

Seminarul profesional
Interpretarea criminalistică și medico-legală a unor elemente materiale

**POSIBILITĂȚI DE MĂSURARE A NANO-URMELOR. MĂSURAREA CONSTANTELOR
OPTICE ALE STRATURILOR ȘI ALE STRUCTURILOR NANOMETRICE DIN SUBSTANȚE
ORGANICE ȘI NEORGANICE**

DOI:10.24193/SUBBjur.62(2017).2.13

Published Online: 2017-06-15

Published Print: 2017-06-30

Silvia EVTODIEV*
Olga CATARAGA, Nicolae GURĂU*****
Dumitru UNTILA**, Mihail CARAMAN*******

Abstract: *Possibilities to measure nano-traces. Measurement of optical constants of nanoscale layers and structures in organic and anorganic substances. Reality shows that criminal investigators are still disarmed in the field of investigating nano-dimensional forensic objects, having no counterparts to the underworld, both in order to detect, fix and trace the subsurface traces, and in their laboratory examination.*

In this paper, we try to contribute with a small scientific support, giving the criminal practitioners, through scientific demonstration, possibilities to achieve the structural identification and the characteristics of the nano-dimensional materials.

Keywords: *nano traces; nano traces measuring; optical layers constants.*

Actualitatea temei

Analiza microurmelor din cele mai timpurii vremuri ale existenței tehnicii criminalistice este una sensibilă, datorită particularităților speciale ale acestor tipuri de obiecte. Dacă pe segmentul dat, deja s-au realizat foarte multe, realitatea arată, că în domeniul investigării obiectelor criminalistice de nano-dimensiuni, experții încă sunt dezarmați, neavând ce contrapune lumii interlope, atât în vederea depistării, fixării și ridicării urmelor de submicrodimensiuni, cât și în examinarea de laborator a lor.

În lucrarea dată, încercăm să contribuim cu un mic suport științific, oferind practicienilor criminaliști, prin demonstrație științifică posibilități de realizare a identificării structurale și a caracteristicilor materialelor de nano-dimensiuni.

Introducere

Identificarea structurală și caracterizarea materialelor în deosebi sub formă de straturi subțiri se face prin măsurări optice. Caracteristicile substanțelor prin intermediul cărora mediul interacționează cu unda electromagnetică sunt indicii de refracție n și de extincție k , care determină permitivitatea dielectrică reală ϵ_1 , complexă ϵ_2 și coeficientul de absorbție α . Acești parametri se determină din măsurări ale absorbției (A), reflexiei (R), difuziei, difuziei combinate (Raman) și luminescență [1, 2]. Fiecare din aceste metode de cercetare a materialelor are un anumit domeniu aplicativ. Pentru determinarea constantelor optice, modurile de vibrație ale moleculelor (în gaze și lichide) și a rețelei cristaline a materialelor solide, grosimile straturilor subțiri este posibilă prin calcule complicate și necesită mari eforturi (trasări de curbe de calibrare, tabele, nomograme ș. a.). Aceste activități se ușurează folosind anumite formule valabile pentru anumite tipuri de măsurări și de materiale. Rezultatele măsurării anterioare ale caracteristicilor optice îndeosebi ale structurilor cu dimensionalitate redusă de multe ori se deosebesc de la autor la autor [3]. Pricina constă în aceea că proprietățile optice ale eșantioanelor depind de condițiile de obținere, determinate de absența unor metode perfecte de control și de dirijare cu procesul tehnologic. În deosebi o necoincidență a rezultatelor măsurărilor se atestă în cazul probelor administrate în diverse condiții, cum ar fi în ingineria mediului, investigații medicinale ș. a.

În această lucrare o să prezentăm rezultatele cercetării proprietăților optice ale straturilor cu dimensiuni nanometrice pe substrat dielectric și a structurilor compuse din straturi solide cu dimensiuni submicrometrice.

Caracteristicile optice și grosimile straturilor subțiri, omogene sau insulare pe substrat dielectric se determină din analiza elipsei polarizației în reflexie (metoda elipsometriei). Prin această metodă pot fi caracterizate straturi cu grosimi de până la unități de nm (straturi monomoleculare) [4], pe când metodele absorbționale sunt limitate de fenomenul interferenței în straturi subțiri [5].

