

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ШИРОКОДИАПАЗОННЫЕ ИК-МИКРОСКОПЫ "МИКРАН" ПРИМЕНЕНИЕ В ФУРЬЕ- СПЕКТРОМЕТРИИ: МЕТОДЫ РАБОТЫ И ОСОБЕННОСТИ

Т.Ежевская, к.т.н. tania@simex-ftir.ru

А.Бубликов

Научно-производственная фирма "СИМЕКС"

Институт физики полупроводников СО РАН

Современный ИК-микроскоп, работающий в составе измерительного комплекса, – это оптический спектральный прибор высокого класса, в котором максимально реализованы все преимущества фурье-метода регистрации спектров. Основные достоинства спектральной ИК-микроскопии – работа без пробоподготовки, экспресс-анализ объектов сложного состава, исследование образцов с размерами от нескольких микрон при полной автоматизации измерений. Фурье-спектрометр с ИК-микроскопом – незаменимый инструмент для быстрых и точных измерений в таких областях, как криминалистика, экспертная деятельность, научные исследования, производство высоко-технологичной продукции, контроль качества материалов.

Широкодиапазонные ИК-микроскопы выпускают всего несколько фирм в мире. В России производится единственный ИК-микроскоп "МИКРАН", подключаемый к фурье-спектрометрам "ФТ-801".

РАБОТА И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО ИК-МИКРОСКОПА

Известно, что возможности любого фурье-спектрометра определяются не только его собственными характеристиками – разрешением, чувствительностью и спектральным диапазоном, но также качеством и ассортиментом оптических приставок, используемых для работы с образцами. Спектральный ИК-микроскоп (рис.1) – самая сложная и многофункциональная приставка фурье-спектрометра.

Микроскоп устанавливается вне кюветного отсека рядом со спектрометром и подключается к выходному оптическому порту, а также к соответствующим разъемам для электропитания и передачи данных. Прошедшее через интерферометр модулированное ИК-излучение от штатного источника, расположенного внутри спектрометра, с помощью специальной переходной оптики передается на вход оптической схемы микроскопа и далее на предметный столик, где располагается объект исследования. В микроскопе имеется визуальный канал, сопряженный с инфракрасным, для настройки прибора на регистрацию спектра заданного участка, который выделяют, используя диафрагмы (ножевые или ирисовые). Как правило, настройка осуществляется с помощью универсального широкоди-



Рис.1. ИК-микроскоп "МИКРАН-2" в составе спектрального комплекса

апазонного зеркального объектива. Револьверный механизм позволяет устанавливать сразу несколько специализированных объективов: для регистрации спектров НПВО, для работы в режиме "скользящего угла", объектив большого увеличения, визуальные объективы со стеклянной оптикой для наилучшего предварительного просмотра (рис.2). В современных микроскопах наряду с бинокулярами широко применяются видеокамеры с передачей изображения на экран компьютера для того, чтобы не только удаленно управлять процессом, но и сохранять изображения объектов исследования, включая небольшие видеозаписи.

Далее излучение, уже несущее спектральную информацию об исследуемом объекте, передается от предметного столика через систему зеркал и диафрагм на собственный детектор, встроенный в микроскоп. Необходимо отметить, что в любом спектральном микроскопе на детектор попадает не более 1-2% энергии исходного сигнала, поэтому для получения качественного спектра применяют высо-

кочувствительный, охлаждаемый жидким азотом детектор МСТ или КРТ (кадмий-ртуть-теллур). В сложных исследовательских ИК-микроскопах предусмотрена возможность использования двух МСТ-детекторов, отличающихся спектральным диапазоном или размерами фотоприемной площадки (например, 0,1×0,1 мм и 0,05×0,05 мм), а также матричных детекторов для особых задач. В микроскопах серии "МИКРАН", кроме МСТ-детектора, установлен дополнительный неохлаждаемый пироэлектрический детектор. Он полезен в случаях, когда нужно быстро, не заливая азот, снять спектр достаточно крупного (от 200 мкм) объекта, обладающего незначительным поглощением.

