

## К УЧЕТУ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ В МЕТОДЕ НПВО

С. С. Гусев, Н. И. Стаськов и В. В. Филиппов

Формулы Френеля для изотропной поглощающей слоисто-неоднородной среды с плавным изменением действительной части комплексной диэлектрической проницаемости в поверхностном переходном слое использованы для анализа значений показателей преломления  $n$  и затухания  $\kappa$ , получаемых по методу двух углов. Показано, что если величины  $n$  являются усредненными для переходного слоя, то величины  $\kappa$  могут и не попадать в пределы заданных им значений для поверхности и внутри среды. При определении оптических постоянных твердой фазы по методу НПВО влияние неоднородного переходного слоя можно учесть, пользуясь моделью однородного плоскопараллельного слоя, параметры которого рассчитываются с помощью дополнительных измерений коэффициента отражения. Указанным способом на основе экспериментальных данных определены значения  $n$  и  $\kappa$  в объеме для атактического полистирола в области  $1492 \text{ см}^{-1}$ .

Наличие границы двух сред всегда обуславливает существование поверхностного переходного слоя, оптические постоянные которого отличаются от значений их внутри среды [1]. Переходный слой до нескольких десятков мкм возникает и в результате обработки поверхности [2], эрозии [3]. Для полимеров вообще характерны граничные слои толщиной до 10 мкм [4], свойства и структура которых отличны от объемных. Во многих случаях количественная информация о спектрально-оптических характеристиках твердых сред может быть получена только исключением в отраженной волне «шумов», обусловленных переходным слоем. Известно, к каким затруднениям приводит учет влияния таких слоев (феноменологический или молекулярный) в случае границы двух прозрачных сред ( $\kappa=0$ ) [1]. Когда же исследуемая среда частично поглощает падающее излучение ( $\kappa \neq 0$ ), то при любых предположениях относительно характера неоднородности переходного слоя исходные расчетные выражения еще больше усложняются. Для практических расчетов гораздо удобнее использовать приближенные, но более простые выражения, позволяющие исключить влияние переходных слоев. Анализ таких приближений в одном из случаев отражения от поглощающих сред посвящено данное сообщение.

Рассмотрим границу между прозрачной ( $n_1^2 = \epsilon_1$ ) и неоднородной поглощающей средами. Свяжем координаты  $x$ ,  $z$  с плоскостью падения, причем ось  $z$  направим в глубь поглощающей среды. Диэлектрическая проницаемость этой среды  $\epsilon_2(z)$  и производная  $d\epsilon_2(z)/dz$  являются непрерывными функциями  $z$  и стремятся к постоянным значениям при  $z \rightarrow \infty$ . Эти условия сужают и без того ограниченное число случаев, допускающих точные решения (для границы двух прозрачных сред см. [5]).

Введем зависимость  $\epsilon_2$  от  $z$  вида <sup>1</sup>

$$\epsilon_2(z) = \epsilon(z) + i\tau = (n + i\kappa)^2, \quad (1)$$

где

$$\epsilon(z) = \epsilon_0^2 + \Delta \exp(-2k_0 \gamma z).$$

<sup>1</sup> Зависимость такого вида рассматривалась при исследовании инверсных сред в [6].

В выражениях (1)  $k_0 = \omega/c$ ,  $\Delta$  — разность между значениями на границе  $\varepsilon_2^0 + \Delta$  при  $z=0$  и  $\varepsilon_2^0$  при  $z \rightarrow \infty$ ,  $\gamma$  — параметр, характеризующий скорость изменения  $\varepsilon_2(z)$  с глубиной. При  $\Delta > 0$  показатель преломления неоднородной среды  $n(z) = \left\{ \frac{[\varepsilon_2^2(z) + \tau^2]^{1/2} + \varepsilon_2(z)}{2} \right\}^{1/2}$  уменьшается, а показатель затухания  $\kappa(z) = \tau/2n(z)$  увеличивается с глубиной.