Elemente de teorie

Amplitudinea și gradul de polarizare a fasciculului de radiație reflectat sau transmis printrun strat subțire omogen optic pot fi exprimate prin intermediul formulelor Fresnel care fac legătura dintre acestea cu indicii de refracție n_i și n_o a stratului subțire și, respectiv, a substratului și unghiurile de incidență și de reflexie și de refracție φ , prin relațiile [6]:

$$r_{1p} = \frac{n_o \cos \varphi_i - n_i \cos \varphi_o}{n_o \cos \varphi_i + n_i \cos \varphi_o}, \quad (1)$$

$$r_{1s} = \frac{n_i \cos \varphi_i - n_o \cos \varphi_o}{n_i \cos \varphi_i + n_o \cos \varphi_o}, \quad (2)$$

$$t_{1p} = \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_o \cos \varphi_i + n_i \cos \varphi_o}, \quad (3)$$

$$t_{1s} = \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_i \cos \varphi_i + n_o \cos \varphi_o}. \quad (4)$$

Aici p și s indică direcția componentelor vectorului electric al undei EM, respectiv, în planul de incidență și perpendicular la acesta. Parametrii caracteristici ai razei reflectate de la suprafața exterioară a stratului cu indicele de refracție n_i și de la interfața substratului cu indicele de refracție n_o se exprimă prin raportul axelor elipsei de polarizare a luminii reflectate, legați respectiv cu amplitudinile coeficienților de reflexie R_s și R_p prin expresia [5]:

$$\frac{R_{is}}{R_{ip}} = e^{i\Delta} tg\Psi_i. \quad (5)$$

Pentru incidența normală:

$$R_i = \frac{r_i + r_o \exp(-2i\delta)}{1 + r_o r_i \exp(-2i\delta)}, \quad (6)$$

cu

$$\delta = 2\pi n_i d_i / \lambda_o, \quad (7)$$

λ_o – lungimea de undă a radiației incidente în vid.

Din ecuațiile (5), (1) și (2) obținem:

$$e^{i\Delta} tg\varphi = \frac{r_{2p} + r_{1p} \exp(-2i\delta_i)}{1 + r_{1p} r_{2p} \exp(-2i\delta_i)} \times \frac{1 + r_{1s} r_{2s} \exp(-2i\delta_i)}{r_{2s} + r_{1s} \exp(-2i\delta_i)}. \quad (8)$$

Întrucât în măsurările elipsometrice unghiul de incidență este în apropierea unghiului Brewster, diferența de fază δ_i este egală cu:

$$\delta_i = 2\pi d n_i / \lambda. \quad (9)$$

Dacă stratul subțire cercetat cu grosimea d este acoperit cu un alt strat dielectric optic transparent cu indice de refracție n_o (Figura 1) atunci la incidență normală coeficientul de reflexie R și de transmisie T depinde de caracteristicile optice ale structurii și se prezintă prin expresiile:

$$R = \frac{R_o(1 - e^{-\alpha d})^2 + 4R_o e^{-\alpha d} \sin^2 \theta}{(1 - R_o e^{-\alpha d})^2 + 4R_o e^{-\alpha d} \sin^2 \theta'}, \quad (10)$$

$$T = \frac{(1 - R_o)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R_o e^{-\alpha d})^2 + 4R_o e^{-\alpha d} \sin^2 \theta'}, \quad (11)$$

unde $\theta = \frac{2\pi(n)d_o}{\lambda}$, iar $R_o = \left(\frac{n_o - 1}{n_o + 1}\right)^2$.

Din ecuațiile (10) și (11) se obține expresia pentru coeficientul de absorbție:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{-(1-R)(1-R_o) + \sqrt{[(1-R)(1-R_o)]^2 + 4R_o T^2}}{2R_o T} \right]. \quad (12)$$

Grosimea d a stratului subțire cercetat se determină din măsurări aparte cum ar fi din spectrul interferențial, folosind relația [7]:

$$d = \frac{1}{2n(\tilde{\nu}_{\lambda_2} - \tilde{\nu}_{\lambda_1})m'}, \quad (13)$$

Aici $\tilde{\nu}_{\lambda_1}$ și $\tilde{\nu}_{\lambda_2}$ sunt numerele de undă deplasate unul față de altul cu m ordine de interferență.

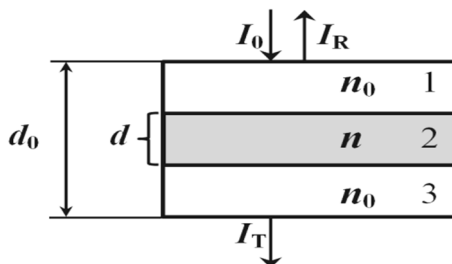


Figura 1. Schema secțiunii structurii cu trei straturi (1-3).
Straturi dielectrice. 2- stratul subțire cercetat.

