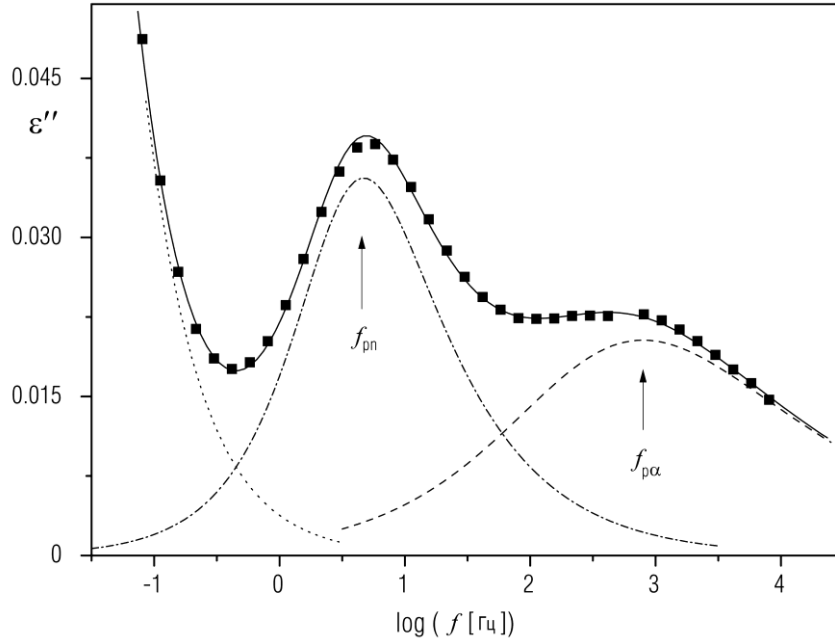
$$\varepsilon^*(\omega) = -ia \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} \right) + \varepsilon_{HN}^*(\omega), \quad (15.10a)$$

а в случае наличия  $k$  релаксационных пиков

$$\varepsilon^*(\omega) = -ia \left( \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} \right) + \sum_{i=1}^k \varepsilon_{HN_i}^*(\omega). \quad (15.10b)$$

Множитель  $a$  имеет размерность  $[\text{Гц}^{-1}]$ . В качестве примера применения (15.10b) к реальным данным на рис. 15.3 приведен спектр диэлектрических потерь поли(цис-1,4 изопрена); в процессе обработки результатов выделены два релаксационных вклада и проводимость.

В общем случае все параметры релаксационных процессов зависят от температуры. Наиболее важны температурные зависимости времени релаксации и глубины релаксации. Обычно для получения температурных зависимостей параметров используют изотермические частотные спектры. Тем не менее, существуют методики определения релаксационных параметров из температурных зависимостей, полученных при постоянной частоте.



**Рис. 15.3** Подгонка экспериментальных данных  $\varepsilon''(\omega)$  с помощью (15.10б) ( $k=2$ ) для разделения процесса сегментальной подвижности ( $\alpha$ -) и динамики цепей ( $\rho$ ) в поли(цис-1,4 изопрене). Сплошная линия – сумма откликов от сегментальной подвижности (штриховая линия), нормальной моды (штрихпунктирная линия) и вклада проводимости (пунктирная линия).

Для анализа диэлектрических данных в случае наличия значительного вклада проводимости оказывается удобным использовать комплексный электрический модуль  $M^*(\omega) = 1/\varepsilon^*(\omega)$ :

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (15.11)$$

Мнимая часть электрического модуля  $M''$  преобразует низкочастотный рост диэлектрической проницаемости  $\varepsilon''$ , обусловленный ионной проводимостью, в так называемый "пик проводимости", из максимума которого можно получить омическое время релаксации  $\tau_\sigma = \varepsilon_\infty \varepsilon_s / \sigma_0$ . Релаксационные пики  $\varepsilon''(\omega)$  также преобразуются в пики  $M''(\omega)$ , но сдвинутые в сторону более высоких частот.

Если  $\varepsilon^*(\omega)$  описывается дебаевской функцией (4.27), то соответствующий ей модуль

$$M^*(\omega) - M_\infty = \frac{\Delta M}{1 + i\omega\tau_{D-M}}, \quad (15.12)$$

для которого  $\Delta M = M_s - M_\infty$ ,  $M_s = 1/\varepsilon_s$ ,  $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$ . Время релаксации  $\tau_{D-M} = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau_D$ , а поскольку  $\varepsilon_\infty < \varepsilon_s$ , то имеет место неравенство  $\tau_{D-M} < \tau_D$ .