Случай  $\Delta < 0$ , когда оптические параметры ведут себя противоположным образом, должен рассматриваться отдельно. Обозначив через  $\xi = \sqrt{\varepsilon_1} \times \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол падения, ищем решение волнового уравнения в виде: а) для  $s$ -поляризации

$$E_y = \psi(z) \exp(ik_0 \xi z), \quad (\mathbf{H} = -\frac{i}{k_0} \text{rot } \mathbf{E}), \quad (2)$$

б) для  $p$ -поляризации

$$H_y = \varphi(z) \exp(ik_0 \xi z), \quad (\mathbf{E} = \frac{i}{\varepsilon_2 k_0} \text{rot } \mathbf{H}). \quad (3)$$

Для а) волновое уравнение сводится к виду

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} + k_0^2 [\varepsilon_2^0 - \Delta - \xi^2 + i\tau + \Delta \exp(-2k_0 \gamma z)] \psi = 0. \quad (4)$$

Для б) к уравнению (4) приходим, пренебрегая малыми по сравнению с  $k_0^2 \varepsilon_2(z)$  членами  $\varepsilon_2(z)^{-1/2} (d^2(\varepsilon_2(z)^{1/2})/dz^2)$  и  $2\varepsilon_2^{-1}(z) [d(\varepsilon_2(z)^{1/2})/dz]^2$  [5], что оправдано в большинстве случаев, представляющих практический интерес. Решение уравнения (4) имеет вид

$$\psi(z) = c J_\nu(t), \quad (5)$$

где  $c$  — постоянная,  $J_\nu(t)$  — функция Бесселя порядка  $\nu$ , причем

$$\gamma \nu = i \sqrt{\varepsilon_2^0 - \Delta - \xi^2 + i\tau} = \eta'' - i\eta', \quad (6a)$$

$$t = (\sqrt{\Delta}/\gamma) \exp(-k_0 \gamma z). \quad (6b)$$

Для решения граничной задачи воспользуемся выражениями для полей (2), (3), взятыми при  $z=0$ . Если при этом учесть хорошо известное рекуррентное соотношение  $dJ_\nu(z)/dz = (\nu/z) J_\nu(z) - J_{\nu+1}(z)$ , то для амплитудных коэффициентов отражения получаем [6]

$$r_s = \frac{[\eta - i(\eta' - i\eta'')] J_\nu(\sqrt{\Delta}/\gamma) + i\sqrt{\Delta} J_{\nu+1}(\sqrt{\Delta}/\gamma)}{[\eta + i(\eta' - i\eta'')] J_\nu(\sqrt{\Delta}/\gamma) - i\sqrt{\Delta} J_{\nu+1}(\sqrt{\Delta}/\gamma)}, \quad (7a)$$

$$r_p = \frac{[(\varepsilon_2^0 + i\tau)\eta - \varepsilon_1(\eta' - i\eta'')] J_\nu(\sqrt{\Delta}/\gamma) + i\sqrt{\Delta} \varepsilon_1 J_{\nu+1}(\sqrt{\Delta}/\gamma)}{[(\varepsilon_2^0 + i\tau)\eta + \varepsilon_1(\eta' - i\eta'')] J_\nu(\sqrt{\Delta}/\gamma) - i\sqrt{\Delta} \varepsilon_1 J_{\nu+1}(\sqrt{\Delta}/\gamma)}, \quad (7b)$$

где  $\eta = \sqrt{\varepsilon_1} \cos \theta$ . Последние выражения переходят в обычные формулы Френеля, если рассматривается граница однородных сред.