Дальнейшая обработка сигнала с фотоприемника происходит в спектрометре и управляющем компьютере. Корректировка спектров, полученных на ИК-микроскопе, и их дальнейшая интерпретация принципиальных особенностей не имеют.

Перечислим основные характеристики ИК-микроскопа:

- спектральный диапазон;
- минимальный линейный размер фотометрируемой области;
- чувствительность (отношение сигнал/шум);
- характерное время регистрации спектра (скорость сканирования);
- увеличение и пространственное разрешение визуального канала;
- возможность установки сменных объективов и их технические данные;
- возможность установки сменных детекторов и их технические данные;

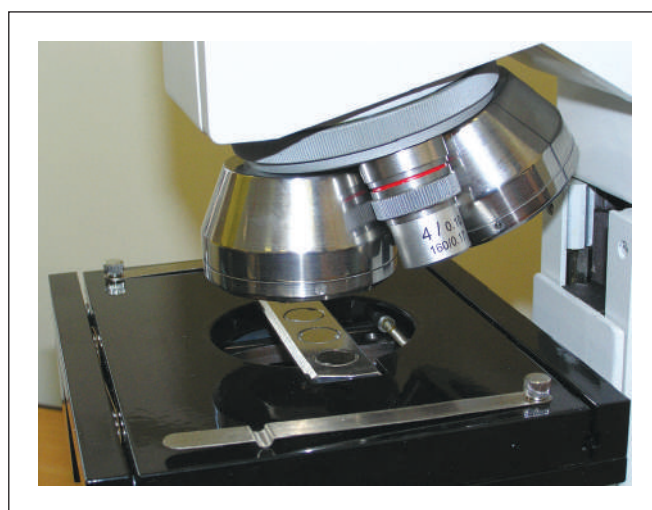


Рис.2. Револьверный механизм ИК-микроскопа "МИКРАН-2"

- режимы работы: отражение, пропускание, НПВО и т.д.;
- тип и материал используемых диафрагм;
- возможность автоматизации процесса измерений (автофокусировка, картирование поверхностей, моторизованные диафрагмы);
- наличие встроенной видеокамеры и ее характеристики;
- наличие панели управления, расположенной непосредственно на микроскопе.

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ НА ИК-МИКРОСКОПЕ В РАЗНЫХ РЕЖИМАХ Твердые цельные образцы любой геометрии

К ним можно отнести образцы в виде частиц и волокон разного размера, крупные объекты с неоднородной поверхностью, пластины с нанесенными тонкими слоями вещества и т.п. Необходимо сразу акцентировать внимание на том, что образцы на микроскопе не всегда исследуются в исходном (нативном) виде. Часто для получения качественного спектра необходимо придать образцу определенную форму. Например, если взять достаточно большую частицу или волокно, положить на предметный столик и попытаться зарегистрировать спектр отражения, то значительная часть ИК-излучения будет потеряна в результате интенсивного поглощения в толще материала. Часть лучей рассеется в широком телесном угле при отражении от бесформенной шероховатой поверхности образца, и лишь незначительная часть излучения попадет на детектор. Поэтому, если это допускается условиями эксперимента, образцам стараются придать форму тонкого слоя (обычно – десятки микрон), что легко и быстро сделать инструментами для пробоподготовки. ИК-излучение в этом случае проникает сквозь образец, отражается от расположенной под ним зеркальной стальной пластины и без больших потерь передается на фотоприемную площадку. Этот режим называют "двойное пропускание", он наиболее распространен и универсален. Для реализации этого режима необходима стальная зеркальная пластина, скальпель для предварительного отделения небольшого фрагмента, полированный ролик для раскатывания или специальный мини-пресс. Полученный на поверхности пластины тонкий слой, как правило, имеет переменную толщину, и оператор имеет возможность выбрать для исследования участок с оптимальной интенсивностью поглощения.

Если физико-химические свойства объекта не дают возможности получить тонкий слой, регистрируют спектр зеркального и диффузного отражения от поверхности. Недостатки этих спектров известны: это наличие слабовыраженных и нередко искаженных полос поглощения, а также невысокое отношение сигнал/шум в спектре.