Если  $\varepsilon(t)$  моделируется функцией КВВ (15.9а), то  $\tau_{KWW-M} = \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)^{\beta_{KWW}} \tau_{KWW}$  для  $1 \leq \varepsilon_s/\varepsilon_\infty \leq 11$  и  $0.3 \leq \beta_{KWW} \leq 1$ ; параметр "растянутой" экспоненты  $\beta_{KWW-M} = 0.8\beta_{KWW}$ .

ГН-функция (15.4) в формализме модуля принимает вид:

$$M^*_{HN}(\omega) - M_\infty = \frac{\Delta M}{(1 + (-i(\omega\tau_{HN-M})^{-1})^\beta)^\gamma}. \quad (15.13)$$

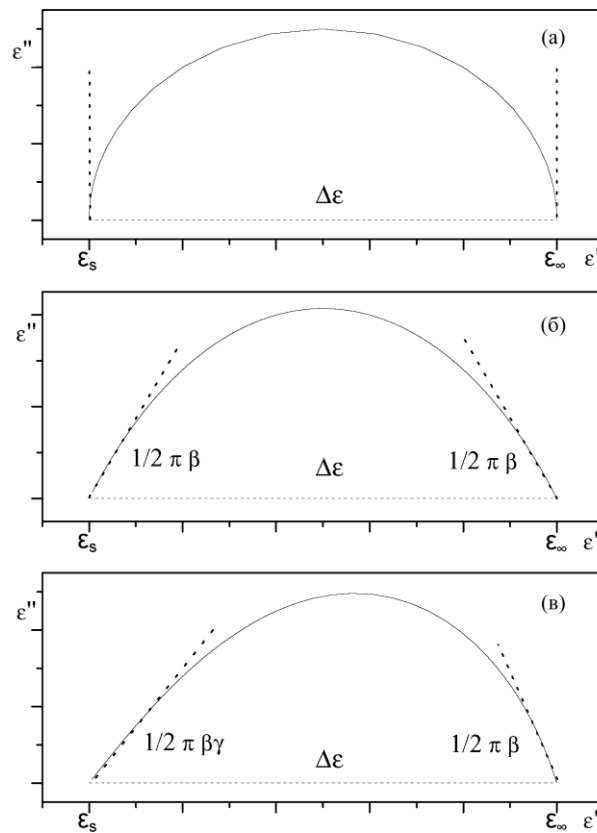
При этом следует иметь ввиду, что параметр  $\Delta M$  имеет отрицательное значение для всех модельных функций.

### 15.2.2. Анализ диэлектрических спектров без модельных функций

Наглядным способом представления экспериментальных данных по диэлектрической дисперсии является диаграмма на комплексной плоскости  $\varepsilon''(\varepsilon')$  (диаграмма Коула-Коула) (рис. 15.4). Для Дебаевской релаксации (4.27) она имеет форму полуокружности с центром на действительной оси, пересекающую ось  $\varepsilon'$  при  $\varepsilon_\infty$  и  $\varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon$  (рис. 15.4а). Эту кривую можно описать уравнением

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 \quad (5.14)$$

Рис. 15.4б иллюстрирует диаграмму Коула-Коула для функции Коула-Коула (15.1). Она выглядит как дуга окружности, пересекающая ось  $\varepsilon'$  под углом  $\pi\beta/2$  с обеих сторон. Таким образом, из графика, помимо параметров  $\varepsilon_\infty$  и  $\Delta\varepsilon$ , можно определить параметр формы  $\beta$  (в случае симметричного уширения).



**Рис. 15.4** Диаграмма Коула-Коула для различных модельных функций ( $\varepsilon_\infty = 1$ ,  $\Delta\varepsilon = 1$ ,  $\tau=1$  с): дебаевской функции (а), функции Коула-Коула,  $\beta=0.5$  (б), ГН-функции,  $\beta=0.7$ ,  $\gamma=0.6$  (в).

Из диаграмм Коула-Коула можно получить информацию о том, какое распределение времен релаксации можно использовать для описания данных - симметричное или асимметричное. Это особенно видно на соответствующей диаграмме для ГН-функции (15.4) (рис. 15.4в), для которой угол пересечения дуги с осью  $\varepsilon'$  составляет  $\pi\beta/2$  на низких частотах и  $\pi\beta\gamma/2$  - на высоких.

Помимо описания изолированных релаксационных процессов, диаграмму Коула-Коула можно использовать для разделения перекрывающихся релаксационных областей.

