СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛ. ОХРИДСКИ" ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ КАТЕДРА ФИЗИКА НА ТВЪРДОТО ТЯЛО И МИКРОЕЛЕКТРОНИКА

Цветан Стаменов Велинов

Съвременни оптични микроскопски методи

Дисертация За получаване на научната степен "доктор на науките"

професионално направление 4.1 "Физически науки"

София, 2012 г.

Съдържание

СъдържаниеІІ
УводШ
Глава 1. Разпространение на топлината в слоести и сложни среди1
Глава 2. Фототоплинен микроскоп
Глава 3. Фотодифракционен микроскоп57
Глава 4. Мираж ефект
Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия
Глава 6. Плазмонна микроскопия, използваща конфигурация на Kretschmann121
Глава 7. Плазмонна и вълноводна микроскопия с фазов контрол135
Глава 8. Плазмонна микроскопия с имерсионен обектив153
Глава 9. Микроскопия на пълно вътрешно отражение за количествени
измервания
Глава 10. Метод за спектроскопска микроскопия
Заключение и научни приноси
Благодарности
Списък на публикациите, включени в дисертацията

УВОД

Тази дисертация е резултат от две десетилетия научна дейност. Темата на дисертацията: "Съвременни оптични микроскопски методи" дойде някак естествено, както естествено идваха и самите научни изследвания. Обмисляйки кое е важно и кое не и как така се случи, че тръгнах точно по тази научна пътека, а не по друга, видях, че съм имал късмет в няколко неща. На първо място случих с научни ръководители. Доц. Брънзалов, моят ръководител на дипломна работа, на докторската ми работа и ръководител на лабораторията, в която започнах работа (и на която днес съм ръководител) ми даде свобода, каквато малко от моите колеги докторанти, а след това млади научни работници имаха. Същото стори и проф. Mike Somekh, ръководител на групата по приложна оптика към Университета в Нотингам. Той беше научният ми ръководител на пост-док специализацията ми със стипендия от Кралското дружество, а после и от EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council). На второ място е появата на интересни теми и готовността на групите, в които работех да им посветят част от дейността си, когато работех в тях. Така в групата по акустика и акустоелектроника в Катедрата по твърдо тяло на Физическия факултет, СУ се заговори за фотоакустика и фототоплинни методи, когато бях студент там – началото на 80-те години на миналия век. Тази област започваше да се развива именно през споменатия период. След това, през 1992 г., специализирах в Париж в Ecole Superieure de Physique et Chimie Industrielles в Лабораторията по оптика на проф. Claude Baucarra – един от водещите учени в посочената област. Именно негова беше идеята за т.н. "мираж ефект" метод, на който е посветена една глава от настоящата дисертация. През 1996 г. отидох за първи път при проф. Somekh в Университета в Нотингам, където започнах работа също в областта на фототоплинната микроскопия. Там се запознах със свойствата на повърхнинните плазмони и възникна идеята да визуализираме разпространението на последните с помощта на фототоплинния микроскоп. Така двете главни теми в настоящата дисертация - фототоплинната и плазмонната микроскопия се свързаха. По-нататъшното развитие на плазмонната микроскопия беше свързано с възбуждането и визуализацията на повърхнинни плазмони с имерсионни обективи. Когато започнахме работа по темата – през 1998-1999 г. в тази област имаше само една публикация, но проф. Somekh схвана потенциала на темата и групата по приложна

Ш

оптика насочи съществена част от усилията си в тази област. Радвам се, че заедно с проф. Somekh, доктор See и един докторант - Shugang Liu бяхме първите, които започнахме тази днес добре утвърдена тема. На трето, и, разбира се, не на последно място, имах късмет със студентите, които съм обучавал като дипломанти и докторанти и които с не малка гордост наричам "мои". Броят им клони към петнадесет и в търсене на приложение на своето знание те обиколиха и обикалят всички континенти. Не зная дали да се лаская, например, когато от петдесет кандидатстващи за докторска позиция избират възпитаник на Физическия факултет на СУ, на който съм бил ръководител на бакалавърска и магистърска дипломна работа, или да съжалявам, че не съм бил достатъчно убедителен да задържа поне някои в нашия факултет. Факт е обаче, че тези студенти бяха (и са) знаещи, можещи и амбициозни и никой от тях при нашите срещи не каза, че сме го учили не на каквото трябва и не както трябва. Факт е, също така, че те дадоха много на Лабораторията по фотоакустика, чиито ръководител съм в момента, и почти всички публикации, правени в България, на които се базира настоящата дисертацията, са част от дипломна работа на някой студент. И някак си естествено стигнах до последното – имах късмет да уча във Физическия факултет на СУ в може би най-силните му години, в една среда на благосклонност от страна на преподавателите, които систематично и последователно ме въведоха във физиката. В същата среда на благосклонност и желание за взаимна помощ продължи и вече професионалната ми работа във Физическия факултет на СУ. Завършвайки тази тема искам да благодаря на всички мои преподаватели, колеги и студенти и да кажа, че в нито един момент, дори и в най-тежките за науката периоди, през които се случи да минем, не съжалих, че съм избрал да уча и работя в Софийския университет.

Съвременните фотоакустични и фототоплинни методи се развиват бързо след 1975 г., въпреки, че още Bell през 1882 г. "чул" светлината като насочил модулиран лъч слънчева светлина към тънка мембрана, която се разтрептява под действието на топлинното разширение. Под термина "фотоакустични и фототоплинни методи" се разбират няколко техники за регистрация на измененията на различни параметри, под действие на повишаването на температурата в следствие на поглъщането на светлина от твърдотелни, течни и газообразни среди. Фотоакустичната клетка представлява изолиран от външната среда затворен обем, в който се поставя образеца. При оптичното загряване на последния част от топлината се предава на околния газ, чието налягане се променя по законите на идеалния газ. Тези промени се регистрират от

IV

микрофони. Най-популярните техники от тази група са т.н. фототоплинен микроскоп и "мираж ефекта". При първия се регистрира изменението на отражението от даден образец при поглъщане на загряващия лъч с помощта на втори, пробен, лъч. При "мираж ефекта" се регистрира отклонението на пробен лъч, който минава през или близо до загряваната област. Други техники, които се използват са отклонението на пробен лъч от деформацията на повърхността, получена поради топлинното разширение, регистрация в инфрачервеното излъчване на телата, използването на пиезо - и пиро - детектори, интерферометрия. Разнообразието на тези методи донесе невероятна гъвкавост при измерванията и позволи да се измерват топлинни и оптични свойства на образци с най-различна форма и размери. Стана възможно да се измери, например, топлопроводността на отделни частици с микронни размери в многофазни среди или топлинните свойства на слоеве с дебелини десети и стотни от микрона. Също така тези методи разшириха възможностите да се изследват различни процеси, като фазови преходи, полимеризация, йонна имплантация и др. В момента едни от найчувствителните методи за контрол на хомогенността и степента на легиране с примеси в полупроводници, както и за контрол на различни технологични операции в полупроводниковата промишленост са именно фототоплинните методи. Такава апаратура се произвежда комерсиално. Уникални са и възможностите на фототоплинните методи в медицината, които се базират например на "изпращане" на наночастици на точно определени места, последвано от поглъщането на светлина с характерна дължина на вълната и превръщането й в топлина. По този начин се осигуряват локални "радиатори" с наноразмери на точно определени места. Също, редица болести и аномалии по кожата и кръвоносните съдове се диагностицират (правят се също опити да се лекуват) с помощта на тези методи.

Повърхнинните плазмони са двумерни електромагнитни вълни, свързани с възбужданията на електронния газ в метали. Те са познати като аномалии на Wood в отражението от решетки още от началото на миналия век. Възходът при изучаването на свойствата им започва с откриването на методи за оптичното им възбуждане в края на 60-те години. Друг мощен импулс за развитието на тази област става възможността за използването им в биохимични сензори. След 1995 г. започва системното им изучаване с цел манипулиране и пренос на енергия на границата на две среди на микронно и субмикронно ниво – област днес позната като "плазмоника". Най-съществената особеност на повърхнинните плазмони е усилването на електромагнитното поле на

V

Увод

границата на средите, между които се разпространява. Именно това свойство се използва от плазмонната микроскопия. Най-перспективният вариант, а именно плазмонна микроскопия с използването на имерсионни обективи се развива от около 10-15 г. и в момента е в етап на усъвършенстване на методиката и разгъване на потенциала си. Една от областите, в които учените се надяват да постигнат напредък с нейна помощ е изучаването на вътрешноклетъчните и междуклетъчните процеси в биологията. Повърхнинните плазмони не трябва да се бъркат с т.н. локални плазмони, които представляват колективни трептения на електронния газ в метални наночастици.

По своята същност плазмонната микроскопия е микроскопия, която използва затихващи вълни и по това си прилича с микроскопията на пълно вътрешно отражение. Последната се развива от средата на 50-те години на миналия век и е една от само двете техники (ако смятаме плазмонната микроскопия за аналогична) заедно с infrared reflection microscopy, които са способни да визуализират контакта между биологични клетки и подложки без използването на допълнителни маркери. Според нас тя незаслужено е малко пренебрегната и тепърва ще доказва възможностите си.

Дисертацията е разделена на девет глави, като съм се старал името на главата да бъде достатъчно информативно относно микроскопията, на която е посветена. На пръв поглед две от главите – глава първа и глава пета нямат пряко отношение към микроскопията, но всъщност е точно обратното – те са основата, която позволява да се извършват количествени измервания. Отделно в глава пета, отнасяща се до структури, поддържащи плазмонни и вълноводни моди, са описани и някои свойства на повърхнинните плазмони, които правят съответната микроскопия с уникални възможности. В глава първа се описва разпределението на температурата в среди със специфични свойства, например слоести среди, което позволява в следващите глави да се получи информация за топлинните им свойства и геометрични размери на тънки слоеве или дефекти например. Всяка глава започва с кратък исторически обзор и завършва със списък на литературата, използвана с главата. Придържал съм се към Оксфордската система за цитиране, защото смятам, че цитирането на пълното заглавие е важна част от информацията. Не съм имал за цел да направя пълна библиографска справка към всяка глава – това ненужно би разширило дисертацията. Цитирал съм главно три вида източници: първите работи, основни и важни работи, и последните достижения по темата. В лабораторията си имам може няколко хиляди статии по

VI

Увод

различните теми и с удоволствие ще дам достъп до тях на всеки, който прояви интерес. Тъй като изследванията, на които е базирана дисертацията трябва да се поставят в контекста на развитието на съответните области намерих са неуместно да разделя дисертацията на обща и специална част. Старал съм се обаче ясно да обознача частите, в които са дадени приносите от тези с обзорен характер. Ако все пак възникне съмнение може да се направи справка в оригиналните статии или можете да се обърнете към мен. Уравненията и фигурите са номерирани отделно за всяка глава само с едно число – съответния номер в главата. При обръщане към фигура или уравнение от друга глава пред това число съм поставял и друго – номера на главата. Имената на авторите съм дал на оригиналния им език с изключение на вече утвърдени в българския език имена на известни физици.

Така се случи, може би, защото работех в области, които бързо се развиваха, че се налагаше сам или с колеги и/или студенти да построя голяма част от използваната апаратура. Направил съм около десет експериментални установки със съответните методики в България и в чужбина. От започване на установката до получаване на първите експериментални резултати изминават между шест месеца и една година, отделно още може би година докато се усвои методиката и се напише съответния софтуер. В дисертацията не съм се спирал подробно на този аспект от усилията ми с изключение на описанието в глава пета. Направих го, за да дам представа за времето и усилията, необходими да се изгради работеща експериментална установка. Начините на осигуряване на средства за изграждането им в специфичната среда, в която работим, е тема за друга дисертация.

Старал съм се да пиша така, че изложението да е лесно разбираемо за широк кръг колеги, които не работят по темата, а също и за да се ползва като източник за начално запознаване с темата. Там, където е възможно съм "спестявал" някои формули, които не са от първостепенно значение за сметка на по-подробно описание на физичните явления, които са в основата на различните методи и резултати. Правил съм това може би с подсъзнателната надежда, че този труд, или части от него, ще бъде прочетен (и полезен) не само от рецензентите. Приятно четене!

VII

Увод

Глава 1 Разпространение на топлината в слоести и сложни среди

1. Уравнение на топлопроводността. Гранични и начални условия.

Съществена част от настоящата дисертация се основава на разпространението на топлината в твърди тела във времето и пространството. Ето също накратко ще разгледаме някои основни и сравнително прости решения на уравнението на топлопроводността, които ще използваме по-натам.

Уравнението на топлопроводността, известно още като уравнение на Фурие, е едно от основните уравнения на математическата физика и се дава с формулата:

$$\nabla .(\mathbf{k}(\vec{r})\nabla T(t,\vec{r})) - \rho(\vec{r})C(\vec{r})\frac{\partial T}{\partial t} = -Q(t,\vec{r})$$
(1)

Тук сме приели, че коефициентът на топлопроводност k ([k]=W/m.K), специфичният топлинен капацитет C ([C]=J/(kg.K)) и плътността ρ ([ρ]=kg/m³] зависят от радиус вектора, но не от времето; с Q е означена плътността на източниците ([Q]=W/m³). Топлопроводността в кристали се описва с един симетричен тензор от втори ранг, но в нашата работа ние ще считаме навсякъде, че тя е скалар. Уравнение (1) се извежда, използвайки два постулата. На първо място за експериментален факт се приема следното твърдение: количеството топлина получено в малък обем вследствие на топлопроводността и на отделената топлина от източниците в този обем е равно на изменението на вътрешната енергия на веществото, намиращо се в обема. Вторият постулат е законът на Фурие за топлиния поток. Последният описва линейната връзка между плътността на топлиния поток (т.е топлинната енергия, преминала през единица площ за единица време) \vec{q} и градиента на температурата:

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T \,. \tag{2}$$

Уравнение (1) е параболично частно диференциално уравнение от втори ред. Съгласно общата теория то има еднозначно решение ако са зададени подходящи гранични и начални условия. Началното условие включва задаването на температурата в определен момент, приет за начален (t=0):

$$T(0,\vec{r}) = T_0(\vec{r})$$
(3)

Граничните условия могат да включват задаването на температурата, топлинния поток или комбинация от двете на повърхността на тялото:

$$T(t,s) = f(t,s)$$
 (гранично условие от първи род) (4a)

1

$$-k\frac{\partial\Gamma(t,s)}{\partial n} = \vec{q}(t,s)$$
 (гранично условие от втори род) (4b)

$$\left|\vec{q}(t,s)\right| = \alpha \left[T(t,s) - T_{c}\right]$$
 (гранично условие от трети род) (4c)

В (4) s е точка от повърхността на тялото, T_c е температурата на околната среда, а α е подходящ коефициент. Условията (4а) и (4b) носят имената съответно на Дирихле и фон Нойман. В (4б) диференцирането е спрямо нормалата насочена навън от тялото. Условие (4c) се нарича гранично условие на Нютон и се използва при конвективен топлообмен между тялото и околната среда - най често, когато движещ се флуид се намира в контакт с тялото. В този случай α е сложна функция на скоростта на флуида, неговият топлинен капацитет, плътност и вискозитет, както и на състоянието и формата на повърхността. В задачите, свързани с дисертацията ние няма да използваме (4c), защото приемаме, че флуидът (най-често въздух) в контакт с тялото е неподвижен.

Приемаме, че $T_0(\vec{r})$ е непрекъсната и ограничена навсякъде в тялото функция, включително и на повърхността му, а граничните условия са зададени с непрекъснати функции по време и пространство на повърхността на тялото за температурата и частично непрекъснати за топлинния поток. Освен това в точките от повърхността на тялото трябва да има съвместимост между граничните и начални условия. В теорията на топлопроводността се доказва, че при така дефинираните гранични и начални условия решението на (1) е еднозначно [Карташов, Тихонов и Самарский, Carslow and Jaeger].

Решението на (1) винаги може да се представи като сума от два члена:

$$T(t, \vec{r}) = T_1(t, \vec{r}) + T_2(t, \vec{r}),$$
(5)

където $T_1(t, \vec{r})$ е решение на нехомогенното уравнение (1), а $T_2(t, \vec{r})$ - на хомогенното и началните и гранични условия за двата члена в дясната страна на (5) са както следва:

за $T_1(t, \vec{r})$: $T_1(0, \vec{r}) = 0$ и подходящо гранично условие (4)

за $T_2(t, \vec{r})$: $T_2(0, \vec{r}) = T_0(\vec{r})$ и гранично условие от същия род, както за $T_1(t, \vec{r})$, равно на нула (еднородно гранично условие).

Истинността на горното твърдение се проверява непосредствено чрез заместване на (5) в (1). При тази постановка на задачата с времето $T_2(t, \vec{r})$ ще се стреми към постоянна стойност в цялото тяло поради характера на дифузионните процеси. Следователно, разпределението на температурата в момента t=0 ще е свързано с преходни процеси, които оказват влияние само в ограничен начален период от време. Често от интерес са задачи, при които протичат процеси, далеч от началния момент. Такива задачи се наричат задачи без начални условия и при тях не е необходимо те да се задават. Еднозначността на решението в този случай се доказва например в [Тихонов и Самарский]. Навсякъде по-натам в дисертацията ще работим със задачи без начални условия.

Вътре в самото тяло в сила е изискването за непрекъснатост на температурата по време и пространствени координати. Що се отнася до топлинния поток, то за всяка точка от произволна изотермична повърхност вътре в тялото, където няма източник на топлина е изпълнено условието за непрекъснатост:

$$\mathbf{k}_{1} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \vec{\mathbf{n}}\big|_{+\vec{\mathbf{n}}}} = \mathbf{k}_{2} \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \vec{\mathbf{n}}\big|_{-\vec{\mathbf{n}}}},\tag{6}$$

където отляво и отдясно диференцирането се извършва по външната и вътрешната нормала към повърхността (или, съответно, по посока и срещу градиента на температурата), а k_1 и k_2 са коефициентите на топлопроводност от двете й страни. В случай на слоисти среди, когато k зависи само от една координата (например x) и едномерен поток, а L е равнина, перпендикулярна на тази координата (6) добива вида:

$$k_1 \frac{\partial T}{\partial x_{|x \to +L}} = k_2 \frac{\partial T}{\partial x_{|x \to -L}},$$
(7)

където частната производна напомня, че Т зависи още и от времето. В случай, че в дадена точка има източник на топлина (6) и (7) вече не са в сила. Нека приемем, че около дадена точка има източници на топлина с мощност с плътност $Q(\vec{r})$. Да изберем началото на координатната система в тази точка и да опишем около нея сфера с малък радиус. Тогава, ако приемем, че обемът е достатъчно малък, то мощността на източниците вътре в сферата ще е $P = Q(0)d^3r$. Тогава, от закона за запазване на енергията следва:

$$-\mathbf{k}_{1}\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \vec{\mathbf{n}}\big|_{+\vec{\mathbf{n}}}} + \mathbf{P}/\mathbf{S} = -\mathbf{k}_{2}\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \vec{\mathbf{n}}\big|_{-\vec{\mathbf{n}}}}.$$
(8)

Тук $\partial T / \partial n = -gradT$. Вторият член от лявата страна на (8) може да се разглежда като повърхнинен източник на енергия. Можем формално да разгледаме случая, когато радиусът на сферата клони към безкрайност и съответно повърхността й се превръща в равнина. За едномерна задача е в сила равенството:

$$-k_1 \frac{\partial T(t,x)}{\partial x_{|x \to +L}} + h(t,L) = -k_2 \frac{\partial T(t,x)}{\partial x_{|x \to -L}},$$
(9)

където h(t,x) е повърхнинната плътност на източниците.

2. Едномерни температурни вълни. Основни задачи и решения.

В този раздел ще приведем и коментираме решенията на някои основни задачи, които се използват във ФТ и ФА методи. Ще започнем с едномерния случай, но както ще покажем по-натам той лесно може да обобщи до тримерна задача в случай на осева симетрия.

2.1 Температурни вълни при зададена температура на повърхността на полубезкрайно тяло

Многообразието от начални и гранични условия, разпределението на източниците на топлина и изменението им във времето, съчетано с различната геометрия на телата води до много и различни решения на (1). Методите за решаване, както и самите решения са обект на много монографии и учебници [Карташов, Тихонов и Самарский, Carslow and Jaeger]. Тук няма да правим преглед на тези методи, а ще се спрем само на тези, които са използвани в дисертацията.

Фотоплинните (ФТ) и близките до тях фотоакустични (ФА) методи са свързани с възбуждането на топлина в следствие на погълнатата светлинна енергия и съответно на акустични вълни, свързани с температурното разширение. Светлината може да бъде непрекъснато или импулсно модулирана. В първия случай тя се модулира синусоидално (или по близък във времето закон) с механични, акустооптични или електрооптични модулатори, а във втория представлява поредица от къси импулси, най-често от лазери, но също и от импулсни лампи (flash lamps).

В този дисертационен труд са използвани предимно непрекъснато модулирани източници и поради ще разгледаме подробно задачите, свързани гранични условия или източници, които се изменят по синусоидален закон. Това ни позволява да приемем, че и температурата се изменя по подобен закон т.е:

$$T(t, \vec{r}) = T(\vec{r})e^{i\omega t} .$$
⁽¹⁰⁾

По-натам навсякъде ще имаме предвид такова разпределение на температурата във времето. По същество подобно допускане е равносилно на Фурие преобразование на (1)

по време. Получаването на решение на (1) при друга зависимост от времето може да се получи чрез обратно Фурие преобразовние над решението от типа (10).

Решенията на (1) от вида (10) носят името температутни вълни. Нека разгледаме най-простия случай на температура на полубезкрайно хомогенно тяло без вътрешни източници на топлина, когато тя зависи само от разстоянието до повърхността, а на самата повърхност е зададена температурата. Тогава (1) приема вида:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = 0, \qquad (11)$$

за x>0, а граничното условие е:

$$T(t,0) = \theta e^{i\omega t}$$
(12)

Допускайки, че температурата има вида (10), (11) добива вида:

$$\frac{d^2 T(x)}{dx^2} - q^2 T(x) = 0.$$
(13)

В (11) $\alpha = k/\rho C$ се нарича коефициент на топлинна дифузия (да не се бърка с α от (4c)) и има размерност [α]=m²/s, но по-често в литературата се използва единицата [cm²/s]). Както ще видим по-натам, в много от фототоплинните методи това е непосредствено измеряемата величина. От своя страна в (13) q е комплексна величина, имаща размерност на обратни метри:

$$q = \sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}} = (1+i)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} = \frac{(1+i)}{\mu}.$$
(14)

В (14) f = $\omega/2\pi$ е линейната честота, а величината μ се нарича топлинна дифузионна дължина. Решението на (13) с гранично условие (12) е:

$$T(x,t) = \theta e^{-x/\mu} \cos(\omega t - x/\mu)$$
(15)

В (15) сме отделили реалната част на решението. Тя има формата на затихваща плоска вълна, откъдето идва и името на решението: температурни вълни. Ако сравним (15) с плоски електромагнитни или акустични вълни ще видим следните особености:

а. Експоненциалното затихване в (15) се дължи на вида на решението, а не на средата, в която се разпространява вълната, както е при електромагнитните и акустичните вълни и е свързано с факта, че (15) е решение на параболично, а не на хиперболично частно диференциално уравнение.

б. Фазата закъснява по закона:

$$\Delta \varphi = x/\mu = x\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}, \qquad (16)$$

докато при акустичните и електромагнитни вълни фазата зависи линейно от честотата. в. Температурните осцилации се разпространяват със скорост:

$$\mathbf{v} = \sqrt{2\alpha\omega} \,, \tag{17}$$

т.е. тяхната природа е силно дисперсна, като отново дисперсията се дължи на характера на решението и не е свързана с материалните константи на средата.

г. Зависимостта на дължината на вълната $\lambda = 2\pi\mu$ от честотата не е линейна, както при акустичната вълна, а се изменя като корен квадратен от нея. На една дължина на вълната амплитудата й намалява $e^{-2\pi}$ пъти или около 2000 пъти . При една и съща честота дължината на топлинната вълна винаги е по-малка от тази на акустичната. При достатъчно високи честоти на модулация (над 1 MHz) топлинната дифузионна дължина може да стане по-малка дори от дължината на светлинната вълна във видимата област. Тези две особености, свързани с дължината на температурните вълни, както и фактът, че могат да се разпространяват в оптично непрозрачни среди, са определящи за почти всичките приложения на ФТ и ФА методи.

2.2. Температурни вълни при оптично загряване на полубезкрайно хомогенно тяло. Случай на поглъщане на светлината на повърхността на тялото Нека сега разгледаме решението на (13), но с гранично условие на фон Нойман:

$$-k\frac{dT}{dx\big|_{x=0}} = I_0 e^{i\omega t}$$
(18)

Гранични условия подобни на (18) ще използваме често, затова ще се спрем поподробно на него. То възниква при облъчване на силно поглъщащи тела със светлина близка до плоска вълна, например с лазер, работещ с ТЕМ_{00} мод и достатъчно голям гаусов радиус на лъча (няколко пъти по-голям от топлинната дифузионна дължина; радиус от 2 mm е напълно достатъчен в повечето случаи). Когато лазерен лъч с плътност на мощността I₀ се модулира синусоидално, изменението във времето на мощността се дава с:

$$I_{0} = \frac{1}{2} (1 + \cos \omega t).$$
 (19)

Решението на (13) с гранично условие, съответстващо на двата члена на (19), може да се представи като сума от два члена: един постоянен и един синусоидално изменящ се

във времето. Първият член на (19) ще доведе до едно константно повишение на температурата, което в случая не е от интерес. Вместо втория член в (19) можем да вземем функцията е^{iot} и после да отделим реалната част на решението, тъй като (1) е линейно диференциално уравнение. Ако за простота изпуснем множителя 0.5 в (19) ще получим граничното условие (18).

Решението на (11) с гранично условие (18) вместо (12) е реалната част на:

$$T(t,x) = \frac{I_0}{kq} e^{i\omega t - qx}.$$
(20)

Величината Z=kq се нарича характеристичен термовълнов импеданс, по аналогия с дефиницията за акустичен и електричен импеданс, и играе основна роля при преминаване на температурното поле от една среда в друга. Ако заместим q с неговото равно от (14) ще получим:

$$Z = (i+i)\sqrt{\pi f}\sqrt{k\rho C}$$
(21)

Величината е = $\sqrt{k\rho C}$ се нарича коефициент на топлинна ефузия. Заедно с коефициента на топлинна дифузия, този коефициент се определя най-често при ФТ и ФА експерименти. От тези две величини след това могат да се пресметнат коефициентът на топлопроводност k и специфичният топлинен капацитет за единица обем ρC .

2.3. Температурни вълни при оптично загряване на полубезкрайно хомогенно тяло. Случай на поглъщане на светлината в обема на тялото

В предишната задача поглъщането на светлината се считаше достатъчно силно, за да се приеме, че енергията се предава от електромагнитната вълна на твърдото тяло практически на повърхността на последното. Поради това решението (20) зависи от топлинните, но не и от оптичните свойства на тялото. Сега ще обобщим тази задача, като приемем, че коефициентът на поглъщане β е краен. Интензитетът на светлината I(x) се дава със закона на Буге-Ламбер:

$$I(x) = I_0 e^{-\beta x}$$
⁽²²⁾

Мощността, която лъчът отдава на тялото за единица изминат път е:

$$\frac{\mathrm{dI}}{\mathrm{dx}} = \beta \mathrm{I}_0 \mathrm{e}^{-\beta \mathrm{x}} \tag{23}$$

Дясната част на (23) представлява плътността на източниците на топлина в (1). Тъй като отново решаваме едномерното уравнение на топлината за полубезкрайно хомогенно тяло вместо (11) ще получим нехомогенното едномерно уравнение:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = -\frac{\beta I_0}{k} e^{-\beta x}$$
(24)

За да не усложняваме излишно задачата ще считаме, че тялото се намира във вакуум, т.е. ще пренебрегнем потока на топлина през повърхността на тялото:

$$k \frac{dT}{dx|_{x=0}} = 0.$$
⁽²⁵⁾

В реалния случай на твърдо тяло в контакт с газ (най-често въздух) без конвекция само около 2% от погълнатата от тялото енергия се отделя в околната среда и за много практически цели последната се пренебрегва. Решението на (24) с гранично условие (25) е следното:

$$T(t,x) = \frac{\beta I_0}{k(\beta^2 - q^2)} \left(\frac{\beta}{q} e^{-qx} - e^{-\beta x} \right) e^{i\omega t}.$$
(26)

В случай на q << β (26) се свежда до (20), както трябва да се очаква при силно поглъщане. В обратния случай, β << q, (26) се редуцира до:

$$T(t,x) = \frac{\beta I_0}{kq^2} e^{-\beta x + i\omega t} \quad .$$
(27)

Както се вижда, в този случай температурата на повърхността на тялото е пропорционална на коефициента на поглъщане. По този начин могат да се измерват оптичните характеристики на твърдите тела като се измерва температурата на повърхността им при подходящи условия. Вълновото число q може да се изменя в широки граници като функция на честотата на модулация на светлинния лъч, както се вижда от (14), така че условието $\beta \ll$ q да се изпълнява дори за относително силно поглъщащи тела. Това позволява да се измери спектрално коефициентът на поглъщане на такива среди [Madhusoodanan et al.], задача която е трудно осъществима при оптичната спектроскопия на преминаване, например. От друга страна, преимуществото на ФТ и ФА методи при слабо поглъщащи среди, където светлината, загубена поради разсейване, играе съществена роля, се дължи на факта, че сигналът е пропорционален само на погълнатата мощност [Rosencwaig and Hindley, Hordvik]. Това преимущество е в сила и в случай на силно разсейващи среди, където за да се опише затихването се

въвежда коефициент на екстикция, сума от коефициента на поглъщане и коефициента на разсейване на светлината. Сигналът обаче отново е пропорционален само на β, което позволява измерването му. Оптически може да се измери коефициентът на екстикция; от сравнението на двете константи могат да се разделят ефектите на разсейване от тези на поглъщане [Tilgner]. Като обобщение ще отбележим, че ФА и ФТ методи са особено подходящи за измерване на оптичните характеристики на силно поглъщащи среди, на слабо поглъщащи среди и на силно разсейващи среди.

2.4 Интерференция на температурни вълни в тънък слой.

Задачата, която ще разгледаме е намирането температурата на система състояща се от слой с дебелина 1 върху полубезкрайна подложка. Системата се облъчва със синусоидално модулирана светлина с достатъчно широк лъч и енергията се поглъща на свободната повърхност на тънкия слой.

Тъй като се приема, че лъчът е достатъчно широк задачата се свежда до едномерния случай. Нека бележим величините отнасящи се до слоя с индекса 1, а тези отнасящи се до подложката - с индекса 2 (вж. Фиг.1). Подобно на задачата в 26 тук е зададен топлинен поток на свободната повърхност:

$$-\mathbf{k}_{1}\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial \mathbf{x}_{|\mathbf{x}=0}} = \mathbf{I}_{0}$$
⁽²⁸⁾





и непрекъснатост на потока и температурата на границата x=l:

$$k_{1} \frac{\partial T_{1}}{\partial x_{|x=1}} = k_{2} \frac{\partial T_{2}}{\partial x_{|x=1}}$$

$$T_{1} = T_{2}$$
(29)

Отново ще търсим решението във вид на температурни вълни. В подложката вълните могат да се разпространяват само в положителна посока и имат вида е^{-qx}, докато в слоя те могат да се разпространяват и в двете посоки. Следователно трябва да търсим решение от вида:

$$T = Ae^{-q_1 x} + Be^{q_1 x} \qquad x \le l$$

$$T = Ce^{-q_2 x} \qquad x \ge l \qquad (30)$$

Тук q са съответните вълнови вектори $q = (1+i)/\mu$, а μ е дифузионната дължина. Трите константи A,B и C се намират от граничните условия (28) и (29).

Възможен е и друг подход при решаването на задачата [Bennett and Patty], който показва, че температурните вълни могат да интерферират . В много случаи за нас е интересна само температурата на повърхността, защото там тя се измерва най-лесно. Нека разсъждаваме така (за първи път този извод е направен от Айри в средата на 19 век за електромагнитна вълна в слой): на повърхността се възбужда топлинна вълна с амплитуда единица и тя се разпространява в положителна посока $-e^{-q_{1}x}$. Когато достигне границата 1 вълната частично се отразява. Да означим коефициента на отражение с R_b , тогава в посока към повърхността се разпространява вълна с амплитуда: $R_b e^{-q_{1}x}$. Тя се отразява от повърхността (приемаме, че коефициентът на отражение е единица, което е вярно с голяма точност). Процесът на последователно отражение на вълната от горната повърхност и границата между слоя и подложката. Ако фиксираме дадена точка $0 \le x \le 1$ за температурата в тази точка ще получим сума от две безкрайни прогресии:

$$e^{-q_{l}x} \left[1 + R_{b}e^{-2q_{l}l} + (R_{b}e^{-2q_{l}l})^{2} + \dots \right] + e^{q_{l}x}R_{b}e^{-2q_{l}x} \left[1 + R_{b}e^{-2q_{l}l} + (R_{b}e^{-2q_{l}l})^{2} + \dots \right]$$
(31)

Полагайки х=0 и сумирайки (13) получаваме:

Глава 1. Разпространение на топлината в слоести и сложни среди

$$T(x=0) = \frac{1 + R_{b} e^{-2q_{l}l}}{1 - R_{b} e^{-2q_{l}l}}$$
(32)

С точност до константа, която зависи от потока на енергия и от топлинния импеданс на слоя, това е температурата на повърхността. В тази формула е R_b се нарича коефициент на отражение на топлинните вълни и се получава от граничните условия (29):

$$R_{b} = \frac{1-b}{1+b}, b = \frac{\sqrt{\rho_{2}C_{2}k_{2}}}{\sqrt{\rho_{1}C_{1}k_{1}}},$$
(33)

Пълната формула за температурата на повърхността е:

$$T(x=0) = \frac{I_0}{k_1 q_1} \frac{1 + R_b e^{-2q_1 l}}{1 - R_b e^{-2q_1 l}}$$
(34)

Както се вижда формула (32) се различава от (34) с множител, който представлява отношение на потока на енергия към термовълновия импеданс на слоя.

Големината на топлинната дифузионна дължина, а следователно и отношението на дебелината на слоя към топлинната дифузионна дължина, може да се контролира чрез промяна на честотата на модулация. Тази възможност е в основата на т.н. дълбочинно топлинно профилиране. В случая то дава възможност да се определят топлинните свойства и/или дебелина на повърхностния слой. В общия случай, както ще видим по натам в тази глава уникалното свойство на топлинните вълни, а именно възможността да се променя дълбочината на проникването им в зависимост от честотата им, позволява да се определи профила на изменение например на коефициента на топлопроводност с дълбочината.

На Фиг.2 са дадени относителното изменението на амплитудата и фазата на температурата на повърхността на образец, състоящ се от тънък слой върху дебела подложка спрямо температурата на дебел образец с топлинни характеристики идентични с тези на тънкия слой (формула (32)) като функция на отношението на топлинната дифузионна дължина към дебелината - l/μ_1 . От фигурата се вижда, че при отношение $l/\mu_1 > 1.5$ системата се дължи като хомогенна – относителната амплитудата е почти единица, а фазовата разлика близка до нула. Освен това се вижда, че фазата е почувствителна от амплитудата. Последното заключение е общовалиден принцип в термовълновите измервания. В зависимост от знака на R_b амплитудата и фазата на относителната температура на повърхността се отклоняват в различни посоки. Тук е

11

мястото да отбележим, че отрицателен коефициент на отражение R_b означава, че подложката е по-добър топлопроводник (вж. (33)) и температурата на повърхността намалява, защото топлината се отвежда по-бързо в дълбочина на образеца.



Фиг. 2а – Нормирана амплитуда на температурата на повърхността на образец състоящ се от тънък слой върху подложка



Фиг. 26– Нормирана фаза на температурата на повърхността на образец състоящ се от тънък слой върху подложка

Разгледаните примери представляват основата на термовълновата спектроскопия (27) и термовълновото дълбочинно профилиране (34). В по-сложни случаи, например слабо поглъщащ филм върху непоглъщаща подложка или непоглъщащ слой върху поглъщаща подложка, формулите се усложняват, но физичната основа остава същата: влияние на разпределението на оптичните източници на топлина, съчетано с интерференцията на топлинните и оптични вълни. Достатъчно общ пример е показан в основополагащата работа на [Rosencwaig and Gersho]. Едно много важно приложение

на тези методи, което не можем да отминем е случаят на оптично поглъщане на полупроводници. Тъй като в дисертацията няма приноси в тази област ще препратим желаещите да научат повече към основополагащата работа на Сабликов и Сандомирский [Sablikov and Sandomirskii].

3. Едномерни вълни в слоести структури ([Kolarov and Velinov])

В тази точка ще разгледаме едномерната задача за намиране на температурата на слоеста система. Под слоеста система ще разбираме полубезкрайно тяло, чиито параметри се изменят като функция на разстоянието до повърхността. Нуждата от разработване на методи за определяне на топлинните параметри в дълбочина отговаря на необходимостта от контрол на параметрите при много физични и технологични процеси: обработване на повърхността с цел тя да получи желани свойства (уякчаване на стомани), модифициране на елементния състав на образеца (легиране на полупроводници), нанасяне на бои и лакови покрития (в автомобилната промишленост, например) и безразрушителен контрол (авиационната промишленост, атомната и нефтената промишленост). Проблемът се разработваше особено активно през 90-те години на миналия век [Fivez and Thoen, Lan and Walter, Qu et al., Fivez and Glorieux] и днес може да се смята, че в основни линии е решен. Погледнато от вътрешната логика на науката той е свързан с по-широкия проблем на разпространението на вълни в среди с променящи се параметри. Няма да правим подробна дискусия, а ще препратим желаещите да научат повече за проблема към монографиите на Бреховских [Бреховских, Бреховских и Годин]. По-надолу първо ще се спрем на правата задача, а след това ще разгледаме и обратната.

3.1 Права задача

Ще започнем да разглеждаме най-простия случай: слоесто тяло, чиито параметри са частично постоянни, т.е остават постоянни в рамките на някакъв слой, след което на границата между два слоя се изменя със скок [Opsal and Rosencwaig].

Постановката на задачата е същата, както в задачите 2.3 и 2.4. Широк, синусоидално модулиран лъч се поглъща на повърхността на тялото. Търсим решения от типа (10) и в сила е граничното условие (18). Геометрията на задачата е показана на Фиг. 5. Слоевете имат дебелина съответно d_1 , d_2 и т.н., като границите са при $x=x_0$,

13

x=x₁=d₁, x=x₂=d₁+d₂ и т.н. По подобие на случая на хомогенно тяло за всеки слой се дефинира характеристичния темовълнов импеданс:

$$Z_n = k_n q_n , \qquad (35)$$

както и входен термовълнов импеданс:

$$Z_n^{\text{in}} = -\frac{k_n \frac{dT_n}{dx}}{T_n} | x = x_n \quad .$$
(36)

Веднага се забелязва, че, комбинирайки (18) и (36) получаваме:

$$T(x=0) = \frac{I_0}{Z_0^{in}}$$
(37)

Следователно, задачата за намиране на температурата на повърхността се свежда до намиране на входния термовълнов импеданс на тялото. Във всеки слой търсим температурата във вида на първото от уравнения (30) т.е температурни вълни, разпространяващи се в положителна и отрицателна посока. На границата между слоевете са изпълнени гранични условия, подобни на (29). Последният слой е полубезкраен и в него се разпространява температурна вълна само в положителна посока (подобно на второто от уравненията (30)). Веднага се вижда, че за този слой входният термовълнов импеданс е равен на характеристичния:

$$Z_{n+1}^{m} = k_{n+1}q_{n+1}.$$
(38)

Opsal и Rosencwaig показват, че между входните импеданси на два съседни слоя съществува следната рекурсивна връзка:

$$Z_{n}^{in} = Z_{n+1}^{in} \frac{Z_{n+1}^{in} + Z_{n} \tanh(q_{n}d_{n})}{Z_{n} + Z_{n+1}^{in} \tanh(q_{n}d_{n})}.$$
(39)

Уравнения (35)-(39) позволяват да се пресметне температурата на повърхността на тяло с произволен брой слоеве.

Тази задача стои в основата на експерименталното намиране на профила на изменение на топлинните параметри в дълбочина на твърдотелни образци. Най-често се приема, че се променя само топлопроводността k, докато специфичният топлинен капацитет за единица обем рС остава постоянен. Тази ситуация е близка до действителността. Коефициентът на топлопроводност, като кинетичен коефициент, е много чувствителен дори към малки промени на структурата, дължащи се, например, на обработка на повърхността; йонната имплантация в полупроводници и закаляването на стомани са два характерни примера. Така топлопроводността на кристален силиций

Глава 1. Разпространение на топлината в слоести и сложни среди

(150 W/m-K) е близо два порядъка по-голяма от тази на аморфен Si, докато другите параметри почти не се променят.

Нека сега се спрем на общия случай на слоеста система, когато $\rho(x)$, k(x) и C(x) са непрекъснати функции [Kolarov and Velinov]. В този случай уравнението на топлопроводността с хармонична зависимост от времето добива вида:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(k(x)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right) - \mathrm{i}\omega\rho(x)C(x)T = 0, \qquad (40)$$

а граничното условие е (28). Ако въведем нова променлива:

$$Z(\mathbf{x}) = -\frac{\mathbf{k}(\mathbf{x})\frac{\mathrm{d}\mathbf{T}(\mathbf{x})}{\mathrm{d}\mathbf{x}}}{\mathrm{T}(\mathbf{x})}$$
(41)

и я заместим в (40) получаваме диференциално уравнение от първи ред:

$$\frac{\mathrm{d}Z(x)}{\mathrm{d}x} = \frac{Z^2(x)}{k(x)} - \mathrm{i}\omega\rho(x)C(x) \,. \tag{42}$$

Уравнение (41) е аналогично на (36), но е дефинирано за всяко x, а не само за границата между два слоя. Преди всичко трябва да докажем, че Z е функция само на x, а не например на температурата. Ако от Z_n^{in} в (39) извадим Z_{n+1}^{in} и получения резултат разделим на x_{n+1} - x_n получаваме:

$$\frac{Z_{n}^{in} - Z_{n+1}^{in}}{x_{n} - x_{n+1}} = -\frac{q_{n} \tanh[q_{n}(x_{n+1} - x_{n})]}{q_{n}(x_{n+1} - x_{n})} \times \frac{k_{n}^{2}q_{n}^{2} - Z_{n+1}^{2}}{k_{n}q_{n} + Z_{n+1} \tanh[q_{n}(x_{n+1} - x_{n})]}$$
(43)

Ако в (43) оставим $x_{n+1} \rightarrow x_n$ ще получим (42), откъдето е ясно, че Z(x) е функция на същите параметри като Z_n^{in} , т.е. само на разстоянието до повърхността x. Замяната на зависимата променлива y(x) с нова променлива y'(x)/y(x), така, както е направено в (41), е често използвана за решаване на обикновени диференциални уравнения. В случая тази замяна е особено изгодна, защото новата променлива при x=0 е обратно пропорционална на температурата на повърхността на тялото, както се вижда от (37). Ние допускаме, че измененията на топлинните параметри са близо до повърхността и, че след някаква дълбочина s те престават да се изменят. При x>s образецът е хомогенен и в тази област $Z = Z_b = k_b q_b$. Въвеждаме нормиран безразмерен топлинен импеданс $Z_n = \frac{Z(x)}{Z_b}$ и нормиран безразмерен коефициент на топлопроводност $k_n = k(x)/k_b$. В новите променливи (42) добива вида: Глава 1. Разпространение на топлината в слоести и сложни среди

$$\frac{dZ_{n}(x)}{dx} = \frac{(1+i)Z_{n}^{2}(x)}{k_{n}(x)\mu_{b}} - \frac{1+i}{\mu_{b}}\frac{\rho(x)C(x)}{\rho_{b}C_{b}}.$$
(44)

Индексите b на някои от топлинните параметри показват, че те се отнасят за областта x>s. Напомняме, че μ е топлинната дифузионна дължина. Уравнение (44) може да се реши, поне числено, за всяка зависимост на променливите k, ρ и C от x. Поради причините, изложени по-горе ще приемем, че се изменя само топлопроводността. С тази последна уговорка (44) се свежда до:

$$\frac{dZ_{n}(x)}{dx} = \frac{(1+i)}{\mu_{b}} \left(\frac{Z_{n}^{2}(x)}{k_{n}(x)} - 1 \right).$$
(45)

Това е диференциално уравнение от първи ред, носещо името на Рикати. Известно е, че този тип уравнения имат аналитично решение само в малко случаи и (45) не е от тях. Налага се то да бъде решено числено. Всички решения, показани по-натам са резултат от числени пресмятания с методите на Рунге-Кута и/или Булгих - Щьор [Stoer and Bulirish, Press et al.] с адаптивна стъпка. Сравнението между методите показва добро съвпадение на резултатите. Повече информация за програмата може да се намери в [Коларов]. Бяха симулирани три профила:

$$k_n(x) = \operatorname{Aerf}(x/c) + B \tag{46}$$

$$k_{n}(x) = 1 - Ce^{-(x-a)^{2}/b^{2}}$$
(47)

$$k_n(x) = 1 + A\sin(bx)e^{-mx}\ln(nx+r)$$
 (48)

Първият от тези профили е монотонно растящ и близък до линейния. Линейните профили са интересни, защото съществува аналитично решение за тях и защото те са добро приближение за k(x) при много задачи, свързани с обработката на повърхността. Вторият профил е добро приближение при резки изменения на топлопроводността, а третият се използва за да се проверят възможностите на термовълновото дълбочинно профилиране при по-сложни профили. Стойностите, които бяха избрани за параметрите в обема на тялото бяха тези на желязото: k=74.4 W/m-K, ρ =7880 kg/m³ и C=457 J/kg-K. Във всички случаи константите в уравнения (46-48) бяха така подбрани, че на разстояние по-голямо от 250 µm образците могат да се считат за хомогенни.

За да се избегне честотната зависимост на детектора и други неизвестни или трудно определяеми величини често се използват нормираните амплитуда G(f) и фаза

 $\varphi(f)$ на температурата на повърхността, където f е линейната честота на модулация. Под "нормирани" се разбира отношението на амплитудата на температурата на изследвания образец към тази на хомогенен образец с топлинни свойства равни на тези на обемните и тяхната фазова разлика. Във ФТ и ФА експерименти те се детектират посредством фазочувствителен синхронен детектор (lock-in amplifier). В нашите означения нормираната амплитуда е G(f)=1/Z_n, а нормираната фаза е $\varphi(f) = -\arg(Z_n)$.



Фиг. 3 Нормирана амплитуда на температурата на повърхността на образец с профил на топлопроводността (46), намерена чрез: числено решаване на (45) (непрекъсната линия) и чрез пресмятане на модел със стъпково изменение на профила и 500 слоя (точкова линия), 100 слоя (прекъсната линия), 25 слоя (прекъсната точкова линия)

Резултатите за профила (46) са показани на Фиг. 3 и Фиг. 4 с непрекъсната линия. На същите фигури с прекъснати линии са дадени резултатите от пресмятанията на температурата, когато профилите се апроксимират с различен брой слоеве, в рамките на които параметрите не се изменят (т.н. стъпково (step-like) изменение). За параметри на слоевете бяха избрани тези на границата по-близка до повърхността. Тези пресмятания бяха извършени с помощта на формули (37)-(39) за 25, 100 и 500 слоя и еднаква дебелина на всички слоеве. От сравнението на резултатите се вижда, че стъпковият модел е бавно сходящ и, че дори за 500 слоя резултатът се различава от "истинския". За да обясним този резултат нека смятаме всички слоеве за достатъчно

тънки и да направим приближения в (43) като вземем под внимание, че $tanh(x) \Rightarrow 0$ и $tanh(x)/x \Rightarrow 1$, когато $x \Rightarrow 0$. Получаваме:

$$Z_{n} = Z_{n+1} + \frac{Z_{n+1}^{2} - i\omega_{n}k_{n}\rho_{n}C_{n}}{k_{n}}d.$$
(49)

Уравнение (49) е формулата на Ойлер за числено решаване на (45). Както е известно методът на Ойлер за решаване на обикновени диференциални уравнения е бавно сходящ и грешката от прекъсване е голяма. Той не се използва на практика, а има само историческо и педагогическо значение. Това обяснява и бавната сходимост на "стъпковия" модел.

От Фиг.3 и Фиг.4 се вижда, че както разликите в нормираните амплитуди, така и тези в нормираните фази за различните решения нарастват с повишение на честотата на модулация на топлинния поток. Това не е изненадващо, защото при повишение на честотата изменението на температурата в дълбочина става по-бързо и приближението на "стъпковия" модел с определен брой слоеве е по-неточно.