Разумеется, многие объекты исследования и в обычном виде вполне пригодны для регистрации качественных ИК-спектров. Это ровные пластины с нанесенными пленками, полупроводниковые и подобные им микроstructures, тонкослойные материалы, кристаллы, оптические детали.

Метод НПВО (нарушенное полное внутреннее отражение) более удобен, поскольку нет необходимости предварительно менять размеры и геометрию объекта исследования. При подъеме предметного столика образец прижимается снизу к кристаллу НПВО-объектива и регистрируется спектр пропускания тонкого (3–8 мкм) слоя, прилегающего к поверхности. Метод нельзя использовать для исследования образцов с высокой твердостью, поскольку при этом может пострадать кристалл (исключение – объектив с алмазным НПВО-элементом). Степень выраженности полос поглощения определяется глубиной проникновения, зависящей от длины волны, угла падения и показателей преломления кристалла и образца.

Объективы НПВО могут иметь различное устройство. В некоторых объективах для наводки на образец требуется выводить кристалл из зоны хода лучей. Это касается прежде всего объективов, у которых кристалл выполнен из кремния или германия. Удобнее широкоапертурные объективы, так как наведение возможно сквозь надежно закрепленный неподвижный кристалл, но такой объектив сложнее и дороже. Кристалл должен быть прозрачен в видимом диапазоне, а угол падения лучей на границу раздела кристалл-образец – достаточно широким, чтобы одновременно обеспечивать возможность регистрации в режиме НПВО и наблюдения поверхности без эффекта полного внутреннего отражения. Обычно используются алмаз, сульфид цинка и селенид цинка. Показатель преломления у этих трех материалов ниже, чем у кремния или германия, поэтому угол падения лучей на границу раздела должен быть достаточно большим, около 45°, что увеличивает габариты и требования к качеству

зеркальной оптики объектива. Для алмаза технически трудно и дорого изготовить полусферическую деталь требуемого качества, а оптическое увеличение объектива (и, соответственно, всего тракта) возрастает пропорционально показателю преломления кристалла НПВО.

Важный этап в задании правильных условий эксперимента – диафрагмирование. Когда образец неоднородный по составу и эти неоднородности (примеси) различимы в поле зрения, необходимо регистрировать спектры от каждого участка отдельно. Возможности оператора расширяются, если в конструкции микроскопа предусмотрены разные типы диафрагм. Круглые ирисовые диафрагмы или диафрагмы с набором отверстий используют обычно для выделения участков правильной формы, а ножевые (с подвижными шторками) – для выделения сильно вытянутых и изогнутых включений. Особенно удобны в работе ножевые диафрагмы, выполненные из специального стекла, непрозрачного в широком ИК-диапазоне. После выделения фрагмента пользователю доступно для просмотра и остальное поле зрения, что значительно упрощает фотометрирование протяженных поверхностей с локальными неоднородностями. Минимальный размер участка на неоднородном образце, спектр которого могут зарегистрировать большинство микроскопов, – 20 мкм, и определяется он дифракционным пределом пространственного разрешения прибора. Опорный спектр отражения от зеркала рекомендуется снимать с уже закрытой до необходимого значения диафрагмой. Так как при диафрагмировании уровень сигнала снижается, необходимо увеличивать число накопленных для получения спектра хорошего качества. Размеры однородного образца, размещенного на стальном зеркале или окне, могут быть и менее 20 мкм. Хорошие современные микроскопы позволяют без затруднений регистрировать спектр объекта размером 5 мкм.

Порошкообразные образцы

Методика регистрации на микроскопе спектров порошков принципиальных особенностей не имеет. Их также предпочтительно исследовать в режиме "двойного пропускания" в виде тонкого слоя на зеркальной пластине. Если порошок представляет собой смесь, и компоненты отчетливо видны под микроскопом, необходимо предварительно разделить микрочастицы и затем уже рас-

катывать их по отдельным пластинам. Одно из главных достоинств работы на микроскопе – возможность исследовать очень малые количества вещества (от десятых долей микрограмма). Достаточно даже одной микрочастицы порошка для получения качественного спектра. Если разделить порошок на компоненты механически не представляется возможным, раскатывают некоторое количество смеси и затем медленно сканируют поверхность в ручном или автоматическом режиме с одновременным наблюдением за текущим спектром и его периодическим сохранением. Участки слоя с отличающимся составом можно затем найти, особенно, если использовать так называемый "смесевой" поиск по базам спектров. Алгоритм идентификации спектров смесей позволяет определять до трех основных компонентов. Для повышения качества поиска в данном случае необходимо регистрировать спектр с более высоким разрешением (2 см^{-1}) и использовать автоматическое выравнивание базовой линии с последующей нормировкой.