Уширенные релаксационные спектры можно формально описать суперпозицией дебаевских функций с различными временами релаксации:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \int \frac{L(\tau)}{1 + i\omega\tau} d \ln \tau, \quad (15.15)$$

где *распределение времен релаксации*  $L(\tau)$  удовлетворяет условию нормировки

$$\int L(\tau) d \ln \tau = 1. \quad (15.16)$$

В большинстве случаев динамику процесса релаксации характеризуют частотой максимальных потерь  $\omega_p$  или временем релаксации  $\tau$ ; эту основную характеристику молекулярной динамики можно получить, не используя модельные функции. С помощью распределения времен релаксации  $L(\tau)$  можно получить среднее время релаксации.

$$\langle \tau \rangle = \int_{peak} \tau L(\tau) d \ln \tau \quad (15.17)$$

Для дебаевской функции имеет место равенство  $\langle \tau \rangle = \tau_D$ , так как спектр времен релаксации  $L(\tau)$  есть дельта-функция.

Для временной области

$$\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int L(\tau) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] d \ln \tau. \quad (15.18)$$

### 15.3. ДИНАМИКА ПОДВИЖНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Для синусоидального электрического поля  $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp i\omega t$  из уравнений Максвелла  $\vec{j} = \sigma^* \vec{E}$  и  $\frac{d\vec{D}}{dt} = i\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E}$ , получаем соотношения, связывающие комплексную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon^*$  и комплексную проводимость  $\sigma^*$ :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega \varepsilon^* \varepsilon_0 \quad (15.19a)$$

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega); \quad \sigma''(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \quad (15.19b)$$

Электронная проводимость не дает вклада в  $\varepsilon'$ , а  $\varepsilon''(\omega) = \sigma_0/\omega\varepsilon_0$  линейно возрастает с уменьшением частоты. Здесь  $\sigma_0$  - (электронная) проводимость по постоянному току. Таким образом, действительная часть проводимости  $\sigma' = \sigma_0 = \text{const}$ , а мнимая часть  $\sigma''$  линейно увеличивается с частотой.

Согласно (15.11), диэлектрические свойства для случая электронной проводимости можно также описать, рассматривая электрический модуль; его мнимая часть равна

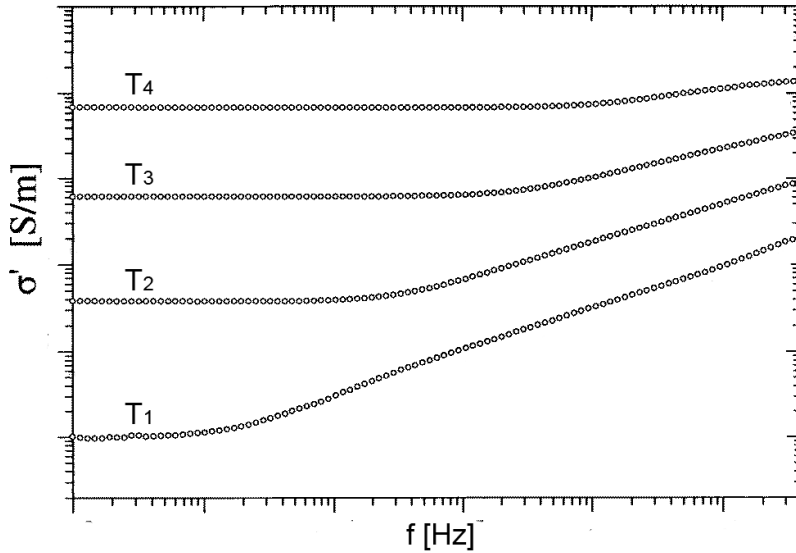
$$M''(\omega) = M_\infty \frac{\omega \tau_\sigma}{1 + (\omega \tau_\sigma)^2}. \quad (15.20)$$

Это выражение идентично мнимой части модуля для Дебаевского процесса (15.12) с пиком при  $\omega \tau_\sigma = 1$  и  $\tau_\sigma = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty / \sigma_0$ . Таким образом, из положения пика  $M''$  можно оценить величину проводимости  $\sigma_0$ .

В неупорядоченных системах транспорт заряда имеет прыжковый характер. Более того, движения зарядов в таких системах сопровождаются электрической релаксацией. Ионный заряд окружен отрицательными или положительными зарядами; переход носителя заряда на новое место может произойти только в том случае, если это поляризационное облако последует за ним; иначе заряд с большой вероятностью вернется назад. Для этого псевдо-движения носителя заряда и окружающего поляризационного облака требуется некоторое время, называемое *временем релаксации*  $\tau_\sigma$ . Если частота внешнего электрического поля выше, чем  $1/\tau_\sigma$ , то его влияние на

транспорт заряда в среднем будет равен нулю. Если частота ниже, чем  $1/\tau_\sigma$ , то поляризационное облако находится в фазе с электрическим полем, и в этом случае поле способствует перемещению зарядов. Тогда электрическая релаксация будет вносить вклад в комплексную диэлектрическую проницаемость, которая будет расти с уменьшением частоты.