Фиг. 4 Нормирана фаза на температурата на повърхността на образец с профил на топлопроводността (46), намерена чрез: числено решаване на (45) (непрекъсната линия) и чрез пресмятане на модел със стъпково изменение на профила и 500 слоя (точкова линия), 100 слоя (прекъсната линия), 25 слоя (прекъсната точкова линия)

3.2 Обратна задача

В тази подточка ще разгледаме възможността за възстановяване на профила на топлопроводността от данни за зависимостта на температурата на повърхността на нехомогенен образец от честотата на модулация на загряващия лъч. В основата на метода стои зависимостта на дълбочината на проникване на температурата в образеца от модулацията. Приема се, макар и малко опростено, че съществените изменения на температурата в образеца се ограничават до една дифузионна дължина под повърхността му. На този етап възниква необходимостта от сравнение на експерименталните данни с теоретични, т.е. от модел на изменението на коефициента на топлопроводност. В повечето случаи такъв модел не съществува *а priori,* и дори намирането му е част от задачата. Тук по необходимост ще приемем "стъпковия" модел, като на всяка една крачка от алгоритъма ще намираме коефициента на топлопроводност на даден слой. Моделът, който използваме е показан на Фиг. 5.



Фиг. 5 Модел на слоест образец със стъпково изменение на топлопроводността.

Подходът е подобен на този използван и от други автори [Fivez and Thoen, Lan and Walter, Qu et al., Fivez and Glorieux], но за разлика от тях k(x) се определя в реално време, а не след измерванията, което позволява те да се извършват при честоти, динамично определяни по време на измерването и в зависимост от получените до момента резултати. Този подход е подобен на адаптивна процедура с избор на стъпката на независимата променлива при числено интегриране на диференциални уравнения с цел контрол на точността. Реконструкцията на коефициента на топлопроводност започва от повърхността, като на първата стъпка се определя топлопроводността на

първия слой. За тази цел ще считаме, че образецът е хомогенен в рамките на една дифузионна дължина на температурната вълна, определена от честотата. За тази цел е необходимо тази честота да бъде много по-висока от останалите. Най-добре е да измерването да стане с топлинен микроскоп, както е описано в следващите глави на дисертацията. Нека сега предполагаме, че сме намерили коефициента на топлопроводност на първите (s-1) слоя. При определянето на топлопроводността на следващия слой допускаме, че при дадена честота f_s влиянието на слоевете, лежащи подълбоко от x_s (Фиг.5) е пренебрежимо. В същото време амплитудата на топлинната вълна, отразена на границата между слоевете (s-1) и s трябва да е достатъчно голяма, за да окаже влияние на температурата на повърхността. Тези две условия изглеждат противоречиви, особено ако слоят е тънък. Като компромис ние търсим честота f_s, при която температурата на границата x=x_s намалява е пъти спрямо тази на повърхността. При това условие при честота fs тялото може да се смята за хомогенно при дълбочини по-големи от x_{s-1}. Тъй като вече сме определили топлопроводността на всички предишни слоеве не е трудно да се намери честотата f_s (s>1), например използвайки рекурсивната формула (39) заедно с (38) и (37). Ако пренебрегнем интерференцията на температурните вълни в слоевете като алтернативно приближение можем да запишем:

$$G(f_s)e^{-\frac{d_1}{\mu_1}}e^{-\frac{d_2}{\mu_2}}...e^{-\frac{d_{s-1}}{\mu_{s-1}}} = G(f_s)e^{-1}.$$
(50)

Тук d_j и µ_j са дебелините и топлинните дифузионни дължини на j-ия слой. От уравнение (50) получаваме:

$$f_s = \frac{1}{\pi \rho C Y^2},$$
(51)

където $Y = \sum_{j=1}^{s-1} \frac{d_j}{k_j^{1/2}}$. Резултатите от формула (51) бяха сравнени с тези от рекурсивната

формула (39) и разликите бяха минимални, като тези, получени по формула (51) отнемаха много по-малко компютърно време. Както може да се види от (39), когато дебелината на слоевете намалее членовете, съдържащи tanh(q_sd_s), които отговарят за интерференцията или клонят към нула или стават линейни. Разбира се това отразява факта, че когато дебелината на слоевете намалява то и разликите в топлинните коефициенти в два съседни слоя също намаляват, което прави интерференцията пренебрежима.

Както отбелязахме, експерименталната процедура започва с определянето на коефициента на топлопроводност k_1 близо до повърхността. Приемаме, че всички слоеве имат еднаква дебелина d, която определяме от някаква първоначална информация за образеца. Например ако приблизително е известен размерът на l областта, където се очакват изменения на коефициента на топлопроводност може да се определи броят на слоевете n, които запълват тази област и да се положи d=l/n. Познавайки k_1 и d от (51) намираме f_2 и т. н. На всяка стъпка след определянето на съответната честота f_s се решава следното уравнение:

$$\left(\varphi(f_s)_{exp} - \varphi(f_s)_{th}\right)^2 = \min.$$
(52)

Тук $\phi(f_s)_{exp}$ е теоретично измерената фаза на сигнала (избрахме фазата, защото тя е почувствителна от амплитудата към изменения на топлинните параметри), а $\phi(f_s)_{th}$ е пресметната от стъпковия модел. Единствения непознат параметър в тази минимизационна процедура е коефициентът на отражение (33) между (s-1)-ия s-ия слой:

$$R_{s} = \frac{\sqrt{k}_{s} - \sqrt{k}_{s-1}}{\sqrt{k}_{s} + \sqrt{k}_{s-1}}.$$
(53)

Намирайки R_s (52) и k_s от (53) можем да пресметнем следващата честота от (51) и цикълът се затваря. Това предполага намирането на честотите още по време на експериментите. Ето защо (52) беше предпочетено пред по-точното:

$$\sum_{n=1}^{s} \left(\phi(f_n)_{exp} - \phi(f_n)_{th} \right)^2 = \min f_{h}$$

Времето за пресмятане намалява около 50 пъти ако се използва (52) вместо (53) без точността да страда особено.

3.3 Числени симулации и дискусия

Процедурите описани в предните подточки бяха тествани с компютърна програма. Тя позволява да се пресмята правата и обратната задача. Температурата на повърхността беше пресмятана, използвайки числени методи за решаване на (45) [Stoer and Bulirish, Press et al.] и върху резултатите беше насложен случаен шум с амплитуда $\pm 0.5^{\circ}$. Тази амплитуда е приблизителна и по-голяма от точността на термовълновите измервания с lock-in усилвател. Реконструкцията на профила беше извършена разделяйки областта на изменение на параметрите (250 µm) на 100 слоя и обратната задача беше решена,

както беше дискутирано в предишната подточка. Времето за пресмятане между две измервания беше много по-малко от типичното време за измерване на една честота (от една до няколко секунди).

Процедурата за решаване на обратната задача беше тествана за редица профили, включително профилите (46)-(48). Беше установено, че тя е стабилна, когато амплитудата на измененията на топлопроводността нараства, но, също така, показа и някои недостатъци. Например, резултатите стават по-неточни, когато дълбочината на най-стръмните изменения на топлопроводността нараства, както може да се види от сравнението на Фиг. 7 и Фиг. 8. Същото се отнася и за резултатите за по-голяма дълбочина изобщо. Това е свързано с фундаменталните свойства на температурната



Фиг. 6 Реконструкция на профил (46)



Фиг. 7 Реконструкция на профил (47)



Фиг. 8 Реконструкция на профил (48)

вълна. Тъй като амплитудата й намалява в дълбочина, то свойствата на средата там все по-слабо влияят на температурата на повърхността. От друга страна на това свойство на температурната вълна се основава дълбочинното профилиране. Друга причина за поголямата неточност на определяне на k(x) далеч от повърхността е свързана с влиянието на грешките от предишни стъпки върху определяне на топлопроводността на следващите слоеве.

3.4 Експериментални резултати

Анализ, близък до направения в предишната глава е използван за намиране на изменението в дълбочина на коефициента на топлопроводност на закалени стомани [Lan et al., Mandelis and Munidasa, Fivez and Glorieux] и лазерно обработени циркониево-ниобиеви сплави [Mandelis and Munidasa], фотополимеризирани полимери [Martinez-Torres et al].

4. Анализ на експериментални резултати от дълбочинно профилиране на сложни многофазни среди

Преди да се спрем по-подробно на някои експериментални резултати, получени от нас ще разгледаме методите за определяне на температурата на повърхността при дълбочинното профилиране с температурни вълни. Въпреки голямото разнообразие от експериментални техники във ФТ и ФА методи в този случай почти винаги се използват две методики: инфрачервена термография и фотоакустична клетка. Една експериментална установка с инфрачервена детекция е дадена например в [Mandelis and Munidasa]. Най-общо казано модулираната посредством поглъщане температура

23

изменя синусоидално във времето инфрачервеното излъчване на телата, което се регистрира с теснозонен полупроводников детектор. Тази схема е добре пригодена за широк кръг образци с различна форма, големина и размери, но реализацията е доста скъпа. Другата възможност – използването на фотоакустична клетка е една значително по-евтина алтернатива, на практика със същите възможности. Неудобството, доколкото то съществува, е свързано с поставянето на образеца в херметично изолирана клетка, която по възможност трябва да се изолира и от механични вибрации. Друг недостатък на използването на ФА клетка са ниските честоти, при които трябва да се работи. Въпреки че микрофоните, които се използват са чувствителни до 20 kHz, типично, на практика над 3-4 kHz този метод е неизползваем поради бързото намаляване на сигнала. В част от нашите експерименти ние сме използвали именно подобна установка, конструирана в Лабораторията по фотоакустика към СУ. Теорията на ФА клетка е разработена от [Rosencwaig and Gersho]. Те показват, че ако образец се постави в херметично изолирана клетка и се облъчи със светлина, то повишението на температурата води до повишение на налягането в клетката съгласно законите за идеален газ, т.е съществува линейна връзка между периодичното изменение на температурата и изменението на налягането, което се регистрира чрез чувствителен микрофон. След подходящо нормиране се пресмята изменението на температурата.



Фиг. 9 Експериментална установка с ФА клетка

На Фиг. 9 е показана схема на ФА установка, използвана от нас. С нея бяха изследвани керамики от оловен титанат цирконат (PZT) и керамики на основата на PbTiO₃. [Dimitrov et al.]. PZT керамиките са твърди разтвори на PbZrO₃ и PbTiO₃ с добавки на Mn, Sb и Sr. Съставът на PbTiO₃ е следният: Pb_{0.74}Ca_{0.26}[(CoW)Ti]O₃. Целта на изследването беше да се покаже, че с термовълнов анализ може да се анализира поведението на сложни среди като керамики. За нашите цели керамиките могат да се разглеждат като съставени от зърна, обвити във стъклообразна фаза. Оказва се, че два параметъра са от особено значение: запълващият фактор η (обемът, зает от зърната) и средният размер на частиците є. Тези параметри са получени от обработката на снимки от СЕМ. Въпреки че структурата на тези керамики не отговаря точно на слоестия модел, прилагането му позволява, поне качествено, да се съди за топлинния контакт между зърната и стъкловидната фаза, която ги обгръща. В Таблица 1 са дадени η и є за шест изследвани керамики,

	PT1	PR1	SR1	610-3	620-13	621-13
η_{ϵ}	0.49	0.59	0.60	0.48	0.46	0.60
	0.05–0.21	0.09–0.33	0.05–0.17	0.06–0.23	0.050.12	0.05–0.19

Таблица 1. Запълващ фактор η и размер ε, в рамките на който попадат 75%-78% от линейните размери на частиците (μм).

три от които (PT1, PR1 and SR1) са PZT керамики, а осталите три (610-3, 620-13 и 621-13) са на основата на PbTiO₃. За подробности виж [Dimitrov et al.]. На Фиг. 10 и Фиг. 11 съответно са показани нормираните фази на температурата на повърхността на керамиките от двата типа като функция на честотата на модулация. Сравнявайки данните от Таблица 1 и резултатите, показани на Фиг.10 и Фиг. 11 се вижда, че керамики от двата типа с много близки ε и η (например PT1 и 610-3 или SR1 и 621-13) имат различна нормирана фаза; тези на основата на PbTiO₃ имат около 5[°] по-малка фаза. Образците бяха апроксимирани със слоест модел от редуващи се два слоя: единият отговарящ на частиците, а другият – на стъклената фаза. Дебелините на слоевете отговаряха на средната големина на зърната и на запълващия фактор. На Фиг.12 са показани симулирани фазите на температурата на повърхността при различни съотношения на топлопроводностите на частиците и стъклената фаза. Вижда се, че когато това отношение расте, расте и изоставането на фазата на температурата на повърхността спрямо тази на модулиращия сигнал. Тъй като изходните материали бяха еднакви с изключение на PbZrO₃, който не присъстваше в едния тип, и малки количества легиращи добавки, не може да се очаква голяма разлика в топлопроводностите на отделните фази. В същото време това отношение може да бъде повлияно от грапавост [Patel et al.] и в по-голяма степен от топлинния контакт между зърната и стъклообразната фаза [Deon et al.], като е възможно там да възникват т.н. топлинни бариери. Именно това е и основният извод: в изследваните керамики тези на основата на PbTiO₃ притежават по-добър контакт между зърната и стъклената фаза.



Фиг. 10. Нормализирана фаза на РZТ керамиките.



Фиг. 11. Нормализирана фаза на керамиките на основата на PbTiO₃

Други примери за изследване на сложни среди с термовълнов анализ са покрития, нанасяни със струя (sprayed coatings) [Almond et al. Patel and Almond, Velinov et al. (1990), Gergov et al.], фотополимеризирани полимери [Martinez-Torres et al],


Фиг. 12 Теоретично пресметнати фази на температурата на повърхността при различни съотношения на топлопроводностите на частиците и стъклената фаза.

синтеровани материали [Velinov et al. (1993)] и порести среди [Amato et al., Velinov et al. 1993]. В наши работи сме показали, че фототоплинните методи са подходящи и за изследване на фазови преходи [Vassilev et al.] и структурни релаксации на полимери [Vassilev et al. 1994]

Литература към глава 1 (33 цитирани заглавия)

- Бреховских Л. М. (1973) Волны в слоистых средах. Наука, Москва
- Бреховских Л. М., О. А. Годин (1989) Акустика слоистых сред. Наука, Москва
- Коларов Р. (1996) Определяне на дълбочинния профил на топлопроводността в нееднородни среди с помощта на топлинни вълни. Дипломна работа за придобиване на учебна степен магистър. Физически факултет, СУ.
- Тихонов А., Самарский А. (1966) Уравнения математической физики, Наука, Москва
- Amato, G., Benedetto, L. Boarino, N. Brunetto, R. Spagnolo (1997) Photothermal and photoacoustic characterization of porous silicon. Opt. Engineering. **36** 423-431.
- Bennett C., R. Patty (1982) Thermal wave interferometry: a potential application of the photoacoustic effect *Appl. Opt.* **21** 49-54.
- Dean A., D. Boscher and D. Balageas (1988) Springer Series in Optical Science 62, 13.
- Dimitrov S., T. Velinov, R. Yanchev, D. Vasileva, K. Bransalov (1992) Thermal-wave study of the misrostructure of lead titanate zirconate and PbTiO3 based ceramics. J. Appl. Phys. 71, 4887-4891.
- Fivez J., J. Thoen (1994) Thermal waves in materials with linearly inhomogeneous thermal conductivity. J. Appl. Phys. **75** 7696-7699.
- Fivez J, C. Glorieux (2010) Case-hardening inspection of steel using photothermal phase maxima. J. Appl. Phys. **108** 103506.
- Gergov B., I. Iordanova, T. Velinov (1990) A complex investigation of structure and properties of thermally sprayed coatings. *Rev. Phys. Appl.* **25** 1197-1204.
- Hordvik A. (1997) Measurement techniques for small absorption coefficients: recent advances. *Appl. Opt.* 16 2827-2833.

- Kolarov R, T. Velinov (1998) Real-time depth profiling of the thermal conductivity of solids. *J. Appl.Phys* **83** 1878-1884.
- Lan T., U. Seidel, H. Walther, G. Goch, B. Schmitz (1995) Experimental Results of Photothermal Microstructural Depth Profiling. J. Appl. Phys. 78, 4108-4111.
- Lan T., H. Walter (1996) Photothermal depth profiling using only phase data. J. Appl. Phys. **80** 5289-5291.
- Lau S, D. Almond, P. Patel (1991) Transient Thermal Wave Techniques for the Evaluation of Surface Coatings. J. Phys. D 24 428-436.
- Madhusoodanan K., J. Philip, G. Parthasarathy (1988) Optical absorption and thermal diffusivity in Ge_xTe_{100-x} glasses by the photoacoustic technique. *Philosophical magazine B*. **58** 123-132.
- Mandelis A; M. Munidasa, (1994) Depth profilometry of near-surface inhomogeneities via laser-phototermal probing of the thermal-diffusivity of condensed phases. Int. J. Thermophysics. 15 1299-1309.
- Martinez-Torres P.,A. Mandelis, J.Alvarado-Gil (2010) Optical and thermal depth profile reconstructions of inhomogeneous photopolymerization in dental resins using photothermal waves. J. Appl. Phys. **108** 054902
- Opsal J., A. Rosencwaig (1982) Thermal wave depth profiling: Theory. J. Appl. Phys. 53 4240-4246.
- Patel P., D. Almond, H. Reiter (1988) Springer Series in Optical Science 62, 430.
- Patel P., D. Almond (1985) Thermal wave testing of plasma-sprayed coatings and a comparison of the effects of coating microstructure on the propagation of thermal and ultrasonic waves. *J. Mater. Sci.* **20** 955-966.
- Press W., B. Flannery, S. Teukovski, W. Vetterbling. (1989) Numerical Recipies Cambridge University Press, Cambridge.
- Pawlowski L. (1999) Thick laser coatings: A review. J. Thermal Spray Technology 8 279-295
- Qu, H., C. Wang, X. Guo, A. Mandelis (2008) Reconstruction of depth profiles of thermal conductivity of case hardened steels using a three-dimensional photothermal technique. J. *Appl. Phys.* **104** 113518.
- Rosencwaig A., A. Gersho (1976) Theory of the photoacoustic effect with solids. J. Appl. Phys. 47 64-69
- Rosencwaig A., T. Hindley (1981) Photoacoustic measurement of low-level absorptions in solids. *Appl. Opt.* **20** 606-609.
- Sablikov V., V Sandomirskij (1983) The photoacoustic effect in semiconductors. *phys. stat. sol. (b)* **120** 471-480.
- Stoer J. R. Bulirish. (1980) Introduction to numerical analysis. Springer, New York
- Tilgner R. (1981) Photoacoustic spectroscopy with light scattering samples. *Appl. Opt.* **20** 3780-3786.
- Vassilev T., I. Avramov, T. Velinov, S. Surnev (1994) Spectral calorimetry of relaxation behaviour of PMMA. *Sol. State. Comm.* **91** 49-52.
- Vassilev T., T. Velinov, I. Avramov, S.Surnev (1995) Combined photoacoustic-differential scanning calorimeter cell: application to phase transition. *Appl. Phys.* A **61** 129-134.
- Velinov T., B. Gergov, K. Bransalov. (1990) Thermal wave characterization of inhomogeneities in sprayed coatings. *Rev. Phys. Appl.* **25** 817-822.
- Velinov T., K. Bransalov, M. Mihovski (1993) A thermal diffusivity study of the solid phase of porous samples. *Meas. Sci. Technol.* **4** 1266-1268.

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

1. Тримерни температурни вълни в задачи с осева симетрия

В разгледаните в предната глава задачи топлинният поток се считаше едномерен. В тази глава, ще покажем как решенията, получени в предишната глава за едномерен топлинен поток могат да се използват за намиране на решенията в тримерния случай и как последните могат да се използват за количествени измервания във фототоплинната (ФТ) микроскопия. Приложенията на температурните вълни във ФТ микроскопия изискват възбуждащият оптичен лъч да е силно фокусиран като в почти всички случаи се използва лазерно лъчене с TEM₀₀ мод, който има осева симетрия със следното разпределение на мощността:

$$I(r) = I(0)e^{-\frac{r^2}{r_0^2}},$$
(1)

където г е разстоянието до оста на симетрия, а r_0 в случая се нарича Гаусов радиус на лъча или просто радиус на лъча. За решаване на тримерното уравнение на Фурие в този случай е удобно да се премине в цилиндрични координати z, r, φ . Във всички случаи, които ще разгледаме, тялото заема полупространството z>0. Приемаме, че то е изотропно и поради симетрията на (1) задачата не зависи от φ . Приемайки, че k е константа, (1.1) придобива вида:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T(r,z)}{\partial r}\right) + \frac{\partial^2 T(r,z)}{\partial z^2} - q^2 T = -\frac{I_0}{k}f_z(z)f_r(r)$$
(2)

където сме представили свободния член в достатъчно общ вид и сме приели синусоидална зависимост от времето. Над (2) е удобно да се извърши преобразование на Ханкел [Карташов]:

$$\widetilde{T}(\lambda, z) = \int_{0}^{\infty} T(r, z) r J_{0}(\lambda r) dr$$
(3)

В резултат на преобразованието за температурата $\widetilde{T}(\lambda, z)$ се получава уравнението:

$$\frac{d^{2}\widetilde{T}(\lambda,z)}{dz^{2}} - \lambda^{2}\widetilde{T}(\lambda,z) - q^{2}\widetilde{T}(\lambda,z) = -\frac{I_{0}}{k}f_{z}(z)f_{r}(\lambda)$$
(4)

Вижда се, че (4) е обикновено диференциално уравнение, аналогично на (1.13), но в общия случай нехомогенно, и вместо q^2 стои сумата ($q^2 + \lambda^2$). Следователно решенията на (4) са решения на едномерното уравнение на Фурие, в което сме заменили вълновото

число q с $\sqrt{q^2 + \lambda^2}$. Знаейки решението $\widetilde{T}(\lambda, z)$ можем да намерим температурата в полубезкрайното тяло посредством обратното преобразование на Ханкел:

$$T(r,z) = \int_{0}^{\infty} \widetilde{T}(\lambda,z)\lambda J_{0}(\lambda r)d\lambda$$
(5)

Нека за пример разгледаме следната задача: да се намери температурата на полубезкрайно тяло с коефициент на поглъщане β, загрявано с фокусиран Гаусов лъч. Може да се покаже [Карслоу, Карташов, Aamodt и Murphy], че решението за температурата се дава с формулата:

$$T(r,z) = \int_{0}^{\infty} \widetilde{T}(\lambda,z)\lambda J_{0}(\lambda r)d\lambda = \int_{0}^{\infty} t(\lambda,z)h(\lambda)\lambda J_{0}(\lambda r)d\lambda , \qquad (6)$$

където $h(\lambda)$ е преобразованието на Ханкел на източника на топлина:

$$h(\lambda) = \int_{0}^{\infty} f_{r}(r) r J_{0}(\lambda r) dr .$$
(7)

В случай на лъч с разпределение на мощността (1) (7) се решава аналитично и резултатът е:

$$h(\lambda) = \frac{I_0 r_0^2}{2} e^{-\frac{\lambda^2 t_0^2}{4}}.$$
(8)

От своя страна $t(\lambda)$ се дава с (1.26), където е положено $z \equiv x$, $I_0=1$ и q е заместено с $(q^2 + \lambda^2)$. Виждаме, че в (6) температурата е представена като произведение от два множителя, единият от които зависи само от топлинните свойства и структурата на образеца и се нарича предавателна функция (особено в руската литература), а другият е преобразованието на Ханкел на загряващия лъч. Представянето (6) е най-общо и е в сила за произволен лъч с цилиндрична симетрия и за полубезкрайно тяло с произволна слоеста структура. Подобно представяне на решението (6) силно улеснява намирането на решението на тримерното разпределение на температурата, като го свежда до интегриране на едномерното решение, умножено с теглови фактор, зависещ от радиалното разпределение на интензитета на оптичния лъч. За съжаление това интегриране може да се извърши само числено. От практическа точка е важно да се отбележи, че поради експоненциалния член в (8) в случай на Гаусово разпределение е достатъчно горната граница на интегриране да се замени от безкрайност до 5/г₀.

Да разгледаме по-подробно случая на силно поглъщащо полубезрайно тяло. По аналогия с (1.20) за t(λ) на повърхността получаваме:

$$t(q,\lambda, z=0) = \frac{1}{k\sqrt{q^2 + \lambda^2}}.$$
(9)

Нека приемем, че лъчът е слабо фокусиран, т.е r₀ е достатъчно голямо. Тогава може да се счита, че $h(\lambda) \equiv 0$ при всяко $\lambda \neq 0$ (8), т.е $h(\lambda) = \delta(\lambda)$ и от (6-9) се вижда, че уравнение (6) се свежда до едномерния случай. Това, разбира се, трябва да се очаква и означава, че, когато радиусът на загряващия лъч е много по-голям от топлинната дифузионна дължина, уравнението на Фурие може да се счита за едномерно. Сега да разгледаме случая, когато r₀ е сравнимо или по-малко от топлинната дифузионна дължина. Виждаме, че има няколко начина да се разглежда уравнение (6). Първият е, когато се фиксира г и честотата на модулация ω , а се мени г₀. Въпреки, че температурата в дадена точка от повърхността и при определена модулация силно зависи от r_0 такова разглеждане на практика не се използва, защото не е лесно да се променя гаусовия радиус (най-общо числената апертура на фокусиращата леща трябва да се променя). Другата възможност е да се фиксират r_0 и г и температурата да се измерва като функция на честотата на модулация. Този метод е подходящ, когато не разполагате със сканираща микрометрична масичка. На практика, обаче, най- често се използва третото представяне: го и са фиксирани и изменяме разстоянието от точката, където пресмятаме или мерим температурата до оста на загряващия лъч. На Фиг. 1 и Фиг. 2 са представени нормализираните амплитуда и фаза на температурата на повърхността на Si образец, загряван с лазерен лъч с радиус 10 µm при три честоти на модулация: 1 kHz, 10 kHz и 1MHz. Амплитудата на температурата е нормирана като е разделена на температурата по оста, а фазата – като е извадена фазата на температурата по оста. Разстоянието е представено в единици големина на Гаусовия радиус. Вижда се, че с увеличение на честотата на модулация температурата бързо спада с разстоянието, а фазата расте. При 1 MHz профилът на температурата на практика повтаря профила на загряващия лъч тъй като при тази честота топлинната дифузионна дължина (около 5 µm) е по-малка от радиуса на загряващия лъч. Друга особеност, касаеща фазата, е линейната зависимост на последната при разстояния до оста по-големи от радиуса. Това е така, защото тази област е извън източниците на топлина и там промяната на температурата се дължи само на дифузията на топлината. От наклона на правите може да се определи коефициентът на топлинна дифузия. Ето защо при експериментите фазата в тази област често се използва.



Фиг. 1 Нормирана амплитуда на температурата на повърхността на Si образец



Фиг. 2 Нормирана фаза на температурата на повърхността на Si образец

По-пълно разглеждане и анализ на тримерната задача за слой върху повърхност с краен коефициент на поглъщане и с отчитане на влиянието на въздуха е дадено в [Aamodt и Murphy].

Досега не разглеждахме въпроса как да се регистрира изменението на температурата при силно фокусиран лазерен лъч. Съществуват три основни схеми: фототоплинна микроскопия [Rosencwaig et al.], фототоплинна дефлекция [Opsal et al.] и схема използваща мираж ефекта [Jackson et al.]. На мираж ефекта е посветена отделна глава. В настоящата глава ще разгледаме първите две схеми, като основно ще се спрем на ФТ микроскоп тъй като в нашите работи не е използван микроскоп с фототоплинна дефлекция.

2. Фототоплинен микроскоп

Принципът на работа на ФТ микроскоп и неговите възможности за пръв път са демонстрирани в работата на Rosencwaig, Opsal, Smith и Willenborg [Rosencwaig et al. 1985]. В основата на метода стои зависимостта на отражателната способност на твърдите тела от температурата. Ако означим отражателната способност на образеца чрез R, то за температурната зависимост на последния можем да запишем:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_0 + \left(\frac{\mathrm{d}\mathbf{R}}{\mathrm{d}\mathbf{T}}\right) \Delta \mathbf{T} = \mathbf{R}_0 + \Delta \mathbf{R} \,. \tag{10}$$

От (10) следва:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left(\frac{dR}{dT}\right) \Delta T.$$
(11)

Тук R_0 е отражателната способност при температурата на околната среда T_0 , $\frac{1}{R_0} \left(\frac{dR}{dT} \right)$

се нарича температурен коефициент на отражението, а ΔT е повишението на температурата вследствие на погълнатата от образеца светлина. Принципната схема на ФT микроскоп е показана на Фиг. 3 [Mansanares et al.]. В основата на схемата е използването на два лазерни лъча. Единият от тях, в случая от Ar лазер, наричан загряващ лъч, се модулира и посредством оптична схема се фокусира върху образеца в петно с микронни размери (долна граница около 1 µm). Вторият лъч, в случая от лазерен диод, наричан пробен лъч, се фокусира от същата оптична схема върху или



Фиг. 3 Принципна схема на ФТ микроскоп [Mansanares et al.]

близо до загряващия лъч. Последният нагрява локално образеца, което води до изменение на отражението на пробния лъч съгласно (10). Линейно поляризираният пробен лъч минава през система от поляризиращ делител на лъчи (поляризацията е така подбрана, че лъчът преминава) четвърт вълнова пластинка, поставена така, че след нея пробният лъч има кръгова поляризация и дихроично огледало, което пропуска пробния льч, но отразява загряващия, преди да попадне във фокусиращата система. Отразените от образеца пробен и загряващ лъч отново се разделят от дихроичното огледало. След това пробният лъч отново се поляризира линейно при преминаването си през вълновата пластинка, но в направление перпендикулярно на първоначалното. Ето защо този лъч сега се отклонява от делителя на лъчи към Si фотодиод. Преди фотодиода има разположени леща за фокусиране и тесноивичен филтър за пропускане само на светлината от диодния лазер. Както се вижда от (10) този сигнал се състои от постоянна времето компонента. За повечето твърдотелни образци и променлива във температурният коефициент на отражение е около 10⁻⁵-10⁻⁴. Изменението на температурата ΔT обикновено е около 10-20 °C и следователно променливата компонента е около 10⁻⁴-10⁻³ пъти по-малка от постоянната. Толкова малък сигнал може да се регистрира само с помощта на lock in усилвател. Без специални мерки с такъв усилвател могат рутинно да се измерват сигнали от порядъка на 1 µV. Ако предположим, че детекторът се насища от сигнал около 10 V, то максималното отношение на постоянната към променливата компонента е 10^7 От (11) следва, че минималната температурна разлика, която може да се регистрира с ΦT микроскоп е 10^{-3} ^оС и то за образци с голям температурен коефициент на отражение. Това е приблизително температурата, която може да се регистрира с повечето ФТ методи.

ФТ микроскопия има редица уникални възможности, които я превръщат в предпочитан метод за изследване с широк кръг от приложения. Най-често за основа на ФТ микроскоп се използва светлинен микроскоп. От една страна това придава здравина, компактност и механична устойчивост на системата, а от друга я прави лесна за обслужване, защото използва възможностите за фокусиране, наблюдения на лъчите, манипулация на образците, включително и контрол на преместването им със субмикронна точност, които такива микроскопи предлагат. ФТ микроскоп може да се използва както за качествен контрол (например за наличие на дефекти под повърхността на непрозрачни образци: [Mansanares et al. 1994a and 1994b], [Bertussi et al]) така и за количествени измервания, например определяне на топлопроводността в

34

области с микронни размери [Burgi and Dovichi], [Hartman et al], [Hurley and Telschow] и определяне на дебелини и топлинни параметри на слоеве с микронни и субмикронни размери [Bu et al.], [Li et al.], [Schmidt et al.], [Langer et al.], [Huxtable et al.].

3. Примери за приложения на ФТ микроскоп

3.1 Влияние на пробния лъч върху сигнала на ΦT микроскоп. Пресмятане на топлинните параметри на слоести системи с данни от ΦT микроскоп [Velinov et al.] Ако приемем, че пробният лъч е много по-силно фокусиран от загряващия, то в първо приближение може да се счита, че сигналът е пропорционален на температурното разпределение на повърхността на образеца. В практиката по-често се среща случаят, когато двата лъча се фокусират от една съща оптична система в която те влизат колимирани. Това предполага и почти еднакви диаметри на фокусираните лъчи, като разликата идва от различната дължина на вълната. Може да се окаже, че радиусът на пробния лъч е по-голям от този на загряващия. В този случай различните части на пробния лъч се отразяват от области с различна температура и сигналът представлява интеграл от произведението на температурата и интензитета I(r) на пробния лъч:

$$S = A \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \int_{0}^{\infty} T(\vec{r}) I(\vec{r}) d\vec{r}, \qquad (12)$$

където константата А обхваща чувствителността на детектора и други константи. За пресмятане на (12) нека въведем следните означения: R_t, R_p и s съответно за Гаусовия радиус на загряващия и пробния лъч и за разстоянието между центровете им. Ще въведем цилиндрична координатна система с център центъра на загряващия лъч (Фиг. 4). В тази координатна система, както се вижда от Фиг. 4, разпределението на интензитета на пробния лъч се дава с формулата:



Фиг. 4 Геометрия за пресмятане на сигнала от ФТ микроскоп

$$I(r,\theta) = I_0 \exp\left(-\frac{s^2 + r^2 + 2sr\cos(\theta)}{R_p^2}\right)$$
(13)

Заместваме (13) в (12) и получаваме:

$$S = A \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \exp\left(-\frac{s^2}{R_p^2}\right) \int_0^\infty dr \exp\left(-\frac{r^2}{R_p^2}\right) r T(r) \int_0^{2\pi} d\vartheta \exp\left(-\frac{2sr\cos(\theta)}{R_p^2}\right),$$
(14)

където I₀ е включена в А. Интегрирането по ъгъла θ може да извърши аналитично:

$$\int_{0}^{2\pi} e^{\pm b \cos(\theta)} d\theta = 2I_{0}(b).$$
(15)

В (15) I_0 е модифицираната функция на Бесел от нулев ред. Поради исторически приетите означения знакът на последната съвпада с означението на интензитета на пробния лъч в центъра. Последната константа обаче беше включена в обобщаващата константа A и повече няма да я използваме. Замествайки (15) и (6) в (14) и сменяйки реда на интегрирането получаваме (двойката влиза в A):

$$S = A \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \exp\left(-\frac{s^2}{R_p^2}\right) \int_0^\infty \lambda d\lambda t(\lambda) h(\lambda) \int_0^\infty r dr \exp\left(-\frac{r^2}{R_p^2}\right) I_0\left(\frac{2rs}{R_p^2}\right) J_0(\lambda r)$$
(16)

Използвайки равенството [Прудников и съавт.]:

$$\int_{0}^{\infty} x dx \exp\left(-px^{2}\right) I_{0}(cx) J_{0}(bx) = \frac{1}{2p} \exp\left(\frac{c^{2}-b^{2}}{4p}\right) J_{0}\left(\frac{bc}{2p}\right)$$

получаваме окончателно:

$$S = A \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \int_{0}^{\infty} \lambda d\lambda t(\lambda) h(\lambda) J_{0}(\lambda s) \exp\left(-\frac{\lambda^{2} R_{p}^{2}}{4}\right).$$
(17)

Уравнение (17) е валидно за всяка форма на загряващия лъч. Ако приемем, че загряващият лъч също има Гаусово разпределение с радиус R_t то, използвайки (8) получаваме:

$$S = A \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \int_{0}^{\infty} \lambda d\lambda t(\lambda) J_{0}(\lambda s) \exp\left(-\frac{\lambda^{2} R_{eff}^{2}}{4}\right),$$
(18)

където $R_{eff}^2 = R_t^2 + R_p^2$. Получи се един много елегантен резултат: сигналът на ΦT микроскоп с отчитане на размера на пробния лъч е пропорционален на температурата на образеца ако вместо квадрата на Гаусовия радиус на загряващия лъч се въведе

ефективен радиус, при условие, че и двата лъча имат Гаусово разпределение на интензитета.

Полупроводниковите диоди станаха широко използвани поради ниската си цена и малки размери. Те обаче имат една характерна особеност: лъчът на изхода от резонатора няма кръгова симетрия. Той е елиптичен, характеризира се с два ефективни Гаусови радиуса в две перпендикулярни направления и разпределението на интензитета се дава с:

$$I(x, y) = I_0 e^{-\left(\frac{x^2}{R_1^2} + \frac{y^2}{R_2^2}\right)}$$
(19)

В този случай (12) няма аналитично решение и трябва да се реши числено. Поради вида на границите на интеграла (17) е удобно той да се пресмята използвайки двумерна Гаусова квадратура с полиноми на Ермит (Velinov et al., Буров)

Използвайки метода на най-малките квадрати, могат да се получат редица параметри на изследваните структури като коефициент на топлопроводност и дебелина на слоеве, както е показано във [Velinov et al]. В случай на хомогенно тяло обаче на разстояния по-големи от диаметъра на загряващия лъч можем да се възползваме от дифузионния характер на разпространението на топлината, т.е от зависимостта (1.16) на фазата ф на вълната от изминатото разстояние, което може да се запише в случая като:

$$\Delta \varphi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \Delta r \tag{20}$$

От (20) се вижда, че фазата се изменя линейно с разстоянието и от коефициента на пропорционалност може да се определи коефициентът на топлинна дифузия α . На Фиг. 5 са дадени амплитудата и фазата на ФТ сигнал получени с ФТ микроскоп за образец от Au и 8 MHz честота на модулация. Пробният лъч е от лазерен диод с елиптично петно и на Фиг. 5 са показани данни от сканирания по двата главни радиуса на петното. Вижда се, че фазата извън очертанията на петната се изменя линейно и с еднакъв наклон в двете посоки. Използвайки данните от наклона на фазата на Фиг. 5б, получаваме α =1.30 cm²/s, на практика идентично с общоприетата стойност 1.29 cm²/s.

Други характерни примери за измерване на топлинните свойства на слоести системи са дадени в цитираните в т.2 на тази глава статии.





Фиг. 5 Амплитуда (а) и фаза (б) на фотоплинен сигнал от златен образец при честота на модулация 8 МНz.

3.2 Характеризиране на топлинния контакт на границата на зърна в синтеровани метални образци [Mansanares, et al. (1994a),1994b]

В миналата глава, в точка (1.4) беше разгледан един ФТ метод за определяне на характеристиките на синтеровани керамични образци. Сега ще се спрем на един алтернативен метод, който, за разлика от предишния, е локален. Едно от основните приложения на ФТ микроскоп е откриване и изследване на дефекти в непрозрачни образци. Конкретно в този раздел ще разгледаме дефекти в метални образци, получени чрез синтероване от железни прахове със среден размер на зърната 100 µm (NC 100-24, Höganes Швеция). Образците бяха получени в Института по механика и биомеханика на БАН. Времето и температурата на приготвяне на образците са дадени в Таблица 1. Изследванията бяха направени във Висшето училище по индустриална химия и физика в Париж.

Sample	Temperature of sintering (°C)	Time of sintering (min)	Porosity (%)
A	650	60	15
в	1150	60	21
С	1150	5	25

Таблица 1. Температура и време на синтероване на образците и тяхната порьозност

Целта на изследването беше да се моделират различни видове граници между зърната и получените резултати да се сравнят с експерименталните данни. Границите бяха класифицирани по няколко признака. На първо място разграничението се правеше по това дали дефектите (границите) са видими, слабо забележими или невидими с оптичен микроскоп. За мярка ни служеше отклонението на локалното отражение, като в този случай фототоплинния микроскоп се използваше като лазерен сканиращ микроскоп който може да използва както загряващия, така и пробния лъч. За пример на Фиг. 6 е показано отражението на загряващия лъч и на пробния лъч, когато те преминават над дефекти, които считаме за слабо забележими. Както се вижда от Фиг. 6 оптичното отражение се мени около 10%. Друг признак, по който бяха разделяни дефектите беше тяхната "дебелина". Те бяха разделяни на "тънки" и "дебели" в зависимост от това, дали поведението им може да моделира с въвеждането на т.н. топлинно съпротивление R_T. При топлинно дебелите дефекти това не беше възможно, а трябва да се въведе област между зърната с топлинни параметри, различни от тези на зърната. Дефектите се разграничаваха също по това дали са перпендикуляри или наклонени спрямо повърхността на образеца.





Топлинното съпротивление може да се дефинира от закона на Фурие за топлинния поток. За нуждите на нашето изследване е удобно топлинното съпротивление на дефекта (ако е достатъчно тънък) да се въведе по следния начин. Разглеждаме едномерен поток от топлина в хомогенно тяло, в която има много тънка топлинна

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

бариера (област с малка топлопроводност под формата тънък безкраен слой), перпендикулярен на потока. Влиянието на такава бариера може да се опише с т.н. топлинно съпротивление R_T =d/k, където d е дебелината на слоя, а k – неговата топлопроводност. Размерността на топлинното съпротивление е: K/W. Ако обаче слоят, който представлява топлинната бариера е дебел, то за описанието на топлинния поток трябва да се използва разпространението на топлината в слоеста среда.

Нека да разгледаме следната геометрия (Фиг. 7) на ФТ микроскоп и дефект, перпендикулярен на повърхността: дефектът представлява полуравнина, перпендикулярна на повърхността, успоредна на оста х и пресичаща оста у в точката 0. Загряващият лъч повишава локално температурата, а пробният лъч "измерва" температурата в точката на загряване.



Фиг. 7 Геометрия на лъчите на ФТ микроскоп, сканиращ над дефект.

На Фиг. 8 е дадено повишението на температурата като функция на разстоянието до бариерата и ако загряващият лъч е на разстояние 1 µm от нея. Разгледани са два случая с различна големина на топлинното съпротивление и хомогенен образец. Физическата картина, описваща влиянието на топлинната бариера е следната: топлинният поток, генериран от поглъщането на модулирания загряващ лъч достига до равнината, където е разположен дефекта и част от него се отразява. Това води до повишение на температурата от страната на загряващия лъч и понижение от другата страна. Използвайки подходящ модел [Mansanares et al. 1994а и литературата, цитирана там] тази разлика може да се пресметне. И резултатите са показани на Фиг. 8. Вижда се, че, наред с нарастването на температурата вълна да измине разстоянието се дължи на времето, необходимо на температурната вълна да измине разстоянието до дефекта и

40

обратно до загряващия лъч. Тук тя интерферира с температурната вълната, непосредствено създадена в мястото на поглъщане.



Фиг. 8 Амплитуда и фаза на температурната вълна при лазерна генерация на топлинен поток близо до вертикален дефект.

В случая на сканиращ ФТ микроскоп от голям интерес е изменението на температурата в центъра на загряващия лъч, когато последният се сканира над дефекта (Фиг.7). Резултатите от такова сканиране са показни на Фиг. 9.



Фиг. 9 Амплитуда и фаза на температурата в центъра на загряващия лъч като функция на разстоянието до дефекта, нормирани спрямо тези на хомогенен образец. Кривите съответстват на загряващ лъч с радиус 0.5 μ m и пет стойности на топлинното съпротивление (от долу на горе за амплитудата и отгоре на долу за фазата): R_T=1 μ m/k, 5 μ m/k, 10 μ m/k, 20 μ m/k и 100 μ m/k. Тук k е коефициентът на топлопроводност на изследвания образец.

На Фиг. 10 са показани експериментални криви от сканиране върху три оптически невидими дефекта. От тях само сигналът на Фиг. 10а е подобен, макар и не съвсем на показаните на Фиг. 9. Честотата на модулация е 920 kHz. Характерните два пика на амплитудата (макар и не еднакви по височина) се наблюдават на разстояние и с амплитуда (нарастване около 20%), които добре съвпадат с теоретичните предвиждания. Поведението на фазата също е близко до теоретично пресметнатата и ние смятаме, че този дефект е почти перпендикулярен на повърхността. Не така обаче стои въпросът с другите два дефекта. Асиметрията им води до заключението, че те са насочени под ъгъл спрямо повърхността, което се потвърждава и от направения числен анализ с метода на крайните елементи [Mansanares et al. (1994a)].



Фиг. 10 Криви, получени при сканирането върху три различни, оптически невидими дефекта. Смятаме, че кривата а) е получена от почти вертикален дефект, докато другите две – от наклонени спрямо повърхността дефекти.

Кривите, получени при сканиране на слабо видим дефект при различни честоти са показани на Фиг. 11. Вижда се, че те имат съвсем различен вид от показаните на Фиг. 10. Повече от два пъти нарастване на амплитудата на температурната вълна не може да се обясни само със слабото изменение на поглъщането (Фиг. 6). Въвеждането на локално топлинно съпротивление също не е в състояние да опише поведението на кривата. От поведението на фазата може да съди, че съществува област с дебелина около 2 µm, която има съвсем различни свойства от тези на околната среда. Повече подробности и експериментални детайли могат да се намерят в [Mansanares et al. (1994a)].



Фиг. 11 Амплитуда и фаза на сигнала при сканиране над слабо видим дефект при различни честоти на модулация, показани във фигурата за амплитудата.

3.3 Определяне на разпределението на температурата около активната област на полупроводников лазер. [Mansanares et al. 1992]

Друго интересно приложение на ФТ микроскоп е оценяването на температурата на изходното огледало на полупроводникови диоди. Целта е да се предотвратят повреди поради прекалено повишаване на температурата и да се оценят оптичните загуби в огледалото. За целта загряващия лъч на ФТ микроскоп не беше използван. Вместо това отражението на пробният лъч беше модулирано от тока, който захранва диода. Той варираше в диапазона 45 mA – 85 mA и 1.0 MHz-20 MHz. Използвахме диод, който излъчва на 1.55 µm и изходът му беше с големина 2.0 µm x 0.1 µm. На Фиг. 12 са показани амплитудата и фазата получени с ФТ микроскоп 3 µm x 3 µm около огледалото.





Фиг. 12. Амплитуда и фаза на сигнала от огледалото на лазерен диод.

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

Материалът, от който е направен резонатора е легиран InP (този извън резонатора е InP) и поради това в модулираното отражение влизат две компоненти: едното се дължи на модулиране на показателя на пречупване от температурата и е с положителен знак $(\frac{dn}{dT} = 3x10^{-4} \text{ K}^{-1})$, а другата е свързана със зависимостта на показателя на пречупване от броя на свободните носители N (dn/dN=-2.6x10⁻²⁰ cm³). Двата коефициента са с различен знак, което внася фазова разлика от 180° между приноса на топлинния сигнал и на сигналът от свободните носители. От Фиг. 13б е трудно да определели приноса на всеки от механизмите, защото фазата е взета спрямо подавания ток, а не спрямо излъчването на диода.

4. Възможни грешки при интерпретацията на сигнала от ФТ микроскоп [Velinov 1995]

Когато ФТ микроскоп се използва за количествени пресмятания трябва да се имат предвид възможни грешки. Във [Velinov 1995] се разгледат грешки при интерпретацията на резултатите, свързани със загряването на образеца и изменението на формата на повърхността на образеца поради топлинното разширение.