Tehnica și rezultatele experimentale

Elipsometrul a fost asamblat din componente care includ monocromatorul, sursa de radiație, doi polarizori montați pe cercuri gradate 0-360°, cu nonius de 0,1°, goniometru vertical cu măsura pentru eșantioane aranjată în plan orizontal. Diagrama schematică a sistemului elipsometric este prezentată în Figura 2. Fasciculul de lumină emis de o lampă cu Xe, funcțională în regiunea UV-VIS sau cu filament din wolfram, pentru intervalul VIS-NIR modulată cu frecvența de ~43 Hz și descompus în spectru cu monocromatorul M (MDR-2), cade sub unghiul ϕ pe eșantion (strat de ulei pe suprafața apei sau pe suprafața unui material dielectric). Unghiul ϕ de incidență este de mărime apropiată de unghiul Brewster (pentru stratul de ulei $\phi \sim 55^\circ$). Planul de polarizare fixat cu polarizorul P_1 este orientat astfel încât intensitatea componentelor p' și s' să fie egală. Intensitatea fasciculului de lumină reflectată de la suprafața eșantionului trecut prin analizorul P_2 se înregistrează cu un detector pe Si (FDK-24) cu sensibilitate spectrală în intervalul lungimilor de undă 270-1150 nm. Polarizorii P_1 și P_2 sunt fixați pe cercuri gradate care permit determinarea azimutului planelor de polarizare cu precizia de 0,1°.

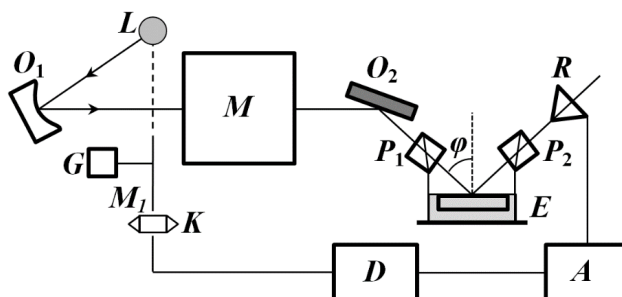


Figura 2. Diagrama schematică a sistemului elipsometric. L – sursa de lumină (KIM-100); M_1 – modulator 324 Hz; M – monocromator (MDR-2); P – polarizor (prismă Glan-Thompson); R – receptor (FDK-24); A – amplificator selectiv (V6-4); D – detector de fază; K – pereche optoelectronică; E – eșantion; O_1 – oglindă parabolică; O_2 – oglindă plană de Al.

Modul de lucru constă în măsurarea intensității maxime și minime și, respectiv, a unghiurilor de rotație a planului de polarizare pentru aceste două măsurări. Intensitățile I_{\max} și I_{\min} sunt proporționale cu coeficienții de reflexie R_s și R_p . Din determinări experimentale ale acestor două mărimi, cât și a unghiului de incidență ϕ_0 a unghiurilor de rotație a analizorului pentru I_{\max} (ϕ_{\max}) și I_{\min} (ϕ_{\min}), se calculează parametrii Ψ și Δ .

Primul parametru elipsometric (Ψ) se determină din relația $\tan \Psi = R_p/R_s$. Al doilea parametru (Δ) este diferența de fază relativă dintre componentele p- și s- formată în rezultatul reflexiei de la structura cercetată. Întrucât raza de lumină incidentă este polarizată liniar, fazele componentelor p- și s- pentru raza incidentă coincid.

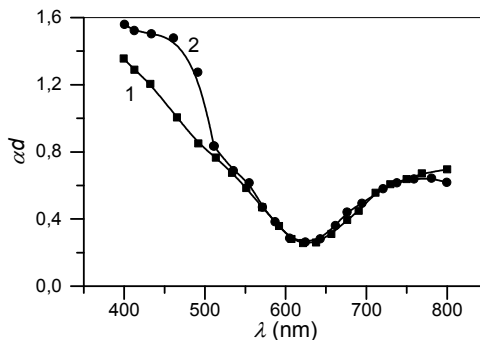


Figura 3. Dependența spectrală a absorbției stratului subțire ($d \approx 200$ nm) de vopsea cu lac depus pe substrat de sticlă (1) și a acestui strat acoperit cu un strat de lac transparent optic (2).