Примечательно, что вид частотной и температурной зависимости комплексной проводимости  $\sigma^*$  сходен для разнообразных материалов, например, ионных стекол, ион-проводящих полимеров, электрон-проводящих полимеров и т.д. На рис. 15.5 схематично показан спектр проводимости для диэлектрика.



**Рис. 15.5** Характерная зависимость проводимости  $\sigma'(\omega)$  для диэлектриков при трех различных температурах  $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$ . Характерная частота  $\omega_c$ , при которой проводимость начинает зависеть от частоты, увеличивается с ростом температуры

Для действительной части  $\sigma'(\omega)$  при низких частотах наблюдается плато, которое можно экстраполировать к нулевой частоте  $\omega \rightarrow 0$  и получить величину проводимости по постоянному току  $\sigma_0$ . При критической частоте  $\omega_c$ , определяемой равенством  $\sigma'(\omega_c) = 2\sigma_0$ , начинается дисперсия  $\sigma'$ ; при этом

$$\omega_c \sim \sigma_0 \quad (15.21)$$

Наилучшим образом экспериментальные данные в широком интервале частот описывает эмпирическая модель Йоншера

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^s = \sigma_0 \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_c} \right)^s \right]. \quad (15.22)$$

В пределе  $\omega \gg \omega_c$  выражение (15.22) представляет собой степенную зависимость со степенным параметром  $s$  ( $0 < s \leq 1$ ); при  $\omega \gg \omega_c$  реализуется режим постоянной проводимости  $\sigma'(\omega) = \sigma_0$ .

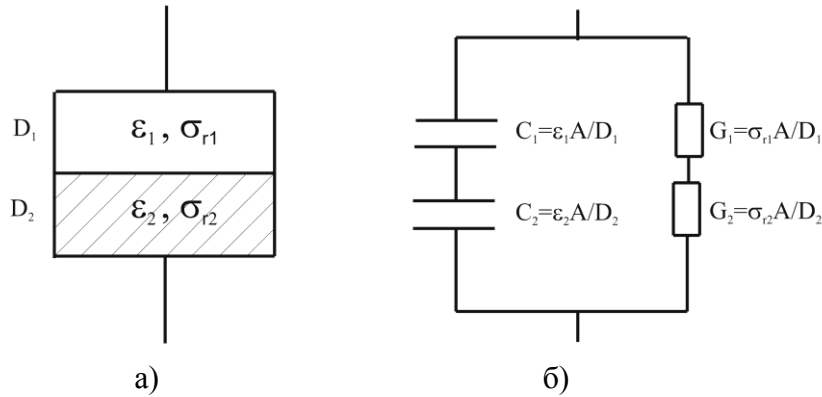
#### 15.4. РАЗДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДОВ

Носители заряда могут накапливаться на внутренних границах раздела (поляризация МВС) или на внешних электродах (электродная поляризация); это приводит к разделению зарядов и обуславливает дополнительный вклад в поляризацию. Заряды могут быть разнесены на значительные расстояния. Таким образом, вклад в диэлектрические потери может быть на много порядков выше, чем отклик, вызванный колебаниями диполей.

### 15.4.1. Поляризация Максвелла/Вагнера/Силларса

Процессы поляризации МВС следует учитывать при исследовании неоднородных материалов, таких как суспензии или коллоиды, биологические материалы, полимеры с раздельными фазами, растворы, кристаллические и жидко-кристаллические полимеры.

Простейшей моделью для описания неоднородной структуры является модель двойного диэлектрического слоя, в которой каждый слой характеризуется своей диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_i$  и проводимостью  $\sigma_{ri}$ . Такая модель показана на рис. 15.6 вместе с эквивалентной схемой.



**Рис. 15.6** (а) Схематичное изображение двух последовательно расположенных диэлектрических слоев ( $\varepsilon_i$  и  $\sigma_{ri}$  – соответствующие им диэлектрическая проницаемость и проводимость). (б) Эквивалентная электрическая схема для случая (а), где  $A$  – диаметр электродов,  $D_i$  – толщина слоя.

В этом случае комплексная диэлектрическая проницаемость будет иметь вид

$$\tilde{\varepsilon}^*(\omega) = \tilde{\varepsilon}_\infty + \frac{\Delta\tilde{\varepsilon}}{1 + i\omega\tau_{MW}} \quad (15.23)$$

Уравнение (15.23) аналогично (4.27), только параметры имеют совершенно другой физический смысл. Для случая  $D_1 = D_2$  получаем

$$\tilde{\varepsilon}_\infty = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad \text{и} \quad \Delta\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_1 \sigma_{r1} + \varepsilon_2 \sigma_{r2}}{(\sigma_{r1} + \sigma_{r2})^2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}.$$