4а Влияние на температурните коефициенти на образеца

Дори когато загряващият лъч се модулира 100%, половината от енергията му отива за статично нагряване на образеца, а другата половина – за периодично изменящо се във времето температурно поле (1.19). Тъй като пробният лъч не се модулира, то неговата енергия също отива за статично загряване на образеца. Това статично повишаване на температурата е нееднородно в образеца. Следователно, всички коефициенти на тялото, които зависят от температурата, ще се изменят в различна степен в различните части на тялото и то ще стане нехомогенно. Това ще доведе до промяна на ФТ сигнал. Температурата на нехомогенно слоесто тяло може да се пресметне с метода, развит в (1.3). В случая на слабо изменящи се параметри обаче може да се намери и приближено аналитично решение. Във [Velinov 1995] температурата на повърхността се намира чрез развитие в ред по малък параметър (който в случая е отношението на пертурбацията на температурата, дължаща се на слабото изменение на параметрите към температурата на хомогенен образец) и пренебрегване на членовете в уравнението на топлопроводността,

съдържащи този параметър в степен по-голяма от единица. Този метод е развит в [Gusev et al.]. Нека F е коя да е от величините k, р или C и:

F=F(0)+F₁(z) = F(0)+F₁g(z);
$$\left| \frac{F_1}{F(0)} \right| << 1, |g(z)| << 1,$$

Където z е разстоянието до повърхността. Използвайки преобразованието на Лаплас получаваме:

$$T(q) = \frac{P_{v}}{qk(0)} \left[1 - q \left(\frac{\hat{k}_{1}(2q)}{k(0)} + \frac{\hat{C}_{1}(2q)}{C(0)} + \frac{\hat{\rho}_{1}(2q)}{\rho(0)} \right) \right] = T_{0}(q) + T_{1}(q)$$
(21)

Тук "шапката" над съответния знак означава преобразование на Лаплас. $T_0(q)$ е температурата на хомогенен образец, q е вълновото число, което отговаря на честотата на модулация ω и стойностите на топлинните параметри на повърхността, а $T_1(q)$ е допълнителното (слабо) изменение на температурата, поради нееднородността на образеца. Р_v е плътността на мощността в центъра на загряващия лъч, която е свързана с периодичното изменение на температурата, т.е. половината от плътността на мощността на загряващия лъч. Тогава относителното изменение $\theta(r)$ на осцилиращата температура ще е:

$$\theta(\mathbf{r}) = \frac{\int_{0}^{\infty} T_{1}(\mathbf{q}(\lambda)) e^{-\frac{\lambda^{2} R^{2}}{4}} J_{0}(\lambda \mathbf{r}) d\lambda}{\int_{0}^{\infty} T_{0}(\mathbf{q}(\lambda)) e^{-\frac{\lambda^{2} R^{2}}{4}} J_{0}(\lambda \mathbf{r}) d\lambda}$$
(22)

Приемайки, че коефициентът на топлопроводност, плътността и специфичния топлинен капацитет са линейни функции на температурата във [Velinov 1995] се показва, че една горна граница на относителното изменение на сигнала е:

$$\delta S = 3\delta T \left(\frac{1}{k} \frac{dk}{dT} + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{C} \frac{dC}{dT} \right).$$
(23)

В (21) δS е отношението на изменението на сигнала към сигнала, дължащ се на хомогенен образец, δT е максималното изменение на постоянната температура на повърхността и в центъра на загряващия лъч, а в скобите стоят температурните коефициенти на топлопроводността, плътността и специфичния топлинен капацитет. Ще разгледаме два типични примера на диелектрик и метал. За топен кварц, например,

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

15 К максимално изменение на температурата водят до 2% грешка във ФТ сигнал. От друга страна дори при 100 К повишение на температурата грешката от сребърен образец може да се смята за пренебрежима. Трябва да се има предвид, също така, че лазерен лъч с една и съща мощност и фокусиран в петно с един и същ размер води до различно изменение на температурата в различни образци. Например относително слаб лазерен лъч с мощност 0.1 mW, фокусиран до радиус с размер 1 µm може да повиши температурата на образец от топен кварц с близо 200 К, докато за добър топлопроводник (метал) загряването е около 1 К.

4.2 Влияние на топлиното разширение на образеца върху ФТ сигнал.

Друг източник на грешки може да бъде локалното топлинно разширение на образеца, което съпровожда периодичното изменение на температурата. Това води до дефлекция на пробния лъч, така както е показано на Фиг. 13. Това отклонение се използва в микроскопа, работещ на фототоплинна дефлекция, така както е дискутирано в точка 5 на тази глава. Тази дефлекция води обаче и до един нежелан ефект: не цялата отразена от образеца светлина влиза обратно във фокусиращия обектив. На Фиг. 13 е показан фокусиращият обектив и отразения лъч, а на Фиг. 14 е показано увеличено наслагването на апертурата на обектива и отразения лъч. Отразените лъчи само от застрахованата част попадат обратно в обектива. От Фиг. 14 се вижда, че тази част S се дава с (24)



Фиг. 13 Детайлна картина на фокусиращия обектив, падащия и отразен пробен лъч и отклонението на отразения пробен лъч, когато не съвпада със загряващия лъч.



Фиг. 14 Схема, показваща разминаването на отразения пробен лъч и апретурата на обектива. Само защрихованата част от лъча попада в обектива.

$$\mathbf{S} = 4\mathbf{P}_{\mathbf{p}} \left(\int_{s/2}^{d} dx \int_{0}^{\sqrt{d^{2} - s^{2}}} dy \right) = \mathbf{P}_{\mathbf{p}} \pi d^{2} \left(1 - \frac{2s}{\pi d} \right)$$
(24)

В (24) P_p е мощността на отразения пробен лъч, а d и s са съответно радиусът на входната апретура на обектива и разстоянието между центровете на пробния и загряващия лъч и сме приели, че d >> s. Осцилиращата компонента на отразения лъч ΔR_{el} , дължаща се на дефлекцията на отразения лъч ще e1-S и

$$\frac{\Delta R_{el}}{R} = \frac{2s}{\pi d} = \frac{2f\delta(r)}{\pi d} = \frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{1 - NA^2}}{NA} \delta(r).$$
(25)

В (25) f е фокусното разстояние на обектива, а NA е неговата числена апертура. Формулата за пресмятане на дефлекцията на лъча $\delta(r)$ е дадена в [Opsal et al], а амплитудата на изменящата се температура се взима от (6), (8) и (9). Модулираното отражение ΔR може да се пресметне използвайки (11). От (6), (8), (9), (11), (25) и израза за $\delta(r)$ [Opsal et al] получаваме отношението $\Delta R_{el}/\Delta R$:

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

$$\frac{\Delta R_{el}}{\Delta R} = A \frac{\int_{0}^{\infty} \frac{x^2 \exp(-x^2 r_0^2 / 4\mu^2)}{\sqrt{x^2 - 2i}\sqrt{x + \sqrt{x^2 - 2i}}} J_1\left(\frac{xr}{\mu}\right) dx}{\int_{0}^{\infty} \frac{x \exp(-x^2 r_0^2 / 4\mu^2)}{\sqrt{x^2 - 2i}} J_0\left(\frac{xr}{\mu}\right) dx},$$
(26)

където:

$$A = \frac{4}{\pi} \frac{\left(1 - NA^2\right)^{1/2}}{NA} \frac{\gamma}{1/R \left(\frac{dR}{dT}\right)}$$
(27)

В (26) $J_1(x)$ и $J_0(x)$ са функции на Бесел от първи род, μ е топлинната дифузионна дължина, а r_0 – Гаусовият радиус на загряващия лъч. В (27) γ е коефициентът на топлинно разширение. Както се вижда от (26) и (27), отношението на модулацията на лъча, дължащо се на дефлекция поради топлинното разширение към полезния сигнал на ФТ микроскоп е сложна функция на свойствата на образеца и експерименталните условия: честотата на модулация и радиуса на лъча. Тъй като двата сигнала са модулирани с една и съща честота те не могат да се разделят с помощта на lock-in усилвател. По този начин дефлекцията на лъча неминуемо внася някаква грешка в полезния сигнал. Фиг. 15 показва $\Delta R_{el}/\Delta R$ за Al MHz (γ =2.2x10⁻⁵ K⁻¹, μ =5 μ m), а Фиг. 16 – за инвар (γ =10⁻⁶ K⁻¹) за две честоти на модулация (1 MHz; μ =0.9 μ m и 100kHz, μ =2.8 μ m). И в двата случая (1/R)dR/dT е 5x10⁻⁵ K⁻¹ NA=0.8, r_0 =1 μ m.



Фиг. 15 Отношението $\Delta R_{el} / \Delta R$ за Al честота на модулация 1 MHz като функция на разстоянието между загряващия и пробния лъч.



Фиг. 16 Отношението $\Delta R_{el} / \Delta R$ за инвар и две честоти на модулация като функция на разстоянието между загряващия и пробния лъч.

От (26) и (27) и Фиг.15-16 могат да се направят следните заключения:

- $\Delta R_{el}/\Delta R$ намалява с увеличението на числената апертура.
- ΔR_{el}/ΔR намалява с увеличаването на топлинната дифузионна дължина. Поради това използването на много високи модулационни честоти не е за препоръчване.
- Еластичната деформация намалява по-бавно с разстоянието между пробния и загряващия лъч отколкото амплитудата на топлинната вълна. Поради това ΔR_{el}/ ΔR расте с увеличаването на г.

4.3. Чувствителност на ФТ микроскоп.

В тази подточка ще пресметнем отношението на квантовия шум към полезния сигнал и оттам ще определим чувствителността на ФТ микроскоп. Известно е, че броят на фотоните, напускащи източника за единица време флуктуира. Изменението на сигнала, дължащо се на тези флуктуации се нарича квантов шум. Квадратът на ефективното изменение на тока j_n, дължащо се на квантовия характер на светлината е [Kunze]:

$$j_n^2 = 2e^2 Q\Delta f /(hv).$$
⁽²⁸⁾

В (28) е е зарядът на електрона, hv е енергията на един фотон, Q е погълнатата от детектора мощност, а Δf е ширината на честотната лента. Изменението на отражението на образеца ΔP ще предизвика малка осцилираща компонента на светлината, падаща върху детектора, ΔQ , а оттам и на тока:

$$j = e\Delta Q / (hv) .$$
⁽²⁹⁾

 $\Delta Q/Q = \Delta R/R$, а последното отношение се дава с (11) и от (28) и (29) за минималната температура ΔT_{min} , която може да се регистрира с ФТ микроскоп следва:

$$\Delta T_{\min} = \frac{\sqrt{2h\nu\Delta f}}{\sqrt{Q} \left[\left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{dR}{dT} \right) \right]} \frac{j}{j_n} \,.$$
(30)

Следният числен пример дава представа за чувствителността на ФТ микроскоп. Нека прагът на чувствителността се определя при $j/j_n=10$ а за останалите величини вземем следните типични стойности: $\Delta f=1$ Hz, (1/R)(dR/dT) е $5x10^{-5}$ K⁻¹, hv=2 eV, Q=1mW. Тогава от (30) се получава $\Delta T_{min}=5x10^{-3}$ K⁻¹. Тази чувствителност е определена само на базата на квантовия шум и затова може да смята за теоретичен минимум. Други източници на шумове като топлинния шум и плазмения шум в лазери могат да намалят чувствителността.

5. Микроскоп, работещ на принципа на фототоплинна дефлекция.

Принципът на този метод е почти аналогичен на този на ФТ микроскоп. Отново се използват един загряващ и един пробен лъч. В случая се използва обаче не изменението не отражението на пробния лъч, а неговата дефлекция от изкривяването на повърхността, дължащо се на топлинното разширение, така както е показано на Фиг. 15.



Фиг. 15 Принцип на действие на фототоплинната дефлекция.

Глава 2. Фототоплинен микроскоп

Този метод предхожда метода на ФТ отражение по време и е приложен от същата група, която въвежда ФТ микроскоп в настоящия му вид [Opsal et al.]. Оптичната схема е същата, както за ФТ микроскоп, единствената разлика е във вида на детектора. Вместо фотодиод се използва позиционен детектор, който регистрира отклонението на петното на пробния лъч върху детектора. Най-често позиционният детектор представлява два (или четири в двумерния случай) фотодиода в общ корпус, разположени максимално близко един до друг. Диференциалният сигнал от диодите (т.е. разликата от сигналите) е пропорционален на преместването на петното върху детектора, което пък, от своя страна е пропорционално на отклонението на лъча. Сигналът отново се измерва с lock in усилвател. На практика ФТ микроскоп и микроскопът, използващ дефлекция на лъча са идентични и могат да се използват едновременно. Сигналът от двата диода се подават на диференциалния вход на един lock in усилвател и в същото време сумата им се подава на единичен вход на друг lock in усилвател. Сигналът от първия представлява изхода на микроскопа, работещ с дефлекция на лъча, а на втория - сигнала от ФТ микроскоп.

Да пресметнем локалната деформация на повърхността, дължаща се на загряване с фокусиран Гаусов лъч и оттам изменението на ъгъла на отражение на втори (пробен) лазерен лъч от тази повърхност, което за краткост ще наричаме дефлекция. Нека лъчът на пробния лазер е с безкрайно малки размери и пада перпендикулярно на повърхността (последното изискване не е съществено за пресмятанията и е свързано с конфигурацията на микроскопа; на Фиг. 15, с цел яснота, пробният лъч не е начертан перпендикулярно). Локалното загряване, дължащо се на модулирания загряващ лъч води до дефлекция на пробния лъч, което има две компоненти: постоянна и осцилираща, свързани със съответните температурни полета – вж. (1.19):

$$\delta(\mathbf{r}) = \delta_1(\mathbf{r}) + \delta_2(\mathbf{r})\cos(\omega t + \varphi) \tag{31}$$

Дефлекцията δ(r) е свързана с локалното топлинно разширение u(r) посредством уравнението:

$$\delta(\mathbf{r}) = 2\frac{\mathrm{d}\mathbf{u}}{\mathrm{d}\mathbf{r}}\,.\tag{32}$$

Последното можем да намерим, използвайки трансформацията на Ханкел (3,5) [Карслоу, Карташов], подобно на тримерното температурно поле:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{r}_0^2}{2} \int_0^\infty \lambda d\lambda \widetilde{\mathbf{u}}(\lambda) \mathbf{J}_0(\lambda \mathbf{r}) \mathrm{e}^{-\frac{\lambda^2 \mathbf{r}_0^2}{4}}, \qquad (34)$$

където $\tilde{u}(\lambda)$ е решение на едномерното уравнение на термоеластичността. Може да се докаже (Opsal et al.), че за случай тънък слой върху подложка се получава:

$$\widetilde{u}_{2}(\lambda) = \frac{-\gamma_{2}I(0)}{(\lambda + q_{2z})Z_{2}} \left\{ 1 + q_{1z} d\left[\left(\frac{\lambda + q_{2z}}{q_{1z}} \right) \left(\frac{\gamma_{1} - \gamma_{2}}{\gamma_{2}} \right) - \left(\frac{q_{2z}}{q_{1z}} \right) \left(\frac{q_{1z}Z_{1} - q_{2z}Z_{2}}{q_{2z}Z_{2}} \right) \right] \right\}.$$
(35)

В (35) $q_{iz} = \sqrt{q_i^2 + \lambda^2}$, а q_i е вълновото число, Z_i е топлинният импеданс: $Z_i = k_i q_{iz}$, а γ_i е термоелестичен фактор, изразяващ се чрез коефициента на топлинно разширение а коефициента на Поасон v: $\gamma_i = \alpha_i \frac{1 + \nu_i}{1 - \nu_i}$. Стойностите на i са 1 и 2 за слоя и подложката

сьответно. От (32) и (34) за осцилиращата компонента получаваме:

$$\delta_1(\mathbf{r}) = -\mathbf{r}_0^2 \int_0^\infty \lambda^2 d\lambda \widetilde{\mathbf{u}}(\lambda) \mathbf{J}_1(\lambda \mathbf{r}) e^{-\frac{\lambda^2 \mathbf{r}_0^2}{4}}$$
(36).

Основното предимство на използването на отклонението на лъча от деформацията пред температурата за изследване на тънки слоеве е, че чувствителността на първия метод, намалява по-бавно, когато г расте. Това се използва особено при изследването на тънки слоеве [Opsal et al., Suddendorf et al., Welsch, Lee et al., Astrath et al.].

6. Влияние на легирането върху топлинно разширение на Si ([Brunzalov, Burov and Velinov])

В тази точка ще разгледаме един метод за определяне на легирането на полупроводници с еднораменен оптичен мост, разработен в Лабораторията по акустика и акустоелектроника във Физическия факултет. Неговата конструкция и действие са добре описани в литературата [Borissov et al.]. Тук само ще напомним найсъщественото. По същество този мост представлява интерферометър с общо рамо. Падащият върху образеца лъч силно се фокусира и между образеца и лещата се образуват нютонови пръстени. С бленда се отделя централният нютонов пръстен и с фотоумножител се регистрира неговия интензитет. При промяна на разстоянието лещаобразец интензитетът се променя и от тази промяна се пресмята големината на преместването. Използването на интерферометри за определяне на топлинното разширение на тялото е добре известно и тук няма да се спирам подробно на тази тема. Тази методика е близка до микроскопа за фототоплинна дефлекция, като вместо първата производна на отместването се мери самото то. Желаещите да се запознаят поподробно могат да се обърнат към обзора на [Wolff] и цитираната там литература.

При нашите изследвания ние използвахме p-Si пластина с концентрация на примесите 10^{15} на cm². Част от пластината беше имплантирана с As атоми и след това отгрята. Отгряването има за цел да възстанови кристалната структура на образеца, както и да премести по-дълбоко имплантираните йони. При така получения профил p-n прехода се получи на 15 µm под повърхността, а на самата повърхност концентрацията на n-примеси беше 10^{18} atoms/cm². Образецът беше получен в Завода за полупроводници в Ботевград.

Част от образеца беше резистивно загряван, като по метална пътечка беше пропускан високочестотен ток. Пътечката беше разположена така, че да обхваща имплантираната с As атоми област и неимплантираната (Фиг. 16) и достатъчно широка, за да генерира едномерен топлинен поток. При измерванията образецът се преместваше така, че лъчът от еднораменния мост да попада върху пътечката и в двете части на образеца. По този начин беше измерено топлинното разширение при различни честоти на загряване. Най-ниската от честотите, които сме използвали е 600 kHz, при която топлинната дифузионна дължина в кристален Si е около 7 µm, близо два пъти по-малка от дълбочината



Фиг. 16 Геометрия на Si пластина и метална пътечка.

на p-n прехода. По тази причина можем да считаме образците хомогенни в дълбочина и за амплитудата на трептене, дължаща се на топлинното разширение да използваме формулата:

$$\delta x = \gamma \int_{0}^{\infty} T(x,t) dx .$$
(37)



Фиг. 17 Експериментални резултати за топлинното разширение на Si пластина, получени при сканиране през прехода имплантиран – неимплантиран полупроводник.

В (1) γ е коефициентът на топлинно разширение. На Фиг. 17 е показано разпределението на измерената амплитуда на трептене по дължината на пътечката. Вижда се, че то се различава съществено в имплантираната и неимплантираната област. Получените резултати за различни честоти на модулация на температурата са дадени в Таблица 1. От теорията [Brunzalov et al.] следва, че произведението на отместването и корен от модулационната честота трябва да е константа и на Таблица 1 се вижда, че то се изпълнява. Най-вероятната причина за различните резултати, получени за имплантиран и неимплантиран Si е промяна на коефициента на температурно разширение.

От сравнението на получените резултати с чувствителността на оптичния мост може да се направи извода, че е възможно да се регистрира наличието на един имплантиран атом за 10^6 Si атома. За сравнение, долната граница на имплантирането на йони в съвременните технологии (за нагласяне на отпушващото напрежение в полеви транзистори, например) е един примесен атом на 10^{11} Si атома.

54

	δ <i>x</i> , Å		Sx (
f, kHz	p =type	n=type	$0x\sqrt{f} \times 10^{5}, m/s^{1/2}$
600	2.8	2.0	2.2
914	2.2	1.7	2.1

Таблица 1. Амплитуда на температурно разширение на Si пластина

Литература към глава 2 (30 цитирани заглавия)

- Буров Г. (1993) Фототоплинен микроскоп за количествени измервания. Дипломна работа за придобиване на учебна степен магистър. Физически факултет, СУ
- Карслоу Г. Д. Егер (1964) Теполопроводность твёрдых тел. Наука, Москва. (оригиналното издание е на английски и последната допечатка е: Carslow H, J. Jaeger, (2000) Conduction of Heat in Solids, Oxford University Press, Oxford
- Карташов Э. (1985) Аналитические методы в теории теплопроводности твердых тел. Вышая школа, Москва.
- Прудников А., Ю. Брычков, О. Маричев (1983) Интегралы и ряды: специальные функции, Москва, Наука.
- Astrath N.; L. Malacarne; V. Zanuto (2011) Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method. J. Opt. Soc. Am. B. 28 1735-1739.
- Bertussi B, J.Natoli, M. Commandre (2006) High-resolution photothermal microscope: a sensitive tool for the detection of isolated absorbing defects in optical coatings. *Appl. Opt.* 45 1410-1415.
- Borisov M, K. Bransalov, J. Burov (1976) One arm phase optical bridge for measuring small amplitude high frequency vibrations. *Jap. J. Appl. Phys.* 15 797-801.
- Brunzalov K., Yu. Burov, T. Velinov (1985) Thermodisplacement method for detecting dopants. Bulg. J. Phys. 12 189-194.
- Bu, W., D. Tang, Z. Wang, X. Zheng, G. Cheng (2008) Modulated photothermal reflectance technique for measuring thermal conductivity of nano film on substrate and thermal boundary resistance. *Thin Solid Films* **516** 8359-8362.
- Burgi D., N. Dovichi (1987) Submicrometer resolution images of absorbency and thermal diffusivity with the photothermal microscope. *Appl. Opt.* **26** 4665-4669.
- Gusev V., T. Velinov, K. Bransalov (1989) Thermal-wave depth profiling of inhomogeneous solids. Semicond. Ssi. Technol. **4** 20-24.
- Hartmann J., P. Voigt, M. Reichling (1997) Measuring local thermal conductivity in polycrystalline diamond with a high resolution photothermal microscope. J. Appl. Phys. 81 2966-2972.
- Hurley D., K. Telschow (2005) Simultaneous microscopic imaging of elastic and thermal anisotropy. Phys. Rev. B. **71** 241410
- Huxtable, S., D. Cahill, V. Fauconnier, J. White, J. Zhao (2004) Thermal conductivity imaging at micrometre-scale resolution for combinatorial studies of materials. *Nature Materials*, **3**, 298-301.

- Jackson W., N. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier (1981) Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.* **20** 1333-1344.
- Kunze J. (1986) *Physikalishe Meβmethoden* (Stuttgart, Teubner)
- Langer G; J. Hartmann, M. Reichling (1997) Thermal conductivity of thin metallic films measured by photothermal profile analysis. *Rev. Sci. Instr.* **68** 1510-1513.
- Lee E.; K. Lee, P. Jeon, J. Yoo (2000) Measurement of thermal diffusivity based on the photothermal displacement technique using the minimum phase method. J. Appl. Phys. **88** 588-591
- Li, B., L. Pottier, J.P. Roger, D. Fournier, E. Welsch (2000) Thermal characterization of filmon-substrate systems with modulated thermoreflectance microscopy. Rev. Sci. Instr. **71** 2154-2160.
- Mansanares A., T. Velinov, J.P. Roger, D. Fournier, A. C. Boccara (1992) Heat diffusion experiments with a PT microscope: application to heterogeneous samples. Workshop' 92 Photoacoustics and Photothermics, Ebernburg Germany 14-16 October.
- Mansanares A., T. Velinov, Z. Bozoki, D. Fournier, A. C. Boccara (1994a) Photothermal reflectance microscopy: signal contrast in the case of thick and thin grain interfaces in solids. *J. Appl. Phys.* **75** 3344-3350.
- Mansanares A., T. Velinov, Z. Bozoki, D. Fournier, A. C. Boccara (1994b) Photothermal microscopy: Thermal contrast at grain interface in sintered metallic materials. J. Physique IV Colloque C7 C7 575-C7 578.
- Opsal A., A. Rosencwaig, D. Willenborg (1983) Thermal wave detection and thin-film thickness measurements with laser beam deflection. *Appl. Opt.* **22** 3169-3176.
- Rosencwaig A., J. Opsal, W. Smith, D. Willenborg (1985) Detection of thermal waves through optical reflectance. *Appl. Phys. Lett.* **46** 1013-1015.
- Schmidt, A., R. Cheaito, M. Chiesa (2010) Characterization of thin metal films via frequencydomain thermoreflectance. J. Appl. Phys. **107** 024908
- Suddendorf M., M. Somekh, M. Liu (1994) *Thermal wave probe microscopy for materials characterization*. Int. J. Electronics **77** 71-76.
- Velinov T., G. Burov, K. Branzalov, J.P. Roger, A. Mansanares (1994) Influence of the probe beam size on the photothermal signal. J. Physique IV **Colloque C7** C7 19-C7 22.
- Velinov T. (1995) On analysis of signals from a photothermal microscope. *Meas. Sci. Technol.* **6** 28-32.
- Welsh E. (1991) *Photothermal surface deformation technique a goal for non-destructive evaluation in thin film optics*. J. Mod. Optics **11** 2159-2176.
- Wolff E. (2003) Fundamentals of optical Interferometry for Thermal Expansion Measuring. 27th International Thermal Conductivity Conference and 15th Thermal Expansion Symposium, October 26-29 Knoxville, Tennessee.

Глава 3. Фотодифракционен микроскоп

Фотодифракционният микроскоп (ФДМ) е сканиращ лазерен оптичен микроскоп с допълнителен загряващ лъч. От типичния фототоплинен микроскоп го отличават две неща: а) за разлика от ФТ микроскоп той е предназначен за разглеждане на повърхности и структури и дефекти на повърхността и б) с цел повишаване на разделителната способност при него е важно да се избегне топлинната дифузия и поради това се използват къси лазерни импулси.

1. Честотен анализ на оптични системи

Преди да преминем към конкретната задача ще разгледаме общите подходи към описанието на сигнала, получен от микроскоп. Ще използваме полуинтуитивен подход, като строгото описание може да се намери в различни монографии и учебници [Born and Wolf, Goodman, Gu]. За простота ще се ограничим с едномерен случай. Нека светлината пада перпендикулярно върху едномерна синусоидална амплитудна решетка, която има период L и с t(x) означим коефициента на преминаване на светлината (Френеловия коефициент на преминаване при нормално падане):

(1)





Фиг. 1 Плоска вълна дифрактира от амплитудна решетка [Gu].

57

Нека, също така, зад решетката е поставена леща, която да събира преминалите лъчи (Фиг. 1). Известно е, че в приближение на Фраунхофер след решетката ще се получат три преминали лъча: нормален и два, разположени на ъгли ±θ, където

$$\theta = m\lambda$$
 (2)

и λ – дължина на вълната. Периодът L е свързан с числото m (което има размерност на пространствена честота) с израза m=1/L. Двата странични лъча ще се уловят от лещата ако те не превишават някакъв максимален ъгъл α , откъдето от (2) може да се определи максималната пространствена честота m₀= α/λ . Оказва се, че до някаква пространствена честота лещата, или по-общо оптичната система, може да улови съответните компоненти, а тези с по-голяма честота – не. Уравнение (1) може да се разглежда като Фурие спектър на пропускането t(x). Подобно разложение може да се получи за всяка периодична функци t(x). Нещо повече, за непериодични функции t(x) може да се разглежа се разложи в интеграл на Фурие:

$$t(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} T(m) e^{2\pi i m t} dm, \qquad (3)$$

където:

$$T(m) = \int_{-\infty}^{+\infty} t(x)e^{-2\pi i m t} dx.$$
 (4)

Уравнения (3) и (4) могат да се интерпретират по следния начин: ако плоска вълна падне перпендикулярно на едмомерен обект с пропускане t(x), то преминалата вълна може да се разглежда като сума от плоски вълни, които се разпространяват с различна пространствена честота (под различен ъгъл спрямо оптичната ос) и с различна амплитуда, като съгласно (4) тези амплитуди еднозначно се определят от големината и формата на обекта. Обектив, поставен след обекта, ще улавя някои от пространствените честоти, а други, над определена честота, наречена гранична, (cut off frequency) ще пропуска. Можем да въведем понятието предавателна функция (transfer function). В случая, който разгледахме на Фиг. 1, обективът изцяло ще улови честотите до граничната и предавателната функция е представена най-отдолу на фигурата. Оказва се, че с помощта на представата за предавателна функция може да се опише произволна оптична система. Пръв описва дифракционните ефекти, дължащи се на крайните размери на обектива Abbe през 1873 при създаването на теорията на микроскопа. Съгласно тази теория, поради крайния размер на входната зеница, в микроскопа не

Глава 3. Фотодифракционен микроскоп

влизат лъчите с голяма пространствена честота, което именно ограничава разделителната способност на микроскопа. Както се вижда от (1) колкото са по фини детайлите (по-малък периода на решетката в случая), толкова съответните пространствени честоти са по-големи. Когато тези честоти не се улавят от лещата, то и съответните детайли в образа не могат да се възстановят. Може да се каже, че лещата играе ролята на честотен филтър, като пропуска нискочестотните компоненети, а спира високочестотните.





Фиг. 2 Схема на лазерен сканиращ микроскоп от тип I (а-горе); принцип на фотодифракционния микроскоп (б-долу).

Нека сега разгледаме следната ситуация (Фиг. 2а): леща фокусира плоска вълна върху образец, а преминалата светлина се улавя от друга леща. Ситуацията, при която се улавя отражението от образеца е идентична, само че в този случай лещата е една и съща и за фокусиране на образеца и за улавяне на отражението. Формално обаче нищо в изведените формули не се изменя. Показаната схема е основна за т.н. лазерен сканиращ микроскоп (ЛСМ) от тип I [Wilson and Sheppard] и тук правим уточнението, че разглеждаме безаберационна система. Нека (-х) е разстоянието до оптичната ос в задната фокална равнина (предполагаме, че там е разположена и зеницата) на първата леща, от която тръгва определен лъч и нека x_s е точката, в която лъчът пресича образеца. Ако пропускането на образеца е единица (т.е на практика образец няма), то точката, в която лъчът ще пресича предната фокална равнина на втората леща ще е х. В този случай амплитудата на вълната в точка х от детектора ще е:

$$U(x) = P_1(-x)P_2(x)$$
(5)

(напомняме, че двете лещи са с фокусно разстояние f; ако то е различно ще се появи скалиращ фактор). Тук $P_1(x)$ е изходната зеница на първата леща, а $P_2(x)$ е входната зеница на втората леща, която в случая изпълнява ролята на филтриращ елемент. В общия случай $t(x_s)$ е различно от нула и може да се разложи на съответни пространствени честоти $T(m)e^{2\pi i x_s m}$, с които се умножава падналата светлина. На практика това означава, че ъгълът на падащия лъч се променя поради дифракция с $m\lambda$, а амплитудният коефициент на преминаване се умножава с T(m). С тези уточнения вместо (5) получаваме:

$$U_{m}(x, x_{s}) = P_{1}(m\lambda f - x)P_{2}(x)T(m).$$
(6)

Пълният сигнал в точка х на детектора (вж. Фиг. 2а) е интеграл на (6) по всички пространствени честоти:

$$U(x, x_s) = \int_{-\infty}^{\infty} P_1(m\lambda f - x) P_2(x) T(m) e^{2\pi i x_s m} dm$$
(7)

Тук е мястото да кажем няколко думи какво представлява амплитудата U на вълната. Всички формули до тук са изведени в рамките на т.н. скаларна теория на дифракцията, в която електромагнитната вълна се разглежда като скаларна вълна с амплитуда U [Born and Wolf, Goodman, Gu]. На практика U отговаря на която и да е компонента на електричния или магнитния вектор. Пълният сигнал, получен от детектора ще е сума (интеграл) от сигналите, получени от всички точки х на детектора:

$$i(x_s) = A \int U(x, x_s) U^*(x, x_s) dx$$
 (8)

Тук A е константа, която включва в себе си редица други константи, а умножението под интеграла отразява факта, че оптичните детектори са чувствителни към интензитета на светлината, а не към нейната амплитуда.

2. Анализ на фототодифракционния микроскоп ([Velinov et al 1999a, 1999b])

Формули (7) и (8) определят сигнала на лазерен сканиращ микроскоп от тип I (за пълнота ще спомена, че лазерен сканиращ микроскоп от тип II е конфокален сканиращ

микроскоп). Нашата задача сега е да изведем подобни формули за ФДМ. За тази цел трябва първо да намерим промените в отразения лъч при загряване на образеца с оптичен лъч. Интуитивно е ясно, че ако областта, в която стават измененията е поголяма от площта на пробния лъч, то измененията ще са малки, тъй като областта, която ще покрива пробния лъч ще е хомогенна. За да бъде минимална загрятата област трябва да се използва лазер с къси импулси. Топлинната дифузионна дължина, която определя разширяването на петното в края на импулса се определя от $2\sqrt{\alpha\tau}$, където α е коефициентът на топлинна дифузия, а τ е дължината на импулса. Дори за най-добрите топлопроводници ако импулсите са от порядъка на наносекунди топлинната дифузионна дължина ще е около 0.1 µm. Приемаме, че промените в отражението са пропорционални на температурата: $\theta(\xi)t_p(x_s - \xi)$. Тук $t_p(x)$ е изменението на отражението при промяна на температурата с един градус, а $\theta(\xi)$ е изменението на температурата като функция на разстоянието до оптичната ос. Ако се пренебрегне дифузията на топлина то $\theta(\xi)$ ще е директно пропорционална на профила на загряващия лъч. Нека с U_c означим амплитудата на лазерния сканиращ микроскоп (7), а с U_p изменението, дължащо се фотодифракцията. По аналогия с извода на (7) получаваме:

$$U_{p}(x, x_{s}) = \int_{-\infty}^{\infty} P_{1}(m\lambda f - x)P_{2}(x) \left[\theta(m) \otimes T_{p}(m)e^{2\pi i x_{s}m}\right] dm$$
(9)

Операторът \otimes означава конволюция, а $\theta(m) \otimes T_p(m) e^{2\pi i x_s m}$ е Фурие образът на $\theta(\xi) t_p(x_s - \xi)$. За да пресметнем сигналът в (8) трябва да отчетем двата члена U и U_p от (7) и (9):

$$i(x_{s}) = A \left[\int_{-\infty}^{+\infty} |U(x,x_{s})|^{2} dx + \int_{-\infty}^{+\infty} |U_{p}(x,x_{s})|^{2} dx + 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} U(x,x_{s}) U_{p}^{*}(x,x_{s}) dx \right]$$
(10)

При нормални условия $|U| >> |U_p|$ и вторият член в (10) може да се пренебрегне. Замествайки (7) и (9) в (10) за третия член получаваме:

$$i(x_{s}) = 2 \operatorname{Re} \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} dp dm \Big[C(m;p)T(m)e^{2\pi i m x_{s}} \Big(\theta^{*}(p) \otimes T_{p}^{*}e^{-2\pi i p x_{s}} \Big) \Big]$$
(11)

Уравнение (11) е търсеният резултат, а С(m;p) се дава с израза:

$$C(m;p) = \int_{-\infty}^{+\infty} |P_2(x)|^2 P_1(m\lambda f - x) P_1(p\lambda f - x) dx$$
(12)

Задавайки формата и големината на апертурата можем да пресметнем (12), а задавайки оптичните и фото топлинни свойства на образеца от (11) пресмятаме сигнала. Съществената разлика между (11) и (8) е операторът за конволюция. На практика този оператор отговаря на следната физична картина: създаденият от температурната разлика "дефект" на повърхността допълнително разсейва оптичните лъчи и по този начин някои от лъчите с високи пространствени честоти попадат обратно в обектива, който иначе биха пропуснали.

Полученият сигнал от ФДМ съдържа информация както за оптичните свойства, така и за фотоиндуцираното изменение на отражението. Последното се дължи, както видяхме в предната глава, на зависимостта на оптичните константи от температурата. В случай на полупроводници трябва да се отчита и влиянието на възбудените свободни носители върху отражението. Една особено полезна концепция в оптиката е понятието за "слаб" и "силен" обект. "Слаб" обект в оптичната микроскопия е този за който директно отразената (преминала) светлина доминира над дифрактиралата:

$$|T(0)|^{2} > \int_{m \neq 0} |T(m)|^{2} dm$$
 (13)

Аналогично въвеждаме дефиниция за "слаб" фотодифракционен обект:

$$|T_{p}(0)|^{2} > \int_{m\neq 0} |T_{p}(m)|^{2} dm.$$
 (14)

Един обект може да бъде "слаб" от оптична гледна точка, но "силен" фотодифракционен. На Фиг. 3 са показани теоретичните резултати за "слаб" оптичен обект и "силен" фотодифракционен. Резултатите са получени с опростената едномерна теория, развивана досега, а "обектът" представлява стъпково изменение на оптичните и фотодифракционни свойства. Такава е например ситуацията със силиций, част от който е легиран. Легирането изменя силно фототоплинните свойства, но оставя почти непроменени оптичните. На Фиг. 4 са показани експерименталните резултати за границата на нелегиран Si и такъв, имплантиран с As. Ще отбележим появата на нелинейни ефекти, при които формата на кривата зависи от енергията на импулсите на загряващия лазер. Тази снимка е пример за възможностите на ФДМ. Измененията в оптичния сигнал бяха минимални и построяването съответната на крива, отговаряща на сигнал от оптичния микроскоп беше невъзможно.


Фиг. 3 Линейно сканиране над образец, който изменя оптичните си и фотодифракционни свойства стъпково (теория). Абсцисата е в нормирани единици: дължина на вълната/числена апертура. Непрекъсната линия – ЛСМ сигнал; пунктирана линия: ФДМ сигнал с еднакви размери на пробния и загряващия лъч; къса пунктирана линия: ФДМ сигнал, когато размера на загряващия лъч е два пъти по-малък от този на пробния.



Фиг. 4. Експериментални резултати, получени на границата между легирана и нелегирана с As Si пластина. Плътната линия отговаря на средна мощност 4.6 μ W, а прекъснатата - на 2 μ W. Сигналът е получен с обектив с числена апертура 0.3.

Такова сравнение беше възможно в случай на "силен" оптичен обект и "силен" фотодифракционен обект: лента от Сг, нанесена върху стъкло (Фиг. 5). Вижда се, че фотодифракционния сигнал се изменя по-стръмно, което показва по-добра разделителна способност. Шумът в горния край на фотодифракционната крива идва от нестабилността на използвания лазер.



Фиг. 5. Сравнение между оптичния сигнал (непрекъсната линия) и фотодифракционния сигнал (прекъсната линия) при сканирането на ръба на пътечка от Сг върху стъкло (NA=0.46).

В Таблица 1 е показано в проценти относителното изменение на големината на прехода при стъпаловидно изменение на свойствата на линеен обект (това е областта между 0.1 и 0.9 на нормирания сигнал – Фиг. 3). Вижда се, че за повечето случаи преходната област намалява с около и повече от 20%, като изключение прави случаят на "силен" оптичен и "слаб" фотодифракционен обект, където тази област нараства с 7%.

Sample type		Non -confocal
1 2	Weak reflective, weak photoreflective Weak reflective, strong photoreflective	0·82 0·67
3 4	Strong reflective, weak photoreflective Strong reflective, strong photoreflective	$\frac{1 \cdot 07}{0 \cdot 80}$

Таблица 1. Относително изменение на големината на прехода при стъпкова промяна на свойствата на линеен обект при различни типове обекти за фотодифракционен сигнал в сравнение със сигнала от лазерен сканиращ микроскоп.

Резултатите от Таблица 1 се потвърждават също така и при визуализацията на геометрични особености на повърхността. На Фиг. 6 е показано сравнението между сигналите от ЛСМ и ФДМ, получени при сканиране на пътечки с различна ширина,



Фиг. 6 Сигнали от ЛСМ (плътна линия) и ФДМ (прекъсната линия), получени при сканиране над пътечки, изкопани в Si. NA=0.13; P_{pump}=P_{robe}=1 µW.

издълбани в Si. Използван е обектив с NA=0.13, а средната мощност на сканиращия и загряващия лъч е 1 µW. Ясно се вижда, че сигналът от ФДМ се изменя по-стръмно и показва повече подробности. ЛСМ използва дължина на вълната 532 nm. Същата дължина на вълната използва и ФДМ както за загряващия, така и за сканиращия лъч (описание на експерименталната установка е дадено в точка 5).

3. Нелинейни ефекти при фотодифракционния микроскоп

Видяхме, че при работа с ФДМ с полученият сигнал зависи от мощността на загряващия льч (Фиг. 4). При визуализацията на пътечките от Фиг. 6 ние наблюдавахме подобна зависимост. На Фиг. 7 са показани линии на сканиране, получени с ФДМ над пътечките, получени с различна мощност на пробния и загряващия льч (съответно $P_{pump}=P_{robe}=0.5 \ \mu\text{W}$ и $P_{pump}=4 \ \mu\text{W} P_{robe}=1 \ \mu\text{W}$). Ясно се вижда по-добрият резултат, получен при по-слабо облъчване. Това говори за нелинейни ефекти, които влияят върху сигнала.

За да разберем причината за влошаването на разделителната способност ние измерихме сигнала от ФДМ като функция на мощността на загряващия лъч и резултатите са показани на Фиг. 8. На същата фигура е показано и отношението на ФДМ сигнала към този от ЛСМ. На практика двата сигнала са взети едновременно, но ФДМ сигналът е получен на разликата на модулационните честоти на пробния и загряващия лъч, докато за ЛСМ сигналът е получен на честотата на модулация на пробния лъч (за обяснение на експерименталната установка виж следващата точка). Вижда се, че ФДМ сигналът



Фиг. 7 Сигнал от ФДМ, получен при сканиране над пътечки, изкопани в Si с различна мощност на пробния и загряващия лъч; $P_{pump}=P_{robe}=0.5 \ \mu W$ (плътна линия) и $P_{pump}=4 \ \mu W P_{robe}=1 \ \mu W$ (прекъсната линия). NA=0.13.



Фиг. 8. Амплитуда на ФДМ сигнала като функция на средната мощност на загряващия лъч (лява скала, квадратчета) и отношение на ФДМ към ЛСМ сигналите (дясна скала, триъгълничета).

нараства донякъде, след което достига насищане, а след това дори пада. В същото време отношението на двата сигнала пада постоянно с увеличение на средната мощност на загряващия лъч. Рязкото спадане на сигнала от ФДМ при 10 µW се дължи на топенето на Si. Въпреки, че средната мощност на загряващия лъч е близо 1000 пъти помалка от типичните стойности, използвани при фототоплинния микроскоп, пиковата мощност при времетраенето на импулса е достъчна да разтопи силиция.

Разглеждайки Фиг. 8, става ясно защо разделителната способност се влошава с увеличние на средната мощност на загряващия лъч. Поради нелинейните ефекти, сигналът, идващ от областите близо до центъра на лъча относително намалява, което води до ефективно разширяване на областта, от където се получава фотодифракционен сигнал. Това води до намаляване на интензитета на високите пространствени честоти на разсеяната светлина и оттам влошаване на разделителната способност. Математичски това отговаря на ефекта на мащабиране при Фурие преобразованието: ако функцията във времето се разшири, то нейният Фурие спектър се стеснява и обратно. На практика това отговаря на "силен" оптичен и "слаб" фотодифракционен сигнал и, както се вижда от Таблица 1, тази конфигурация е най-неизгодна.

4. Експериментална установка. ([Velinov et al. 1999а])

При нашите експерименти бяха използвани лъчите от първата и втората хармонична на YAG лазер с Q-модулирано диодно напомпване. Основната честота беше на 1064 nm а лъчът на втората хармонична - на 532 nm. Формата на импулса беше приблизително Гаусова с полуширина на продължителността на импулса на втората хармонична 2 ns. Честотата на повторение варираше с времето, но отношението на дължината на импулса към периода на повторение беше 4×10^{-6} . Средната мощност на двата лъча беше около 3 mW, а пиковата – 500 W.

Ние използвахме две експериментални схеми. Тук ще опишем само едната, която използваше лъчът на втора хармонична и като пробен и като загряващ (Фиг. 9). Втората установка, използваща лъчите на основната честота и на първата хармонична, е описана в [Velinov et al. 1999а].

На Фиг. 9 е показана използваната експериментална установка. На изхода на лазера лъченето на основната честота се блокира с оптичен филтър. След това, с помощта на фазова пластинка и поляризационен делител лъчът на 532 nm се разделя, като отношението на интензитета на двата лъча се контролира с фазовата пластинка. Двата лъча бяха модулирани, единият с акустооптичен, а другият – с електрооптичен модулатор. Те бяха отново събирани чрез система от огледало и друг поляризационен делител на лъчи и през обектив насочени към образеца. Отразеният лъч отново преминава през поляризационния делител на лъча, огледалото и друг



Фиг. 9 Експериментална установка

делител на лъча (неполяризиращ) се насочва към детектора. Сигналът за ФДМ се получава от детектора и се регистрира на разликата на модулиращите честоти на двата лъча, f₂-f₁, с помощта на lock-in усилвател, а за да се получи сигналът от ЛСМ напрежението от друг детектор се регистрираше на честота f₁ с втори lock-in усилвател. Дължината на оптичните пътища на двата лъча беше регулирана така, че началото пробния лъч пристигаше върху образеца, когато загряващият лъч достигаше максимума си (приблизително 1 ns закъснение).

Литература към глава 3 (6 цитирани заглавия)

Born M., E. Wolf (1999) Principles of Optics 7 ed. Cambridge University Press, Cambridge

Goodman J. (1996) Introduction to Fourier Optics, McGraw-Hill Book Co, Singapore

Gu M. (2000) Advanced Optical Imaging Theory, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York.

Velinov T., C. W. See, M.G. Somekh, K.L. Schumacher (1999a) Far field resolution beyond the limit using photodiffraction. *J. Microscopy* **193** 142-149.

Velinov T., C. W. See, M. G. Somekh (1999b) Enhanced spatial resolution with photoinduced diffraction: non-linear effects *The American Institute of Physics* CP463 *Photoacoustic and Photothermal Phenomena, ed. F. Scudieri and M. Bertolotti* 161-163.

Wilson T., C. Sheppard (1984) Theory and practice of scanning optical microscopy. Academic Press, New York.

Глава 4. Мираж ефект

1. Основна схема и теоретични резултати

ФТ микроскоп позволява прецизни температурни измервания в области с микронни размери, но той има някои ограничения, свързани с изисквания към образците. Преди всичко повърхностите им трябва добре да отразяват пробния лъч, без да го разсейват. Освен това те трябва да са силно поглъщащи на дължината на вълната на пробния лъч, защото иначе отразеният сигнал може да идва от различна дълбочина на изследвания образец, където температурата е различна. В тази глава ще разгледаме един друг ФТ метод, основан на изменението на пътя на оптичните лъчи в среди с непрекъснато променящ се показател на пречупване. Понякога за този метод се използва наименованието "фототоплинна дефлекция". То не трябва да се бърка със схемата, използваща дефлекция на лъча от повърхността на образеца, вследствие на локалното топлинно разширение, която беше описана в глава 2. От контекста в дадена статия става ясно, за коя схема става въпрос. Другото наименование, под което е известна схемата, е "мираж ефект" и за да избегнем объркването ние ще използваме това наименование. "Мираж" ефектът е микроскопска техника, която се използва за локално определяне на топлинните параметри на твърди тела, макар че, по конструктивни причини, лъчите са по-слабо фокусирани отколкото при ФТ микроскоп– до около 10 µт или повече.

За първи път "мираж ефект" схемата е предложена от [Воссага et al.]. Съществената част от теорията и основни експериментални резултати са развити в две други статии [Aamodt and Murphy, Jackson et al.]. Обзори по темата могат да се намерят в отделни глави в [Mandelis (ed) (1987) (1992), Kuo (1989)], "Мираж ефект" схемата има много разновидности, поставя по-слаби изисквания към изследваните образци отколкото ФТ микроскоп и не изисква скъпо оборудване. Поради това тя добива голяма популярност и е може би най-често прилаганият ФТ метод.