Фрагменты лакокрасочных покрытий (ЛКП)

Этот тип образцов, часто встречающийся в практике экспертов-криминалистов и искусствоведов, следует рассмотреть отдельно. ИК-микроскоп – самый эффективный, а иногда и единственный инструмент для идентификации фрагментов красок, лаков и грунтов. Количество вещества, как правило, очень мало, состав неоднородный. Микрочастица может содержать несколько лакокрасочных слоев, всевозможные загрязнения, следы краски других автомобилей, участвовавших в ДТП. Алгоритм работы эксперта может быть разным, в зависимости от применяемой методики и наличия соответствующего оборудования.

После деления на фрагменты покрытие аккуратно механически расслаивают с помощью инструментального микроскопа и микротомного ножа. Затем микрофрагменты раскатывают на зеркальных пластинах и регистрируют их спектры "двойного пропускания". Спектры получаются наилучшего качества, но даже при наличии достаточного опыта деление на составляющие не всегда возможно.

Возможна регистрация спектров отражения от поверхности микрошлифа. Частица лакокрасочного покрытия, представляющая собой "сандвич" из нескольких слоев, фиксируется вертикально или в наклонном положении в капле

разогретого сургуча на подложке. После застывания наружный торец вместе с верхним слоем сургуча подвергается тонкой шлифовке и проба помещается на столик ИК-микроскопа. Оператор видит в поле зрения параллельные границы слоев на микрошлифе. Его задача – снять спектры зеркально-диффузного отражения каждого из компонентов, поочередно выделив их с помощью ножевой диафрагмы в виде узкой щели. Этот способ достаточно трудоемок и требует аккуратности. Получаемые спектры имеют повышенный уровень шума вследствие интенсивного диафрагмирования, поглощения и диффузного рассеяния, иногда присутствуют искажения формы полос. Но в случае, когда нужен сравнительный анализ, а не достоверная идентификация по спектральной базе, спектры пригодны для дальнейшей работы.

Регистрация спектров НПВО – продуктивная методика неразрушающего анализа наружных слоев и следов посторонней краски. Пробоподготовка минимальная. Недостаток в том, что многие фрагменты покрытий очень твердые и бесформенные, что мешает хорошо прижать их к кристаллу, результат – спектры со слабо выраженными полосами поглощения. Кроме того, не зная показателя преломления объекта, трудно оценить глубину проникновения. При попытке зарегистрировать спектр тонкого поверхностного наслоения (притертости) возможно прохождение света сквозь несколько разных по составу пленок.

Материалы документов

Фрагменты текста на бумаге – также очень специфический и актуальный объект исследования в криминалистике. Для свеженанесенных штрихов по ИК-спектру можно определить основные компоненты паст (красители, связующие вещества, растворители) и их идентичность компонентам паст, взятых непосредственно из стержней. По выраженности спектра растворителя можно оценить время, прошедшее с момента нанесения надписи. Спектральный метод применяется и при некоторых исследованиях документов, полученных типографскими и иными способами.