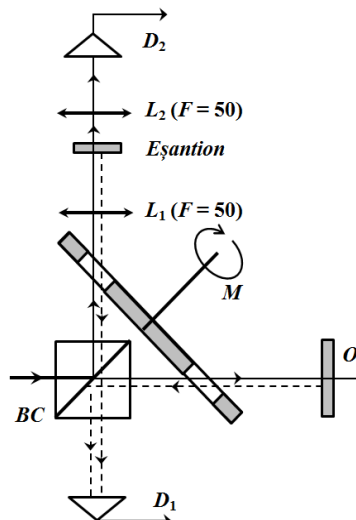


Figura 4. Accesoriu pentru măsurarea simultană a coeficientului de reflexie și de transmisie a straturilor subțiri. BC- cub pentru despicierea razei în două componente identice după intensitate; M – modulator cu disc cu două fante simetrice; O – oglindă metalică (etalon); L_1 , L_2 – condensori cu $F = 50$ mm; D_1 , D_2 – fotodiodă FDK-24; Eșantion – strat subțire organic pe substrat din sticlă (eșantion pentru verificare).

Erorile experimentale în măsurările optice (reflexie, absorbție) sunt determinate de instabilitatea temporală atât a fasciculelor de lumină, cât și a receptorilor de radiație. Aceste instabilități au fost minimizate folosind accesoriul prezentat în Figura 4.

Modul de lucru constă în următoarele: fasciculul de lumină monocromatică, cu intensitatea I_0 , se despică cu ajutorul bicubului (BC) în două fascicule cu intensitățile egale cu $I_0/2$. Unul din aceste două fascicule se reflectă de la oglinda etalon ($R_{et} \approx 1$) se despică din nou în două fascicule cu intensitatea ($I_0/4$) R_{et} , care odată cu fasciculul reflectat de la eșantion se înregistrează cu receptorul D_1 (fotodiodă FDK-24). Al doilea fascicul este concentrat pe suprafața eșantionului cu ajutorul condensatorului C_1 . Apertura fasciculului incident pe fața receptor este corectată cu ajutorul condensatorului C_2 . Semnalul înregistrat de către receptorul D_2 este egal cu $(I_0/2)t$ (t – transmitanța eșantionului). Razele I și II sunt modulate cu ajutorul unui disc cu două deschizături simetrice. Astfel, receptorul D_1 înregistrează un fascicul de radiație egal cu $I_0/4(R_{et}+R_{es})$. Pentru $t = 1$, $R_{et}=1$ și $R_{es}=0$, detectorii D_1 și D_2 înregistrează semnalele $I_0/4$ și $2(I_0/4)$, mărimi care indică despre gradul de etalonare a instalației. În calitate de obiect de studiu s-a folosit o structură compusă dintr-un strat de vopsea cu grosime submicrometrică ($d \approx 200$ nm) depus pe substrat din sticlă acoperit cu un strat de lac optic transparent.

În Figura 5 este prezentată dependența parametrilor Ψ și $\Delta-180^\circ$ în funcție de grosimea stratului de ulei pe suprafața apei bidistilate la incidența razei de lumină cu lungimea de undă 546,1 nm.

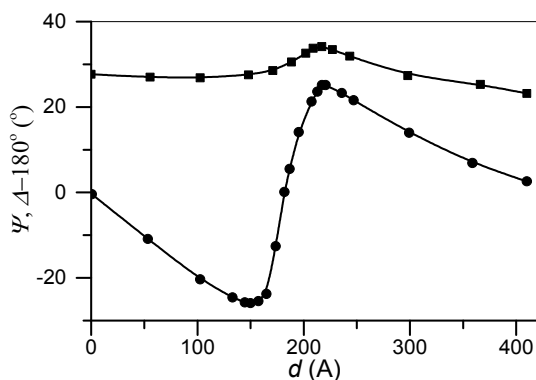


Figura 5. Dependența Ψ și $\Delta-180^\circ$ de grosimea stratului de ulei cu indice de refracție $n = 1,52$ pe suprafața apei bidistilate.

După cum se vede din această prezentare, pentru straturile subțiri cu indice de refracție egal cu $\sim 1,5$ sensibilitatea maximală a metodei elipsometrice de determinare corespunde grosimilor din intervalul 160-220Å. La grosimi de la câteva zeci până la sute de Å, mai pronunțat variază parametrul Δ . În acest interval de grosimi parametrul Ψ se schimbă mult mai lent. Maximul curbei $\Psi(d)$ corespunde grosimilor stratului de ulei de ~ 210 Å.

Din măsurări ale coeficienților de reflexie R și de transmisie T s-a calculat densitatea optică αd a stratului cu grosime submicrometrică de vopsea de culoare oranj depus pe substrat din sticlă (curba 1, Figura 3) și a acestui strat acoperit cu lac organic (curba 2, Figura 3). Pentru acest eșantion densitatea optică (αd) atinge valoarea minimă de 0,26 la lungimea de undă ~ 630 nm. Curbele 1 și 2 bine coincid în intervalul spectral de la 540 nm până la 740 nm prin ce se confirmă corectitudinea metodei de măsurare a straturilor cu grosimi submicrometrice organice pe suport neorganic. Majorarea diferenței dintre densitățile optice a stratului neacoperit și a celui acoperit cu un strat de lac în regiunea spectrală $\lambda < 500$ nm probabil este determinată de influența absorbantei mult mai mari a stratului de pe suprafața stratului de vopsea.