Исследуем влияние неоднородного переходного слоя поглощающей среды на параметры  $n$  и  $\kappa$ , определяемые по методу НПВО. Пусть на границе ( $z=0$ )  $n_2^0 = 1.689$ ,  $\kappa_2^0 = 0.051$ , а для материала элемента НПВО  $n_1 = 2.38$ . Если положить  $\Delta = 0.4$ , то оптические параметры среды (при  $z \rightarrow \infty$ ) будут равны:  $n_2 = 1.566$ ,  $\kappa_2 = 0.055$ . Сравним эти значения с параметрами, определяемыми по методу двух углов.<sup>2</sup> Полагаем при этом, что экспериментально измеряемые значения коэффициентов отражения равны  $R_s = |r_s|^2$  и  $R_p = |r_p|^2$ , где  $r_s$  и  $r_p$  рассчитываются по выражениям (7). В табл. 1 приведены пары углов, для которых определены значения  $n$  и  $\kappa$  при  $\gamma = 1.5$ . Влияние параметра  $\gamma$  на  $n$  и  $\kappa$  при  $\theta_1 = 37^\circ$ ,  $\theta_2 = 45^\circ$ ,  $\Delta = 0.4$

<sup>2</sup> Для  $s$ -поляризации вычисление  $n$  и  $\kappa$  велось по алгоритму работы [7]; для  $p$ -поляризации численно решалась система двух уравнений Френеля с точностью 0.001 для  $n$  и  $\kappa$ . Все расчеты выполнены на ЭВМ.

Таблица 1

Влияние пары углов падения на значения рассчитанных оптических постоянных неоднородной среды

Углы падения, град.		s-Поляризация		p-Поляризация	
$\theta_1$	$\theta_2$	$n$	$x$	$n$	$x$
35	43	1.615	0.029	1.582	0.058
35	45	1.614	0.034	1.585	0.054
35	47	1.615	0.027	1.596	0.045
37	43	1.608	0.034	1.602	0.042
37	45	1.608	0.037	1.606	0.046
37	47	1.609	0.029	1.594	0.045
39	45	1.597	0.038	1.597	0.049
39	47	1.598	0.030	1.594	0.045
41	47	1.593	0.032	1.590	0.046

можно оценить из данных табл. 2. Сравнивая рассчитанные постоянные с их значениями при  $z \rightarrow \infty$ , можно сделать следующие выводы.

1. Методом двух углов определяется некоторое среднее значение показателя преломления, тогда как значение показателя затухания может лежать и вне пределов его возможных значений. Отличие при этом может быть значительным.

Таблица 2

Влияние параметра  $\gamma$  на значения оптических постоянных

$\gamma$	s-Поляризация		p-Поляризация	
	$n$	$x$	$n$	$x$
3.0	1.583	0.055	1.596	0.062
2.5	1.591	0.051	1.604	0.059
2.0	1.596	0.048	1.610	0.055
1.5	1.608	0.037	1.606	0.046
1.0	1.629	0.013	1.568	0.030

2. Выбор пары углов слабо сказывается на значениях  $n$  и  $x$ .

3. Чем сильнее изменяются  $n(z)$  и  $x(z)$  (т. е. чем больше  $\gamma$  или чем тоньше переходной слой по сравнению с длиной волны), тем ближе определяемые значения к постоянным среды  $n_2$  и  $x_2$ .

4. Значения рассчитываемых  $n$  и  $x$  при одних и тех же условиях зависят от характера используемой поляризации ( $x_p > x_s$ , а  $n_p$  может быть в любых соотношениях с  $n_s$ ). Известное для изотропных сред соотношение  $R_p = R_s^2$  при угле падения  $45^\circ$  не выполняется при наличии переходного слоя. Кстати, при исследовании твердых полимеров методом НПВО всегда  $R_p < R_s^2$  [4], что обусловлено, по-видимому, неодинаковыми глубинами проникновения компонент поляризованного излучения в менее плотную среду.

5. Неоднородный переходной слой на границе сред приводит к различным значениям  $n$  и  $x$ , вычисленным по методу двух углов для s- и p-поляризаций, хотя отражающая среда предполагается изотропной.

Разумеется, сделанные выводы носят гораздо более общий характер и не связаны только с особенностями выбранного нами переходного слоя. В то же время практическое использование формул (7) сдерживается длительностью счета на ЭВМ функций Бесселя. Поэтому были изучены возможности моделирования неоднородного переходного слоя однородным толщиной  $h$  с параметрами  $n_2$  и  $x_2$ . Тогда через  $n_3$  и  $x_3$  обозначим оптические постоянные исследуемой среды, которая находится за переходным слоем.

Поскольку параметры  $n_2$ ,  $\kappa_2$  и  $h$  обычно неизвестны, требуется знание коэффициентов отражения для пяти углов падения. Заменяя переходный неоднородный слой однородным плоскопараллельным, имеем по [8]

$$r_i = \frac{r_{12i} + r_{23i} \exp(2i\beta)}{1 + r_{12i} r_{23i} \exp(2i\beta)}, \quad (8)$$

где  $i=s, p$ ,  $\beta = (\eta' + i\eta'')$ , а  $r_{12i}$ ,  $r_{23i}$  — френелевские коэффициенты отражения на границах сред с индексами 1 и 2, 2 и 3. С использованием коэффициентов отражения  $R_s$  и  $R_p$  от среды с неоднородным переходным слоем, рассчитанных по формулам (7), по формулам (8) численно на ЭВМ определялись параметры  $n_2$ ,  $\kappa_2$ ,  $h$ ,  $n_3$ ,  $\kappa_3$ . Точность расчетов для  $n$  и  $\kappa$  составляла 0.001 для  $h = 0.005 \lambda$ . Естественно, что совместить реальную кривую зависимости коэффициентов отражения от угла падения для неоднородного слоя в пяти точках с аналогичной зависимостью для плоскопараллельного слоя можно лишь приближенно. При этом оказывается, что наиболее точное совмещение  $R_s$  и  $R_p$  для двух модельных систем при пяти углах падения, а следовательно, и отыскание наиболее точных значений указанных параметров достигается в области критического угла, для которого  $\xi^2 = \varepsilon_2^0$ . Как видно из приведенных в табл. 3 данных, в результате

Таблица 3  
Оптические характеристики плоскопараллельного слоя  
и исследуемой среды при моделировании неоднородного слоя

$\theta$ , град.	Тип поляризации	$n_2$	$\kappa_2$	$h/\lambda$	$n_3$	$\kappa_3$
35, 37, 39, 41, 43	$s$	1.590	0.051	0.35	1.566	0.055
	$p$	1.606	0.053	0.22	1.575	0.055
35, 37, 41, 45, 47	$s$	1.590	0.041	0.46	1.570	0.051
	$p$	1.596	0.048	0.42	1.573	0.055

замены неоднородного переходного слоя однородным, можно относительно просто учесть его влияние и получить удовлетворительное приближение для оптических постоянных самой среды. В то же время и в этом случае отмечаются некоторые особенности. Если значение показателя преломления однородного модельного слоя является средним от значений показателей преломления неоднородного переходного слоя, то этого нельзя сказать относительно показателей затухания. Они в случае  $s$ -поляризации явно не соответствуют возможным значениям затухания однородного слоя; т. е., с одной стороны, результатами расчета устанавливается анизотропия этого слоя, чего на самом деле нет, а с другой — с увеличением толщины слоя значение  $\kappa_2$  уменьшается, тогда как среднее его значение должно увеличиваться. Подобные отклонения тем не менее не препятствуют удовлетворительному нахождению  $n_3$  и  $\kappa_3$ ; их следует принимать во внимание, если на основе значений  $n_2$  и  $\kappa_2$  проводится характеристика свойств самого слоя. Что касается оптических постоянных, полученных методом двух углов при минимальных затратах машинного времени, то их значения целесообразно использовать в качестве первых приближений при нахождении пяти параметров  $n_2$ ,  $\kappa_2$ ,  $h$ ,  $n_3$ ,  $\kappa_3$ .

Интерес представляют и данные о размерах неоднородностей приповерхностных слоев, т. е. величины  $h$ . Из данных табл. 3 видно, что толщина неоднородного слоя наименьшая для случая решения задачи с пятью углами, выбранными в районе критического. При этом определяемые значения  $n_3$  имеют наименьшие отклонения от принятых для среды. Анализом дополнительных данных найдено, что при  $h \geq 0.3 \lambda$  достигается практическое совпадение  $n(z)$  и  $\kappa(z)$  с принятыми для исследуемой среды. Следовательно, при использовании метода ННВО и правильном методи-

ческом обеспечении расчетов пяти параметров имеется возможность оценить также вполне реальную толщину неоднородного слоя.