Регистрация ИК-спектров пропускания после экстрагирования штриха с бумаги. Штрих удаляется при помощи диметилформаида и осаждается из раствора на стальную полированную подложку с последующим высушиванием. Эта методика применяется повсеместно. Ее очевидные минусы: достаточно трудоемкая пробоподго-

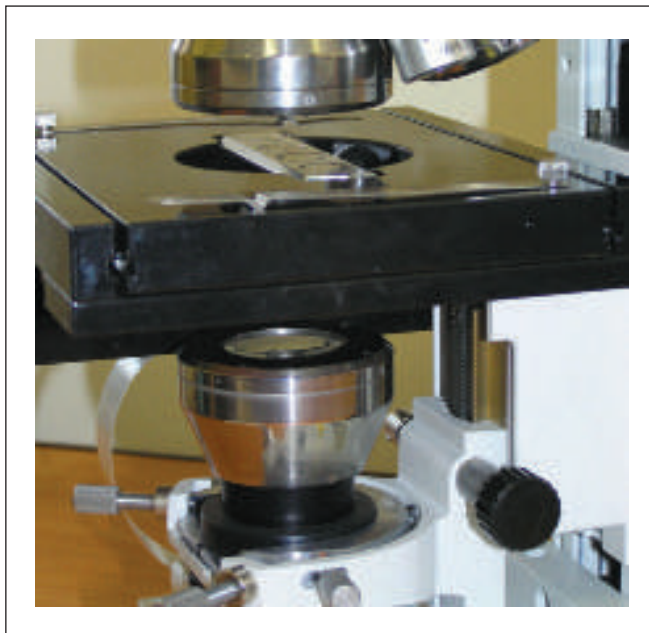


Рис.3. Конденсор ИК-микроскопа "МИКРАН"

товка (нанесение и высушивание производится многократно, слой на слой), частичное разрушение исследуемого документа при отборе фрагментов, возможное влияние на результаты анализа химических компонентов бумаги.

Регистрация спектра НПВО-пасты на бумажном носителе. Прижимая штрих к кристаллу НПВО, можно зарегистрировать спектр тонкого поверхностного слоя пасты. Избежать влияния собственного поглощения бумаги получается не всегда, поэтому регистрировать опорный спектр целесообразно и от чистого участка листа. Здесь необходим творческий подход и действенная методика для надежной интерпретации результатов.

Регистрация спектра диффузного отражения пасты на бумажном носителе. Измерение происходит обязательно с регистрацией опорного спектра от расположенного рядом участка бумаги. Удобно проводить исследования на микроскопе со стеклянной диафрагмой. К недостаткам метода можно отнести:

- влияние неоднородности состава бумаги даже в пределах небольшого участка;
- влияние профиля поверхности: например, пишущая часть ручки "заглаживает" микронеровности, а на чистых участках поверхность более шероховатая, поэтому в разностном спектре останутся нескомпенсированные отличия;
- влияние сильного поглощения излучения бумагой на качество спектра (снижается отношение сигнал/шум).

При исследовании материалов документов желательно использовать все возможные методы и сопоставлять результаты.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ

Для реализации режима пропускания микроскоп оснащают конденсором, расположенным под предметным столиком конфокально основному объективу (рис.3).

Особенности метода связаны с тем, что для размещения микрообразцов на предметном столике необходимы прозрачные в ИК-диапазоне подложки и держатели. Перед измерениями всегда требуется ручная юстировка системы объектив-конденсор.

Использование алмазной микроячейки. Результаты измерений и сама методика работы с алмазной микроячейкой существенно не отличаются от методики исследования с помощью зеркальных стальных пластин. В данном случае образцу

придается форма тонкого слоя посредством раздавливания между двумя плоскопараллельными гранями алмазов. То есть алмазная ячейка работает по принципу рычажного или резьбового мини-пресса, а преимущество заключается в том, что после раздавливания всю конструкцию не нужно разбирать. Спектр однократного пропускания регистрируется при прохождении излучения сквозь два алмаза и расположенный между ними образец. К недостаткам можно отнести дороговизну устройства и тот факт, что у алмаза есть собственные полосы поглощения, расположенные в пределах рабочего диапазона микроскопа ($6000\text{--}500\text{ см}^{-1}$).

Использование окон-подложек. Более доступный вариант – размещение объектов исследования на окнах-подложках, выполненных из селенида цинка, кремния или германия. Существенный недостаток этой методики в том, что образец на окне нельзя раздавить до состояния тонкой пленки, поэтому она неприемлема для

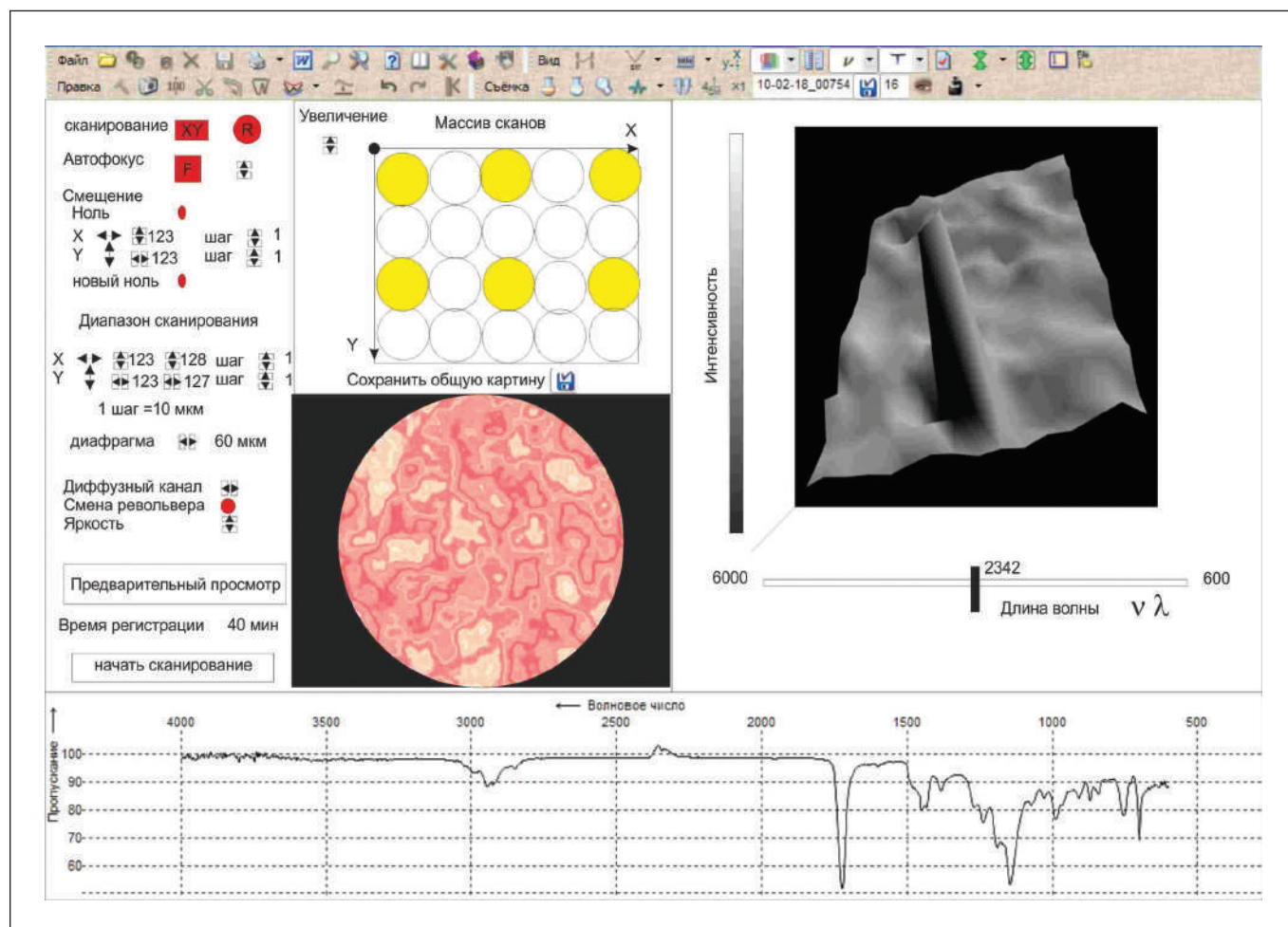


Рис.4. Общий вид программного окна ИК-микроскопа "МИКРАН-3"

исследования большинства твердых образцов. Однако для образцов без интенсивного поглощения, а также жидких, пастообразных и пленок, полученных в результате экстрагирования с последующим высушиванием, этот способ подходит. Окна-подложки со временем приходят в негодность, но цена их, как правило, невысокая.

Исходя из опыта эксплуатации ИК-микроскопов, можно утверждать, что наиболее универсальны и эффективны методики работы в режиме "двойного пропускания" с использованием стальных зеркальных пластин, а также НПВО.

РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКИХ ДЕТАЛЕЙ И КРИСТАЛЛОВ

Оптические детали имеют габариты, достаточные для закрепления в любом универсальном держателе или просто на предметном столике микроскопа. Для работы с небольшими кристаллами в режиме пропускания целесообразно использовать набор стальных диафрагм-вкладышей с линейкой отверстий или окна-подложки.

РЕГИСТРАЦИЯ ИК-СПЕКТРОВ В АВТОМАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ КАРТИРОВАНИЯ

Исследовательские микроскопы оснащаются моторизованными предметными столиками с соответствующим программным обеспечением для картирования неоднородных образцов достаточно большой площади. Оператор задает исходные параметры: начальную точку, шаг пространственного сканирования, число накоплений и спектральное разрешение, величину зоны фотометрирования (размер диафрагмы), режим регистрации (пропускание/отражение/НПВО), а также, при необходимости, интервалы расположения характерных полос поглощения.

В результате автоматического сканирования образца получают "спектральную карту", отражающую концентрацию примесей на разных участках в виде рельефа или цветовых градаций (рис.4), соответствующий ей массив изображений поверхности, набор спектров для дальнейшей обработки или просто фиксируют наличие какого-либо специфического компонента (локальной неоднородности). Картирование позволяет фиксировать переменные толщины и качество нанесенных на поверхность пленок, находить отличающиеся по химическому

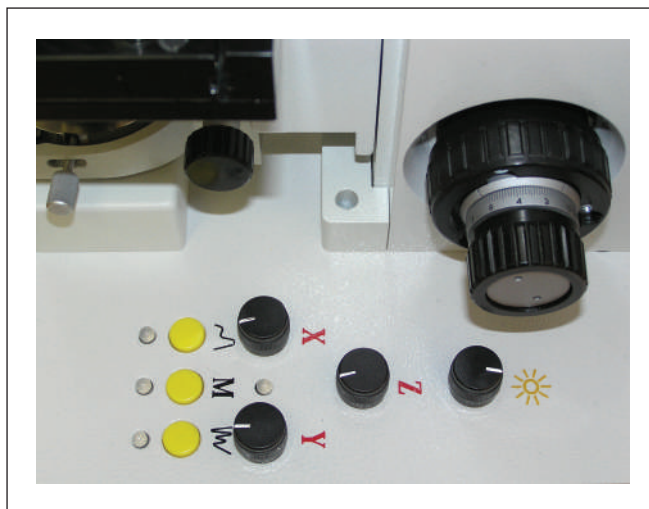


Рис.5. Выносная панель управления ИК-микроскопа "МИКРАН"

составу включения в природных и искусственных кристаллах, дефекты в полупроводниковых структурах и т.п.

Удобство работы на ИК-микроскопе "МИКРАН" повышает панель управления, расположенная непосредственно на его корпусе (рис.5). Это позволяет оперативно управлять процессом регистрации спектров, одновременно наблюдая за фотометрируемой областью с помощью бинокля, быстро менять пробы, легко манипулировать предметным столиком, корректировать яркость осветителя.

Спектральный ИК-микроскоп - очень эффективный инструмент, позволяющий исследовать вещества на качественно новом уровне. В разы снижается трудоемкость пробоподготовки, появляется возможность полного контроля за процессом измерений, устраняются многие погрешности и мешающие факторы. Да и сама работа на микроскопе очень интересна, так как видны все внешние особенности пробы, одновременно можно наблюдать, как они влияют на спектральную картину. Благодаря высокому качеству спектров результаты легко интерпретировать, можно сохранять вместе со спектром и другую важную информацию об объекте и, наконец, есть возможность исследовать этот же объект в дальнейшем другими методами, поскольку не нарушается структура. Все эти преимущества определяют высокую востребованность ИК-микроскопа "МИКРАН".

α