Время релаксации межфазной поляризации равно

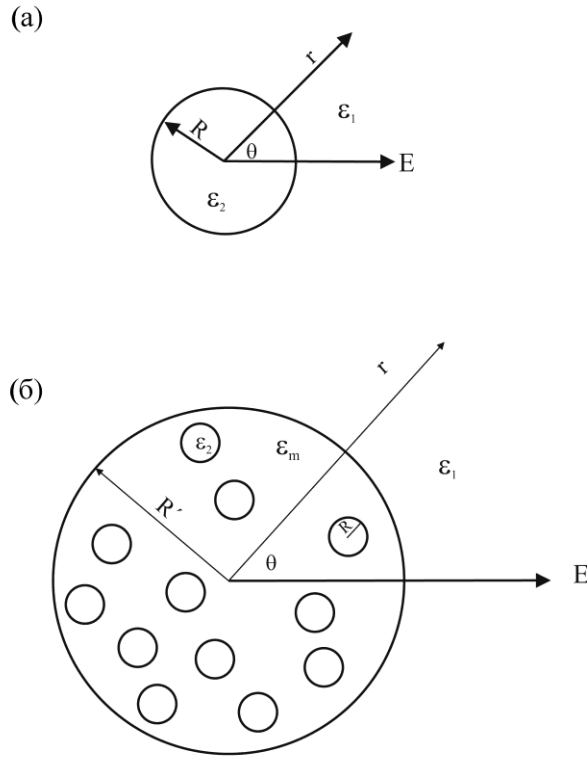
$$\tau_{MW} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\sigma_{r1} + \sigma_{r2}}, \quad (15.24)$$

оно обратно пропорционально проводимости системы. Таким образом, эффекты Максвелла-Вагнера более выражены для проводящих систем. Данный пример демонстрирует, что диэлектрический отклик неоднородной системы может быть частотно-зависимым, в то время как ни одна из компонент не имеет частотно-зависимые диэлектрические свойства.

С молекулярной точки зрения явления межфазной поляризации были рассмотрены Максвеллом, Вагнером и, в дальнейшем, Силларсом. Максвелл рассматривал суспензию сферических частиц с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$  и радиусом  $R$  в бесконечной среде, характеризующейся диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  (см. рис. 15.7а). Электрические потенциалы  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , внутри и вне сферы, вызванные электрическим полем  $E$ , можно рассчитать, решая соответствующие уравнения Лапласа:

$$\nabla^2 \Psi_1 = 0 \quad \nabla^2 \Psi_2 = 0 \quad (15.25)$$

где  $\nabla^2$ - оператор Лапласа. Уравнения (15.25) решаются в сферических координатах.



**Рис. 15.7** (а) Сферическая частица для расчета уравнений Максвелла для суспензии. (б) Модель для вывода уравнений для смеси. Маленькие частицы те же, что и в (а).

Далее, принимая во внимание непрерывность потенциалов на границе сферы ( $r = R$ ) имеем

$$\Psi_1 = \Psi_2 \text{ и } \varepsilon_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial r} = \varepsilon_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial r}, \quad (15.26)$$

откуда

$$\Psi_1 = -\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{R^3}{r^3} + 1\right) Er \cos \theta \quad (\text{снаружи}) \quad (15.27a)$$

$$\Psi_2 = -\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} + 1\right) Er \cos \theta \quad (\text{внутри}) \quad (15.27b)$$

Чтобы рассчитать свойства суспензии  $N$  маленьких сфер радиуса  $R$ , рассмотренных выше, их следует поместить в большую сферу радиуса  $R'$  (см. рис. 15.7б). Согласно (15.27а), потенциал  $\Psi_p$  снаружи большой сферы запишем в виде

$$\Psi_p = -\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_M}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_M} \frac{R'^3}{r^3} + 1\right) Er \cos \theta, \quad (15.28a)$$

где  $\varepsilon_M$  - однородная проницаемость большой сферы, рассматриваемой в качестве эффективной среды. Потенциал  $\Psi_p$  можно также выразить как сумму потенциалов  $N$  частиц. Предположим, что частицы не взаимодействуют, т.е. их концентрация мала. Тогда потенциал можно записать в виде

$$\Psi_p = -\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{R^3}{r^3} N + 1\right) Er \cos \theta. \quad (15.28b)$$

Приравнивая выражения (15.28а) и (15.28б), получаем

$$\varepsilon_M = \varepsilon_1 \frac{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) - 2\rho(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) + 2\rho(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (15.29a)$$

где  $\rho = NR/R'$  - удельная доля маленьких частиц. Для малых  $\rho$  величина  $\varepsilon_M$  линейно возрастает с объемной долей частиц:

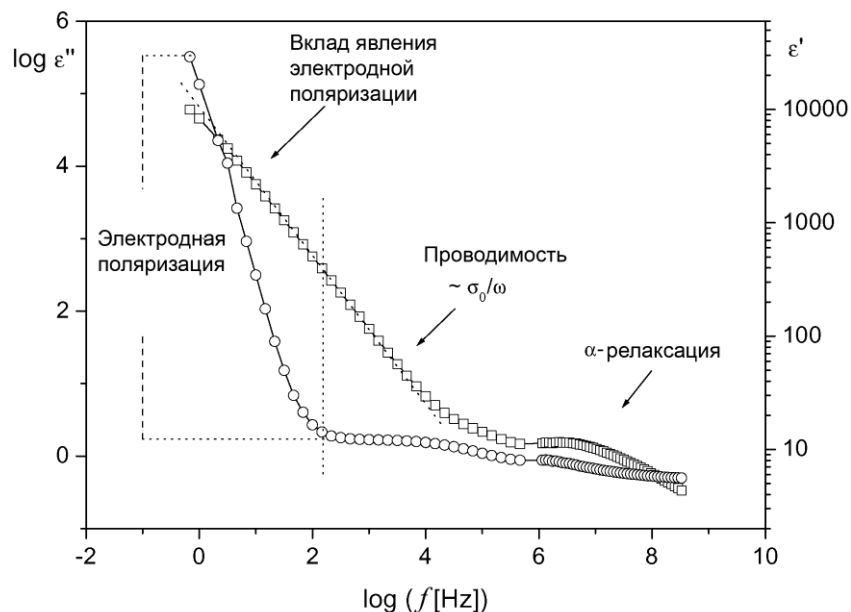
$$\varepsilon_M = \varepsilon_1 \left( 1 + 3\rho \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right). \quad (15.29б)$$

Изложенный подход был развит Вагнером, который рассмотрел диэлектрическую проницаемость как комплексную величину. Позднее Силларс обобщил этот подход на случай частиц эллипсоидальной формы. В дальнейшем теория была обобщена на случаи большой концентрации наполнителя и частиц, находящихся в проводящей среде.

При анализе диэлектрических спектров в рамках теории МВС следует помнить, что для получения надежных результатов необходима информация о форме частиц и их свойствах.

### 15.4.2. Электродная поляризация

Электродная поляризация (ЭП) – нежелательный паразитный эффект, возникающий при контактных диэлектрических измерениях, способный "замаскировать" диэлектрический отклик образца. В основном это явление возникает в образцах со средней или высокой проводимостью и влияет на диэлектрические свойства при низких частотах. Величина и частотный диапазон, в котором возникает ЭП, зависят от проводимости образца; ЭП может приводить к чрезвычайно большим значениям действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости. Типичный пример проявления ЭП показан на рис. 15.8 для комплекса поли(пропилен гликоля) (с молекулярной массой 1000 г/моль) с 0.1 мол.%  $\text{LiClO}_4$  при  $10^{-1} - 10^9$  Гц. В низкочастотном диапазоне действительная часть диэлектрической проницаемости сильно возрастает при уменьшении частоты до таких значений (порядка  $10^5$ ), которые нельзя объяснить молекулярными релаксационными процессами.



**Рис. 15.8** Действительная  $\varepsilon'$  (○) и мнимая  $\varepsilon''$  (□) части комплексной диэлектрической проницаемости для комплекса поли(пропилен гликоля) и  $\text{LiClO}_4$ . Резкое возрастание  $\varepsilon'$  на низких частотах является признаком наличия электродной поляризации.

Этот эффект обусловлен полной или частичной блокировкой носителей заряда на границе раздела образец/электрод. В результате происходит разделение положительных и отрицательных зарядов, что вызывает дополнительную поляризацию. Теоретическое описание ЭП впервые было проведено в начале XX в. Варбургом и Фрике. Кроме того, была предсказана частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости при наличии ЭП.

В рамках простой модели блокировку зарядов на границе образец/электрод можно описать двойным электрическим слоем с эффективным размером, характеризующимся дебаевской длиной  $L_D$ . Двойной слой приводит к появлению дополнительной большой емкости, включенной последовательно с исследуемым образцом. Временная зависимость ЭП возникает из-за заряда и разряда этого слоя. Для оценки ЭП можно использовать модель, приведенную на рис. 15.6. Из (15.24) следует, что в случае  $D \gg L_D$  характерная временная постоянная для процесса ЭП приблизительно равна

$$\tau_{EP} \approx \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\sigma_0} \frac{D}{2L_D}, \quad (15.30)$$

где  $\sigma_0$  – dc-проводимость системы. Следует иметь в виду, что электродная поляризация – не релаксационный процесс, и характерную временную постоянную нельзя называть временем релаксации. Влияние ЭП на измеряемую комплексную диэлектрическую проницаемость системы растет с увеличением проводимости  $\sigma_0$ ; согласно (15.30), эффект смещается к более высоким частотам. С другой стороны, с увеличением толщины  $D$  образца эффект ЭП имеет место при более низких частотах. Таким образом, ЭП можно учесть путем изучения влияния материалов электрода и/или толщины образца на частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости.