В нашето изложение ще следваме двете основополагащи статии, цитирани погоре. Поради температурната зависимост на показателя на пречупване на дадена среда можем да запишем:

$$\mathbf{n}(\mathbf{r},\mathbf{t}) = \mathbf{n}_0 + \Delta \mathbf{n}(\mathbf{r},\mathbf{t}) = \mathbf{n}_0 + \frac{\mathrm{d}\mathbf{n}}{\mathrm{d}\mathbf{T}} \Delta \mathbf{T}(\mathbf{r},\mathbf{t}) \tag{1}$$

Тук n₀ е показателят на пречупване на средата при температурата на околната среда. Както навсякъде в тази дисертация, (освен ако изрично не е уточнено друго) приемаме, че температурната зависимост е синусоидална. Разпространението на Гаусов лазерен лъч в среда с променлив показател на пречупване се дава с израза:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{ds}}\left(n_{0}\frac{\mathrm{d}r_{0}}{\mathrm{ds}}\right) = \nabla_{\perp}n(\mathbf{r},\mathbf{t}) \tag{2}$$

В (2) r_0 е напречното отклонение на лъча от началната му посока, а ∇_{\perp} е компонента на градиента, перпендикулярна на посоката на разпространение на лъча. Замествайки (1) в (2) и приемайки, че отклонението на лъча от права линия е малко получаваме:

$$\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}s} = \phi \approx \frac{1}{n_0} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T} \int_{\mathrm{s}} \nabla_{\perp} T(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \mathrm{d}s \,. \tag{3}$$

Тук (3) е ъгълът на отклонение на пробния лъч, вследствие на преминаването му през нагрятата от загряващия лъч област. За да не претрупваме формулата периодичното изменение на температурата сме означили с Т вместо с ∆Т, както е в (1). Съществуват много конфигурации регистриране на "мираж" ефекта. Възможно е двата лъча да са колинеарни (или под малък ъгъл един спрямо друг) (Фиг. 1а). Тогава говорим за колинеарен "мираж" ефект. Такава схема е удобна за изследване на течности. При изследване на твърди тела и тънки слоеве по-често се използва схема, при която загряващият лъч пада перпендикулярно на повърхността на образеца, а пробният е успореден и минава много близко до нея (Фиг.16). Такава схема се нарича напречен "мираж" ефект. Съществува вариант на схемата, когато образецът е достатъчно масивен и прозрачен за пробния лъч. В такъв случай загряващият лъч не се фокусира, а в образеца се реализира едномерно температурно поле. Градиентът на температурното поле е перпендикулярен на повърхността, така че и отклонението на пробния лъч, минаващ през образеца също е перпендикулярно на повърхността и се дава с израз, който следва от (1.20):

$$\varphi = -\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{dT}} \frac{\mathrm{I_0}\mathrm{d}}{\mathrm{k}} \mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega \mathrm{t}-\mathrm{qx}} \tag{4}$$

В (4) d е диаметърът на загряващия лъч, а останалите означения са като в (1.20). От (4) се вижда, че фазата и логаритъмът на амплитудата на сигнала зависят линейно от разстоянието х до повърхността на образеца. Тези зависимости позволяват да се намери вълновото число на температурната вълна, а оттам и коефициентът на топлинна дифузия. За съжаление изискванията относно вида и големината на образците, които



Фиг. 1 Колинеарен (а) и напречен (б) "мираж ефект"

тази схема поставя значително ограничават нейното използване. Най-голямо приложение намират схемите с фокусиран загряващ лъч и пробен лъч, минаващ във въздуха близо до повърхността. Първоначално беше използвана т.н. плъзгаща (skimming) техника, когато пробният лъч е успореден на повърхността (Фиг. 1б). Тази схема става една от най-популярните във ФТ методи въобще. Температурното поле във въздуха над фокусирания загряващ лъч се дава с формула, подобна на (2.6):

$$T(r,z) = \int_{0}^{\infty} \widetilde{T}(\lambda,0) e^{q_a z} \lambda J_0(\lambda r) d\lambda = \int_{0}^{\infty} t(\lambda,0) e^{q_a z} h(\lambda) \lambda J_0(\lambda r) d\lambda$$
(5)

На Фиг.2 е показана конфигурацията на схемата. Прието е, че въздухът заема полупространството z<0, а q_a е вълновото число на температурната вълна във въздуха. Температурното поле, описвано с (5) зависи от разстоянието до центъра на загряващия лъч г и разстоянието до повърхността z. Следователно градиентът на температурата, а оттам и ъгълът на отклонение на пробния лъч ще има две компоненти, едната от които, ϕ_n , е перпендикулярна, а другата успоредна, ϕ_t , - успоредна на повърхността. Диференцирайки (5) по z и замествайки получения резултат в (3), получаваме:

$$\varphi_{n}(y) = -\frac{1}{n_{0}} \frac{dn}{dT} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{0}^{\infty} q_{a} \widetilde{T}(\lambda, 0) \lambda J_{0}(\lambda r) e^{q_{a} z} d\lambda .$$
(5)

Знакът (-) в (5) идва от избора на координатната система. Сменяйки реда на интегриране, получаваме:

$$\varphi_{n} = \frac{1}{T_{0}} \int_{0}^{\infty} d\lambda q_{a} \widetilde{T}(\lambda, 0) e^{q_{a}z} \int_{-\infty}^{\infty} J_{0}(\lambda \sqrt{x^{2} + y^{2}}) d(\lambda x)$$
(6)



Фиг. 2 Конфигурация на "плъзгаща" схема на напречен "мираж ефект" във въздух

Интегралът по x има аналитично решение (Прудников и сътр (1983). стр 178 пример 17) и окончателно за ъгъла на отклонение на пробния лъч, перпендикулярно на повърхността ще получим:

$$\varphi_{n}(x) = \frac{2}{T_{0}} \int_{0}^{\infty} q_{a} \cos(\lambda x) \widetilde{T}(\lambda, 0) e^{q_{a} z} d\lambda.$$
(7)

В (6) и (7) с $1/T_0$ е отбелязана величината $-\frac{1}{n}\frac{dn}{dT}$, която е положителна, защото за

въздуха $\frac{dn}{dT}$ е отрицателна величина. По аналогичен начин за компонентата на ъгъла, успоредна на повърхността на образеца получаваме:

$$\varphi_{t}(x) = \frac{2}{T_{0}} \int_{0}^{\infty} \lambda \sin(\lambda x) \widetilde{T}(\lambda, 0) e^{q_{a} z} d\lambda$$
(8)

Уравнения (7) и (8) са основните за напречния мираж във въздух и плъзгаща конфигурация. На Фиг. 3 са дадени пресметнатите амплитуди и фази на двата ъгъла на отклонение за Si при честота на модулация 1 kHz и радиус на загряващия лъч 20 μ m. На Фиг. 4 са показани същите данни при същите експериментални условия за SiO₂. Разликата в коефициентите на топлопроводност между двата образеца е приблизително 100 пъти. Скокът на фазата на напречния сигнал с π при преминаване през началото се дължи на смяна на знака на сигнала в (8). Малките пикове във фазата на нормалната





Фиг. 3. Амплитуда (а,б) и фаза (в,г) на "мираж" сигнала за Si образец при честота на модулация 1 kHz. (а,в) – нормална компонента на отклонението на пробния лъч, (б,г) – компонента, успоредна на повърхността. Останалите параметри са дадени в текста и във фигурите. По оста х е нанесено разстоянието до центъра на загряващия лъч в единици радиус на загряващия лъч.



Фиг. 4. Амплитуда (a,б) и фаза (в,г) на "мираж" сигнала за SiO₂ образец при честота на модулация 1 kHz. (a,в) – нормална компонента на отклонението на пробния лъч, (б,г) – компонента, успоредна на повърхността. Останалите параметри са дадени в текста и във фигурите. По оста x е нанесено разстоянието до центъра на загряващия лъч в единици радиус на загряващия лъч.

Вижда се, че, особено нормалните компоненти на двата сигнала, силно се различават една от друга. Това се дължи най-вече на факта, че коефициентът на топлинна дифузия на Si (0.8 cm²/s) е по-голям от този на въздуха (0.2 cm²/s), докато този на SiO₂ (0.004 cm²/s) е по-малък. Разликата показва една съществена особеност на тази схема на мираж ефекта: тъй като измерванията се извършват във въздуха неговите свойства силно влияят на получения сигнал. Например вторичните максимуми на Фиг. 4а се

Глава 4. Мираж ефект

появяват поради необходимостта да се осигури непрекъсната температура от двете страни на границата твърдо тяло - въздух, както и през нея. Друга особеност на получения сигнал е неговата зависимост от редица параметри, които трудно се измерват и контролират. Такива са например радиусите и взаимното разположение на лъчите и разстоянието z между пробния лъч и повърхността. Това прави сложен анализа на чувствителността на схемата и поставя определени условия към реализацията на експерименталната установка. За получаване на добро съвпадение между теоретичните и експериментални резултати размерът на пробния лъч и успоредността му спрямо повърхността на образеца са особено критични. В разглежданията досега пренебрегнахме размерите на пробния лъч. Това е възможно ако напречните размери на пробния лъч са по-малки от топлинната дифузионна дължина (по-точно от половин дифузионна дължина на въздуха) в цялата област, където повишението на температурата не може да се пренебрегне. Силното фокусиране на този лъч води и до по-голямата му разходимост, а оттам и до по-големи размери в краищата на загрятата област. Като компромис пробният лъч слабо се фокусира като в най-тясната си част (шийка) гаусовият му радиус е около 10 µm-20 µm. Това налага условието честотата на модулация на загряващия лъч да не надхвърля няколко килохерца. При честота 1 kHz, например, топлинната дифузионна дължина на въздуха е 80 µm. Друга причина да не се работи на по- високи честоти е бързото затихване на температурната вълна с отдалечаване от интерфейса образец – въздух, което води до намаляване на сигнала с увеличаване на честотата.

За да се избегне трудоемкия анализ на влиянието на конструктивните параметри и сложната зависимост на сигнала от свойствата на образците бяха предложени редица приближения, които използват особеностите на сигнала [Bertolotti et al., Kuo et al (1986a), (1986b), (1989)). Най-голямо приложение намира методът на Kuo, който се базира на зависимостта на разстоянието между точките, където фазата на компонентата на отклонението на пробния лъч, успоредна на интерфейса се изменя с $\pm \pi/2$ спрямо тази на оптичната ос на загряващия лъч, от коефициента на топлинна дифузия α . Авторите показват, че това разстояние х се дава с формулата:

$$\mathbf{x} = \mathbf{d} + \sqrt{1.4\pi\alpha/f} , \qquad (9)$$

където d е приблизително диаметърът на загряващия лъч. Измервайки разстоянието х при няколко различни честоти на модулация f, можем да намерим α от наклона на правата в координати x като функция на единица върху корен от честотата. Този метод

дава добри резултати, но е приложим само за хомогенни образци. Постепенно, с развитието на изчислителната мощ на компютрите, се наложи тенденцията да се използват минимизационни процедури, които позволяват да се намерят търсените параметри на образците, използвайки цялата експериментална крива. За тази цел бяха необходими и се появиха подходящи теории в рамките на геометричната и вълнова оптика, които отчитат и размерите на пробния лъч [Legal Lasalle et al., Rantala et al. (1992), Glazov and Muratikov]. Измежду тях най-развита е теорията на Glazov и Muratikov, които използват вълновата оптика. Тя обаче е твърде сложна и освен това се оказва, че, с изключение на някои специални случаи, резултатите съвпадат с тези на теорията, основаваща се на геометричната оптика. В най-пълен вид последната е представена от Rantala et al. В нашите изследвания, показани и коментирани по-долу в тази глава, сме използвали именно тази теория и затова ще се спрем по-подробно на нея. Геометрията на задачата е същата, както на Фиг.2 – лъчът се разпространява по оста x, a оста z е перпендикулярна на повърхността, като образецът заема полуравнината z>0. В резултата за отклонението на пробния лъч (3) в описаната геометрия интегрирането се извършва по оста x, а диференцирането – по y и z, и следователно техния ред може да смени. Вместо (3) ще получим:

$$\frac{\mathrm{d}r_0}{\mathrm{d}s} = \varphi \approx \frac{1}{n_0} \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}T} \nabla_{\perp} \int_{x} T(x, y, z, t) \mathrm{d}x$$
(10)

Нека с Т(у, z) отбележим величината:

$$T(y,z) = \int_{x} T(x,y,z,)dx .$$
(11)

За да не претрупваме означенията не пишем в явен вид зависимостта от времето, която е синусоидална. Величината T(y,z) не е точно усреднена температура по оста x, защото не е нормирана, но нейният смисъл е подобен. Ако за нея запишем уравнението на топлопроводността във въздуха ще получим аналогично на (1.13):

$$\frac{\partial^2 T(y,z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T(y,z)}{\partial z^2} - q^2 T(y,z) = 0.$$

Температурата на границата твърдо-тяло газ може да се представи като интеграл на Фурие:

$$T(y,0) = \int_{-\infty}^{\infty} t(k)e^{iky}dk$$
(12)

Тук t(y) е подходяща функция, която се получава от едномерното уравнение, подобно на решението на (2.4) (виж и абзаците след това уравнение). Тогава температурата във въздуха на разстояние |z| = -z над повърхността на образеца ще се дава с:

$$T(y,z) = \int_{-\infty}^{\infty} t(k) e^{iky-q_a|z|} dk$$
(13)

Нека интензитетът на пробния лъч е I(y,z). Замествайки (13) в (10) с отчитане на големината на пробния лъч получаваме:

$$\varphi_{t} = \frac{1}{T_{0}} \int_{0}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy I(y, z) \frac{\partial}{\partial y} T(y, z)$$
(14)

$$\varphi_{n} = \frac{1}{T_{0}} \int_{0}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dy I(y, z) \frac{\partial}{\partial z} T(y, z)$$
(15)

Формули (14) и (15) са обобщение на (7) и (8) с отчитане на размера на пробния лъч. Приемаме, че той има следната зависимост, типична за гаусов лъч:

$$I(y,z) = I_0 \exp\left[-\frac{(y-s)^2 + (z-h)^2}{r_p^2}\right]$$
(16)

Заместваме (16) и (13) в (14) и (15). След като сменим реда на интегрирането, интегралите по у и z имат аналитично решение [Прудников и сътр. (1981), стр 344 пример 11 и стр 343 пример 4] и окончателно получаваме:

$$\varphi_{t,n}(s,h) = \operatorname{Const} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{iks} \Phi_{t,n}(k,h), \qquad (17)$$

където:

$$\Phi_{t,n}(k,h) = (ik,-q_a)t(k)\operatorname{erfw}\left(\frac{q_a r_p}{2} - \frac{h}{r_p}\right) \exp\left(-\left(\frac{kr_h}{2}\right)^2 - \left(\frac{h}{r_p}\right)^2\right)$$
(18)

И

$$\operatorname{erfw}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x); \quad \operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x).$$

Тук г_р е радиусът на загряващия лъч. Сравнявайки (17) и (18) с (7) и (8) виждаме, че вместо разстоянието у на безкрайно тънък лъч до центъра на загряващия лъч във формулите участва разстоянието s от оптичната ос на пробния лъч до центъра на загряващия и аналогично вместо височината z на безкрайно тънък лъч над повърхността на образеца участва разстоянието h на същата ос до повърхността. Формулите (17) и (18) са основните формули, които се използват при "мираж" ефекта в

т.н плъзгаща (skimming) конфигурация. Както стана въпрос вече, тази схема има един съществен недостатък: поради крайния размер на пробния лъч последният не може да мине много близко до повърхността на образеца, където сигналът е по-силен и носи повече информация за свойствата на изследвания образец. Поради това често се използва т.н. отскачаща (bouncing) схема. При нея пробният лъч се насочва под малък ъгъл (по-малък от 3° , считано от повърхността). Формулата (17) остава в сила, но с изменени $\Phi_{t,n}$.[Rantala et al (1992)]:

$$\Phi_{t}(\mathbf{k},\mathbf{h}) = \mathrm{i}\mathrm{k}\mathrm{t}(\mathbf{k}) \left[\mathrm{erfw}\left(\frac{\mathbf{q}_{a}\mathbf{r}_{p}}{2} - \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right) + \mathrm{erfw}\left(\frac{\mathbf{q}_{a}\mathbf{r}_{p}}{2} + \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right)\right] \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{r}_{h}}{2}\right)^{2} - \left(\frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right)^{2}\right) \quad (19)$$

$$\Phi_{n}(\mathbf{k},\mathbf{h}) = -\mathbf{q}_{a}\mathrm{t}(\mathbf{k}) \left[\mathrm{erfw}\left(\frac{\mathbf{q}_{a}\mathbf{r}_{p}}{2} - \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right) - \mathrm{erfw}\left(\frac{\mathbf{q}_{a}\mathbf{r}_{p}}{2} + \frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right)\right] \exp\left(-\left(\frac{\mathbf{k}\mathbf{r}_{h}}{2}\right)^{2} - \left(\frac{\mathbf{h}}{\mathbf{r}_{p}}\right)^{2}\right) \quad (20)$$

"Мираж" ефектът е един от основните методи, който се утвърди за измерване на топлопроводността на тънки слоеве и хомогенни образци. За разлика от други методи той е еднакво добре пригоден да измерва материали с добра и лоша топлопроводност. С този метод е измерен коефициентът на топлинна дифузия на диамантен слой от обогатен с 12 С въглерод [Anthony et al.], като по този начин разсейването на фонони от по-тежките атоми на 13 C силно намалява. Полученият резултат, 18.5 cm²/s, е найвисокият коефициент на топлинна дифузия при стайна температура, измерен някога. За сравнение, този на отличен топлопроводник като златото е 1.29 cm²/s. В другия край на спектъра са полимерите, чиито коефициенти на топлинна дифузия са под 0.001 cm²/s. Систематично изследване за определяне на коефициента на топлинна дифузия на лоши топлопроводници е дадено в [Bertolotti et al., Rantala et al. (1993)]. Измерената стойност на полипропилена е 0.0005 cm²/s. "Мираж" ефектът се използва също и за определяне на тензора на топлопроводност на кристали и други анизотропни тела [Quelin et al., Jeon et al]. Може да се каже, че днес "мираж" ефектът е много добре развита експериментална техника и един от най-използваните методи за локално измерване на топлинните характеристики, включително на нови материали [Ferizovic et al., Aliev et al.]. Въпреки това методът продължава да се развива с предложения за нови експериментални схеми и теоретични резултати [Imen et al., Saadallah et al.]

Освен за измерване на топлинните параметри на твърди тела и структури "мираж" ефекта се използва и за детекция на дефекти в непрозрачни тела. Тъй като

нямам работи в тази насока няма да се спирам по-подробно на този въпрос. Много добър анализ с теоретични резултати и обзор е даден в [Lepoutre et al.].

2. Изследване на зависимостта на топлопроводността на халкогенидни стъкла от структурата ([Velinov et al.])

Липсата на далечна подредба прави интересни за изследване зависимостите на физичните свойства на халкогенидните стъкла от състава и структурата им. Оказва се, че тези свойства до голяма степен зависят от топологията на стъклата. Поради тази причина особено полезно е използването на средното координационно число Z като фактор, от който зависят свойствата [Phillips, Thorpe]. Сравнявайки степените на свобода на атомите с независимите връзки понятията меко и твърдо аморфно тяло бяха въведени. Преходът от единия към другия вид се осъществява при Z=2.4, където двете числа съвпадат. Там бяха наблюдавани особености в редица зависимости свойствасъстав на халкогенидните стъкла. Освен това беше показано, че оптичните и физикохимичните свойства на тези стъкла показват особености и при Z=2.67, свързани със структурни фазови преходи. При Z=2.67 структурата преминава от напълно развита двумерна мрежа в тримерна. Топлинните свойства на твърдите тела са силно зависими от структурата им, защото се определят от трептенията на изграждащите ги атоми, йони или молекули, които от своя страна пък зависят от подредбата на последните и силите, действащи между тях. Ние изследвахме зависимостта на коефициента на топлинна дифузия от състава на две семейства халкогенидни стъкла: Ge_xAs_{40-x}S(Se)₆₀. При x=0 и x=2.7 средните координационни числа Z са съответно 2.4 и 2.67. При Z=2.4 очакваният механичен преход съвпада и с химично подреждане (няма Ge), но при 2.67 химично подреждане не съществува. Така, измервайки композиционната зависимост на коефициента на топлинна дифузия около двете числа, ще можем да оценим влиянието на химичното и топологично подреждане.

Халкогенидните стъкла бяха синтезирани в Института по твърдо тяло на БАН от групата на Проф. Ватева. Съответните количества Ge, As, Se и S с 99.999% чистота бяха херметично затваряни в кварцови ампули при 10⁻³ Тогг и сместа беше размесвана в продължение на 30 ч., от които поне 12 ч. при температури над 800°. Получените образци представляваха плочки с размери няколко милиметра и дебелина около милиметър. При честотите на модулация на загряващия лъч, които използвахме тези дебелини бяха повече от пет пъти по-големи от дължината на топлинната дифузионна дължина и следователно могат да се считат за топлинно дебели. Еллипсометрично беше

проверено, че поглъщането на светлината става близо до повърхността в слоеве с размери 0.1-0.2 µm. Това позволи при по-нататъшните пресмятания да приемем, че цялата енергия се поглъща на повърхността. За сравнение при нашите измервания топлинната дифузионна дължина беше около 120-180 µm.

Експерименталната установка, с която бяха извършени измерванията е показана на Фиг. 5. Тя е резултат на усилията ни заедно с колегата Светлозар Сърнев от Лабораторията по фотоакустика на Физическия факултет и няколко студента. Загряващият лазер е Не-Ne лазер с максимална мощност 40 mW, пробният също е Не-Ne с мощност 0.7 mW. Експериментално проверихме, че светлина от загряващия лъч не влиза в детектора. С помощта на лещи загряващият лъч беше фокусиран до 45 µm, а шийката на пробния лъч беше 32 µm. И двата диаметъра бяха измерени с помощта на т.н. техника на острието (knife edge) [Khosrofian and Garetz]. Честотата на модулация беше в диапазона между 6 Hz и 15 Hz. Толкова ниски честоти се налагат поради факта, че тези стъкла са лоши топлопроводници. При още по-ниски честоти обаче резултатите не са добри, защото трябва да се отчита и конвекцията на въздуха. Беше използвана отскачаща конфигурация, като пробният лъч падаше под около 2°, считано от повърхността. Изменението на положението на пробния лъч беше регистрирано с



Фиг. 5 Експериментална установка за "мираж" ефект

квадрантен детектор и синхронен детектор PARC 5301. Мощностите и на двата лъча бяха измервани и използвани за нормализиране на сигнала. Образецът беше монтиран в стоманен държател, изработен от цяло парче метал (без сглобки), за да се гарантира съответната прецизност. Бяха измервани както напречния, така и нормалния сигнал и след нормализация експерименталните данни бяха сравнявани с теоретичните пресмятания (19) и (20). Конфигурациите на двата лъча, както и величините h и s са показани на Фиг. 6. Две процедури бяха използвани, за да се повиши точността и надеждността на измерванията. Първо, въпреки че размерите на лъчите бяха известни с точност 1 µm, те бяха считани за свободни параметри, които да се определят от минимизационни процедури. Второ, понеже h не може точно да се измери бяха минимизирани няколко измервания едновременно, извършени при една и съща честота, но при различни h. За повече подробности вж. [Гатешки]



Фиг. 6. Геометрия на загряващия и пробния лъч и значение на разстоянията h и s.

Разликите в h могат да се контролират и измерват с точност 1 µm. При минимизация по метода на най-малките квадрати тези две процедури позволяват да се избегнат минимуми, които не отговарят на действителни параметри на измерваните образци и геометрия на сигнала, каквито неминуемо възникват при минимизация по няколко параметъра. Изчисленията бяха осъществени на DEC-Alpha миникомпютър. Мярка за точността на експеримента беше величината:

$$\operatorname{var} = \frac{\sum_{i} (\phi_{i}^{e} - \phi_{i}^{t})^{2}}{\sum_{i} (\phi_{i}^{e})^{2}},$$

където със буквите е и t са означени експериментално получените нормирани



Фиг. 7 Нормирана амплитуда на отклонението на лъча, успоредно на повърхността за Ge₂₅As₁₅Se₆₀; - теоретични и експериментални данни.

отклонения на лъча и теоретично пресметнатите, съответно. В нашите измервания тя варираше между 0.004 и 0.0006. На Фиг. 7 са дадени теоретичните и експериментални криви за образеца Ge₂₅As₁₅Se₆₀.

Получените резултати за коефициента на топлинна дифузия за двете семейства Ge_x-As_{40-x}-Se₆₀ и Ge_x-As_{40-x}-S₆₀ са показани на Фиг. 8, както и в таблица в [Velinov et al.].



Фиг. 8. Коефициент на топлинна дифузия като функция на състава за две семейства халкогенидни стъкла: Ge_x-As_{40-x}-Se₆₀ и Ge_x-As_{40-x}-S₆₀.

Измененията на коефициента на топлинна дифузия със състава на стъклата може да се интерпретират на базата на химическото и топографско подреждане. При Z>2.4 в началото този коефициент намалява, но след Z>2.55 започва да нараства. Намаляването без съмнение е свързано с вкарването на допълнителен елемент – Ge, което води до допълнително разсейване на фононите поради нарушаване на химичната подредба. С увеличаването на концентрацията на германиевите атоми започват да се образуват квазимолекулни комплекси не само на основата на As $(AsSe(S)_{3/2}$ пирамидални структури) но и на основата на Ge $(GeSe(S)_{4/2}$ тедраедри). Тези структури образуват слоеста система (подобно на графит). Може би тази подредба е причината след 2.55 α да расте със Z. При Z=2.67 слоестата структура е напълно развита и при по нататъшното нарастване на Z започва тримерно омрежване. Вижда се, че при тази стойност на Z се наблюдават особености в хода и на двете криви: инфлексна точка за Ge_x-As_{40-x}-S₆₀ семейство и смяна на наклона на правата за Ge_x-As_{40-x}-S₆₀ семейството.

Направените измервания показват голямата чувствителност на коефициента на топлинна дифузия към структурата на твърдото тяло. Особено интересно е поведението около Z=2.67, където няма химично подреждане, а само топологичен преход. За понататъшна дискусия и сравнение с други резултати виж [Velinov et al.].

3. Влияние на топлинното разширение на образците върху мираж сигнала при отскачаща конфигурация. ([Velinov and Panev])

По-време на експериментите, описани в предния параграф бяха регистрирани отклоненията на лъча както успоредни, така и перпендикулярни на повърхността. В процеса на обработване на експерименталните резултати, обаче, установихме, че формата на експерименталните зависимости на ъгъла на отклонението, перпендикулярно на повърхността, ϕ_n , не съвпада с теоретичните криви (20). На Фиг. 9



Фиг. 9 Нормирана амплитуда на отклонението на лъча, перпендикулярно на повърхността за Ge₂₅As₁₅Se₆₀; - теоретични и експериментални данни.

са показани резултати, аналогични на Фиг. 7, но за φ_n , а не за φ_t . Вижда се качественото различие между теоретичната и експерименталната крива. Теоретичната крива беше получена с данни от отклонението на пробния лъч, успоредно на повърхността (Фиг. 7). Разликите в двете криви са прекалено симетрични, за да бъдат приписани на неправилна юстировка, например. Освен това юстировката беше многократно проверявана, а разлики, подобни на тези на Фиг. 9 са наблюдавани и от други автори. Това ни накара да мислим, че разликата се дължи на неотчетен ефект и това найвероятно е изкривяването на повърхността, дължащо се топлинното разширение. В [Velinov and Panev] теоретично е пресметнато отклонението на лъча, дължащо се на това изкривяване. Нека падащият лъч се разпространява в равнината х=ѕ и косинус директорите му са (0, n, l), а пресечната точка на лъча с повърхността приемаме, че съвпада с тази на непертурбирана равнина (s,-nh/l,0). Тогава се показва, че уравнението на правата на отразения лъч (x', y', z') е:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}' \\ \mathbf{y}' \\ \mathbf{z}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{s} \\ -(n/1)\mathbf{h} \\ \mathbf{0} \end{pmatrix} + \left(\left| \operatorname{grad}(\mathbf{F}) \right|^2 \hat{\mathbf{I}} - 2\operatorname{grad}(\mathbf{F})\operatorname{grad}(\mathbf{F}) \right|_{\substack{\mathbf{x}=\mathbf{s} \\ \mathbf{y}=-n/1}} \begin{pmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{n} \\ \mathbf{1} \end{pmatrix} \mathbf{t}$$
(21)

B (21) grad(F) =
$$\left(-\frac{\partial f(x^2 + y^2)}{\partial x}, -\frac{\partial f(x^2 + y^2)}{\partial y}, 1\right)$$
, а $f(x,y)$ е кривата, която описва

повърхността на образеца с отчитане на топлинното разширение.

Приемаме освен това, че двата ефекта на отклонение на отразения пробен лъч, "мираж ефекта" и дефлекцията от изкривената повърхност са независими. За сравнение в експерименталните резултати е необходимо още да се отчете размерът на пробния лъч. Отчитайки всичко казано дотук беше написана програма отново за DEC-Alpha Ha фигура (10)миникомпютър. ca показани резултати за GaAs Вижда се, че теоретичните пресмятания, включващи двата ефекта много добре съвпадат с експерименталните резултати. Други примери са дадени в [Velinov and Panev, Панев].



Фиг. 10. Амплитуда и фаза на нормалната компонента на отклонението на пробния лъч с отчитане на дефлекцията от изкривяването на повърхността поради температурното разширение. Образецът е GaAs, честотата на модулация е 30 Hz, а ъгълът на падане – 5.5° (отчитан от повърхността). Плътната линия представлява чистият "мираж" ефект.

Литература към глава 4 (30 цитирани заглавия)

- Гатешки М. (1995) Експериментално изследване на топлинните свойства на халкогенидни стъкла от системата Ge-As-Se. Дипломна работа за придобиване на учебна степен магистър. Физически факултет, СУ.
- Панев Н (1996) Влияние на топлинното разширение на вешествата върху сигнала в отскачаща конфигурация на мираж метод. Дипломна работа за придобиване на учебна степен магистър. Физически факултет, СУ.
- Прудников А., Ю. Брычков, О. Маричев (1981) Интегралы и ряды Москва, Наука.
- Прудников А., Ю. Брычков, О. Маричев (1983) Интегралы и ряды: специальные функции, Москва, Наука.
- Aamodt L., J. Murphy (1981) Photothermal measurements using a localized excitation source. *J. Appl. Phys.* **81** 4903-4914.
- Aliev A., Y. Gartstein, R. Baughman (2011) Mirage effect from thermally modulated transparent carbon nanotube sheets. *Nanotechnology* **22** 435704.
- Anthony T., W. Banholzer, J. Fleischer, L. Wei, P. Kuo, R. Thomas, R. Pryor (1990) Thermal diffusivity of isotopically enriched ¹²C diamond. *Phys. Rev. B* **42** 1104-1111.
- Bertolotti M., R. LiVoti, G. Liakhou, C. Siblia (1993) On the photodeflection method applied to low thermal diffusivity measurements. *Rev. Sci. Instrum.* **64** 1576-1583.
- Boccara A-C., D. Fournier, J. Badoz (1980) Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". *Appl. Phys. Lett.* **36** 130-132.
- Ferizovic D, L. Hussey.,S. Huang (2009) Determination of the room temperature thermal conductivity of RuO₂ by the photothermal deflection technique. *Appl. Phys. Lett.* **94** 131913.
- Glazov A., K. Muratikov (1994) Simulations of photodeflection measurements of thermal diffusivity of solids: Wave optics approach. J. Appl. Phys. **76** 3279-3824.

- Imen G., A. Amara, N. Yacoubi, T. Ghrib (2008) Effect of beam sizes on the amplitude and phase of photothermal deflection signals for both uniform and nonuniform heating. *Appl. Opt.* 47 1054-1062.
- Jackson W., N. Amer, A. C. Boccara, D. Fournier (1981) Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Appl. Opt.* **20** 1333-1344.
- Jeon P., H.Ki, J. Yoo (2008) A theoretical study for photothermal deflection for the thermal conductivity measurement of anisotropic materials. *Modern Physics Letters B* **22** 905-910.
- Khosrofian, J., B. Garetz (1983) Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data. *Appl. Opt.* **22** 3406-3410.
- Kuo P., E Sedler, L. Favro, R. Thomas, (1986b) Mirage effect measurement of thermal diffusivity. Part II: theory *Can. J. Phys.* 64 1168-1170.
- Kuo P., M. Lin, B. Reyes, L. Favro, R. Thomas, D. Kim, S. Zhang, L. Inlehart, D. Fournier, A-C. Boccara, N. Yacoubi (1986a) Mirage effect measurement of thermal diffusivity. Part I: experiment *Can. J. Phys.* 64 1165-1167.
- Kuo P., L. Favro, R. Thomas (1989) Mirage detection of thermal waves, in Photothermal investigations of solids and fluids, J. Sell (ed), Academis Press, Boston
- Legal Lasalle E. F. Lepoutre, J.P. Roger (1988) Probe beam effects in photothermal deflection experiments. *J. Appl. Phys.* 64 1-5.
- Lepoutre F., D. Balageas, Ph. Forge, S. Hirshi, J. Rouland, D. Rochais, F. Chen (1995) Micron scale thermal characterization of interfaces parallel or perpendicular to the surface. J. Appl. Phys. **78** 2208-2223.
- Mandelis A. (ed) (1987) Photoacoustic and thermal wave phenomena in semiconductors. North-Holland, New York, Amsterdam, London.
- Mandelis A. (ed) (1992) Principles of PT detection in solids. Elsevier Science, New York
- Phillips J. (1979) Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. J. Non-Cryst. Sol. **34** 153-181.
- Quelin X., B. Perrin, G. Louis (1995) Mirage effect: a theoretical and experimental study of anisotropic media in rear configuration *J. Appl. Phys.***77** 2291-2296.
- Rantala J., J. Jaarinen, P.Kuo (1992) The effects of experimental parameters in the thermal diffusivity measurements of oriented polymer films using mirage effect: computer simulations. *Appl. Phys. A* 55 586-595.
- Rantala J., L. Wej, P. Kuo, J. Jaarinen, M. Luukkala, R. Thomas (1993) Determination of thermal diffusivity of low-diffusivity materials using the mirage method with multiparameter fitting. J. Appl. Phys. 73 2714-2723.
- Saadallah F., L. Attia, S. Abroug, N. Yacoubi (2007) Photothermal investigations of thermal and optical properties of liquids by mirage effect. *Sensors and Actuators A* **138** 335-340.
- Thorpe M. (1983) Continuous deformations in random networks. J. Non-Cryst. Sol. 57 355-370.
- Velinov T., M. Gateshki, D. Arsova. E. Vateva (1997) Thermal diffusivity of Ge-As-S(Se) glasses. *Phys. Rev B.* **55** 1104-1107.

Velinov T., N. Panev (1997) The influence of thermal expansion of solids on the mirageeffect signal. *Meas. Sci. Technol.* **8** 1001–1005.

Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия

Повърхнинните плазмони и вълноводните моди са електромагнитни вълни, които се разпространяват при специални условия в определени структури. Ето защо успешната реализация на микроскопиите, базирани на тези вълни съществено зависи от правилно подбраните и изработени структури. В тази глава ще се спрем на изработката и характеризирането на подобни структури, както и на апаратурата, която беше като създадена в лабораторията, и ще обърнем специално внимание на основните характеристики на тези моди, влияещи на разделителната способност и чувствителността на разглежданите микроскопски техники.

Плазмонната микроскопия и много близката до нея микроскопия на вълноводни моди се развиват в последните 25 години. От първата работа върху плазмонна микроскопия [Yeatman and Ash], появила се през 1987 г. до наши дни беше изминат дълъг път, през който методите бяха значително усъвършенствани, за да може разделителната способност да се подобри на два порядъка (от около 25 µm [Yeatman and Ash] до приблизително 0.3 µm [Somekh et al.]), а чувствителността и бързината също да покажат подобен прогрес. Първата работа по вълноводна микроскопия се появява през 1990 [Hickel and Knoll].

1. Кратка история на повърхнинните плазмони

Повърхнинните плазмони са двумерни електромагнитни вълни. Те се разпространяват на границата на две среди, едната от които трябва да има отрицателна реална част на диелектричната си проницаемост, или с други думи имагинерната част на показателя на пречупване трябва да е по-голям от реалната му част. С отдалечаване от тази граница и в двете посоки електромагнитното поле намалява експоненциално. По тази си характеристика тези вълни много наподобяват затихващите вълни, образувани при преминаване на оптични вълни от среда с по-голям към среда с по-малък показател на пречупване и ъгли по-големи от критичния с тази разлика, че затихването е и в двете среди.

За първи път за плазмони, наричани в началото "аномални вълни в дифракционни решетки", започва да се говори в началото на миналия век, когато R. W. Wood докладва и се опитва да обясни в редица статии явления (минимуми в отражението), които не се описват от теорията на решетките, и които той наблюдава при решетките, изработвани от него. По-късно Fano [Fano] създава теория, в която

описва възникването на оптични моди на метални повърхности, носещи днес неговото име. За повърхнинни плазмони, и в по-общия случай, за повърхнинни поляритони започва да се говори, когато се утвърждава разбирането, че тези явления се дължат на свързването на електромагнитната вълна с елементарни възбуждания в твърдото тяло. Първоначално това е било установено при преминаване на бързи електрони през метални слоеве и през 1957 г. R. H. Ritchie създава съответната теория [Ritchie], която днес се смята за основната в тази област. Както ще стане ясно по-надолу, не е възможно възбуждане на повърхнинни поляритони чрез директното осветяване на границата на две среди, защото законът за запазване на импулса не се изпълнява. В края на 60 години бяха реализирани две експериментални схеми, които позволяват по оптичен път да се възбуждат повърхнинни поляритони в обемни материали (т.н. конфигурация на Otto и в тънки слоеве (конфигурация на Kretschmann [Kretschmann and Reather]). Оттогава започва и широкото използване на повърхнинните плазмони, в началото главно за определяне на дебелини, оптични константи и структура на различни тънки слоеве [Kretschmann]. Основните резултати от изследванията в тази насока, фундаментални и приложни, са обобщени в книгата на проф. Heintz Raether [Raether], където е дадена и общирна литература по въпроса. В по-широк аспект се разглежда въпросът за съществуването на различни моди в многослойни структури, включително и на повърхности, които не са плоски. В две книги, появили се през 1982 г., могат да се намерят пълни обзори на постигнатите теоретични и експериментални резултати дотогава и които и до днес служат за отправна точка и справочник, както за тези, които искат да се запознаят с темата, така и за работещите в тази област [Agranovich and Maradudin (ed), Boardman (ed)]. Също през 1982 г. се появява статията на Nylander, Liedberg и Lind [Nylander et al.], която разглежда използването на повърхнинните плазмони за детекция на газове. Тази работа поставя началото на едно друго, и може би най-широко, направление за приложението на повърхнинните плазмони – за химични и биохимични сензори. Невъзможно е публикациите по темата да бъдат систематизирани тук. Тези, които се интересуват от въпроса могат да се обърнат към две книги: [Schasfoort and Tudos, Homola] и към съществуващите (твърде) много обзори. В момента плазмонните биосензори са най-често използваните афинитетни биосензори (т.е. биосензори, които се основават на специфични реакции между две молекули, например антитяло-антиген или DNA-DNA). Основното предимство на тези сензори се дължи на изключителната чувствителност на коефициента на отражение в близост до

ъгъла на резонансно възбуждане на повърхнинни плазмони от промени, които се извършват на повърхността, на която се възбуждат плазмони, например при натрупване на вещество в следствие на химична или биореакция. В момента е възможно да бъде регистриран слой, отложен на металната повърхност с ефективна дебелина под 0.5 nm. В края на 80-те години възниква идеята да се съчетае тази изключителна чувствителност в дълбочина (надлъжна разделителна способност) с добра напречна разделителна способност и така възниква плазмонният микроскоп [Yeatman and Ash]. На плазмонната микроскопия са посветени следващите няколко глави и затова повече за нея тук няма да говорим.

2. Свойства на повърхнинни плазмони

Пресмятанията в тази част могат да се намерят в много монографии [Raether] и статии. Тук ги привеждам за пълнота, а също и поради тяхното значение за въпросите, разглеждани в тази и следващите глави.

2.1. Повърхнинни плазмони на границата между две полубезкрайни среди

Възможно ли е да съществува двумерна електромагнитна вълна. За да отговорим на този въпрос да разгледаме монохроматична вълна, която се разпространява по една равнина без да поставяме други ограничения освен изискването средите да имат относителна магнитна проницаемост единица. Това изискване, изпълнено за огромната част от практически използваните материали, в случая не е съществено, а само опростява пресмятанията. Геометрията на задачата е дадена на Фиг. 1. Ще разгледаме първо р-поляризирана вълна, която в случая има компоненти:





$$z>0 \qquad E_{2} = (E_{z2}, 0, E_{x2}) \exp[i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)]$$

$$H_{2} = (0, H_{y2}, 0) \exp[i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t)]$$

$$z<0 \qquad E_{1} = (E_{z1}, 0, E_{x1}) \exp[i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)]$$

$$H_{1} = (0, H_{y1}, 0) \exp[i(k_{x1}x - k_{z1}z - \omega t)]$$
(1)

За полетата (1) трябва да са в сила уравненията на Максуел:

$$rotH = \varepsilon_{0}\varepsilon_{r} \frac{\partial E}{\partial t}$$

$$rotE = -\mu_{0} \frac{\partial H}{\partial t}$$

$$div\varepsilon_{0}\varepsilon_{r}E = 0$$

$$divH = 0$$
(2)

и граничните условия за непрекъснатост на тангенциалните полета на електричния и магнитния вектор и нормалните компоненти на електричната и магнитната индукция:

$$E_{x1} = E_{x2}$$

$$H_{y1} = H_{y2}$$

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2}$$
(3)

От първото и второто уравнения (3) следва, че k_{x1}=k_{x2}. От първото от уравненията (5.2) и първото и второто уравнения (3) получаваме хомогенна система от линейни уравнения:

$$H_{y1} - H_{y2} = 0$$

$$\frac{k_{z1}}{\epsilon_1} H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\epsilon_2} H_{y2} = 0$$
(4)

За да има решение една хомогенна система от линейни уравнения трябва детерминантата й да е нула:

$$\frac{\mathbf{k}_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{\mathbf{k}_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \tag{5}$$

По същество (5) ни дава дисперсията на тази вълна, защото като познаваме функцията $\varepsilon(\omega)$ от него намираме зависимостта $\omega(k)$. От връзката между честотата и вълновия вектор в двете среди имаме:

$$k_x^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 i = 1,2$$
(6)

и замествайки k_{zi} от (6) в (5) получаваме:

$$k_{x} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_{1} \varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \right)^{0.5}$$
(7)

Ако приемем, че средата 1 е диелектрик с реална и положителна диелектрична константа ε_1 , то за да е изпълнено (5) трябва реалната част на ε_2 да е отрицателна. Уравнение (7) може да се запише по следния начин:

$$k_{x} = k \left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \right)^{0.5}, \tag{8}$$

където k= $\omega/v=\omega n/c$ е големината на вълновия вектор на оптичната вълна, разпространяваща се в средата 1. От (8) и условието реалната част на ε_2 да е отрицателна следва, че $|k_x| > |k|$, т.е компонентата на вълновия вектор на плазмоните, които могат да се възбудят между двете среди, успоредна на границата между тях е поголяма по абсолютна стойност от вълновия вектор на разпространение на оптична вълна в диелектрика. По този начин законът за запазване на импулса (или вълновия вектор) не може да се изпълни и директното оптично възбуждане на плазмони на границата на две полубезкрайни среди е невъзможно.

С подобни пресмятания се показва, че не е възможно да се възбуди двумерна оптична вълна с s-поляризирана вълна. Преди за завършим тази точка ще изброим найважните свойства на плазмоните (някои от тях не сме доказали):

- При определени условия на границата между две среди могат да се разпространяват повърхнинни ЕМ вълни. Те затихват експоненциално с отдалечаване от границата;
- Повърхнинните електромагнитни вълни са свързани с елементарни възбуждания в средата и затова говорим за повърхнинни поляритони. В случай на метал възбужданията са свързани с колективното движение на електронния газ, поради което се наричат повърхнинни плазмони;
- Повърхнинните поляритони могат да се възбудят само с р- поляризирана светлина, като необходимото условие за възбуждането им е реалната част на диелектричната проницаемост на активната среда да е отрицателна и същевременно по модул да е по-голяма от тази на диелектричната среда (8).

- Вълновият вектор на фотоните k_{ph}, разпространяващи се в диелектричната среда е по-малък от този на плазмоните k_{sp.}
- Поляритоните изминават определено разстояние по продължението на повърхността преди да предадат енергията си под формата на Джаулова топлина в активната среда по която се разпространяват. За характеризиране му се приема величината L = 1/2k_x, където величината в знаменателя е имагинерната част на вълновия вектор на плазмоните. Тя зависи от дължината на възбуждащата вълна, от диелектричната проницаемост на средите и обикновено е от порядъка на няколко микрона до няколко милиметра.

2.2 Вълни в тънък метален слой между две диелектрични среди.

Един от основните въпроси, който вълнува физиците, работещи в областта, е какви вълни могат да се разпространяват в слоести структури, съдържащи метални слоеве. Основна работа, поставяща начало в теоретичните и експериментални изследвания по въпроса е работата на Есопотои [Есопотои]. Той разглежда случая, когато имагинерната част на диелектричната константа на метала е пренебрежима и в резултат не може да предскаже всички възможни моди. През 1981 г. Sarid публикува работата си [Sarid], където се предсказва теоретично съществуването на "далеко разпространяващи се повърхнинни плазмонни вълни" (long-range surface plasma waves). С отчитането на имагинерната част на диелектричната проницаемост на метала и при клоняща към нула дебелина на металния слой в него е възможно да се разпространяват плазмонни вълни, които много слабо затихват и причината е, че само малка част от електромагнитното поле се намира в метала. През 1983 г. две групи едновременно публикуваха експериментални наблюдения на този тип плазмони [Craig et al., Quail et al.]. Найпълното разглеждане на тези моди е направено в [Burke et al.]. Преди да ги разгледаме ще напомня понятията "orpaниченa" (bounded) и "изтичаща" (leaky) вълна в една вълноводна структура. Казваме, че в един тънък слой се разпространява ограничена вълна, ако електромагнитното поле в заобикалящите го среди затихва експоненциално. В противен случай говорим за изтичаща вълна, като тя може да "изтича" както в двете среди, така и само в едната. Математически това се свежда до факта, че константите в експоненциалните членове, с които се описва полето в средите, граничещи със слоя

могат да бъдат положителни или отрицателни. Те се определят от конкретните стойности в уравнението за дисперсия:

$$\tanh(S_2h)(\varepsilon_1\varepsilon_3S_2^2 + \varepsilon_m^2S_1S_3) + [S_2(\varepsilon_1S_3 + \varepsilon_3S_1)\varepsilon_m] = 0.$$
(9)

Уравнение (9) се получава от граничните условия по аналогичен начин на (7) и при следните предположения за напречното поле f(z) в трите среди (геометрията е подобна на тази на Фиг. 1, с тази разлика, че има две граници при z=0 и z=h:

1.
$$f(z) = e^{S_1 z}, z < 0$$

2. $f(z) = \cosh(S_2 z) + \frac{S_1 \varepsilon_m}{S_2 \varepsilon_1} \sinh(S_2 z), 0 > z > h$ (10)
3. $f(z) = \left[\cosh(S_2 z) + \frac{S_1 \varepsilon_m}{S_2 \varepsilon_1} \sinh(S_2 z)\right] e^{-S_3(z-h)}, z > h.$

В (9) и (10) са приети следните означения: h – дебелина на слоя, ε_1 , ε_2 и ε_m са диелектричните константи на двете (диелектрични) заобикалящи среди и метала, съответно, k_0 е вълновото число във вакуум, k_x е комплексната компонента на вълновите числа, успоредна на границите между средите (наричана още константа на разпространение и една и съща за всички среди) и:

$$S_{1}^{2} = k_{x}^{2} - \varepsilon_{1}k_{0}^{2}$$

$$S_{2}^{2} = k_{x}^{2} - \varepsilon_{m}k_{0}^{2}$$

$$S_{3}^{2} = k_{x}^{2} - \varepsilon_{3}k_{0}^{2}$$
(11)

Различните случаи на ограничени и изтичащи вълни се получават от нееднозначността на функцията корен квадратен. Вигке и неговите съавтори показват, че в общия случай в такъв слой могат да се разпространяват две изтичащи и две ограничени вълни. В някои случаи на симетрия (например средите 1 и 3 са еднакви) не всички моди се проявяват. От гледна точка на използването на плазмонните моди съществува съществена разлика между ограничени и изтичащи вълни. Последните могат да възбуждат с т.н. метод на Кречман, за разлика от ограничените.

Когато слоят е тънък, то повърхнинните плазмони, възбудени на двете граници си взаимодействат и в резултат се получават симетрични и антисиметрични моди. Под симетричен мод се разбира такъв, чийто напречен електричен вектор не се нулира в слоя и обратно за антисиметричен. Тези дефиниции не са универсални и трябва да се уточняват в конкретните случаи. В случай на достатъчно дебел слой (типично сравним с дебелината на проникване на електромагнитното поле в метала) осцилациите на плазмоните около двете граници престават да си взаимодействат и се стремят към повърхнинните вълни на двете граници между полубезкрайни равнини.

Този случай е особено интересен за практиката и ще го разгледаме по-подробно. Оптичният лъч пада върху страничната стена на стъклена призма така, както е показано на Фиг. 2 и достига хипотенузата й, върху която е нанесен метален слой (т.н. конфигурация на Kretschmann). Дебелината на този слой е съществена за възбуждането на плазмони и оптималната й стойност зависи от вида на метала и дължината на вълната. За областта около λ =600 nm за Au и Ag тя е типично 50 nm, докато за Al e 15 nm. Когато вълната премине в стъклото, вълновият й вектор нараства от k₀ на k₀n. Понатам вълната преминава през тънкия метален слой и достига интерфейса метален



Фиг. 2 Конфигурация на Kretschmann.

слой - въздух. Ако:

$$n\sin\theta \equiv \operatorname{Re}(k_{x})/k_{0} = \operatorname{Re}\left(\frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{m}}{\varepsilon_{3} + \varepsilon_{m}}\right)^{0.5},$$
(12)

то на границата метален слой диелектрична среда ще се възбуди повърхнинна плазмонна вълна, защото тангенциалната проекция на вълновия вектор на оптичната вълна съвпада с реалната част на вълновия вектор на плазмонната вълна. Ъгълът на падане върху слоя, θ , е по-голям от ъгъла на пълно вътрешно отражение стъкло-въздух и затова е необходима призмата (често тя е цилиндрична). Вълновият вектор, при който това се получава може да се определи от дисперсионните условия $\omega(k)$ за оптичните вълни в призмата и (12). Ако приемем, че горната диелектрична среда е въздух, а ε_m се дава с уравнението на Друде:

$$\varepsilon_{\rm m} = 1 - \frac{\omega_{\rm p}^2}{\omega^2} \quad , \tag{13}$$

то трите дисперсионни криви: оптична вълна във въздух, стъкло и (12) са показани на Фиг. 3. Пресечната точка между последните две криви е точката, където се възбуждат плазмони на границата въздух-метален слой. Ако сканираме по ъгъла θ то при даден



Фиг. 3. Дисперсни криви на свободно разпространяващи се оптични вълни във въздух, стъкло и на плазмони, разпространяващи се на границата въздух-метал (взета от http://www.optrel.de/pdfs/flyer/spr-prinzip.pdf).



Фиг. 4. Интензитет на отразената вълна като функция на ъгъла на падане върху металния слой за структурата стъкло-метален слой-въздух.

ъгъл, съответстващ на точката на пресичане, в интензитета на отразения лъч ще се наблюдава дълбок и тесен минимум. При този ъгъл енергията на оптичната вълна резонансно се предава на повърхнинните плазмони. Типична крива на зависимостта на отражението от ъгъла е показана на Фиг. 4. Ако дебелината на металния слой е оптимална то отражението е нула. Тъй като резонансният ъгъл е по-голям от критичния се оказва, че цялата енергия на падащия лъч е предадена на металния слой под формата на осцилации на свободните електрони. От своя страна енергията на тези неравновесни осцилации на електроните се предават на решетката чрез електрон-фононно взаимодействие и в крайна сметка енергията на падналия лъч се превръща в топлина. Тук трябва да изясним един въпрос: очевидно този мод е изтичащ откъм страната на стъклото (иначе не може да се възбуди по този начин) и ограничен откъм страната на въздуха. Защо тогава при резонансния ъгъл не се наблюдава отражение т.е. "изтичане на енергия'. Отговорът се крие в природата на светлината: отразените при този ъгъл от двете граници (стъкло-метал и метал-въздух) оптични вълни интерферират деструктивно, отразена вълна не се наблюдава и цялата енергия е заловена в металния слой. В следващата глава ще видим как тази енергия може да се визуализира след превръщането й в топлина чрез ФТ микроскоп.

Резонансната крива се характеризира с три параметъра (Фиг.4): стойност на резонансния ъгъл, полуширина и стойността на отражението при резонансния ъгъл. В следващите точки на тази глава ще обсъждаме по-подробно зависимостта на тези параметри от различни фактори.

2.3 Свойства на вълноводните моди в диелектрични слоеве с метални граници

В тази точка на кратко ще разгледаме вълноводното разпространение в плоски диелектрични слоеве, когато те граничат поне от едната страна с метал. Дълго време такива структури са пренебрегвани поради невъзможността им да пренасят енергия на големи разстояния. Оказва се обаче, че такива структури имат други достойнства, например те усилват значително електромагнитното поле и позволяват да се възбуждат вълноводни моди в диелектрични слоеве по метода на Kretschmann. Основните характеристики на тези моди са разгледани в [Otto and Sohler, Reisenger, Kaminov et al., Kovacs and Scott] и в глава от книгата, редактирана от Boardman [Kovacs]. Otto and Sohler разглеждат системата диелектричен слой между една метална и една диелектрична полубезкрайна равнина. За опростяване на пресмятанията те приемат

диелектричната проницаемост на метала за реално отрицателно число, т.е пренебрегват имагинерната й част. Задачата е намирането на константите на разпространение на различните моди като функция на дебелината на слоя. Тя се свежда до намиране нулите на уравнение, подобно на (9), но вместо хиперболичен тангенс стои тангенс. На практика двете уравнения са различни записи на една и съща зависимост, което се вижда, като се отчете връзката между горните функции с комплексни аргументи. Тъй като tan е периодична функция то и решенията за дадена дебелина на слоя са повече от едно (т.е дадената структура подържа повече от един мод при определена честота или функцията $\omega(k)$ не е еднозначна) и растат с увеличаване на дебелината на слоя. За разлика от плазмоните, които се възбуждат само с р-вълна, вълноводите подържат моди с т.н. ТМ и ТЕ поляризации. При ТМ поляризация магнитното поле е насочено перпендикулярно на разпространението на вълната и успоредно на стените на вълновода, а при ТЕ вълните така е разположен електричния вектор. В конфигурацията на Kretschmann TM съответства на р-вълна, а TE – на s-вълна. Двамата автори откриват две важни разлики между диелектрични вълноводи с диелектрични среди и тези с една метална среда:

1. За даден мод ТЕ и ТМ вълните сменят местата си във равнината ω(k). Когато диелектричния слой граничи с две среди непоглъщащи среди, то кривата за ТЕ мода лежи в дясно от тази на ТМ мода. Когато едната околна среда е поглъщаща (метал) редът се променя

2. Известно е, че във вълноводите с диелектрични стени съществува критична дебелина, под която при дадена дължина на вълната светлината не може да се разпространява в тях. При вълноводите с поне една метална стена критична дебелина не се наблюдава за ТМ мода. Когато дебелината на слоя клони към нула ТМ вълната, разпространяваща се в слоя по свойствата си започва да клони към повърхнинната плазмонна вълна, разпространяваща се на границата между двете заобикалящи вълновода среди (когато дебелината е нула, то на практика съществува само тази граница между две неограничени среди – метал и диелектрик.

От гледна точка на приложенията много важно е следното обстоятелство: металната стена може да се замени с тънък (десетки nm) метален слой върху друг диелектрик. Това обстоятелство позволява модите във вълноводния слой да бъдат възбудени с помощта на конфигурацията на Kretschmann (разбира се в този случай те се превръщат в изтичащи).



Фиг. 5 Теоретично пресметнати криви, показващи връзката между вълновото число за различни моди и дебелината на слоя. Случай (а) – слоя е диелектрик с показател на пречупване 1.31 и дължината на вълната е 1 μm; околната среда е въздух. Случай (б) – както (а), но едната среда е Al (ε=-60). Фигурата е взета от [Otto and Sohler]

Разгледаните две конфигурации (метален или диелектричен слой между две полупространства) са най-простите и най-често използваните измежду слоестите системи. Важна за биосензорни приложения е конфигурацията, наречена "резонансно огледало" [Cush et al.]. По същество това представлява "полувълновод": слой между две други диелектрични среди, едната от които има показател на пречупване по-малък от този на вълновода, а другата – по-голям. Това означава, че вълната в първата среда е ограничена, а във втората – изтичаща. При условията, отговарящи на възбуждане на мод ЕМ вълна не тръгва по вълновода, защото "изтича" в едната среда. В този случай фазата на "изтичащата" вълна се сменя на π и тази рязка смяна се използва при биосензорите с "резонансно огледало".

Освен в планарните структури плазмони могат да възникват и в тримерно ограничени такива, например метални нишки "потопени" в диелектрична среда или посложни подобни структури. Тази тема, известна под общото наименование "плазмоника" е обширна и изключително актуална, защото с помощта на подобни структури може да се управлява двумерното и тримерното разпространение на
светлината на субмикронно ниво. Тя обаче е настрани от нашата тема и затова на желаещите да се запознаят по-подробно с нея посочвам две книги [Maier, Bozhevolnyi (ed)].

Отделна тема са т.н. "локални плазмони" които се дължат на резонансно възбуждане на електроните от светлината в частици с различна форма и размери от няколко нанометра до няколко стотин нанометра. Това явление е известно още от древността и математически е описано от Міе в началото на миналото столетие. Забележителен и подробен анализ на тази тема с включени многобройни експериментални резултати е даден в монографията на [Kreibig and Vollmer]. В момента на писане на тази дисертация има истинска експлозия на броя на публикуваните изследвания, включително обзори в тази област, защото тези метални наночастици, в които се възбуждат локални плазмони се използват за микроскопски, сензорни и технологични цели в медицината, екологията, контрол на храни и др. Към момента на писане на тази дисертация мога да посоча обзора на [Zijlstra and Orrit] като най-актуален.

3. Установка за прецизно измерване на отражението [Велинов и съавт.]

В тази точка ще опиша установката, създадена от нас за прецизно измерване на отражението от различни структури. Такава установка е необходима за оптичното характеризиране на образците, които правим и използваме. Без нея изследванията ни щяха да бъдат силно затруднени, ако не и невъзможни. Затова си позволявам да опиша конструкцията й малко по-подробно, а също и за да дам поне приблизителна представа колко време, усилия и знания са необходими за създаване на физична установка и работна методика.

3.1 Конструкция

За основа на експерименталната установка е използван гониометър, произведен от фирмата Carl Zeiss за рентгенова дифракция. Оригиналната конструкция се състои от едно рамо, за което е закачен детектор и въртящ се държател, монтиран на оста на гониометъра. Въртенето на рамото и държателя не са независими. За целите на експериментите в настоящата работа механизмът, който задвижва рамото и държателя е заменен с два независими кардана. Посредством червяци последните предават

движението от две външни оси на два съосни, вложени един в друг цилиндъра. Към всеки от двата въртящи цилиндъра е закрепено оптично рамо изработено,



Фиг.6. Схема на експерименталната установка.

от алуминиеви профили, които са едновременно леки и механично устойчиви. Въртенето на цилиндрите, съответно на оптичните рамена се осъществява от два стъпкови двигателя в диапазона от 0 до $\pm 180^{\circ}$, закрепени за свободните краища на осите и независимо едно от друго. Точността на въртене, зададена от производителя е 0.02°. За закрепване на оптичните елементи върху раменете са изработени специални конници, чрез които се осигурява вертикално и хоризонтално движение по дължината на релсата. Експерименталната установка (Фиг.6) е разположена върху метална маса, между плочата и краката на която са поставени специални гумени тампони, поглъщащи вибрациите. За източник се използва Не-Ne лазер с мощност 5 mW, поставен на микрометрична масичка с три степени на свобода – две постъпателни и едно ротационно. На пътя на лазерния лъч е разположено огледало M1. То е монтирано върху държател на Gimble, поставен върху друга микрометрична маса. Посредством огледало M1 и двете микрометрични маси лъчът се насочва по оптичната ос на гониометъра. По-натам, с помощта на дихроичното огледало M2, лъчът продължава разпространението си по оста на едно от рамената. Част от лъча (около 1%) преминава

през M2 и служи за юстировка, което е описано в следващата точка. Огледало M2 е поставено върху специално изработен държател (Фиг.7). Насочването на отразения от M2 лъч успоредно на основата на рамо A се осъществява посредством въртене на държателя около оптичната ос и чрез регулиране на наклона между (1) и (2) (Фиг.7).



Фиг. 7. Държател на огледало M2, осигуряващо разпространението на лъча успоредно на рамо А.

След отражение от огледало M2 лъчът достига призмата на Dove, разположена на края на рамо А. В случая тя играе роля на 90 градусова призма работеща на пълно вътрешно отражение, чрез която се постига успоредност на падналия и отразения лъч



Фиг. 8 Схематично представяне на призмата на Dove и пътя на лъча.

(Фиг.8). Призмата е закрепена към държател, чрез който се осигурява движение на лъча по оста у, с цел да се контролира височината на лъча спрямо основата на релсата. Тази конструкция е поставена върху ротационна масичка, позволяваща въртеливо движение на лъча в равнината, перпендикулярна на оста у. Лъчът, изпитал два пъти пълно вътрешно отражение от призмата на Dove достига образеца, който е поставен на микрометрична масичка с шест степени на свобода – три постъпателни движения, едно въртеливо и две движения, с които се регулира наклонът му спрямо оптичните оси. Отразеният от образеца лъч достига до детектора (Si фотодиод с интегриран предусилвател), преминавайки през фокусираща леща и тесноивичен оптичен филтър. За контрол на мощността на пътя на лъча се слагат неутрални филтри.

3.2 Юстировка на апаратурата

За прецизна работа на апаратурата е необходимо да се съблюдават определени изисквания към разпространението на лъча и движението на раменете. Лазерният лъч трябва да се разпространява по оптичната ос на гониометъра и по оптичните оси на раменете А и В след отражение от призмата на Dove и образеца (Фиг. 6). За да се провери дали лъчът минава по оста на гониометъра е необходимо да се следи положението му върху екран при въртене на рамо А от 0 до 360°. Ако лъчът не съвпада с оптичната ос у на гониометъра при въртене на рамото А той ще описва елипса върху екрана.



Фиг. 9 Удължаване пътя на лъча чрез трикратно отражение от призмата на Dove и огледало за проверка разпространението на лъча в равнината хz

За прецизна юстировка пътят на лъча между призмата на Dove и екрана трябва да е възможно най-голям и за да го удължим в единия край на рамото поставяме огледало, наклонено под малък ъгъл спрямо оста у (Фиг.9). Чрез огледалото и призмата на Dove се постига трикратно отражение, което удължава пътя на лъча над 2 метра. Върху екран, прикрепен към рамото, се отбелязва точката на падане на лъча при въртене на рамо A през 90°. След всяко пълно завъртане лъчът се насочва в центъра на описаната елипса посредством държателя на Gimble и микрометричната масичка, върху която той

Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия

е поставен. Процедурата се повтаря докато се постигне удовлетворителна точност. След завършване й сме осигурили съвпадение на лазерния лъч от М1 до М2 с оптичната ос на гониометъра.

Успоредността на лъча спрямо рамото А се постига чрез използване на две бленди, поставени в двата края на рамото върху специално изработени конници. Тук положението на лъча се регулира чрез двете болтчета, преместващи огледало M2 по осите х и у (Фиг. 7) и чрез призмата на Dove (Фиг.8), свързана с микрометрична масичка, която осигурява ротационно движение на лъча в равнината z. При тази стъпка от юстировката е необходимо лъчът не само да е успореден на рамо A, но и да пресича оптичната ос на гониометъра, тоест да се пресича с преминалия през полупропускливото огледало лъч. По подобен начин се осигурява и успоредността на лъча на рамото B, но положението на лъча се регулира с държателя на образеца.

3.3. Тестване на апаратурата

След юстировката на апаратурата е необходимо да се направи тестване на работата й. За правилното измерване на зависимостта на интензитета на отразената от



Фиг. 10. Фиксиране положението на призмата посредством двата лъча, които трябва да се хлъзгат по хипотенузата и

призмата светлина от ъгъла на падане е необходимо отразяващата повърхност да се юстира така, че оптичната ос на гониометъра (т.е лъчът преминаващ през дихроичното огледало M2) да лежи в нея и същевременно, когато двете рамена са поставени едно срещу друго лъчът, лъчът идващ от призмата на Dove също да лежи в нея (Фиг.6 и 10).

Така подбрания принцип на работа и метод на юстиране е изключително гъвкав и позволява работа с широк кръг образци, включително различни по вид и големина

призми и други конфигурации, например след ъгъл на пълно вътрешно отражение и конфигурацията на Kretschmann за възбуждане на плазмони.

Като тест служат измерването на ъглите на Брюстер и на пълно вътрешно отражение на различни стъкла: ВК7 и SF11. При определяне на ъгъла на Брюстер се



Фиг.11. Сравнение на теоретичните и експериментални данни за ъгъла на Брюстер за границата въздух - стъкло ВК7.



Фиг.12. Сравнение на теоретичните и експериментални данни за ъгъла на пълно вътрешно отражение между стъкло ВК7 и въздух.

използва р-поляризирана светлина, докато определяне на ъгъла на пълно вътрешно отражение се използват и двете поляризации на светлината. Многократно измерваната стойност за ъгъла на Брюстер беше между 56.56° и 56.58°, което съответства на показател на пречупване на призмата между 1.5142 и 1.5154. По каталожни данни

n=1.515 (за вида стъкло, а не за стъклото на конкретната призма). На фиг.11. е показано сравнение на експерименталните резултати за отражението на двете поляризации с теоретични данни с n = 1.514. Експерименталните резултати, получени от ъгъла на ПВО са показани на Фиг.12. и добре съвпадат с теоретичните криви за n = 1.514.



Фиг.13. Сравнение на експерименталните данни за критичния ъгъл с теоретично пресметнатите с показатели на пречупване: а) n = 1.513 б) n = 1.515.

За да проверим чувствителността на апаратурата сравнихме резултатите от експеримента с пресметнатите теоретично с n = 1.513 и n = 1.515. На Фиг.13 е показан участъкът около ъгъла на ПВО - между 41 и 42 градуса. Възможно е малката разлика от 0.001 за показателя на пречупване, получена от ъгъла на пълно вътрешно отражение и каталожните данни за стъклото ВК7 да се дължи точността на гониометъра от 0.02° , на неточност на ъгъла на призмата, чиято номинална стойност е 90°, но също така и на отклонение на показателя на пречупване на конкретната призма.

За призмата от SF1 получихме резултат 1.780, отговарящ на каталожния 1.78 (с толкова цифри беше даден).

3.4 Точност и източници на грешки при измерванията

От резултатите, получени при измерване на ъгъла на Брюстер и ъгъла на ПВО следва, че установката позволява да се измерват показатели на пречупване с абсолютна точност 0.001. За да видим как влияе точността на гониометъра от 0.02° върху определяне на дебелините на слоевете, изследвахме теоретично какви промени в дебелините отговарят на 0.02° изместване на минимума на резонансната крива при възбуждане на

плазмони и вълноводни модове. При възбуждане на повърхнинни плазмони, промяната на дебелината на металния слой с 1 nm довежда до промяна на резонансния ъгъл с около и над 0.02°. На примера, показан на Фиг.14а). тя е 0.024°.



Фиг.14. Влияние на промяната на дебелината на слоевете от структурата (метал и/или диелектричен слой) върху промяната на резонансния ъгъл при възбуждане на: а)плазмони; б) вълноводни модове;

При възбуждане на вълноводни модове промяната на дебелината на диелектричния слой с 1 nm довежда до промяна на резонансния ъгъл от 0.06° до 0.08°. На примера, показан на Фиг.14 b. тя е 0.08°. От направените пресмятания се вижда, че промяната на дебелината на слоевете с 1 nm довежда до промяна на резонансния ъгъл със стойност близка и по-голяма от точността на гониометъра. Поради това приемаме, че дебелините на слоевете могат да се определят с точност 1 nm, макар че резултатите показани на Фиг. 14б показват, че при определени условия тя би могла да бъде и по-голяма. Тези теоретични съображения се потвърдиха напълно по-късно, когато измерените от нас дебелини на златни слоеве бяха сравнени в тези получени от рентгенова дифракция и разликата беше около 1nm (вж. точка 5 от тази глава).

Освен точността на гониометъра друг източник на грешки може да бъде промяната на мощността на лазера. За отчитане на тази промяна е измерена неколкократно мощността му като функция на времето. След първоначален период на загряване мощността се променя с по-малко от 1% в рамките на 120 мин., което не оказва забележимо влияние върху измерванията.

Друг фактор, влияещ на измерванията е разходимостта на лъча, която в нашия случай е 0.01° и може да се пренебрегне.

4. Примери за измерване на дебелини и оптични характеристики на слоеве [Велинов и с.]

За микроскопските и сензорни методи, които разработваме е необходимо да се усвои технологията за нанасяне на редица тънкослойни структури с точно зададени свойства, включващи метални, диелектрични и полимерни слоеве. Също така е необходимо да се пресметнат и намерят теоретично най-подходящите структури за тези цели. В следващата глава ще покажа примери за приложението им в микроскопски изследвания, а в тази точка ще се спра на охарактеризирането на най-често използваните структури, измерени с помощта на описаната установка. Всички пресмятания са правени с програми, написани от мен на Matlab с изключение на минимизационните процедури, където съм използвал стандартните подпрограми. Лабораторията по съвременни материали към Катедрата по физика на твърдото тяло разполага с машини за резистивно и електронно-лъчево изпарение, разпрашване и нанасяне на тънки слоеве по метода на центрофугиране. Образците, които са изследвани са правени преди всичко от рано напусналия ни наш колега Светлодар Ангелов (огромно благодаря), а също от мен и студенти.

4.1 Характеризиране на тънки метални слоеве. Тук ще разгледаме най-простия случай, който поддържа повърхнинни плазмони: един метален слой върху стъклена подложка. По-сложни случаи, например два метални слоя (единият за повишаване на адхезията) и отчитане на грапавостта ще разгледаме по-надолу. Пресмятанията се базират изцяло на формулите на Френел. На Фиг. 15 е показана експерименталната зависимост на коефициента на отражение като функция на ъгъла на падане за дължина на вълната λ =632.8 nm. Намерените чрез минимизационна процедура данни са: d=46 nm и диелектрична проницаемост ε =(-17.4+0.75i). Тези данни напълно съответстват на цитираните в литературата [Raether, стр 125]. На същата фигура е показано усилването на електромагнитното поле на повърхността на слоя, дефинирани като квадрата на амплитудния коефициент на преминаване на Френел. (Напомняме, че резонансният ъгъл, където се възбуждат плазмони, в случая около 43°, е по-голям от ъгъла на ПВО между стъкло и въздух, 41.35°, и изтичане на енергия във въздуха над металния слой няма. Поради това парадоксалният на пръв поглед резултат, че коефициентът на преминаване на Френел е по-голям от единица не противоречи на закона за запазване на енергията). Именно това усилване е в основата на приложенията на плазмоните за



Фиг.15 Резонансна крива и усилване на ЕМ поле за структурата призма/сребърен слой/въздух

оптични химични и биохимични сензори, в частност в плазмонната микроскопия. От всички метали среброто показва най-голямо усилване. То обаче има съществения недостатък във въздуха и във вода да се покрива със слой Ag₂S. Златото е изключително инертно, а освен това златната повърхност се е превърнала в стандарт в биологичните изследвания. В огромната си част плазмонните биосензори се базират на златни слоеве. Затова ние изследвахме и златни слоеве. Резултатът е показан на Фиг. 16. Реалната част на диелектричната проницаемост съвпада много добре с литературни данни [Raether, стр 126], докато имагинерната част е малко по-голяма. Както ще видим по-натам обаче, това е свързано с различната грапавост на образците. На Фиг. 17 са показани резултатите за слой Al. Този метал е значително по-евтин от златото и затова се правят опити за неговото използване в структури, които подържат плазмони. Не мога да се въздържа да отбележа отличното съвпадение между експериментални и теоретични криви на всички фигури.



Фиг.16 Резонансна крива и усилване на ЕМ поле за структурата призма/златен слой/въздух



Фиг.17 Резонансна крива и усилване на ЕМ поле за структурата призма/алуминиев слой/въздух

4.2 Характеризиране на кварцови вълноводи с една метална стена

Свойствата на тези вълноводи бяха кратко описани в предишна точка от тази глава. Предимствата, които имат пред металните слоеве, подържащи повърхнинни плазмони са по-голяма гъвкавост: възможност за възбуждане на много моди, както ТМ така и ТЕ и регулиране на ъглите, при които се възбуждат посредством дебелината на вълновода, както и изолираща повърхност, което понякога се предпочита. Главният въпрос при моделирането е свързан с дебелината на металния слой, при който усилването на полето на границата силициев диоксид – въздух/вода има максимум. Пресмятанията

показаха, че условието се изпълнява за около 50 nm за TM модите и 35 nm за TE модите. Основното технологично предизвикателство беше получаването на диоксид,



Фиг.18. Схематично представяне на системата призма/образец: (1) лазерен лъч; (2) оптична призма; (3) покривно стъкло; (4) златен слой; (5) слой от силициев диоксид.

защото е добре известно, че при нанасяне на тънки слоеве се получава SiO_x, където х варира между 1 и 2. За състава на вълновода може да се съди по показателя му на пречупване, който е 1.46 за SiO₂ и расте до около 1.7 за SiO_. На Фиг. 18 е показана структурата на образеца. Върху покривно стъкло чрез термично изпарение са нанесени слой Cr (той не е показан) за по-добра адхезия и злато, и SiO₂ чрез електронно лъчево изпарение. След това покривното стъкло се слага върху призма със същия показател на пречупване с помощта на оптично масло. Тази структура позволява възбуждането на изтичащи вълноводни моди посредством конфигурацията на Kretschmann.

На Фиг. 19 са показани резултатите за една такава система. В този случай резонансният ъгъл на първия възбуден р (TM)– мод, 42.43°, е близо до критичния ъгъл и усилването за него е голямо - 77. Вторият възбуден р (TM) – мод е на ъгъл 61.21° и големината на усилването при него е само 9. Усилването на полето при първият s (TE)– мод, възбуден при 50.88° е 56, а за втория, с резонансен ъгъл 66.82° е 31.



Фиг.19. Сравнение на пресметнатите и измерените резонансни криви и усилването на ЕМ поле за структурата призма/златен слой d_{Au} =45 nm / диелектричен слой d_{SiO2} = 590 nm/ въздух.

Такива структури бяха измерени и във вода и резултатите показаха същото добро съвпадение между пресметнатите и измерени криви [Велинов и с.]

4.3 Характеризиране на планарни метал-полимерни структури.

Полимерните структури са важни в сензорните и микроскопски изследвания поради огромното разнообразие на свойствата на повърхността си: хидрофобни или хидрофилни, съдържащи различни свободни групи, към които могат да се закачат ковалентно молекули, например ензими или антитела, и др. Освен това полимерните слоеве лесно се подават на обработка (например литография) за получаване на структурирани повърхности. Не на последно място те са евтини. От особено значение за т.н. хибридни материали, които представляват съчетание на органични и неорганични молекули. Всички тези съображения ни накараха да усвоим метода на центрофугирането за нанасяне на различни материали. Като пример тук ще покажем нанасянето на много тънки слоеве от валеролактон и полиметилметакрилат (РММА). В литературата има малко примери за нанасяне на много тънки слоеве (около и под 10 nm) чрез центрофугиране [Hall et al.]. Такива тънки слоеве са от голям интерес при биосензори, защото по-дебелите слоеве отместват плазмонните значително резонансния минимум към по-големи ъгли, което създава технически трудности при реализацията на експериментите, и второ затихващото електромагнитно поле почти изцяло остава в рамките на слоя и чувствителността на сензора намалява. Показаните по-долу резултати са част от дипломната работа на мой дипломант [Ахтаподов 2007] и поради мое недоглеждане все още не са публикувани в научно списание.

Методът на центрофугиране се използва от векове за нанасяне на слоеве от течна фаза, но едва в средата на миналия век на него се обръща подобаващо внимание и преди всичко започват опити теоретично да се опише процеса. Идеята и реализацията не са сложни, за разлика от моделирането на процеса [Acrivos et al., Emslie et al., Bornside et al.]. Полимерът, който трябва да се нанесе се разтваря и в течно състояние се нанася върху образеца, който се завърта със скорост на въртене от няколко стотин до няколко хиляди оборота за минута. Поради центробежните сили полимерът образува хомогенен слой с постоянна дебелина върху подложката. Голямата скорост на въртене допринася за много бързото изпарение на разтворителя и се образува твърд слой. Възможно е последващо загряване на образеца цел останалия в него разтворител да се изпари, а също и заради технологични цели. Крайната дебелина на слоя зависи преди всичко от вискозитета на течността, скоростта на въртене и скоростта на изпарение на

разтворителя, които трябва внимателно да се подберат. Проблемите при нанасяне са свързани и с мокренето на металната повърхност от разтворителя, както и с възможното химично взаимодействие между последния и метала.

Известно е, че оптичното измерване едновременно на дебелината и показателя на пречупване на тънки непоглъщащи слоеве не дава еднозначни резултати. Поради това един от тези параметри трябва да се измери независимо. В нашия случай измерихме дебелината и показателя на пречупване на сравнително дебели слоеве, които играят ролята на вълноводи. Там измерванията не са еднозначни, а и сами по себе си това охарактеризиране на вълноводите е интересно.



Фиг.20– Отражение от образец стъкло\Al\PMMA с полимерен слой, дебел 1.53 µm.A) ТМ-поляризация на падащата светлина, б) ТЕ поляризация

На Фиг. 20 са показани резултатите от измерването на слой от РММА във въздух. Полученият показател на пречупване n=1.48 точно съвпада с литературни данни. Подобни резултати бяха получени и във вода, както и за друг полимер - валеролактон,



Фиг. 21. Теоретични и експериментални данни за слой 8.2 nm валеролактон върху Al. С пунктирана линия е показано усилването.

синтезиран в ХТМУ от проф. Матева. След това бяха изработени серия от тънки образци и от двата полимера върху Al слой. Резултатът за много тънък слой валеролактон е показан на Фиг. 21.

Теоретичните пресмятания показват, че зависимостта на дебелината от честотата на ω въртене е $\omega^{1/2}$ (макар, че някои изследвания показват отклонение от тази зависимост). Нашите изследвания потвърждават тази зависимост за дебелини от 200 до под 10 nm. Доколкото ми е известно не са публикувани резултати за толкова тънки слоеве, нанесени по метода на центрофугирането.

Резултатите на Фиг.19-22 доказват, че добре сме усвоили техниката на нанасяне на полимерни слоеве посредством центрофугиране и измерването на дебелините и оптичните им константи. По-натам такива слоеве многократно са използвани в нашите изследвания.



Фиг. 22 Зависимост на дебелината на РММА (а) и валеролактон (б) от честотата. Правите линии е теоретичната зависимост

5. Влияние на грапавостта върху свойствата на златни слоеве, съществени за сензорни и микроскопски изследвания [Velinov et al.]

Теоретичният модел, които използвахме досега за да опишем отражението на светлинния лъч приема, че границите между отделните слоеве са идеални и за тях са валидни уравненията на Френел. На практика тази картина е идеализирана, защото реалните граници се различават от този модел. Грапавостта оказва особено силно влияние върху разпространението на повърхнинни плазмони, защото тяхната енергия е съсредоточена близо до повърхността. Най-лесно в това можем да се убедим като наблюдаваме повърхността, по която плазмоните се разпространяват. След ъгъла на

Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия

пълно вътрешно отражение преминала светлина не се наблюдава. При резонансния ъгъл обаче и р-поляризация мястото, където лъчът пада "светва". Това се дължи именно на разсейването на плазмони от грапавостта на повърхността. Влиянието на нехомогенности, и в частност на грапавостта, върху разпространението на плазмони започва да се изследва на практика веднага след реализирането на схемите на Kretschmann и Otto за възбуждане на плазмони [Raether]. Съществуват два основни подхода при изучаването на това влияние. Единият, условно ще го наречем прагматичен, е свързан с въвеждането на допълнителни нехомогенни слоеве при моделиране на явлението. Малко опростено можем да кажем, че при този подход главната цел на изучаване не е самият механизъм на взаимодействие между плазмоните и грапавостта, а възможността за включването му в рамките на планарни структури за успешно описание на геометричното отражение на светлината близо до резонансния ытъл и на разпространението на плазмоните по повърхността. За него ще говорим понадолу. При втория подход във фокуса е именно механизмът на взаимодействие между плазмоните и грапавостта. За тази цел интензитетът на разсеяната светлина се измерва при различни ъгли (ъгълът на падане е фиксиран) и поляризации и резултатите се сравняват с различни теоретични модели: въвеждане на допълнителни повърхнинни токове, функции на Грийн, решетки и др. Най-пълно въпросът е разгледан в [Fontana and Pantell], където, освен че се постига добро съвпадение с експерименталните резултати, е направен и кратък преглед на подходите. Тъй като тази тема е встрани от темата на дисертацията интересуващите се могат да се обърнат към споменатата статия.

Интересът на настоящото изследване беше насочен към два момента. Първо, да се види доколко измерените дебелини на метални слоеве с описания метод съвпадат с тези, определени от други методи. Колкото и парадоксално да изглежда това не е било правено преди. Второ, да се определи количествено как грапавостта влияе върху ефективните диелектрични константи, получени с помощта на оптични методи близо до резонансния плазмонен ъгъл. Както стана въпрос по-нагоре, поради особеностите на повърхнинните плазмони това влияние е съществено. Трябва да се каже, че интересът към връзката между структурата на метални, и преди всичко златни, слоеве и разпространението на повърхнинни плазмони в последните години е засилен главно поради търсене на възможности за усъвършенстване на характеристиките на плазмонни биосензори. Използват се методи като: атомно силова микроскопия, дифракция на рентгенови лъчи, електронна микроскопия и др. [Snopok et al.,Neff et al., Zhang et al.].

Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия

При нашите изследвания използвахме рефлектометрия на ренгенови лъчи (X-ray reflectometry) за сравнение с резултатите от оптичните измервания, като експериментите са правени в Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai. Тази техника се смята за една от най-точните и достоверни за измерване на дебелини на тънки слоеве и освен това позволява да се измери и средната грапавост. При нея колимирани рентгенови лъчи се насочват под малък ъгъл спрямо повърхността, интерферират в слоя и получените осцилации в отразените лъчи в зависимост от ъгъла на падане (по-точно от т.н. momentum transfer function = $4\pi \sin(\theta)/\lambda$) се анализират. Резултатите за дебелините бяха сравнени с тези от оптичните измервания, а резултатите за средната грапавост бяха използвани за моделиране на влиянието на грапавостта върху разпространението на повърхнинните плазмони.

Бяха изследвани три златни образци с различна дебелина. Резултатите от оптичните измервания бяха сравнени с два теоретични модела. Модел А включваше два хомогенни метални слоя (Au и Cr), отложени върху стъкло. Като свободни параметри при минимизационните процедури бяха използвани дебелините и комплексните диелектрични проницаемости на двата слоя и една константа М, която играе ролята на скалиращ множител. Причините да се въведе този множител са две: едната е да се коригират възможни малки неточности, дължащи се на изменение на конфигурацията на измервателната система (леща, филтър, детектор). Другата причина е за контрол – при седем свободни минимизационни параметъра възможността да се получи "фалшив" минимум при метода на най-малките квадрати, т.е. минимум, който да не отговаря на действителни параметри е голям. Когато М се различава от единица (колкото е точната и стойност) на повече от няколко процента съответният минимум се отхвърля. Във втория модел грапавостта се моделира като се включват допълнителни слоеве между металните, както и между метал-стъкло и метал-въздух с дебелини, получени от измерванията с рентгенови лъчи. Този модел означихме с В и в него свободни параметри бяха диелектричните проницаемости на двата метални слоя и М. Дебелините на металните слоеве се фиксират на стойностите, получени от измерванията рентгеновите измервания. На Фиг. 23 са показани експерименталната и теоретична крива за един от образците. Разликата между двете криви не надхвърля 0.005 с изключение на областта около ъгъла на пълно вътрешно отражение (Фиг. 24),



Фиг. 23. Теоретични (непрекъсната линия) и експериментални (червени точки) данни за едни от образците. (в статията [Velinov et al.] означенията на кривите са разменени).

където причината да е по-голяма се дължи лекото огъване на покривното стъкло под действие на капилярните сили. Това огъване се наблюдава в отразения лъч, който леко се фокусира, като след преминаване през положителна леща. Още експериментални резултати са дадени в [Velinov et al., Ахтаподов 2009]



Фиг. 24 Разлика между експериментално измерените стойности на отражението и получената по метода на най-малките квадрати крива.

Основните изводи от проведените експерименти и моделиране са следните:

- дори при по-простия модел А се наблюдава отлично съвпадение (около и под 2 nm) между дебелините на златните слоеве, получени по двата метода. Резултатите стават още по-точни (разлики под 1 nm, а за единия образец 1.1 nm) като се отчете грапавостта. Това показва, че моделът на плоски граници е достатъчно добър за да даде дебелините на златни слоеве в присъствие на тънък подслой от Сг и "добри"ефективни стойности за диелектричните константи на златните слоеве (и, разбира се, потвърждава правилността на оценката за точността от 1 nm, с която нашата установка може да мери тънки слоеве).
- Получените стойности за диелектричните константи на златото силно се влияят от грапавостта, дори средната й големина да е под 1 nm (Таблица 2 в [Velinov et al]. В частност особено чувствителна е имагинерната част, доколкото тя определя дължината на затихването на плазмоните. Това затихване се дължи на два механизма: отдаване на енергията на свободните електрони на трептенията на кристалната решетка и разсейване на повърхнинните плазмони от неравностите под формата на свободно разпространяващи се лъчи. За да се получат "истинските" стойности на диелектричните константи (т.е. тези, които зависят само от електрон-фононното взаимодействие) е необходимо разсейването от грапавостта да се отчита отделно в модела.

От практическа гледна точка може да се направи заключението, че за получаване на златни слоеве с голямо усилване на полето при възбуждане на повърхнинни плазмони, което необходимо в плазмонната спектроскопия и микроскопия, са необходими много гладки повърхности на подложката.

Литература към глава 5 (42 цитирани работи) :

- Ахтаподов Л. (2007) Тънкослойни метал-полимерни структури за оптични биосензори. Дипломна работа за получаване на образователно-квалификационна степен бакалавър, Катедра физика на твърдото тяло и микроелектроника, СУ.
- Ахтаподов Л. (2009) Изследване на златни слоеве с плазмонна спектроскопия Дипломна работа за получаване на образователно-квалификационна степен магистър, Катедра физика на твърдото тяло и микроелектроника, СУ.
- Биволарска М. (2006) Вълноводни отпични модове и повърхнинни плазмони в сензорни и микроскопски изследвания. Докторска дисертация.
- Велинов Ц., М. Биволарска, С. Русев, К. Брънзалов, М. Somekh (2003) Изследване на плазмонни вълноводни структури за високоразделителна микроскопия във водна среда. Научни известия на научно-техническия съюз по машиностроене X(1) 286-291.

- Acrivos A., M. Shah, E. Petersen (1960) On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disc. J. Appl. Phys. **31**, 963-968.
- Agranovich V., A. Maradudin (ed) (1982) Surface polaritons, electromagnetic waves at surfaces and interfaces, North Holland, Amsterdam.
- Boardman A. (ed) (1982) Electromagnetic surface modes Wiley, Chichester.
- Bozhevolnyi S. (ed) (2009) Plasmonic nanoguides and circuits. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd, Singapore
- Burke J., G. Stegeman, T. Tamir (1986) Surface polariton-like waves guided by thin, lossy films. *Phys. Rev. B* **33** 5186-5201.
- Bornside D., C. Makosko, L. Scriven (1987) On the Modeling of Spin Coating. J. Imag. Techn. 13, 122-,
- Craig A., G. Olson, D. Sarid (1983) Experimental observation of the long-range surfaceplasmon polariton. *Opt. Lett.* **8** 380-382.
- Cush R, J Cronin, W. Stewart, C. Maule, J. Molloy, N. Goddard (1993) The resonant mirror: a novel optical biosensor for direct sensing of biomolecular interactions Part I: Principle of operation and associated instrumentation. *Biosensors and Bioelectronics* **8** 347-354.
- Economou E. (1969) Surface plasmons in thin films. Phys. Rev. 183 539-554.
- Emslie A. F. Bonner, L. Peck (1958) Flow of a viscous Liquid on a Rotating Disc. J. Appl. Phys. 29, 858-862.
- Fano U. (1941) The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces. *J. Opt. Soc. Am* **31** 213-222.
- Fontana, E., R. Pantell (1988) Characterization of multilayer rough surfaces by use of surfaceplasmon spectroscopy. *Phys. Rev. B* **37** 3164-3182.
- Hall D. T. Underhill, J. Torkelson (1998) Spin coating of thin an ultrathin polymer films. Polym. Engin. Sci. 38 239-245.
- Hickel W., W. Knoll Optical waveguide microscopy. (1990) Appl. Phys. Lett. 57 1286-1288.
- Homola J. ed. Surface plasmon resonance based sensors (2006) Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Kaminow I., W. Mammel, H. Weber (1974) Metal clad optical waveguides: Analytical and experimental study. *Appl. Opt.* **13** 396-405.
- Kovacs G., G. Scott Optical excitation of surface plasma waves in layered structure. (1977) *Phys. Rev. B* **16** 1297-1311.
- Kovacs G. Optical excitation of surface plasmon-polaritons in layered media. (1982). Ch. 4 in Boardman (ed.) вж по-горе.
- Kreibig U, M. Vollmer (1995) Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York.
- Kretschmann E., H. Reather, (1968) Z. Naturforsch. 23A, 2135–2136.
- Kretschmann E. (1971) The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons [Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von <u>Oberflächenplasmaschwingungen</u>]. *Zeitschrift für Physik* 241 313-324.
- Maier S. (2007) Plasmonics, fundamentals and applications. Springer Science+Business Media LLC
- H. Neff H., W. Zong, A. Lima, M. Borre, G. Holzhüter, (2006) Optical properties and instrumental performance of thin gold films near the surface plasmon resonance. *Thin Solid Films* **496** 688-697.
- Nylander C, B. Liedberg, T. Lind (1982) Gas detection by means of surface plasmon resonance *Sensors and Actuators* **3** 79-88.
- Otto A. (1968) Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik* **216** 398-410.

- Otto A., W. Sohler (1971) Modification of the total reflection modes in a dielectric film by one metal boundary. *Opt. Commun.* **3** 254-258.
- Quail J., J. Rako, H. Simon (1983) Long-range surface-plasmon modes in silver and aluminum films. *Opt. Lett.* **8** 377-379.
- Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings (1988) Springer Tracts in Modern Physics v 111 Springer Verlag, Berlin.
- Reisinger A. Characteristics of optical guided modes in lossy waveguides. (1973) *Appl. Opt.* **12** 1015-1025.
- Ritchie R. (1957) Plasma losses by fast electrons in thin films. Phys. Rev. 106 874-881.
- Sarid D. (1981) Long-range surface plasma waves on very thin metal films. Phys. Rev. Lett. 47 1927-1930.
- Schasfoort R., A. Tudos eds. (2008) Handbook on surface plasmon resonance RSC publishing, Cambridge
- Snopok B., K. Kostyukevich, S. Lysenko, P. Lytvyn, O. Lytvyn, S.Mamykin, S. Zynyo, P. Shepeliavyi, S. Kostyukevich, Y. Shirshov, E. Venger (2001) Optical biosensors based on the surface plasmon resonance phenomenon: optimization of the metal layer parameters *Semiconductor Phys. Quant. Electron. Optoelectronics* 4 56-69.
- Somekh M ,S.G. Liu, T. Velinov, C.W See High resolution scanning surface-plasmon microscopy. *Appl. Opt.* (2000) **39** 6279-6289.
- Velinov T., L. Ahtapodov a, A. Nelson, M. Gateshki, M. Bivolarska (2011) Influence of the surface roughness on the properties of Au films measured by surface plasmon resonance and X-ray reflectometry. *Thin Solid Films* **519** 2093–2097.
- Yeatman E, E. Ash (1987) Surface plasmon microsopy. *Electronics Letters* 23 1091-1093.
- Zhang S., L. Berguiga, J. Elezgaray, T. Roland, C. Faivre-Moskalenko, F. Argoul (2007) Surface plasmon resonance characterization of thermally evaporated thin gold films. *Surf. Sci.* 601 (2007) 5445-5458.

Zijlstra P., M. Orrit (2011) Single metal nanoparticles: optical detection, spectroscopy and applications. *Rep. Prog. Phys.* **74** 106401 (55pp)

Глава 5. Структури за плазмонна и вълноводна микроскопия

Глава 6. Плазмонна микроскопия, използваща конфигурацията на Kretschmann

1. Общ преглед

В предната глава бяха разгледани свойствата на повърхнинните плазмони и различните структури, които ги подържат. На практика всичките приложения на повърхнинните плазмони са свързани с две техни особености: възможността да пренасят енергия по повърхността между две среди на разстояния, достигащи милиметри в близката инфрачервена област, но типично десетки до стотина микрона във видимата, и усилването на електромагнитното поле на границата между двете среди до 100 и повече пъти (за дефиниция на това понятие вж. 6.4.1). Първата особеност е в основата на възможността за контрол на преноса на енергия т.е. информация, а втората прави биосензорите, основаващи се на измерване на изменението на отражението близо до ъгъла на резонансно предаване на енергия от падащия лъч към осцилациите на газа от свободни електрони в тънки метални слоеве, особено чувствителни. Естествено е желанието на физиците да съчетаят тези особености с възможността за микроскопски измервания. За съжаление, в конфигурацията на Kretschmann, за която ще стане въпрос в тази глава, влиянието на двете особености е противоречиво. То може да се формулира така: колкото е по-голямо усилването, толкова чувствителността (т.е надлъжната разделителна способност на микроскопа) е по-добра и толкова по-далеч се разпространява енергията по повърхността, което влошава напречната разделителна способност на микроскопа. Както ще видим в следващите глави това противоречие може да се преодолее частично като се използва визуализираща елипсометрия и изцяло, когато конфигурацията на Kretschmann се замести с конфигурация, използваща имерсионен микроскоп.

Първата работа върху плазмонна микроскопия [Yeatman and Ash] се появява през 1987 г. Авторите фокусират лъча, падащ под ъгъл, под който се възбуждат плазмони върху решетка, формирана върху тънък Ag слой и измерват мощността на отразения лъч. В зависимост от областта, където попада лъча се възбуждат повече или по-малко ефективно плазмони и това води до промяна в интензитета на отразения лъч. Авторите демонстрират надлъжна разделителна способност от 0.3 nm. Този метод показва обаче два съществени недостатъка: изключително лоша напречна разделителна способност – 25 µm и голяма продължителност на измерването, дължаща се на факта,

че тази техника е сканираща, а не използваща широко поле (wide field). Две години покъсно се появява работата на [Hickel et al.], в която те визуализират монослой от органичен произход върху златен слой с разделителна способност от 5 µm. Те използват различна схема: достатьчно широк колимиран лъч светлина пада под подходящ ъгъл върху образеца и възбужда в различните области плазмони с различна ефективност. С помощта на оптична система върху фотографска плака се създава увеличен образ на осветената повърхност и така се регистрира микроскопска снимка. Освен подобрената напречна разделителна способност този метод е много бърз, защото информацията от цялата област се получава наведнъж. На практика почти всички следващи схеми повтарят в основни линии тази, чак до откриването на плазмонната микроскопия с имерсионен обектив. В своята работа [Yeatman] изследва много подробно разделителната способност и чувствителността на плазмонната микроскопия. Той показва чрез числени пресмятания, че при микроскопия във въздух могат да се уловят изменения във показателя на пречупване от 3x10⁻⁶. За сравнение – традиционните рефрактометри, работещи на ъгъла на пълно вътрешно отражение предлагат чувствителност до 10⁻⁵. Възможно е , също така, да се детектира диелектричен слой с дебелина 0.3 nm. Напречната разделителната способност е в различните направления. В посоката перпендикулярно различна на разпространението на плазмони тя е сравнима с тази на обичайната оптична микроскопия. В направление успоредно на разпространението на плазмони разделителната способност се определя от дължината на разпространение на плазмоните $L = \frac{1}{2k_x''}$, където k_x'' е имагинерната част на вълновия вектор на повърхнинните плазмони. Този факт са използвали [de Bruijn et al.] за получат подобрение на разделителната способност при запазване на чувствителността като са ориентирали обекта на изследване в различни посоки. Много интересни резултати са получени в [Giebel et al.], където с помощта на плазмонна микроскопия са пресметнали разстоянието между различните части на биологична клетка и подложката. След

откриването на плазмонната микроскопия с имерсионен обектив микроскопията, базирана на конфигурацията на Kretschmann се използва главно за паралелни измервания в биосензорите [Pan et al.]

2. Визуализация на разпространението на плазмони чрез фототоплинно разсейване [Velinov et al.]

Материалът в този раздел е свързващото звено между двете главни теми на дисертацията – фототоплинна микроскопия и плазмонна микроскопия. Целта на изследването е да се визуализира разпространението на плазмони и на температурното поле, свързано с това разпространение. Вече на няколко места стана въпрос, че погълнатата от електронния газ на металния слой енергия се предава на атомите под формата на неравновесни фонони, т.е. на топлина. Съществуват редица статии, посветени на фототоплинната и по-точно фотоакустичната регистрация на топлината от резонансното поглъщането на светлина при плазмонния ъгъл. Използваният метод е регистрация с фотоакустична клетка, при което повишението на температурата води до повишение и на налягането в клетката, съгласно законите за идеален газ [Ikagani et al., Wang and Shi]. Авторите на тези изследвания регистрират силно повишаване на фотоакустичния сигнал, едновременно с поглъщането, което е директно свидетелство за повишение на температурата на слоя, но тези методи не са локални и следователно с тях не е възможно да се визуализира разпространението на плазмони чрез локално регистриране на температурата.

В предложената от нас схема за локално определяне на интензитета на електричното поле и на температурата ние използваме фототоплинен микроскоп. Принципната схема е показана на Фиг. 1, а подробната схема не се различава от тази на Фиг. 2.3 освен в разположението на двата лазера и някои малки детайли. YAG лазер,



Фиг. 1 Принципна схема на микроскопа

работещ на втора хармонична (530 nm) се фокусира върху Аи филм с дебелина около 50 nm с помощта на обектив с числена апертура NA=0.6. Размерът на петното беше оценен на около 1 µm, а мощността варираше между 0.25 mW и 3 mW. В същото време He-Ne лазер с мощност около 5 mW беше слабо фокусиран (диаметър около 20 µm) от обратната страна на златния слой. Ъгълът, който оптичната ос на този лъч сключваше с нормалата съвпадаше с резонансния ъгъл за възбуждане на плазмони. Бяха проведени две серии от експерименти. При първата серия от експерименти He-Ne лъч беше модулиран с помощта на акустооптичен модулатор, т.е. той играеше ролята на загряващ лъч. Лъчът на YAG лазера се използваше като пробен – поради изменението на температурата отразената светлина от този лъч се променя съгласно (2.11). Сканирайки този лъч получаваме разпределение на увеличението на температурата, дължащо се на поглъщането на червената светлина от повърхнинни плазмони. На Фиг. 2 е показана амплитудата на такова разпределение. Вижда се асиметрията на



Фиг. 2 Разпределение на температурата, свързана с възбуждането на плазмони.