Для проведения экспериментальной проверки влияния параметров переходных слоев на оптические постоянные были изучены оптические свойства пленок атактического полистирола (ПС) в максимуме полосы поглощения при  $1492 \text{ см}^{-1}$ . В первом варианте использованы пленки, осажденные из раствора на рабочей поверхности элемента НПВО (совершенный контакт); а во втором — прижатые, предварительно отделенные от элемента те же пленки (механический контакт). Для обоих вариантов на основе коэффициентов отражения рассчитывались  $n$  и  $\kappa$  сначала по методу двух углов, а затем в предположении, что между элементом НПВО из КРС-5 ( $n_1=2.38$ ) и исследуемой пленкой с  $n_3$  и  $\kappa_3$  находится переходный однородный слой, определялись при дополнительных измерениях отражения параметры  $n_2$ ,  $\kappa_2$  и  $h$ . Полученные результаты сведены в табл. 4. Необходимость моделирования слоя особенно проявляется при механическом контакте, так как в этом случае значения постоянных  $n$  и  $\kappa$  зависят не только от характера использованной поляризации, выбранной пары углов, но и от степени прижатия пленки к элементу. Наблюдающаяся зависимость рассчитываемых величин от выбора пяти углов показывает, что у полимерных пленок оптические постоянные действительно изменяются с расстоянием от границы раздела, характеризуя переходный слой. Судя по поведению значений  $n_3$  и  $\kappa_3$ , замена реального переходного слоя плоскопараллельным с параметрами  $n_2$ ,  $\kappa_2$  и  $h$  позволяет достаточно хорошо учесть его влияние. Приведенные данные для обоих вариантов контакта демонстрируют удовлетворительное совпадение значений оптических постоянных исследованного полимера.

Таблица 4

Оптические постоянные пленки атактического полистирола при  $1492 \text{ см}^{-1}$

Вариант контакта	Тип поляризации	$n$	$\kappa$	$h$ , мкм	$n_2$	$\kappa_2$	$n_3$	$\kappa_3$
Совершенный	$s$	1.562	0.034	0.52	1.520	0.027	1.566	0.042
	$p$	1.553	0.042	0.67	1.456	0.036	1.563	0.039
Механический	$s$	1.548	0.028	2.21	1.567	0.023	1.557	0.051
	$p$	1.529	0.049	1.62	1.435	0.044	1.561	0.043

Таким образом, расчетными и экспериментальными данными показано что при исследовании твердых изотропных сред методом спектроскопии НПВО неоднородный переходный слой можно моделировать простым однородным слоем толщиной  $h$  с некоторыми средними для него показателями преломления и затухания. Следствием неоднородности переходного слоя является различие значений вышеуказанных параметров слоя, которые рассчитываются на основе коэффициентов отражения для  $s$ - и  $p$ -поляризованного излучения.

#### Литература

- [1] В. А. Кизель. Отражение света. «Наука», М., 1973.
- [2] Г. М. Малкин, Ю. А. Герман, Н. А. Линева. ПТЭ, № 2, 205, 1972.
- [3] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. «Мир», М., 1970.
- [4] Сб. «Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров». «Наукова думка», Киев, 1976.
- [5] Л. М. Бреховских. Волны в слоистых средах. «Наука», М., 1973.
- [6] Б. Б. Бойко, Н. С. Петров, Джилавдари. В сб.: Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. «Наука и техника», Минск, 1974; Ж. прикл. спектр., 22, 545, 1975.
- [7] J. Fahrenfort, W. H. Visser. Spectrochim. Acta, 18, 1103, 1962.
- [8] М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. «Наука», М., 1973.

Поступило в Редакцию 29 мая 1979 г.