Модель двойного слоя приводит к частотной зависимости дебаевского типа для ЭП. В соответствии с изложенным в п. 15.2.1, этот процесс можно описывать модельной функцией и соответствующей проводимостью (по аналогии с (15.10)). Из-за фрактальной природы поверхности электрода соответствующая частотная зависимость для ЭП встречается редко. Чаще наблюдаются степенные частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости. Для коррекции измерений можно предположить, что вклад ЭП описывается выражениями

$$\varepsilon'_{EP}(\omega) - \varepsilon_s = A\omega^{-\lambda}; \quad \varepsilon''_{EP}(\omega) \sim \omega^{-\lambda} \text{ для } \omega > \frac{1}{\tau_{EP}} \quad (15.31)$$

где  $\lambda$  ( $0 < \lambda \leq 1$ ) – параметр, описывающий фрактальный характер этого процесса, а  $\varepsilon_s$  – проницаемость, отвечающая ориентационной поляризации. Для учета вклада ЭП в комплексную диэлектрическую проницаемость выражения (15.31) следует добавить в правую часть (15.10).

## 15.5. МЕТОДИКА АНАЛИЗА СПЕКТРОВ

Подводя итоги, следует сказать, что для анализа диэлектрических спектров полезным будет следовать следующим правилам:

1. Следует определить, доминируют ли в отклике подвижные или связанные заряды, т.е. превалирует ли вклад проводимости или молекулярные релаксационные процессы.
2. Образцы, характеризующиеся молекулярными релаксационными процессами, можно анализировать, используя обобщенные релаксационные функции. Основная информация, которую нужно извлечь – время релаксации  $\tau(T)$ , глубина релаксации  $\Delta\varepsilon(T)$  и параметры формы распределения времен релаксации.
3. В случае доминирующего вклада проводимости данные можно представлять в виде  $\varepsilon^*(\omega)$ ,  $\sigma^*(\omega)$  или  $M^*(\omega)$ . По ним рассчитываются dc-проводимость  $\sigma_0$  и время релаксации  $\tau_\sigma$ . Ионные и электронные носители заряда в принципе имеют похожие частотные и температурные зависимости. Эффекты ЭП можно ожидать только для материалов с высокой концентрацией ионных носителей заряда.

## Приложение

Сводная таблица модельных диэлектрических функций для частотной области измерений.

|                   | Диэлектрическая<br>функция<br>$\frac{\varepsilon * (\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\Delta\varepsilon}$   | Действительная часть<br>$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\Delta\varepsilon}$                                                                                                                                                                                                                                         | Мнимая часть<br>$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\Delta\varepsilon}$              |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Дебаевская        | $\frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$                                                                             | $\frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}$                                    |
| Коула-Коула       | $\frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\beta}}$<br>$0 < \beta \leq 1$                                          | $(1 + \omega\tau_{CC})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)$<br>$r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta}$                                                                                                                                     | $(\omega\tau_{CC})^{\beta} \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) r^{-1}(\omega)$ |
| Коула-Дэвидсона   | $\frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^{\gamma}}$<br>$0 < \gamma \leq 1$                                        | $\cos(\Phi)^{\gamma} \cos \gamma\Phi$<br>$\tan \Phi = \omega\tau_{CD}$                                                                                                                                                                                                                                                                  | $\cos(\Phi)^{\gamma} \sin \gamma\Phi$                                          |
| Гаврильяка-Негами | $\frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\beta})^{\gamma}}$<br>$0 < \beta \leq 1.$<br>$0 < \beta\gamma \leq 1.$ | $r(\omega) \cos[\gamma\psi(\omega)]$<br>$r(\omega) = \left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta}\right]^{-\gamma/2}$<br>$\psi(\omega) = \arctan \left[ \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN})^{-2\beta} + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)} \right]$ | $r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]$                                           |

## Литература

1. А. М. Ефимов, Е.С. Постников "Физические основы и формализм оптики и спектроскопии оптических материалов" // Учебное пособие, - СПб, Университет ИТМО, 2015. - 111с.
2. И.А. Малышкина "Основы метода диэлектрической спектроскопии" // Учебное пособие. - М.: Физический факультет МГУ, 2012. - 80 с.
3. В.М. Золотарев, Н.В. Никоноров, А.И. Игнатьев "Современные методы исследования оптических материалов" // Учебно-методическое пособие, - СПб, 2013. - 267с.
4. М.В. Тонков "Фурье-спектроскопия - максимум информации за минимум времени" // Соросовский образовательный журнал, т.7, N1, 2001, с. 83-88.
5. Т.Н. Носенко, В.Е. Ситникова, И.Е. Стрельникова, М.И. Фокина "Практикум по колебательной спектроскопии" // Учебное пособие, СПб: Университет ИТМО, 2021, -173с.
6. Е.М. Гершензон "Субмиллиметровая спектроскопия" // Соросовский образовательный журнал, N4, 1998, с. 78-85.
7. Ю.Г. Червяков, Н.П. Кузьмичев "Лампы обратной волны типа О малой мощности", – М.: Сов. радио, 1966. – 54 с.
8. Заметки по применению. Основы измерения диэлектрических свойств материалов, номер публикации 5989-2589RURU, сентябрь 2010, Agilent Technologies.
9. D.G. Afonin, A.K. Malyshev "Applications of optical resonators for diagnostics of solid". SPIE, proceedings of Fourth International Conference "ILLA-98", Shatura. 1998. V.3688. P.454-460.
10. T. Hirvonen, P. Vainikainen, A. Lozowski, A. Raisanen Measurement of dielectrics at 100 GHz with open resonator connected to a network analyzer // IEEE Trans. on Instrumentation and Measurement. 1996. V.45. N4. P. 780-786.
11. "Техника субмиллиметровых волн" / Под ред. Р.А. Валитова. - М.: Сов. радио, 1969.
12. Ю.К. Алексеев, Д.Г. Афонин, А.И. Костиенко "Расчет добротности открытого резонатора с многослойной структурой". Вестник Московского Университета, сер. физика-астрономия. Т.22, N6, 1981, с.74-76.
13. М.В. Царев "Генерация и регистрация терагерцового излучения ультракороткими лазерными импульсами" // Учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2011. – 75 с.
14. Г. Н. Жижин, Н. И. Головцов, А. П. Логинов, А. К. Никитин, Т. А. Рыжова "Диэлектрическая спектроскопия тонких слоёв в терагерцовом диапазоне" // Вестник РУДН. Серия *Математика, Информатика. Физика*. N2, 2011, с. 133-147.
15. А.А. Волков, А.С. Прохоров "Панорамная диэлектрическая спектроскопия твердого тела" // Известия вузов. Радиофизика, т. XLVI, N8-9, 2003, с. 732-741.
16. U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, and A. Loidl, J. Non-Cryst. Solids 235-237, 173, 1998.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                        |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ГЛАВА 1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ .....</b>                                            | <b>2</b>   |
| §1. Электрическая поляризация. Основные понятия. Электрический дипольный момент. Виды поляризации .....                                | 2          |
| §2. Диэлектрические потери. Тангенс угла диэлектрических потерь .....                                                                  | 11         |
| §3. Диэлектрики в постоянном электрическом поле .....                                                                                  | 13         |
| §4. Поляризация в переменном электрическом поле. Функция диэлектрического отклика. Теоретические модели диэлектрического отклика ..... | 19         |
| §5. Связь параметров среды с экспериментально измеряемыми оптическими и квазиоптическими функциями .....                               | 27         |
| <b>ГЛАВА 2. ОСВОЕНИЕ КВАЗИОПТИЧЕСКОГО ДИАПАЗОНА .....</b>                                                                              | <b>30</b>  |
| §6. Основы дисперсионной спектроскопии .....                                                                                           | 30         |
| §7. Фурье-спектроскопия .....                                                                                                          | 38         |
| §8. Лампа обратной волны. ЛОВ- спектроскопия .....                                                                                     | 47         |
| <b>ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ .....</b>                                                                   | <b>63</b>  |
| §9. Неквазиоптические методы в низкочастотной и микроволновой области спектра .....                                                    | 63         |
| §10. Методы измерения в открытом резонаторе .....                                                                                      | 70         |
| §11. Спектрометр миллиметрового диапазона длин волн с измерением коэффициента пропускания.....                                         | 76         |
| §12. Терагерцовая спектроскопия во временной области.....                                                                              | 84         |
| §13. Диэлектрическая спектроскопия тонких слоев в терагерцовом диапазоне с использованием поверхностных плазмонов.....                 | 92         |
| §14. Комбинированные панорамные измерения диэлектрических спектров .....                                                               | 102        |
| <b>ГЛАВА 4. АНАЛИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ .....</b>                                                                                  | <b>108</b> |
| §15. Процессы в диэлектриках и диэлектрические спектры. Модельные функции.....                                                         | 108        |
| <b>Приложение. Сводная таблица модельных диэлектрических функций для частотной области измерений.....</b>                              | <b>120</b> |
| <b>Литература .....</b>                                                                                                                | <b>121</b> |