температурното поле. Плазмоните се движат от дясно на ляво и от фигурата е видно и преместването в тази посока на температурното поле. Това се вижда по-добре на вложената фигура, където е показана фазата на сигнала, както и от Фиг. 3, където е показан сигналът от същата област както на Фиг. 2. За възбуждането на плазмони Не-Ne лъч е р-поляризиран. Когато поляризацията се смени на s-поляризация, то изменение на сигнала не се регистрира. В друга серия от експерименти лъчът на YAG лазера беше модулиран, а беше регистриран сигналът от He-Ne лазер на дължина на вълната 632 nm. Отново YAG лазера сканира областта, където се възбуждат плазмони. Ще наричаме този сигнал фотодифракционен, защото произходът му е същият, както в гл. 3. Сравнявайки Фиг. 2 и Фиг. 4 ще забележим поразителна разлика между двете. Фотодифракционният сигнал е много по-тесен и несиметричен. Освен всичко останало той се състои от два ясно изразени максимума. Ние смятаме, че на Фиг. 2 е показано



Фиг. 3 Друг поглед върху разпределението на температурата на Фиг. 2



Фиг. 4 Разпределение на електромагнитното поле в областта на възбуждане на плазмони

температурното поле докато на Фиг. 4 е показано разпределението на електромагнитното поле. Аргументите ни са следните. Типичните стойности на модулация бяха няколко килохерца (6.3 kHz на горните фигури). Когато в конфигурация едно (червеният лазер е модулиран) променихме честотата на модулация

на 1.3 kHz полето на Фиг. 2 значително се разшири, докато това на Фиг. 4 остана на практика същото. При намаление на честотата топлинната дифузионна дължина нараства, което напълно отговаря на експериментално наблюдаване на разширението на топлинното поле. При конфигурация две (зеленият лазер модулиран) локалното загряване води до промяна на характеристиките на средата, т.е силно фокусираното петно на YAG лазер действа като разсейвател на плазмоните. Обективът, с който се фокусира YAG лазера събира част от разсеяната светлина, която е пропорционална на силата електромагнитното поле. (Тази ситуация e аналогична на на фотодифракционната микроскопия, разглеждана в гл. 3, но с друга цел). Тъй като дължината на разпространение на плазмоните не се влияе от модулацията на разсейвателя картината на Фиг. 4 не се променя.

Друго доказателство за нашето твърдение, че на Фиг. 4 е показано разпространението на плазмоните в металния слой е формата на сигнала. Тя се дължи на интерференцията на плазмоните, възбудени оптични вълни, падащи под различен ъгъл спрямо слоя поради фокусирането на He-Ne лазер. Конкретната картина, подобна на Фиг. 4, е изключително чувствителна спрямо ъгълът на падане на оптичната ос на лазера, което говори за интерференчния й характер. От друга разпространението на плазмони по повърхността може да се визуализира с техниките на близко поле и там такава интерференчна картина не се наблюдава [Dawson et al.]. Тази ситуация може да се симулира с помощта на бързо Фурие преобразование. Подробности относно пресмятанията са дадени в следващата глава. Тук само ще коментираме резултатите. Симулациите не показват характерния минимум, дължащ се на интерференция, когато



Фиг. 5 Относително разпределение на електричното поле: а) върху повърхността, на която лъча пада – в началото на координатната система (интерфейса стъкло-метален слой), б) вътре в слоя и с) на свободната повърхност на слоя (интерфейса злато-въздух)

Глава 6. Плазмонна микроскопия, използваща конфигурацията на Kretschmann

се пресмята полето на повърхността на златния слой, което съвпада с наблюдаваното от [Dawson et al.]. Разглежданата от нас ситуация е по-различна. Плазмоните се разсейват от фокусирания лъч не само от повърхността на слоя, но и от подповърхностните му области. На Фиг. 5 е показано разпределението на нормираното електрично поле: а) върху повърхността, на която лъча пада (интерфейса стъкло-метален слой), б) вътре в слоя и с) на повърхността на слоя (интерфейса злато-въздух). Вижда се, че характерният минимум се наблюдава само вътре в слоя (забележете също отместването на пика на с) спрямо а), дължащо се на разпространението на плазмоните). Това обяснява и наблюдаваната от нас картина – тя представлява осреднено по сечението на златния слой електрично поле в условията на възбуждане на плазмони.

На Фиг. 6 е показана фотодифракционна картина, получена при сканиране на YAG лазера на друга област от образеца. Ясно се вижда визуализирания дефект в средата на картината, както и разпространението на плазмони зад него. Това е още едно потвърждение на нашите обяснения. Плазмоните се разпространяват от дясно на ляво.



Фиг. 6. Визуализация на дефект чрез фотодифракция.

Яркото светло петно в дясно от дефекта отговаря приблизително на областта, където те се възбуждат. Във фототоплинен режим този дефект не беше наблюдаван.

3. Нелинейна визуализация на златни структури с помощта на плазмони. [Qian, Velinov et al.]

Усилването на електромагнитното поле, съпровождащо възбуждането на плазмони е много подходящо за изследване и приложения на редица нелинейни ефекти. Между тях най-популярни са двуфотонната флуоресценция (two photon fluorescence TPF) и луминесценция (TPL – two photon luminescence) и генериране на сигнал на втора

хармонична (т.е на честота два пъти по-голяма от честотата на възбуждащата електромагнитна вълна, second harmonic generation - SHG). В случая разликата между TPF и TPL e, че първата е свързана с флуоресценция на изкуствено вкарани в изследвания обект частици, докато при втората сигналът се дължи на електронни преходи в самата среда. Приложенията на трите техники в микроскопията имат едно голямо предимство – поради нелинейния им характер разделителната способност е много по-добра. Допълнително предимство, свързано с плазмонната микроскопия е, че поради различната честота на възбуждане и детекция не се наблюдава влошаване на разделителната способност поради различето на плазмони.

SHG микроскопия се основава на фундаменталните работи по нелинейна оптика на Bloembergen, за които той получава Нобелова награда [Bloembergen and Pershan]. Физичната причина за това явление е нелинейният отклик на средата на въздействието на електромагнитна вълна. При силни електромагнитни полета електричната индукция **D** престава да бъде линейна функция на електричния вектор **E**. Напомняме, че линейната връзка се постулира в уравненията на Максуел и представлява линейният член при развитието в ред на Тейлър на функцията $\vec{D}(\vec{E})$. При силни полета обаче влияние оказват също следващите членове на този ред, пропорционални на $\left| \vec{E} \right|^2, ~ \left| \vec{E} \right|^3$ и по-високи степени на полето, съответно осцилиращи с честота 20, 30 и т.н. Симетрията на средата налага правила за възбуждане на хармоничните честоти. Например в центросиметричен кристал втора хармонична не може да се възбуди. Наличието на повърхност сваля симетрията и поради тази причина SHG е особено подходяща за изследване на повърхности [Heinz]. Обзор на други приложения и съвременното състояние на теоретичните и експериментални изследвания на повърхностите с SHG е дадено в [Raschke and Shen]. Първата работа по нелинейно взаимодействие на плазмони се появява през далечната 1974 г [Simon et al.]. Началният интерес е насочен към фундаментални изследвания на повърхности и създаване на подходяща теория, описваща добре наблюдаваните явления. [Chen et al.]. Понастоящем основните приложения на SHG микроскопия (независимо съчетана с възбуждането на плазмони или не) са свързани с визуализацията в биологични среди [Campagnola and Loew]. Това стана възможно с навлизането в изследванията на фемтосекундни импулси лазери, способни да доставят много висока мощност при ниска средна енергия на лъча, което позволява да се изследват биологични обекти с нелинейни техники без да се увреждат

(счита се, че прагът на увреждане на биологични обекти при тези лазери е около 4 GW/cm² при честота на повторение около 80 MHz). От важно значение е съчетанието на SHG с възбуждане на плазмони в метални наночастици (т.н. локални плазмони). Първата работа посветена на тази тема излиза през 1996 г. [Pelegy et al.] и в момента тя е изключително актуална [Shan et al., Butet et al].

Двуфотонните явления се определят от тричастични взаимодействия – един атом или молекула и два фотона (възможно е и участието на три фотона, но сигналът е изключително слаб). При достатъчно добре фокусирани интензивни лъчи във фокалната област броят на фотоните нараства толкова, че е възможно даден атом или молекула да живее във възбудено състояние достатъчно дълго, че да погълне два фотона преди да се върне в основно състояние. Обзор и съвременно състояние на TPF микроскопията може да се намери в [Mertz]. В нашите изследвания не сме използвали тази техника и затова няма да се спираме по-подробно на нея. Що се отнася до близката до нея TPL микроскопия тя, също както и SHG микроскопията се съчетава много добре с възбуждането на плазмони в метални частици. Основна работа по този въпроси е [Yelin et al.]. TPL микроскопия на златни частици с размери няколко нанометра е демонстрирана в [Farrer et al.].

Целта на дискутирана тук работа [Qian, Velinov et al.] беше да се покаже, че усилването на електромагнитното поле, свързано с възбуждането на плазмони позволява ефективно да се детектират структури с нелинейни техники, регистрирайки



Фиг. 7 Експериментална установка за нелинейна плазмонна микроскопия. Мощността и поляризацията от фемтосекунден Ті: Sapphire лазер се контролира от поляризатор (POL) и две полувълнови пластинки (HWP). Разсеяната светлина се събира от микроскопски обектив (MO), минава през интерференчен филтър (IF) и се регистрира от ЕМССD камера.

цялата картина наведнъж, а не сканирайки точка по точка. Това намалява значително времето за регистрация и ще позволи да се наблюдават процеси в реално време. В първата серия от експерименти образецът беше осветяван през призма в Kretschmann конфигурация (Фиг. 7). Самият образец представлява слой от Ац, върху който е отложена решетка от Si_3N_4 с дебелина 15 nm, период 8 μ m и ширина на ивиците нитрид 6 µm. Източникът на светлина с централна дължина на вълната 850 nm беше фемтосекунден Ті: Sapphire лазер. Лъчът на лазера беше слабо фокусиран върху образеца чрез дългофокусна леща. Разсеяният сигнал беше улавян с обектив Zeiss Epiplan 50x NA 0.7. Сигналът беше регистриран с ССД камера с умножение на електрони (Andor Ixon EMCCD DV887ECS-UBV). В зависимост от това дали беше регистрирана втората хармонична честота или луминесценция на пътя на разсеяните лъчи беше поставян различен интерференчен филтър, пропускащ 425 nm за SHG сигнала и 610 nm за TPL. Фигура 8 показва зависимостта на мощността на целия SHG сигнал. Той е пропорционален на мощността на степен 1.9, показващ силната нелинейност. Разглеждайки отново (след излизане на статията) тази фигура забелязах известно насищане в горния край. Ако тези точки се изключат от кривата, то получената степенна зависимост би била още по-близо до теоретичната – 2. Такива



Фиг. 8 Зависимост на интензитета на сигнала от средната мощност на лазера.

слаби отклонения от степента 2 са наблюдавани и от други автори. На Фиг. 9 е показана SHG снимка на образеца. Падащата мощност върху образеца за тази и последващите снимки е 0.17 GW/cm² – далеч под считаната за праг на безопасността при биологични обекти 4 GW/cm². Ясно се вижда че светят само частите, покрити с диелектричен



Фиг.9 Снимка на втора хармонична честота на решетка от Si₃N₄ върху злато.

слой. Това е така, защото ъгълът, под който възбуждащото лъчене пада върху образеца възбужда плазмони в тези области. Снимката на Фиг. 9 е направена при р-поляризация и сигналът беше 120 пъти по-голям от шума. Когато поляризацията се смени на s, сигнал не се наблюдава. Това означава, че усилването, дължащо се на плазмони, на втората хармонична е не по-малко от 120 пъти. Това е доста по-малко от максималното теоретично очакване: приблизително 60^2 или 3500 пъти. Причините за тази разлика могат да бъдат от различно естество, но най-вероятно се дължат на факта, че дебелината на златния слой не е оптимална. В следваща серия от експерименти беше наблюдаван сигналът от златни частици, нанесени върху образеца. На Фиг. 10 е



Фиг. 10 TPL сигнал от златни частици. Снимка б) е с намалена експозиция.

Глава 6. Плазмонна микроскопия, използваща конфигурацията на Kretschmann

показана двуфотонна луминесценция от тези частици на дължина 610 nm. Вижда се, че сигналът от златните частици е много по-силен от този от решетката. Това е едно добро доказателство, че по този начин златните частици могат да се използват като маркери в биологични клетки като заместят зелените флуоресцентни протеини (green fluorescent proteins – GFP). Тяхното предимство е, че са много по-малки и не страдат от фотоизбелване. Подобни резултати, макар и с по-малък контраст се наблюдават и при SHG. Снимките, показани на Фиг. 10 са получени в резултат на взаимодействие между повърхнинните плазмони, чието силно електромагнитно поле възбужда кохерентно трептене на електроните в златните частици (те са с диаметър 40 nm, т.е. на границата, където приближението на Релей е все още в сила). От своя страна възбужданията в златните частици водят до силна двуфотонна луминесценция.

В друга серия от експерименти беше използван маслен имерсионен обектив за нелинейна микроскопия. На възбуждането на плазмони с имерсионен обектив е посветена глава 8. Тук ще споменем само, че получените картини показват много подобра разделителна способност, но и по-малка ефективност на възбуждане. Средната мощност на възбуждащия лазер беше 1.4 GW/cm² или почти 10 пъти по-голяма от тази, използвана в експериментите с призма. Въпреки това сигнал можа да бъде уловен само в двуфотонната луминисцентна микроскопия. Повече за резултатите е казано в [Qian, Velinov et al.].

В заключение на този параграф ще кажа, че предлаганата схема е една алтернатива на сканиращата конфокална флуоресцентна микроскопия, която освен, че е по-бавна изисква и по-сложна конфигурация. Тя би могла да се използва при нелинейните микроскопии на живи клетки, показвайки добър контраст, много добра разделителна способност и достатъчно бързина.

Литература към глава 6 (23 цитирани работи)

- de Bruijn E, R. Kooyman, J. Greve (1993) Surface plasmon resonance microscopy: improvement of the resolution by rotation of the object. *Appl. Opt.* **32** 2426-2430.
- Campagnola P., L. Loew (2003) Second-harmonic imaging microscopy for visualizing biomolecular arrays in cells, tissues and organisms. *Nature Biotechnology* **21** 1356-1360.

Bloembergen N., P. Pershan (1961) Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media. *Phys.Rev.* **128** 606-622

Butet J., I, Russier-Antoine, C. Jonin, N. Lascoux, E. Benichou, P-F. Brevet (2012) Sensing with Multipolar Second Harmonic Generation from Spherical Metallic Nanoparticles. *Nano Letters* **12** 1697-1701.

- Dawson P., F. Fornel J.-P. Goudonnet (1994) Imaging of surface plasmon propagation and edge detection using a photon scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Let.* **72** 2927-2931.
- Chen C., A. Castro, Y. Shen (1981) Surface enhanced second harmonic generation. *Phys. Rev. Lett.* **46** 148-145.
- Farrer R., F. Butterfield, V. Chen, J. Fourkas (2005) Highly Efficient Multiphoton-Absorption-Induced Luminescence from Gold Nanoparticles. *Nano Lett.* **5** 139-142.
- Giebel K., C. Bechinger ,S. Herminghaus, M. Riedel, P. Leiderer, U. Weiland, M. Bastmeyer (1999) Imaging of cell/substrate contacts of living cells with surface plasmon resonance microscopy. *Biophys J.* **76** (Pt 1): 509–516.
- Heinz T.(1991) in Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena, ed. H.-E. Ponath and G. Stegeman **29** 353–416 North-Holland, Amsterdam,
- Hickel W, D. Kamp, W. Knoll (1989) Surface plasmon microscopy. Nature 339 186.
- Inagaki T., K. Kagani, E. Arakawa (1982) Photoacoustic study of surface plasmons in metals. *Appl. Opt.* **21** 949-954.
- Mertz J. (2004) Nonlinear microscopy: new techniques and applications. *Current Opinion in Neurobiology* **14** 610–616.
- Pan Q.; L. Ying; Z. Jingang (2012) Optimized angle scanning method for array sample detection in surface plasmon resonance biosensor. *Appl. Opt.* **51** 1245-1250.
- Peleg G., A. Lewisyk, O. Bouevitchy, L. Loew, D. Parnas and M. Linial (1996) Gigantic optical non-linearities from nanoparticle-enhanced molecular probes with potential for selectively imaging the structure and physiology of nanometric regions in cellular systems. *Bioimaging* 4 215–224.
- Qian C., T. Velinov, M. Pitter, M. Somekh (2008) Surface plasmon-assisted widefield nonlinear imaging of gold structures *J. Microscopy* **229** 6-11.
- Raschke M., Y. Shen (2004) Nonlinear optical spectroscopy of solid interfaces. Current *Opinion in Solid State and Materials Science* **8** 343–352.
- Shan J., J. Dadap, I. Stiopkin, G. Reider, T. Heinz (2006) Experimental study of optical second-harmonic scattering from spherical nanoparticles. *Phys Rev A*. **73** 023819.
- Simon H., D. Mitchell, J. Watson (1974) Optical second-harmonic generation with surface plasmons in silver films. Phys. Rev. Lett. **33** 1531-1534.
- Velinov T., M. Somekh. S. Liu (1999) Direct far-field observation of surface-plasmon propagation by photoinduced scattering
- Wang B. J. Shi (1992) Photoacoustic investigation of surface plasmons polaritons in different Ag surfaces. *Opt. Commun.* **91** 255-259.
- Yeatman E, E. Ash (1987) Surface plasmon microsopy. *Electronics Letters* 23 1091-1093.
- Yeatman E. (1996) Resolution and sensitivity in surface plasmon microscopy sensing. Biosensors & Bioelectronics 11 635-649.
- Yelin D., D. Oron, S. Thiberge, E. Moses and Y. Silberberg (2003) Multiphoton plasmonresonance microscopy. *Optics Express* **11** 1385-1391.

Глава 6. Плазмонна микроскопия, използваща конфигурацията на Kretschmann
1. Общи положения

В предишната глава 6 беше направен кратък обзор на работите по плазмонна микроскопия, а в последните точки бяха разгледани резултатите, получени с две схеми: фотодифракционна плазмонна микроскопия и нелинейна плазмонна микроскопия. Тези схеми са различни от конвенционалната плазмонна микроскопия. В конвенционалната плазмонна микроскопия сигналът се дължи на промяната на отражението на даден образец, когато върху него са отложени някакви структури: например биологични клетки или тънък диелектричен слой. На Фиг.1 е показано как слой от 2 nm полимер, излят върху 47 nm Au върху стъклена подложка променя отражението близо до резонансния ъгъл за 632 nm дължина на вълната. От Фиг. 1а следва, че 2 nm полимер дава контраст от 22% в отразената светлина при един и същи ъгъл на падащата светлина (дефиниция за контрастност ще дадем малко по късно). На Фиг 16 е показано изменението на фазата при отражение от златния слой с и без полимер. Вижда че, фазата се променя много бързо както с изменение на ъгъла, така й поради наличието на



a) б) Фиг. 1 а) амплитуда и б) фаза на отражението от 45 nm Au при 632 nm дължина на вълната с и без 2 nm полимерен слой.

полимерния слой Същият 2 nm слой променя фазата с около 0.35 rad. Това бързо изменение на амплитудата и фазата на отразената светлина близо до резонансния плазмонен ъгъл при наличие на допълнителен слой се използва в плазмонната

микроскопия. Както е известно не съществува детектор, който да измерва фазата на оптичната вълна. Поради това, за да получи фазовата чувствителност, се реализират схеми, които използват интерференция между две вълни или елементи, чувствителни към поляризацията на светлината. Във втория случай става въпрос за елипсометрия. Когато тя се съчетае с оптика за създаване на образ на повърхността, от която се отразява светлината говорим за визуализираща елипсометрия. Плазмонната микроскопия с фазов контрол чрез изменящи поляризацията елементи представлява визуализираща елипсометрия близо до ъгъла на резонансно възбуждане на повърхнинни плазмони. В тази глава ще разгледаме резултати, свързани именно с подобна схема.

Възможността да се съчетаят предимствата на елипсометрията с бързото изменение на фазата е осъзната и реализирана бързо след създаването на схемата на Kretschmann. В [Lopez-Rioz and Tadjeddin] с помощта на фазочувствителна схема близо до резонансния ъгъл се изследва анодна оксидация на границата метал-електролит. Schildkart [Schildkart] изследва теоретично чувствителността на елипсометричните константи ψ и Δ близо до плазмонния ъгъл и как тяхната грешка влияе върху нееднозначността на едновременното определяне на показателя на пречупване и дебелината на тънък диелектричен филм. Той показва, че ако точността при измерването на двата елипсометрични ъгъла е 0.01° то нееднозначността при определяне на двата параметъра е 0.01 и 0.05 nm. В редица статии се използва бързото изменение на фазата близо до резонансния плазмонен ъгъл за приложения в биосензорите [Nelson et al., Homola and Yee, Bornmann and Westphal]. Все пак тези автори не използват визуализираща оптика и поради това не можем да говорим за микроскопия. Първата работа по вълноводна микроскопия с фазов контрол, а и изобщо на микроскопия на затихващи вълни, съчетана с елипсометрия, е предложена от [Herminhaus et al.]. Те използват разликата в отражението на р- и s- вълната при възбуждане на ТЕ мод в WO₃ вълновод и с помощта на компенсатор и поляризатор го визуализират. Никитин и сътрудници публикуваха серия работи, свързани с интерферометрия за биосензорни приложения [Nikitin et al (1999)], включително и за визуализация [Nikitin et al (2000)]. В [Вае et al.] е изследвана ориентацията на молекулите на глобулин, а в [Li et al.] динамично се следи дебелината на фосфолипидни слоеве с плазмонна визуализираща елипсометрия. Кіт и съавтори [Кіт et al.] използват плазмонно усилена визуализираща елипсометрия за да изследват

взаимодействието между биологични клетки и подложки. С помощта на схема, използваща възбуждане на плазмони, съчетано с интерферометер на Mach-Zehnder Notcovich и съавтори [Notcovich et al.] успяват да визуализират области с разлика в показателя на пречупване 10⁻⁶.

2. Чувствителност на PCSA схема близо до ъгъл на резонансно възбуждане на плазмони или вълноводни моди ([Velinov et al.])

Името на тази схема идва от поляризатор-компенсатор-образец-анализатор. (Фиг. 2). Анализаторът е поляризатор, който се поставя след образеца (sample) с цел да анализира поляризацията на отразената (или преминала) от него светлина. Компенсаторът представлява четвърт вълнова пластинка (или устройство, което играе подобна роля). Най-често в началото (преди да е започнало някакво взаимодействие или процес) с помощта на поляризатора и компенсатора се постига линейна поляризацията на отразения лъч (принципно това винаги е възможно), а анализаторът се поставя така, че да спира този лъч. Ако в резултат на някакви процеси се промени поляризацията на отразената светлина и тя не е вече линейно поляризирана то през анализатора ще премине светлина, която се регистрира от детектор. На Фиг. 2 е показана принципната схема на установката, а конкретната реализация е осъществена като към установката показана на Фиг. 5.6 са прибавени компенсатор на лявото рамо и анализатор на дясното. Връзката между големината на сигнала и изменението на свойствата на образеца е обект на изследване в тази точка с помощта на матриците Джонс [Azzam and Bashara].



Фиг 2 Принципна схема на PCSA установка

Нека оста х на координатната система съвпада с електричния вектор на рполяризираната светлина, падаща върху образеца ($E_x=E_p$) и в случая да лежи в равнината на листа. В началото ще искаме отразената от образеца светлина да е линейно поляризирана:

$$\begin{bmatrix} E_{\rm rp} \\ E_{\rm rs} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_{\rm p} e^{i\phi_{\rm p}} & 0 \\ 0 & r_{\rm s} e^{i\phi_{\rm s}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{\rm ip} e^{i\theta_{\rm p}} \\ E_{\rm is} e^{i\theta_{\rm s}} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} \cos \alpha \\ \sin \alpha \end{bmatrix}$$
(1)

В (1) E_{rp} и E_{rs} са компонентите на електричния вектор след отражение; r_p , r_s , ϕ_p , и ϕ_s са амплитудите и фазите на коефициентите на отражение от образеца, а E_{ip} E_{is} θ_{ip} θ_{is} са аммплитудите и фазите на р и s компонентите на електричния вектор на елиптично поляризираната светлина след компенсатора. Очевидно за да бъде в сила (1) трябва да е изпълнено следното условие:

$$\begin{bmatrix} \phi_{p} \\ \phi_{s} \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} \theta_{p} \\ \theta_{s} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} E_{ip}r_{p} \\ E_{is}r_{s} \end{bmatrix} = A\begin{bmatrix} \cos\alpha \\ \sin\alpha \end{bmatrix}.$$
(2)
(3)

И

Поставяме анализатора на ъгъл 90+β спрямо х-оста на координатната система. Когато β=α ще има пълно спиране на лъча. Матрицата на Джонс, съответстваща на анализатора е:

$$T_{\rm A} = \begin{bmatrix} \sin^2 \beta & -\sin \beta \cos \beta \\ -\sin \beta \cos \beta & \cos^2 \beta \end{bmatrix}$$
(4)

Нека сега разгледаме случая, когато отражението от образеца леко се променя, т.е $\Delta r_n / r_n \ll 1$ и $\Delta \phi_n \ll 1$; където n означава р или s. Матрицата на Джонс при новите условия ще е:

$$T'_{\rm S} = \begin{bmatrix} (r_{\rm p} + \Delta r_{\rm p}) \,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\phi_{\rm p} + \Delta\phi_{\rm p})} & 0\\ 0 & (r_{\rm s} + \Delta r_{\rm s}) \,\mathrm{e}^{\mathrm{i}(\phi_{\rm s} + \Delta\phi_{\rm s})} \end{bmatrix}$$
(5)

Съответно, векторът на Джонс след отражението ще е:

$$\begin{bmatrix} E'_{\rm rp} \\ E'_{\rm rs} \end{bmatrix} = T'_{\rm s} \begin{bmatrix} E_{\rm ip} e^{i\theta_{\rm p}} \\ E_{\rm is} e^{i\theta_{\rm s}} \end{bmatrix}.$$
(6)

Използвайки (2) и условието за малки изменения, получаваме:

$$\begin{bmatrix} E'_{\rm rp} \\ E'_{\rm rs} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} \cos \alpha \left(1 + \frac{\Delta r_{\rm p}}{r_{\rm p}} \right) (1 + i\Delta \phi_{\rm p}) \\ \sin \alpha \left(1 + \frac{\Delta r_{\rm s}}{r_{\rm s}} \right) (1 + i\Delta \phi_{\rm s}) \end{bmatrix}$$
(7)

След преминаване през анализатора с матрица на Джонс (4) се получава следният израз за сигнала преди детектора:

$$\begin{bmatrix} E'_{\text{outp}} \\ E'_{\text{outs}} \end{bmatrix} = A \begin{bmatrix} \sin\beta\sin(\beta-\alpha) + \sin\beta(\gamma_p\sin\beta\cos\alpha - \gamma_s\cos\beta\sin\alpha) \\ \cos\beta\sin(\alpha-\beta) - \cos\beta(\gamma_p\sin\beta\cos\alpha - \gamma_s\cos\beta\sin\alpha) \end{bmatrix},$$
(8)

Изходния сигнал от детектора (електрически сигнал) е пропорционален на сумата от квадратите на двете ортогонални компоненти на полето. Ние ще разгледаме два случая; първият е, когато анализаторът не е поставен напълно перпендикулярно на х оста и

$$sin(\alpha - \beta) >> \gamma_n \, \mu \, \gamma_n = \frac{\Delta r_n}{r_n} + i \frac{\Delta \varphi_n}{\varphi_n} . B$$
този случай сигналът се дава с формулата:

$$i_{out} = K \left[sin^2(\beta - \alpha) + 2 sin(\beta - \alpha) \right. \\
\left. \times \left(\frac{\Delta r_p}{r_p} sin \, \beta \cos \alpha + \frac{\Delta r_s}{r_s} sin \, \alpha \cos \beta \right) \right]$$
(9)

където К е константа обединяваща всички други константи. Във втория случай α=β и:

$$i_{\text{out}} = \frac{K}{4} \sin^2(2\alpha)(\Delta r^2 + \Delta \phi^2), \tag{10}$$

където:

$$\Delta r = \frac{\Delta r_{\rm p}}{r_{\rm p}} - \frac{\Delta r_{\rm s}}{r_{\rm s}} \text{ and } \Delta \phi = \Delta \phi_{\rm p} - \Delta \phi_{\rm s}.$$

В първия случай се постига линейност на изходния сигнал, което в случай на малък сигнал може да е предимство. Във втория случай, когато няма изменение на свойствата на образеца, сигналът е нула. В микроскопията този режим на работа се нарича режим на тъмно поле. Неговото предимство е, че на тъмния фон дори и малък сигнал се откроява. Това предимство е още по-съществено, когато се използва CCD или CMOS камера за детекция и голяма времеконстанта (т.е. време, през което се събират електроните в кладенците под пикселите), защото тези камери имат сравнително малък динамичен обхват.

Следващите експерименти имат за цел да проверят горните пресмятания и да покажат, че:

1. чувствителността, т.е изменението на сигнала при изменение на коефициента на отражение, при ъгли близки до ъгъл на резонансно възбуждане на повърхнинни

плазмони или вълноводни моди, на PCSA схемата е по-голяма от тази при директно измерването на отражението, т.е без фазов контрол.

2. чувствителността на PCSA схемата близо до резонансен ъгъл е много по-голяма от тази на същата схема, далеч от такива ъгли.

При първата серия експерименти образецът се закрепя към призма в Al клетка, пълна с вода (Фиг. 3). На гърба на клетката е залепен плосък нагревател с мощност 2 W. Температурата беше измервана със стандартен тънкослоен Ni резистивен термометър. Подробности от експерименталната конфигурация са дадени в [Velinov et al.]. Прикрепеният образец представляваше плоскостенен вълновод, образуван от изпарен 53 nm златен слой върху стъклото и върху него друг слой от SiO₂ с дебелина 410 nm.



Фиг. 3 Схема на стъклена призма и алуминиева клетка. Върху призмата, с помощта на оптична течност е закрепено покривно стъкло с изпарени върху него златен и дебел SiO₂ слой. На гърба на клетката е залепен нагревател.

Светлината падаше върху образеца под ъгъл 61.96°, много близко до резонансния ъгъл на възбуждане на р (ТМ) мод. Първоначално беше измерено само отражението и резултатът е показан на Фиг. 4. Вижда се, че изменението на температурата е почти линейно, с изключение на началните моменти, когато линейният поток на топлина още не се установил. След това същият експеримент беше повторен с PCSA схемата с различни поляризации. И в двата случая първоначално светлината беше гасена максимално с помощта на анализатора. От Фиг.5 се вижда, че не се постига пълно гасене, за разлика от теоретичните предвиждания. Това се дължи както на непълната поляризация на светлината при преминаване през поляризаторите, така и на несъвършенства във фазовата пластина, която внася фазова разлика малко по-голяма от $\pi/2$. В първия случай анализаторът гасеше светлината при ъгъл $\beta=45^\circ$, а при втория при

ъгъл β=5°, т.е. почти при р-поляризация. От сравнението на резултатите на Фиг.4 и Фиг. 5 могат да се направят следните изводи:

- При повишение на температурата от 3° до 4° над околната PCSA сигнала при β=45° се изменя с 40%, а отражението с 3%. Като правило това съотношение се запазва при измервания и на други образци и при малко по-различни ъгли.
- 2. Изменението на сигнала при β=45° е квадратично с температурата, както се предсказва от (10). Изменението на сигналът при β=5° е много по-слабо, защото при този ъгъл поляризацията е близо до р-поляризацията и фазовата схема до голяма степен съвпада с директното измерване на отражението. В основата на тези резултати е, разбира се, фактът, че р-поляризацията е собствена поляризация за тази схема (същото важи и за s-поляризация). По дефиниция "собствена поляризация" е поляризация, която преминава без изменение през оптичната система.



Фиг. 4 Изменение на отражението на посочената в текста структура с температурата



Фиг. 4 Изменение на PCSA сигнала с температурата при две стойности на ъгъла β : 45° – плътна линия и запълнени квадратчета и 5° – пунктирана линия.

От горните резултати следва, че изключителната чувствителност на фазовата схема в случая е резултат на взаимодействието на бързо изменящата се р-компонента поради резонансното отдаване на енергия на вълноводния мод с почти постоянната s-компонента на електричното поле, съчетано с фазов контрол. За да проверим още веднъж това заключение фазочувствителните измервания бяха повторени и при ъгли, далеч от резонансните. Изменението беше по-малко от 1%, като не е ясно дали то не се дължи на изменение на мощността на лазера.

В друга серия от експерименти беше изследвана зависимостта на сигнала от концентрацията на етилов алкохол в дестилирана вода [Velinov et al.] и резултатите позволяват да се направят същите изводи.

3. Влияние на разпространението на повърхнинните плазмони върху разделителната способност [Bivolarska et al.]

От експериментите в предишната точка стана ясно, че сигналът, получен при възбуждането на плазмони, съчетано с PCSA схема е по-чувстителен към изменението на условията на възбуждане от обикновеното измерване на отражението. Оттук при микроскопски измервания би трябвало да очакваме по-добър контраст. Използването на PCSA схемата обаче има и друго потенциално предимство – по-добра напречна разделителна способност. Предварителните съображения за подобно заключение са следните: плазмонната микроскопия се осъществява като ъгълът на падане на светлината съвпада с резонансния ъгъл. Причината е желанието да се постигне максимално тъмен фон, т.е да се работи в режим на тъмно поле. Във визуализиращата елипсометрия режим на тъмно поле може да се постигне с помощта на контрол на фазата на отразената светлина и следователно ъгълът на падане трябва да е близо до резонансния ъгъл (обикновено по-малък от последния), но не е необходимо той да съвпада с него. Вече нееднократно беше дискутирано, че повърхнинните плазмони изминават определено разстояние по повърхността, преди да отдадат енергията си. Във видимата област това разстояние е типично от няколко микрона до няколко десетки микрона. Движението на плазмоните в плазмонната микроскопия, основана на схемата на Кречман, пречи да се постигне дифракционно ограничена картина. При ъгъл близък до, но различен от резонансния, разстоянието, което изминават плазмоните е по-малко, поради което се очаква и разделителната способност да е по-добра.

За илюстрация и количествено пресмятане на горния ефект нека разгледаме разпределението на ЕМ поле, генерирано от гаусов лъч на повърхността на вълноводна структура. Ще използваме изводите, направени от [Chen et. al.]. Усилването на полето на повърхността на структурата може да се даде с:

$$E_{x}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} E_{i}(k_{x}) \exp(ik_{x}x) t \left(k_{x} / \left| \vec{k} \right| \right) dk_{x}$$
(11)

където $k_x = \vec{k}.\vec{x}$ представлява тангенциалната компонента на вълновия вектор \vec{k} , E_i(k_x) е амплитудата на вълната за даден k_x , х – разстояние на разпространение на повърхнинните плазмони, измерено от точката на взаимодействие на оптичната ос на падащия лъч с повърхността на структурата, и t е амплитудния коефициент на преминаване за р- поляризирана плоска вълна. Интегралът от уравнение (11) може да се реши, използвайки бързо Фурие преобразование. На Фиг. 6 е дадено разпределението на интензитета на ЕМ поле като функция на х на повърхността на образеца в относителни единици. Използвани са данните за образец: златен слой d_{Au} = 45 nm слой от силициев диоксид d_{SiO2} = 590 nm., който има резонансен ъгъл на вълноводния TM (p)- мод при 42.38°.



Фиг.6 А). Усилване на полето за р- поляризирана светлина, падаща под ъгъл 42.38° (плътна линия) и 42.10° (прекъсната линия), и s- поляризирана вълна при 42.38° (линия с точки). Максимумите са преместени към х=0 за по-добро сравнение. В). Криви за р- и s- поляризирана светлина при ъгъл 42.38°, без премествания.

При радиус на лъча 30 µm, дължина на вълната 0.632 µm. и ъгъл на падане на оптичната ос 42.38° се вижда, че максимумът на кривата на Фиг.6В е разположен на около 25 µm от началото и кривата е по-широка от падащият лъч, поради разпространението на р-поляризирани вълни. За да се сравни степента на разширение, същата крива се премества към x=0, както е показано на Фиг.6А, заедно с нормализираното поле, генерирано от s- поляризиран гаусов лъч със същите характеристики. Тъй като s-поляризираната вълна не възбужда вълноводни моди на този ъгъл, максимумът на интензитета на полето е при х=0 и вида и формата на интензитета следва точно този на падащата вълна. Полето, възбудено от рполяризирана вълна при ъгъл на падане 42.10° спрямо оптичната ос също е показано на фигурата. В този случай отместването на максимума на полето (което не е илюстрирано) и разширяването на кривата са по-малки, което води до намалена дължина на разпространение. Разширяването на ЕМ поле не може директно да се сравни с дължината на разпространение на вълноводните моди поради две причини. Първо, в симулациите вълноводните моди се генерират на повърхност с крайни размери и поради това те са вече частично затихнали, когато достигнат границата на тази област. Второ, поради фокусирането на лазерния сноп, лъчи с различна пространствена честота падат на повърхността. Ние разглеждаме относителното разширение на цялата ширина на полето на 0.5 от максимума като признак за средното разпространение на вълноводните модове, възбудени от гаусов лъч с даден радиус. Когато това разширение е по-голямо, сигналът, регистриран от камерата е ефективно усреднен и пространствената разделителна способност намалява. При 42.38° разширението е 21%, а при 42.10° разширението е 11%.

За разлика от горните пресмятания в нашите експерименти за възбуждане на вълноводни моди е използван лъч с малка разходимост и диаметър 3 mm. Когато размерът на лъча по х е по-голям от дължината на разпространение на вълноводния мод, задачата престава да зависи от координатата х. В този случай дължината на разпространение не може да се пресметне чрез (11), защото енергията на вълноводния мод, която се губи чрез превръщане на разпространяващите се моди в топлина постоянно се компенсира от падащата вълна по продължението на х-оста и усилването на полето ще бъде постоянно. Именно за да оценим дължината на разпространение на вълноводните моди, в пресмятанията си използваме слабо фокусиран лъч с гаусов радиус 30 µm. Когато лъчът не е фокусиран ефектите, дължащи се на

разпространението на плазмоните ще са по-силно изразени, поради липсата на интерференция на плазмоните, възбудени при различни ъгли.

Преди да преминем по-натам ще отбележим, че с подобни пресмятания се обясняват явленията, свързани с фототоплинна дифракция на плазмони (Фиг. 6.2-6.4).

4. Сравнение на експерименталните резултати, получени чрез плазмонна микроскопия и плазмонно усилена визуализираща елипсометрия ([Bivolarska et al., Marinkova et al.])

В нашите експерименти бяха използвани две схеми. Едната схема беше адаптирана към вече описаната в глава 5, като върху рамената на гониометъра бяха добавени поляризационни елементи и визуализаращи лещи. Тази схема позволяваше много добър контрол върху ъгъла на падане, но, поради ограниченото пространство върху рамената, юстирането на визуализиращите елементи беше силно затруднено поради



Фиг. 7 Експериментална схема на плазмонен микроскоп (фигурата е взета от дипломната работа на Никола Владов).

невъзможността да се използват прецизни координатни масички [Bivolarska et al., Marinkova et al.]. За да се избегне това затруднение беше конструирана и друга схема

[Владов]. На Фиг. 7 е показана (съвсем реалистично) схемата на новия плазмонен микроскоп, съчетан с фазов контрол на лъча. Въртящият се дифузьор има за цел да намали кохерентността на лазерния лъч, който иначе създава неприятни спекли, а двете диафрагми след него определят пространствената разходимост на лъча. Образецът се поставя върху въртяща се масичка с прецизност 5 acrmin.

Основната наша цел беше да се визуализират микроорганизми, закрепени за повърхност. Важността на тази задача, произтича от необходимостта да се изследва контакта между биофилми и подложки. Микроскопиите, които разглеждаме тук използват затихващи вълни в средата, където са клетките. Подобни техники са една от двете възможности (другата се основава на интерференция) за визуализране на контакта между биологични клетки и подложки. Подробно за важността на проблема и експерименталните техники ще говорим в гл. 9.

Преди да покажем и коментираме резултатите от тези експерименти ще се спрем на резултатите от тестови образци. Бяха използвани два основни типа образци, които подържат вълноводни и/или плазмонни моди в зависимост от метала, който се използва – образци със златен слой и образци с алуминиев слой. Вече стана въпрос, че Al слоеве с дебелина 12-15 nm подържат плазмнонни моди. При тях усилването на полето на повърхността на образеца е по-малко от това на златните слоеве, но, съответно дължината на разпространение на плазмоните е по-малка (това е общо правило). Идеята е да се види как тези разлики оказват влияние на разделителната способност и чувствителността на микроскопиите. Като защитен слой върху Al подложки е нанесен 3 nm злато. Първият образец, който беше изследван беше златен слой с нанесена решетка с период 8 µm, състояща се от редуващи се ленти от SiN с ширина 6 µm и дебелина 30 nm.



Фиг. 8. Плазмонна микроскопия без (а) и със фазов контрол

На Фиг. 8 се вижда много по-добрия контраст при схемата с фазов контрол. Ако дефинираме контраста като:

$$\frac{I_{\text{bright}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{average}}} = 2 \frac{I_{\text{bright}} - I_{\text{dark}}}{I_{\text{bright}} + I_{\text{dark}}}$$
(12)

то този на Фиг.8а е 0.78, а на Фиг.8б -1.04, което потвърждава теоретичните резултати от предните точки. За разделителната способност не може да съди от тези фигури, тъй като са взети при един и същи ъгъл – близо до 50°, където се възбуждат плазмони в областите, покрити с SiN. На Фиг. 9 обаче са показани снимки на бактерии *E.coli*. с визуализираща елипсометрия при ъгъл малко преди резонансния ъгъл на вълнововоден мод - 42.1°, (Фиг.9б) и плазмонна микроскопия на същата област при резонансния ъгъл – 42.38° - Фиг. 9а. От сравнението на двете снимки ясно се виждат по-големите "опашки" на бактериите на Фиг. 9а, дължащи са разпространението на плазмоните от ляво на дясно. Повече подробности за експеримента, както и по-подробна дискусия са дадени в [Velinov et al.]



Фиг. 9 Снимки на бактерии *E.coli* взети при резонансния ъгъл с плазмонна микроскопия (9а) и малко преди него с визуализираща елипсометрия (9б).

Макар и по-добри, снимките с визуализараща елипсометрия на Фиг. 96 също показват характерните "опашки".Поради това в следваща серия от експерименти като среда, в която се възбуждат плазмони използвахме Al слой (Фиг.10). Отново първо бяха изследвани тестови образци. Върху Al слой беше нанесен слой полимер и след това чрез електронна литография (благодаря на гл. ас. д-р Гичка Цуцуманова) бяха направени тестови структури, състоящи се от квадратчета с различна големина, както и беше нарисувано логото на СУ. Размерите на тези квадратчета бяха определени със сканираща електронна микроскопия и варираха от 1.9 до 4.7 µm. Размерите на изображението на Св. Кл. Охридски са 275х333 µm. На Фиг. 11 могат да бъдат видени снимки на образеца, заснети при различни ъгли (41,65⁰; 45,35⁰; 52,00⁰). Средният от тях

е резонансния ъгъл, а другите два са съответно по-малък и по-голям от него. Разделителната способност и на двете техники е близка до оптичната. Прието е за структури, подобни на показните на Фиг. 11 тя да се оценява като ширина на прехода между 10% и 90% от разликите в осветеността при преминаване от тъмна в светла линия. В Табл. 1. са дадени измерените осреднени контраст и разделителна способност за два от секторите на образеца на 11а-11е. Вижда се, че като правило разделителната



Фиг. 10. Експериментален спектър на отражение на 13 nm Al слой, покрит с 3 nm Au слой.

СЕКТОР № 9								
ЪГЪЛ	преден фронт				заден фронт			
на	К		R [μm]		К		R [µm]	
падане	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.
41,65 ⁰	0,62	0,24	2,5	2,4	0,64	0,24	2,3	2,3
$45,35^{\circ}$	0,47	0,22	2,2	2,4	0,44	0,21	2,2	2,3
$52,00^{0}$	0,19	0,18	2,5	2,9	0,18	0,18	2,1	2,0
СЕКТОР № 6								
ЪГЪЛ	преден фронт			заден фронт				
на	К		R [μm]		К		R [µm]	
падане	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.	PCSA	Р пол.
41,65 ⁰	0,59	0,20	2,3	4,4	0,58	0,19	2,2	3,6
$45,35^{0}$	0.33	0,16	2,1	5,5	0,35	0,15	2,2	3,6
$52,00^{0}$	0,24	0,10	2,4	4,1	0,19	0,10	2,0	4,3

Табл. 1 Зависимост на контраста К и разделителната способност R от ъгъла на падане и вида на схемата на микроскопа (взета от дипломната работа на Н. Владов).

Глава 7. Плазмонна и вълноводна микроскопия с фазов контрол



Фиг. 11 Снимки на образеца, направени с помощта на плазмонния микроскоп. Отдясно на всяка снимка са дадени условията, при които е правена, ъгъл и схема.

способност (в по-малка степен) и особено контраста при визуализиращата елипсометрия са по-добри от тези, получени с плазмонна микроскопия. В случая разделителната способност е близка, защото дължината на разпространение на плазмоните в Al е много по-малка от тази в Au. Сравнението между Фиг. 11 б,г и е показва значението на ефективното възбуждане на плазмони за получаване на добър образ с помощта на плазмонна микроскопия.

Следващата серия експерименти бяха направени, използвайки също Al слоеве с цел визуализация на *E.coli*. В тези експерименти беше включена и плазмонна микроскопия на разсейване. Когато плазоните, разпространяващи се по повърхността на метала срещната дефект, част от тях се разсейват извън този слой и отново се превръщат в разпространяващи в тримерното пространство оптични вълни. Те могат да бъдат регистрирани с помощта на схемата, показана на Фиг. 126. Подробности по експеримента могат да се намерят в [Marinkova et al.]. На Фиг. 13 са дадени резултатите от измерванията, като за улеснение на сравненията някои области са увеличени. Вижда се, че най-добри резултати се получават, използвайки плазмонната микроскопия на разсейване, докато при плазмонната микроскопия на отражение някои от клетките, уловени с оптична микроскопия липсват.

Като заключение може да се направи изводът, че визуализиращата елипсометрия в близост до ъгъл на резонансно възбуждане на плазмонен или вълноводен мод дава поконтрастни и с по-добра разделителна способност образи от плазмонната микроскопия на отражение. От друга страна плазмонната микроскопия на разсейване дава по-добър контраст и разделителна способност и от двете предишни техники. Нейният недостатък обаче е, че обективът и осветяването са разположени от двете страни на образеца, а понякога се налага едната да е свободна за достъп поради различни причини.



Фиг. 12. Оптични схеми, показващи реализацията на плазмонна микроскопия на отражение (а), плазмонна микроскопия на преминаване (б) и визуализираща елипсометрия (в).



Фиг.13. Оптична микроскопия (а), плазмонна микроскопия на отражение (b), визуализираща елипсометрия (c) и плазмонна микроскопия на разсейване (d) на E.coli. Вълноводната структура представлява полимер, нанесен върху Al [Marinkova et al.]

Литература към глава 7 (18 цитирани заглавия)

- Владов Н. (2007) Плазмонен микроскоп. Дипломна работа за придобиване на образователната и квалификационна степен "бакалавър". Физически факултет СУ.
- Azzam R., N. Bashara (1999) Ellipsometry and Polarized Light, Elsevier, Amsterdam.
- Bae Y., B. Oh, W. Lee, W), J. Choi (2005) Study on orientation of immunogrlobulin G on protein G layer. Biosensors & Bioelectronics 21 103-110.
- Bivolarska M., T. Velinov, S. Stoicova (2006) Guided wave and ellipsometric imaging of supported cells. J. Microscopy 224 242-248.
- Bornmann A, P. Westphal (2002) Biomolecular detection by surface plasmon enhanced ellipsometry, *Sens. Actuators* B **84** 278–282.
- Chen W., G. Ritchie, E. Burstein (1976) Excitation of surface electromagnetic waves in attenuated total-reflection prism configurations. *Phys. Rev. Lett.* **37** 993–997.
- Herminhaus S., C. Bechinger, W. Petersen, P. Leiderer (1994) Phase contrast mode resonance microscopy. *Opt. Commun.* **112** 16-20.
- Homola J., S. Yee (1998) Novel polarization control scheme for spectral surface plasmon resonance sensors. *Sens. Actuators B* **51** 331-339
- Kim S. C. Won, D. Junsang (2011) Study of Cell-Matrix Adhesion Dynamics Using Surface Plasmon Resonance Imaging. *Biophys. J.* **100** 1819-1828.
- Li Yong-Jun, Zhang Yi, Zhou Feimeng (2008) Sequential monitoring of film thickness variations with surface plasmon resonance imaging and imaging ellipsometry constructed with a single optical system. *Anal. Chem.* **80** 891-897.
- Lopez-Rios T., T. Tadjeddine (1975) Etude de l'interface métal—électrolyte par ellipsometrie avec plasmons de surface. *Le Vide* **176** 53–55.
- Marinkova D., M. Bivolarska, L. Ahtapodov, L. Yotova, R. Mateva, T. Velinov (2008) Plasmon microscopy and imaging ellipsometry of Artrobacter oxydans attached on polymer films. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **65** 276-280.
- Nelson S., K. Johnston, S. Yee (1996) High sensitivity plasmon resonance sensor based on phase detection. *Sens. Actuators B* **35–36** 187–191.
- Nikitin P., A. Beloglazov, V. Kochergin, M. Valeiko, T. Ksenevich (1999) Surface plasmon resonance interferometry for biological and chemical sensing, *Sens. Actuators B* **54** 43–50.
- Nikitin P., A. Grigorenko, A. Beloglazov, M. Valeiko, A. Savchuk, O. Savchuk, G. Steiner, C. Kuhne, A. Huebner, R. Salzer (2000) Surface plasmon resonance interferometry for microarray biosensing. *Sens. Actuators A* 85 189-193.
- Notcovich A., V. Zhuk, S. Lipson (2000) Surface plasmon resonance phase imaging, *Appl. Phys. Lett.* **76** 1665–1667.
- Shildkraut J. Limitations to the determination of the optical properties of a thin film by combined ellipsometric and surface plasmon resonance measurements. *Appl. Opt.* (1988) **27** 3329-3332.
- Velinov T., M. Bivolarska, S. Russev, K. Bransalov, M. Somekh (2004) Polarization control scheme for surface plasmon and optical guided mode detection. *Sens. Actuators B* 100 325-332.

Глава 8. Плазмонна микроскопия с имерсионен обектив

1. Недостатъци за конфигурацията на Kretschmann

В глава 6 и глава 7 бяха разгледани някои схеми и приложения на плазмонната микроскопия, използваща стъклена призма за да възбудят плазмони. Причината за използването на призма е граничното условие, изискващо тангенциалната компонента на вълновия вектор на възбуждащата светлина да е равен на вълновия вектор на повърхнинните плазмони. Оттук следва необходимостта да бъде увеличен вълновия вектор на падащата светлина, тъй като вълновият вектор на плазмона е винаги по-голям от този на светлината в диелектрика, на границата на който се възбуждат плазмони (5.8). Напомняме, че при конфигурацията на Кretschmann светлината минава през стъклена призма, а повърхнинните плазмони се възбуждат на границата злато-въздух или злато-вода. Напомняме и условието за възбуждане на плазмони (5.12):

$$n\sin(\alpha) = \operatorname{Re}\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)^{1/2}$$
(1)

Тук n е показателят на пречупване на стъклото, ε_1 и ε_2 са диелектричните проницаемости на диелектрика (въздух или вода най-често) в контакт с металния слой и на самият метал, съответно, а α е ъгълът на падане на светлина върху интерфейса. Тъй като Re(ε_2)<0 (метал) то дясната страна на (1) е по-голяма от единица и равенство може да се изпълни само ако n > 1.

Конфигурацията на Kretschmann е основната конфигурация, която се използва за плазмонни биосензори, но има съществени недостатъци що се отнася до приложенията в микроскопията. На първо място светлината пада под ъгъл спрямо равнината на образеца. Дори в идеалния случай, когато това не внася допълнителни аберации, само малка част от осветеното поле е на фокус. Това налага една снимка да се получава чрез комбиниране на няколко други, всяка от които получена при различно разстояние обектив – призма. Така са получени и част от снимките в глава 6 и глава 7. За да се намали броят на заснетите кадри е наложително да се използват обективи с малка числена апертура и съответно по-голяма дълбочина на фокус, но и с по-малка разделителна способност. Самата призма, доста обемиста, също налага ограничения върху използването на обективи с голяма числена апертура и следователно малко фокусно разстояние. Проблемът с наклона на лъча става особено съществен, когато плазмоните се възбуждат във водна среда. Ако се използва стъкло с n=1.514, каквито са

стъклата за външните лещи на повечето обективи, то плазмонния ъгъл α за дължина на вълната 632 nm и златен слой е около 74°. При такъв ъгъл на практика е невъзможно да се работи. Опитът ни да използваме стъкло N-SF6 с показател на пречупване в средата на видимата област 1.8 с цел да намалим този ъгъл не даде добри резултати. Найвероятно това се дължеше на факта, че оптичната система включваше няколко среди с различно n – въздух, стъкло N-SF6, стъклата на лещите на обектива и вода, което, заедно с наклонени ъгъл води до много големи аберации. Съществува и друга, фундаментална причина за лошата разделителна способност при плазмонната микроскопия, използваща конфигурация на Kretschmann: последната се определя от пътя, който изминават повърхнинните плазмони преди да отдадат енергията си под формата на неравновесни фонони, а не от критерия на Релей.

Всички тези недостатъци до голяма степен ограничават използването на плазмонна микроскопия с призма до реализацията на схеми за паралелна детекция на различни биологични молекули (антитела, ДНК, РНК) в дадена проба. В този случай не става въпрос за истинска микроскопия, обаче, защото на площадки с размери няколко десетки микрона се закачат молекули, които избирателно да взаимодействат с някоя компонента от разтвора. Така, следейки изменението на сигнала от всяка площадка с помощта на ССО или CMOS камера, се извършва паралелен скреенинг [Morrill et al.].

Освен с използването на призма, увеличението на вълновия вектор на падащата светлина може да се извърши и с решетка [Raether]. Известно е, че при взаимодействие с решетката вълновият вектор на светлината може да се измени с цяло число обратни вектори на решетката и така големината му да съвпадне с тази на плазмонния вектор. Тази конфигурация, въпреки че премахва необходимостта от призмата и наклонения лъч, не подобрява разделителната способност. Истинският възход на плазмонната микроскопия през последните десетина години се дължи на използването на имерсионни обективи (плазмонна микроскопия с имерсионен обектив (ПМИО)) с числена апертура по-голяма от 1.45. В следващата точка от тази глава ще направим преглед на развитието на този тип плазмонна микроскопия, различните оптични схеми и получени резултати.

За пълнота ще споменем, че съществува и плазмонна микроскопия на близко поле. На практика това е съчетание на конфигурацията на Kretschmann и т.н. NSOM (near-field scanning optical microscope), познат още като SNOM (получен от първата абревиатура чрез разместване на първите две думи) [Smolyaninov et al.]. При него в

Глава 8. Плазмонна микроскопия с имерсионен обектив

оптичното поле много близо над интерфейса (по-малко от половин дължина на вълната), по който се разпространяват повърхнинните плазмони се вкарва оптично влакно с изострен връх. Част от енергията на затихващите вълни се предава по влакното и достига детектора. Тъй като диаметърът на върха може да направи от порядъка на десетки нанометри това е и разделителната способност, с която може да се "опипва" оптичното поле. Така може с много голяма точност да се определи дължината на разпространение на повърхнинните плазмони [Bouhelier et al., Dawson et al.]. При друг вариант на метода оптичното поле близо до интерфейса се разсейва от острие и разсеяните оптични вълни се улавят с обектив [Inoue and Kawata]. Независимо от примамливата възможност за получаване на голяма разделителна способност (повече от порядък по-добра спрямо тази, определена от дифракционната граница) тези методи страдат от някои недостатъци: те са сканиращи, т.е. резултатът се получава точка по точка и, следователно, бавни и не са подходящи за работа в течности и в съчетание с микрофлуидни схеми. Тъй като в работата не се използват подобни схеми повече няма да се спираме на тях.

2 Преглед на основните идеи, лежащи в основата на развитието на ПМИО и обзор на получените резултати.

Плазмонната микроскопия с имерсионен обектив се развива през последните 15 години. Преди да започнем самия преглед ще се спрем на достойнствата на плазмонната микроскопия и възможностите, които тя разкрива.

Плазмонната и вълноводната микроскопия, по каквато и схема да са реализирани, имат един недостатък – изискват специални подложки, в най-честия случай метален слой с определена дебелина. Това оскъпява тези техники, особено ако се работи в течна среда, защото се добавя изискването за устойчивост на покритието. Следователно, за да се наложат тези микроскопски техники, те трябва да притежават други достойнства, които да компенсират неудобството от използването на специални подложки. Три са основните предимства на тези микроскопии пред конвенционалната оптична микроскопия на отражение или преминаване. На първо място механизмът на получаване на образа е различен. В светлинната микроскопия образът на микрообектите се получава главно поради поглъщане на светлината. Прозрачни обекти (каквито са повечето биологични обекти) е трудно да бъдат визуализирани, освен ако не се използват специални техники като микроскоп на тъмно поле (улавящ само

разсеяните лъчи), фазово контрастен микроскоп или диференциално интерферационен микроскоп. Получаването на образ в плазмонната микроскопия е свързано с два механизма. На първо място това е разсейването на повърхнинните плазмони от нехомогенности на повърхността извън тази повърхност, в следствие на което те се превръщат отново в разпространяващи се светлинни вълни, които отчасти се улавят от оптичната система на микроскопа. Този механизъм е особено ефективен тъй като електромагнитното поле на повърхността на метала е усилено (електричният вектор може да достигне стойности десет и повече пъти по-големи от тези на електричния вектор на падащото поле) и следователно разсеяната светлина е с по-голям интензитет. Освен това, при добре побрани параметри, в хомогенен слой цялата паднала светлина се отдава на повърхнинните плазмони и на практика се работи в режим на тъмно поле. Можем да мислим за плазмонния микроскоп като за особено ефективен вариант на микроскоп на тъмно поле. Вторият (но не по важност) механизъм е свързан с промяната на условията за възбуждане на повърхнинни плазмони при наличието на допълнителен слой върху металния (вж. Фиг. 7.1). При наличието на такъв слой се променя големината на вълновия вектор на повърхнинните плазмони, светлината, която пада под даден ъгъл не може да се свързва ефективно с тях и част от нея се отразява и улавя от микроскопа. При този механизъм могат да се наблюдават диелектрични слоеве с дебелина от порядъка на и под нанометри. Поради тези две причини образът на т.н. "слаби" оптични обекти е особено контрастен. Друго предимство на плазмонния микроскоп се дължи на факта, че за визуализация той използва затихващи вълни. Това позволява много добре да се разделят обектите, които са близо до повърхността (от порядъка на половин дължина на вълната) или на самата нея, от тези, които са подалеч. Предимствата на микроскопията на затихващи вълни ще бъдат разгледани подробно в следващата глава. На трето място плазмонната микроскопия позволява да се правят не само качествени, но и количествени измервания, например да се определят оптичните параметри на тънки слоеве с микронни напречни размери и дебелина под нанометър, както вече отбелязахме, или да се оцени разстоянието между биологична клетка и подложката, към която тя е прилепнала [Giebel et al., Zhang T. et al, Notcovich et al.]. Изтъкнатите дотук предимства правят плазмонната микроскопия много привлекателна техника за изучаване на явленията, протичащи на интерфейса твърдо тяло – флуид, особено ако нейната напречна разделителна способност доближава тази

на оптичната микроскопия. Това може да се постигне с използването на имерсионен обектив за възбуждане на повърхнини плазмони.

Преди да преминем към литературния преглед ще разгледаме какви трансформации претърпява поляризацията на светлината, когато в задната фокална равнина на обектива падне линейно поляризирана светлина. На Фиг. 1 е представена



Фиг. 1 Линейно поляризирана светлина и разложението й по р – и s – компоненти в задната фокална равнина (от Stabler et al. с разрешение).

поляризацията на падащата светлина в задната фокална равнина на обектива и разложението й в p - u s - компоненти, които съвпадат съответно с радиалната и тангенциална компонента за произволна равнина, сключваща ъгъл φ с електричния вектор. Ако с E_i означим електричния вектор на падащата светлина, то големината на двете компоненти в зависимост от азимуталния ъгъл φ ще е:

$$E_{\rho} = E_{i} \cos \phi$$

$$E_{\phi} = E_{i} \sin \phi$$
(2)

Отразената обратно от образеца светлина ще има следните компоненти:

$$E_{\rho} = r_{p}(\theta)E_{i}\cos\phi$$

$$E_{\phi} = r_{s}(\theta)E_{i}\sin\phi$$
(3)

В (3) r_p и r_s са френеловите коефициенти на отражение за р и s поляризирана светлина, съответно. Ъгълът θ е ъгълът на падане на светлината, който се определя от разстоянието r от центъра за задната фокална равнина до съответния лъч:

$$\sin(\theta) = (r/d)\sin(\theta_{\max}) \tag{4}$$

В (4) d е радиусът на зеницата на задната фокална равнина, а θ_{max} е максималният ъгъл, определен от числената апертура на обектива. Ако в задната фокална равнина преминем обратно в правоъгълни координати ще получим:

$$E_{x} = (r_{p} \cos^{2}(\theta) - r_{s} \sin^{2}(\theta)) e^{4\pi i k (f+z) \cos(\theta)}$$

$$E_{y} = (r_{s} \cos^{2}(\theta) + r_{p} \sin^{2}(\theta)) e^{4\pi i k (f+z) \cos(\theta)}$$
(5)

Тук k е вълновият вектор на светлината в съответната среда, а z е разстоянието до предната фокална равнина. Фазовият множител в експонентата е свързан с разпространението на светлината [Born and Wolf, Gu] и е написан по този начин за поудобна работа по-натам. Когато z е отрицателно, образецът е преместен от фокалната равнина към обектива, съответно положителни стойности на z означават преместване на образеца в обратна посока. За краткост сме приели за единица електричния вектор на падащата вълна.



Фиг. 2 Използване на имерсионен обектив за възбуждане на повърхнинни плазмони (взета от [Watanabe et al.])

Първата статия за ПМИО беше публикувана през 1998 г. [Капо et al.]. В тази работа авторите разглеждат ПМИО като вариант на метода на Kretschmann, в който ролята на призмата се изпълнява от имерсионното масло (Фиг. 2). За да се изпълнят условията за възбуждане на плазмони е необходимо обективът на има достатъчно голяма числена апертура. Например, за светлина с дължина на вълната 633 nm плазмоните на границата злато – въздух се възбуждат, когато ъгълът на падане на лъча върху интерфейса (хипотенузата на призмата в конфигурацията на Кretschmann, Фиг. 5.2) е около α =45°, т.е големината на вълновия вектор на плазмоните е

nsin(α)≈0.707х1.514=1.07. Оттук следва, че числената апертура NA на обектив трябва да е по-голяма от 1.07 за да се възбудят плазмони на границата златен слой-въздух. При същите останали условия плазмони на границата златен слой – вода (n=1.33) могат да се възбудят при ъгъл на падане около 75°. Изчисленията показват, че това е възможно, когато NA>1.45. Имерсионни обективи с такива числени апретури се произвеждат от няколко фирми, като Olympus дори произвежда обективи с NA=1.65, използвайки подходящи стъкла за лещите и имерсионна течност с показател на пречупване близо до 1.8. Разбира се светлината, падаща под ъгъл, различен от резонансния, не възбужда повърхнинни плазмони и това силно намалява контраста. Този недостатък може частично да се преодолее, използвайки осветление във формата на ринг (annular illumination) с определен радиус в задната фокална равнина на обектива. Друга причина за намаляване на контраста е, че при фокусиране на линейно поляризиран лъч върху образеца попада както p – така и s – поляризирана светлина (2), а, както е известно, само светлина с р – поляризация може да възбуди повърхнинни плазмони. Авторите демонстрират възможностите на тази микроскопия изобразявайки латексни частици във въздух с размери 1.5 µm върху сребърен слой с дебелина около 50 nm, използвайки обектив с числена апертура 1.3. Те пресмятат също сигнала при различна поляризация на падащия лъч и при наличието на маска, която спира светлината, която не възбужда плазмони. От особена важност е случаят на радиално поляризираната светлина (т.н. Беселов лъч), но на този въпрос ще се спрем по-късно. В последваща статия [Kano and Knoll] авторите експериментално оценяват разделителната способност на приблизително равна или по-малка от 1.5 µm. Тя е на порядък по-малка от дължината на разпространение повърхнинните плазмони и този факт показва, че последната не е ограничение на разделителната способност при ПМИО. По-късно същите автори изчисляват, че, използвайки обектив с апертура 1.65, разделителната способност на тяхната установка достига 170 nm [Watanabe et al.].

Горният метод беше модифициран и развит по-натам от [Somekh et al. 2000a and 2000b] в т.н. V(z) метод. Тъй като съдържанието на тези статии е включено в дисертацията ние ще ги разгледаме в отделна точка. Ще отбележим само, че V(z) метод, както и по-горния, са сканиращи методи.

За разлика от тях следващите два метода са методи на широко поле. При тях сигналът от различните точки на изследваната област се получават едновременно, като образът на предмета се създава върху ретината на човешкото око или ССС (СМОЅ)

камера. При първия метод се използва т.н. осветление на Köhler [Born and Wolf]. При това осветление образът на източника на светлина се формира в задната фокална равнина. Както е известно [Goodman, Born and Wolf] образът в задната фокална равнина е Фурие образ на този в предната. В случая е най-важно свойството, че всяка точка от задната фокална равнина става източник на сноп успоредни лъчи с ъгъл спрямо оптичната ос, определен от разстоянието на точката до нея. Първата работа, демонстрираща възможностите на този метод [Stabler at al.] използва почти колимиран, хомогенен светлинен сноп, получен от лазерен лъч чрез пропускането му през въртящ се дифузор и колимиращи бленди. Авторите показват експериментално, че разделителната способност е под 1 µm, използвайки образец, представляващ решетка. Контрастът, който получават е доста по-слаб от този, използващ конфигурацията на Kretschmann. Други резултати, получени с този метод ще бъдат обсъдени в следваща точка от тази глава.

Вторият метод, който не използва сканиране, е абсолютен аналог на метода на Kretschmann. При него лазерният лъч се фокусира в задната фокална равнина на обектива и попада върху образеца като колимиран лъч под ъгъл, определен от разстоянието между точката, в която се фокусира и оптичната ос [Huang et al.]. Местейки тази точка те на практика сканират по ъгъл отражението от дадения образец. Авторите получават добра чувствителност, но разделителната им способност е ограничена от разпространението на плазмоните по повърхността.

Преди да преминем по-натам ще отбележим, че в ПМИО все по-често се използват т.н. Беселови лъчи, които са радиално поляризирани, т.е. електричният вектор е насочен по радиуса на лъча [Zhan, Chen and Zhan, Vander and Lipson]. Причината за използването на тези лъчи е, че при фокусирането им те имат само р-компонента на поляризацията и възбуждат повърхнинните плазмони по ефективно. Друга причина е, че теоретичните пресмятания показват, че в този случай размера на дифракционното петно е по-малък, а следователно и разделителната способност по-добра.

След краткия преглед на основните схеми на ПМИО ще разгледаме главните постижения на тази методика. Като изключим тестовите образци, повечето изследвания са насочени към изучаването на биомолекулярни взаимодействия [Jamil et al. 2008a], клетъчните структури [Berguiga et al.] и взаимодействието на биологични клетки с подложки [Jamil et al. 2008b]. В [Su et al.] разглеждат динамиката на контакта на

биологична клетка с подложка, използвайки фокусиране в задната фокална равнина на имерсионен обектив и смесване на образите, получени чрез р- и s-поляризация за поголяма стабилност във времето. Авторите наричат използваната от тях апаратура пет стъпков интерферометър с общо рамо (common path) като на практика изменят елиптичността на падащия лъч и след това обработват получените пет образа, за да получат карта на изменението на фазата. Те твърдят, че получават 100-кратно увеличение на чувствителността в сравнение с ПМИО, който регистрира амплитудата, но напречната им разделителна способност е 3 µm. Чувствителността, разбирана като минималното изменение на показателя на пречупване, който може да се измери или като слой с минимална дебелина, който може да се регистрира, е обект на редица публикации. В [Watanabe et al.], изследвайки биологични мембрани, авторите достигат до извода, че чувствителността им във водна среда е 0.33 nm и улавят вариации от около 1.6 nm в липиден двоен слой. Vander and Lipson заключават, че техният микроскоп има чувствителност към показателя на пречупване по-добра от 0.001. Друга част от усилията на ПМИО са насочени към детекция на малки частици. В [Roland et al.] авторите демонстрират детекция на единични златни наночастици с размери до 10 nm и латексни частици с размери до 30 nm. Особено интересни са резултатите в [Wang et al.], където авторите успяват да регистрират и измерят размерите и масата вируса на инфлуенца А: 109 nm и 0.8 fg. Те използват фокусиран в задната равнина лъч и визуализират частиците чрез дифракцията на повърхнинните плазмони от тях, подобно (но в много по-малък мащаб) на Фиг. 6.6.

Като обобщение на тази точка ще кажем, че ПМИО е бързо развиваща се област на микроскопията, чиито различни схеми на реализация предлагат избор между подобра чувствителност и по-добра напречна разделителна способност. Както в повечето случаи, сканиращите методи са с по-добра разделителна способност, но методите на широко поле са по-бързи и удобни за работа. През последните години се работи интензивно върху теорията на ПМИО [Elezgaray et al.], включително и в съчетание с интерферометрични [Pechprasarn et al.] и конфокални [Zhang B. et al.] схеми, което без съмнение ще доведе до по-нататъшно усъвършенстване на тази методика.

3 V(*z*) метод в плазмонната микроскопия ([Somekh et al. 2000a, Somekh et al. 2000b)] Преди да преминем по същество към метода ще споменем, че името му идва от аналогията с метод, използван в акустичния микроскоп. В акустиката с т.н. акустични обективи могат да се възбудят едновременно обемни и повърхнини вълни. Сигналът V, пропорционален на резултантното акустично поле, е функция на големината на дефокусиране z на образеца и оттам идва името на метода. [Parmon and Bertoni] Съществува една основна разлика при детекцията на акустичното и оптичното поле. Големината и фазата на вектора на отместването могат непосредствено да се измерят, например използвайки пиезодатчик, докато детекторите на светлина, независимо дали са оптични или топлинни, регистрират броя фотони или с други дума интензитета на електромагнитната вълна, а не големината на електричния вектор. Това прави невъзможно директното измерване на фазата на този вектор и налага използването на интерферометрични или елипсометрични схеми за нейната детекция. В използвания от нас метод сме използвали интерферометрична схема.

За да обясним същността на метода нека разгледаме Фиг. 3. Тя представлява



Фиг. 3. Схема на лъчите, формиращи V(z) сигнала

оптичната схема на възбуждане на плазмони с имерсионен обектив. Отбелязаната леща по същество представлява обектив, който може да съдържа голямо число лещи (до 14 при сложните обективи, каквито са използваните в случая). Пространството между обектива и образеца е запълнено с имерсионна течност с показател на пречупване, идентичен с този на най-външния оптичен елемент за да се избегне многократната интерференция между средата и обектива. От своя страна образецът е разположен поблизо до обектива в сравнение с фокалната равнина, като разстоянието между тях е z. Така, както е избрана координатната система то е отрицателно. Образецът от своя страна представлява покривно стъкло, върху долната страна (удебелена на фигурата) на което е нанесен тънък метален слой, в който могат да се възбудят повърхнинни

плазмони на границата с долната среда – въздух или воден разтвор най-често. Нека върху обектива пада колимиран сноп лъчи. Да разгледаме поведението на два лъча: лъч А в центъра на системата, падащ перпендикулярно върху образеца и лъч В, който след преминаване през обектива пада върху образеца под ъгъл, равен на резонансния плазмонен ъгъл. Последният възбужда повърхнинни плазмони, които ce разпространяват на границата метален филм – долна среда. При тяхното движение част от енергията се излъчва обратно в разпространяваща се вълна, защото структурата е полувълноводна: от граничните условия следва, че на границата метален слой – стъкло вълната не изпитва пълно вътрешно отражение, в противен случай плазмоните не могат да се възбудят. Само вълната, излъчена в точка, симетрична на точката на падане на лъча спрямо оптичната ос ще бъде изпълнено условието отразения лъч В да е успореден на оптичната ос (и на лъч А). Електричните вектори на двата лъча имат различна амплитуда, определена от формулите на Френел и от условията за разпространение на плазмоните в металния слой. Тяхната фаза също ще бъде различна. Разликата във фазите се определя от пътя, изминат от плазмоните преди енергията да се излъчи обратно. Този път, от своя страна, е пропорционален на разстоянието z между фокалната равнина и долната повърхност на образеца. С промяна на разстоянието z фазовата разлика ще се изменя. Интересен е въпросът каква е промяната на разстоянието Δz , която отговаря на фазова разлика 2π . Нека θ_p е резонансният ъгъл, при който се възбуждат плазмони. Най-лесно Δz може да се изчисли от разликата между аксиалните компоненти на вълновите вектори на лъчите A и B: $2\pi n \left(\frac{2\pi n \cos(\theta_p)}{\lambda} \right)$. Когато изменим разстоянието Δz , то разликата в двете фази се променя с:

$$\left[2\pi n \left(1-\cos(\theta_p)\right) 2\Delta z\right]/\lambda$$
.

Поставяйки условието горната фазова разлика да е 2*π*, за периода Δz получаваме:

$$\Delta z = \frac{\lambda}{2n(1 - \cos(\theta_{p}))} \tag{6}$$

Любопитното е, че, поне на пръв поглед, в (6) не участва скоростта, с която повърхнинните плазмони се разпространяват в металния слой. Това обаче е само на пръв поглед, защото самият резонансен ъгъл θ_p зависи от тази скорост чрез граничните условия. Ако имаше възможност лъчите A и B да интерферират бихме получили инструмент, с който лесно да се визуализира локалната скорост на плазмоните, която от

своя страна зависи от свойствата на металния слой и различните структури на и близо до неговата повърхност (например биологични клетки в контакт с повърхността). За съжаление, пряката интерференция на тези лъчи е невъзможна тъй като те са отместени в пространството. Това налага да се изгради допълнителна оптична система. Преди да преминем към описанието й, обаче, ще се спрем на още една особеност на тази схема, която всъщност е решаваща за напречната разделителна способност, която може да се получи. За тази цел да разгледаме Фиг. 4, която представлява равнината на образеца, върху която падат оптичните лъчи, възбуждащи плазмони отбелязана посоката на електричния вектор на падащата вълна. В зависимост от азимуталния ъгъл



Фиг. 4 Връзка между поляризацията в задната фокална равнина и посока на разпространение на повърхнинните плазмоните

отношението на p- и s- компонентите на лъчите, падащи върху образеца се изменя от чиста p вълна (по-посока на входната поляризация) до чиста s вълна (перпендикулярна на нея). Това означава, че плазмоните се възбуждат от две области, подобни на полумесец (най-добре това се вижда от експериментално получената Фиг.11) и се разпространяват радиално към центъра. Това означава, че в центъра се концентрира голяма част от енергията на плазмоните. Разпределението на интензитета на полето в центъра ще определи и разделителната способност на микроскопа. Теоретичните пресмятания (за тях по-късно) и експерименталните резултати показват, че тя е близо до тази на оптичния микроскоп, като все пак има малка разлика в двете направления. От общи съображения, обаче, е ясно, че разделителната способност в този случай няма да се определя от дължината на разпространение на повърхнинните плазмони, а от дифракционното поле в центъра на обектива. Именно тук – в начина по който се генерират и разпространяват плазмоните при V(z) схемата на ПМИО се крие и голямата разлика в разделителната способност с плазмонния микроскоп, използващ схемата на Kretschmann. Както всяко нещо, обаче, това предимство си има цена и в случая тя е влошената чувствителност. Това е така, защото малка част от светлината, а именно тази, която пада под подходящ ъгъл и с подходяща поляризация, възбужда плазмони. Останалата част образува фон, който силно намалява контраста. В предишната точка отбелязахме някои техники, които се използват за повишаване на чувствителността: интерферационни схеми, поставяне на маска, чийто образ в задната фокална равнина блокира голяма част от ненужната светлина, използването на лъчи с радиална поляризация и на конфокални оптични схеми. В тази точка по-натам ще се спрем на конкретна реализация на интерферационна схема.

На Фиг. 5 е показана схемата на експерименталната установка, която използваме [Somekh et al. 2000a and 2000b]:



Фиг. 5 Интерферационна схема за V(z) метод.

Лъчът от източника – He-Ne лазер с дължина на излъчващата вълна 633 nm се разделя на две от неполяризиращо кубче, като част от нея се насочва към обектива (Zeiss CP-Achromat 100x, NA=1.25) а друга част, служеща за опорен лъч – към огледало. След отражението от образеца, всеки от лъчите А и В (Фиг. 3) интерферира със съответната

част от опорното рамо на интерферометъра. По този начин се образуват два паралелни интерферометъра, лъчите от които се фокусират върху детектора. За да се повиши точността и удобството на измерване на пътя на светлината в двете рамена бяха сложени две клетки на Брег, които модулираха съответните лъчи с честоти ω_1 и ω_2 . Известно е, че модулираните с помощта на акустични модулатори лъчи имат честота Ω - ω , където Ω е честотата на оптичната вълна, а ω – честотата на акустичната вълна. След смесването на светлината от двете рамена, интерференционната картина ще се изменя във времето с честота, равна на разликата на честотите на двете рамена, а именно ω_1 - ω_2 , която в нашия случай беше 10 kHz. От смесител на честоти се подава същата честота като опорна на фазочувствителен волтмер (lock-in amplifier). Така сигналът може да се измери удобно и с голяма точност.

Първият експеримент беше да проверим дали сигналът се променя периодично така, както (6) предсказва. За тази цел върху покривно стъкло беше нанесен златен образец с дебелина около 50 nm. Във въздух резонансния ъгъл на подобен образец е малко по-малък от 45° . След това образецът беше поставен върху тримерна пиезомасичка с разделителна способност 20 nm, която от своя страна беше поставена върху друга, микрометрична, за по-грубо придвижване. На Фиг. 6 с по-дебела линия е показана експерименталната V(z) крива за този образец. На същата фигура, с тънка



Фиг. 6 Експериментални V(z) криви на златен слой със (тънка линия) и без (дебела линия) наличието на допълнителен слой SiO₂.

линия е показана подобна крива, получена от образец, на който върху златния слой е отложен слой от 20 nm SiO₂. Наличието на такъв слой променя резонансния ъгъл към по-големи стойности и следователно периодът на интерференчните вълни нараства, както се вижда и от Фиг.6. Теоретично пресметнатия период за чистия слой злато по формула (6) е 758 nm, а експериментално измерения е 761 nm; съответните стойности за образецът с допълнителен слой SiO₂ са съответно 672 nm и 676 nm. Отличното съвпадение потвърждава , че механизмът на образуване на сигнала е разглежданият порано в тази точка. Искаме да обърнем внимание, че резултатът на Фиг. 6 не е обработван допълнително.

Следващата стъпка в изследване на сигнала, получен по V(z) метода е той да се моделира строго. За тази цел нека да разгледаме сигнала, който се получава в задната фокална равнина след отражение от хомогенен образец и падащ върху образеца хомогенен сноп лъчи, който се описва с (5). Това поле интерферира с лъча от опорното рамо и следователно сигналът, който ще получим (изместен по честота поради наличието на двете клетки на Брег) ще е:

$$2\operatorname{Re}(\operatorname{E}_{\operatorname{ref}} E^*). \tag{7}$$

Ако (7) се интегрира като се изпуснат постоянните множители, включително и фазови в (5), в цилиндрични координати получаваме:

$$V(z) = \iint_{\text{aperture}} P^{2}(\theta) \Big[r_{p}(\theta) \cos^{2}(\theta) + r_{s}(\theta) \sin^{2}(\theta) \Big] \exp^{\frac{4\pi i n \cos \theta z}{\lambda}} \sin(\theta) d\theta d\phi$$
(8)

Тук P е изходна зеница в задната фокална равнина, която е вдигната на квадрат, защото светлината минава два пъти през задната фокална равнина – при падане на светлината върху образеца и при нейното отражение. В най-простия случай, който и ние използвахме, P=1 ако радиусът е по-малък от тази на входната зеница и 0 в противен случай. В случаи, когато се използва маска, P може да има сложна форма. Резултатите от численото интегриране на (8) са показани на Фиг. 7 за два случая: за радиално поляризиран лъч (при който поляризацията при фокусиране е изцяло р) и за обратния случай, когато при фокусиране върху образеца пада само s-поляризация. Както се вижда само при р-поляризираната светлина се наблюдават характерните "вълнички", получени и при експеримента. Разбира се, когато се използва линейно поляризиране светлина амплитудата на вълничките намалява – Фиг. 8.



Фиг. 7. Сигналът V(z) получен с р- и s-поляризирана вълна



Фиг. 8. Сигналът V(z), получен с линейно поляризирана светлина.

Сравнението между Фиг. 6, Фиг. 7 и Фиг. 8 дава убедително доказателство за механизмите на образуване на V(z) сигнала. Тези резултати са получени обаче върху хомогенни образци. Целта на следващата серия от експерименти беше да се покаже, че действително разделителната способност на този метод е дифракционно ограничена. За тази цел беше използван отново златен образец, върху който са нанесени ивици от 30 nm SiO₂, които образуват решетка с период 8 µm и ширина на диелектричните линии 2 µm. След това образецът се поставя на различни разстояния от фокуса (по-близо до обектива) и се сканира. Разстоянията z са -1.5 µm и -1.85 µm и са така подбрани, че при първото сигналът от диелектричните ивици да е по-силен от този от чистото злато и обратно (тези разстояния са показани с вертикални линии на Фиг. 6. Резултатите от сканирането по повърхността на образеца са показани на Фиг. 9. За сравнение на

същата фигура е показан и резултата, получен при сканиране на образеца, когато е последният е поставен във фокалната равнина. Вижда се обърната осветеност на образеца при двете дефокусирани позиции (едната сякаш е негативно изображение на другата) и значително по-лошия контраст, когато образецът е на фокус. Тук от съществено значение е преходът от светла към тъмна област и обратно. Разстоянието, на което става изменение на сигнала от 10% до 90% (спрямо сигналите в съответните светла и тъмна области) се приема за критерий за разделителната способност на микроскопа. В нашия случай тя е близо до 300 nm, което е дифракционно ограничената разделителна способност, която може да се получи с този обектив. Както отбелязахме, този резултат се дължи на начина възбуждане на плазмоните – под формата на две



Фиг. 9. Образ на описания в текста образец при дефокусиране на -1.85 µm (най-долу), -1.5 µm (в средата) и когато образеца е на фокус (най-горе). Размерите на фигурите са 9 µm x 12 µm. В дясно е представена една линия, показваща прехода от тъмна към светла част.

полудъги, от които плазмоните се разпространяват към оптичната ос. Това се потвърждава и от наскоро получените теоретични резултати за V(z) метода върху решетки [Pechprasarn and Somekh].

4. Плазмонна микроскопия с голямо зрително поле и осветление на Köhler

В тази точка ще приведем експериментални доказателства, че при този тип ПМИО наистина се възбуждат плазмони. Както отбелязахме, особеност на тази микроскопия е получаването на образ на източника на светлина в задната фокална равнина на обектива, с който се възбуждат повърхнинни плазмони и/или вълноводни моди. Този метод е алтернатива на V(z) метода, като се очаква подобна разделителна способност, но предимството е, че образът се получава наведнъж, а не чрез сканиране. Това прави този метод първо по-бърз и второ по-евтин. Експериментално получената разделителна способност е 1.3 µm, получена със същия обектив, (NA=1.45) който се използваше в предишната точка. Първоначално за източник се използваше лазер, [Stabler et al.] който се пропускаше през въртящ се дифузор за намаляване на дължината на кохерентност, а оттам и на нежеланите спекли в снимките. В последните години за източник се използва мощен светодиод. В Лабораторията по фотоакустика беше конструиран такъв микроскоп и той ще бъде описан подробно в следващата глава. В тази точка ще представим само снимки, получени в Лабораторията по фотоакустика на СУ, а така също и с описания в [Stabler et al.] микроскоп.

В този тип микроскопия се използва свойството на оптичните системи, при което всяка светеща точка в задната фокална развнина става източник на успореден сноп льчи, който пада върху образеца, разположен в случая в предната фокална равнина, под ъгъл, определен еднозначно от разстоянието на точката до оптичната ос. Ако в спектъра на падащите лъчи има такива, които отговарят на резонансен ъгъл, при който се възбуждат плазмони или вълноводни моди, то в отражението на тези лъчи в задната фокална равнина трябва да се наблюдава минимум. Целта на тази точка е да покажем, че това наистина е така. За целта изследвахме образец, направен в Катедрата по физика на твърдото тяло, СУ, който представляваше покривно стъкло, върху което беше нанесен тънък слой Сг за добра адхезия, 30 nm Au и 520 nm SiO₂. В този образец могат да се възбудат както р – така и s – вълноводни моди. На Фиг. 10 е показано измереното отражение на образеца като функция на падащия ъгъл за 633 nm дължина на вълната във въздух и вода. Минимумите отговарят на възбудени моди в структурата.


a) б) Фиг. 10 Спектър на отражение на описаната структура като функция на падащия ъгъл и дължина на вълната 633 nm; а) задна среда въздух, б) задна среда вода.

Както се вижда, тази структура във въздух поддържа два s – и един p- моди, докато във вода модите са само два – един p – и един s – мод. Същата структура беше изследвана с плазмонен микроскоп с осветление на Kohler. Снимките, получени в задната фокална, са показани на Фиг. 11. Полумесеците, които се наблюдават са на място, което отговаря



Фиг. 11. Снимки на разпределението на интензитета в задната фокална равнина на обектива, дължащ се на отражение от образеца описан в текста.

на резонансен ъгъл. В случая вертикалните полумесеци отговарят на р – мод, а хоризонталните – s – мод. Вече обяснихме защо именно такава е формата, когато за

възбуждане на резонансни моди се използва линейно поляризирана светлина. Найвътрешната цяла окръжност в лявата снимка отговаря на ъгъла на пълно вътрешно отражение. Забелязва се, че полумесеците в лявата снимка, отговаряща на задна среда въздух са много по-контрастни, като s – мода в дясната снимка е едва забележим. Това е отражение на факта, че усилването на електромагнитното поле на повърхността на образеца, съпътставащо възбуждането на тези моди, е по-голямо във въздух. Сравнението на резултатите от двете фигури убедително доказва, че наистина по разглеждания метод на ПМИО могат да се възбудят плазмони и вълноводни моди.

Снимките на Фиг. 11 могат да се използват за локално определяне на ъглите, при които се възбуждат резонансни моди. Това може да стане като се знае, че най-външната окръжност отговаря на числената апертура на обектива, в случая 1.45. С помощта на подходящи програми, например ImageJ, се определя нейния радиус г_{max} в относителни единици, а след това във същите единици се определя радиусът г на всяка полуокружност, отговаряща на даден мод. Имайки предвид, че:

$$\frac{r}{r_{max}} = \frac{\sin(\theta)}{\sin(\theta_{max})}$$
(9)

и, че $sin(\theta_{max})$ в случая е 1.45/1.514=0.96 от горното равенство можем да получим резонансния ъгъл на всеки мод. Все пак този метод не е много точен, имайки предвид, че sin е слаба функция на аргумента си, когато последния клони към $\pi/2$. Освен това полумесеците са доста дебели и не е ясно тояно откъде да отчитаме. Например от Фиг. 10 се вижда, че първият s мод във въздух на показанета структура се възбужда при 44.61°. Стойността на същия ъгъл, пресметнат от Фиг. 11, е 44.81°.



Фиг. 12 Снимка на задната фокална равнина на отражение от златен образец

Накрая на тази глава ще покажем и една снимка на задната фокална равнина, получена със златен образец с дебелина 45 nm, в който се възбуждат само плазмони, но не и вълноводни моди (Фиг.12). Източникът на светлина в случая е неполяризирана светлина, идваща от светодиод и затова се наблюдава цяла тъмна окръжност, отговаряща на поглъщането от плазмони. На фигурата се вижда също и образа на светодиода.

Преди да завърши тази точка, ще отбележа, че резултатите в нея са получени през 2003 г. в Нотингам и 2010 г. в София, но не са публикувани. През 2011 г. бяха публикувани подобни резултати [Lan et al.].

Литература към глава 8: (33 цитирани работи)

- Berguiga L., T. Roland, K. Monier, J. Elezgaray, and F. Argoul (2011) Amplitude and phase images of cellular structures with a scanning surface plasmon microscope. *Opt. Expr.* 19 6571-6586.
- Born M., E. Wolf (1999) Principles of Optics 7 ed. Cambridge University Press, Cambridge
- Bouhelier A., Th. Huser, J. Freyland, H. Guntherodt, D. Pohl (1999) Plasmon transmissivity and reflectivity of narrow grooves in a silver film. *J. Microscopy* **194** 571-573.
- Chen W., Q. Zhan (2009) Direct imaging of surface plasmon excitation with radially polarized beam. *Proc. of SPIE* **7192** 71920A-2.
- Dawson P., F. Fornel J.-P. Goudonnet (1994) Imaging of surface plasmon propagation and edge detection using a photon scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Let.* **72** 2927-2931.
- Elezgaray, H. T Roland L. Berguiga, F. Argoul (2010) Modeling of the scanning surface plasmon microscope. J. Opt. Soc. Am. A 27 450-457.
- Giebel K., C. Bechinger ,S. Herminghaus, M. Riedel, P. Leiderer, U. Weiland, M. Bastmeyer (1999) Imaging of cell/substrate contacts of living cells with surface plasmon resonance microscopy. *Biophys J.* **76** (Pt 1): 509–516.
- Goodman J. (1996) Introduction to Fourier Optics, McGraw-Hill Book Co, Singapore
- Gu M. (2000) Advanced Optical Imaging Theory, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York.
- Huang B., F. Yu, R. Zare (2007) Surface Plasmon Resonance Imaging Using a High Numerical Aperture Microscope Objective. *Anal. Chem.* **2007** 2979-2983.
- Inoue Y., S. Kawata (1994) Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip. *Opt. Lett.* **19** 159-161.
- Jamil M., M. Youseff, P. Twigg, S.Britland, S. Liu, C. See, J. Zhang, M.Somekh, M. Denyer (2008a) High resolution imaging of bio-molecular binding studies using a widefield surface plasmon microscope. *Sensors and Actuators B* 129 566–574
- Jamil M., M. Denyer, M. Youseff, S. Britland, S.Britland, S. Liu, C. See, J. Zhang, M. Somekh, J. Zhang (2008b) Imaging of the cell surface interface using objective coupled widefield surface plasmon microscopy. *Journal of Structural Biology* 164 75–80.
- Kano H., S. Mizuguchi, S. Kawata (1998) Excitation of surface plasmon polaritons by a focused laser beam. J. Opt. Soc. Am. B 15 1381-1386.

- Kano H,. Knoll W (2000) A scanning microscope employing localized surface plasmon polaritons as a scanning probe. *Opt. Communications* **182** 11-15.
- Lan T., Y. Chung, C. Tien (2011) Broad Detecting Range of Objective-Based Surface Plasmon Resonance Sensor via Multilayer Structure. *Jap. J. App. Phys.* **50** 09MG04.
- Morrill P., R. Millington, Ch. Lowe (2003) Imaging surface plasmon resonance system for screening affinity ligands. J. Chromatography B 793 229–251.
- Notcovich A., V. Zhuk, S. Lipson (2000) Surface plasmon resonance phase imaging, *Appl. Phys. Lett.* **76** 1665–1667.
- Parmon, W. H. Bertoni (1979) Ray interpretation of the material signature in the acoustic microscope. *Electron. Lett.* **15**, 684–686.
- Pechprasarn, S., M. Somekh (2012) Surface plasmon microscopy: resolution, sensitivity and crosstalk. *J. Microscopy* **24**6 287–297.
- Raether H. Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings (1988) Springer Tracts in Modern Physics v 111 Springer Verlag, Berlin.
- Roland T., L. Berguiga, J. Elezgaray, F. Argoul (2010) Scanning surface plasmon imaging of nanoparticles. *Phys. Rev. B* 81, 235419.
- Somekh M., S. Liu, T. Velinov, C. See (2000a) Optical V(z) method for high-resolution 2 pi surface plasmon microscopy. *Opt.Lett.* **25** 823825.
- Somekh M., S. Liu, T. Velinov, C. See (2000b) High resolution scanning surface-plasmon microscopy. Appl. Opt. **39** 6279- 6287.
- Stabler G., M. Somkeh, C. See (2003) High-resolution wide-field surface plasmon microscopy. J. Microscopy 214 328-333.
- Wang S., X. Shan, U. Patel, X. Huange, J. Lu, J. Li, N.Tao (2010) Label-free imaging, detection, and mass measurement of single viruses by surface plasmon resonance. *PNAS*. 107 16028–16032.
- Smolyaninov I., D. Mazzoni, Ch. Davis (1996) Imaging of surface plasmon scattering by lithographically created individual surface defects. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3877-3880.
- Su Y-D., K. Chiu, N. Chang, H. Wu, and S. Chen (2010) Study of cell-biosubstrate contacts via surface plasmon polariton phase microscopy. *Opt. Expr.* **18** 20125-20135.
- Vander R. S. Lipson (2009) High resolution surface plasmon resonance real-time imaging. Opt. Lett. 34 37-39.
- Watanabe K., M. Ryosuke, G. Terakado, T. Okazaki, K. Morigaki, Hiroshi Kano (2010) High resolution imaging of patterned model biological membranes by localized surface plasmon microscopy. *Appl. Optics* 49 887-891.
- Zhan. Q. (2006) Evanescent Bessel beam generation via surface plasmon resonance excitation by a radially polarized beam. *Opt. Lett.* **31** 1726-1728.
- Zhang B., S. Pechprasarn, J Zhang, M. Somekh (2012) Confocal surface plasmon microscopy with pupil function engineering. *Opt. Expr.* **20** 7388-7397.
- Zhang T, H. Morgan, A. Curtis, M. Riehle (2001) Measuring particle-substrate distance with surface plasmon resonance microscopy *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **3** 333-337.

Глава 9. Микроскопия на пълно вътрешно отражение за количествени измервания

1. Общ преглед и сравнение с плазмонната микроскопия

Както и името го подсказва, тази микроскопия използва явлението пълно вътрешно отражение (ПВО). Когато електромагнитна вълна падне върху границата на две среди, то, ако показателят на пречупване на първата среда е по-голям от този на втората, над определен ъгъл, наричан критичен ъгъл, цялата енергия на падащата вълна се връща обратно в първата среда под формата на отразена вълна. Светлината напълно се отразява вътре в първата среда и оттам идва и името на явлението. Все пак във втората среда прониква енергия, която бързо затихва с отдалечаване от границата и пренос на енергия в нея, перпендикулярно на границата не се осъществява, както може веднага да се види от усреднения вектор на Пойнтинг. Вълните във втората среда затихват експоненциално с отдалечаване от границата и носят името затихващи вълни. Затихването е функция на ъгъла на падане и на показателите на пречупване на двете среди, но като правило на пръсти може да се смята, че на разстояние една дължина на вълната от границата енергията на затихващите вълни е близка до нула. Ако във втората среда, в областта, където тази енергия е различна от нула, се намира обект с показател на пречупване, различен от този на средата то част от енергията ще бъде разсеяна и/или ще премине в обекта. Последното явление се нарича нарушено пълно вътрешно отражение. Тези вълни (или, при друг вариант, намаляването на интензитета на отразената вълна) могат да се уловят с микроскопски обектив или обикновена леща и по този начин се осъществява принципът на микроскопията на пълно вътрешно отражение (МПВО).

Между МПВО и плазмонната микроскопия съществуват прилики, но и съществени разлики и преди да преминем към подробно разглеждане на МПВО ще направим аналогия между двете. Преди всичко електромагнитното поле над интерфейса в задната среда е затихващо и в двата случая, при това следващо един и същи закон на затихване. Както вече няколко пъти отбелязахме, обаче, основна особеност при възбуждане на повърхнинни плазмони е голямото увеличение на големината на електричния вектор на границата между металния слой и втората среда в сравнение с тази на падащата вълна– то може да надхвърли десет пъти. Усилването на полето при ъгъла на ПВО зависи от поляризацията,

но не надхвърля два-три пъти. Оптичните детектори са чувствителни към мощността (или енергията) на оптичната вълна, т.е към квадрата на амплитудата, което прави тази разлика още по-значима. Оптичното възбуждане на повърхнинни плазмони е резонансно явление – то се осъществява при даден ъгъл на падане на светлината, зависещ от условията. ПВО не е резонансно явление. Поради това единият от механизмите на получаване на образ при плазмонната микроскопия, а именно промяна на условията за резонансно възбуждане, (вж гл. 8) не е сила при МПВО. Когато върху границата на две среди в условията на ПВО падне лъч светлина с краен размер той претърпява преместване по повърхността, известно като отместване на Goos-Hansen [Lotsch]. Това явление не може да се предскаже от формулите на Френел, защото, те са изведени за случай на плоски вълни, което предполага безкрайни напречни размери на вълните. Отместването на Goos-Hansen може да се разглежда като аналог на пътя, който изминават плазмоните по повърхността на образеца, преди да отдадат енергията си под формата на топлина. Ако дължината на разпространение на плазмоните, обаче, може да достигне стотици микрони, то отместването, за което става въпрос е типично под 1 µm, особено далече от критичния ъгъл. Може да се покаже, че тази разлика се дължи на различния характер на явленията: резонансен и нерезонансен, съответно, но това ще ни заведе далеч от темата. Само ще отбележа, че в този случай съществува аналогия с преобразованието на Фурие. Колкото една функция е по-тясна във времето, толкова нейният Фурие спектър е по-широк. Аналогията тук е, че колкото по-тясна е областта от стойности на k-вектора, в която може да се възбуди даден тип вълна, толкова по-далеч тя се разпространява. От практическа гледна точка за микроскопията това означава, че МПВО не страда от един от основните недостатъци на плазмонната микроскопия – влошаване на напречната разделителна способност поради разпространението на плазмоните по повърхността. Накрая ще отбележим още една разлика: докато плазмонната микроскопия е микроскопия на тъмно поле то МПВО е микроскопия на светло поле (при условие, че се регистрира отразената вълна, както при нас). Като общ извод можем да кажем, че в момента няма ясни експериментални доказателства коя от двете микроскопии дава по-контрастни изображения, но ПМИО се използва по-често.

2. Развитие и приложение на МПВО и сравнение с други техники

Първата работа по МПВО се появява през 1956 г., когато Е. Ambrose използва "слабото проникване на светлинните вълни във втората среда при ПВО на границата стъкло - вода", за да изучава движенията на биологични клетки и контакта им с повърхността, на която се намират [Ambrose]. В статията си той представя концепцията за МПВО и дава схемата на микроскопа, но снимки не са публикувани. Последващото развитие на тази техника е поскоро "еволюционно" отколкото "революционно". Без да има бум в публикациите на тази техниката, главно на имерсионните обективи, и появата на все по-добри CCD/CMOS камери, позволява методиката в класическите области на приложение да се усъвършенства. Нашите работи в тази област също в голямата си част са посветени на движенията на биологични клетки и контакта им с повърхността, на която се намират, като вече получаваме и количествена, а не само качествена информация.

В наши дни МПВО се използва също за определяне на колоидните сили на взаимодействие между частица с микронни размери и повърхност чрез измерване на разстоянието между тях [Temple, Helden et al, Prieve and Frej, Robertson and Bike].



Фиг. 1 Схема на МПВО на разсейване с използване на призма

Тези автори възбуждат затихващите вълни с помощта на призма (Фиг. 1), върху която се поставя изследваната проба и регистрират разсеяната светлина с обектив, поставен над

образеца. В [Prieve] подробно е обяснена използваната методология. Накратко, разглежда се взаимодействието на сферична частица със стъкло във водна среда. Под действие на гравитацията частицата се утаява в близост до стъклената повърхност и гравитационната сила се изравнява с електричната сила на отблъскване. Сферата не остава на едно място, а извършва Брауново движение. След статистически голям брой измервания формата на получената хистограма трябва да отговаря на Болцмановото разпределение и оттам след още няколко преобразувания може да се определи профилът на потенциалната енергия на взаимодействие на сферата с повърхността. Разстоянието между сферата и подложката се определя като се регистрира интензитетът на разсеяната светлина. Точността, с която може да се определи разстоянието по този начин, е около 1 nm. Това не е по-добро от разделителната способност на методи като атомно - силовия микроскоп или surface force аррагаtus, но с МПВО могат да се регистрират по-малки сили на взаимодействие (от порядъка на 10 fN), отколкото с другите два метода [Bike].

В [Wang et al.] и [Prieve and Walz] е доказано, че интензитетът на разсеяната светлина намалява експоненциално с отдалечаване от повърхността – повтаря зависимостта, характерна за затихващите вълни. В [Wang et al.] това е направено чрез решаване на задачата за разсейване на Ми на затихващи вълни от сфера с диаметър 1 µm. Решението показва, че интензитетът на разсеяните вълни зависи по сложен начин от посоката им на разпространение, но интензитетът на разсеяната в светлина намалява експоненциално с разстоянието на сферата до подложката. В [Prieve and Walz] зависимостта на интензитета на разсеяната светлина от разстоянието до повърхността за сфери с размери, по-големи от дължината на вълната, е пресметната с помощта на геометрична оптика. Изводът е, че за сфери с диаметър до 30 µm, лъчите, разсеяни към подложката, не срещат отново сферата и не е необходимо да се отчитат. По този метод се получава същата експоненциална зависимост на интензитета на разсеяната светлина от разстоянието.

В [Вугпе et al.] е показано приложение на микроскопа на ПВО за изследване на скоростта и ефективността на процесите на клетъчно поглъщане на малки частици, от значение за развитието на системи за пренасяне на терапевтични агенти до различни области на действие. Публикувани са резултати с 3Т3 фибробластни клетки, които за времена от порядъка на няколко секунди поглъщат полимерни частици с размери 2 µm и 500 nm.

Затихващите вълни намират много голямо приложение в една техника близка до МПВО, но използваща флуоресценция: флуоресцентна микроскопия на пълно вътрешно отражение (ФМПВО, TIRFM – total internal reflection fluorescence microscopy). Основополагащи в приложението на ФМПВО за изследване на контакта между клетки и подложки са работите на Axelrod. В първите публикувани работи той използва конфигурация с възбуждане на флуорофорите с призма и детекция с обектив, подобна на показната на Фиг. 1 [Axelrod 1981, Axelrod 1984]. Тази конфигурация е лесна за осъществяване, но страда от два съществени недостатъка: ниска разделителна способност и трудно съчетаване с флуидни клетки. През 2001 г. Axelrod изследва приложението на имерсионни обективи с голяма числена апертура в ФМПВО като предлага три различни схеми [Axelrod 2001]. В днешно време ФМПВО е една от най-често използваните оптични микроскопии за изследване на клетъчни процеси, [Fort and Gresillon], адхезията на клетки върху подложки [Burgmeister et al.], както и за диагностични цели на клетъчно ниво [Fort and Gresillon].

ФМПВО е много добре развита техника, чиято чувствителност достига регистрацията на излъчването на единични молекули. В сравнение с конвенционалната епифлуоресценция тя дава много по-контрастни образи. Вкарването на флуоресцентни молекули, които могат да се закачат за строго определени места в клетките прави интерпретацията на получените снимки по-лесна и еднозначна. Благодарение на факта, че регистрацията се извършва на дължина на вълната, различна от тази на възбуждащата вълна и строго контролирана, разделителната способност и контрастът са много добри. Недостатъците на тази микроскопия се крият в самото изискване за маркиране на клетките. Например GFP (green fluorescent proteins) маркерите, които се използват найчесто са размери над 100 nm и самото им присъствие може да промени клетъчните процеси. Те страдат също и от т.н. фотоизбелване (photobleaching), което прави приложимостта им ограничена във времето. Тези недостатъци могат да се преодолеят с използването на квантови точки, на които се възлагат големи надежди като излъчватели, но основният проблем, а именно необходимостта от маркери, остава.

По-натам ще ограничим нашия преглед до взаимодействието на биологични клетки с подложки. Тази задача все повече излиза на преден план във връзка с няколко проблема. Такъв е например въпросът за създаването на изкуствени тъкани и взаимодействието им с

естествените [Sniadecki et al.]. Друг много съществен въпрос е изследването на динамичните процеси на ранния стадий от развитието на биофилми. Все повече се осъзнава фактът, че много от свойствата на тези биофилми зависят от контакта им с подложката [Otto]. Изследването на биофилмите е свързано с развитието на много на брой клетки и маркирането им не е възможно. Съществуват само две оптични техники, подходящи за изследване на контакта и процесите, които протичат на границата между биологични клетки и подложки без допълнителни маркери: интерференчна отражателна микроскопия (interference reflection microscopy – IRM) и МПВО.

IRM е техника в микроскопията за изобразяване на обекти чрез поляризирана светлина. Методът за първи път е използван от Curtis през 1964 г. за изучаване на контакта на живи клетки с подложка [Curtis]. За да се формира образът, поляризирана светлина се фокусира с имерсионен обектив върху изследвания обект и се отразява от няколко повърхности. Първото отражение е от границата стъкло – течност (Фиг. 2). На местата, където клетката е в непосредствен контакт със стъклото, отражението ще е на границата стъкло - клетка. По-високият показател на пречупване на клетката (около 1.37) води до помалък интензитет на отразената светлина, тоест тези места от образеца се виждат по-тъмни от останалите. Когато между клетката и подложката има хранителна среда, отражение има от границата стъкло - среда и от границата среда - клетка. Ако дебелината на слоя хранителна среда е от порядъка на дължината на използваната вълна, тези два лъча могат да интерферират. С други думи, интензитетът на светлината носи информация за разстоянието между клетката и подложката. За да се избегнат множеството интерференчни



Фиг.2 Схема описваща интерференчна отражателна микроскопия

минимуми и максимуми, се използва обектив с голяма числена апертура. При това поради големия диапазон ъгли на падане се получава наслагване на интерференчните картини и остава максимумът от нулев порядък [Izzard and Lochner]. Показателите на пречупване на хранителната среда, клетките и стъклото са близки и поради това коефициентите на отражение между тях са по-малки от 0.01, което води до недостатъчен контраст на получените изображения [Bereiter-Hahnet et al.]. Недостатък на метода е и скъпата и сложна апаратура.

3. Експериментална установка

В нашите експерименти използваме схема, при която възбуждането на затихващи вълни и детекцията на образа става чрез имерсионен обектив (Фиг. 3). Освен по-добрата





разделителна способност предимството на тази схема пред показаната на Фиг. 1 е епи – конфигурацията, която оставя горната повърхност на водната среда свободна. Това е много удобно за работа с флуидни клетки и съчетаване с микрофлуидика. На Фиг. 4 е дадена принципната схема на установката. За основа на установката служи инвертен микроскоп Meiji TC 5400, работещ на преминаване. Като допълнителен източник на светлина, осигуряващ осветление на Kohler в режим на отражение, е използван светодиод Cree Xlamp LED, излъчващ на (630±20) nm. Лещите L1-L4 и маската са поставени на

оптична релса. Лещите L1 и L2 са асферични кондензорни лещи, които създават образ на източника на светлина в равнина, в която се поставя маска и която има за цел да ограничава ъглите, под които светлината пада върху образеца. Лещите L3 и L4 образуват оптична система, чиято еквивалентна предна фокална равнина съвпада с равнината на образа на източника и маската. Заедно с лещата L5 те създават втори образ на източника, съвпадащ с образа на маската, който е разположен в задната фокална равнина на обектив α PlanFluar от Carl Zeiss Ltd с числена апертура NA=1.45. Използването на две лещи (L3 и L4) вместо една дава възможност да се променя големината на образа на маската в задната фокална равнина на обектива и по този начин да се изменя ъгъла на падане на светлинните льчи върху образеца. В края на релсата има огледало, поставено на микрометрична масичка. То дава възможност и за промяна на наклона на лъча в две перпендикулярни посоки, с помощта на което светлинният сноп се насочва по оптичната ос на микроскопа. Последният елемент от така конструираното осветление е делител на лъча от типа pellicle beam splitter. Този тип делители на лъча използват много тънка ципа (дебелина 2 µm в случая), за да се избегне нежеланото многократно отражение, което се получава от двете стени на масивен делител и води до наслагване на два образа. От изключителна важност за качеството на образа е доброто съвпадение на втория лъч с оптичната ос на микроскопа. Затова делителят на лъча е поставен на масичка с която прецизно се регулират височината и наклона на този лъч. Завършвайки описанието на системата, трябва да подчертая че качеството на оптичните елементи, както и на механиката, върху която те са разположени е от решаващо значение за получаване на добри микроскопски снимки, което позволи и количествените измервания. Както вече споменах, лещите L1 и L2 са специални кондензорни асферични лещи, за получаване на образ на източник с крайни размери с минимални аберации, докато останалите лещи са прецизни дублети, оптимизирани за работа със светлина с дължина на вълната близка до използваната от нас.

За изследване на развитието на биофилми и контакта на клетките с подложката беше направена специална клетка от тефлон, чието долно дъно представлява покривно стъкло.



Фиг. 4. Схема на използваната експериментална установка

4. Теоретичен модел

В предишните точки на тази глава вече стана дума, че моделите, описващи разсейване от частици с размери под 30 µm показват, че то следва експоненциален закон:

$$I = I_0 e^{-\frac{z}{d}}.$$
 (1)

В (1) d е дълбочината на проникване на затихващите вълни във втората среда:

$$d = \frac{\lambda}{4\pi\sqrt{\left(n_1^2\sin^2\theta - n_2^2\right)}},$$

а n₁, n₂ и θ са показателите на пречупване на първата и втората среда, съответно (n₁ > n₂) и ъгълът на падане (по-голям от ъгъла на ПВО). В нашия случай n₁=1.514, n₂=1.33 и критичния ъгъл е близо до 61.5°. I₀ е интензитетът на разсеяната светлина при z=0, а z е разстоянието до повърхността. Както показват [Prieve and Walz] от гледна точка на геометричната оптика причина за такова поведение е, че при частици с формата на сфера и с размери до 30 µm не може да се осъществи многократна интерференция между частицата

и подложката. Освен това е известно [v. Hulst], че в случай на разпространяващи се вълни геометричната оптика дава добри резултати, когато $d/\lambda>3$, където d е диаметърът на частицата, а е λ дължината на вълната. Следвайки тези резултати ние приемаме, че, когато затихващата вълна срещне микроорганизми с размери, подобни на изследваните от нас, тя се разсейва и/или пречупва така, че никаква част от енергията й не се връща обратно в обектива. Освен това приемаме и приближението на геометричната оптика, че всяка малка част от повърхността на частицата взаимодейства с вълната независимо от останалата част. Отчасти за това способства и използването на светодиод, излъчващ некохерентна светлина. Последното допускане, което използваме е, че изследваната частица има формата на ротационен елипсоид (то не е съществено за задачата и е прието, защото приблизително описва формата на дрождите и клетките, които изследвахме). На Фиг. 5 е показана схема на затихваща вълна, която взаимодейства с диелектрична частица с указаната форма,:



Фиг. 5 Взаимодействие на затихващи вълни с елипсоид близо до повърхността.

като на нея са означени също и геометричните размери. Нека z₀ е най-малкото разстояние между частицата и интерфейса, а х е разстоянието между вертикалната ос на елипсоида и

елемент от повърхността му. Тогава разстоянието z между този елемент и интерфейса се дава с формулата:

$$z = z_0 + R_{\perp} \left(1 - \sqrt{1 - x^2 / R_{\parallel}^2} \right).$$
(2)

Използвайки (1) и горните допускания, се вижда, че интензитетът на светлината, която се връща обратно в обектива, след като е разсеяна от малък елемент от повърхността на разстояние z от интерфейса се дава с формулата:

$$I_{r} = I_{s} \left(1 - e^{-\frac{z}{d}} \right).$$
(3)

Самото разстояние z е функция на три параметъра: z_0 и двата радиуса R_{\parallel} и R_{\perp} (2). Тъй като в снимките от CCD камерата стойността на всеки пиксел е пропорционален на интензитета на светлината, идваща от съответната област, е възможно да се получи формата и големината на частиците и разстоянието между тях и повърхността. Конкретно в тази глава това е направено като се анализират едномерни профили, за да се получат z_0 и двата радиуса R_{\parallel} , и R_{\perp} с помощта на метода на най-малките квадрати. Възможно е обаче директно да се анализират двумерни профили без предварително да се предполага формата на частиците.

В нашия случай ситуацията е малко по-сложна, защото, поради осветлението на Köehler и пръстеновидната маска (Фиг. 6) върху образеца попадат лъчи под различен ъгъл между двата крайни ъгъла θ_1 и θ_2 . За всеки от тези ъгли дълбочината на проникване на затихващите вълни е различна. Затова вместо (5) ще имаме

$$I = I_{s} \left(1 - \frac{1}{\theta_{2} - \theta_{1}} \int_{\theta_{1}}^{\theta_{2}} e^{-\frac{z}{d(\theta)}} d\theta \right),$$
(4)

където в този случай I_s е интензитетът на светлината за единица ъгъл, който смятаме за константа. По принцип един допълнителен член равен на соs(θ) трябва да се въведе под интеграла, за да отчете влиянието на ъгъла върху осветеността, но тъй като θ_1 и θ_2 са близки (θ_1 =61.5 и θ_2 =65.5 – измерени стойности) ние го приемаме за константа и го включваме в множителя I_s . Трите посочени стойности получаваме чрез числено интегриране на (4) и минимизиране на разликите между теоретичните и експериментални стойности по метода на най-малките квадрати.



Фиг. 6 Снимка на задната фокална равнина на обектива, показваща формата на осветеността. Размерите на светлия пръстен позволяват да се определят граничните ъгли θ_1 и θ_2 на падане на лъчите върху образеца.

4. Определяне на размерите на дрожди Saccharomyces cerevisae и разстоянието им до повърхността с МПВО ([Velinov et al.])

Кръгло покривно стъкло с диаметър 25 mm беше чистено в ултразвукова вана последователно с ацетон и етанол по 20 min и след изплакване с дейонизирана вода и сушене във вакуумна сушилня върху него по метода на центрофугирането беше нанесен слой от полиметилметакрилат (poly(methyl methacrylate) - PMMA). *S. cerevisiae* бяха отгледани върху твърд агар в продължение на 24 h и след това колония от дрожди беше пренесена в хранителна среда. Съставът на тази среда за 1 l беше екстракт от дрожди – 10g, $CaCl_2 - 0.7g$, $MgSO_4 - 0.1g$. pH на стерилизираната хранителна среда беше 5.0. Култивирането на свободни клетки беше осъществено във водна среда с постоянно разбъркване при 30° C за 24 h в Erlenmeyer flasks of 200 ml. В хранителната среда беше добавен 10% воден разтвор на глюкоза. Автоклавираното покривно стъкло с полимерния слой беше поставено в петри и покрито с разтвора с клетки за 2.5 h и след това беше монтирано като дъно на тефлоновата клетка. Тя самата беше напълнена с чиста хранителна среда.

След фиксирането на тефлоновата клетка върху масичката на микроскопа се правят поредица от снимки в течение на 5-6 часа: през 10 минути в началото на експеримента, а по-късно през половин час. Снима се и видео, на което се наблюдават вертикалните

колебания на клетките. Освен със затихващи вълни, снимки се правят и с осветлението на използвания инвертен оптичен микроскоп – режим на преминаване. Така могат да се сравнят двата режима. Всички снимки са с размери 1392 х 1040 пиксела.

В режим на преминаване се установява, че дрождите са се събрали на дъното на клетката в три слоя, които последователно могат да се фокусират. Както може да очаква в МПВО обаче успяхме да фокусираме само първия слой. Двете снимки на първия слой се наслагват и резултатът е показан на Фиг. 7. На нея полупрозрачните "мехурчета" са дрождите в режим на преминаване, а тъмните окръжности в центровете на някои от тях - образите от МПВО. Вижда се, че двете картинки съвпадат много добре. По същественото е, обаче, че тъмните центрове не се наблюдават при всички клетки. Това означава, че не всички клетки от биофилма с в контакт с подложката, или по-точно са на разстояние от нея по-голямо от половин дължина на вълната. С помощта на оптична микроскопия на преминаване това не може да се установи.



Фиг. 7 Насложени снимки от микроскопия на преминаване и МПВО. Тъмните кръгове в центъра на някои клетки са образите, получени чрез МПВО. Черната линия е с дължина 10 µm.

Различната големина на черните кръгчета показва, че разстоянието между дрождите и подложката е различно. Освен това то се променя във времето, както може да се види от

приложеното видео (Movie S1). Амплитудата на тези осцилации е различна за различите клетки. Смятаме, че тези движения се дължат на взаимодействието на отделните клетките във биофилма и на биофилма с подложката. На Фиг. 9.8 е показана друга снимка на *S. cerevisiae* с няколко по-изразени черни области в центъра. Ние предполагаме, че това са мъртви дрожди, което се потвърждава и от профила им (вж. по-надолу).



Фиг. 8 МПВО снимка с мъртви дрожди в центъра.

На Фиг. 9 е представен профила на една клетка, взет от МПВО образа й и съответната теоретична крива, получена по метода на най-малките квадрати, използвайки (2) и (4) (червена прекъсната линия). На същата фигура са показани и теоретичната крива с отчитане на многократното отражение на светлината между биофилма и подложката. Ясно се вижда, че този модел не е подходящ за нашия случай. Показан е също и профила на мъртва клетка. Тъй като тя е плътно прилепнала към подложката и нейният показател на пречупване е по-голям от този на водата, то там нямаме пълно вътрешно отражение, а поради малката разлика между показателите на пречупване между клетката и стъклото отразената светлина е почти нула. В Таблица 1 са дадени резултатите от обработката на данни за някои дрожди. Там където е възможно те са сравнени с тези, получени от микроскопията на преминаване. Направленията х и у са успоредни на двете страни на камерата. Всички резултати, с изключение на един, показват, че R_{II} > R_⊥. Това трябва да се

очаква, защото гравитационните сили и тези действащи между дрождите водят до именно такива деформации. Клетката, за която това неравенство не е изпълнено осцилира с



Фиг. 9 Профил на *S. Cerevisae* заедно с теоретичната крива, получена по метода на най-малките квадрати (червена прекъсната линия). Показани са също профилът, получен чрез отчитане на многократното отражение (синя крива) и експерименталният профил на една мъртва клетка (зелена линия с точки).

голяма амплитуда. Това показва, че тя не е свързана с другите клетки в биофилма, а се стреми да се промуши между тях и оттам идва издължената й във вертикално направление форма.

	Data from x direction (µm)				Data from y direction (µm)			
	R_{\parallel}	$R_{\parallel t}$	R_{\perp}	Z ₀	R_{\parallel}	$R_{\parallel t}$	R_{\perp}	Z ₀
Sac1	4.07		1.24	0.068	3.93		1.42	0.057
Sac2	4.00		1.32	0.017	3.40		1.47	0.013
Sac3	3.46		1.89	0.030	3.17		1.65	0.020
Sac4	3.47	2.7	1.90	0.12	2.93	2.85	2.15	0.11
Sac5	3.5	3.0	1.87	0.098	3.2	3.2	2.0	0.082
Sac6	3.56	3.0	1.95	0.087	2.9	2.95	1.59	0.075

Sac7	3.23	2.65	2.06	0.082	2.80	2.63	2.15	0.084
Sac8	3.18	2.44	2.14	0.096	3.10	2.46	2.22	0.098
Sac9	3.23	2.75	2.14	0.071	2.63	2.58	1.63	0.066
Sac10	3.46	3.50	1.82	0.082	3.18	3.25	1.39	0.084
Sac11	3.24	2.88	2.07	0.110	2.91	2.88	2.04	0.11
Sac12	3.05	2.55	1.66	0.073	3.23	2.53	2.03	0.073
Sac13	1.97		3.60	0.245	2.09		3.46	0.240
Sac13	1.69		3.91	0.347	1.81		3.82	0.343
Ecoli1	2.06	1.69	0.96	0.285	0.91	0.62	1.16	0.287
Ecoli2	2.00		0.51	0.259	0.99		0.50	0.298
Ecoli3	2.30	1.62	0.94	0.271	1.00	0.65	1.05	0.254
Ecoli4	1.98	2.30	0.43	0.251	0.83	0.67	0.67	0.265
Ecoli5	2.04		0.89	0.346	0.5		0.51	0.350

Таблица 1. Таблица с данни за измерени с МПВО размери на *S. Cerevisae* и *E.coli*. $R_{\parallel t}$ е радиусът на клетката, успореден на интерфейса и получен чрез микроскопия на преминаване.

Няколко неща правят още впечатление в Таблица 1. Във всички случаи (без един) радиусът на дрождите, успореден на интерфейса и получен от микроскопията на преминаване е по-голям от този, получен чрез МПВО. Най-вероятно това се дължи на различните механизми на получаване на образ. Получените данни двете перпендикулярни

посоки за R_{\perp} и z_0 също могат да се сравнят. Относителната разлика $\frac{1}{13} \sum_{i=1}^{13} \frac{R_{\perp xi} - R_{\perp yi}}{R_{\perp xi}} e$

0.007, докато относителната разлика на абсолютните им стойности $\frac{1}{13}\sum_{i=1}^{13} \frac{\left|R_{\perp xi} - R_{\perp yi}\right|}{R_{\perp xi}}$ е

0.11. Първото число показва, че няма систематична грешка, докато второто може да се разглежда като относителна точност.

С помощта на МПВО бяха определени също размерите и разстоянията да интерфейса на клетки *E.coli*. Резултатите също са показани в Таблица 1, като в този случай направленията х и у съвпадат с дългата и късата ос на клетките, съответно. На Фиг. 10 е показана снимка на *E.coli* с МПВО. От приложеното видео (Movie S3) се вижда как клетките се приближават и/или закачат за повърхността по различен начин. Можем да различим няколко етапа от закачане на клетките към подложката: бактерии, които са неподвижни на повърхността, бактерии, които са закачени само с единия край, а с другия

извършват "камшични" движения, бактерии, които бавно "пълзят" по повърхността (малко на брой) и бактерии, които като че ли "пробват" повърхността – ту се приближават ту отдалечават от нея и бактерии, които се виждат в микроскопията на преминаване, но не и снимките от МПВО. Подробна дискусия за резултатите може да се намери в [Асеновска и Velinov et al.].



Фиг. 10. МПВО снимка на *E.coli*. Черната черта е дълга 10 µm.

В заключение на тази глава може да се каже, че с МПВО могат да се получат качествени и количествени резултати за взаимодействието на микроорганизми с подложки. За важността на резултата ще посочим, че за да определят дали клетките са добре прилепени към подложката например в [Agladze et al] обръщат подложката с микроорганизми на 180° във вертикална посока и един вид я "изтръскват", за да останат само клетките, които са залепени за повърхността.

Литература към глава 9 (25 цитирани заглавия)

Асеновска Я. (2011) Измервателна микроскопия на пълно вътрешно отражение. Диплома работа за придобиване на образователна степен "магистър", СУ, Физически факултет

Agladze K, , X. Wang, T. Romeo (2005)Spatial Periodicity of *Escherichia coli* K-12 Biofilm Microstructure Initiates during a Reversible, Polar Attachment Phase of Development and Requires the Polysaccharide Adhesin PGA. *J. Bacteriology* 187 8237-8246

Ambrose E (1956) A surface contact microscope for the study of cell movements. *Nature* **178** 1194.

- Axelrod D. (1981) Cell-Substrate Contacts Illuminated by Total Internal Reflection Fluorescence. *The Journal of Cell Biology* **89** 141-145.
- Axelrod D. (1984) Total Internal Reflection Fluorescence. Ann. Rev. Biophys. Bioeng. 13 247-268.
- Axelrod D. (2001) Selective imaging of surface fluorescence with very high aperture microscope objectives. *J. Biomedical Optics* **6** 6-13.
- Bereiter-Hahn J., C. Fox, B Thorell, (1979) Quantitative Reflection Contrast Microscopy of Living Cells. J. Cell Biology 82 767-779.
- Bike S (2000) Measuring colloidal forces using evanescent wave scattering. *Current opinion in Colloid and Interface Science* **5** 144-150.
- Burgmeister J., L. Olivier, W. Reichert, G. Truskey (1998) Application of total internal fluorescence microscopy to study cell adhesion to biomaterials. *Biometerials* **19** 307-325
- Byrne G., M. Pitter, J. Zhang, F. Falcone, S. Stolnik, M. Somekh, (2008) Total internal reflection microscopy for live imaging of cellular uptake of sub-micron non-fluorescent particles. J. *Microscopy* 231 168-179.
- Chew H, D. Wang, M. Kerker (1979), Elastic scattering of evanescent electromagnetic waves. *Applied Optics* **18** 2679-2685.
- Curtis A. (1964) The mechanism of adhesion of cells to glass. A study by interference reflection microscopy, *J. Cell Biology* **20** 199-215.
- Fort E., S. Gresillon (2008) Surface enhanced fluorescence. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 013001. Goonsen Haas
- Helden L, E. Eremina, N. Riefler, C. Hertlein, C. Bechinger, Y. Eremin, T. Wriedt, (2006) Single-particle evanescent light scattering simulations for total internal reflection microscopy. *Applied Optics* **45** 7299-7308.
- van de Hulst H. C. (1981) Light scattering by small particles, Dover Publications, N.Y.
- Izzard C., L. Lochner (1976) Cell to substrate contacts in living fibroblasts: an interference reflection study with an evaluation of the technique, *Journal of Cell Science* **21**, 129-159.
- Lotsch H. (1970) Beam displacement at total internal reflection: The Goos-Hanchen effect I. *Optik* 32 116-137,
- Otto K. (2008) Biophysical approaches to study the dynamic process of bacterial adhesion *Research in Microbiology* **159** 415-422.
- Prieve D, N. Frej (1990) Total internal reflection microscopy: a quantitative tool for the measurement of colloidal forces. *Langmuir* **6** 396-403.
- Prieve D., J. Walz (1993) Scattering of an evanescent surface wave by a microscopic dielectric sphere. *Applied Optics 32* 1629-1641.
- Prieve D, (1999) Measurement of Colloidal Forces with TIRM. Advances in Colloid and Interface Science 82 93-125.
- Robertson S., S. Bike (1998) Quantifying Cell-Surface Interactions Using Model Cells and Total Internal Reflection Microscopy. *Langmuir* 14, 928-934.
- Sniadecki, N., R. Desai, S. Ruiz, Ch. Chen (2006) Nanotechnology for cell-substrate interactions. *Ann. Biomed. Engineering* **34** 59-74.
- Temple P (1981) Total Internal Reflection Microscopy: a Surface Inspection Technique. *Applied Optics* **20** 2656–2664.
- Velinov T., Y. Asenovska, D. Marinkova, L. Yotova, S Stoitsova, M. Bivolarska, L. Stavitskaya, (2011) Total internal reflection imaging of microorganism adhesion using an oil immersion objective. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 88 407–412.

В последните години, във връзка с развитието на нанотехнологиите, все повече нараства нуждата от апаратура и методи за измерване на локалните оптични характеристики на обекти. Два характерни примера са определяне спектрите на нехомогенни филми и на различните части от биологични клетки. Съчетанието на характеристиките на микроскоп и спектрометър изисква изключително добро компенсиране на дисперсията на различните оптични елементи, на зависимостта на отражението и поглъщането на елементите от дължината на вълната и на различни геометрични фактори.



Фиг. 1 Електронно микроскопски снимки на три образеца от златни частици и спектрите им на пропускане

Пред нас този въпрос възникна, когато трябваше да измерим оптичните спектри на само – организирани филми от златни частици, получени по различни методи и с различна структура. На Фиг. 1 са дадени електронно микроскопски снимки на три слоя. Слоят на Фиг. 1а (наречен от нас образец 2) се състои от области с почти плътна опаковка, където всяка частица е заобиколена от шест съседа. Той е получен от отложен в ацетон монослой върху вода. Образецът на Фиг 16 (gf1) е отложен от смес от течен азот и ацетон, съдържащ златни наночатици. Състои се от малки кластери от частици, заобиколени от въздух, който образува непрекъсната фаза. Образецът на Фиг. 1в (T-20) е отложен от водна суспензия на златни частици, стабилизирана с Tween 20 – активно повърхностно вещество. Слоят му с състои от относително големи области с неправилни форми. За разлика от останалите два образеца той не образува монослой. Всички образци бяха получени в Университета на щата Северна Каролина.

Златните частици и слоевете, които те формират имат много интересни оптични свойства. Те се дължат на факта, че при определени дължини на вълните, зависещи от формата и големината на частицата, свободните електрони в нея изпадат в колективен резонанс, което води до рязка промяна в разсейването и поглъщането на частицата. При размери от около 50 nm до микрони оптичните им свойства много добре се описват от теорията на Mie [Kreibig and Vollmer]. Когато частиците са разположени близо една до друга, то електроните им подсистеми взаимно се влияят и оптичните им свойства от спектрите на пропускане на трите образеца, показани на Фиг. 1г. Тези спектри обаче са получени с обикновен оптичен спектрометър (V530 на фирмата Jasko Ltd) и следователно те са усреднени по площта на оптичното петно с размери няколко милиметра. В случая от интерес са спектри от области с размери на микрони, особено за образец Т-20.

Заедно с моите колеги доц. Стоян Русев, гл. ас. Гичка Цуцуманова и д-р. Мария Биволарска разработихме една несложна схема, която позволяваше такива измервания. Тя е показана на Фиг. 2. Образът на изследвания образец се проектира върху екран с помощта на обектив с увеличние 16Х и числена апертура 0.2. В екрана е направен отвор с размери 50 µm. При това увеличение и числена апертура се очаква, че разделителната способност ще е около 3 µm. На Фиг. 3 е показан отклика на системата, когато преминава



Фиг. 2 Експериментална установка за локални спектрометрични измервания 1. образец; 2. обектив; 3. механичен модулатор; 4. екран с отвор.

над образец, чието пропускане се изменя стъпаловидно. Плътната линия е експерименталната крива, пунктираната е пресметнатия резултат за кохерентна светлина, с точки е обозначен отклика на некохерентна светлина. Вижда се, че експерименталните данни



Фиг.3 Експериментални данни за образец, изменящ стъпково коефициента си на пропускане – плътна линия, заедно с теоретичните пресмятания за кохерентна и некохерентна светлина.

съвпадат много добре с теоретичните за частично кохерентна светлина. Представените резултати за 620 nm дължина на вълната.

Следващата стъпка за демонстриране на потенциала на тази система беше локалното изследване на спектрите на образеца Т-20. За да можем да сравняваме резултатите беше разработен модел базиращ се на ефективната среда и по-специално на модела на Maxwell – Garnet [Choy]. В този модел в среда, която се смята за непрекъсната са потопени частици от втора фаза (въздух и злато в нашия случай). За пресмятане на оптичните спектри на такава среда се приема, че тя притежава ефективна диелектрична проницаемост:

$$\varepsilon_{\rm eff} = \varepsilon_{\rm m} \frac{1 + 2f\Lambda}{1 - f\Lambda} \,. \tag{1}$$

В (1) ε_m е диелектричната проницаемост на средата, където са потопени, f е обемния процент на частиците, известен още и като запълващ фактор, а Λ се дава с формулата:

$$\Lambda = \frac{\eta}{2} \left[\frac{1}{1 + \eta (r/d)^3} + \frac{1}{1 - 2\eta (r/d)^3} \right], \eta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m},$$
(2)

където є е диелектричната проницаемост на частиците, г е средният размер на частиците, а d е разстоянието между тях. Пресметнатите с помощта на (1) и (2) криви съвпадаха найдобре с локалните спектри на T-20, три от които са представени на Фиг. 4 с пунктирана



Фиг. 4 Локални спектри на T-20 – пунктирана линия и теоретичната крива (1), която най-добре съвпада с тях (точки). С плътна дебела линия е даден усреднен спектър от няколко локални спектъра; с тънка непрекъсната линия е представен спектъра, получен от конвенционален спектометър.

линия, при f=0.7 и r/d=0.45 (резултатите са дадени с точки). С плътна линия е даден усреднен спектър, получен от сумирането на няколко локални спектъра. От сравнението на резултатите се вижда, че локалните спектри показват много по-изявени минимуми, които обаче са леко отместени един спрямо друг. Вижда се, също така, че усреднения спектър е много близо до този, получен с конвенционален спектрометър.

Като заключение може да се каже, че експериментите, които проведохме ни позволяват да твърдим, че с конструираната апаратура могат да се измерват локални спектри, идващи от области с големина около 3 µm. За повече подробности вижте [Velinov et al. and Tsutsumanova et al].

Литература към глава 10 (4 цитирани заглавия)

Choy (1999) Effective Medium Theory. Clarendon Press, Oxford.

- Kreibig U., M. Vollmer (1995) Optical properties of metal Clusters. Springer-Verlag, Berlin.
 Tzutzumanova G., M. Bivolarska, T. Velinov, B. G. Prevo, O. D. Velev, and S. Russev, (2004) A set-up for measuring local optical spectra. *Annuaire de l'Université de Sofia* 97 83-91.
- Velinov T., S. Russev, B. Prevo, D. Velev, (2004) Optical characterization of self-assembled metallic films. *Nanoscience & Nanotechnology*, **4**, 164-167 Heron Press, Sofia.

Заключение и научни приноси

В дисертацията се разглеждат основите и приложенията на няколко микроскопски техники, получили развитие през последните години. Така например фототоплинната микроскопия се развива след 1980 г., а плазмонната микроскопия с имерсионен обектив след 2000 г. Експерименталните резултати са получени от автора (често с помощта на дипломанти и докторанти) в София, Париж и Нотингам. Преобладаващата част от работите, направени в Софийския университет, са включени в дипломни работи или докторски дисертации на студенти и докторанти, които съм обучавал в Лабораторията по фотоакустика на СУ, включително и от други висши учебни заведения и институти на БАН. С малки изключения експерименталните резултати са получени на установки, в чиято направа съм участвал, а конструкцията на повечето от тях е замислена от мен.

Прието е накрая да се напишат накратко приносите в дисертацията. Ето как аз виждам основните от тях:

Приноси, свързани с изследвания на връзката между свойствата на телата и разпространението на топлината в тях, включващи и нехомогенни среди: получени са данни за особеностите на поведението на коефициента на топлинна дифузия при химично подреждане и топологични преходи в халкогенидни стъкла; разработен е алгоритъм за бързо пресмятане по време на измерванията за дълбочинно профилиране при възстановяване на профила на коефициента на топлопроводност; в този контекст е получено диференциално уравнение за входния термовълнов импеданс на слоесто тяло; експериментално е показана възможността да се изследва топлинният контакт в керамики с термовълнови методи; установено е влиянието на легирането на полупроводници върху топлинното им разширение

Приноси, свързани с разработването на теорията на фототоплинния микроскоп и експериментални изследвания върху възможностите му: намерена е формула, която описва влиянието на радиуса на пробния лъч върху сигнала, получен с фототоплинен микроскоп; показани са и е пресметнато влиянието на възможни ефекти върху сигнала от

Заключение и научни приноси

фототоплинния микроскоп, които, ако не се отчитат или отстранят могат да доведат до грешки при интерпретирането на получените резултати; показана е възможност, потвърдена експерименално, за класифициране на подповърхностни дефекти в непрозрачни среди от гледна точка на термовълновото им поведение.

Предложен е метод за повишаване на разделителната способност на лазерния сканиращ микроскоп чрез фототоплинна дифракция. Разработена е теория на фотодифракционния микроскоп и е показано, теоретично и експериментално, че за повечето повърхнинни дефекти той дава по-добра разделителна способност от лазерния сканиращ микроскоп. С подобен микроскоп бяха визуализирани топлинното и електромагнитното поле при възбуждането и разпространението на повърхнинни плазмони; показано беше експериментално изместването на топлинното поле по посока на разпространение на плазмоните и интерференцията на последните, дължаща се на малки различия във вълновото им число.

Теоретично е предсказано и експериментално потвърдено, че почти във всички случаи визуализиращата елипсометрия близо до плазмонни или вълноводни резонансни ъгли дава по-добра разделителна способност и по-контрастен образ от плазмонната микроскопия, при която се регистрира само големината на отразената светлина.

Предложен е нов метод за плазмонна микроскопия, а именно V(z) метод и е разработена методика и апаратура за него. Получени са експериментални резултати, които потвърждават теоретичните предвиждания; а именно, че разделителната способност не се влияе от дължината на разпространение на плазмоните по повърхността, а е близко до дифракционната граница – с един порядък по-добра от резултатите, получени с метода на Kretschmann.

Разработена е апаратура и методика за измерване на разстоянието между микроорганизми, прикрепени към подложка и самата подложка с помощта на микроскопия на пълно вътрешно отражение; тази методика дава възможност за in situ изследване на

Заключение и научни приноси

развитието на биофилми и прикрепването им към подложки без допълнително маркиране на микроорганизмите.

Проектирани, построени са и е разработена методика за около десет експериментални установки (включително изрично споменатите), с които са получени почти всички експериментални резултати в дисертацията.

Благодарности

На първо място искам да благодаря на жена ми, Росица, за оказваната подкрепа.

Благодарен съм на всички колеги и студенти, с които ми се е случило да работя: на доц. Брънзалов – за условията и свободата, която ми даде като негов дипломант и докторант и за непрекъснатата му подкрепа в професионалното ми развитие; фактът, че за 30 г. обща работа така и не престанах да му говоря на "вие" е израз на уважение, което му дължа. Благодаря на Проф. Воссага от Висшето училище по индустриална химия и физика в Париж. Шестте месеца, прекарани в неговата Лаборатория по оптика и под негово ръководство отвориха широко вратите към света на физиката за мен и ми показаха, че той е много по-голям, отколкото си мислех дотогава. Благодаря на Проф. Somekh от Университета в Нотингам. В неговата Лаборатория по приложна оптика прекарах с прекъсвания повече от четири години и мисля, че там окончателно се оформих като физик – добър или лош. Благодаря на колегите от Катедрата по физика на твърдото тяло и специално на доц. Стоян Русев за дискусиите, за помощта при направата на някои от установките, за гониометъра от рентгенова апаратура, който стана основа за една от установките в Лабораторията по фотоакустика и за софтуера, който написа за тази установка.

И накрая, благодарен съм, че мога да кажа, че съм възпитаник на Физическия факултет на Софийския университет "Св. Климент Охридски" и вече 30 г. съм свързан с него като студент, аспирант, старши и главен асистент и доцент.

Списък на публикациите, включени в дисертацията

Публикации в международни списания с импакт-фактор

1. T. Velinov, Y. Asenovska, D. Marinkova, L. Yotova, S Stoitsova, M. Bivolarska, L. Stavitskaya, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **88** 407–412 (2011).

Total internal reflection imaging of microorganism adhesion using an oil immersion objective

2. T. Velinov, L. Ahtapodov, A. Nelson, M. Gateshki , M. Bivolarska, Thin Solid Films **519** 2093 (2011)

Influence of the surface roughness on the properties of Au films measured by surface plasmon resonance and X-ray reflectometry

3. D. Marinkova, M. Bivolarska, L. Ahtapodov, L. Yotova, R. Mateva, T. Velinov, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces: **65** 276 (2008)

Plasmon microscopy and imaging ellipsometry of Artrobacter oxydans attached on polymer films

- 4. C. Qian, T. Velinov, M. Pitter, M. Somekh, J. Microscopy 229 6 (2007) Surface plasmon assisted widefield non-linear imaging of gold structures times
- 5. M. Bivolarska, T. Velinov, S. Stoicova, J. Microscopy 224 242 (2006) Guided wave and ellipsometric imaging of supported cells
- T. Velinov, M. Bivolarska, S. Russev, K. Bransalov, M. Somekh, Sensors and Actuators B, 100 325 (2004)

Polarization control scheme for surface plasmon and guided mode control detection

- 7. M.G. Somekh ,S.G. Liu, T. Velinov, C.W See , Appl. Opt. **39** 6279 (2000) *High resolution scanning surface-plasmon microscopy*
- 8. M.G. Somekh ,S.G. Liu, T. Velinov, C.W See, Opt.Lett. 25 823 (2000) Optical V(z) method for high-resolution 2 pi surface plasmon microscopy
- 9. T. Velinov, M.G. Somekh, S. Liu, Appl.Phys.Lett. **75** 3908 (1999) Direct far-field observation of surface-plasmon propagation by photoinduced scattering
- **10**. T. Velinov, C. W. See, M.G. Somekh, K.L. Schumacher J. Microscopy **193** 143 (1999) *Far field resolution beyond the limit using photodiffraction*
- 11. R. Kolarov and T. Velinov, J.Appl.Phys **83** 1878 (1998) Real-time depth profiling of the thermal conductivity of solids
- 12. T. Velinov and N. Panev, Meas.Sci&Technol. 8 1001 (1997) The influence of thermal expansion of solids on the mirage-effect signal
- 13. T. Velinov, M. Gateshki, D. Arsova, E. Vateva, Phys. Rev. B 55 11014 (1997) Thermal diffusivity of Ge-As-Se(S) glasses

14. T. Vassilev, T. Velinov, I. Avramov, S.Surnev, Appl. Phys. A 61 129 (1995) Combined photoacoustic-differential scanning calorimeter cell: application to phase

transition

15. T. Velinov, Meas. Sci. Techn. **6** 28 (1995)

On analysis of signals from a photothermal microscope

16. A. Mansanres, Z. Bosoki, T. Velinov, D. Fournier, A.C. Boccara, J. Physique IV C7 (suppl. J. Physique III 4) 575 (1994)

Photothermal reflectance microscopy: signal contrast in the case of thick and thin grains interfaces in solids

17. T.Velinov, G. Burov, K. Bransalov, J.-P. Goger, A. Mansanares, J. Physique IV C7 (suppl. J. Physique III 4) 19 (1994)

Influence of the probe beam size on the photothermal reflectance signal

18. A. Mansanares, T. Velinov, Z. Bozoki, D. Fournier, A.C. Boccara, *J.Appl.Phys.* 75 3344 (1994)

Photothermal microscopy: Thermal contrast at grain interface in sintered metallic materials

- **19**. T. Vassilev, I. Avramov, T. Velinov, S. Surnev, Sol. State. Comm. **91** 49 (1994) Spectral calorimetry of relaxation behaviour of PMMA
- **20**. T. Velinov, K. Bransalov, M. Michovski, *Meas. Sci. Techol.* **4** 1266 (1993) *A thermal diffusivity study of the solid phase of porous samples*
- **21**. S. Dimitrov, T. Velinov, R.Yantchev, D. Vassileva, K. Bransalov, J. Appl. Phys. **71** 4887 (1992)

*Thermal-wave study of the microstructure of lead titanate zirconate and PbTiO*³ *ceramics*

22. B. Gergov, I. Iordanova, T. Velinov, Rev. Phys. Appl. **25** 1197 (1990) *A complex investigation of structure and properties of thermally sprayed Ni and Cu based coatings*

Публикации в национални списания

- 1. K. Branzalov, Yu. Burov, T. Velinov Bulg. J. Phys. (1985) 12 189-194 Thermodisplacement method for detecting dopants
- 2.G. Tzutzumanova, M. Bivolarska, T. Velinov, B. G. Prevo, O. D. Velev, and S. Russev, Annuaire de l'Université de Sofia, **97** (2004),

A set-up for measuring local optical spectra 83-91

3. Tz. Velinov, S. Russev, B. Prevo, D. Velev, Nanoscience & Nanotechnology, **4**, 164-167 (2004) Heron Press, Sofia

Optical characterization of self-assembled metallic films

4. Велинов Ц., М. Биволарска, С. Русев, К. Брънзалов, М. Somekh (2003) Изследване на плазмонни и вълноводни структури за високоразделителна микроскопия във водна среда. *Научни известия на научно-техническия съюз по машиностроене* Година X брой 1 286-291.

Доклади от конференции в пълен текст

- 1. T. Velinov, C. W. See, M. G. Somekh, The American Institute of Physics **CP463** Photoacoustic and Photothermal Phenomena, ed. F. Scudieri and M. Bertolotti 161 (1999) *Enhanced spatial resolution with photo-induced diffraction: non-linear effects*
- 2. A. Mansanares, T. Velinov, J. P. Roger, D. Fournier, A.C. Boccara Workshop '92 Photoacoustics and Photothermics Ebernburg, Germany (1992) 2-14 *Heat diffusion experiments with a photothermal microscope: application to heterogeneous samples*
- К. Брънзалов, С. Сърнев, Ц. Велинов Дефектоскопия 96 XI национална конференция с международно участие (1996) 45-47 Фотоакустична клетка за температурни изследвания
- К. Брънзалов, , Ц. Велинов, С. Сърнев Дефектоскопия 96 XI национална конференция с международно участие (1996) 41-44 Фотоакустичен микроскоп с пиезоелектрична детекция