Aplicare

De foarte multe ori, investigatorii de crime sunt în imposibilitate să probeze faptele din cauze legate de impotența specialiștilor de a realiza măsurări submicrometrice. În criminalistică microurmele sunt de o mare importanță, fiind obiect de cercetare atât în expertizele traseologice a urmelor de depunere, cât și în cele chimice ale materialelor și substanțelor. Experții au la dispoziție mult mai multe metode de detecție, foarte sensibile, a compoziției a diferitor structuri solide, pe când la determinarea indicilor criminalistici legați de proprietățile cantitative, întâmpină destul de frecvent dificultăți. Este cunoscut faptul, că doar prezența unora și aceluiași componente în anumite probe examinate, pe departe nu este suficientă unui criminalist pentru formularea a careva concluzie. În cazuri similare, experții se limitează doar la formularea concluziilor despre prezența anumitor componente în obiectele cercetate, desigur comună unui număr foarte mare din cele similare. Din lipsa altor indici, mai cu seamă cantitativi, obiectele investigate nu pot fi separate în grupuri mai mici, care să ofere gestionarilor de caz, cel puțin unele direcții determinate de activitate. Posibilitatea determinării microdimensiunilor, oferită în lucrarea noastră creează condiții bune experților criminaliști în sensul depistării complexelor de indici pentru obiectele expertizate, pe măsură să le individualizeze, astfel, furnizând date în folosul formulării concluziilor despre comunitatea îngustă de grup sau chiar identitate a obiectelor examinate.

Este cunoscută valoarea astfel de concluzii în cazurile practice, apreciate de instanță la justa lor valoare –ca unele din cele mai obiective probe, având în vedere veridicitatea metodele prin care au fost obținute. Totodată, epoca nano-tehnologiilor impune implementarea în practicile de analiză criminalistică a metodelor adecvate nano-obiectelor, inclusiv a celor de măsurare a dimensiunilor submicrometrice.

Lucrarea dată oferind aceste posibilități, ține de o valoare majoră și merită aplicată în cazuri de investigare a structurilor compuse din straturi solide cu astfel de dimensiuni.

Concluzii

Pentru identificarea compoziției și măsurarea parametrilor optici a straturilor suprasubțiri de substanțe organice (ulei din țigăi) prin determinări a grosimii filmului pentru valori cunoscute a indicelui de refracție sau propus două metode, și anume: elipsometria în

domeniul vizibil al spectrului și prin determinarea simultană a transmitanței și a reflectanței de la suprafața filmului subțire acoperit cu un strat din alt compus organic (lac).

S-a stabilit legătura dintre parametrii elipsometrici Ψ și Δ de grosimea stratului de ulei pe suprafața apei. Sensibilitatea maximă a metodei de măsurare corespunde grosimilor de $\sim 200\text{Å}$.

S-a elaborat metodica măsurării densității optice (αd) în structuri bi- și tricomponente. S-a stabilit intervalul spectral în care eroarea în determinarea coeficientului de absorbție pentru grosimi ale eșantionului cunoscute este minimă.

Metodele de identificare a substanțelor sub formă de straturi cu grosimi submicrometrice sunt valabile atât pentru substanțe organice, cât și neorganice, în stare solidă.

S-a demonstrat necesitatea metodelor expuse, în practica investigațiilor criminalistice de laborator, în condițiile progresului nano-tehnologic.

BIBLIOGRAFIE

1. Abeles F. Optical properties of solids. Elsevier, New York, 1972
2. Bell E. E. Optical constants and their measurement. In Light and Matter Ia/Licht und Materie Ia, pp. 1-58. Springer Berlin Heidelberg, 1967
3. Bohren C. F., and Huffman D. R. Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley & Sons, 2008
4. Azzam R. M. A., Bashara N. M., and Ballard S. S. Ellipsometry and polarized light. North Holland, 1978
5. Heavens O. S. Optical properties of solid thin films. Butterworth, London. 1955
6. Ditchburn R. W. Light Blackie. Son Limited, London, Glasgow, 1962
7. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, 1983

* Universitatea de Studii Politice și Economice Europene "Constantin Stere", Chișinău.

** Centrul Național de Expertize Judiciare, Chișinău.

*** Centrul Național de Expertize Judiciare, Chișinău.

**** Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău.

***** Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău.