

Інститут радіофізики та електроніки ім.  
О.Я.Усикова Національна академія наук України

Інститут радіофізики та електроніки ім.  
О.Я.Усикова Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

Єгоров Сергій Анатолійович

УДК 537.86(53.02)

## ДИСЕРТАЦІЯ

### КОМПЕНСАЦІЯ СПОТВОРЕНЬ ПРИ ВИМІРЮВАННІ ПАРАМЕТРІВ АТОМНО-ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ, ЗАРЕЄСТРОВАНИХ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИМИ ОПТИЧНИМИ СЕНСОРАМИ.

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

---

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник Луценко Владислав Іванович, доктор фіз.-мат. наук,  
професор

Харків – 2023

## Анотація

**Єгоров С.А. Компенсація спотворень при вимірювання параметрів атомно-емісійних спектрів, зареєстрованих багатоелементними оптичними сенсорами** - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія (10 – Природничі науки). - Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, Харків, 2023.

Роботу присвячено розв'язанню **актуальної науково-прикладної задачі** вимірюванню параметрів емісійних спектрів зареєстрованих багатоелементними оптичними сенсорами в умовах нелінійностей передавальної характеристики та перетинання спектральних ліній.

**Мета роботи** – дослідити механізми виникнення спотворень при реєстрації зображень багатоелементними сенсорами, розробити методики компенсації похибок при реєстрації зображень атомно-емісійних спектрів та запропонувати методики визначення параметрів резонансних спектральних ліній в реальних умовах зашумлення сигналу та перетинання спектральних ліній.

**Для досягнення мети** були розроблені та виготовлені випробувальні стенди і робоча апаратура, за допомогою якої в лабораторних умовах і в умовах реального виробництва були виконані наступні роботи:

- Проведені випробування двох поширених приладів з зарядовим зв'язком (ПЗЗ сенсорів) у різних температурних умовах, при різному часі накопичення та рівнях освітлення.
- Досліджено поведінку шумів, співвідношення сигналу до шуму та лінійності передавальної характеристики при різних комбінаціях умов і параметрів реєстрації. Виконано перевірки емпіричного

закону Бунзена-Роско, який полягає у взаємозамінності витримки та рівня опромінення сенсору.

- Виконано дослідження впливу суб піксельних зсувів зображення спектрів по багатоелементним оптичним сенсорам.
- Проаналізовано поведінку ПЗЗ сенсорів в умовах надвисоких рівнів засвітлення які приводять до ефекту блумінгу.
- Проведено спектрометричні вимірювання стандартних зразків латуні в умовах реальної спектроаналітичної лабораторії.
- Проведено обчислювальні експерименти над модельними та реальними спектрами.

В роботі отримано наступні **нові наукові результати**:

1. Розвинуто ідею використання особливостей сигналу ПЗЗ сенсорів для вимірювання температури без застосування окремих температурних датчиків та перевірена така можливість на прикладі ПЗЗ сенсорів TCD1304AP/DG.
2. Запропоновано авторську методику комплексної компенсації нелінійності ПЗЗ сенсорів з використанням безсенсорного вимірювання температури.
3. Вперше показано практичну можливість розширення динамічного діапазону оптичних багатоелементних сенорів у декілька разів за рахунок використання ефекту блумінга, що вважався негативним явищем.
4. Запропоновано оригінальний підхід щодо вирішення проблеми неповноти даних при підвищенні роздільної здатності багатоелементних сенсорів за рахунок зсуву зображення на дробну частину пікселя, використовуючи особливості атомно-емісійних спектрів.

5. Вперше запропоновано авторську методику вимірювання амплітуди спектральних атомно-емісійних ліній з застосуванням апріорних даних щодо апаратної функції спектрографа та частот випромінювання, з використанням методу максимальної правдоподібності.

В роботі одержано наступні **нові практичні** результати:

- Розвинуто ідею використання особливостей напівпровідникових детекторів для безсенсорного вимірювання температури безпосередньо кристала сенсора з точністю до  $0.5^{\circ}\text{C}$ .
- Описано методику лінійаризації передавальної характеристики ПЗЗ сенсорів.
- Запропоновано методику використання шкідливого ефекту блумінгу для розширення динамічного діапазону при вимірюванні амплітуди спектральних ліній.
- Експериментально перевірено методику вимірювання амплітуд спектральних ліній, що перетинаються з використанням апріорних даних.

Наукові та практичні результати використано у чисельних госпдоговорах по розробці та впровадженню спектро-аналітичних комплексів на підприємствах та в інститутах України, при виконанні іноваційного проекту Національної Академії Наук України, проєктів Українського науково-технологічного центру (УНТЦ) а також використовувались у геологічно-пошукових дослідженнях.

**Ключові слова:** спектральний аналіз, динамічний діапазон, роздільна здатність, резонансна лінія, фрактал, модель, вимірювальна система, фаза сигналу, шум, алгоритм.

## **Abstract**

Yehorov S.A. Distortions compensation and parameters measuring of atomic emission spectra recorded by multi-element optical sensors - Qualification work as a manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 104 - Physics and Astronomy (10 - Natural Sciences), Institute of Radio Physics and Electronics named after O.Ya. Usikov, National Academy of Sciences of Ukraine, Ministry of Education and Science of Ukraine, 2023.

The work is devoted to solving **the important scientific and applied problem** of measuring the parameters of emission spectra recorded by multi-element optical sensors in the presence of non-linearities in the transfer characteristics and spectral line overlap.

**The aim of the work** is to investigate the mechanisms of distortions in image registration by multi-element sensors, develop methods for compensating errors in the registration of atomic emission spectra images, and propose methods for determining the parameters of spectral lines under conditions of signal noise and spectral line overlap.

**To achieve this goal**, the following testing and working equipment were developed, manufactured and used for researches in laboratory and real production conditions:

- Tested two widespread CCD sensors under different temperature conditions, accumulation times, and illumination levels.
- Noise behavior, signal-to-noise ratio, and linearity of the transfer characteristics under various combinations of registration conditions and parameters were researched. The empirical Bunsen-Roscoe law, which

implies interchangeability of exposure time and sensor radiation level, were verified.

- The influence of sub-pixel shifts in spectral image registration by multi-element optical sensors were studied.
- Analyzed the behavior of CCD sensors under conditions of high levels of illumination leading to blooming effects.
- Spectrometric measurements of standard brass samples in a real spectroanalytical laboratory were conducted.
- Performed computational experiments on model and real spectra.

The following **new scientific results were obtained** in the work:

1. The idea of using the features of the CCD sensor signal to measure temperature without the use of separate temperature sensors was developed, and this possibility was tested using the example of CCD sensors TCD1304AP/DG.
2. Author's methodology for comprehensive compensation of CCD sensor non-linearities using temperature measurement without a sensor was proposed.
3. The practical feasibility of expanding the dynamic range several times by utilizing the blooming effect, which was previously considered a negative phenomenon, was shown for the first time.
4. An original approach to addressing the data incompleteness problem in increasing the resolution of multi-element sensors by shifting the image to a fractional part of a pixel using the characteristics of atomic emission spectra were proposed.
5. A novel method for measuring the amplitude of spectral atomic emission lines using prior knowledge of the spectrometer's hardware function and

emission frequencies, employing the maximum likelihood method, was proposed.

The following **new practical results** were achieved in the work:

- Developed the idea of utilizing the features of semiconductor detectors for direct temperature measurement without additional sensor, with an accuracy of up to 0.5°C.
- Described a method for linearizing the transfer characteristics of CCD sensors.
- Proposed a method for utilizing the blooming effect to expand the dynamic range when measuring the amplitude of spectral lines.
- Experimentally verified a method for measuring the amplitudes of overlapping spectral lines using prior knowledge.

The scientific and practical results have been applied in numerous contracts for the development in spectro-analytical complexes for enterprises and institutions of Ukraine, as well as in the execution of an innovative project of the National Academy of Sciences of Ukraine and projects of the Ukrainian Science and Technology Center (UNTC), and have been used in geological exploration research.

**Keywords:** spectral analysis, dynamic range, resolution, resonance line, fractal, model, measurement system, signal phase, noise, algorithm.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Публікації у наукових фахових виданнях України:

1. Егоров А. Д., Моторненко А. П., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В., Корж В. Г., Скуратовский И. Г. Автоматизированный спектрометр для эмиссионного спектрального анализа //

- Радиофизика и электроника. 1999. Т. 4, № 3. С. 148–153. *(Особистий внесок здобувача: Дослідження рухомості зображень спектрів та методів її компенсації. Розробка ПЗ та алгоритмів обробки великих масивів даних та градування і координатних привязок. Розробка ПЗ мікропроцесорів і тестування апаратури)*
2. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В. Фотометрирование эмиссионных оптических спектров фотодиодными линейками // Радиофизика и электроника. 2002. Т. 7, № 2. С. 422–425. *(Особистий внесок здобувача: Дослідження впливу похибок при зсуву спектрів при фотометруванні прямокутним ядром. Застосування метода максимальної правдоподібності (ММП))*
  3. Yegorov A. D., Yegorov V. A., Yegorov S. A. Subpixel Detection of Spectrum Images by Photodiode Structures //Radio physics and radio astronomy. – 2009. – Т. 14. – №. 1. – С. 77. *(Особистий внесок здобувача: Запропонував методикау отримання апріорної інформації. Розробляв ПО, проводив експеримент та оброблював дані.)*
  4. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Сінельников І. Є. Дослідження можливості компенсації ефекта блумінга ПЗЗ-детекторів оптичного спектру // Технологія та конструювання в електронній апаратурі. – 2019. – № 5–6. – С. 8–15. DOI <https://doi.org/10.15407/rej2020.03.078> *(Особистий внесок здобувача: досліджував вплив тривалості експозиції на поведінку спектральних ліній. Обробляв данні експеримента)*
  5. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Синельников І. Є. Дуговий генератор плазми атомно-емісійного аналізатора з цифровим керуванням параметрами розряду // Радіофізика та



електроніка. – 2020. – Т. 25, – № 3. – С. 78–88. DOI : doi.org /10.15407/rej2020.03.078 (Особистий внесок здобувача: Досліджував час затухання розряду в аргонівому середовищі та обирав діапазон допустимого часу горіння розряду. Збір та обробка даних з двох генераторів. Розробка ПО для контролера ЦУГ-2А)

**Наукова праця у закордонному спеціалізованому виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз :**

6. Yegorov, A.D., Yegorov, V.A., Yegorov, S.A. Dynamic Range of CCD Photosensors for Atomic-Emission Analyzers // Journal of Applied Spectroscopy. – 2019. – 86(3). – pp. 443–448. (Scopus, WoS) (Особистий внесок здобувача: Запропонував підхід для підвищення динамічного діапазону коштом використання ефекту блумінгу)

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на наукових конференціях):**

7. Егоров В.А., Егоров С.А. Метод снижения шумов при регистрации изображений многоэлементными CCD сенсорами.// 22й Міжнародний Молодіжний Форум “Радіоелектроніка та молодь у ХХІ столітті” ХНУРЕ, 17-19 квітня 2018р, Харків. - С.156-157. (Особистий внесок здобувача: Досліджував параметри та вплив умов функціонування сенсорів. Запропонував методику компенсування апаратної підставки)
8. Єгоров С.А., Єгоров В. А., Кривенко О. В., Луценко В. І., Соболяк О.В. Оптимальне виявлення сигналів на фоні стаціонарних негаусових завад у системах атомно-емісійного спектрального аналізу. // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), Черкаси. - 2021р. – С. 99-101.

*(Особистий внесок здобувача: Запропанува використання сенсорів з логоріфмічною передавальною характеристикою.)*

9. Єгоров С. А., Єгоров В. А., Єгоров А. Д., Луценко В. І. Отримання субпіксельної роздільної здатності при реєстрації спектрів атомно емісійного аналізу, // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), Черкаси - 2021р. – С. 96-98. *(Особистий внесок здобувача: Формулював методика ви будови матричних рівнянь. Досліджував енергетичні співвідношення. Проводив експеримент та оброблював данні.)*

**Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

10. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Корж В. Г., Моторненко А. П., Скуратовский І.Г. Автоматизированный спектрометр на основе спектрографа ИСП-28 // *Авиационно-космическая техника и технология*. 2000. Вып. 18. С. 235–241. *(Особистий внесок здобувача: Дослідження дисперсійних кривих спектрографа ИСП-28. Вирішення проблем інтерполяції даних при використанні односенсорної камери. Обробка та виконання обчислень.)*
11. Єгоров В. А., Єгоров С. А. Автоматизированный атомно-эмиссионный спектрометр // *Наука та інновації*. 2008. Т. 4, № 2. С. 33–39. *(Особистий внесок здобувача: Розробив програмне забезпечення для керування та обробки даних).*
12. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Еленская Л. И., Синельников И. Е. Исследование температурных эффектов при регистрации спектров фотоэлектрическими детекторами // *Вісник НТУУ «КП»*. Приладобудування: збірник наукових праць. 2014. Вип. 48(2). С. 74–80. *(Особистий внесок здобувача: Запропонував*

*методики визначення температури по різниці початкових пікселів та середнього рівню оптично чутливих пікселів. Проводив обробку.)*

- 13.**Егоров А., Д., Егоров В., А. and Егоров С. А.Сінельніков І., Є, Удосконалені методики обробки даних в оптичних спектрометрах // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. - 2019. - Серія: технічні науки. – С. 46-50. (*Особистий внесок здобувача: Проводив експеримент та виконував обробку даних. Запропонував алгоритм реконструкції спектра без ефекту блюмінгу. )*)
- 14.**Егоров, А., Егоров, В., Егоров, С., Синельников, И., Бабаков, М. (2019), 'Мультисенсорная камера для спектральных измерений на приборах с зарядовой связью линейной структуры', *Радіоелектронні і комп'ютерні системи*(2), 80--88. DOI: 10.32620/reks.2019.2.07 (*Особистий внесок здобувача: Проводив експеримент та обробку даних. Запропонував вимірювання температури по різниці рівнів різних частин сигналу сенсорів.)*)

## ЗМІСТ

|   |           |
|---|-----------|
| Вступ.....  | 16        |
| <b>РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД МЕТОДІВ РЕЄСТРАЦІЇ ТА ОБРОБКИ</b>     |           |
| <b>АТОМНО-ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ.....</b>                   | <b>25</b> |
| 1.1 Загальні історичні відомості .....                  | 25        |
| 1.2 Обладнання для АЕСА .....                           | 27        |
| 1.3 Фізика та практика АЕСА .....                       | 30        |
| 1.3.1 Атомізація.....                                   | 32        |
| 1.3.2 Перешкоди і взаємовпливи .....                    | 33        |
| 1.4 Базові поняття спектрального аналізу .....          | 36        |
| 1.4.1 Внутрішній стандарт .....                         | 37        |
| 1.4.2 Градування.....                                   | 38        |
| 1.5 Сучасний стан спектрального аналізу. ....           | 39        |
| 1.5.1 Методи нейтралізації джерел похибок .....         | 40        |
| 1.5.2 Обробка сигналів .....                            | 42        |
| 1.5.3 Обробка реальних спектрів.....                    | 48        |
| Висновки до розділу 1 .....                             | 49        |
| <b>РОЗДІЛ 2 ВИПРАВЛЕННЯ СПОТВОРЕНЬ ТА РОЗШИРЕННЯ</b>    |           |
| <b>ДІАПАЗОНУ ПЕРЕДАВАЛЬНОЇ СВІТЛОСИГНАЛЬНОЇ ФУНКЦІЇ</b> |           |
| <b>БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ .....</b>         | <b>52</b> |
| 2.1 ПЗЗ сенсори. Технічні відомості. ....               | 54        |
| 2.1.1 ПЗЗ сенсори TCD1304AP/DG.....                     | 56        |
| 2.1.2 Закон взаємозаміщення (reciprocity law). ....     | 62        |

|   |    |
|---|----|
| 2.2 Використання явища накопичення току термогенерації для визначення температури сенсору. .... | 63 |
| 2.3 Випробування ПЗЗ сенсорів TCD1304DG/AP .....  | 72 |
| 2.3.1 Функція розподілення шумів.....   | 73 |
| 2.3.2 Оцінка лінійності ланцюгів обробки .....  | 77 |
| 2.3.3 Перевірка взаємності експозиції та інтенсивності освітлення.<br>80                        |    |
| 2.3.4 Повний перебір простору параметрів.....   | 83 |
| 2.3.5 Результати випробувань та порівняння ПЗЗ сенсорів<br>TCD1304AP/DG.....                    | 85 |
| 2.4 Виправлення нелінійностей ПЗЗ сенсорів.....   | 92 |
| Висновки до розділу 2 .....   | 99 |

### РОЗДІЛ 3 МЕТОДИКИ ВИМІРЮВАННЯ ТА ОБРОБКИ

|  |     |
|--|-----|
| ЗОБРАЖЕНЬ АТОМНО-ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ .....  | 101 |
| 3.1 Блумінг та його використання .....   | 102 |
| 3.2 Підвищення роздільної здатності сенсорів .....   | 110 |
| 3.2.1 Формулювання проблеми .....  | 111 |
| 3.2.2 Розв'язання задачі.....  | 112 |
| 3.2.3 Проблема роздільної здатності оптики .....   | 120 |
| 3.3 Вимірювання параметрів зображень спектральних ліній.....                               | 125 |
| 3.3.1 Класичні методи вимірювання та їх особливості для<br>багатоелементних сенсорів. .... | 126 |

|  |  |            |
|--|--|------------|
| 3.3.2  | Особливості спектрів які можна використовувати в обробці.<br>131                                   |            |
| 3.3.3  | Модель зображення емісійного спектру зареєстрованого<br>лінійними багатоелементними сенсорами..... | 132        |
| 3.3.4  | Пошук амплітуди лінії.....   | 136        |
|  | Висновки до розділу 3 .....  | 149        |
| <b>РОЗДІЛ 4. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАПРОПОНОВАНИХ</b> |  |            |
|  | <b>ПІДХОДІВ.....</b>   | <b>152</b> |
| 4.1  | Підвищення роздільної здатності.....   | 152        |
| 4.2  | Обчислення амплітуди атомно-емісійних ліній. ....  | 154        |
| 4.2.1  | Формування набору спектральних ліній. ....   | 159        |
| 4.2.2  | Результати випробування.....   | 163        |
| 4.2.3  | Аналіз результатів випробувань.....  | 172        |
| 4.3  | Використання методики вимірювання амплітуди спектральної<br>лінії в астрономії .....               | 177        |
| 4.4  | Використання запропонованих підходів в інших галузях фізики.<br>181                                |            |
|  | Висновки до розділу 4 .....  | 182        |
|  | <b>ВИСНОВКИ.....</b>   | <b>184</b> |
|  | <b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>   | <b>187</b> |
|  | <b>ДОДАТКИ.....</b>  | <b>213</b> |
|  | <b>Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....</b>                                      | <b>213</b> |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ І СИМВОЛІВ

АЕС – атомно емісійний спектр.

АЕСА – атомно емісійний спектральний аналіз.

АЦП – аналого – цифровий перетворювач

ПЗ – програмне забезпечення.

ПЗЗ – прилад з зарядовим зв'язком.

СЗ – стандартний зразок

СКВ - середньо-квадратичного відхилення

ФРТ – функції розсіювання точки

ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач

ЦМОН - комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник

ШІМ – широтно імпульсна модуляція

IF – instrumental function

## Вступ

### Обґрунтування вибору теми дослідження.

Неможливо уявити сучасний світ без різного роду оптичних багатоелементних матричних сенсорів які широко використовуються в виробництві, інженерії, науці, побуті. Подібні сенсори зробили можливим космічну астрономію, дали поштовх розвитку робототехніки та фактично створили окремий напрямок математики – цифрової обробки зображень.

Останні 10-15 років розробники обладнання для спектрального аналізу теж все частіше використовують подібні сенсори оскільки вони принципово підвищують можливості обробки та зручність використання. А оскільки як джерело випромінювання в атомно-емісійном спектральному аналізі металів та сполук використовуються різні плазмові утворення – то обробка зображень емісійних спектрів додає до списку напрямків, що становлять інтерес, такі напрямки як: фізика плазми, розробка плазмових двигунів, діагностика навколишнього середовища і т.і.

Будь-яка обробка сигналів так чи інакше базується на апріорній інформації, яка дозволяє звужити простір можливих рішень за рахунок відбраковки відмих наперед помилкових станів. Для формування таких апріорних знань використовувались закономірності формування випромінювання плазмових утворень, оптичні закони формування зображень та фізика процесів перетворення оптичного випромінювання на електричний сигнал. Це дає можливість сформулювати цінну апріорну інформацію яку можна використати в обробці.

Що стосується автора даної роботи, то його більш ніж 20-ти річний досвід модернізації, розробки та впровадження різноманітного спектроаналітичного обладнання на реальних підприємствах і в наукових



установах, робить його носієм цінного суто практичного досвіду який потребує систематизації та поширення.

Так склалося історично, що в Україні було мало приладобудівних підприємств. Тому заводські та наукові лабораторії комплектувалися, в основному, дорогими приладами імпортного виробництва. Зважаючи на велике значення показника ціна/якість імпортного обладнання - не всі підприємства і науково-дослідні установи та навчальні заклади могли дозволити собі придбання найкращих приладів останніх розробок. Низька якість контрольно-вимірювальної апаратури призводить, в кінцевому результаті, до зменшення якості випускаємої промислової продукції. Зважаючи на значні потужності української металургійної та металообробної промисловості, тематика виробництва приладів атомно-емісійного спектрального аналізу і творчого підходу до їхньої експлуатації **є особливо актуальною для України**. Застосування парку сучасних аналітичних приладів і кваліфікований підхід до їхньої експлуатації є необхідними умови створення якісної продукції з високою доданою вартістю.

Слід зауважити, що наведені в дисертації результати можуть бути використані не тільки в області атомно-емісійного аналізу зразків у заводських і лабораторних умовах, але й з успіхом застосовуватись і в інших, на перший погляд неочікуваних областях, серед них - астрономія, радіофізика та інші галузі знання. Основною **метою дисертації** є удосконалення методик реєстрації та обробки зображень спектру при атомно-емісійному спектральному аналізі (АЕСА). Для проведення цих робіт зазвичай застосовується програмно-апаратний комплекс, до складу якого входить генератор плазми, оптичний блок, детекторний блок і пакет математичної обробки даних на комп'ютерній основі для одержання аналітичної інформації про склад проби, що аналізується. Інформацію про генератор плазми і

оптичний блок в дисертації подано побіжно, але в достатній, на погляд автора, мірі для розуміння роботи суміжних блоків. Основну увагу зосереджено на процесах, що протікають в детекторі і на особливостях математичної обробки одержуваної інформації.

**Об'єкт досліджень** – процес атомно-емісійного аналізу елементного складу речовини та способи його удосконалення

**Предмет досліджень** – розробка та удосконалення методів реєстрації та обробки спектральних вимірювань

**Методи дослідження**, що використовуються в дисертації, базуються на загальній теорії математичної обробки результатів (метод найменших квадратів), а електронні та оптичні прилади розроблені з застосуванням теоретичних методів розрахунку та комп'ютерного і експериментального моделювання. Також використовувались статистичні методи оцінки параметрів шуму. Для оцінки лінійності фоточутливих сенсорів використовувався емпіричний принцип взаємозамінності експозиції та інтенсивності опромінення Бунзена-Роско.

Для досягнення мети розв'язані наступні **науково-технічні завдання**:

- Розроблено та створено експериментальну установку для випробування у різних температурних умовах ПЗЗ сенсорів фірми Toshiba TCD1304AP/DG - які найбільш масово поширені в атомно-емісійних спектрометрах.
- Спектрограф ІСП-51 доповнений системою зсуву зображення спектра на дробну частину пікселю.
- Створена система реєстрації яка реєструє одну і ту ж ділянку спектри, але зсув зарядів в сенорах здійснюється в протилежному напрямку.

- Створене програмне забезпечення (ПЗ) для реєстрації спектру, керування обладнанням, зберігання результатів, обробки та видачі даних.

В роботі отримано наступні **нові наукові результати**:

1. Розвинуто ідею використання особливостей сигналу ПЗЗ сенсорів для вимірювання температури без застосування окремих температурних датчиків та перевірена така можливість на прикладі ПЗЗ сенсорів TCD1304AP/DG.
2. Запропоновано авторську методику комплексної компенсації нелінійності ПЗЗ сенсорів з використанням бездатчикового вимірювання температури.
3. Вперше показано практичну можливість розширення динамічного діапазону оптичних багатоелементних сенсорів у декілька разів за рахунок використання ефекту блумінга, який раніше вважався негативним явищем, при реєстрації атомно-емісійних спектрів.
4. Запропоновано оригінальний підхід щодо вирішення проблеми неповноти даних при підвищенні роздільної здатності багатоелементних сенсорів за рахунок зсуву зображення на дробну частину пікселя, використовуючи особливості атомно-емісійних спектрів.
5. Вперше запропоновано авторську методику вимірювання амплітуди атомно-емісійних ліній з урахуванням апріорних даних щодо апаратної функції спектрографа та апріорно відомих можливих частот випромінювання, яка використовує метод максимальної правдоподібності.

Наведений перелік результатів дозволяє вважати, що мету роботи досягнуто.

**Практичне значення одержаних результатів.** Дисертація є підсумком роботи автора при багатьох наукових дослідженнях, що проводились згідно планової та конкурсної академічної тематики. Також треба відзначити унікальність досвіду, отриманого ним при виконанні багатьох госпдоговорів з розробки та впровадження обладнання і методик на підприємствах України.

**Особистий внесок здобувача.** Автор, в багаторічній колаборації з колегами, брав участь в розробці методів дослідження, у проведенні експериментів, поясненні отриманих експериментальних результатів і їхній фізичній інтерпретації.

У дисертаційній роботі представлено результати теоретичних і експериментальних досліджень з вдосконалення апаратури та методів атомно-емісійного аналізу речовини, а також результатів їхнього впровадження у виробничу та наукову практику.

Дослідження проводилися в ІРЕ ім. О. Я. Усикова НАН України впродовж багатьох років особисто здобувачем і в співавторстві. Наукові узагальнення, положення, результати, висновки та рекомендації, викладені у дисертації, виконано автором особисто і є результатом проведених досліджень. Основні положення та результати роботи повною мірою викладено в публікаціях у співавторстві [1-14].

При опублікуванні наукових праць здобувач брав участь у постановці задач, розробці ПЗ для апаратури реєстрації спектрів, проводив експериментальні дослідження [1-14]. Брав активну участь у розробці апаратури [1,3,5,10,11], в роботі [1] досліджував рухомість зображень спектрів та методів її компенсації, в роботі [3] запропонував методику отримання апіорної інформації, в роботі [5] досліджував час затухання розряду в

аргоновому середовищу та обирав діапазон допустимого часу горіння розряду. В дослідженнях амплітудних характеристик багатоеlementних фотоприймачів [2,4,6,7,9,13], в [2] дослідив вплив похибок зсуву спектрів при фотометруванні прямокутним ядром, в [4] досліджував вплив тривалості експозиції на поведінку спектральних ліній, в [6] запропонував підхід для підвищення динамічного діапазону коштом використання ефекту блюмінга, в [7] запропонував методику компенсування апаратної підставки, в [9] формулював методику вибудови матричних рівнянь, в [13] запропонував алгоритм реконструкції спектра без ефекту блюмінгу. В експериментальних дослідженнях температурних властивостей ПЗЗ сенсорів [12] запропонував методику визначення температури по апаратному нулю. В роботі [14] запропонував вимірювання температури по різниці рівнів різних частин сигналу сенсорів. Також в [1-14] брав участь в обробці й інтерпретації результатів вимірювань, в розробці методики проведення вимірювань і написанні окремих розділів статей і тез.

Матеріали спільних робіт було частково (технічні рішення по створенню апаратної частини пристроїв АЕСА) використано в дисертації Єгорова В. А. «Підвищення метрологічних та експлуатаційних характеристик елементів та систем атомно-емісійного спектрального аналізу» [15] на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

Також автор брав безпосередню участь у виконанні госпрозрахункових та науково-технічних договорів: НДОКР «Модернізація стилоскопа «Спектр» (шифр «Бона»), Приватне підприємство фірма «БОНА» (дог. № 02/07, 2007 р.); НДР «Модернізація блоку генерації плазми» (шифр «ХЕЛЗ»), ПАТ Харківський електротехнічний завод «ХЕЛЗ Укрелектромаш» (дог. № 9/10, 2010 р.); НТП «Розробка системи керування генератора плазми і модернізація електродного вузла спектрографа ИСП-28» (шифр «Жовтень»), ПАТ завод

«Червоний Жовтень», м. Харків (дог. № 20/11, 2011 р.); «Створення електронної системи реєстрації атомно-емісійних спектрів для спектрографа ИСП-30» ДП «Завод ім. В. О. Малишева» Укроборонпром, м. Харків (дог. № 11/14–1102дп, 2015 р.) та біля двох десятків інших підприємств. Причому, госпрозрахунковий договір з заводом ім. В. О. Малишева виконувався під особистим керівництвом дисертанта. Автор брав безпосередню участь в контактах із замовниками і розробляв програмно-алгоритмічне і методичне забезпечення цих робіт з урахуванням побажань і специфіки кожного підприємства. Слід відзначити, що практично вся апаратура, яка була поставлена в минулі роки на територію Донбасу, що тепер окупована, завчасно перебазована на підконтрольну Україні територію, де автор продовжує здійснювати гарантійне, та післягарантійне її обслуговування, а також вдосконалення і модернізацію.

**Апробація матеріалів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи апробовано на 7 міжнародних і всеукраїнських науково-технічних конференціях і симпозіумах: «Физика звездных атмосфер: химический состав, магнетизм и поверхностные неоднородности» 2007, Крым, «Функциональные и конструкционные материалы : материалы 3–й международной научно-технической конференции НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ», 2013 г., Донецк, «22й Міжнародний Молодіжний Форум “Радіоелектроніка та молодь у ХХІ столітті” ХНУРЕ», 2018р, Харків, "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), Черкаси, 2021р.

**Публікації.** Результати дисертаційної роботи опубліковано у 14 наукових працях, з них 5 статей у наукових фахових виданнях України; 1 стаття у зарубіжному спеціалізованому виданні що входить до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science; 3 наукових працях, які засвідчують апробацію

матеріалів дисертації, та 5 статей, що додатково відображають наукові результати дисертації.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дану роботу виконано у відділі радіофізичної інтроскопії Інституту радіофізики та електроніки ім. О. Я.Усикова НАН України в рамках досліджень, що проводилися при виконанні держбюджетних НДР: «Розвиток нових методів та засобів радіоінтроскопії в середовищі з дисипативними та диспергуючими властивостями» (шифр «Стриж-4») 2003 р. (номер держ. реєстрації № ГР 0100U006571); «Розвиток методів и засобів радіофізичної інтроскопії» (шифр «Стриж-5») 2006 р. (номер держ. реєстрації № ГР 0103U002265); «Методи та засоби радіофізичної інтроскопії оптично непрозорих середовищ» (шифр «Омега») 2007 р. (номер держ. реєстрації № ГР 0107U001083); «Розвиток методів та вдосконалення засобів радіофізичної інтроскопії оптично непрозорих середовищ природного та штучного походження» (Шифр «Омега-2») 2012 р. (номер держ. Реєстрації № ГР0111U010474); «Розвиток методів та засобів радіофізичної інтроскопії оптично непрозорих середовищ природного та штучного походження» (шифр «Омега-3») 2017 р. (номер держ. реєстрації № ГР 0117U004035); «Розробка нових методів і засобів отримання інформації про фізичні характеристики природних середовищ, їх структурних неоднорідностей, поверхонь розподілу та окремих об'єктів за даними дистанційного зондування і радіолокації» (шифр «Сенсорика-2») 2018 р. (номер держ. Реєстрації 0118U003035). Автор був одним з відповідальних виконавців цих робіт і в дисертації відображено його науковий внесок в їх виконання.

Крім того, одночасно з цими роботами автор був відповідальним виконавцем таких науково-технічних проектів по спектроскопічним дослідженням плазми: проект Українського Науково-Технологічного Центру

(УНТЦ) – «Створення портативного квантометра» (№143), а також інноваційного проекту Президії НАН України «Організація малосерійного виробництва автоматизованого спектрометра для емісійного спектрального аналізу» (шифр «Спектрометр») 2006 р. (номер держ. реєстрації № ГР 0106U009670).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 4 розділів, загальних висновків, одного додатку, списку використаних джерел із 201 найменувань. Обсяг загального тексту дисертації складає 162 сторінок, з них основного тексту 134 сторінок. Робота ілюстрована 74 рисунками та 8 таблицями.



## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД МЕТОДІВ РЕЄСТРАЦІЇ ТА ОБРОБКИ АТОМНО-ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ

#### 1.1 Загальні історичні відомості

Розвиток науки та техніки багато в чому залежить від появи нових матеріалів, а також від можливості ідентифікації хімічних сполук в зразках. Спектральні дослідження - багатодисциплінарна галузь яка включає велику кількість методів (емісійні, абсорбційні, резонансні) і застосовується для аналізу майже всіх об'єктів які досліджує людство: від простих хімічних елементів до метаматеріалів [16]. Всі ці завдання зводяться до аналізу елементного складу зразків.

Саме висока точність підтримки хімічного складу металевих сплавів дозволила створити такі видатні зразки науково-технічного прогресу, як різного роду двигуни, що працюють в позамежних, з точки зору повсякденності, умовах, коли необхідно витримувати величезні перепади температур і працювати з одного боку, при температурах кипіння рідкого водню, а з іншого боку, витримувати температури полум'я в кілька тисяч градусів. Безумовно, це було б неможливо без точного і багаторазового контролю хімічного складу зразків на всіх етапах виробництва.

Тут варто зазначити, що нову якість дає не тільки наявність методу контролю, а також і його доступність. Саме масовість контролю дозволяє випускати високотехнологічні продукти високої якості тому, що дає змогу контролювати вироблену продукцію на всіх етапах виробничого процесу. І одним з найбільш розповсюджених в металургії і металообробці, в силу своєї

відносної дешевизни і високої швидкості отримання результатів, є метод Атомно-Емісійного Спектрального Аналізу (АЕСА).

Не зважаючи на те, що офіційна історія АЕСА налічує трохи більше ніж 150 років, цей метод використовувався людством з давніх часів. Можна з упевненістю сказати, що залежність кольору полум'я від типу палива, чи залежність коліра і форми іскор, що утворюються при ударі зразка об камінь залежить від його складу [17] було відомо значно раніше.

Але для того, щоб АЕСА став спочатку науковим, а потім і широко доступним промисловим методом знадобилося кілька століть, починаючи з перших робіт Ньютона, який повідомив в 1672 році на засіданні Лондонського королівського товариства про явище дисперсії світла при проходженні тригранної призми, до роботи Кірхгофа і Бунзена, які опублікували в 1859р. спільну працю з виявлення лужних металів за допомогою спектроскопа. Дана робота, власне, і поклала початок АЕСА і рік її публікації вважається роком народження АЕСА.

З розвитком науки і техніки АЕСА постійно вдосконалювався [18] за рахунок використання джерел випромінювання нових типів:

- Іскрових [19], що досить широко розповсюджені [20,21,22].
- Дугових [23], що використовуються для аналізів як металічних, так і геологічних зразків.
- Різних типів плазмотронів [24,25]. Останнім часом все більшу популярність набуває ВЧ та НВЧ індуктивно зв'язана плазма [26,27].
- Тліючий розряд - досить перспективний [28] вид дослідження, що має високу стабільність і можливість пошарового аналізу проби [29].

Також удосконалювались методи реєстрації спектрів:

- Візуальний метод [30] - використовується до тепер в стілоскопах.

- Фотографічний [18] - вже застарілий метод аналізу.
- Фотоелектричні методи [31, с.311] - із застосуванням одноелементних (ФЕУ, фотодіоди) та багатоелементних - лінійних і матричних (CCD, CMOS) детекторів. Матричні, як правило, застосовуються в спектрографах зі схрещеною дисперсією [32] та при реєстрації гіперспектральних зображень. Також проводяться дослідження по впливу електричних та часових параметрів діаграми читання на метрологічні показники [33,34].

Удосконалювалися методичні основи:

- Використання еталонних проб для побудови калібрувальних графіків методом трьох еталонів, чи постійного графіку [18, с.52].
- Використання внутрішнього стандарту у вигляді окремої лінії чи системи ліній [35, 36].
- Компенсація матричних ефектів взаємовпливу елементів на амплітуди спектральних ліній [37] та багатовимірні калібрування [38].
- Використання кривих обпалювання проб в іскрових і дугових розрядах [39] та використання обпалювання з підвищеною енергією [40,41,42].

## 1.2 Обладнання для АЕСА

Автор, більше 20 років брав участь в розробці, створенні та супроводі спектрального устаткування і програмного забезпечення (ПЗ) для АЕСА. В реальних умовах заводських лабораторій ним досліджені та пройшли випробування декілька типів ПЗЗ сенсорів - ILX526, ILX511, TCD1205,

TCD1304AP, TCD1304DG. Автор має досвід [1,10,11,14] впровадження електронних систем реєстрації спектрів на базі спектрографів типу ІСП, ДФС з використанням стандартних промислових дугових та іскрових генераторів, розроблених ще в СРСР (ІГ, ІВС28, УГЕ4). Застосування комп'ютерної техніки і останніх досягнень електроніки відкрило можливість створити на сучасній елементній базі новий цифровий універсальний генератор авторської розробки – ЦУГ-2 [43].

Для проведення атомно-емісійного спектрального аналізу (АЕСА) речовини необхідно застосувати програмно-апаратний комплекс, до складу якого входять такі компоненти (рис.1.1 - [1,10,11]: 1 - генератор плазми, 2 - плазмовий розряд, 3 – зразок, 4 - вхідна щілина, 5 - диспергуючий елемент з об'єктивом який створює зображення, 6 – реєстратор, 7 - програмне забезпечення) [18, 30, 31]:

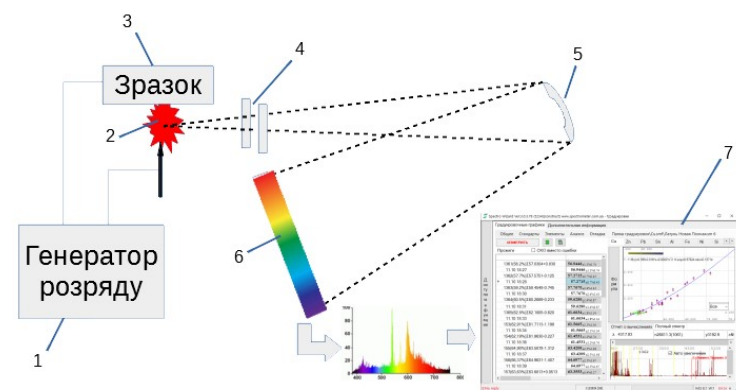


Рисунок 1.1 - Типова схема АЕСА комплексу [1,10,11]: 1 - генератор плазми, 2 - плазмовий розряд, 3 – зразок, 4 - вхідна щілина, 5 - диспергуючий елемент з об'єктивом який створює зображення, 6 – реєстратор, 7 - програмне забезпечення

Генератор розряду (1) створює плазмове утворення (2) яке випаровує та збуджує атоми проби (3). Випромінювання від цього утворення через вхідну щілину (4) потрапляє на диспергуючий та фокуруючий елемент (5). Сфокусоване зображення реєструється багатоеlementним фотоприймачем (6), який передає оцифроване зображення до програмно-аналітичної частини комплексу (7) для подальшої обробки.

На рис. 1.2 зображений загальний вид подібного комплексу виконаного на основі спектрографа ІСП-30.



Рисунок 1.2 - Типовий спектрально аналітичний комплекс.

В даній роботі, в основному, розглядаються питання пов'язані з дослідженням і вдосконаленням методик та алгоритмів обробки зображень отриманих багатоелементними ПЗЗ сенсорами, але певні методики можуть бути застосовані для ЦМОН (комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник) сенсорів.

Широкому впровадженню напівпровідникових багатоелементних сенсорів сприяють такі їхні позитивні якості як високий квантовий вихід поряд з високою інформативністю та оперативністю, невелике електро споживання.

Але основним недоліком, що стримував, на початковому етапі, була висока ціна та невисока лінійна розподільна здатність. З розвитком твердотільних технологій, це відставання було надолужено. Тепер подібні сенсори широко використовуються у спектроаналітичному обладнанні [44, 45].

### 1.3 Фізика та практика АЕСА

Як відомо, для того, щоб отримати атомарний емісійний спектр необхідно речовину в газоподібному стані спочатку розігріти до високої температури. При цьому електрони в атомах переходять на більш високу орбіту з більшою енергією  $E_m$  і при поверненні на стаціонарну орбіту  $E_n$  з більш низькою енергією, різниця енергій буде випромінюватись у вигляді фотона з енергією  $E$ :

$$E = h\nu = E_m - E_n \quad (1.1)$$

Квантування енергетичних рівнів електронів в атомі призводить до того, що атом, будучи збудженим, може випромінювати тільки фіксований набір частот. Набір цих частот визначається можливими варіантами переходів між орбітами з більшою енергією на орбіту з меншою енергією. Інтенсивність лінії визначається формулою:

$$I_{mn} = N_m h\nu_{mn} A_{mn} \quad (1.2)$$

де  $N_m$  концентрація іонів які перебувають у відповідному збудженому стані,  $A_{mn}$  - ймовірність спонтанного випускання кванта при переході з рівня  $m$  на рівень  $n$ . Якщо ще врахувати, що при атмосферному тиску плазма знаходиться в локальній термодинамічній рівновазі, то заселеність збуджених рівнів описується рівнянням Больцмана [46; 47, с. 82]:

$$I_{nm} = N_0 \frac{q_m}{q_n} e^{-E_m/kT} \quad (1.3)$$

де:  $N_0$  концентрація атомів в основному стані,  $N_m$  концентрація атомів у збуджених станах,  $q_m, q_n$  - статистичні ваги,  $E_m$  - енергія рівня  $m$ . Тоді (1.2) з урахуванням (1.3) можна записати у вигляді:

$$I_{nm} = N_0 \frac{q_m}{q_n} e^{-E_m/kT} h\nu_{mn} A_{mn} \quad (1.4)$$

Таким чином, при "постійній" температурі, чим більше атомів елемента - тим вище ймовірність випромінювання. Також справедливо, що чим більше температура, тим більше актів випускання.

Температура дугового розряду становить 3000-6000°C. Але навіть при цій температурі кількість атомів, що знаходяться в збудженому стані незначна в порівнянні з кількістю атомів, що знаходяться в нейтральному стані [47, с. 30]. А нейтральні атоми охоче можуть поглинати фотони, які випущені іншими атомами того ж самого елемента. Таким чином, чим вище концентрація атомів хімічного елемента в плазмі, тим вище ймовірність його поглинання та перевипромінювання в бік від щилини. Фізично це виражається в уповільненні зростання амплітуди лінії в міру зростання концентрації [48, с. 72-73].

Вищеописане явище призводить до того, що далеко не всі видимі спектральні лінії істотно змінюють свою інтенсивність при зміні концентрації відповідного елемента. Це пояснює той факт, що досі, питанням фотометрування перетинаючихся лінії приділялась невелика увага оскільки в якості аналітичних ліній обирались лінії, які вільні від суттєвих перетинань,

чи перетинаються з лініями які не реагують на зміну концентрацій в робочому діапазоні концентрацій.

Також, вищезгадана "сталість" температури плазми, є ще одним джерелом помилок, особливо для аналізу із застосуванням іскродугових розрядів. Розряд підпалюється і гасне до 1000 разів в секунду. Щоразу він пробиває новий канал, форма якого змінюється від спалаху до спалаху.

Крім того, температура дугового розряду залежить і від складу проби [49, с.29], що обумовлює необхідність градуювання спектральних приладів за зразками близькими за складом до аналізованих. Це, природно, унеможлиблює аналіз концентрації в різних основах по одному і тому ж градуювальному графіку.

### **1.3.1 Атомізація**

Для того, щоб побачити атомарні спектри, необхідно щоб проба була розпорошена до атомарного стану і в такому вигляді розігріта до високої температури. На практиці існує багато різних способів пробовідбору, але, в основному, застосовуються такі методи:

- Термічний розігрів за допомогою електричного розряду [50,51].
- Випаровування проби з кратера вугільного електрода [52].
- Розпилення рідкої проби з послідуочим вводом в плазму.
- Катодне розпорошення [53]. Перспективний метод [54,55].
- Лазерне випаровування і збудження [56].

В експериментальній частині даної роботи використовувався мабуть найбільш поширений метод випаровування проби під впливом імпульсного дугового розряду.



### 1.3.2 Перешкоди і взаємовпливи

У літературі розрізняють наступні види перешкод[46]:

- Спектральні [57] перешкоди пов'язані з повним або частковим накладанням спектральних ліній, фону [58] чи молекулярних смуг.
- Неспектральні [59,60,38] перешкоди викликані перерозподіленням енергії в плазмі між компонентами, або взаємовпливом компонентів на надходження елементів в плазму – так звані "матричні ефекти" [61]. Подібні процеси добре відомі практикаам [62,57,63,64,65].

ПЗ для обробки спектрів використовує різні методи, зокрема багатовимірні калібрування, для боротьби з матричними ефектами [66] а в даній роботі зроблена спроба за рахунок обробки зменшити вплив спектральних перешкод на кінцевий результат.

#### Спектральні перешкоди

АЕСА, в переважній більшості випадків, пов'язаний з аналізом багатоконпонентних сумішей.

Якщо взяти дані з каталогів відомих спектральних ліній і накласти їх на спектр (лінії заліза з бази даних спектральних ліній National Institute of Standards and Technology [67] рис. 1.3), то відразу стає зрозумілим наскільки багато ліній різних елементів можуть накладатися одна на іншу.

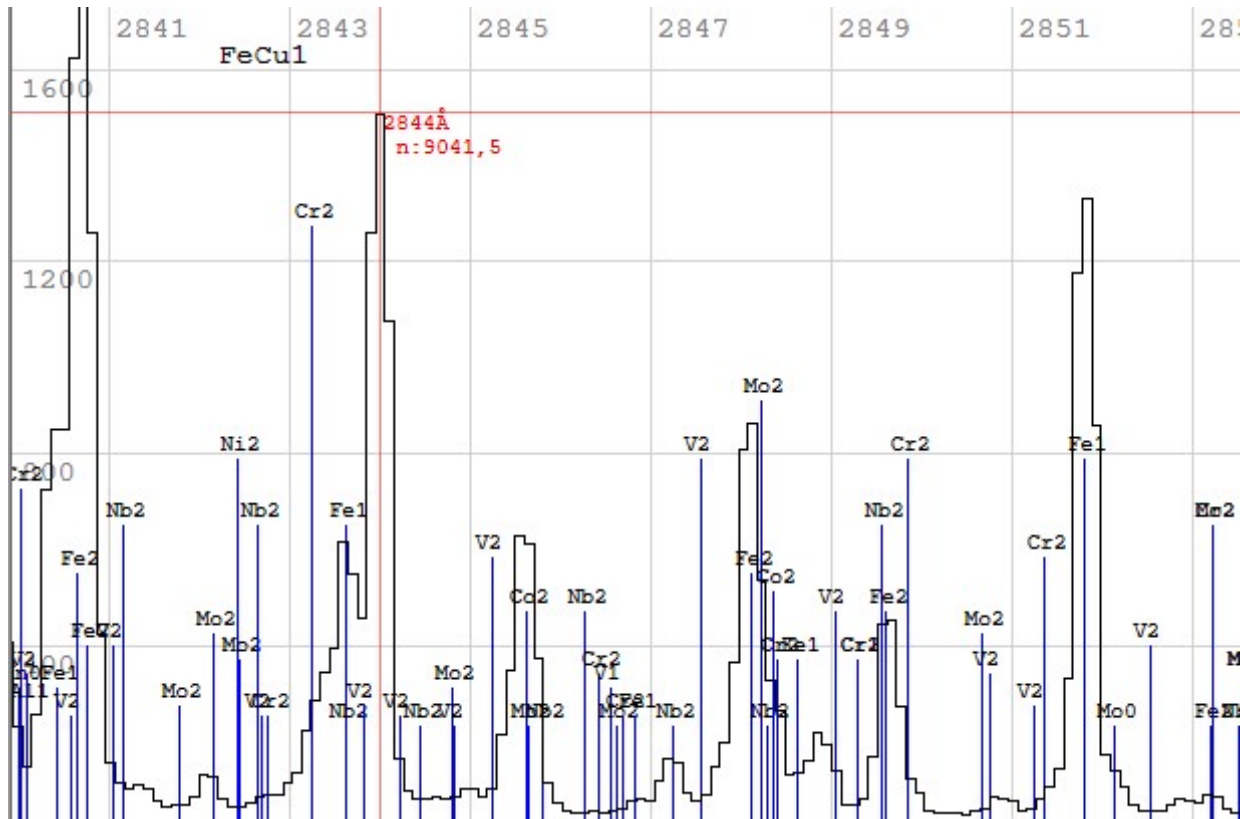


Рисунок 1.3 - Спектр заліза з накладеними даними про можливі спектральні лінії з бази даних спектральних ліній National Institute of Standards and Technology [67].

Але далеко не всі лінії, навіть при накладенні, вносять помилку в результат в зв'язку з тим, що не всі лінії реагують на концентрацію і відповідно вносять похибки в результат при накладенні на лінії, що фотометруються.

Наприклад, накладення лінії основи може не вносити суттєвої похибки в результат аналізу тому, що амплітуда лінії не змінюється при зміні концентрації [68, с. 30].

- Лінія частково перекривається іншою лінією чи молекулярною лінією (рис. 1.4), тоді існує можливість коректного виключення впливу такої лінії.

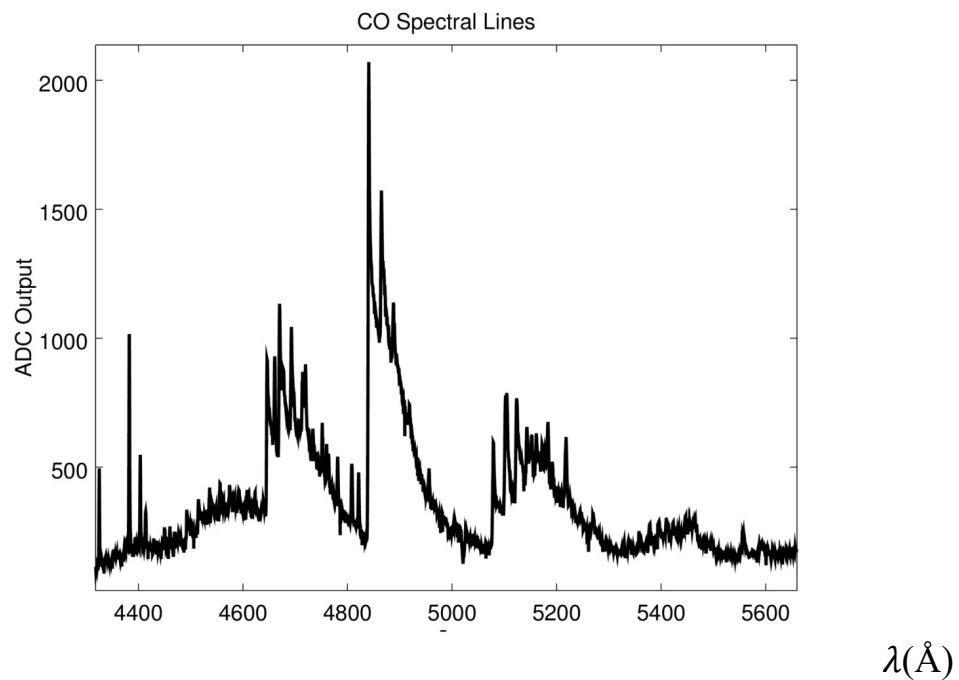


Рисунок 1.4 - Смути ціану в розряді між графітовими електродами.

Крім того, будь який атомно-емісійний спектр має суцільний фон. Який виникає у наслідок випромінювання не атомізованої фази та рекомбінації іонів [58].

### Неспектральні перешкоди

Вплив потенціалів збудження і іонізації. Всі процеси в плазмі здійснюються за рахунок енергії, що закачується ззовні і всі фізичні процеси конкурують за цю енергію. Саме тому є межелементні впливи і наприклад, введення в плазму компонентів з більш низькими потенціалами збудження, призводить до перерозподілу енергії в спектрах [38].

Всі подібні взаємодії вносять значний вклад в "матричні ефекти" [60,65,69].

Надходження проби в плазму. Випаровування проби - процес дуже складний і пов'язаний з цілим комплексом фізичних явищ. [50,51]. Наприклад, в практиці АЕСА добре відоме таке явище як криві обіскрення [70] – різниця в швидкості потрапляння компонентів сплаву в плазму.

#### **1.4 Базові поняття спектрального аналізу**

Можна виділити дві основні задачі спектрального аналізу:

1. Пряма – коли по інформації щодо структури та складу зразка треба синтезувати спектр який буде отриманий за певних умов.
2. Зворотна – коли знаючи спектр треба отримати дані щодо структури та складу зразка.

Не існує загальних рішень як прямої, так і зворотної задачі. В цій роботі основна увага буде приділена деяким аспектам вирішення зворотної задачі а саме: викривлення нелінійностей сенсорів та зниження впливу перетинаючихся спектральних ліній при вимірюванні їх амплітуд.

На практиці, процес спектрального аналізу - це багатостадійний процес з великою кількістю впливаючих на результат факторів. Дотримання і максимально педантичне відтворення умов вимірювань - це ключовий навик для будь-якого спектрометриста-практика. Набір цих умов, а також прийоми обробки строго регламентуються ГОСТами на аналіз конкретної групи сплавів [71-82] і т.п.

Складність і багатостадійність процесу, а також міждисциплінарність призводить до того, що, не дивлячись на те, що даний метод відомий вже багато років, до цього часу не існує достатньо повної теорії спектрального аналізу, яка дозволяє вирішити зворотню задачу спектрального аналізу, хоча

такі ідеї висловлювалися вже досить давно [83]. Виходом з даної ситуації є градування системи вимірювання.

#### 1.4.1 Внутрішній стандарт

Концепція «внутрішнього стандарту» - є ключовою в кількісному АЕСА і дає змогу зрозуміти чому не використовуються абсолютні значення. Достатньо звернутись до ГОСТ-ів щодо аналізу металів та сплавів [71-82]. Всі вони так чи інакше використовують цю концепцію.

Як уже згадувалося (1.4) інтенсивність лінії  $I_x$  пропорційна енергії збудження лінії  $x$  -  $E_x$ , концентрації атомів -  $N_x$  і температури плазми  $T$ :

$$I_x \sim N_x e^{-E_x/kT} \quad (1.5)$$

тоді відношення амплітуд двох спектральних ліній буде пропорційне:

$$\frac{I_x}{I_o} \sim \frac{N_x}{N_o} e^{-\frac{E_x - E_o}{kT}} \quad (1.6)$$

Якщо взяти амплітуди ліній домішки і основного елемента (наприклад, мідь в латуні), то найбільший внесок, за умови що  $N_x \ll N_o$ , в множник  $N_x/N_o$  буде вносити  $N_x$ . Крім цього вже згадувався ефект самопоглинання випромінювання плазми, що утруднює аналіз основних елементів. Це призводить до того, що  $N_o$  змінюється ще менше, тому, що в реєстратор, в основному, потрапляє випромінювання від найближчих до щілини областей.

Але найголовніше у формулі (1.6) це чисельник показника експоненти, а саме  $E_x - E_o$ . Якщо в якості другої лінії взяти не тільки лінію основи, а ще й лінію з близькою енергією збудження:  $E_x \rightarrow E_o$ , то множник стає близьким до одиниці  $e^{-\frac{E_x - E_o}{kT}} \rightarrow 1$ . Таким чином відношення інтенсивності аналітичної лінії елементу  $x$  до лінії основи  $I_x/I_o$  буде, в основному, функцією концентрації атомів елементу  $N_x$ , а не температури плазми  $T$ . Подібні відношення набагато більш стабільні при флуктуацій температури плазми [84]. Друга лінія називається опорною, або внутрішнім стандартом. А лінії з близькими енергіями збудження називаються гомологічними.

#### 1.4.2 Градування

Як уже згадувалося вище 1.4, процес кількісного аналізу обов'язково вимагає і вимагатиме процесу калібрування.

Як правило, для градування створюється спеціальний набір проб [85], близький за складом до аналізованого, для того щоб знизити матричні ефекти. І після їх вимірювання на осі абсцис відкладаються концентрації аналізованого елементу в пробі, а по осі ординат відношення амплітуди аналітичної лінії до лінії порівняння (внутрішнього стандарту). Обирається інтерполююча функція. Результат подібного процесу представлений на малюнку нижче (рис. 1.5).

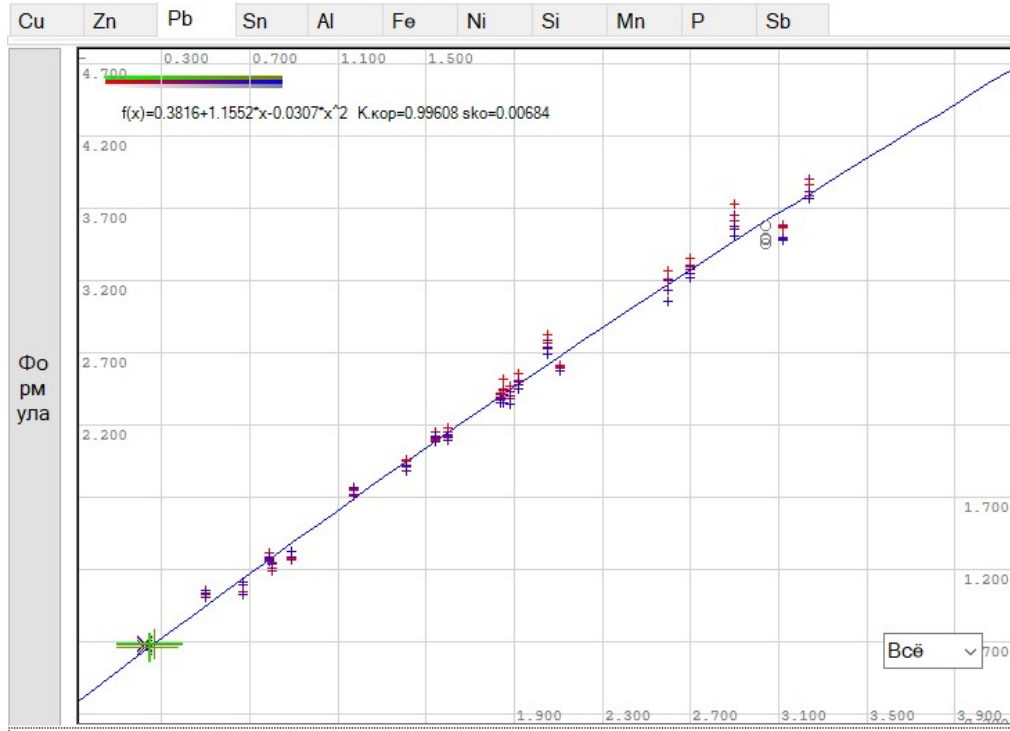


Рисунок 1.5 - Приклад реального калібровочного графіка свинцю в латуні. Аналітична лінія  $4050\text{\AA}$ , лінія порівняння  $4254\text{\AA}$ . Для побудови графіка використовувалися наступні промислові комплекти стандартних зразків: 135х, 15х, 171х, 22х.

Рекомендації з побудови таких графіків і рекомендовані умови вимірювання розписані у відповідних ГОСТ на спектральний аналіз відповідних сплавів. Для отримання значення невідомої проби проводиться точно таке ж вимірювання, але значення відношення аналітичної лінії до лінії порівняння відкладається на отриманому графіку і проєктується на вісь концентрацій.

### 1.5 Сучасний стан спектрального аналізу.

На даний момент, стан спектрального аналізу, коротко, можна охарактеризувати наступними пунктами:

1. Не існує повного рішення як прямої так і зворотної задачі спектрального аналізу.
2. Виходячи з попереднього пункту, на практиці, використовуються емпіричні, спрощені моделі з максимально можливим контролем за дотриманням всіх умов експерименту [86].
3. Для підвищення адекватності моделі збільшується кількість параметрів та використання більш складних, багатовимірних моделей [49].

Такий стан справ призвів до того, що зусилля були сфокусовані в наступних напрямках:

1. Формування адекватних методичних рекомендації. Ця тема виходить за рамки даної роботи.
2. Стабілізація і відтворюваність умов експерименту [83-97].
3. Мінімізація помилок вимірювань, зокрема помилок фотометрування.
4. Обробка результатів фотометрування з метою максимальної компенсації відомих джерел перешкод.

Кожен з цих напрямів є складною багатовимірною областю знань і ця робота стосується лише 3-го та 4-го пункту. На них зупинимось докладніше.

### **1.5.1 Методи нейтралізації джерел похибок**

Так в першому зазначеному напрямку виконуються роботи по виробленню практичних рекомендацій і методик аналізу, створення стандартних зразків для адекватного покриття області параметрів. А також вироблення прийомів і методів отримання адекватних умов, що дозволяють



формувати емпіричні моделі. Ці завдання вирішуються в матеріалознавстві і метрології, що виходять за рамки тематики дисертації. Стабілізація умов експерименту вирішується методами фізичної електроніки і механіки. При цьому з'являються такі можливості по управлінню процесом розряду для стабілізації умов збудження:

- Схемотехнічні засоби [5,33,34].
- Активної стабілізації розрядного струму [5,83,88].
- Конструктивні заходи забезпечення просторової і часової стабільності розряду [89].
- Просторова стабілізація розряду обертовим магнітним полем [90].
- Стабілізація підбором оптимальних умов розряду [87,92,86,93].

Крім цього постійно ведуться роботи по вивченню факторів, що впливають на спектр [92,95,96,97] і т.д.

Мінімізація помилок вимірювань, в свою чергу, може істотно скоротити випадкові, а також систематичні похибки вимірювань. Забезпечення часової стабільності фотометричного обладнання безумовно відіграє найважливішу роль у відтворюваності результатів. Але необхідно зазначити, що оскільки АЕСА використовує, в основному, не абсолютні, а відносні вимірювання - то критично важливо забезпечити саме відносну стабільність. Абсолютна стабільність автоматично призводить до відносної стабільності, але для її забезпечення потрібні значно серйозніші зусилля [84].

Виходячи з вищесказаного, при використанні для реєстрації світлового потоку широко поширених сенсорів, таких як лінійні ПЗС сенсори Toshiba TCD1304 [98,99], дозволяє створювати дуже недорогі спектрометри навіть силами студентських колективів [100]. Дані сенсори використовуються дуже широко не тільки в практиці спектрометрії, але і в інших галузях наукової

діяльності. Наприклад у вересні 2020 року сервіс пошуку по науковим статтям Google Scholar видав понад 220 посилань на наукові статті, де прямо згадують ці сенсори. У літературі можна знайти опис як самих ефектів роботи вище названих ПЗЗ сенсорів так і методів компенсації таких їхніх недоліків:

- Блумінг [101,102,103]. Це ефект розпливання накопичених зарядів при великих рівнях засвічення.
- Флуктуація чутливості із-за інтерференції світла в кристали [104].
- Вплив температури на сигнал сенсорів [103].
- Явище лага - остаточний заряд після транспортування сигналу [105,106].
- Pixel Crosstalk. Взаємовплив пікселів один на одного [106,107].
- Hot pixels - аномально високий темновий струм окремого пікселя, який при підвищенні температури істотно знижує динамічний діапазон вимірюваних пікселем значень [108,109].

Окремо потрібно відзначити, що будь-який виробничий процес дає продукцію з деяким розкидом параметрів. Тому, щоб забезпечити необхідні метрологічні характеристики і поліпшити якість фотометрування, доводиться робити відбраковування сенсорів [110].

### **1.5.2 Обробка сигналів**

Завдяки бурхливому розвитку комп'ютерів та програмного забезпечення (ПЗ) продовж останніх 50 років, користувачами напрацьований величезний математичний апарат який застосується для обробки різноманітних сигналів. Природньо, що ці напрацювання також були використані в обробці спектрів.

В дуговій та іскровій плазмі фізична ширина спектральних ліній, залежно від умов, дорівнює близько  $0.01-0.02\text{\AA}$  [111, с. 259]. Протяжність найбільш цінного, з точки зору емісійного спектрального аналізу, діапазону довжин хвиль складає  $2100\text{\AA}$  ( $4000-1900\text{\AA}$ ) [112]. Реальна ширина зображення спектральної лінії для поширених спектрографів складає біля  $0.1\text{\AA}$ , що на порядок перевищує фізичну ширину лінії з урахуванням усіх факторів які її збільшують (інструментальне і ударне розширення, ефект Доплера, Зеємановське розщеплення та інші [113]). Тому мінімальна загальна кількість пікселів, яка потрібна, щоб зареєструвати спектр повинна бути не менше 21000. Якщо взяти до уваги, що кожна сенсорна ПЗЗ лінійка має біля 3000 пікселів, то потрібно, як мінімум, 7-8 лінійних сенсорів, щоб перекрити такий діапазон довжин хвиль.

З математичної точки зору, реєстроване зображення емісійного спектру (ЕС) буде згорткою апаратної функції (АФ) спектрографа з набором значно більш вузьких піків (майже дельта функціями).

Крім цього в спектрі буде присутня невелика, але суттєва суцільна адитивна складова, яка обумовлена суцільним спектральним фоном [58]. З математичної точки зору цей фон буде плавною кривою, значення якої додається до кожного пікселу.

Оскільки чутливість спектрографа забезпечують достатній рівень сигналу за умов витримок менше ніж 0.1 секунди, а для отримання необхідної статистики треба вимірювати зразок більш ніж 10 секунд, то в результаті, обладнання робить сотні вимірювань кожної ділянки спектру за одну серію вимірювання зразка. Фактично результати вимірювання зразка – це набір коротких за часом кадрів (0.01-0.5 секунд) які зроблені впродовж 10-20 секунд серії вимірювань. Таким чином ПЗ отримує декілька десятків масивів вимірів освітлення сенсору (рис. 1.6).

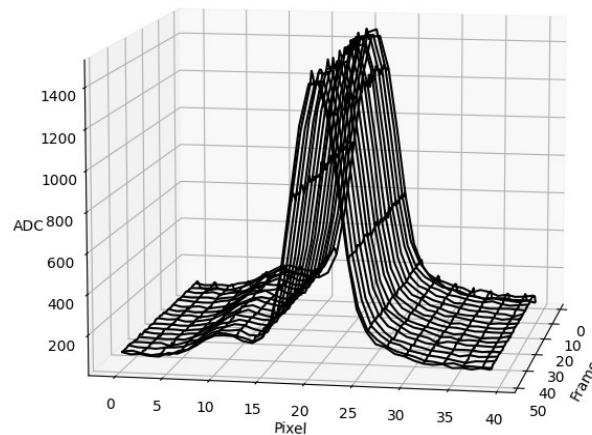


Рисунок 1.6 - Фрагмент спектру латуні зареєстрований впродовж 5 секунд з витримкою 0.1 секунда на кожний кадр.

Далі програмне забезпечення може вивести середнє значення для кожного пікселу, чи опрацювати всі ці кадри окремо. Також можна перейти до обробки двомірних зображень [114], але це доречно робити тільки для безперевних джерел випромінювання таких як плазматрони, тліючий розряд.

Тут треба відзначити, що існує велика кількість [115] суто математичних підходів щодо обробки сигналів перелік яких є предметом окремої праці. Далі наводяться окремі підходи, які зустрічаються у практичній літературі.

Шумовий сигнал з нормальним розподілом має рівномірний спектр у всьому діапазоні частот. Спектр гаусіани також безкінечний, але має форму гаусіани. Оскільки спектри перетинаються, але не збігаються, та спектр гаусіани має безкінечно довгі асимптотичні «вуса» якими можна нехтувати оскільки основна енергія зосереджена біля максимуму – з'являється можливість за рахунок фільтрації у частотній площині отримати підвищення співвідношення сигнал/шум. В цьому сенсі використовуються згортки з ядрами різної форми та інші методи цифрової фільтрації [116]. Зрозуміло, що

найкращий ефект дає згортка з апаратною функцією спектрографу, оскільки це відповідає максимізації тих частот, де корисний сигнал має максимум [35, 117]. Крім прямого використання різного роду фільтрів також зустрічаються підходи засновані на поліномінальній апроксимації отриманих даних [113], що також призводить до відфільтрування високих частот.

Ще одним з очевидних підходів є використання вейвлет перетворення. Оскільки дискретне вейвлет перетворення є розкладення сигналу по базису функцій, що обмежена у частотній області, то така інтерпретація дуже близька до природи спектру – згортка апаратної функції з набором дельта імпульсів. І хоча з теоретичних засад апаратна функція (гаусіана) має безкінечні вуса, але на практиці значення апаратної функції на відстані декількох сигм вже менше розрядності АЦП, що робить можливим вважати, що апаратна функція є обмеженою. Також вейвлет перетворення можна використовувати для зниження шумів [118].

Зустрічаються підходи де з спектром працюють як з зображенням [119] та запозичується підхід, який використовується при стиску зображень, який базується на втраті нерелевантної інформації (шумів) і таким чином піднімає співвідношення сигнал/шум та підвищує компактність набору даних.

Існують більш близькі, до фізичної суті АЕСА підходи. Наприклад, в роботі [120] ставка робиться не на мінімізацію шумів, а на підвищення коефіцієнта лінійної кореляції між аналітичною лінією та лінією порівняння (внутрішній стандарт). Цей підхід значно ближче до суті АЕСА, оскільки в кінцевому результаті треба отримати значення амплітуд, а не позбутись шумів та отримати красиве зображення.

Існує чимало функцій, які можуть використовувати вейвлет перетворення як базову функцію і вдалість його застосування головним чином залежить від вибору такої функції. Нажаль в якості такої функції неможна використати

апаратну функцію приладу, оскільки інтеграл базової функції повинен дорівнювати нулю (симетричності відносно осі абсцис). Реальна апаратна функція не може такою бути оскільки не допускає від'ємних значень (яскравість світла не може бути менше нуля).

Інший підхід. Оскільки кожен піксел інтегрує певну ділянку спектру, то природним є використання систем інтегральних та систем лінійно-нелінійних рівнянь, які описують згладжування сигналу апаратною функцією спектрографа. Це робиться для того, щоб збудувати модель отриманого сигналу та по цій моделі розрахувати необхідні параметри спектру. Існує багато праць присвячених цим питанням [121-125 і.т.і.]. Але, оскільки більшість з цих задач відносяться до класу «некоректних» то гостро постає питання пошуку рішень таких систем інтегральних рівнянь. Окремо треба відзначити, що великою проблемою є стабільність отриманих результатів. В багатьох випадках автори отримують «дзвін» як це можна бачити на рис. 1.7. Для того, щоб отримати більш коректні дані доводиться вводити обмеження на амплітуду (більше нуля) та спеціальних методів розв'язання (метод регуляризації Тихонова).

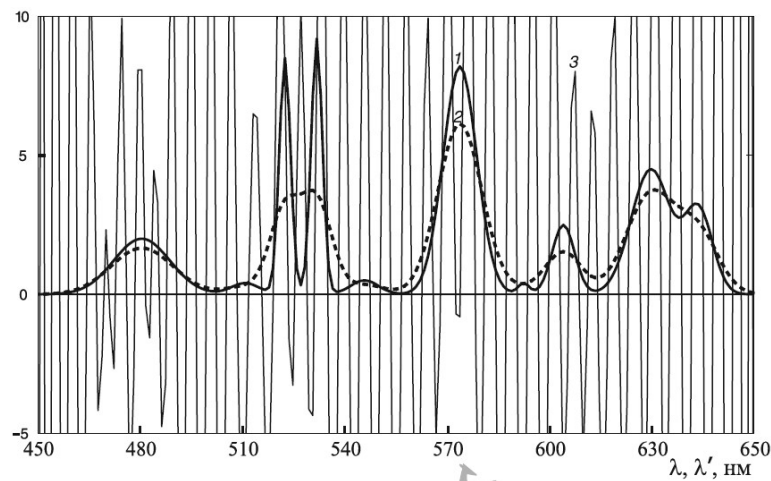


Рисунок 1.7 - Наведений в роботі [115, с.264] результат обробки спектру. 1 – реальний спектр, 2 – згладжений, 3 - нестале рішення

Інший приклад результатів застосування таких алгоритмів для дискретного спектру явий з роботи [125] наведений на рис. 1.8 .

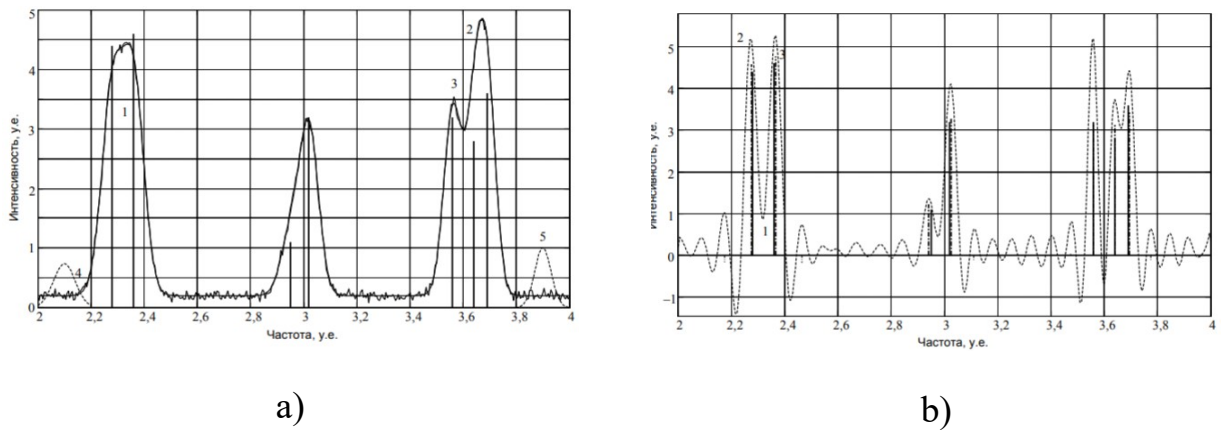


Рисунок 1.8 - Наведений в роботі [125] результати (b) застосування інтегральної апроксимації для відновлення істиного спектру (a).

Існує багато таких методів, які були розроблені для реставрації зображень при умові достатньої роздільної здатності та відомій функції замиття, але за причин наведених нижче та обмеженнями на об'єм вони наводиться не будуть.

Також, до суто математичних методів, можна віднести спроби використання статистичних методів [126-130]. Наприклад в роботі [126] наводяться дані щодо використання кореляційного аналізу, що дозволило суттєво скоротити різницю між калібровками окремих хімічних елементів в близьких за основою сплавів. Також доволі часто застосовуються методи статистики для пошуку та компенсації матричних взаємовпливів [130].

Ще одним з популярних напрямків опрацювання реальних даних є нейронні мережі, які спрощено імітують роботу центральної нервової системи живих істот. Завдяки появі потужних алгоритмів та апаратних прискорювачів

згортаючи нейронні мережі зазнали широкого розповсюдження та появляються спроби використовувати їх у АЕСА [66; 95, с. 97]. Але в цьому випадку доволі важко забезпечити великий навчальний набір даних, оскільки його підготовка буде потребувати занадто великої кількості висококваліфікованої лабораторної праці (тисячі годин) для виплавки відповідної кількості зразків з різними комбінаціями складових хімічних елементів. Нажаль, середньо статистичний набір стандартних зразків налічує не більш ніж 5-10 зразків. Такої кількості не вистачить для підготовки даних для тренування нейронної мережі.

### 1.5.3 Обробка реальних спектрів

Практика застосування в умовах реальних лабораторій, а не в рамках числового експерименту для наукової статті, на жаль, не може похизуватись [131-136] таким різноманіттям, яке демонструє формально-математичний підхід до зображень. Однією з причин такого стану речей, на думку автора, є ненадійність багатьох підходів та потреба в їх тривалому налаштуванні достатньо кваліфікованим персоналом і, як результат, невпевненість розробника щодо використання цих алгоритмів для реальних замовників в умовах заводських лабораторій. Крім того, реальні спектрометри, які застосовуються на підприємствах мають мінімально необхідну роздільну здатність і внаслідок цього наведені вище математичні підходи не можуть бути застосовані, оскільки в спектрах не вистачає кількості відліків, щоб реконструювати необхідну інформацію.

На практиці застосовуються методи обробки, які вбудовані в ПЗ. А в сучасне ПЗ для спектрального аналізу вбудовуються такі інструменти [134-136] як:



- Компенсація фону під фотометрованим піком [58,66,137].
- Врахування взаємовпливів компонентів сплаву одного на іншого [57, 130].
- Відстеження швидкості надходження речовини в плазму [70]
- Побудова багатовимірних калібрувальних графіків [38].
- Використання багатьох ліній для виміру одного елементу [138].
- Автоматичний пошук кандидатів для використання в якості аналітичної лінії, або лінії порівняння [139].

Вище перераховані прийоми, на даному етапі, є необхідною базовою функціональністю для сучасного програмно-алгоритмічного пакету АЕСА.

## **Висновки до розділу 1**

Огляд наявної літератури показує, що не дивлячись на суттєвий прогрес фізики та математики складність процесів та їх міждисциплінарність призводить до того, що спектральний аналіз та зокрема АЕСА досі залишається методом, де на практиці використовуються виключно емпіричні методи [35]. Обидві задачі: пряма (синтез спектру на основі інформації щодо хімічного складу, структури і т.і. зразка) та зворотна (отримання інформації щодо хімічного складу та структури зразка на основі спектру) досі не вирішені.

Зусилля фізиків, хіміків, математиків, метрологів та інженерів здебільшого направлені на розв'язання зворотної задачі, оскільки вона частіше використовується на практиці і має більший потенціал комерціалізації. В огляді перелічені чисельні напрямки дослідів, але багато з них базуються вже на отриманому зображенні спектра чи чисельних оцінках його параметрів.

Але будь-яка помилка на етапі фотометрування буде додана до результатів подальшої обробки. Тому особливо ретельний підхід до процесу вимірювання та обробки спектрів – є вкрай важливим.

Займаючись розробкою та впровадженням спектроаналітичного обладнання автор отримав певну експертизу та досвід саме в напрямку вирішення зворотної задачі спектрального аналізу, займаючись безпосередньо дослідженнями процесів отримання зображень спектрів та вимірювання їх параметрів.

Перше питання (обробка сигналів сенсорів) це насамперед питання виправлення апаратних похибок та нелінійності для того щоб забезпечити стабільності показників. На практиці це дуже важливе питання. Бо якщо в наслідок зміни передавальної характеристики всього комплексу буде змінюватись калібровочний графік, то це буде вимагати постійного перекалібрування обладнання, для чого потрібно вимірювати стандартні зразки. Якщо звернути увагу на ціну в декілька тисяч доларів за комплект та на те, що кожне вимірювання випаровує до декількох кубічних міліметрів проби та «псує» більш  $10\text{мм}^2$  поверхні, то можна зрозуміти, що пробу треба заточувати майже кожного разу – а це великі витрати і часу, і грошей. Саме тому – для практичного застосування АЕСА - питання стабільності дуже важливе.

Що стосується другого питання (параметри ліній), то для будь якого варіанту вирішення зворотної задачі спектрального аналізу (емпіричного чи аналітичного) треба отримати коректні дані щодо аналітичних ліній та їх параметрів (таких як: фаза, амплітуда, форма). Крім того, треба мати коректні оцінки для таких явищ в атомно-емісійних спектрах як суцільний фон. Саме ці дані є вхідними для подальшого вирішення зворотної задачі АЕСА.

Окремо треба звернути увагу на накладання спектральних ліній, що є джерелом перешкод та міжелементного взаємного впливу. Це явище дещо урівноважується тим, що в атмосферному АССА не так багато спектральних ліній які демонструють суттєву концентраційну чутливість (більшість майже не реагують на концентрацію).

Виходячи з результатів огляну літератури, подальша робота була структурована у два розділи з описанням методик обробки сигналів та обробки спектрів і розділу практичної перевірки запропонованих методик.

## РОЗДІЛ 2

### ВИПРАВЛЕННЯ СПОТВОРЕНЬ ТА РОЗШИРЕННЯ ДІАПАЗОНУ ПЕРЕДАВАЛЬНОЇ СВІТЛОСИГНАЛЬНОЇ ФУНКЦІЇ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ ОПТИЧНИХ СЕНСОРІВ

Вихідний сигнал будь-якої вимірюючої системи зв'язаний з сигналом на вході певною функціональною залежністю. Бажано, щоб ця залежність була якомога простішою. В ідеальному випадку такою передавальною функцією являється лінійна функція. Тому першочерговим завданням будь-якої вимірюючої системи обробки даних являється компенсація похибок та нелінійностей всіх її ланок, які можуть спричинити помилки в кінцевому результаті. Не виконання цієї умови тягне за собою багато часових витрат та зусиль на пошук пояснень ефектів які є суто специфічними для даного обладнання. Однією з основних ланок вимірюючої системи АЕСА являється детектор.

Отриманий електричний сигнал з багатоелементного оптичного детектора доволі часто не відповідає амплітуді вхідного опромінювання.

На рис. 2.1 можна бачити приклад сигналу отриманого з ПЗЗ сенсору (Raw) та реальний спектр (Spectr) яким він був опромінений. Обидві криві сильно відрізняються одна від одної. На цьому прикладі можна оцінити: наскільки істотною є різниця між відгуком сенсора та рівнем падаючого опромінення, і наскільки важливим є питання правильної інтерпретації отриманих сигналів.

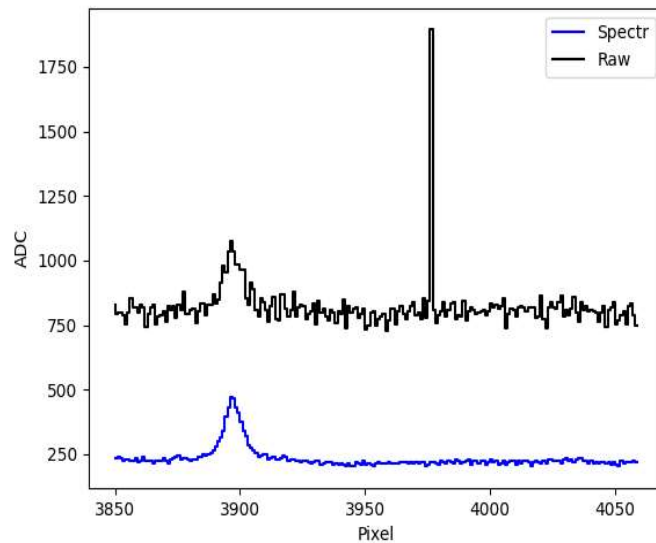


Рисунок 2.1 – Сигнал (Raw - темний) отриманим з ПЗЗ сенсору та реальна інтенсивність опромінювання (Spectr – світлий).

Крім того, на практиці, в аналітичному обладнанні, треба не тільки перетворити електричний сигнал оптичного сенсору в зображення, а також треба враховувати метрологічні показники.

Реальна вимірююча система повинна відповідати певним метрологічним показникам. Для оцінки метрологічних показників будь якого спектроаналітичного обладнання використовуються дві важливі характеристики:

- **Сходимість** – це оцінка відтворюваності результатів при вимірюванні одного і того ж зразка в одній серії вимірювань. Фактично, це оцінка випадкової складової в результатах.
- **Відтворюваність** – це оцінка стабільності результатів повторного вимірювання впродовж великого часу (добы, неділі, місяці). Це оцінка стабільності середнього значення впродовж тривалого часу.

В практиці спектрального аналізу, обидві характеристики перевіряються під час атестації лабораторії. Процедура такої перевірки наводиться у ГОСТах

[71-82] і для різних сплавів та методів вимірювання наводяться певні критерії та допустимі межі відхилень, а також методики випробувань. Наприклад, в ГОСТ 18895-97 [71] наводяться дані щодо меж допустимих похибок для аналізу алюмінієвих сплавів фотографічним та фотоелектричним методами. Причому, для різних хімічних елементів допуски можуть суттєво відрізнятись.

На практиці, отримання задовільних значень схожимості, здебільшого, є питанням підбору вдалих пар аналітичних ліній та умов збудження. А ось питання відтворюваності значно складніше та більш важливе, оскільки часова нестабільність вимагає постійного перекалібрування обладнання. Це призводить до витрати робочого часу аналітика та дуже коштовних стандартних зразків.

На довгострокову стабільність впливають багато факторів: геометрична стабільність всього комплексу, температурна стабільність обладнання, стабільність системи живлення та параметрів електронних компонентів, вдалість інженерних рішень та використаної елементної бази [15, стор 76] та багато інших.

Далі представлені напрацювання щодо обробки сигналів ПЗЗ сенсорів, які були отримані під час впровадження різноманітного аналітичного обладнання та пов'язаних з цим наукових дослідів.

## **2.1 ПЗЗ сенсори. Технічні відомості.**

Розуміння процесів, які відбуваються у будь-якій системі з якої отримують сигнал дозволяють обмежити простір рішень та побудувати більш адекватну систему обробки. Саме тому, нижче, будуть наведені деякі загальні технічні подробиці щодо ПЗЗ сенсорів взагалі [140] та особливостей тих

сенсорів, які були використані для дослідів. На початку своєї історії в ПЗЗ сенсорах фоточутлива і транспортні ділянки були суміщені, але в сучасних і особливо в лінійних ПЗЗ, фоточутлива область виконується окремо у вигляді матриці фотодіодів.

Сучасні ПЗЗ сенсори мають три головних елемента (рис. 2.2):

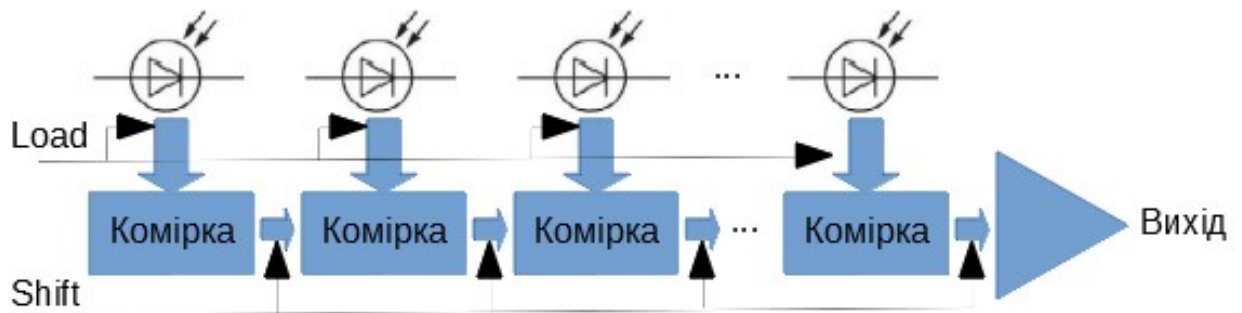


Рисунок 2.2 - Типова структура ПЗЗ сенсора

1. Фоточутливий елемент (фотодіод), який перетворює падаюче світло в електричні заряди, які накопичуються на ємності фотодіоду.
2. Систему перевантаження (Load), яка перевантажує накопичені під впливом світла заряди в транспортний регістр.
3. Транспортний регістр – аналоговий послідовний регістр зсуву, який переміщує перевантажені заряди до вихідного підсилювача за допомогою послідовності тактових сигналів (Shift).

В процесі фотометрування зображення, на етапі експонування, фотострум та струм термогенерації фотодіоду накопичується на його внутрішній ємності та по закінченню певного часу, який обирається оператором, подається сигнал Load який переміщує накопичений в фотодіоді заряд в ємності аналогового транспортного регістру і по сигналам Shift – всі ці накопичені заряди зсуваються до вихідного підсилювача-перетворювача, який

перетворює заряд в напругу на виході сенсора. Чим більше був час експонування – тим більший сигнал буде отриманий на виході. Але крім фотоструму існує ще і струм термогенерації який теж буде постійно накопичуватись і це буде призводити до зростання заряду в ємності фотодіода навіть за умов відсутності опромінення. Іноді такий струм називають – темновим.

Вище описаний типовий оптичний ПЗЗ сенсор і звісно, що будь-яка конкретна модель може відрізнятись багатьма параметрами: геометрією сенсорів, передавальною характеристикою, спектральною чутливістю, внутрішньою організацією та таке інше. Але принципово він буде мати ці елементи та працювати за наведеним алгоритмом.

### 2.1.1 ПЗЗ сенсори TCD1304AP/DG.

Майже всі роботи в рамках цього дослідження виконані на фоточутливих багатоелементних лінійних ПЗЗ сенсорах фірми Toshiba TCD1304AP та TCD1304DG (рис. 2.3). Зразу треба окреслити: якою мірою результати отримані на такій експериментальній базі є універсальними.



Рисунок 2.3 - Лінійні багатоелементні ПЗЗ сенсори фірми Toshiba TCD1304AP (ліворуч) та TCD1304DG (праворуч).



Сенсор TCD1304 – це типовий представник ПЗЗ сенсорів. В процесі пошуку елементної бази для створюваного обладнання, в різні часи, нами використовувались різні сенсори: від спеціалізованих спектральних лінійних ПЗЗ сенсорів Hamamatsu S11639 до більш простих та дешевих SONY ILX511 та Toshiba TCD1205DG. Але, виходячи з багатьох причин, останнім часом, частіше всього використовувались сенсори Toshiba TCD1304.

Для обробки сигналів з усіх цих сенсорів використовувались майже однакові підходи. Єдина відмінність TCD1304 від інших сенсорів полягала в тому, що цей сенсор не мав антиблумінгу (захисту від розпливання надлишково накопиченого заряду). Але, не дивлячись на цей суттєвий недолік, цей сенсор був обраний як основний. Крім того це дало можливість зробити методики обробки більш універсальними і навіть, за певних умов, використати цей недолік.

ПЗЗ сенсори фірми Toshiba TCD1304AP/DG (рис. 2.3), виходячи з їх невеликої ціни, є дуже поширеними. Але крім ціни, цьому також сприяли доволі видатні характеристики цього виробу. Головними перевагами ПЗЗ сенсорів TCD1304 компанії Toshiba [98,99] є поєднання наступних властивостей:

**Висока просторова роздільна здатність** - 3648 фоточутливих пікселів 29,184 мм (піксел шириною 8мкм).

**Велика апертура пікселів** (розмір перпендикулярно до дисперсії) — 200x8 мкм, що вдало узгоджується з зображенням щілини спектрального приладу і дозволяє отримати високу чутливість при реєстрації спектрів.

**Широкий спектральний діапазон чутливості.** В довгохвильовому діапазоні він визначається шириною забороненої зони в кремнії  $E_g \leq h\nu$  ( $E_g \sim$

1,12 eВ ) і становить близько 1100 нм. В ультрафіолетовій області спектру чутливість фотоприймача обмежується діапазоном прозорості захисного скла, за нашими спостереженнями з ультрафіолетовою межею прозорості близько 310-320 нм [141]. У разі заміни захисного скла на кварцове, чутливість у короткохвильовій області досягає вакуумного ультрафіолету — менше ніж 175 нм.

Фоточутлива зона фотоприймача виконана у вигляді лінійки фотодіодів і не перекривається полікремнієвими затворами, які значно обмежують чутливість класичних фото ПЗЗ приладів навіть у синій області спектру. Чутливість лінійки фотодіодів, що використовуються у сенсорі TCD1304 визначається глибиною розташування PN переходу і швидкістю поверхневої рекомбінації носіїв, що генеруються фотонами падаючого світла.

Інтенсивність поглинання світла в шарі напівпровідника визначається законом Бугера-Ламберта-Бера і становить:

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

де  $I_0$  — інтенсивність падаючого світла,  $I$  — інтенсивність світла на глибині  $x$ ,  $\alpha$  — коефіцієнт поглинання.

Для довжини хвилі  $\lambda=380$  нм коефіцієнт поглинання  $\alpha$  для кремнію становить  $2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ , в результаті ультрафіолетове світло практично повністю поглинається поверхневим шаром завтовшки у 200 нм, тому глибину занурення PN переходу намагаються мінімізувати [141].

Також можна відзначити технічні зручності використання даного сенсора, такі як:

1. Живлення від одного джерела в діапазоні від 3 до 5,5 В.

2. Наявність електронного затвору.
3. Наявність внутрішніх схем формування тактових послідовностей ПЗЗ регістрів.
4. Внутрішній пристрій вибірки-зберігання аналогового сигналу.

Всі ці особливості сприяли тому, що ці сенсори стали добре відомі також і науковій спільноті. Наприклад система пошуку [scholar.google.com](http://scholar.google.com) на 2022 рік видає більш ніж 230 посилань на наукові праці в яких ці сенсори згадуються безпосередньо. Також, вони застосовуються як в проектах спектрометрів [142-144], так і в різного роду науково-технічної продукції. Наприклад в роботі [145] ці сенсори використовуються для контролю товщини пластикового волокна, в роботі [146] для діагностики плазми і т.і. Цілком природно, що дослідженням цих та подібних мікросхем присвячено багато робіт [45,147-149]. В них знайшли відображення такі ефекти як нерівномірність чутливості за рахунок інтерференції світла в захистному покритті кристалу [147] амплітуда якого сягає 38% [45] та використання люмінофорів для компенсації цих ефектів [45, 141, 147, 150], ефекти блумінгу, та інші. Але бібліографічний пошук показує, що в літературі майже не приділена увага температурним ефектам ПЗЗ сенсорів. Наприклад майже не згадується таке явище як «hot pixel» [108, 109] - аномально високі рівні темного струму окремих пікселів, які особливо сильно себе проявляють з ростом температури.

Наприкінці, треба приділити увагу ще деяким технічним особливостям саме сенсорів TCD1304AP/DG, які напевне можуть також зустрічатися у інших моделях.

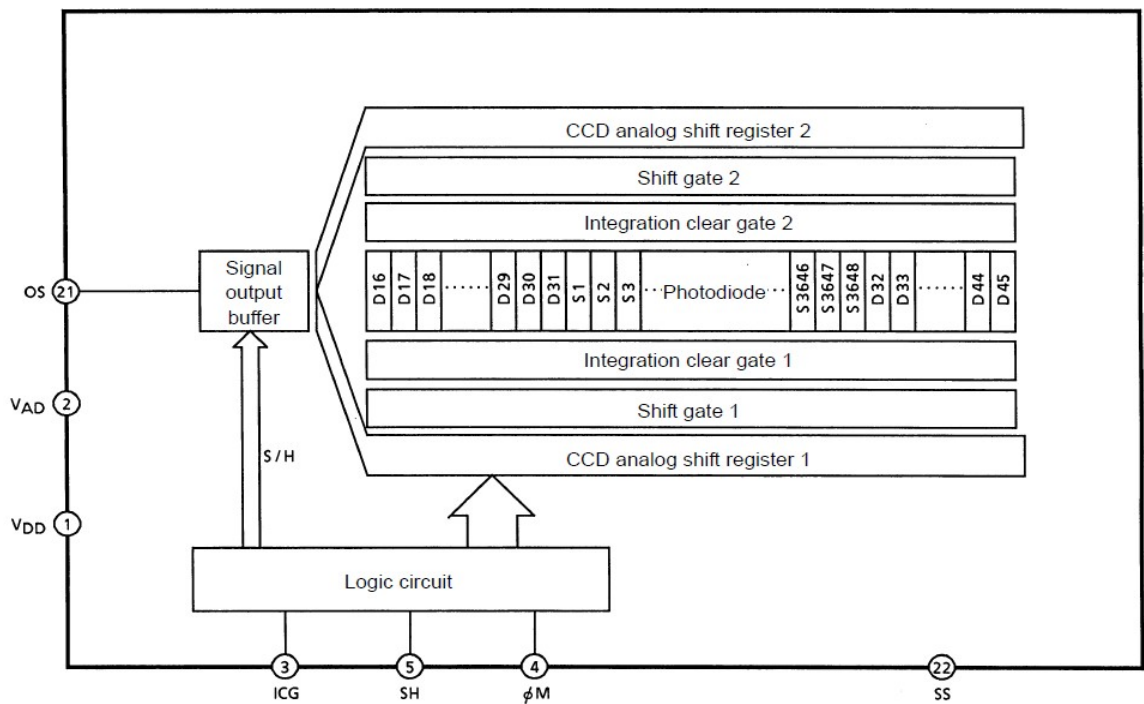


Рисунок 2.4 - Структурна схема сенсора TCD1304 [98].

Згідно з документацією виробника на сенсори TCD1304AP [98] та TCD1304DG [99] вони не розрізняються та мають наступну структуру (рис. 2.4). Хоча згідно зовнішнього вигляду кристала сенсора (рис. 2.5) можна зрозуміти, що це не просто два однакових кристали у різних корпусах (пластиковому з алюмінієвими виводами та керамічному з золотими виводами), а зовсім різні розробки які відрізняються не тільки за корпусами, але і за електричними параметрами.

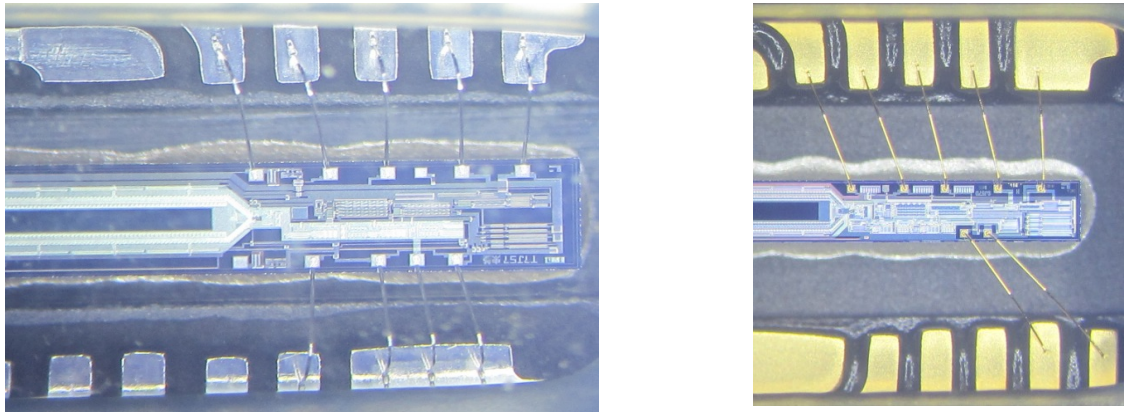


Рисунок 2.5 - Вигляд фрагментів кристалу сенсорів TCD1304AP (зліва) і TCD1304DG (справа)

Крім того, згідно з цією документацією [98, 99], ми можемо бачити, що кожен сенсор має щонайменше два транспортних регістра (рис.2.4). А також на початку та при кінці сенсору є додаткові службові піксели:

- 12 пікселів, які не мають фоточутливих елементів
- 13 пікселів, які мають фоточутливі елементи, але вони захищені від світла. Треба також відзначити, що світло до цих елементів таки може потрапити при дуже яскравому освітленні сенсора
- 3 піксели - можливо перехідні.
- 3648 світлочутливих пікселів.
- 14 незрозумілих за функціональністю пікселів.

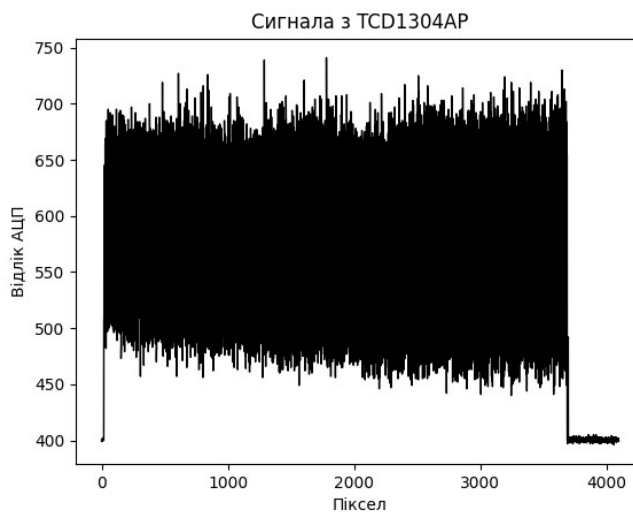


Рисунок 2.6 - Вигляд сигналу з ПЗЗ сенсора TCD1304AP в умовах відсутності освітлення.

Ці особливості призводять до певних особливостей сигналу навіть за умов відсутності освітлення (рис. 2.6). Як можна бачити амплітуда лише тієї частини сигналу яка обумовлена термогенерацією сягає майже 10% від всього діапазону АЦП. Крім того, оскільки подібна підставка залежить від температури, то можна зрозуміти, що коректне компенсування цієї підставки – є важливим питанням для будь якого ПЗЗ сенсору.

### 2.1.2 Закон взаємозаміщення (reciprocity law).

Далі це дослідження буде спиратись на не дуже відомий емпіричний закон Бунзена-Роско - це закон взаємозаміщення інтенсивності і витримки (reciprocity law). Оскільки оптичний сигнал на протязі витримки накопичується в інтегруючій ємності, то амплітуда вихідного сигналу повинна залежати від інтенсивності падаючого світла і часу накопичення:

$$S(T) = \int_0^T I(t) dt \quad (2.1)$$

де  $I(t)$  - залежність інтенсивності падаючого світла від часу, а  $T$  - час його накопичення. Таким чином робочі режими АЕСА вибираються таким чином, щоб інтенсивність суттєво не змінювалась, то на практиці замість виразу (2.1) користуються його окремим випадком:

$$S(T) = I \cdot T \quad (2.2)$$

Інакше кажучи, згідно з аналітичним виразом цього закону (2.2): в  $N$  раз більш слабе джерело світла може видати той же відгук при умові, що він накопичувався в  $N$  разів довше. Це простий закон, який дуже широко використовується у практичній діяльності.

## **2.2 Використання явища накопичення току термогенерації для визначення температури сенсору.**

Накопичення сигналу на ємності відбувається безперервно навіть в умовах відсутності освітлення за рахунок струму термогенерації [151,152]. Це призводить до того, що з ростом температури та з ростом часу накопичення сигналу, у сенсора з'являється постійна підставка, амплітуда якої напряму залежить від обох цих параметрів. Вона обумовлена струмом термогенерації. Згідно з літературою, з ростом температури зростає струм термогенерації та

як наслідок підвищується швидкість натікання заряду до інтегруючої ємності. За літературними даними - термогенерація збільшується у 2 рази на кожні 7°C [151, 152] тобто зростає експоненціально.

Завдяки згаданому вище струму термогенерації в сигналі сенсора виникає підставка, амплітуда якої залежить від температури та часу накопичення. Компенсація такої підставки – необхідний крок при обробці сигналів сенсорів [152, 153, 154].

Таким чином цілком розумним є припущення, що деякі параметри сигналу суттєво залежать від темного струму сенсору. Базуючись на цьому логічно припустити, що цю особливість можна використовувати для вимірювання температури сенсору. Для цього крім фотометрування спектральної інформації, періодично, треба проводити вимірювання рівня темного сигналу (без освітлення) при експозиції більше секунди. Чим більше експозиція, тим більшим є ефект обумовлений термогенерацією оскільки ток буде накопичуватись довше. В умовах реального режиму роботи спектрального обладнання це легко впровадити виходячи з того, що навіть при безперервному потоку аналізів завжди є паузи на зміну зразка.

У працях [6,12,155,156,157], які були виконані з використанням сенсору TCD1304AP, показано таку можливість та були проведені роботи по оцінкам можливості використання різних особливостей необробленого сигналу з сенсора TCD1304AP, для цього були записані сигнали з сенсорів при температурі від  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+30^{\circ}\text{C}$  та у якості параметрів (далі - P1, P2, P3) для оцінки температури були використані наступні чисельні оцінки особливостей сигналу сенсора рис. 2.7:



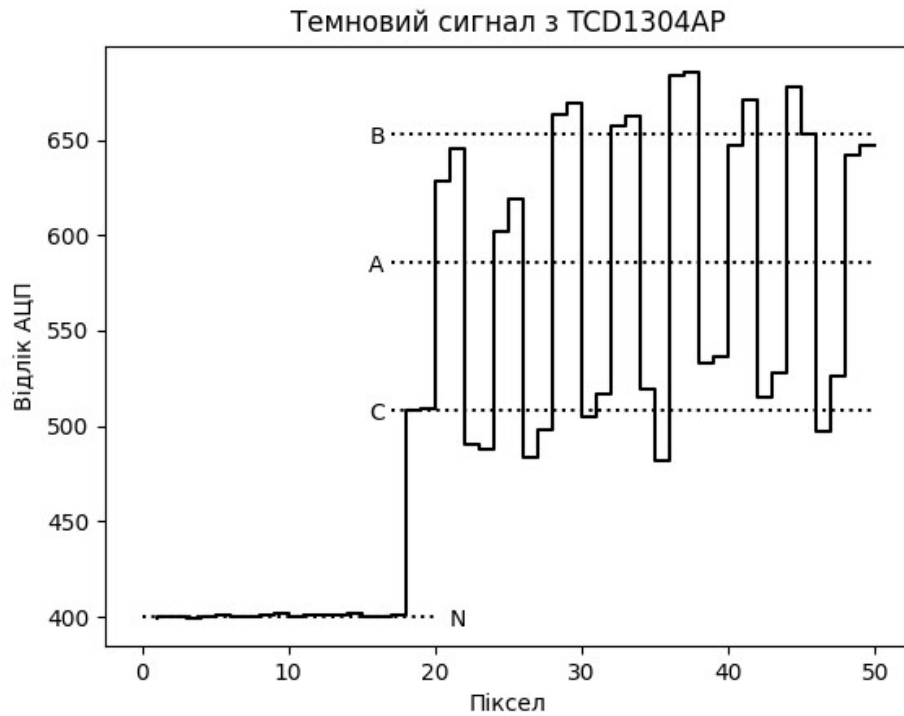


Рисунок 2.7 - Початкова ділянка темного сигналу сенсору TCD1304AP.

Показані його особливості, які використовувались для вимірювання температури; N – рівень ділянки на початку сенсору, яка не чутлива до світла. A – середній рівень світлочутливої зони сенсору. B, C – середні рівні сигналу з двох транспортних регістрів вбудованих в мікросхему.

- Рівень темного струму оптично нечутливих пікселів сенсорів згідно з документацією [98,99] –  $N$  ( $P_i$  – рівень сигналу для піксела  $i$ , рис. 2.7):

$$N = \frac{\sum_{i=1}^{18} P_i}{18} \quad (2.3)$$

- Середній рівень темного струму оптично чутливої частини пікселів (3648 пікселів) –  $A$  (рис. 2.7):

$$A = \frac{\sum_{i=20}^{20+3648} P_i}{3648} \quad (2.4)$$

- Середній рівень темного струму оптично чутливої частини пікселів яка була передана «першим» транспортним регістром –  $B$  (рис. 2.7):

$$B = \frac{\left( \frac{\sum_{i=0}^{3648/4} P_{20+i*4}}{3648/4} + \frac{\sum_{i=0}^{3648/4} P_{20+i*4+1}}{3648/4} \right)}{2} \quad (2.5)$$

- Середній рівень темного струму оптично чутливої частини пікселів яка була передана «другим» транспортним регістром –  $C$  (рис. 2.7):

$$C = \frac{\left( \frac{\sum_{i=0}^{3648/4} P_{20+i*4+2}}{3648/4} + \frac{\sum_{i=0}^{3648/4} P_{20+i*4+3}}{3648/4} \right)}{2} \quad (2.6)$$

Базуючись на цих оцінках особливостей необробленого сигналу сенсорів TCD1304AP були розглянуті залежності наступних параметрів від температури:

$P1 = A - N$  (згідно рис. 2.7) різниця значень отриманих згідно виразів (2.4) та (2.3) - Різниця між середнім значенням перших 12 пікселів (пряма N на малюнку) та наступними 3648 пікселами (пряма A, на малюнку), пропускаючи 2 перехідних піксела (згідно документації [98,99]) рис. 2.8 .

$P2 = B - C$  (згідно рис. 2.7) чи різниця значень отриманих згідно виразів (2.6) та (2.5) - амплітудна різниця між даними отриманими з різних транспортних регістрів мікросхеми.

$P3$  – енергія шумів оптично чутливих пікселів в різниці двох паралельних вимірювань в одних умовах ( $P1$  - значення пікселів в першому вимірюванні та  $P2$  - значення пікселів в другому вимірюванні).

$$P3 = \sqrt{\frac{\sum_{i=20}^{20+3648} (P1_i - P2_i)^2}{3648 - 1}} \quad (2.7)$$

В результаті були отримані та обрані дві, майже однакові за якістю, залежності  $P1$  (рис. 2.8 ) та  $P2$  (рис. 2.9 ):

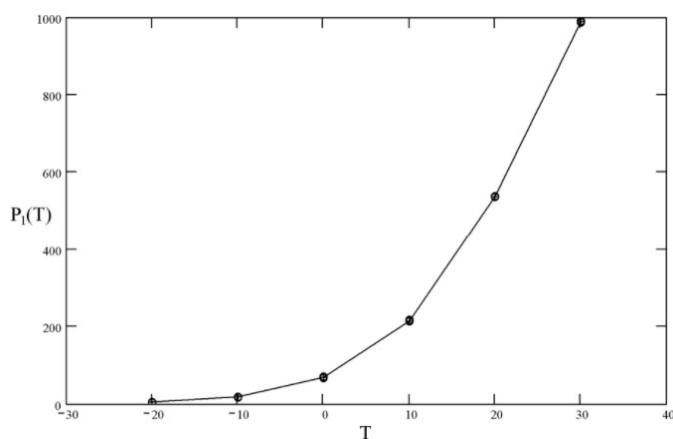


Рисунок 2.8 - P1 – залежність різниці між середнім рівнем оптично чутливих сенсорів та початкових «сліпих» пікселів, від температури (по шість експериментів при кожній температурі) для сенсору TCD1304AP.

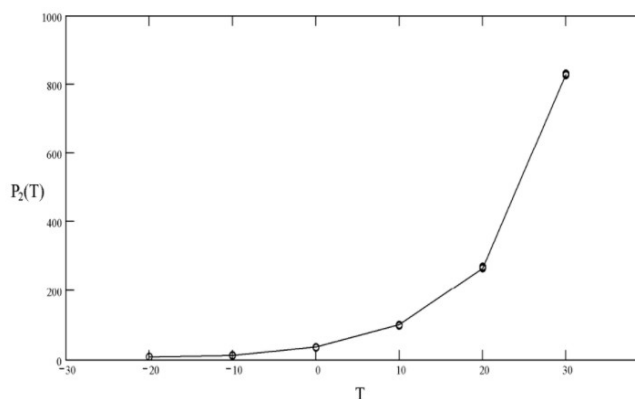


Рисунок 2.9 - P2 – залежність різниці середнього рівня двох транспортних реєстрів від температури (по шість експериментів при кожній температурі) для сенсору TCD1304AP.

Параметр P3 (проста оцінка шумів сенсорів) дає значно гірші результати (рис. 2.10):

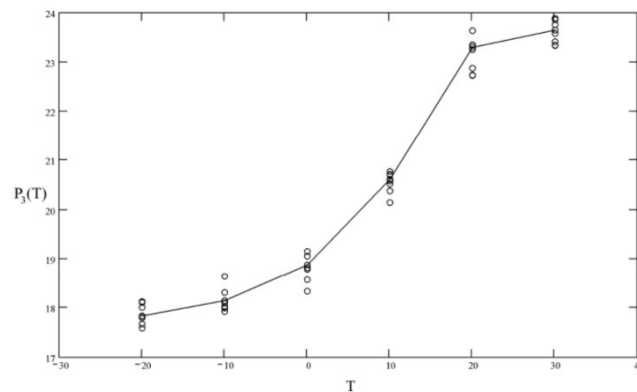


Рисунок 2.10 -  $P_3$  – залежність рівня шумів від температури (по шість експериментів при кожній температурі) для сенсору TCD1304AP.

Необхідно також зазначити, що треба обережно вибирати особливості сигналів ПЗЗ сенсорів оскільки певні конструктивні особливості можуть приводити до відсутності деяких явищ в сигналі чи суттєво змінити чутливість до температури. Наприклад сенсор TCD1304DG має вбудовані ланцюги термокомпенсації, що приводить до суттєвого зниження амплітуди параметру  $P1 = A - N$ . Саме тому використання цього параметру для цього сенсору – не має сенсу.

Також, для ПЗЗ сенсорів можна використовувати інші особливості сигналу, такі як амплітуда Hot Pixels [158] (рис. 2.11 ) струм термогенерації яких суттєво вищий порівняно з сусідніми пікселами. В наведеному прикладі амплітуда окремого пікселу при температурі 40°C та часу накопичення 3.824 секунди перевищує 2600 одиниць АЦП (при максимальному значенні в 4096). Це значить, що динамічний діапазон такого піксела буде майже у 2 рази менше, ніж у сусідних пікселів.

Особливість такого показника є те, що таких пікселів, з аномально високим рівнем струму термогенерації, в сенсорі мало та їх розташування і

амплітуда ефекту є випадковими величинами та потребує індивідуальної адаптації такого алгоритму до кожного сенсору, що не дуже зручно з точки зору практичного використання, але іноді може бути корисним.

TCD1304DG "hot pixel" example at exposition 3.824s and temperature 40C

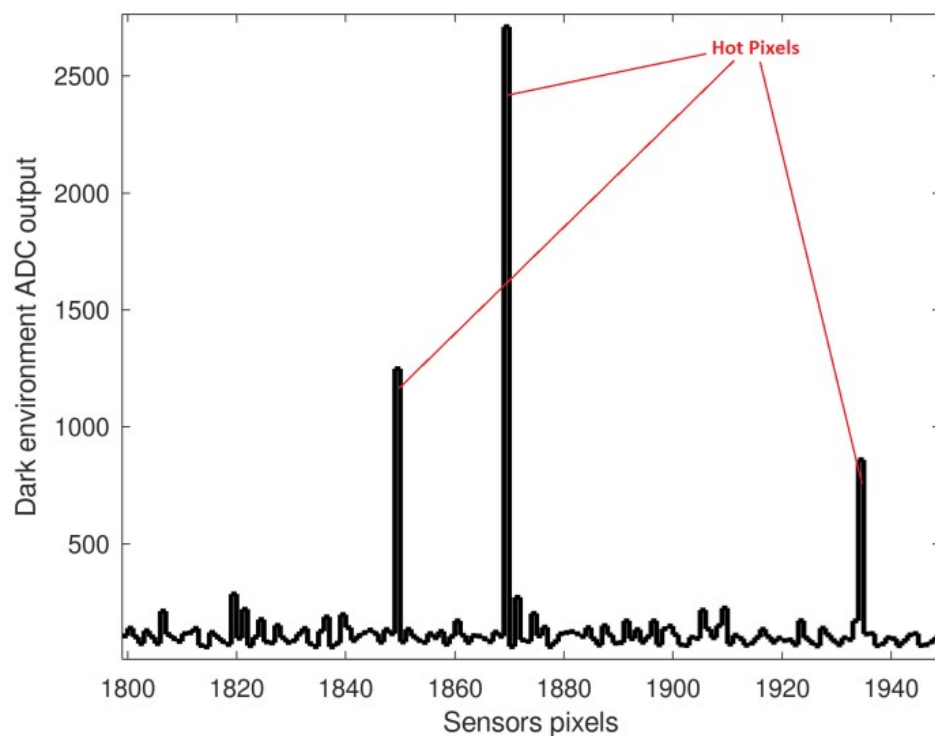


Рисунок 2.11 - Темновий сигнал з реального сенсору TCD1304DG. Відмічені окремі пікселі з аномально великим рівнем струму термогенерації.

До речі, подібну мапу «гарячості» пікселів можна використовувати для **ідентифікації конкретного сенсора** бо це явище є результатом виробничого процесу і не може змінитись на протязі експлуатації.

Окремо відзначимо, що для того, щоб ефект був максимальним треба підвищувати час накопичення темного сигналу. Це дає змогу суттєво підняти амплітуду сигналу і, як наслідок, підвищує точність вимірювання температури.

Співставляючи наведені залежності можна сказати, що такий спосіб вимірювання температури має такі суттєві переваги перед традиційною системою терморегуляції з окремим термодатчиком:

1. Не потребує встановлення будь якого додаткового обладнання чи сенсорів.
2. Вимірює температуру саме кристалу мікросхеми, а не оточующих елементів обладнання.
3. Нульова інерціальність та миттєвість відгуку на зміну температури.

Крім того, оскільки температура – параметр який змінюється доволі повільно, майже завжди можна покращити точність таких вимірювань за рахунок постійного вимірювання з послідуною інтерполяцією отриманих результатів чи застосувавши фільтр Кальмана, що дає змогу знизити шумову складову вимірів.

Наведені залежності є специфічними для сенсору TCD1304AP, але деякі з параметрів можуть використовуватись і для інших типів ПЗЗ сенсорів. Наприклад шуми будь якого ПЗЗ сенсору будуть збільшуватись за умов підвищення температури (2.7) та рис. 2.10. Також, якщо сенсор не має вбудованих механізмів компенсації току термогенерації, можна очікувати, що перевищення оптично чутливих ділянок сенсорів над ділянками які не мають фотодіодів буде працювати також. Невеликим недоліком такого підходу є потреба дослідження кожного типу сенсорів щоб обрати найбільш чутливий параметр.

### 2.3 Випробування ПЗЗ сенсорів TCD1304DG/AP

Вже згадувалось, що дослідженню теплових ефектів які притаманні ПЗЗ сенсорам в літературі майже не приділяється уваги. Цей недолік був дещо компенсовано працями в яких брав участь автор [6,12,155,156,157]. Щоб максимально коректно та вичерпно здійснити випробовування сенсорів та перевірити ступінь впливу цих ефектів, був створений наступний стенд в який було встановлено два різновиди ПЗЗ сенсорів фірми Toshiba: TCD1304AP та TCD1304DG:

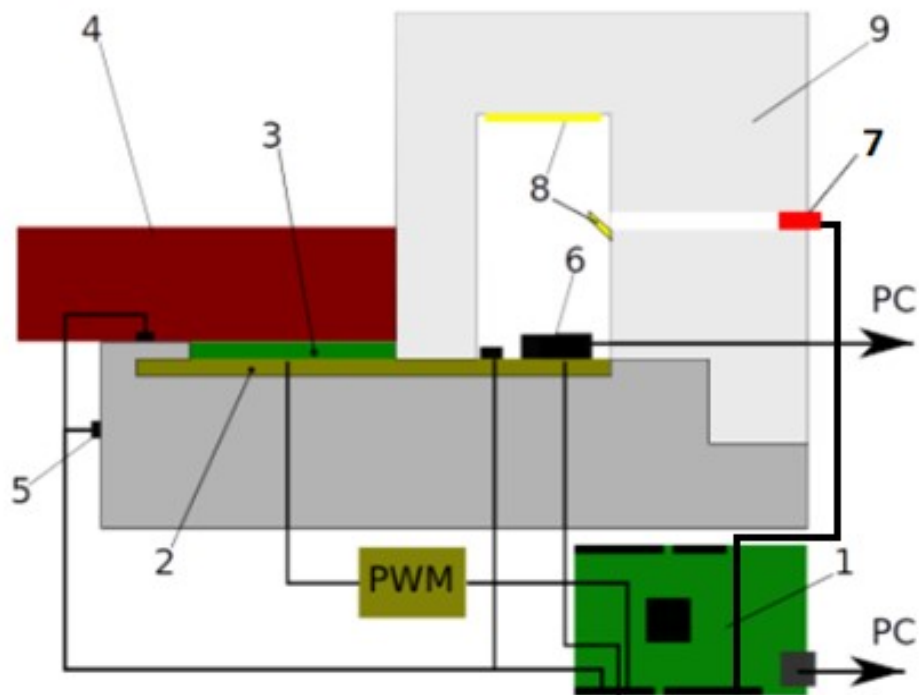


Рисунок 2.12 - Стенд для випробування ПЗЗ сенсорів TCD1304AP/DG. 1 – контролер, 2 – термостабілізована пластина, 3 – термоелектричні елементи Пельтьє, 4 – зовнішній радіатор, 5 – три датчики температури DS18B20, 6 – сенсори TCD1304AP та TCD1304DG, 7 – світлодіоди, 8 – дифузні світловідбиваючі екрани. 9 – термоізолюючий корпус.



В цьому стенді керований (за допомогою ШІМ (широко імпульсна модуляція) від контролера 1 світлодіод 7 опромінює малий матовий екран 8 та відбитим від нього світлом опромінюється вторинний матовий екран 8 який розташовано над сенсорами ПЗЗ 6. ПЗЗ сенсори були змонтовані на алюмінієвій пластині 2 яка за допомогою двох елементів Пельтьє 3 (марки TEC1-12708) могла нагріватись або охолоджуватись, забезпечуючи температуру в діапазоні від +10 до +45°C. За допомогою зворотного зв'язку від 3-х сенсорів температури DS18B20 які розташовані назовні корпусу 5, на зовнішньому радіаторі 4 та на алюмінієвій пластині 2 впритул до ПЗЗ сенсорів. Вся ця система розміщена в термозахищеному корпусі 9.

Така конструкція дозволяє:

1. Підтримувати температуру мікросхеми у діапазоні від 10 до 40°C з точністю  $\pm 0.5^\circ\text{C}$
2. Завдяки ШІМ живленню світлодіода, контролювати його яскравість у діапазоні від 0 до 100%.
3. Час оптичного накопичення сигналу міг бути завданий від 0.0083с до 2.1с при максимальній частоті опитування.

Також, для контролю лінійності ланцюгів підсилення існує можливість замість сенсору встановити керований з комп'ютера ЦАП МСР4725 [159] та задавати певні рівні сигналу.

### **2.3.1 Функція розподілення шумів**

Функція розподілення шумів - дуже важливий параметр, який впливає на алгоритми обробки. Нижче приведена гістограма значень сигналів окремого пікселя при 28450 вимірах (рис. 2.13):



Рисунок 2.13 - Гістограма розподілу значень одного пікселю по 28450 вимірам.

Вибіркова дисперсія значень сигналу пікселя = 4.43899, середнє значення пікселя = 401.62453. Інтегральна функція ймовірності та диференційна функція розподілу густини ймовірностей (рис. 2.14) для того ж самого масиву даних (суцільна лінія) та нормального розподілу з тою ж самою дисперсією та медіаною (пунктирна лінія):

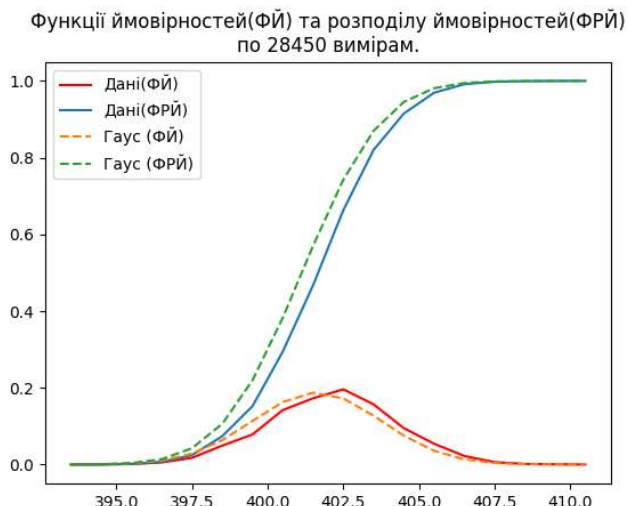


Рисунок 2.14 - функція щільності ймовірності та інтегральна функція розподілу ймовірностей даних з рис. 2.13 (суцільна) та теоретичного розподілу Гауса з-тими ж самими параметрами (пунктирна).

Ті ж самі дані на графіку квантіль-квантіль (Q-Q Plot) які були отримані за допомогою пакету `scipy.stats` мови програмування Python (рис. 2.15).

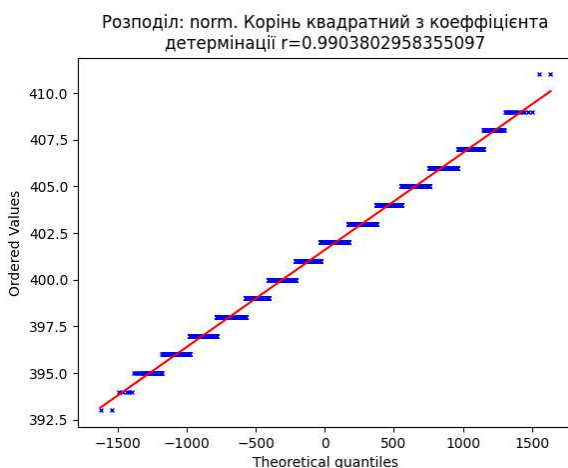


Рисунок 2.15 - Квантіль-Квантіль графік, де по горизонталі відкладені квантілі теоретичного Гаусового розподілу, а по вертикалі розподіл по квантілям для даних.

Дані та результати розрахунку узгодженості за критерієм Пірсона[160]

(табл. 2.1):

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^n \frac{(E_k - G_k)^2}{G_k}$$

Таблиця 2.1 - Результати розрахунку узгодженості розподілу шумів з нормальним розподілом за критерієм Пірсона.

| Value range | Experimental, E | Gaussian, G | E-G       | (E-G) <sup>2</sup> /G |
|-------------|-----------------|-------------|-----------|-----------------------|
| 393.0-394.0 | 0.000070        | 0.000126    | -0.000055 | 0.000024              |
| 394.0-395.0 | 0.000176        | 0.000679    | -0.000504 | 0.000373              |
| 395.0-396.0 | 0.001336        | 0.002945    | -0.001609 | 0.000879              |
| 396.0-397.0 | 0.005483        | 0.010228    | -0.004745 | 0.002201              |
| 397.0-398.0 | 0.017434        | 0.028473    | -0.011039 | 0.004280              |
| 398.0-399.0 | 0.049315        | 0.063532    | -0.014218 | 0.003182              |
| 399.0-400.0 | 0.078383        | 0.113630    | -0.035247 | 0.010933              |
| 400.0-401.0 | 0.141898        | 0.162914    | -0.021015 | 0.002711              |
| 401.0-402.0 | 0.172583        | 0.187241    | -0.014658 | 0.001147              |
| 402.0-403.0 | 0.196098        | 0.172517    | 0.023582  | 0.003223              |
| 403.0-404.0 | 0.157047        | 0.127422    | 0.029626  | 0.006888              |
| 404.0-405.0 | 0.095044        | 0.075444    | 0.019600  | 0.005092              |
| 405.0-406.0 | 0.054271        | 0.035806    | 0.018465  | 0.009522              |
| 406.0-407.0 | 0.022390        | 0.013621    | 0.008769  | 0.005646              |

Продовження таблиці 2.2

| Value range | Experimental, E | Gaussian, G | E-G      | (E-G) <sup>2</sup> /G |
|-------------|-----------------|-------------|----------|-----------------------|
| 407.0-408.0 | 0.006292        | 0.004153    | 0.002139 | 0.001102              |
| 408.0-409.0 | 0.001582        | 0.001015    | 0.000567 | 0.000317              |
| 409.0-410.0 | 0.000527        | 0.000199    | 0.000329 | 0.000544              |
| 410.0-411.0 | 0.000070        | 0.000031    | 0.000039 | 0.000049              |
| SUM         | 1.000000        | 0.999975    | 0.000025 | 0.058113              |

Значення  $\chi^2 = 0.058113$ , кількість ступенів свободи дорівнює 15. Тоді  $P(\chi^2=0.058113, K=15) = 0.97136$

Таким чином можна констатувати, що розподіл шумів є нормальним з високою точністю.

### 2.3.2 Оцінка лінійності ланцюгів обробки

Перевірка лінійності ланцюгів підсилення та обробки перевірялась як реакція на керовану 12-ти бітним ЦАП МСР4725 [159] напругою. Сенсор має інвертовану характеристику, тому ланцюги обробки, підсилення та оцифровки сигналу сенсору мають вбудовану інверсію. Саме тому, з ростом сигналу ЦАП - сигнал АЦП падає.



Рисунок 2.16 - Передавальна функція ланцюгів обробки. Пунктиром позначений діапазон, який використовується для обчислення середнього значення та коефіцієнта кореляції Пірсона ( $r$ ).

Як можна побачити передавальна функція ланцюгів обробки зміщується зі зміною температури. Більш детально цей зсув можна оцінити за допомогою графіка залежності середнього значення лінійної ділянки (позначеної на графіку рис. 2.16 пунктирними лініями) від температури яка відображена на рис 2.16.

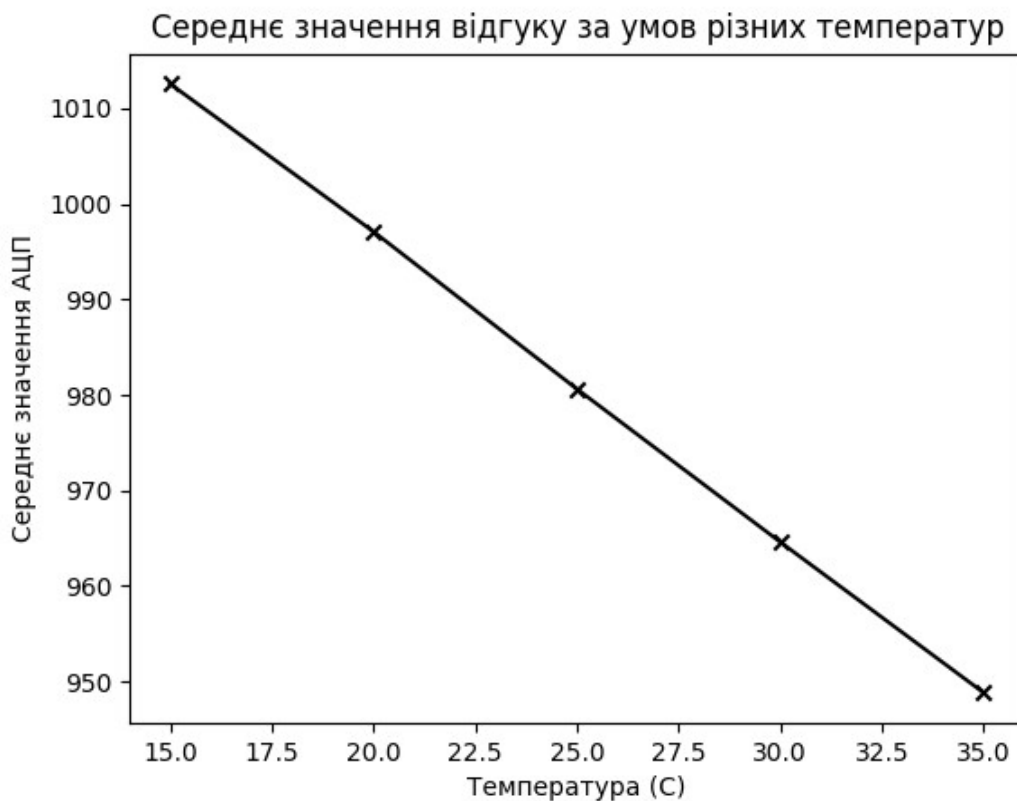


Рисунок 2.17 - Залежність середнього значення лінійної ділянки на рис. 2.12 в залежності від температури.

Також можна бачити, як змінюється коефіцієнт кореляції Пірсона тієї ж лінійної ділянки передавальної характеристики в залежності від температури що також доводить зміну форми передавальної характеристики. Ця залежність показана на рис. 2.18 .

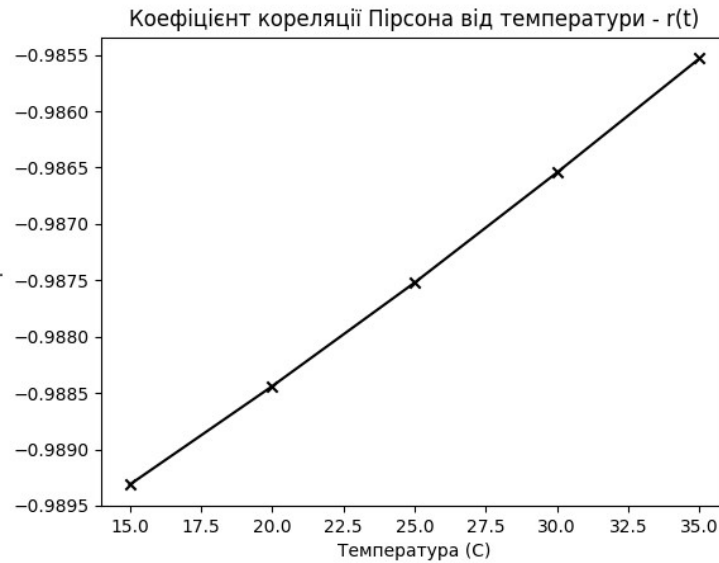


Рисунок 2.18 - Залежність коефіцієнта кореляції Пірсона для лінійного діапазону, позначеного на рис. 2.12 пунктиром, в залежності від температури.

Таким чином можна сказати, що в робочому діапазоні температур (15-35°C) ланцюги обробки мають невелике зміщення в 60 одиниць АЦП (або 1.5% від всього діапазону АЦП). Це дорівнює біля 3-х відліків АЦП на кожний градус і з ростом температури демонструє несуттєве погіршення лінійності. Взагалі рівень лінійності достатньо високий  $r \sim 0.987 \pm 0.002$ .

### 2.3.3 Перевірка взаємності експозиції та інтенсивності освітлення.

В літературі можна зустріти інформацію про виконання закону Бунзена-Роско (розділ 2.1.2). Наприклад, згадується нелінійність при часі накопичення сигналу менше за 0.01мс [132], що вимагає перевірки цього закону.

Згідно закону взаємозамінності яскравості світла та тривалості експозиції щодо відгуку сенсору: немає значення яким чином був отриман певний рівень



сигналу - за рахунок великої тривалості експозиції при низькому рівні освітлення, чи навпаки - за рахунок високого рівня освітлення при малій

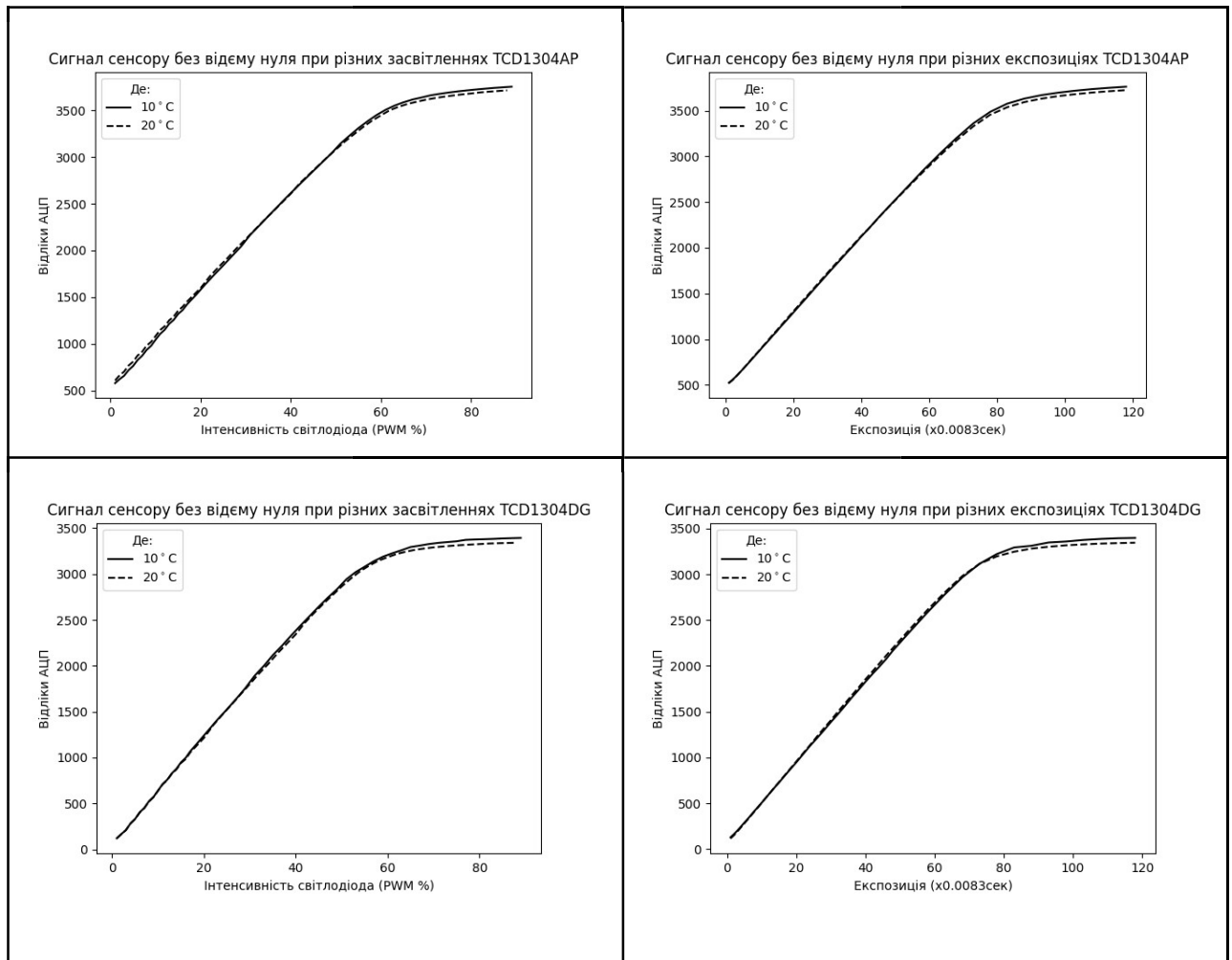


Рисунок 2.19 - Криві відгуку на різний рівень освітлення при стабільному

часі експозиції  $S(p)$  (зліва по вертикалі) та різні рівні часу експозиції при стабільному рівні освітлення  $S(t)$  (справа по вертикалі) для TCD1304AP (по горизонталі зверху) та TCD1304DG (знизу).

тривалості експозиції.

Для перевірки виконання цього закону були проведені два експерименти. Перший, при якому тривалість експозиції змінювалась від 0.0083с до 1с за

умов стабільності температури та стабільному рівні освітлення. В результаті була отримана залежність відгуку ПЗЗ сенсору  $S$  (в відліках АЦП) від часу накопичення  $t : S(t)$ . Другий, при якому рівень освітлення за допомогою ШІМ змінювався від 0 до 100% з кроком 2% при стабільній тривалості експозиції 1с та стабільній температурі. Відповідно було отримано залежність відгуку ПЗЗ сенсору  $S$  від інтенсивності опромінення, або значення ШІМ. Результати вимірювання наведені на рис. 2.19.

Для того щоб перевірити взаємозамінність можна застосувати трохи модифіковану ідею Q-Q графіка (quantile-quantile plot з статистик): для цього з обох експериментів формуються набір точок з координатами  $\{p, t\}$  де сигнал  $S(p) = S(t)$ . Якщо закон виконується, то всі точки повинні лежати на одній лінії. Саме таку ситуацію можна спостерігати на графіку, представленим на рис. 2.20.

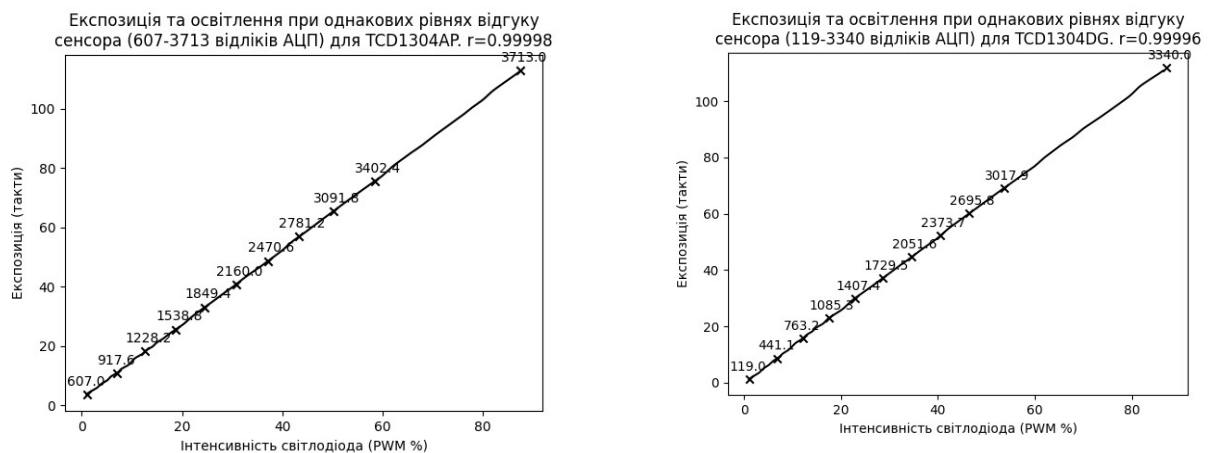


Рисунок 2.20 - Рівень освітлення та часу експозиції при однакових відгуках з мікросхем TCD1304AP (ліворуч), та TCD1304DG (праворуч).

Причому, значення лінійної кореляції Пірсона перевищують 0.9999 навіть при тому, що частина значень  $S$  була поза лінійної ділянки передавальної характеристики (АЦП > 3000). Це значить, що час експозиції та рівень

освітлення є взаємозамінні з високою точністю навіть в нелінійній частині передавальної характеристики.

#### 2.3.4 Повний перебір простору параметрів

Мета цього експерименту – записати поведінку передавальної характеристики ПЗЗ сенсорів за умов різних температур, часу інтеграції та освітлення. Завдяки чому можна буде відпрацювати методику лінеаризації передавальної характеристики.

У цьому експерименті задавались різні значення температури, експозиції, освітлення та записувався відгук обох мікросхем при всіх комбінаціях цих параметрів:

1. Робочої температури: 10,15,20,25,30,36,40 °C
2. Час накоплення сигналу з ряду: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240 мінімальних витримок (0.0083сек).
3. Яскравість опромінення 0, 20, 40, 60, 80, 100%.

Таким чином експеримент записував 7 (температур) x 24 (експозицій) x 6 (рівнів освітлення) = 1008 зображень з кожного з двох ПЗЗ сенсорів. Для візуалізації типової характеристики сенсору використовувались інтегральні значення отриманих зображень. В результаті для кожного перевіреного рівня опромінювання були отримані поверхні, які наведені рис. 2.21:

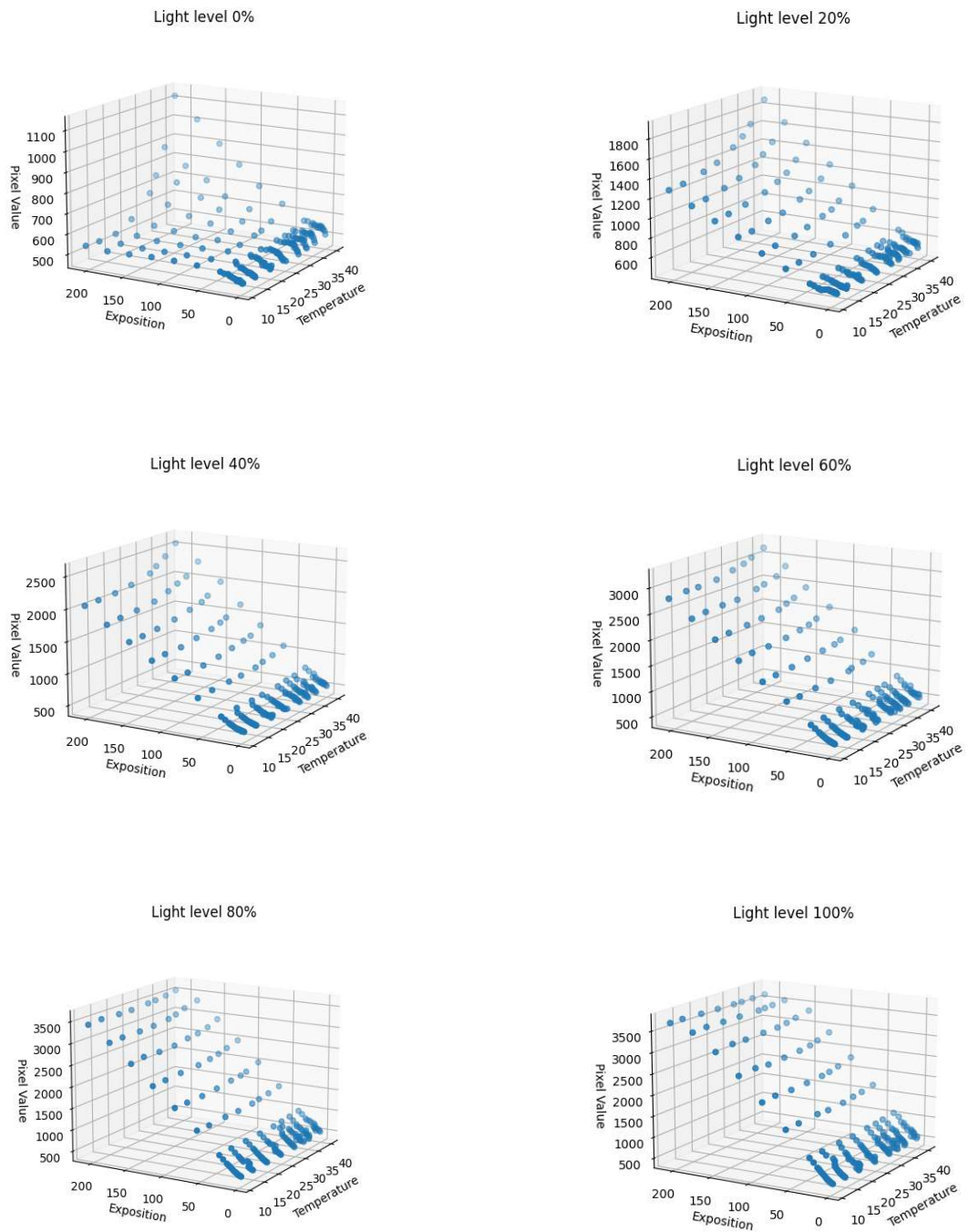


Рисунок 2.21 - Дані реакції мікросхеми TCD1304DG на різні рівні освітлення (від 0 до 100%), час експозиції та різну температуру.

Таким чином, кожна точка на рис. 2.21 характеризується наступним набором параметрів:  $T$  – температурою ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $e$  – часом експозиції (в тактах, де кожен такт дорівнює 0.0083 секунди),  $L$  – яскравістю опромінювання (% від максимуму) та зображенням отриманим з ПЗЗ сенсору яке було інтегровано для зручності відображення –  $S$  (відліків АЦП).

Інакше кажучи передавальна характеристика ПЗЗ сенсору описувалась наступною функцією (2.8):

$$S = f(T, e, L) \quad (2.8)$$

Всі параметри є важливими оскільки, виходячи з даних представлених на рис. 2.21(перший графік «Light level 0»), можна бачити доволі нелінійну підставку яка може, при певній температурі та витримці, сягати половини робочого діапазоні. Це призводить, принаймні, до зсуву відгуку в бік нелінійної ділянки ближче до насичення.

### **2.3.5 Результати випробувань та порівняння ПЗЗ сенсорів TCD1304AP/DG.**

Обидві мікросхеми є різні розробки, а не одна і та ж мікросхема у різному корпусі. Нижче приведені основні показники цих мікросхем:

#### **Рівень шумів при різних експозиціях та температурах**

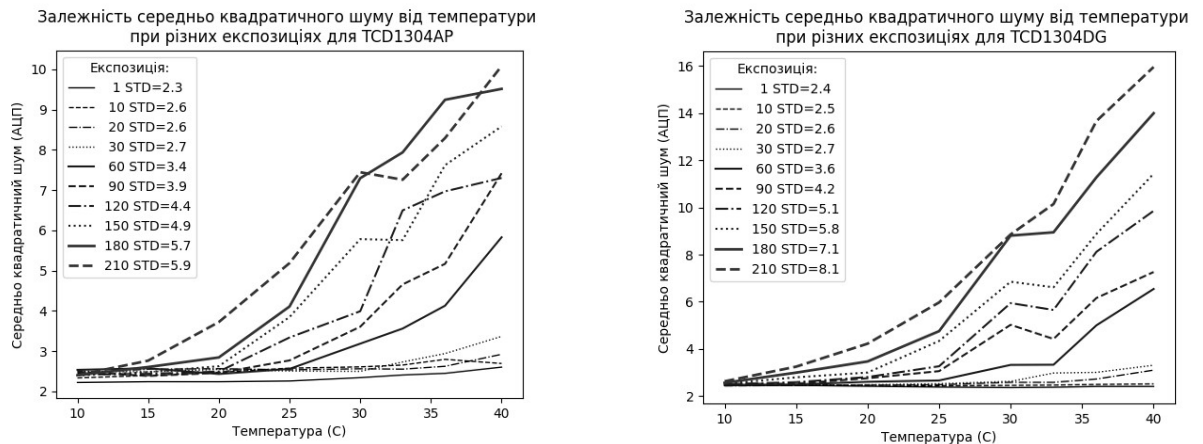


Рисунок 2.22 - Залежності рівнів середньоквадратичного шуму від температури для різних експозицій.

Як можна бачити з рис. 2.22, мікросхема TCD1304DG більш шумна ніж TCD1304AP за умов температур більш 20°C. Різниця сягає понад 60%. Також показано, що за умов охолодження до 10°C можна суттєво (майже в 3 рази) знизити шуми обох сенсорів.

### Рівень темного сигналу

Рівень сигналу за умов відсутності опромінення є технічним нулем для будь яких вимірювань. Він залежить від двох факторів: температури та тривалості експозиції. Фактично це інтегральне значення струму термогенерації.

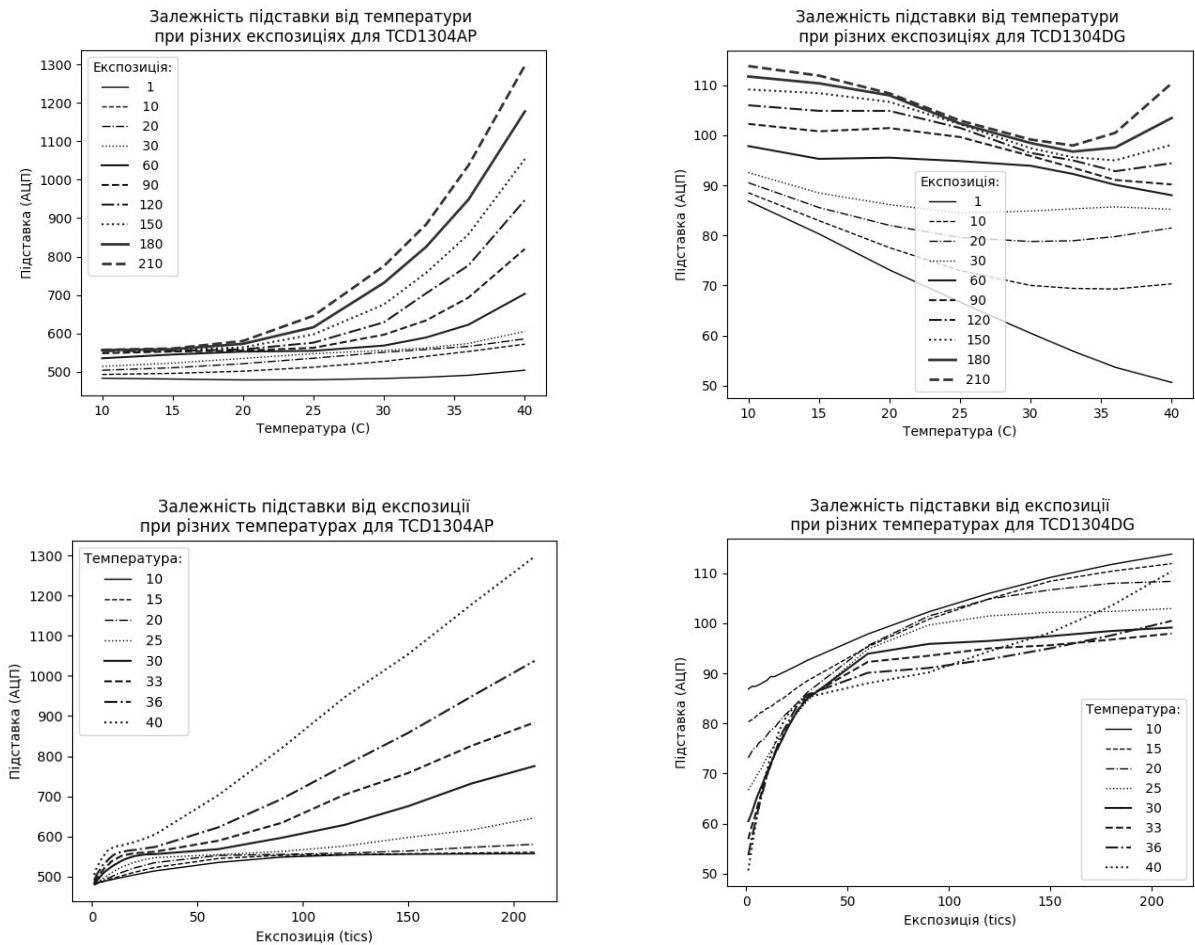


Рисунок 2.23 - Залежність рівня темного струму від температури (зверху) та від часу експозиції (знизу) при різних тривалостях експозицій для TCD1304AP (зліва) та TCD1304DG (зправа). Максимальне значення АЦП 4095.

Він має зростати за умов збільшення температури чи часу накопичення. Як бачимо з рис. 2.23, рівень темного струму для TCD1304AP (рис. 2.23 дві залежності зліва) відповідає цьому очікуванню (зростає з ростом часу накопичення та температури). Але темновий струм сенсору TCD1304DG (рис. 2.23 дві залежності справа) демонструє майже діаметральну протилежну поведінку та більш ніж на порядок меншу амплітуду ефекту. Це може бути

результатом роботи спеціальних засобів термокомпенсації. Це в свою чергу призводить до того, що деякі варіанти запропонованих в підрозділі 2.2 (Використання явища накопичення току термогенерації для визначення температури сенсору.) не спрацюють. Наприклад, не буде працювати Р1 (с. 66), оскільки мікросхема компенсує накопичення темного току.

Треба відзначити, що оскільки передавальна характеристика випробуваного ПЗЗ сенсору, природньо, є доволі нелінійною на певних ділянках (рис. 2.19, с. 81), то якщо робочий діапазон в результаті зміни температури суттєво зміниться, то сигнал може потрапити в нелінійну частину передавальної характеристики. Це призведе до систематичної похибки в результатах і як результат зниження показників **відтворюваності** (с. 53).

#### **Динамічний діапазон та розрядність даних**

Різниця в поведінці рівня шуму термогенерації дає потенційну можливість розширення динамічного діапазону при великих температурах та великих витримках за рахунок того, що частина сигналу, яка обумовлена струмом термогенерації, не буде так сильно зростати і тим самим займати частину динамічного діапазону сенсора.

На графіку нижче приведена залежність співвідношення максимального значення сигналу в результаті опромінення при часі накопичення 0.0845с, поділенму на рівень мінімальних шумів при певній температурі (рис.2.24):



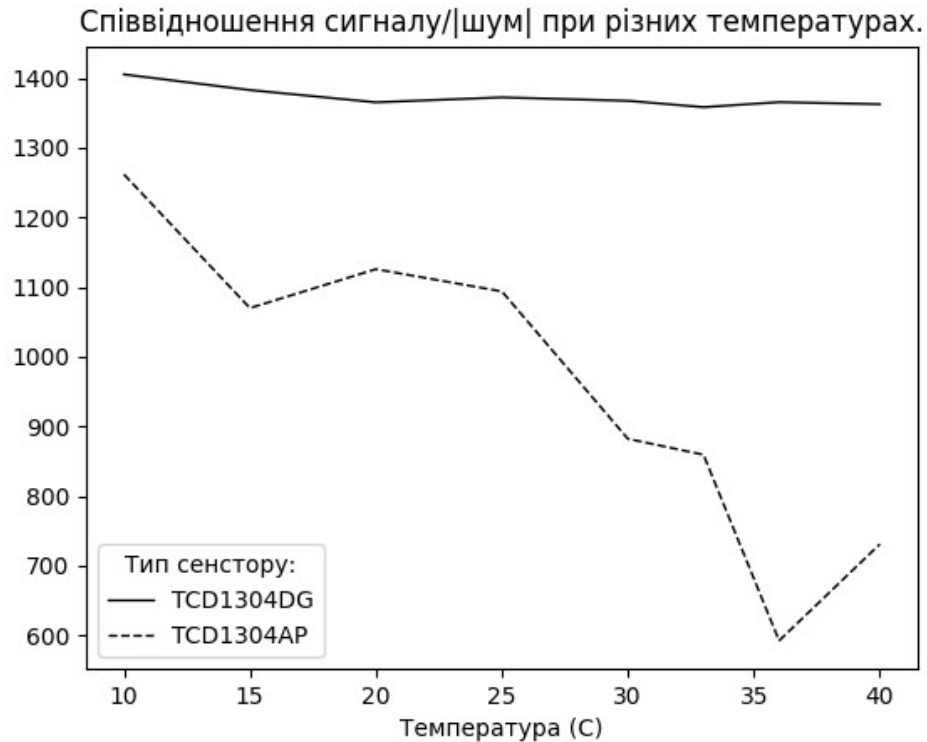


Рисунок 2.24 - Залежність співвідношення сигнал/шум для двох типів мікросхеми від температури при накопиченні 0.0845сек.

Як можна побачити динамічний діапазон сенсору TCD1304DG більше динамічного діапазону сенсору TCD1304AP і мінімально необхідна розрядність АЦП повинна бути більше 11 бітів при температурі більше 10°C.

### **Зростання шумів при збільшенні експозиції**

Одним з можливостей підвищення співвідношення сигнал/шум є підвищення часу накопичення сигналу. Якщо шуми зростають повільніше ніж сигнал, їх співвідношення (сигнал/шум) буде зростати теж.

Нижче приведені дані щодо зміни рівня шумів в залежності від часу накопичення сигналу (у тактах, які дорівнюють 0.0083сек) для різних температур (рис. 2.25):

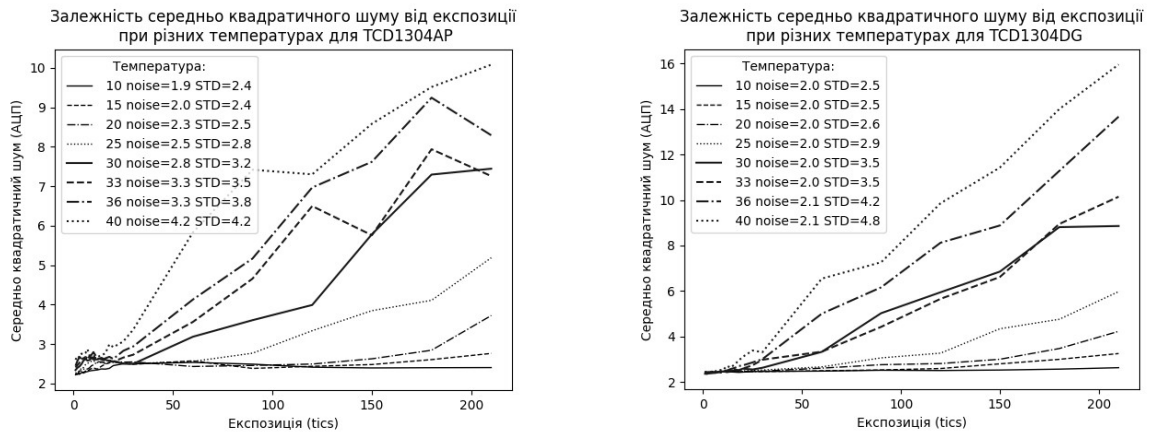


Рисунок 2.25 - Залежність дисперсії шумів від часу експозиції за умов різних температур для TCD1304AP (зліва) та TCD1304DG (зправа).

Дані свідчать про те, що підвищення часу експозиції (час накопичення) демонструє майже лінійне зростання дисперсії шуму. Відповідно амплітуда шуму буде зростати по закону кореня квадратного від експозиції, а амплітуда сигналу – лінійно. В наслідок цього співвідношення сигнал/шум буде зростати як корінь квадратний від часу накопичення.

### **Висновки щодо порівняння TCD1304AP/TCD1304DG.**

Як можна побачити з наведених даних - вимірювання інтенсивності падаючого світла ПЗЗ детекторами доволі не тривіальне та багатофакторне завдання.

Обидва сенсори продемонстрували складні залежності відгуку на падаюче світло в різних умовах проведення експерименту. Отже, на основі проведених випробувань можна дати наступні рекомендації:

1. Охолодження сенсорів до дуже низьких температур - не має сенсу. Шуми та рівень термогенерації при температурі 10С і нижче залишаються майже ті ж самі при суттєвому ускладненні технічної реалізації такого охолодження.
2. При температурі 15-20С, за умов великих експозицій, шуми починають помітно зростати, але у разі використання світлосильної оптики можна суттєво знизити час накопичення сигналу менше 0.5с та ці ефекти можна суттєво знизити.
3. Розрядність АЦП. Щоб реалізувати в повній мірі всі можливості сенсорів при температурі більше 10°С, повинна бути більше 11 бітів.
4. Сенсори TCD1304DG мають переваги перед сенсорами TCD1304AP щодо динамічного діапазону та шумів у разі великого часу накопичення.
5. TCD1304AP більш технологічні та можуть конкурувати з TCD1304DG при умові використання світлосильної оптики, що дає змогу отримувати достатньо потужні світлові потоки які дозволяють працювати за умов часу накопичення сигналу менше ніж 0.1 секунду. В цьому випадку обидві мікросхеми поведуться майже однаково.
6. Співвідношення сигнал/шум зростає як корінь квадратний від часу накопичення.

## 2.4 Виправлення нелінійностей ПЗЗ сенсорів

Наведені вище залежності, для підвищення точності, побудовані по інтегральним значенням (суми багатьох пікселів), але виправлення похибок повинно виконуватись для кожного пікселя окремо. Це дуже важливо враховуючи те, що сусідні піксели можуть мати різну передавальну характеристику (рис. 2.26), рівень термогенерації (явище “hot pixel” – рис. с. 70), чи навіть нижче чутливість внаслідок банального забруднення оптики. До речі ця особливість призводить до так званого «геометричного шуму» [158] - псевдо випадкові похибки, які спричинені неоднорідністю характеристик набору пікселів.

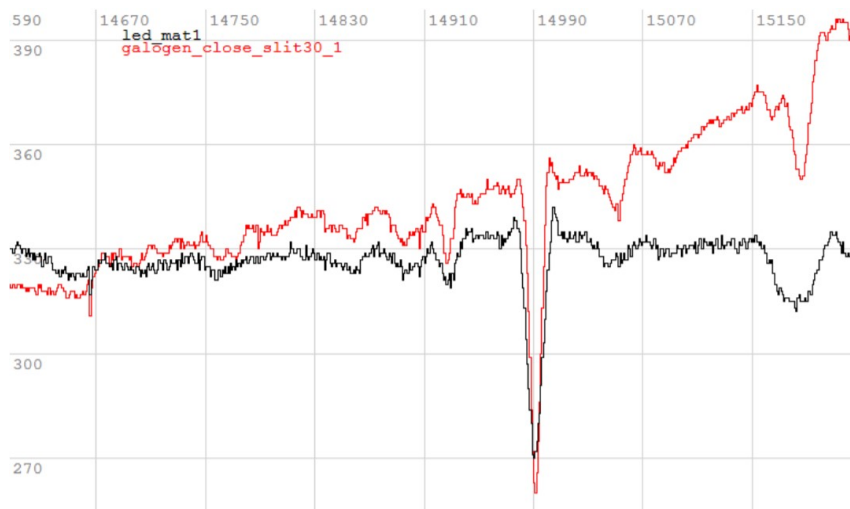


Рисунок 2.26 - Приклад геометричного шуму лінійного багатоеlementного сенсору. Результати рівномірної засвітки сенсору TCD1304AP в спектрографі ІСП-28 за допомогою матового екрану біля об’єктиву спектрографа (чорний графік) та галогенової лампи перед вхідною щілиною спектрографа (червоний).

Крім того, оскільки кожний сенсор має індивідуальну підставку, яка залежить від структури сенсора та індивідуальних особливостей кожного пікселя (як то, температурні характеристики, випадкові відхилення при виробництві, використання різних транспортних реєстрів, тощо). Це призводить до того, що для кожного пікселя треба хоча б компенсувати підставку, яка виникає внаслідок накопичення струму термогенерації. Найпростіше рішення цього питання – є просте віднімання окремого вимірювання з тими ж параметрами, але без освітлення сенсору. В цьому випадку такий «темновий» вимір буде мати виключно підставку, але в результуючому сигналі шуми будуть зростати в  $\sqrt{2}$  рази оскільки в обох вимірюваннях будуть присутні шуми з нормальним розподілом (див. 2.3.1 с.73).

Компенсувати струм термогенерації без суттєвого зростання шумів можна, якщо накопичувати вимірювання без опромінення та врешті решт збудувати модель струму термогенерації для кожного пікселю і оскільки така модель буде сформована на підставі  $n$ -вимірів, то амплітуда шумів зменшиться в  $\sqrt{n}$  разів. Хоча подібна модель повинна враховувати температуру сенсора та експозицію [7].

Але більш універсальним рішенням буде мати вбудоване в оптичний блок спектрометра кероване джерело світла яке могло б засвітлювати всі сенсори. Тоді у проміжки часу між вимірюваннями для кожного пікселя можна збирати наступні параметри:

[ $T_i$  - температура сенсору,  $L_i$  - рівень засвітлення,  $E_i$  - час накопичення,  $S_i$  - відгук сенсору]

Параметри  $L_i$  та  $E_i$  – можна змінювати у робочому діапазоні отримуючи дані щодо поведінки  $i$ -го пікселю в залежності від умов фотометрування.

Температура буде змінюватись у процесі експлуатації. Таким чином, поступово, будуть отримані дані, що перекривають всі можливі умови фотометрування.

Завдяки цим даним можна для кожного  $i$ -го пікселя збудувати передавальну функцію  $Pf_i$ :

$$L_i = Pf_i(T_i, E_i, S_i) \quad (2.9)$$

яка буде залежати від:  $T_i$  – температури сенсора,  $E_i$  – експозиції, з якою було здійснене вимірювання, та  $S_i$  - амплітуди сигналу, отриманого з  $i$ -ого пікселю. В результаті буде обчислюватися реальний рівень світлового потоку, враховуючи температурні залежності та нелінійності характеристик.

В процесі випробування сенсорів, яке було описано в розділі 2.3 (Випробування ПЗЗ сенсорів TCD1304DG/AP), були отримані такі дані для двох ПЗЗ сенсорів TCD1304AP та TCD1304DG, що дозволило побудувати такі залежності. На рис. 2.21 (с. 84) наводяться вхідні дані для побудови  $Pf_i$ . Всі залежності, які були знайдені в ході обробки даних експерименту мають не більше двох перегинів внаслідок чого, в першому наближенні, ми можемо використовувати поліном 3-го ступеня. Цей поліном, враховуючи 3-ю ступінь та всі можливі комбінації від 0-й до 3-й ступені буде виглядати так:

$$\begin{aligned} Pf_i(T, E, S_i) = & K_{000i}T^0E^0S_i^0 + K_{100i}T^1E^0S_i^0 + K_{010i}T^0E^1S_i^0 \\ & + K_{001i}T^0E^0S_i^1 + K_{110i}T^1E^1S_i^0 + K_{101i}T^1E^0S_i^1 \\ & + K_{111i}T^1E^1S_i^1 + \dots + K_{333i}T^3E^3S_i^2 + K_{333i}T^3E^2S_i^3 \\ & + K_{333i}T^3E^3S_i^3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

де,  $Pf_i(T, E, S_i)$  - передавальна функція і-ого пікселу яка приймає на вхід амплітуду сигналу і-го пікселу  $S_i$ , температури  $T$ , експозиції  $E$  та перетворює у інтенсивність падаючого світла.  $K_{nmki}$  – коефіцієнт поліному і-ого пікселу при ступенях  $T^n E^m S_i^k$ ,  $n, m, k$  – ступені в діапазоні від 0 до 3.

Всього  $4^3=64$  множника та при кожному свій коефіцієнт. Такий набір коефіцієнтів має бути сформований для кожного пікселу, кожного сенсору.

Окремо треба зазначити, що для успішного обчислення всі вхідні параметри повинні бути «нормалізовані», щоб зменшити вплив похибок пов'язаних з обмеженістю розрядної сітки процесору.

Для того, щоб оцінити ступінь значимості та вплив кожного коефіцієнту  $K_{nmki}$  для і-ого пікселу при множнику  $T^j E^m S_i^k$  в виразі (2.10), враховуючи той факт що вхідні дані були нормалізовані, всі коефіцієнти були зведені у  $1/n$  ступінь, де  $n=j+m+k$  – це сума ступенів при всіх змінних даного коефіцієнту. Так, наприклад, для коефіцієнта при множнику  $T^2 E^1 S_i^3$  був взятий корінь  $n=2+1+3=6$ -ого ступеня. Нижче наводиться результат такого порівняння для окремого пікселу мікросхеми TCD1304AP сортовані в порядку зменшення значущості (табл.2.3):

Таблиця 2.3 - Оцінка значущості коефіцієнтів інтерполюючого поліному.

| Комбінація ступенів при змінних | Значення коефіцієнтів $k$ для комбінації змінних | Формула оцінки впливовості $ k ^{1/n}$ | Приведені значення $ k ^{1/n}$ |
|---------------------------------|--|--|--------------------------------|
| $T^0 S^0 E^0$                   | -685.7227778                                     | $ k $                                  | 685.7227778                    |
| $T^1 S^0 E^0$                   | -11.573371                                       | $ k ^{1/1}$                            | 11.573371                      |
| $T^0 S^0 E^1$                   | 9.427743341                                      | $ k ^{1/1}$                            | 9.427743                       |
| $T^0 S^1 E^0$                   | 2.402412369                                      | $ k ^{1/1}$                            | 2.402412                       |
| $T^2 S^0 E^0$                   | 0.96071244                                       | $ k ^{1/2}$                            | 0.980159                       |
| $T^1 S^0 E^1$                   | -0.263076354                                     | $ k ^{1/2}$                            | 0.512910                       |

Продовження таблиці 2.3

| Комбінація ступенів при змінних | Значення коефіцієнтів k для комбінації змінних | Формула оцінки впливовості $ k ^{1/n}$ | Приведені значення $ k ^{1/n}$ |
|---------------------------------|--|--|--------------------------------|
| $T^3S^0E^0$                     | -0.016086496                                   | $ k ^{1/3}$                            | 0.252437                       |
| $T^0S^1E^1$                     | -0.038869996                                   | $ k ^{1/2}$                            | 0.197155                       |
| $T^0S^0E^2$                     | -0.038334534                                   | $ k ^{1/2}$                            | 0.195792                       |
| $T^1S^1E^0$                     | 0.03728893                                     | $ k ^{1/2}$                            | 0.193103                       |
| $T^1S^0E^2$                     | 0.00513012                                     | $ k ^{1/3}$                            | 0.172468                       |
| $T^2S^1E^0$                     | -0.003136839                                   | $ k ^{1/3}$                            | 0.146385                       |
| $T^2S^0E^2$                     | -0.000141466                                   | $ k ^{1/4}$                            | 0.109059                       |
| $T^3S^0E^1$                     | 9.57E-05                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.098899                       |
| $T^3S^1E^0$                     | 4.89E-05                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.083633                       |
| $T^2S^1E^1$                     | 4.58E-05                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.082281                       |
| $T^2S^0E^1$                     | -0.000513294                                   | $ k ^{1/3}$                            | 0.080067                       |
| $T^3S^0E^2$                     | 1.64E-06                                       | $ k ^{1/5}$                            | 0.069659                       |
| $T^1S^0E^3$                     | -1.91E-05                                      | $ k ^{1/4}$                            | 0.066107                       |
| $T^3S^1E^1$                     | -8.82E-07                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.061527                       |
| $T^2S^0E^3$                     | 6.88E-07                                       | $ k ^{1/5}$                            | 0.058547                       |
| $T^0S^1E^2$                     | 0.000191277                                    | $ k ^{1/3}$                            | 0.057618                       |
| $T^1S^1E^1$                     | -0.000173659                                   | $ k ^{1/3}$                            | 0.055791                       |
| $T^2S^1E^2$                     | -2.30E-07                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.047041                       |
| $T^3S^0E^3$                     | -1.02E-08                                      | $ k ^{1/6}$                            | 0.046598                       |
| $T^0S^2E^0$                     | -0.00210585                                    | $ k ^{1/2}$                            | 0.045890                       |
| $T^2S^2E^0$                     | 2.86E-06                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.041127                       |
| $T^3S^1E^2$                     | 4.74E-09                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.040983                       |
| $T^0S^0E^3$                     | 4.70E-05                                       | $ k ^{1/3}$                            | 0.036093                       |
| $T^2S^2E^1$                     | -5.07E-08                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.034756                       |
| $T^0S^2E^1$                     | 3.75E-05                                       | $ k ^{1/3}$                            | 0.033467                       |
| $T^3S^2E^0$                     | -4.12E-08                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.033337                       |
| $T^1S^2E^0$                     | -3.36E-05                                      | $ k ^{1/3}$                            | 0.032277                       |
| $T^1S^1E^2$                     | -1.02E-06                                      | $ k ^{1/4}$                            | 0.031752                       |
| $T^3S^2E^1$                     | 8.48E-10                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.030768                       |



Продовження таблиці 2.3

| Комбінація ступенів при змінних | Значення коефіцієнтів k для комбінації змінних | Формула оцінки впливовості $ k ^{1/n}$ | Приведені значення $ k ^{1/n}$ |
|---------------------------------|--|--|--------------------------------|
| $T^2S^2E^2$                     | 3.46E-10                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.026493                       |
| $T^2S^1E^3$                     | 3.26E-10                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.026234                       |
| $T^1S^2E^1$                     | 3.98E-07                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.025119                       |
| $T^3S^1E^3$                     | -6.14E-12                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.025023                       |
| $T^3S^2E^2$                     | -5.94E-12                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.024902                       |
| $T^0S^1E^3$                     | -2.82E-07                                      | $ k ^{1/4}$                            | 0.023053                       |
| $T^1S^1E^3$                     | 5.67E-09                                       | $ k ^{1/5}$                            | 0.022426                       |
| $T^0S^2E^2$                     | -2.04E-07                                      | $ k ^{1/4}$                            | 0.021259                       |
| $T^1S^2E^2$                     | -2.49E-09                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.019020                       |
| $T^2S^2E^3$                     | -7.98E-13                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.018696                       |
| $T^3S^2E^3$                     | 1.31E-14                                       | $ k ^{1/8}$                            | 0.018385                       |
| $T^2S^3E^1$                     | 1.24E-11                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.015207                       |
| $T^3S^3E^1$                     | -1.84E-13                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.015164                       |
| $T^2S^3E^0$                     | -6.98E-10                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.014748                       |
| $T^3S^3E^0$                     | 8.99E-12                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.014421                       |
| $T^3S^3E^2$                     | 1.33E-15                                       | $ k ^{1/8}$                            | 0.013822                       |
| $T^1S^2E^3$                     | 6.57E-12                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.013686                       |
| $T^2S^3E^2$                     | -8.47E-14                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.013569                       |
| $T^0S^2E^3$                     | 3.45E-10                                       | $ k ^{1/5}$                            | 0.012810                       |
| $T^3S^3E^3$                     | -3.11E-18                                      | $ k ^{1/9}$                            | 0.011342                       |
| $T^2S^3E^3$                     | 2.00E-16                                       | $ k ^{1/8}$                            | 0.010902                       |
| $T^0S^3E^1$                     | -1.03E-08                                      | $ k ^{1/4}$                            | 0.010078                       |
| $T^1S^3E^1$                     | -1.01E-10                                      | $ k ^{1/5}$                            | 0.010019                       |
| $T^1S^3E^0$                     | 8.01E-09                                       | $ k ^{1/4}$                            | 0.009460                       |
| $T^1S^3E^2$                     | 6.68E-13                                       | $ k ^{1/6}$                            | 0.009351                       |
| $T^0S^3E^2$                     | 5.91E-11                                       | $ k ^{1/5}$                            | 0.009002                       |
| $T^0S^3E^0$                     | 5.61E-07                                       | $ k ^{1/3}$                            | 0.008245                       |
| $T^1S^3E^3$                     | -1.83E-15                                      | $ k ^{1/7}$                            | 0.007843                       |
| $T^0S^3E^3$                     | -1.07E-13                                      | $ k ^{1/6}$                            | 0.006891                       |

Таку оцінку можна використовувати для зменшення кількості множників в поліномі за рахунок тих, що майже не впливають на результат. Крім того таке порівняння ступенів впливу показує, що істотними є не тільки коефіцієнти біля однієї змінної в якомусь ступені ( $t^1, t^2, t^3, s^1, s^2, s^3, e^1, e^2, e^3$ ) але і змішані:  $t^1e^1$ ,  $s^1e^1$ ,  $t^1e^2$  і т.і., що показує на суттєвий взаємовплив різних параметрів один на інший. Зокрема таким параметром є температура. Це означає, що з температурою буде змінюватись і форма передавальної характеристики, що призведе до систематичних похибок і вплине на відтворюваність результатів.

Оскільки температура – є важливим фактором, то для її виміру потрібен сенсор, але можна використати описану вище методику безсенсорного вимірювання. Для того щоб оцінити таку можливість були проведені порівняння середньоквадратичного відхилення (standard deviation – STD) експериментальних даних від значень інтерполюючого яким інтерполювались дані. При вимірюванні температури сенсором у мікросхеми TCD1304AP середньо квадратичне відхилення експериментальних даних від значень отриманих з інтерполюючого поліному склало  $std=16.515$ , а у разі визначення температури запропонованим безсенсорним методом  $std=16.512$ . У разі мікросхеми TCD1304DG були отримані значення  $std=16.05$  для сенсорного вимірювання температури та  $std=16.17$  для безсенсорного вимірювання температури. Таким чином можна сказати, що обидва способи цілком взаємозамінні при тому, що безсенсорний спосіб дозволяє спростити апаратну частину обладнання.

Подібний підхід до обробки сигналів сенсорів TCD1304AP/DG дозволяє формально математично врахувати ефекти та конструктивні особливості кожного сенсору індивідуально, але потребує деяких зусиль щодо калібровки всіх цих залежностей.

## Висновки до розділу 2

В розділі проведено дослідження впливу фізичних процесів на отримання зображення спектру багатоелементними оптичними сенсорами. На прикладах широко використовуваних сенсорів TCD1304AP/DG показані багато особливостей поведінки сенсорів та їх фізичні причини.

Показано:

- Сенсори, які використовують накопичення сигналу на ємностях суттєво реагують на зміни температурних умов не тільки зростанням шумів, але і зниженням динамічного діапазону до 30% (якщо немає вбудованих механізмів захисту) за рахунок зростання підставки обумовленої інтегрування шумів. Зсув підставки призводить до зміщення корисного сигналу по передавальній характеристиці сенсору, що може вивести сигнал на нелінійну ділянку характеристики.
- Особливості сенсорів які є результатом невизначеностей в технологічному процесі (шумність, чутливість) призводять до появи унікального «відбитку». Це можна використовувати для ідентифікації екземпляру сенсору.
- Нелінійності в характеристиках кожного пікселю можливо спрямити за допомогою функції, яка приймає на вхід температуру, час витримки та амплітуду отриманого з сенсора сигналу та перетворює його у відгук, який лінійно залежить від освітлення і не залежить від температури та витримки. На прикладі мікросхем TCD1304AP/DG показані суттєві нелінійності та взаємо впливи між

параметрами. Також показано можливість вибудови подібної функції перерахування в процесі експлуатації обладнання.

- Деякі особливості сигналу багатоелементного оптичного сенсора можна використовувати для без сенсорного вимірювання температури кристала. На прикладі мікросхем TCD1304AP/DG показані декілька таких особливостей сигналу які можна для цього використовувати.

Описані методики обробки є, безумовно, необхідними кроками для будь-яких маніпуляції з даними багатоелементних сенсорів, якщо треба зберегти або покращити метрологічні показники результатів аналітичних вимірювань.

### РОЗДІЛ 3

## МЕТОДИКИ ВИМІРЮВАННЯ ТА ОБРОБКИ ЗОБРАЖЕНЬ

### АТОМНО-ЕМІСІЙНИХ СПЕКТРІВ

Як було показано в попередньому розділі, сигнал отриманий з реального сенсору не є строго відповідним падаючому світлу оскільки зазнає багатоступеневе перетворення і потребує певної реконструкції та компенсації впливу фізичних процесів в ПЗЗ сенсорі впродовж реєстрації.

Але, це тільки перший крок на шляху виміру фізичних характеристик об'єкту дослідження – випромінювання плазмового утворення. Світло взаємодіє з елементами спектрографа та багатоелементного сенсора і утворює зображення яке обумовлене багатьма факторами, які є власне параметрами випромінювання (які треба визначити):

- Довжиною хвилі
- Амплітудою
- Смугою випромінювання

так і фізичними процесами на шляху до реєстратора:

- Опроміненням вхідної щілини вхідною оптикою
- Дисперсією в спектрографі
- Аберациями при створенні зображення
- Процесами аналого-цифрової реєстрації

Таким чином отримане зображення обумовлене випромінюванням, але зазнає суттєві перетворення, які унеможливають прямі беззастережні вимірювання. Наприклад, достатньо згадати, що навіть абсолютно монохромне випромінювання на вході спектрографа (фактично дельта імпульс) створить зображення апаратної функції (АФ) спектрографа певної

ширини в фокальній площині, де розташовано багатоелементний реєстратор. Ще можна згадати, що в реальних спектрографах ширина АФ у співвідношенні до щільності розташування спектральних ліній в емісійних спектрах таких хімічних елементів як Fe, Ni, W (тим більш їх сплави) - гарантує масові накладання зображень спектральних ліній. Також можна згадати, що АФ спектрографа буде різною в різних частинах спектра в результаті впливу аберацій. Крім того існують геометричні нестабільності, які також впливають на отримане зображення. Таким чином постає питання коректної інтерпретації зображень спектрів з урахуванням фізики процесів при реєстрації.

Цей розділ присвячено дослідженню впливу фізичних процесів впродовж реєстрації випромінювання та обробки зображень атомно емісійних спектрів отриманих багатоелементними лінійними фото чутливими сенсорами.

### **3.1 Блумінг та його використання**

Блумінг – фізичне явище розливання надлишкового заряду, який вийшов за межі динамічного діапазону системи накопичення заряду в ланцюгах реєстрації оптичного сенсору. Оскільки ємність потенційної ями для фотоелектронів – обмежена, надлишковий заряд може перетікати у сусідні ємності. Якщо в мікросхемі не передбачені спеціальні ланцюги скидання надлишкового заряду цей ефект неминуче з'явиться, спотворюючи передавальну характеристику. Тому цілком природно, що це явище вважається негативним [103].

Блумінг може проявлятися не тільки в ланцюгах реєстрації, але і транспортування. В цьому випадку заряд буде розпливатись вже в процесі транспортування. Таким чином, в залежності від місця виникнення блумінгу заряд буде розпливатись по різному:

- В разі виникнення блумінгу в ланцюгах реєстрації – заряд буде розпливатись симетрично в обидві сторони.
- В разі розпливання заряду в транспортному реєстрі заряд буде розпливатись тільки в напрямку протилежному зсуву заряду.

Саме ситуація асиметричного розпливання заряду в транспортному реєстрі спостерігається у сенсорів які застосовувались в цьому дослідженні – TCD1304AP/DG [13]. Це можна побачити при візуалізації двох векторів даних SL та SR отриманих з сенсорів : рис. 3.1 - уразі зсуву ліворуч (SL) та рис. 3.1 - у разі зсуву праворуч (SR), спектральної лінії центр якої знаходиться у 2483 пікселі.

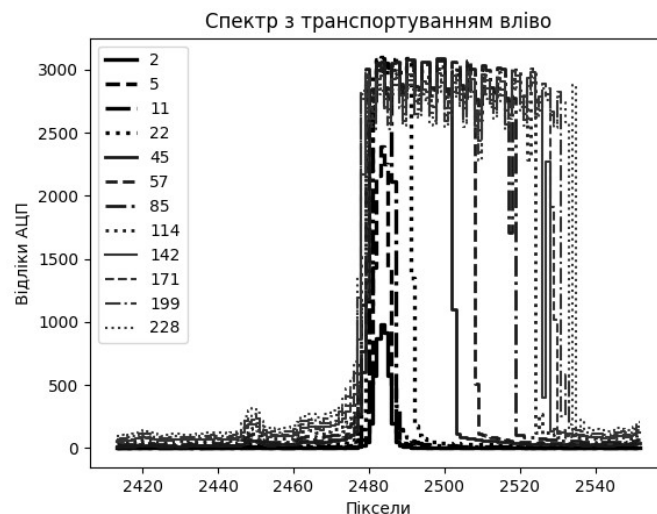


Рисунок 3.1 - Вектор SL. Спектральні дані зсувались у транспортному реєстрі ліворуч при експозиціях від 2 до 228 тактів (0.0083сек).

Як можна бачити у разі виникнення блумінгу у транспортному реєстрі одна сторона лінії спотворюється розливанням надлишкового заряду, а інша працює нормально. В наведеному прикладі всі піксели, номери яких менше місця початку розливу будуть завжди містити нормальне зображення спектру. А в протилежній стороні, залежно від ступеня перевищення ємності транспортного реєстру дані будуть спотворені на якійсь змінній відстані від самої лінії. Ці особливості не відображені в технічній документації на сенсор.

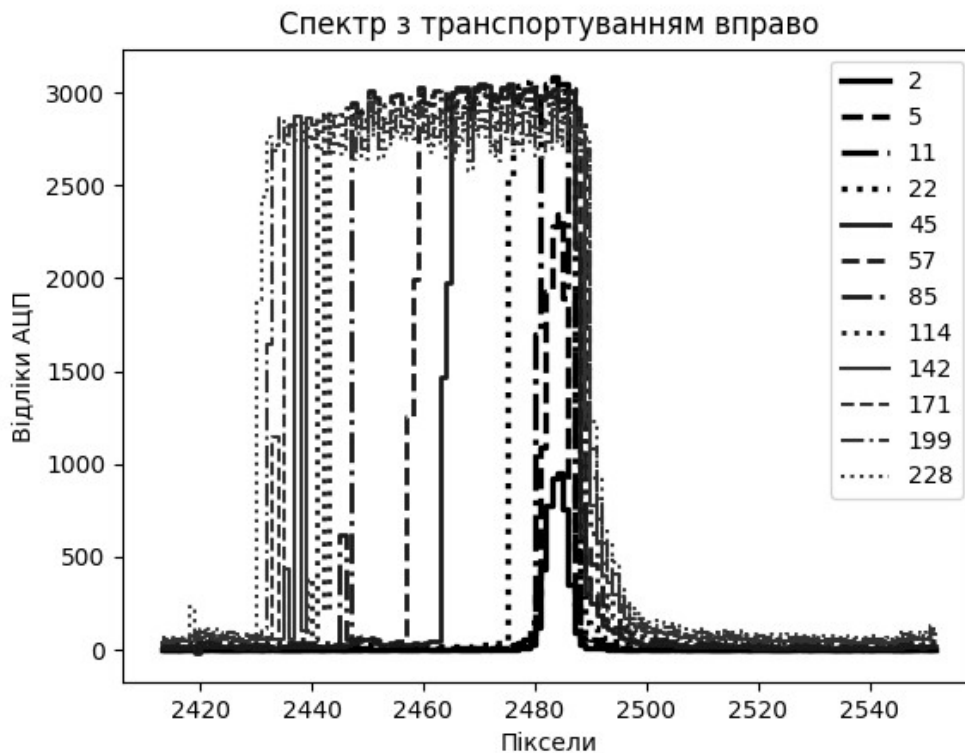


Рисунок 3.2 - Вектор SR. Спектральні дані зсувались у транспортному реєстрі праворуч при експозиціях від 2 до 228 тактів (0.0083сек).

Припустимо, що центром лінії є піксел N (в наведеній графіці N=2483). Тоді всі дані SL, при зсуві ліворуч (рис. 3.1), з номерами пікселу менше  $i < N$



будуть нести цілком нормальну спектральну інформацію. Для транспортування праворуч SR (рис. 3.2), нормальні спектральні дані будуть міститись у пікселях з номерами більше  $i > N$ . Тому, якщо синтезувати вектор SC (compiled) який буде комбінацією цих векторів:

$$SC_i = \begin{cases} SL_i, & i < N \\ SR_i, & i \geq N \end{cases} \quad (3.1)$$

То буде отриманий не спотворений спектр який би зареєстрував сенсор з вбудованою системою антиблумінгу (рис. 3.3):

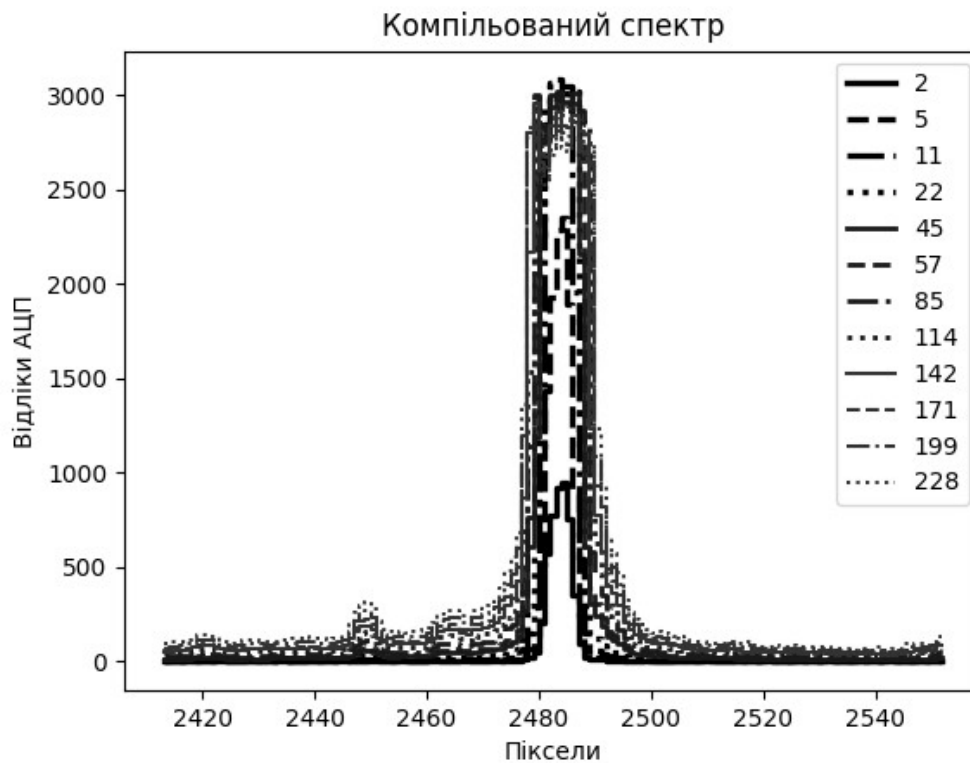


Рисунок 3.3 - Компільований з векторів SL та SR, вектор SC за виразом

(3.1). Так би виглядав сигнал з вбудованими в сенсор ланцюгами антиблумінгу та експозиціями від 2 до 228 тактів (0.0083сек).

Фактично сенсор з вбудованими ланцюгами антиблумінгу відкидає дані  $SL_i, i > N$  та дані  $SR_i, i < N$  та зразу видає сигнал SC. Це дуже зручно у багатьох випадках і виробники намагаються вбудувати цей захист в свої вироби. Але атомно-емісійні спектри мають наступну особливість: здебільшого це зображення окремих ліній розділені пустими місцями. І якщо синтезувати ще один вектор SB за наступним правилом:

$$SB_i = \begin{cases} SR_i - SL_i, i < N \\ SL_i - SR_i, i \geq N \end{cases} \quad (3.2)$$

то, якщо в сигналі не було блумінгу, то  $SR_i = SL_i$  і в результаті буде отримано деякий сигнал майже виключно з різницею шумів сигналів SR та SL. Але якщо явище блумінгу присутнє, то SB буде мати переважно «блумінгову» складову яка буде на порядки більше шумів (рис. 3.4).

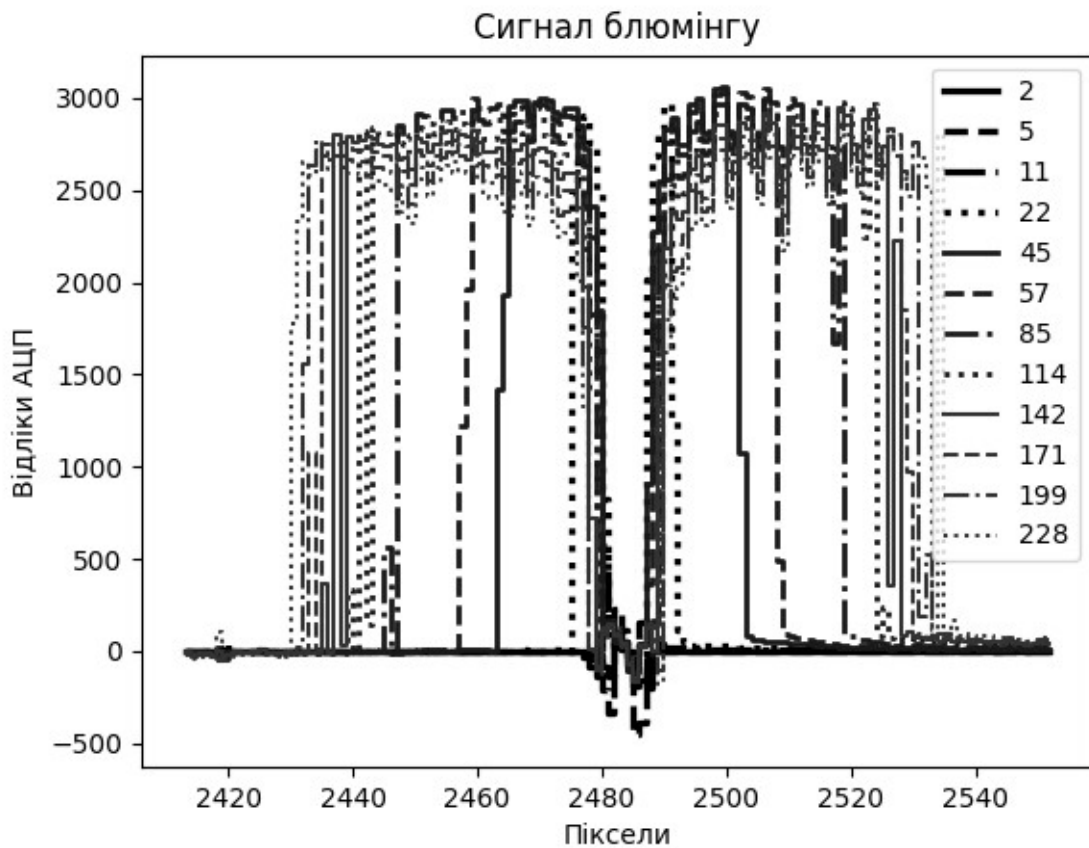


Рисунок 3.4 - Сигнал SR, який отриманий як різниця між лівим SL та правим SR сигналом за формулою (3.2) для різних експозицій.

Наступним логічним кроком буде поєднати сигнал біля максимуму взятий з вектору SC (з компенсованим блюмінгом) з сигналом справа та зліва від цього вікна взятий з SB, де присутній майже виключно заряд, який витік з пересвічених пікселів. Таким чином можна сподіватись, що можна буде оцінити амплітуду цієї потужної лінії не дивлячись на те, що вона вийшла за межі динамічного діапазону.

$$S = \sum_{i=N-50}^{N-4} SB_s + 2 \sum_{i=N-3}^{N+3} SC_i + \sum_{i=N+4}^{N+50} SB_i \quad (3.3)$$

Коефіцієнт 2 при другому додаванні потрібен щоби врахувати той факт, що сигнал блумінгу входить до рівняння двічі: з «лівого» SL та «правого» SR набору даних, а в компільованому наборі даних немає такого дублювання. Границі в  $\pm 50$  та 3 піксели були обрані виходячи з характеристик оптичного блоку. В результаті такої обробки сума буде поводитися наступним чином: рис 3.5 - якщо сенсор працює в лінійній області передавальної характеристики зміна експозиції повинна пропорційно змінювати відгук сенсору.

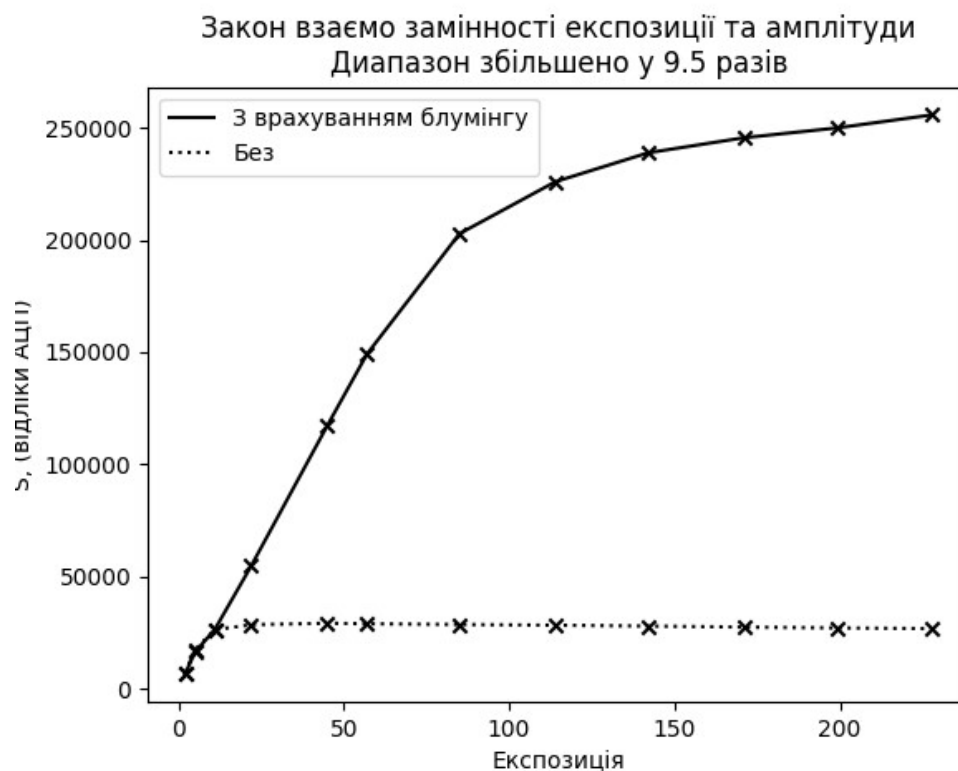


Рисунок 3.5 - Виконання закону взаємозамінності експозиції та сили сигналу для параметру, вирахованому за формулою (3.3) (сплошна лінія) та без (пунктирна лінія).

На графіку можна бачити, що завдяки цьому прийому динамічний діапазон, хоча і ціною суттєвої нелінійності був збільшений більш ніж у 9 разів.

Подібна практика фотометрування має свої недоліки:

1. Це повинна бути поодинокі, потужна спектральна лінія.
2. Лінія має бути потужною, але не повинна зазнавати самопоглинання.
3. Лінії які потрапили у зону розпливу заряду будуть вносити похибки в реконструйовані амплітудні значення.

Але можливість розширити динамічний діапазон в декілька разів іноді може бути дуже цінною. Особливо коли на один і той же ПЗЗ сенсор потрапляє дуже потужна та слабка лінія. В цьому випадку для фотометрування спектральної лінії потрібно піднімати рівень експозиції щоб отримати хоча б якийсь сигнал, та потужна лінія починає «розпливатись». Звісно можна зробити два знімки з різними експозиціями, але якщо лінія належить до легкоплавких елементів (Sn, Pb та інше) чи взагалі до елементів які, за своєю природою легко вигоряють (S,P,C) вони повинні бути профотометровані на самому початку процесу вимірювання, коли вони ще не випарувались з поверхні. В такому випадку якраз можна підняти експозицію для фотометрування слабкої лінії та використати описану методику для фотометрування сильної лінії.

### 3.2 Підвищення роздільної здатності сенсорів

Системи реєстрації оптичних спектрів часто стикаються із зсувами зображення вздовж сенсору. Така поведінка також спостерігається при реєстрації поліспектральних зображень, які широко використовуються при вирішенні задач дистанційного моніторингу довкілля з використанням аерокосмічних платформ [161].

Роздільна здатність будь якої оптичної реєструючої системи визначається двома головними параметрами: роздільною здатністю оптики та роздільною здатністю сенсора.

Роздільна здатність оптики, визначається її апаратною функцією приладу спостереження. Апаратна функція – це зображення точкового джерела у фокальній площині [162, 163]. Вона визначаються аберацією та апертурою оптики а також іншими факторами. Фундаментальним обмеженням кутової роздільної здатності оптичних приладів є дифракція на вхідній апертурі оптичного приладу, що залежить від розміру апертури і довжини хвилі електромагнітного випромінювання. Також існують технічні і технологічні обмеження, що зумовлені світлосилою, різного роду оптичними спотвореннями і роздільною здатністю фотореєстратора.

Роздільна здатність фотодетекторів визначається його просторовим розділенням. Фактично вона дорівнює розміру окремого пікселя і він постійно знижується з кожним роком. Той факт, що багатoelementні сенсори бурхливо розвиваються та розмір пікселя постійно зменшується обумовлено їх безумовними перевагами [164, 165]. Окремо треба відзначити, що подібна тенденція є результатом того, що підвищення чутливості потребує підвищення світлосили оптики, що у свою чергу зменшує розмір зображення

[166]. Але подіне все це підвищує ціну виробу, що змушує шукати інші рішення проблеми.

### 3.2.1 Формулювання проблеми

У разі використання оптики з більшою роздільною здатністю, ніж доступні реєстратори, виникає можливість збільшити роздільну здатність отриманого зображення базуючись на двох зображеннях F (First Image) та S (Second Image), та реконструювати зображення, яке було б отримано при реєстрації сенсором, що має у два рази більшу кількість пікселів. Прикладами застосування такого методу збільшення роздільної здатності детектора можуть бути:

- Реєстрація багатоелементними сенсорами рухомого зображення у випадку дистанційної зйомки з рухомих платформ (як то літаки, крилаті ракети та супутники) де з'являється можливість отримати зображення зі зсувом на частину пікселя [167].
- Вимірювання зображень атомно емісійних спектрів промисловими спектрографами.

Але у такому випадку, треба розв'язувати проблему неповноти даних, що не дозволяє прямого пошуку рішення системи рівнянь.

Така ж сама можливість виникає у разі зсуву зображення по сенсорі внаслідок керованих маніпуляцій з оптичною системою реєстратора, чи у разі реєстрації одного і того ж зображення двома незалежними багатоелементними сенсорами.

Для експериментальної апробації методики реконструкції була використана одномірна система реєстрації спектрів (рис. 3.6), в якій зсув

зображення спектра випромінювання спектральної лампи ТМН (1), виконувався шляхом повороту плоскопаралельної оптично прозорої пластини (3), яка була розташована за входною щілиною (2), та була закріплена на вісі (4), які повертались плечем (5), що приводилось у рух мікрометричним гвинтом (6).

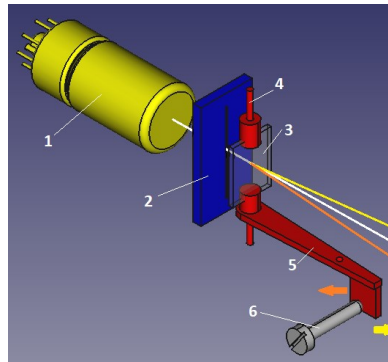


Рисунок 3.6 - Схема установки для перевірки чисельного експерименту на практиці. 1-спектральна лампа ТМН, 2-вхідна щілина, 3-кварцова пластинка, 4-вісь пластини, 5-плече вісі, 6-штовхаючий гвинт.

Використання лампи ТМН обумовлене тим, що ця лампа має невеликий набір вузьких перетинаючихся та неперетинаючихся спектральних ліній від ближнього інфрачервоного до ультрафіолетового діапазонів.

За допомогою такої системи можна сгенерувати данні які добре відомі в задачі реєстрації зображення з різного роду рухомих платформ (літак, супутник) [169-180]. Окремо треба відзначити, що для застосування подібних підходів можливі тільки у випадку сталих у часі зображень. Крім використаної лампи ТМН можна застосувати цей метод для плазматронів [177] та тліючого розряду.

### 3.2.2 Розв'язання задачі



Методика вирішення цієї задачі представлений нами в статті, що опублікована в 2009 році [3]. Він базується на методі найменших квадратів з застосуванням матричного підходу до вирішення перевизначених систем лінійних рівнянь [3,178]. Такий метод дає змогу знайти розв'язок системи не тільки при цифровому моделюванні за відсутності шумів, як це зроблено в роботі, що опублікована пізніше [179], але й при зашумлених експериментальних даних при реальних вимірюваннях.

Треба відмітити, що атомно емісійний спектр є набором дельта-функції, які розташовані на плавному фоні та кожна така дельта-функція, у фокальній площині, перетворюється на пік, форма якого є апаратною функцією спектрографа с додаванням шумів.

Для розгляду цієї спектрометричної задачі у випадку, коли роздільна здатність подвоюється, тобто  $N = 2$ , був застосований модельний цифровий експеримент, суть якого зрозуміла з наступного спрощеного розгляду. Генерується спектральний сигнал  $O_i$ , який є сумою гаусіан з різними амплітудами та координатами, представлений на рис. 4.

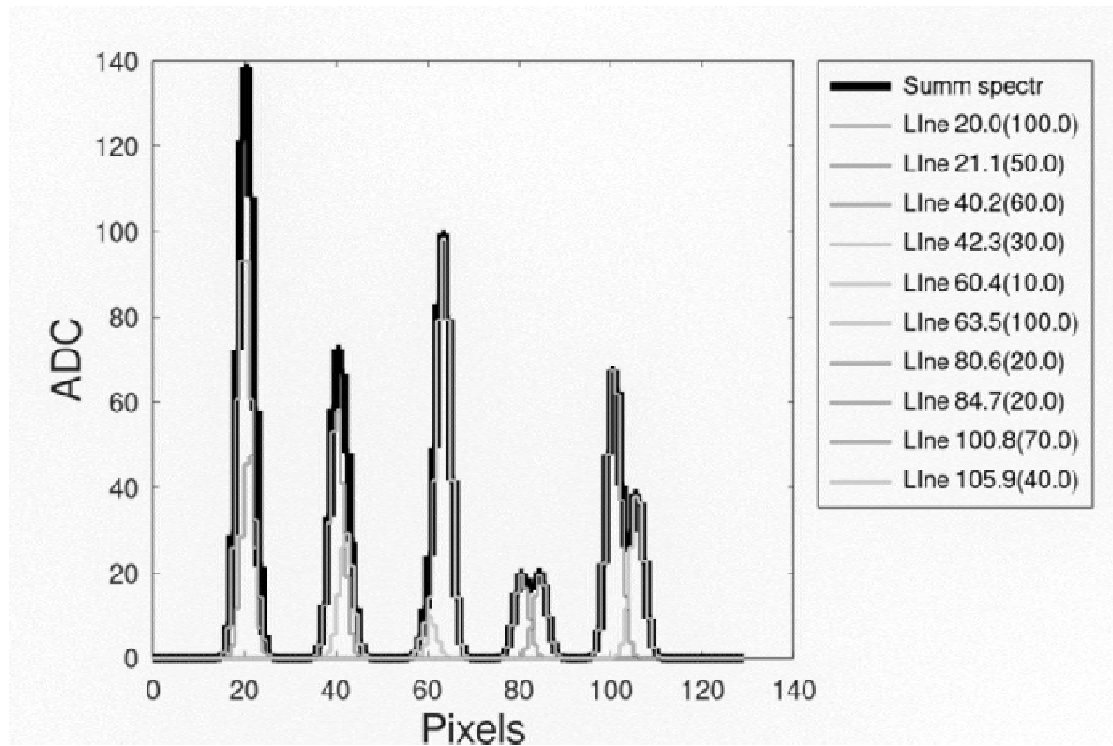


Рисунок 3.7 - Сумарний спектр  $O_i$  (суцільна лінія), що складається з окремих гаусіан (тонкі лінії).

З цього сумарного спектра формується два спектри з великими (подвоєної ширини) пікселями, тобто, із в два рази нижчою роздільною здатністю та зміщені на половину ширини один відносно іншого. Для цього масиви формуються як:

$$F = \begin{bmatrix} O_1 + O_2 \\ O_3 + O_4 \\ O_5 + O_6 \\ \vdots \\ O_{127} + O_{128} \end{bmatrix} \quad \text{та} \quad S = \begin{bmatrix} O_2 + O_3 \\ O_4 + O_5 \\ O_6 + O_7 \\ \vdots \\ O_{128} + O_{129} \end{bmatrix}$$

Де  $O_i$  – сигнал з у два рази більшою роздільною здатністю ніж спектри  $F_i$  та  $S_i$ .

Ці два спектри моделюють експериментальний матеріал, одержаний двома послідовними експозиціями із застосуванням зміщення на половину піксела. Вони представлені на рис. 3.8.

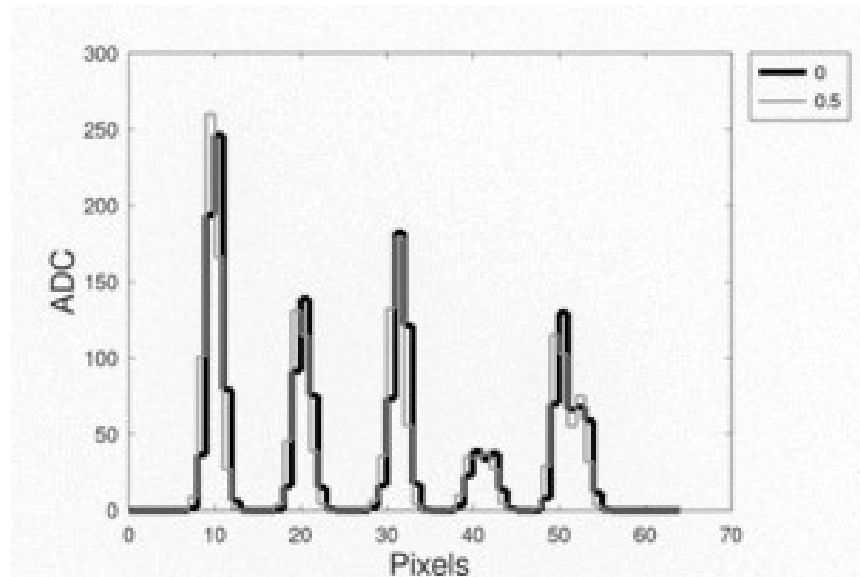


Рисунок 3.8 - Вигляд згенерованих сигналів  $F_i$  і  $S_i$

Завдання методики полягає в знаходженні масиву подвоєної довжини, відповідно до подвоєного розділення лінійки. У випадку правильної його роботи, при відсутності шумів, він повинен співпасти з початковим масивом даних, зображеним на рис. 3.7 суцільною лінією. Задача зводиться до вирішення системи лінійних рівнянь типу:

$$A \cdot X = B \quad (3.4)$$

де:  $X$  – невідомий вектор,  $B$  – вектор результатів вимірювань,

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

У вектор  $B$  записуються по парно данні з двох зсунутих на пів пікселя зображень і за допомогою матриці  $A$  вибудовується система лінійних рівнянь.

Слід зазначити, що система (3.4) є невизначеною навіть за відсутності шумів, тому, що кількість невідомих завжди на одиницю більша, ніж кількість рівнянь. Але ці складнощі можна подолати завдяки апріорним даним, які супроводжують спектральні вимірювання. Ця обставина дозволяє написати додаткові рівняння та отримати коректне рішення системи. В якості одного з варіантів апріорних даних можна використовувати значення спектральної кривої в проміжках між лініями. Зазвичай емісійний спектр має нерівномірний розподіл щільності спектральних ліній в залежності від довжини хвилі, як це можна бачити на спектрі заліза на рис. 3.9.

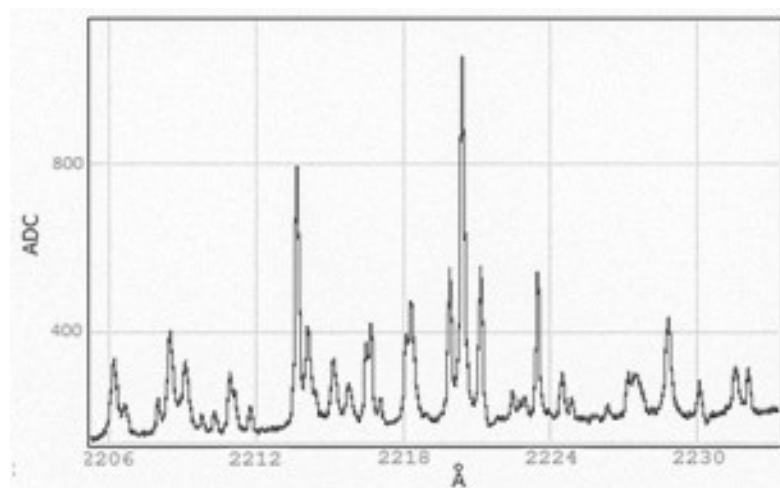


Рисунок 3.9 - Приклад атомно-емісійного спектра заліза.

Фізика спектру суцільного фону призводить до того, що він буде плавним, тобто його можна описати поліномом 2-го ступеня, а значення цього фону можна взяти у проміжках між піками. Помилки екстраполяцій будуть мінімальні оскільки фон майже лінійний. Тобто екстрапольовані значення на кінцях зареєстрованої ділянки можна використати та додати в данні, що зробить систему рівнянь перевизначеною. Відповідно змінюємо матрицю  $M$

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

та матрицею  $B$ , яка сформована з величини фону на початку інтервалу  $U_{beg}$  та наприкінці інтервалу  $U_{end}$ , та значень двох спектрів меншої роздільної здатності  $F_i$  та  $S_i$ :

$$B = \begin{bmatrix} U_{beg} \\ F_1 \\ S_1 \\ \vdots \\ F_{64} \\ S_{64} \\ U_{end} \end{bmatrix}$$

При надлишковій кількості рівнянь, а також у разі присутності шумів рішення доцільно шукати методом найменших квадратів. У цьому випадку завдання зводиться до вирішення системи (3.6) [180]:

$$M^T \cdot M \cdot X = M^T \cdot B \quad (3.6)$$

де  $B$  – це вектор-стовпчик, сформований з елементів вхідних векторів згідно з методикою описаною раніше.

Таким чином результат реконструкції можна здобути виконавши наступну послідовність обчислювань:

$$X = (M^T \cdot M)^{-1} \cdot M^T \cdot B \quad (3.7)$$

Найбільш затратна операція при розв'язку цього рівняння є добуток зворотної матриці разом з двома матричними множеннями. Для прискорення її виконання вираз  $(M^T \cdot M)^{-1} \cdot M^T$  може бути обчисленим заздалегідь. Крім того, обчислювальні труднощі рішення системи (3.6) значно зменшуються при розбитті відновлюваного інтервалу спектру на сукупність ділянок, "зшитих" своїми кінцями. Вимірювання, віддалені від  $B_i$  слабо позначаються на значенні  $X_i$ . З цієї ж причини ослаблений і вплив шумової компоненти вектора  $B$ .

Результат реконструкції наведеного прикладу можна побачити на рис. 3.10.

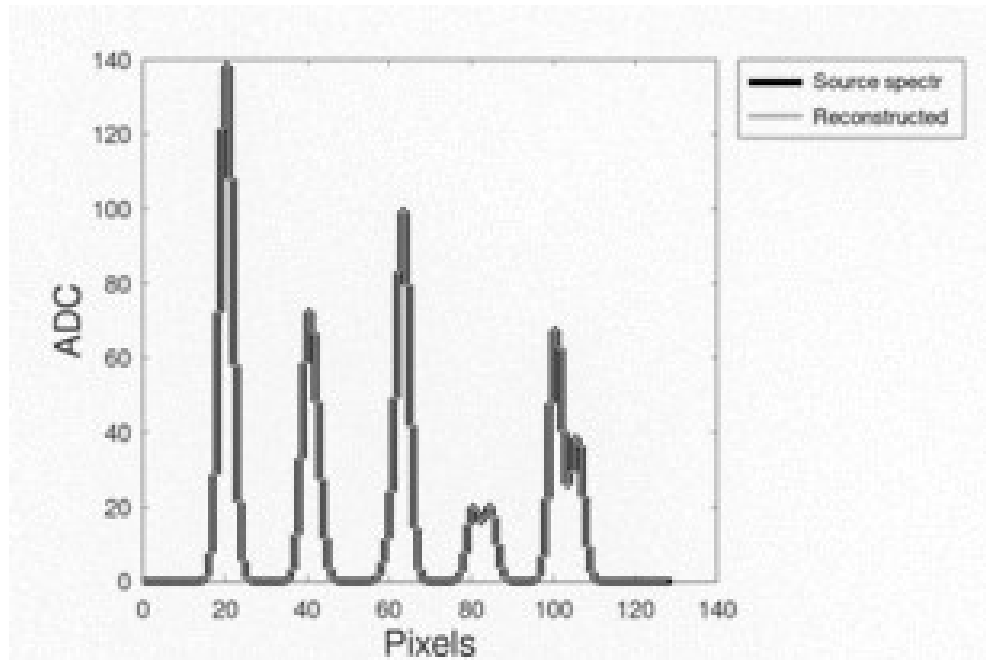


Рисунок 3.10 - Сигнал з якого були отримані вхідні заміти ( з погіршеною роздільною здатністю) спектри довжиною 129 пікселів (чорна лінія), та реконструйованого сигналу довжиною 128 пікселів (сіра), за умови відсутності шумів, повністю збігаються.

Якщо відняти початковий сигнал від отриманого з застосуванням запропонованої методики, то середньоквадратична похибка дорівнює (для цього сигналу)  $1.2 \cdot 10^{-11}$ , що скоріше всього є наслідком кінцевої точності обчислення. Таким чином показано, що застосування запропонованого алгоритму за відсутності шумів повністю відновлює змодельований початковий сигнал.

На практиці, при вимірюваннях в реальних умовах завжди є якась невизначеність апріорних даних і шумова компонента, що спотворюють кінцевий результат і обмежують отриману точність.

### 3.2.3 Проблема роздільної здатності оптики

Представлений в п. 3.2 спосіб збільшення роздільної здатності детектора дає відчутний ефект тільки тоді, коли розмір пікселя детектора більший напівширини апаратної функції оптики (АФТ). Зазвичай за напівширини приймають переріз апаратної функції на половині її висоти. Якщо АФТ не відповідає цим вимогам, то запропонований метод суттєво не покращує якості зображень. В цьому випадку доцільно застосовувати методи фільтрації та реставрації зображень, що рекомендовані в [182] та багатьох інших роботах цього напрямку. Проблема роздільної здатності оптики являється фундаментальною, навіть світоглядною проблемою і нею займаються в багатьох споріднених з оптикою областях знань.

Автор дисертації також цікавився цими питаннями при розгляді задачі виявлення слабких супутників біля віддалених зірок (екзопланет) [183]. Формально така задача кореспондується із проблемою виявлення слабких спектральних ліній, що накладаються на крила сильних. Як зазначалося раніше (рис. 1.3) атомно-емісійний спектр може бути дуже насичений і, з цієї причини, значний відсоток ліній перекриваються. Ступінь перекриття залежить від ширини спектральних ліній, яка обумовлена цілим рядом чинників. Частина таких чинників обумовлена характеристиками оптичного тракту – параметрами дифрагуючого елемента, світлосилою та аберациями оптики, а також компоновкою спектрографа в цілому. В цьому сенсі багато залежить від розробника приладів.

Але існують і інші фактори які пов'язані з фізикою процесів, що характеризують плазму – її температура, густина, склад зразка і атмосфери в плазмотроні, електричні і магнітні поля, та інші. Вони обумовлюють



природну ширину лінії та ряд факторів, які спричиняють їх додаткове розширення.

Природна ширина спектральної лінії визначається часом життя атома в збудженому стані. У випадку атомно-емісійної спектроскопії прийнято, що вона на порядок менше доплерівської ширини. Тобто, якщо доплерівська ширина складає  $10^{-3} - 10^{-2}$  Ангстрема, то природна ширина буде біля  $10^{-4}$  А, що співпадає з оцінками Уолша [184]. Якщо, для прикладу, застосувати найбільш поширений спектрограф ИСП30, який має в кращому разі (на короткохвильовому кінці робочого діапазону) дисперсію  $3.5 \cdot 10^3$  Å/мкм, то ширині піксела у 8 мкм буде відповідати  $2.8 \cdot 10^{-2}$  А. Тобто, якщо орієнтуватись на доплерівську ширину лінії, то нам потрібно в 28 разів зменшувати розмір піксела детектора та відповідно зменшувати вхідну щільність і напівширину (PSF) приладу. Тому не даремно ще в минулому столітті фізики створювали спектрометри з великими дифракційними ґратками і з багатометровими фокусними відстанями. Такі прилади встановлювали на солідних бетонних фундаментах, переважно в глибоких підвальних приміщеннях. З застосуванням таких приладів можна було розраховувати на максимальне наближення до дифракційної межі роздільної здатності оптики, яка залежить від хвильових властивостей світла.

Ця проблема розглянута з участю автора у вищезгадуваній роботі [183], яка присвячена пошуку екзопланет. В ній розглянута споріднена із спектроскопією задача дифракційного розмивання зображень точкових об'єктів. Для боротьби з цим явищем пропонується застосовувати аподизацію оптики.

З курсів оптики відомо, що прямокутний об'єктив створює в фокальній площині зображення віддаленого точкового об'єкта яке описується перетворенням Фур'є від функції розподілу яскравості по об'єктиву. Для

одновимірного випадку при функції розподілу на об'єктиві у вигляді прямокутника - в фокальній площині одержимо функцію  $F(k)=\sin(k)/k$ . Вона має центральний пік, ширина якого обернено пропорційна розміру об'єктива і бокові крила від  $-\infty$  до  $+\infty$ . Для астрономічних спостережень бокові крила (бокові пелюстки) від яскравих об'єктів суттєво шкодять спостереженню слабких супутників, а в спектроскопії – слабких ліній, зображення яких накладаються на потужні сусідні лінії.

Для оцінки ефекту від аподизації об'єктива розглянемо для прикладу два одновимірні об'єктиви. Для першого об'єктива функція пропускання світлового потоку  $f(x)$  не залежить від координати, тобто описується прямокутником, представленим на рис. 3.11 сполушною лінією 1. Представлення Фур'є від такої функції  $F(k)$  (лінія 1, рис.3.11) описується виразом:

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot e^{-ixk} dx$$

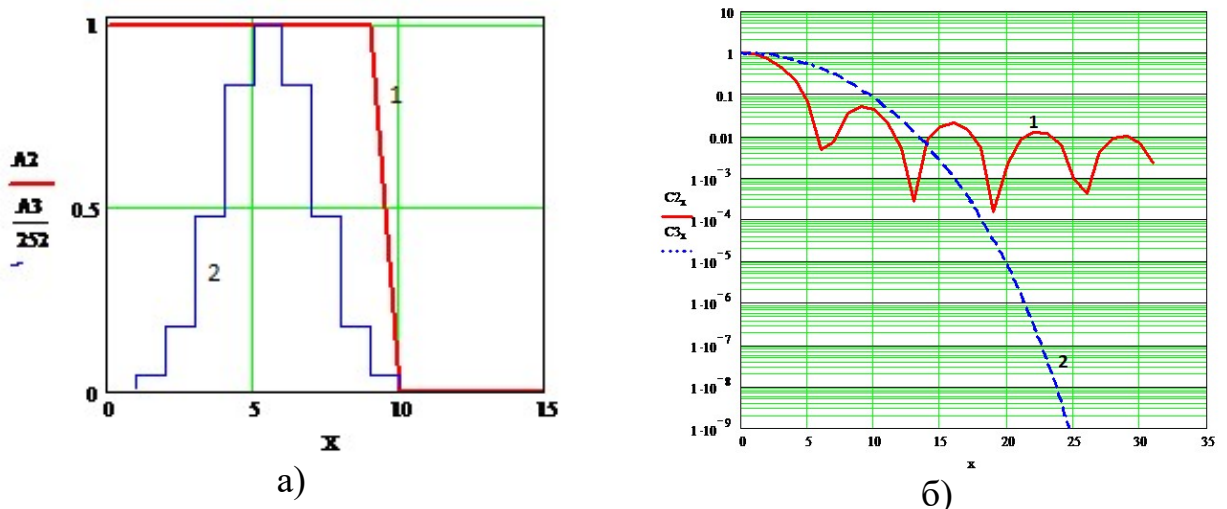


Рисунок 3.11 - Функція пропускання (а) та її Фур'є спектр (б) для неаподизованого (1) та аподизованого (2) об'єктива.

На останньому рис. 3.12 масштаб для лінії 2 по осі  $x$  зменшено в два рази. Тобто розподілення, що відображується штриховою лінією 2 насправді в два рази ширше, ніж 1. Це означає, що роздільна здатність неаподизованого об'єктива (лінія 1, рис. 3.11(б)) – вище, ніж аподизованого (лінія 2 на тому ж рисунку), якщо приймати до уваги тільки центральний максимум апаратної функції приладу. В даному випадку аподизація здійснювалась по біноміальному закону – амплітуда ступеньок лінії 2 задана трикутником Паскаля. Але, як видно з рис. 3.11(б) в логарифмічному масштабі - фон на відстанях за першою пелюсткою розсіювання для аподизованого об'єктива на багато порядків менший ніж для неаподизованого. Крім того, при аподизації, може бути повністю відсутня пелюсткова структура діаграми направленості оптичних об'єктивів і антен усього електромагнітного діапазону. Для більшої наочності на рис. 3.12 представлений сюжет рис. 3.11(б) в лінійному масштабі.

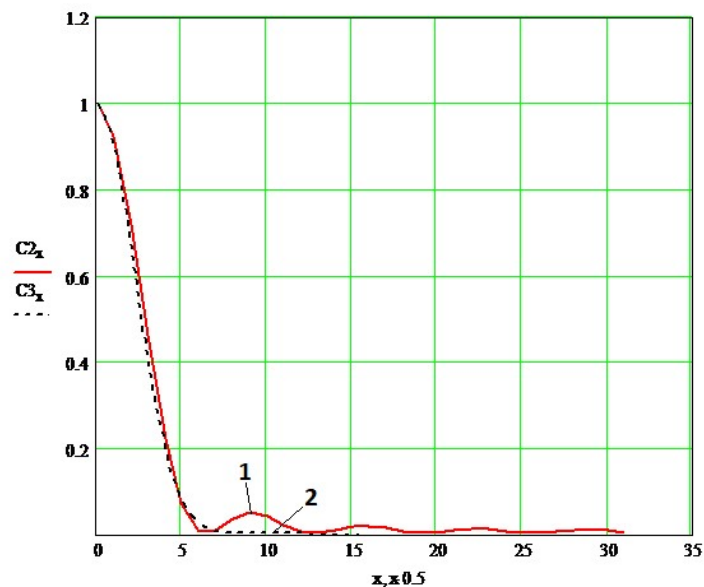


Рисунок 3.12 - Фур'є спектр для неаподизованого (1) та аподизованого (2) об'єктива в лінійному масштабі.

З приведенного аналізу проблеми оптики слідує такі два основні висновки.

По-перше, природна ширина спектральних ліній в умовах емісійного і абсорбційного аналізу значно (на один – два порядки) менше роздільних можливостей оптики і детектора. Тобто, на сьогоднішній день ми не маємо спектральних приладів, які могли б працювати з лініями їхньої природної ширини. Але, якби ми й мали оптику відповідного розділення, то для реалізації її можливостей необхідно було б мати детектори субмікронних розмірів. Тому пошукові зусилля в цьому напрямі, в тому числі і по субпіксельному розділенню детектора, не потрібно вважати марними і їх необхідно продовжувати. Цей висновок стосується тільки приладів класичної оптичної схеми, які широко застосовуються в аналітичній практиці і мають робочий діапазон сотні нанометрів.

По-друге, що стосується аподизації оптики спектрометра, то застосування її, в основному, залежить від поставленої аналітичної задачі. Цей спосіб може бути доцільним при лазерних та інших фізичних дослідженнях і при аналізах з застосуванням тліючого розряду. Він набагато цінніший і затребуваніший в астрономії при спостереженнях близьких в кутовому вимірі об'єктів, які відрізняються світністю на 7-8 порядків.

### 3.3 Вимірювання параметрів зображень спектральних ліній.

Безумовно, першочерговим завданням практичного емісійного спектрального аналізу є вимірювання амплітуди спектральних ліній. Саме на базі результатів цих вимірювань в подальшому будуються калібровочні графіки. При калібровці, базуючись на вимірах інтенсивності спектральних ліній в зразках з відомими концентраціями, формуються калібровочні графіки і по ним розв'язується зворотна задача вимірювання незнайомої проби: знаючи інтенсивність спектральної лінії оцінюється концентрація певного елементу в пробі.

Важливо також відзначити, що оскільки на практиці, після вимірювання для калібровки використовується відношення амплітуд двох ліній, то не є обов'язковим отримати в результаті вимірювання амплітуду лінії в абсолютних фізичних величинах. Одиниці вимірювання повинні бути однакові, тоді у відношенні двох значень з однаковими розмірностями вони скоротяться.

Як було зазначено у розділі 1.5.2 про Обробка сигналів (с. 42) - форма будь якої спектральної лінії буде залежати, в основному, від апаратної функції спектрографа і умови в аналізованому плазмовому утворенні не будуть суттєво впливати на її форму.

Вище вже зазначалось, що кількість можливих спектральних ліній в деяких сплавах може сягати десятків на ангстрем, тому постає питання вимірювання амплітуди лінії у ситуації коли вона суттєво, а іноді майже повністю перетинається з лінією заважаючого елементу. На практиці з цієї ситуації виходять завдяки тому, що майже всі лінії в спектрі, при середніх та високих концентраціях, є малочутливими до концентрації і завдяки цьому

вони збільшують сумарну амплітуду, але майже не впливають на концентраційну чутливість. Накладення майже не змінних ліній (яких більшість) просто зміщують на постійну величину калібровочні графіки. Але оцінити на скільки ця підставка стабільна можна тільки на приладах великих розмірів з відповідною роздільною здатністю (з фокусною відстанню понад метр), які майже не зустрічаються на практиці.

Важливо відзначити, що в подальшому всі маніпуляції виконуються з даними які вже пройшли процеси виправлення апаратних похибок, про які велась мова у розділі 2 (с. 52) де мова йшла про виправлення нелінійностей системи реєстрації.

### **3.3.1 Класичні методи вимірювання та їх особливості для багатоелементних сенсорів.**

В перших спектрометрах вимірювання виконувалось за допомогою окремого фоточутливого елемента, світло на який потрапляло крізь прямокутне вікно (діафрагму). Положення цього вікна було налаштовано таким чином, щоб максимум спектральної лінії потрапив в центр цього вікна, а його ширина обиралась такою, щоб максимізувати енергію, яка буде потрапляти на фотоприймач і мінімізувала потрапляння інших ліній. А таких ліній може бути доволі багато. Наприклад, на рис. 3.13 наводиться спектр сталі з можливими лініями згідно довідника спектральних ліній NIST [67]. Можливі лінії з довідника представлені вертикальними штрихами з іменем хімічного елемента, висота яких пропорційна очікуємої амплітуді.



максимальним значенням посередині. Але максимум 6-й лінії потрапив точно між пікселями і має теж симетричний розподіл, але максимальне значення мають два пікселя.

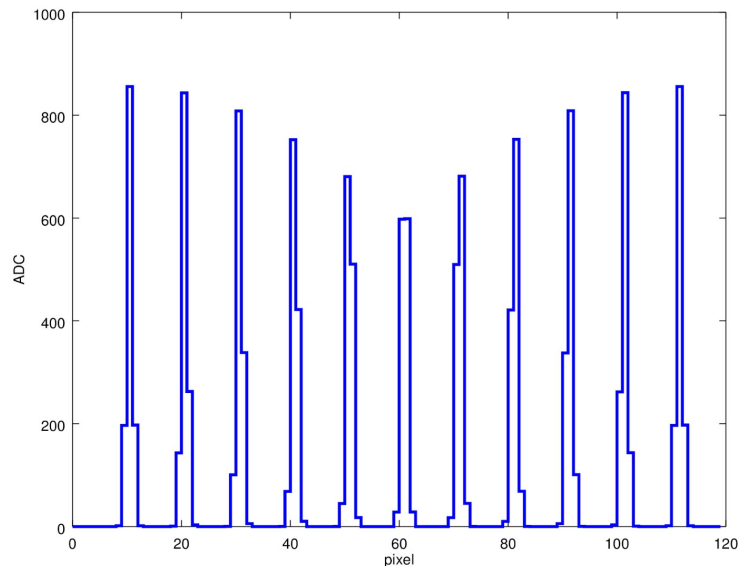


Рисунок 3.14 - Однакові за амплітудою та дисперсією гаусіани, що профотометровані багатопіксельним сенсором. Кожен наступний пік зміщений на 10.1 пікселя від попереднього [181].

В реальних спектрографах подібні перерозподіли спостерігаються постійно. Більш того, за рахунок теплового розширення оптики та коливання положення плазми розподіл енергії постійно змінюється. Це важливий ефект, бо амплітуда максимального пікселю буде дуже сильно змінюватись. В наведеному прикладі різниця між амплітудами максимального пікселя першої та шостої лінії може сягати 30%. Цю похибку можна знизити, якщо використовувати не значення максимального пікселю, а суму  $n$  пікселів. Фактично цей підхід є варіантом вікна перед реєстратором яке може зсуватись на цілу кількість пікселів.



Математично, це максимізація згортки спектру (рис. 3.15) з прямокутним, симетричним відносно спектральної лінії (з центром в  $p$ -ому пікселі) імпульсом шириною  $\pm w$  (window) (рис. 3.15).

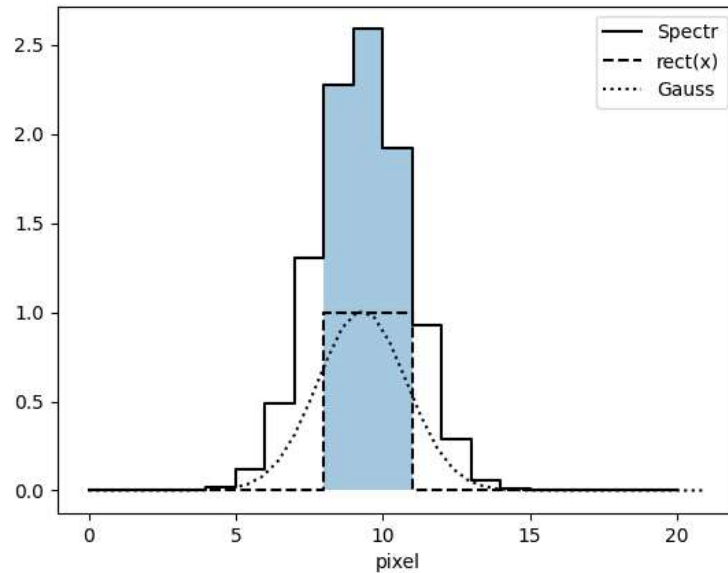


Рисунок 3.15 - Зареєстрована багатоелементним сенсором спектральна лінія (-) з відповідним прямокутним імпульсом (--) та реальним розподілом енергії (...).

На практиці розраховується сума пікселів ( $S_i$ ):

$$f(p) = \sum_{x=p-w}^{p+w} S_x \quad (3.8)$$

де  $p$  – центральний піксел спектральної лінії ( $p \in Z$  та  $p \geq w$ ), а  $w$  – кількість пікселів, які будуть додані справа та зліва ( $w \in Z$  та  $w \geq 0$ ) від центрального пікселя.

Хоча ця похибка прямує до нуля при зростанні ширини вікна, але на практиці максимальна ширина вікна обмежена сусідніми спектральними лініями, які не повинні попасти в це вікно. Крім того, енергія в спектральній лінії нелінійно падає з віддаленням від максимуму, а шуми зберігають свою амплітуду. В результаті співвідношення сигнал шум падає з віддаленням від максимуму. Тому збільшення цього вікна призводить до погіршення цього співвідношення.

Більш оптимальним методом вимірювання є згортка спектру  $S_i$  не з прямокутним імпульсом, а з функцією реального розподілу енергії (рис. 3.15 лінія ...) з послідуочим поділом на інтеграл від реального розподілу в межах вікна інтегрування. Функція реального розподілу енергії тотожна апаратній функції  $IF(x, x_0)$  з центром в максимумі спектральної лінії  $x_0$ .

$$f(p) = \frac{\sum_{x=p-w}^{p+w} (S_x \cdot \int_x^{x+1} IF(x, x_0) dx)}{\int_{x=p-w}^{x=p+w} IF(x, x_0) dx} \quad (3.9)$$

В такому випадку помилка, пов'язана з тим що максимум реальної лінії потрапляє в довільну частину пікселу - буде нульова (рис. 3.16, суцільна горизонтальна лінія). Звісно, що такий випадок можливий лише за умови точного визначення  $x_0$  та  $IF(x, x_0)$ .

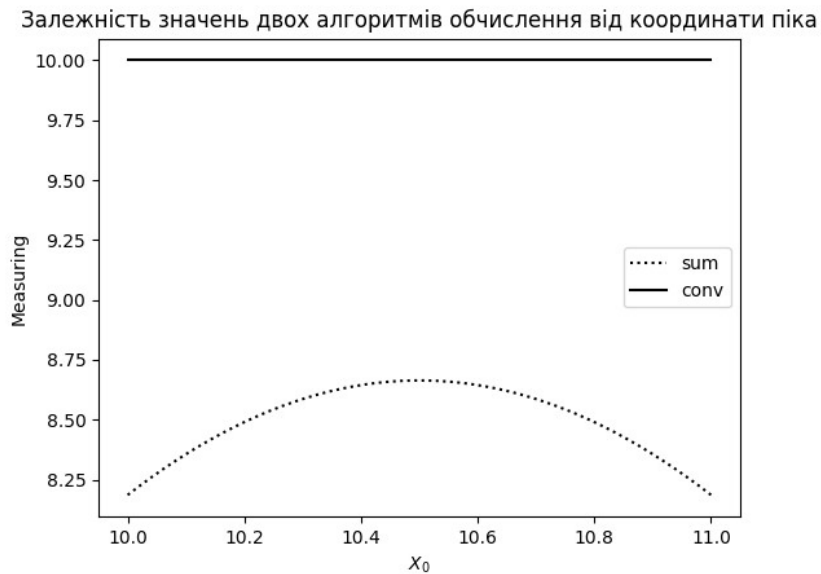


Рисунок 3.16 - Результати числового моделювання залежності помилки від положення максимуму спектральної лінії в межах одного пікселю для розрахунків за формулою (3.8) (sum ...) та згідно з формулою (3.9) (conv -).

А у разі прямокутного ядра (або суми декількох пікселів) результат буде залежити від положення піку відносно центра пікселя (рис. 3.16, лінія ...)

### 3.3.2 Особливості спектрів які можна використовувати в обробці.

Усяка обробка сигналів базується на апріорних знаннях щодо можливих, чи неможливих особливостей сигналу. Саме така інформація дає змогу сконструювати інструментарій, який дозволить зменшити вплив шкідливих факторів, та підсилити корисний сигнал, що разом дозволяє збільшити співвідношення сигнал/шум.

У цьому сенсі для емісійного спектру притаманні наступні особливості:

1. Спектральна лінія не може мати негативної амплітуди, бо це неможливо з точки зору фізики.
2. Що стосується фазових співвідношень – виходячи з того, що атоми випромінюють виключно на характерних для них частотах, то координати максимуму спектральних ліній будуть заздалегідь відомі [185-189].
3. Форма піку є також величиною майже незмінною, яка цілком залежить від спектрографа.
4. Емісійні спектри мають плавну підставку обумовлену фізичними процесами в плазмі. Джерелом постійної компоненти спектра є випромінювання розігрітих твердих частинок в плазмі, а також електродів.
5. Можна сказати, що у часовій площині амплітуда спектральної лінії, у багатьох випадках, не може швидко змінюватись, бо вона обумовлена концентрацією певного елемента в плазмі, а та, в свою чергу, обумовлена доволі повільними процесами термічного пробовідбору.

Всі ці особливості дозволяють знизити простір пошуку рішення та отримати більш точні кількісні оцінки при тому ж самому співвідношенні сигнал шум.

### **3.3.3 Модель зображення емісійного спектру зареєстрованого лінійними багатоелементними сенсорами.**

Припустимо що певний спектр має  $M$  сигналів від  $M$  спектральних ліній з розподілом енергії  $I_i(\lambda)$ . Цей сигнал проходить крізь спектрограф з апаратною функцією  $f(\Delta\lambda)$  яка, для спрощення подальшого розгляду, представляє собою

гаусіану з дисперсією  $\sigma$ . Результуючий сигнал є згортою функції розподілу енергії в спектральній лінії  $I(\lambda)$  та апаратною функцією  $f(\Delta\lambda)$ . Але оскільки реальна ширина атомно емісійної лінії значно менша ніж ширина паратної функції, то це дає можливість спростити задачу вважаючи  $I(\lambda)$  дельта імпульсом. Тоді згортка такого дельта імпульсу з апаратною функцією буде дорівнювати апаратній функції спектрографа. Враховуючи наведені обмеження та особливості емісійних спектрів координатний розподіл енергії сигналу від  $l$  – і спектральної лінії буде описуватись розподілом Гауса з наступними умовами [1]:

$$\begin{cases} I_l(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} A_l e^{-\frac{(x-x_l)^2}{2\sigma^2}} \\ A_l \geq 0 \\ \sigma = const \end{cases} \quad (3.10)$$

Фактично система (3.10) - це математична модель розподілу інтенсивності випромінювання в фокальній площині, яка буде використовуватись в приведеному моделюванні. Хоча треба відзначити, що умова  $\sigma = const$  є спрощенням задля більш зручного викладення ідеї методики. На практиці апаратна функція залежить від координати, тобто  $\sigma = f(x)$ , хоча для якісно налаштованих спектрографів з фокусною відстанню понад 500мм це припущення є цілком коректним.

Виходячи з (3.10) треба перейти до моделі зображення, яке буде отримано з сенсору.

Після реєстрації багатоелементними сенсорами система обробки отримає вектор помірних амплітуд сигналів пікселів  $P$ , кожне значення якого пропорційно амплітуді падаючого на відповідний піксел світлу. Крім того, для

кожного пікселя відомі значення довжин хвиль падаючого світла на початку кожного пікселу  $\lambda P$ . Цей масив повинен мати розмір на одиницю більше ніж кількість пікселів в сенсорі, бо потрібна інформація про довжину хвилі на якій закінчується останній піксел.

Крім того, з багатьох довідників маємо фіксований набір довжини хвиль випромінювання можливих елементів  $\lambda L$ . Кожна з цих ліній може вносити свій вклад в амплітуду сигналу кожного пікселу згідно відстані до пікселя та її форми. Тому, якщо припустити, що апаратна функція спектрографа є гаусіаною, то вклад всіх  $M$  спектральних ліній у амплітуду сигналу з сенсору можна записати як суму вкладу кожної лінії з амплітудою  $A_m$  залежно від її положення  $\lambda L$  відносно меж пікселу  $\lambda P$  [181]:

$$P_i = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda P_i}^{\lambda P_{i+1}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda$$

Також треба додати плавну підставку. Виходячи з нашого досвіду можна запропонувати описати її поліномом 2-го ступеня для ділянок спектру понад 50 пікселів чи взагалі прямою лінією, якщо мова йде про менші ділянки. Тому вираз буде виглядати наступним чином:

$$P_i = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda P_i}^{\lambda P_{i+1}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda + B_0 + B_1 i + B_2 i^2$$

Окремо треба зупинитись на випадку фону у вигляді молекулярних полос (1.4). В цьому випадку, оскільки молекула має велику кількість близьких за енергією рівней, то такий фон є сумою великої кількості окремих, щільно розташованих спектральних ліній, які мають в середньому спадаючу у довгохвильову сторону амплітуди з певними флуктуаціями. Подібний вигляд сигналу нашоухує на ідею використання фрактального математичного апарату [190 - 192].

Невизначеними в ньому є  $A_m$  – амплітуда спектральної лінії, та  $B_0 B_1 B_2$  - параметри підставки, обумовленої сплюшним спектром.

Також в цьому рівнянні, згідно з (3.10) треба накласти обмеження щодо позитивності амплітуди ліній:  $A_m \geq 0$ . Це обмеження є критичним бо, якщо дозволити пошук значення невідомих без нього, то будь-який шум призведе до того, що будуть з'являтися лінії з негативною амплітудою. В такому разі для компенсації їх впливу будуть збільшуватись амплітуди спектральних ліній з позитивними амплітудами, як це показано на рис. 3.17:

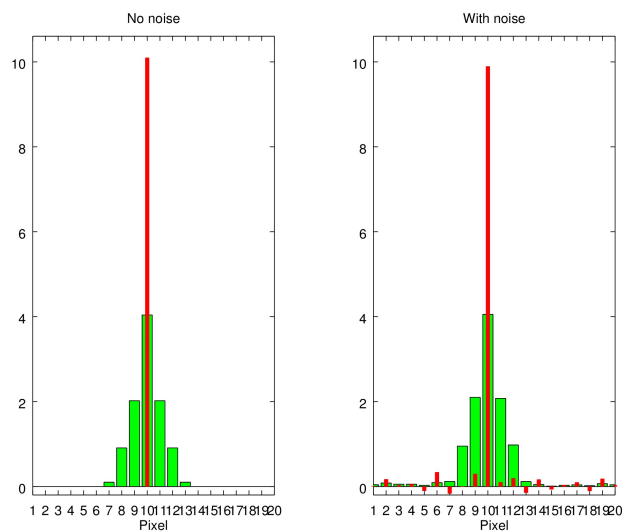


Рисунок 3.17 - Результат реконструкції спектру за умов відсутності шумів (з ліва) та з шумами (з права).

I, хоча в цьому випадку різниця суми квадратів нев'язок між зареєстрованим спектром та значеннями отриманими з рівняння буде значно менша ніж з цим обмеженням, але з фізичної точки зору така реконструкція не буде мати сенсу.

### 3.3.4 Пошук амплітуди лінії

Такий сигнал  $N$  піксельного сенсору можна описати наступною системою нелінійних відносно довжин хвиль рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda_{P_1}}^{\lambda_{P_2}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda + B_0 + B_1 + B_2 \\ P_2 = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda_{P_2}}^{\lambda_{P_3}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda + B_0 + B_1 2 + B_2 2^2 \\ P_3 = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda_{P_3}}^{\lambda_{P_4}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda + B_0 + B_1 3 + B_2 3^2 \\ \dots \dots \dots \\ \dots \dots \dots \\ P_N = \sum_{m=1}^M \frac{A_m}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda_{P_N}}^{\lambda_{P_{N+1}}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda_{L_m})^2}{2\sigma^2}} d\lambda + B_0 + B_1 N + B_2 N^2 \end{array} \right.$$



Але, якщо взяти до уваги відмічену раніше особливість спектрів, що координата спектральної лінії  $\lambda L$  та форма такої лінії є константами, то в результаті можна ввести параметр  $F(n,m)$ :

$$F(n, m) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{\lambda^{P_n}}^{\lambda^{P_{n+1}}} e^{-\frac{(\lambda-\lambda L_m)^2}{2\sigma^2}} = const$$

Тоді можна побачити, що відносно змінних, які потрібно визначити, ця система рівнянь є лінійною:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_1 = \sum_{m=1}^M A_m F(1, m) + B_0 + B_1 + B_2 \\ P_2 = \sum_{m=1}^M A_m F(2, m) + B_0 + B_1 2 + B_2 2^2 \\ P_3 = \sum_{m=1}^M A_m F(3, m) + B_0 + B_1 3 + B_2 3^2 \\ \dots \dots \dots \\ P_N = \sum_{m=1}^M A_m F(N, m) + B_0 + B_1 N + B_2 N^2 \end{array} \right. \quad (3.11)$$

$F(n,m)$  – фактично є коефіцієнтом який відображає скільки енергії  $m$ -ї спектральної лінії, з урахуванням апаратної функції, потрапляє у  $n$ -й піксел реєстратора. Ці коефіцієнти повинні бути обчислені виходячи з дисперсії

оптичного блоку, форми апаратної функції спектрографа, та набору спектральних ліній які можуть зустрітись у пробі.

Щодо набору спектральних ліній необхідно відзначити, що будь яке вимірювання, на практиці, передбачає врахування апріорної інформації щодо вимірюваної проби. Аналітик повинен обрати ту чи іншу аналітичну методику для аналізу (сталь 3, нержавіюча, латунь, бронза, свинцювата латунь ....). Ця методика повинна базуватись на стандартних зразках, склад яких максимально наближений до аналізуємого зразка. Інакше матричні ефекти, які пов'язані з перехресним впливом макро та мікро компонентів, призведе до суттєвих помилок в результатах. Тому цей набір завжди обмежений і може бути задалегідь визначений.

З лінійної системи рівнянь (3.11) можна визначити параметри  $A$  та  $B$  за допомогою градієнтного спуску з обмеженням значень вектора  $A$  за знаком ( $A_i \geq 0$ ).

Слід відзначити, що в наведеній моделі використовується гаусовий розподіл у якості апаратної функції, який має безкінечні «вуса» і теоретично всі можливі лінії вносять якийсь вклад у всі піксели.

Аналітичне рішення такої системи рівнянь методом найменших квадратів зводиться до пошуку рішення системи лінійних рівнянь. Для цього записується вектор-стовбур інтенсивностей  $P$ , та матрицю коефіцієнтів  $X$  розмірністю  $M$  спектральних ліній, плюс три коефіцієнти для інтерполяції сплошного спектрального фону (у разі використання інтерполюючого поліному другого ступеня) на  $N$  рядків для кожного пікселю:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & F(1,1) & F(1,2) & \dots & F(1,M) & 1 & 1 \\ 1 & F(2,1) & F(2,2) & \dots & F(2,M) & 2 & 4 \\ 1 & F(3,1) & F(3,2) & \dots & F(3,M) & 3 & 9 \\ \dots & \dots & \dots & \ddots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & F(N,1) & F(N,2) & \dots & F(N,M) & N^1 & N^2 \end{bmatrix}$$

З урахуванням цих даних розв'язується класичне рівняння [193]:

$$K = (X^T X)^{-1} X^T P$$

В результаті отримуємо вектор-стовбур  $K$ :

$$K = \begin{bmatrix} B_0 \\ A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_M \\ B_1 \\ B_2 \end{bmatrix}$$

Але таке рішення, незважаючи на повну коректність з точки зору математики, буде мати значення  $A_m < 0$ , що неможливо з фізичної точки зору. Та незважаючи на це, як буде показано нижче, його можна бути використати.

Таким чином методика пошуку рішення повинна бути наступною:

Вхідні дані

$N$  – кількість пікселів в сенсорі.

$P$  – вектор розмірністю  $N$  з отриманими рівнями опромінення.

$\lambda P$  – вектор розмірністю  $N+1$  з довжинами хвиль початку кожного

пікселу. Останній елемент має бути довжиною хвилі кінця останнього пікселу.

$Df(\lambda)$  – нормована амплітуда апаратної функції.

$\lambda L$  – вектор довжини хвиль можливих для даного сплаву ліній розміром  $M$  значень.

Побудова моделі. Для кожного пікселу  $n$  та кожної лінії  $m$  вираховується внесок ліній в значення пікселу та формується матриця впливу де коефіцієнт  $F(n,m)$  дорівнює частки енергії  $m$ -ої лінії яка потрапляє в  $n$ -й піксел та обчислюється за виразом:

$$F(n, m) = \int_{\lambda P_n}^{\lambda P_{n+1}} Df_m(\lambda) d\lambda$$

Гرادієнтний спуск [194]:

Для алгоритму градієнтного спуску потрібні цільова функція  $C$  (cost function) для мінімізації. Яка, виходячи з методу найменших квадратів, дорівнює:

$$C = \sum_{n=1}^N (P_n - \sum_{m=1}^M A_m F(n, m) - B_0 - B_1 n - B_2 n^2)^2$$

Та часткові перші похідні відносно всіх змінних  $A_i$  та  $B_i$  які потрібно вирахувати:

$$\frac{dC}{dA_i} = -2 \sum_{n=1}^N (P_n - \sum_{m=1}^M A_m F(n, m) - B_0 - B_1 n - B_2 n^2) F(n, i)$$

$$\frac{dC}{dB_0} = -2 \sum_{n=1}^N (P_n - \sum_{m=1}^M A_m F(n, m) - B_0 - B_1 n - B_2 n^2)$$

$$\frac{dC}{dB_1} = -2 \sum_{n=1}^N (P_n - \sum_{m=1}^M A_m F(n, m) - B_0 - B_1 n - B_2 n^2) n$$

$$\frac{dC}{dB_2} = -4 \sum_{n=1}^N (P_n - \sum_{m=1}^M A_m F(n, m) - B_0 - B_1 n - B_2 n^2) (B_2 n)$$

Далі треба задати початкові значення змінних  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  та початкове значення швидкості спуску  $\mathbf{G}$ . Виходячи з загальних рекомендацій задають набір невеликих значень, але чим більше ці значення відрізняються від результату – тим довше буде працювати алгоритм. Тут можна скористатись результатами аналітичного розв’язання системи рівнянь, але всі  $A_n < 1$  треба замінити на одиницю. Це значення обрано не випадково, бо як було зазначено раніше амплітуди випромінювання менше нуля не буває. Але якщо задати  $A_n = 0$ , то таке значення не може бути змінено у алгоритмі градієнтного спуску. Використання цих попередніх значень суттєво скорочує час, що потрібний на пошук остаточного рішення.

Можна використовувати різні стратегії оптимізації швидкості такого спуску [195-199] але оскільки алгоритм безкінечно наближається до розв'язання, то він повинен бути примусово зупинений. Для цього використовують наступні кількісні показники:

1. Загальна кількість ітерацій, яка лімітує час роботи алгоритму.
2. Значення швидкості спуску  $G$ . Цей показник дозволяє задати точність результату.

Коли буде виконана хоча б одна з цих умов – обчислення будуть зупинені.

Результатом цієї процедури є значення амплітуд всіх можливих ліній та параметри підставки сплошного спектру.

Для оцінки ефективності цього алгоритму було згенеровано 98 серій по 1000 спектрів (для набору статистики) розміром 30 пікселів, та двома лініям з гаусовим розподілом  $\sigma = 1$ . Одна з них розташована у середині 10-го піксела (координата  $x_0 = 10.5$ ), інша у кожній серії мала координату на 0.1 піксел більше від попередньої серії, починаючи з координати 10.7 піксела (на 0.2 піксела більше ніж у нерухомої). Таким чином були перевірені різні відстані між лініями в діапазоні від  $0.2\sigma$  до  $10\sigma$ . Співвідношення амплітуд двох ліній дорівнює 2. Крім того кожен спектр має випадкову лінійну підставку, яка проходить крізь дві точки координати яких дорівнюють 0 та 29 пікселів, а  $y_0$  та  $y_{29}$  генерувалась випадково з рівномірним розподілом у діапазоні  $\pm 10$  одиниць. Також у такі спектри, за потребою, додавався шум з нормальним розподілом. Приклади таких спектрів з різною дистанцією між піками приведені на рис. 3.18

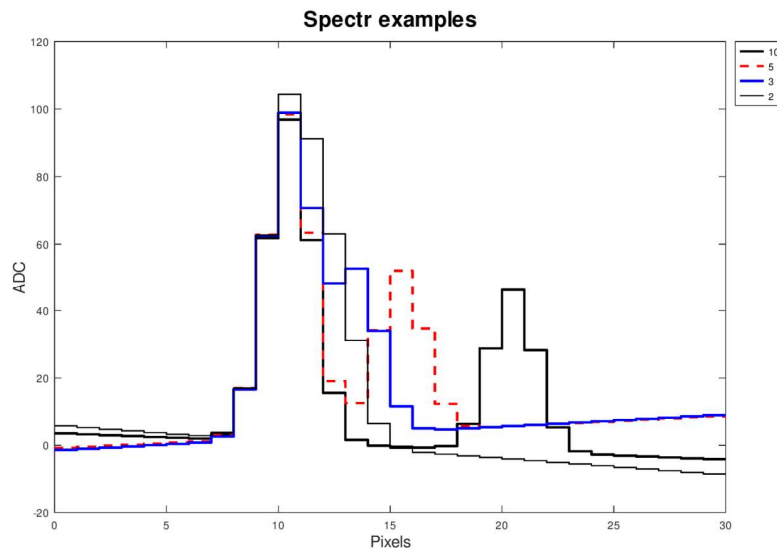


Рисунок 3.18 - Приклади спектрів з різними випадковими підставкам та різними положеннями другого піка без додавання шумів.

Якщо застосувати наведений вище метод до таких спектрів в умовах відсутніх шумів та порівняти три алгоритми:

1. Classic. Сума 3 пікселів. Чи згортка з прямокутним ядром з дискретними положеннями.

2. Optimal. Згортка з апаратною функцією спектрографа з довільними положеннями.

3. New. Запропонований вище методика реконструкції параметрів спектральних ліній на підставі інформації щодо положення спектральних ліній, в результаті випробувань одержимо (рис. 3.19):

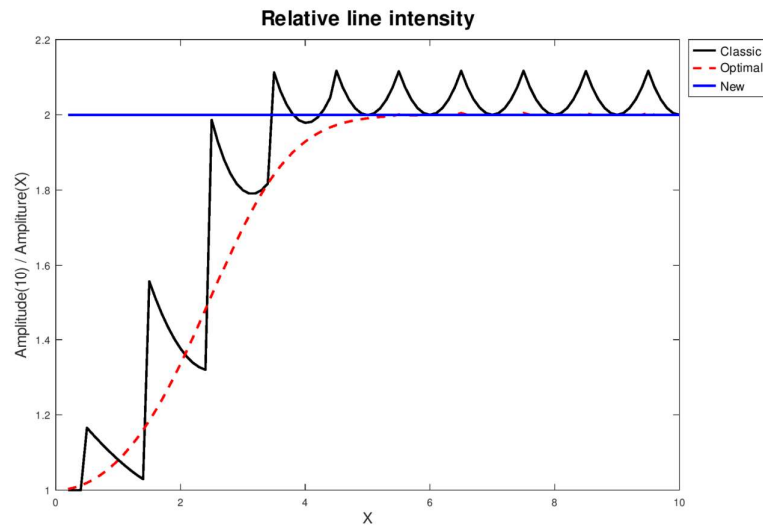


Рисунок 3.19 - Відносна інтенсивність двох ліній на відстані від  $x=0.2$  до  $x=10$  пікселів, яка повинна дорівнювати 2, для суми  $3x$  пікселів (Classic, суцільна чорна), згортки з апаратною функцією спектрографа (Optimal, пунктир) та запропонований алгоритм (New, суцільна світла) в умовах відсутніх шумів.

Як можна побачити на рис. 3.19. Classic алгоритм має “фазовий шум” чи фазову похибку, обумовлену дискретним переміщенням вікна інтегрування. На тих самих даних згортка з апаратною функцією приладу (Optimal) дає ідеальний результат поки дві лінії не починають зливатись. Після цього вона плавно починає змішувати енергію двох ліній та видавати значення ближче до 1 замість 2.

На відміну від цих двох методик, реконструктивний підхід повністю відтворює ситуацію у спектрі майже при повному злитті ліній. Звісно, що це лише за умов відсутності шумів [8]. Якщо додати нормальні шуми у 10% від меншої за амплітудою лінією, то ситуація зміниться. Як показано на рис. 3.20 при наближенні двох ліній одна до одної, запропонована методика,



завдяки шумам, починає перерозподіляти енергію між двома лініями. Але це починається при значно менших відстанях чим навіть у алгоритму Optimal.

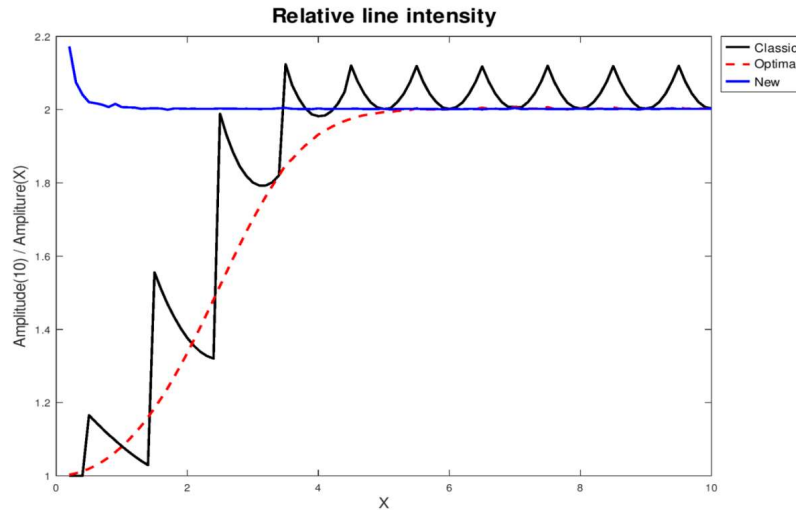


Рисунок 3.20 - Відносна інтенсивність двох ліній на відстані 0.210 пікселів, яка повинна дорівнювати 2, для суми 3x пікселів (Classic), згортки з апаратною функцією спектрографа (Optimal) та запропонований алгоритм (New) в умовах нормальних шумів амплітудою у 5 одиниць.

Щоб кількісно оцінити, методом Монте-Карло, як співвідношення сигнал шум впливає на похибку, був виконаний чисельний експеримент в якому моделювалась лінія з фіксованим положенням, та лінія з удвічі меншою амплітудою, положення якої змінювалась (у діапазоні від 0.15 до 5 сігма) та також змінювалось співвідношення сигнал/шум (від 20 до 80 dB) та аналізувалось співвідношення цих двох ліній та середньоквадратичне відхилення амплітуд при кожній комбінації шумів та дистанції. Результати цього чисельного експерименту наведені на рис. 3.21

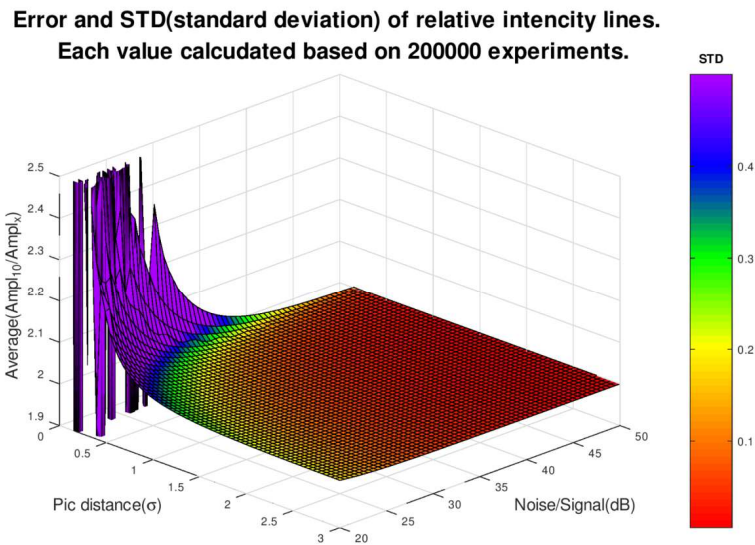


Рисунок 3.21 - Відносна інтенсивність та середньоквадратичне відхилення двох ліній на відстані, впритул до 0.155 сігма, апаратної функції, яка повинна дорівнювати 2, в умовах різного співвідношення сигнал/шум.

Як можна бачити якщо співвідношення сигналу до шуму перевищує 40 dB, або дистанція більше ніж 1 сігма, то алгоритм дає майже ідеальне співвідношення ліній - 2. При співвідношенні сигнал/шум менш 30dB та дистанціях менше 0.5 сігма, алгоритм починає випадково перерозподіляти енергію сигналу між двома лініями внаслідок чого, відношення цих ліній буде змінюватись в діапазоні від 0 (коли вся енергія перерозподілилась у другу лінію) до  $+\infty$  (коли вся енергія перерозподілилась у другу лінію).

### 3.3.4.1 Обробка спеціальних випадків

На практиці зустрічаються деякі ситуації де треба бути обережними, бо вони виходять за рамки описаної формально-математичної моделі і потребують додаткової уваги.

### **Вихід за динамічний діапазон**

Найбільш очевидна ситуація – перевищення динамічного діапазону (рис. 3.3). Де сигнал перевищує динамічний діапазон реєстратора і далі відбувається проста втрата сигналу, чи він розпливається навколо пересвіченого пікселю (блумінг – розділ 3.1).

В обох випадках, якщо не вдалося компенсувати ефект блумінгу за алгоритмом описаним у розділі 3.1, потрібно виключати подібні ділянки з моделі, бо втрата інформації не може бути компенсована.

### **Самопоглинання**

Самопоглинання – рідко зустрічається на практиці, та спостерігається у дуже чутливих лініях за умов великої концентрації цього елемента в плазмі. Але така комбінація умов виникнення призводить до того, що на практиці такі спектральні лінії не мають ніякої цінності. Якщо в плазмі дуже велика концентрація певного елемента, то для аналізу використовується менш чутливі лінії, які не будуть піддаватись цьому ефекту. А чутливі лінії будуть використовуватись виключно для аналізу невеликих концентрацій. На практиці яскраво виражені ефекти самопоглинання автор зустрічав лише в спектрі розігрітої ртутної лампи.

Саме тому, якщо подібна ситуація буде зустрічатися на практиці, подібні ділянки зображення можна без коливань виключити з моделі.

### **Змінна апаратна функція**

Попередня метематична модель вибудована на тому припущенні, що апаратна функція спектрографа (чи ФРТ) є незмінною. Це припущення дозволяє спростити опис ідеї.

Але на практиці це може не відповідати дійсності за певних обставин:

1. При невеликих фокусних відстанях, оскільки фоточутливі елементи сенсору розташовані на прямій лінії, то у будь якому разі відстань від об'єктиву буде різною до різних частин сенсору. Тому фокусування не може бути однаковим для всіх частин сенсору і внаслідок цього форма апаратної функції буде змінюватись залежно від позиції на сенсорі. Цей ефект тим більше чим коротше фокусна відстань.
2. У разі великих фокусних відстаней та великої роздільної здатності кривизна фокальної площини (яка може бути додатково спрямленою за рахунок використання багатокомпонентних об'єктивів) може вносити зовсім невеликі похибки. Але тоді природна ширина емісійної спектральної лінії буде співставна з апаратною функцією (ФРТ) спектрометра. Та оскільки природна ширина лінії може змінюватись залежно від характеристик самої лінії та від умов збудження плазми, то компенсувати подібні помилки буде дуже складно.

У разі змінної ширини лінії за рахунок розфокусування при зміні відстані для різних частин сенсору, можна використати ту особливість, що ця зміна відбувається плавно. Якщо апаратна функція задається аналітично, треба сформувати залежність коефіцієнтів апаратної функції від положення зображення на сенсорі. В разі табличного задання апаратної функції замість фіксованих значень можна сформувати залежність кожного значення від положення на сенсорі.

### ***3.3.4.2 Використання запропонованого методу вимірювання амплітуди спектральних ліній в аналітиці***

Наведений спосіб фотометрування спектральних ліній в АЕСА приводить до того, що в результаті роботи алгоритму аналітик отримує пари значень  $\lambda$ -Амплітуда. Фактично зображення яке нараховує 4096 пікселів та займає 8192 байт може бути згорнуте до таблиці амплітуд ліній. Якщо середня щільність спектральних ліній менше ніж одна лінія на два піксели (а для багатьох сплавів так воно і є) то такий масив даних буде займати значно менше місця. Це дає змогу накопичувати статистику використання залишаючи лише найбільш вагому інформацію.

Крім того, подібний метод, на відміну від зберігання зображень спектрів, дозволяє використовувати дані навіть після переналагодження спектрографу. Використання прямих зображень буде потребувати зберігання та вираховування великої кількості додаткових змінних:

- Положення спектру відносно сенсорів
- Ширина щілини
- Ступінь фокусування

Всі ці змінні не дозволяють порівнювати та проводити статистичну обробку зображень спектрів напряду та кожного разу буде вимагати проводити численні компенсації та корекції.

## **Висновки до розділу 3**

Отримання кількісних характеристик спектральних ліній та їх номенклатури – є основним результатом фотометрування спектрів для наступного розв’язання зворотної задачі спектрального аналізу. В розділі показано:

- В разі реєстрації зображення двома сенсорами зі зсувом в різних напрямках, ці два зображення дають можливість оцінити кількість заряду, яка «розпливлась» за рахунок ефекту блумінга (розлиття зарядів в ПЗЗ сенсорах). Це дозволяє подовжити передавальну характеристику реєстратора та виконати фотометрування потужної поодинокій лінії. Недоліком цієї методики є те, що вона може бути застосована лише до поодиноких ліній та передавальна характеристика буде доволі нелінійною.
- Керований, чи некерований зсув зображення спектру по сенсору можна використовувати для підвищення лінійної розподільної здатності сенсорів за рахунок доповнення інформацією що до фону спектра.
- В підрозділі 3.3 запропоновано підхід вимірювання амплітуди спектральних ліній заснований на використанні апріорної інформації щодо положення спектральних ліній та апаратної функції (АФ) завдяки перетворення системи інтегральних рівнянь до системи лінійних рівнянь. Ця методика, крім виміру амплітуди дозволяє оцінити номенклатуру спектральних, відкидаючи неіснуючі, та є не чутливою до шумів, пов’язаних з фазою зображення відносно реєструючої структури.

Таким чином показано, що існують випадки які дозволяють, спираючись на особливості саме емісійних спектрів зареєстрованих багатоелементними

оптичними сенсорами, підвищити лінійну розподільну здатність та динамічний діапазон.

Крім того, додаючи апріорну довідникову інформацію, можна знизити вплив близько розташованих ліній одна на одну. Це розширяє номенклатуру ліній які можна використовувати для кількісного спектрального аналізу не обмежуючись поодиноким лініями, чи лініями, що перетинаються з іншими, не чутливими до зміни концентрації.

## РОЗДІЛ 4.

### ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАПРОПОНОВАНИХ ПІДХОДІВ

#### 4.1 Підвищення роздільної здатності

Описана у 3.2.2 методика дає прийнятну точність у випадку малих шумів і незмінності передавальної характеристики вимірювальної системи при двох послідовних експозиціях [9]. В реальних умовах експерименту важко забезпечити стаціонарні умови, а шуми принципово дають неповторювані дані. Це іноді призводить до осцилюючих рішень для вектора  $X$ , подібне до того, яке описано в роботі [198]. Там же пропонуються різні прийоми згладжування для придушення подібних осциляцій.

Описана методика була перевірена на практиці шляхом подвоєння чіткості зображення спектра. Цей підхід був застосований на експериментальній установці, що складається зі спектрографа ИСП-51 і системи реєстрації на базі багатоелементного сенсора ILX511 фірми SONY з шириною пікселя рівною 14 мкм. Спектрограф має відносний отвір 1:5.5, що дозволяє на дифракційній межі побудувати зображення світної точки діаметром 6.6 мкм для світлової хвилі довжиною 0.5 мкм. Це у два рази менше розміру пікселя багатоелементного сенсора ILX511. Для зсуву зображення спектра щодо фотодетектора в проміжку між щілиною і коліматором спектрографа, в безпосередній близькості від вхідної щілини розміщувалася плоскопаралельна пластинка кварцу товщиною близько 2-х міліметрів. Ця пластинка в проміжках між експозиціями поверталася з кроком близько  $4 \cdot 10^{-3}$  радіана. При такому повороті пластинки зображення спектра зміщуються на величину, приблизно рівну десятій частині ширини пікселя. Таким чином, ми отримували на спектрограмі на порядок більше відліків, ніж зазвичай. У



процесі попередньої обробки зареєстрованого масиву здійснювалося згладжування і нормування вимірних даних. Зі згладженої спектрограми лінійною інтерполяцією були отримані усереднені значення з кроком рівним строго половині ширини пікселя.

На рис. 4.1 представлені зображення подвійної спектральної лінії лампи ТМН отримані зі зсувом у 0.5 пікселя.

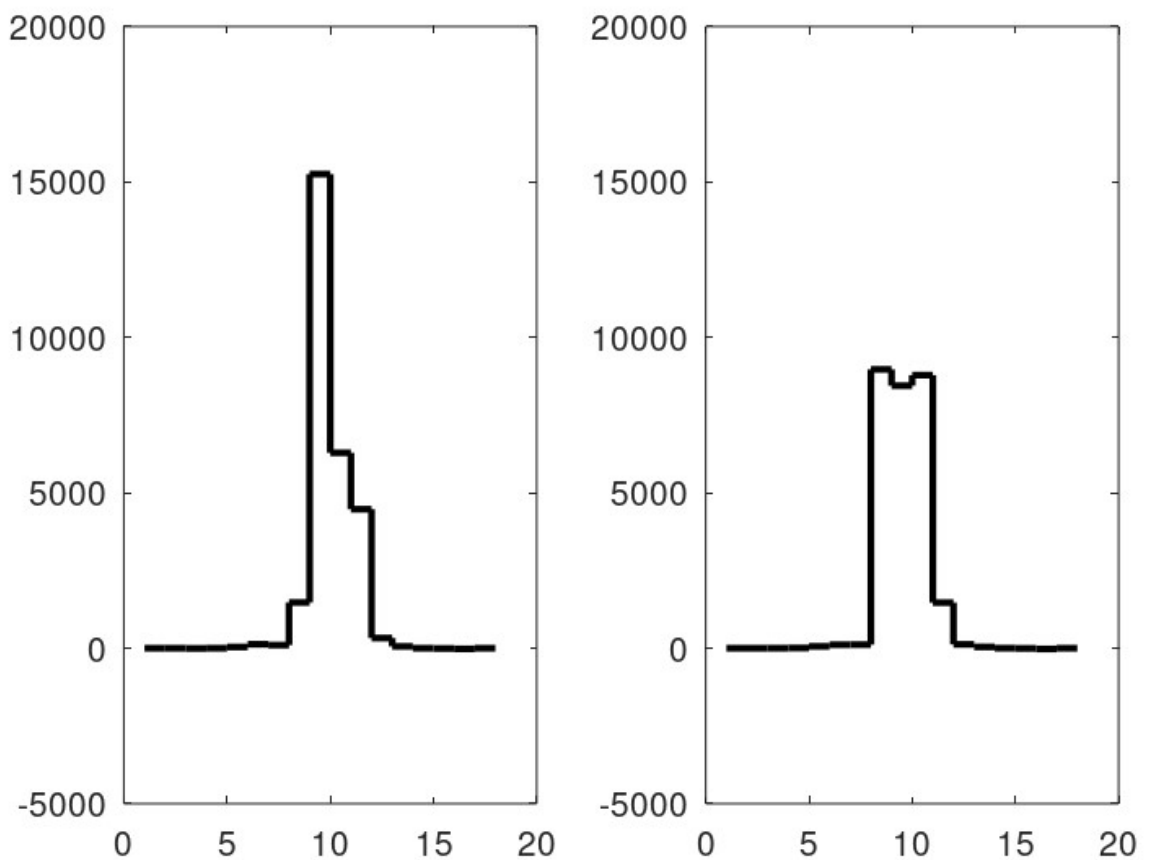


Рисунок 4.1 - Два зображення подвійної лінії лампи ТМН, що мають зсув, приблизно, 0.5 пікселя.

На рис. 4.2 представлений той же фрагмент з подвоєним розділенням в результаті дії описаного алгоритму.

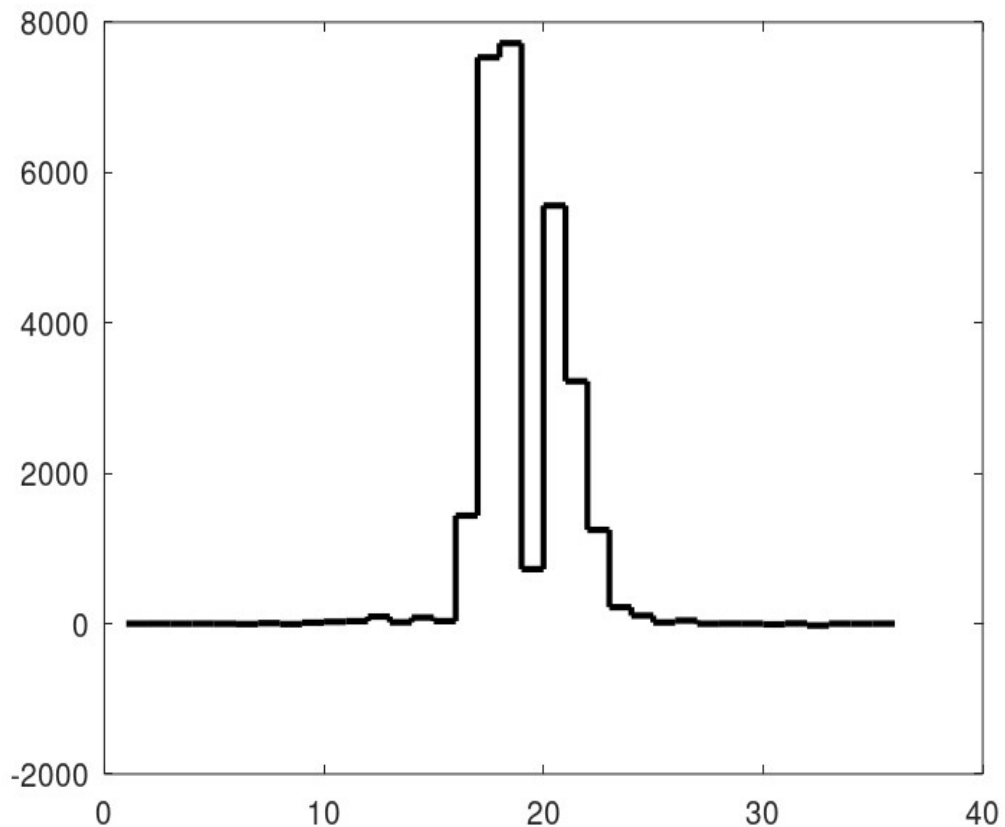


Рисунок 4.2 - Реконструйоване зображення подвійної лінії лампи ТМН.

Порівняння вхідних та оброблених графічних даних, наведених на рис. 4.1 і рис. 4.2 переконливо свідчить про ефективність представленого підходу до проблеми субпіксельного розділення при спектральних дослідженнях. З них слідує, що нерозділена спектральна лінія розпалася на компоненти. Це дозволяє позбутися від заважаючого впливу сусідніх спектральних ліній і позбавитися шкідливого фазового ефекту при фотометруванні спектрів, який досліджувався в роботі [2].

#### 4.2 Обчислення амплітуди атомно-емісійних ліній.

Розглянемо приклади обробки реальних даних за допомогою наведеного у розділі 3.3.4. «Пошук амплітуди лінії» (сторінка 136).

Для цього скористаємось вимірами державних стандартних зразків латуні алюмінієво-нікелевої ЛАН59-3-2 (комплект М129 ГОСТ 4244-88 та ГОСТ 4248-88) який нараховує 5 зразків діаметром понад 30мм з різними концентраціями хімічних елементів в дуговому розряді в аргоновому середовищі. Атестовані значення концентрації наведені в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 - Концентрації комплекту державних стандартних зразків латуні

алюмінієво-нікелевої ЛАН59-3-2

| Номер<br>СО | Масова доля хімічних елементів, в процентах (Zn – решта) |      |      |       |          |         |        |          |
|-------------|--|------|------|-------|----------|---------|--------|----------|
|             | Cu   | Ni   | Al   | Pb    | Bi       | Fe      | Sb     | P        |
| 1291        | 55.89  | 3.84 | 2.28 | 0.042 | (0.0015) | 0.82    | 0.0022 | (0.0039) |
| 1292        | 56.91  | 3.06 | 2.44 | 0.055 | 0.0021   | 0.35    | 0.0030 | (0.0055) |
| 1293        | 58.03  | 2.51 | 2.92 | 0.090 | 0.0032   | 0.063   | 0.0052 | (0.0086) |
| 1294        | 59.08  | 2.07 | 3.49 | 0.13  | 0.0052   | 0.155   | 0.0072 | (0.011)  |
| 1295        | 60.08  | 1.51 | 4.13 | 0.23  | 0.0076   | (0.075) | 0.015  | (0.021)  |

Плазма збуджувалась за допомогою експериментально підібраної на основі методичних рекомендацій з спектрального аналізу латуні серії розрядів з пробом розрядного проміжку високовольтним початковим імпульсом, з робочою напругою в 52В, частотою 200Гц, часом горіння окремого розряду 250мкс, та профілем струму впродовж горіння 30А-8А-8А-8А. Відстань між

вольфрамовим електродом діаметром 3мм (який був заточений на конус) та пробую дорівнював 1.8мм. Загальний час горіння впродовж одного аналізу - 35 секунд, при цьому перші 15 секунд були відведені під стабілізацію умов горіння та початкового розігріву поверхні.

Зразки вимірювались послідовно від 1291-го до 1295-го зразка і таких серій вимірювання було виконано 6. Таким чином був отриманий масив спектрів 5-ти зразків, кожний з яких був проаналізований у 6-ти різних місцях.

Фотометрування здійснювалось створеною фотоелектричною системою реєстрації АЕ спектрів яка мала 8 сенсорів TCD1304AP та реєструвала спектр в діапазоні від 2037Å до 5624Å. Використовувався кварцовий спектрограф ІСП-28. Впродовж горіння, після 15 секунд горіння впродовж обпалу, спектр 10 секунд реєструвався з малими витримками (залежно від розташування сенсору в діапазоні від 1 до 0.018 сек.), що дозволяє аналізувати потужні спектральні лінії. Потім – 10 секунд з більшими витримками (від 2 до 0.2 секунд) для того щоб мати можливість працювати з слабкими спектральними лініями. Оскільки фотометрування з кожним набором експозицій тривало 10 секунд, то обладнання встигало зробити від 5 до 100 кадрів та записати їх на жорсткий диск комп'ютера (залежно від експозиції на сенсорі).

Далі, отримані кадри, з зображеннями спектрів оброблялись за допомогою програми написаною мовою Python у чотири етапи:

1. Перекодування зображень у зручний для обробки вигляд.
2. Аналіз форми апаратної функції спектрографа та реального положення шкали довжин хвиль на прикладі одного з кадрів.
3. Уточнення положення спектру в кожному кадрі та обчислення амплітуд спектральних ліній класичним методом (по сумі 3-х пікселів) та запропонованим методом.

#### 4. Побудова калібровочних графіків для кожного алгоритму та оцінка їх якості.

Треба відзначити один важливий факт, який наклав деякі обмеження на реальну реалізацію алгоритму. А саме те, що обрана мова Python, внаслідок простоти та великої кількості аналітичних бібліотек, дуже широко використовується в аналізі даних, але вона має дуже суттєвий недолік: вона дуже повільна порівняно з такими мовами програмування як C++ та Java. У порівнянні з цими мовами сповільнення складає понад декілька сотень разів. Це дещо компенсується тим, що бібліотеки функцій які використовуються мовою Python можуть бути написані більш ефективними мовами програмування, але цим не просто скористатись, виходячи з того, що аналізувались незвичні алгоритми обробки для яких таких бібліотек не існує. Фактично випробування виконувались за умов обмежених по часу обчислювальних потужностей.

Для коректної роботи обох алгоритмів треба було задати наступні параметри:

- Яку частину зображення і з якого сенсору треба аналізувати.
- Перелік довжин хвиль спектральних ліній які можуть бути присутні на цій ділянці.
- Довжини хвиль спектральних ліній, які треба використовувати для побудови калібровочного графіку.
- Початкові значення довжин хвиль двох, якомога віддалених одного від іншого пікселу (для обчислення залежності довжин хвиль кожного пікселу від його номера).

Щодо використання фрагменту зображення, отриманого з певного сенсору: з точки зору якості отримання оцінок форми апаратної функції та

сплошного спектрального фону - треба використовувати якомога ширшу ділянку спектру щоб мати максимальну статистику та зменшити вплив шумів. Але відзначена вище повільність мови Python вимусила, заради отримання результатів за прийнятний час обчислювання, скоротити ділянку зображення яка використовувалась для обчислення.

Який елемент і за яким набором спектральних ліній буде аналізуватись обиралось так, щоб відстань між аналітичною спектральною лінією та лінією порівняння була невеликою. Та водночас, оскільки в простому випадку (поодинокі лінії) запропонований алгоритм працює майже на відмінно від класичного, хоча б одна з спектральних ліній повинна бути системою з декількох ліній. Додатково, навколо цієї пари обиралась ділянка зображення, яка б відповідала наступним умовам:

1. Аналітична спектральна лінія та лінія порівняння повинні знаходитись у обранному інтервалі.
2. Інтервал повинен починатись та закінчуватись пустими ділянками на яких присутній лише суцільний спектральний фон.
3. Інтервал повинен містити достатню кількість спектральних ліній задля отримання коректних оцінок форми апаратної функції спектрографу.

Через всі ці специфічні, для цього дослідження, умови обирались далеко не найкращі пари спектральних ліній і це робилося навмисно щоб оцінити запропоновану методику фотометрування в якомога важких умовах.

Як було відзначено вище, для оцінки форми апаратної функції спектрографу алгоритм потребував не тільки довжини хвиль аналітичної лінії та лінії порівняння, але і всіх ліній які можуть бути присутні у спектрі на вибраній ділянці. І саме роботу з визначення набору спектральних ліній

можна вважати найбільш складною. На цій процедурі треба зупинитись окремо.

#### **4.2.1 Формування набору спектральних ліній.**

Якість даного етапу, поряд з максимально точним положенням спектру - дуже важлива для подальшого налаштування всього алгоритму. Відсутня інформація щодо існуючої спектральної лінії може призвести до похибок в оцінці реального положення зображення спектру на сенсорі, та в отриманні оцінки форми апаратної функції спектрографа.

Щодо питання цілком можливого вмісту в поточних пробах елементів, що аналізуються, які не присутні у стандартних зразках, треба відзначити: це не дуже важливо. Навіть навпаки, в різниці між реальним та реконструйованим спектрами вони будуть чітко видимими та їх можна додатково врахувати в процесі аналізу. Інформація про те, що аналізується поточний зразок, який аналізується, має незвичну домішку буде дуже корисною інформативно для аналітика, який працює з обладнанням.

Ще одна проблема яку треба відзначити, виходячи з практичного досвіду використання запропонованого алгоритму на практиці, є те, що жоден з чисельних довідників спектральних ліній не містить вичерпну інформацію щодо наявності та, що найголовніше, амплітуди спектральної лінії для будь яких умов пробовідбору та умов в плазмі. Таким чином не можна спиратись лише на довідникову інформацію, бо вона містить інформацію яка не відповідає умовам.

Також, небезпечною є ситуація, коли враховуються багато неіснуючих спектральних ліній. Це призводить до появи багатьох «фантомних» ліній з

від'ємними амплітудами, які дозволяють формально-математично більш точно описати спектр, але на жаль призводять до того, що на результат пошуку реального положення зображення починають впливати найдрібніші деталі спектру з рівнем впритул до шумів.

Тому, вирішувати чи вносити певну лінію у список можливих, чи ні, потрібне урахування наступних емпіричних правил:

1. Треба звузити кількість елементів до тих, які присутні в паспорті комплекта стандартних зразків. Іноді, керуючись знаннями сплавів можна додати ті, які не вказані в паспорті. Комплект M129 дуже показовий, в цьому сенсі. До нього, без жодних коливань, оскільки це «латунь», до зазначених в паспорті Al, P, Fe, Ni, Cu, Bi, Pb, Sb треба додати Zn. Це елемент основи, тому масова частка таких елементів доволі часто не зазначається. Взагалі, аналітик не може не знати з яких елементів складається його сплав, тому цей пункт не може викликати ускладнень на практиці. Крім того, навіть наявність неочікуваного елемента зразу проявиться у вигляді набору ліній, за положенням яких легко його ідентифікувати та внести у перелік можливих спектральних ліній.
2. Не дивлячись на те, що значення інтенсивності дуже відносні - треба орієнтуватись по концентраціям та інтенсивностям: навіть слабка за амплітудою лінія основи буде присутня в спектрі. І навпаки: дуже сильна лінія будь якого елемента, скоріше за все, теж буде присутня в спектрі, починаючи з концентрацій більше ніж 0.01%.
3. У разі взаємонакладення ліній двох елементів можна скористатись тим, що в різних зразках концентрації різних елементів - різні, та в якісних комплектах набір значень має різні тенденції зміни для



різних елементів. В такому випадку можна отримати додаткову інформацію щодо природи певної спектральної лінії, відстежуючи як тенденції зміни її амплітуди від зразка до зразка.

4. Не поодинокими є випадки, коли у довіднику немає жодної лінії з можливих хімічних елементів, що складають пробу, на місці спектральної лінії, яку треба ідентифікувати. В такому випадку можна спробувати використати інший довідник, чи спробувати знайти до якого іншого елемента належить лінія. Але треба пам'ятати, що у разі підозри на інший елемент, спектр повинен мати і більш сильніші лінії цього елемента.
5. В разі неможливості ідентифікувати лінію – треба поставити довжину хвилі піку цієї лінії.
6. Якщо в результаті обчислення амплітуди, певна лінія кожного разу отримує амплітуду менше ніж 1 чи навіть менше 0 – це теж привід до виключення цієї лінії з списку можливих спектральних ліній. Як показала практика, дотримуючись цього принципу вдається суттєво покращити результати.
7. Використання спектрів чистих елементів, для з'ясування - чи збуджується за робочих умов лінія певного елемента, чи ні.

Ще раз треба відзначити, що на етапі оцінки положення зображення та форми апаратної функції спектрографа не слід включати до списку всі елементи, які можуть зустрітись не в робочих зразках, так як зайві лінії псують якість отриманих даних. Головне завдання – максимально точно реконструювати базові параметри комплекту. Тому, як показала практика, найдрібніші неоптимальності в цьому першому кроці будуть спричинити великі помилки та суттєво погіршать результат. Оптимізація на цьому етапі – вкрай потрібна.

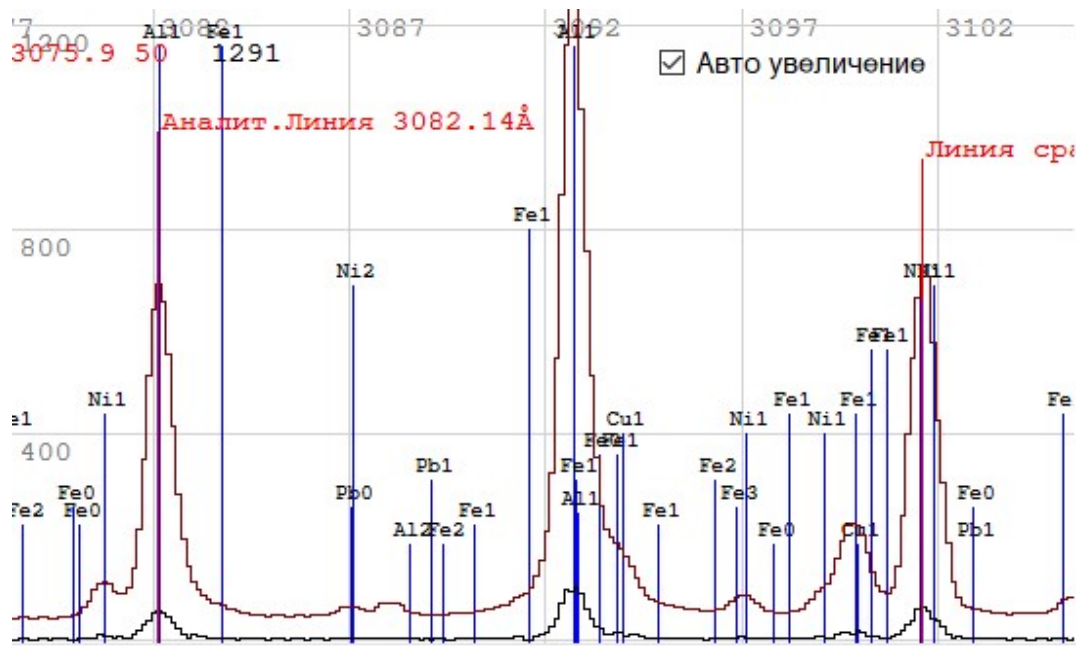


Рисунок 4.3 - Фрагмент спектру з даними щодо спектральних ліній з довідника Зайделя [186]. Режим іскри. Два фотометрування при різних витримках

На рисунках рис. 4.3 та 4.4 наводиться вигляд спектрів разом з накладеними даними щодо амплітуди лінії одного і того ж набору хімічних елементів, але з різних довідників. По цим рисункам можна оцінити – наскільки різні дані містять різні довідники.

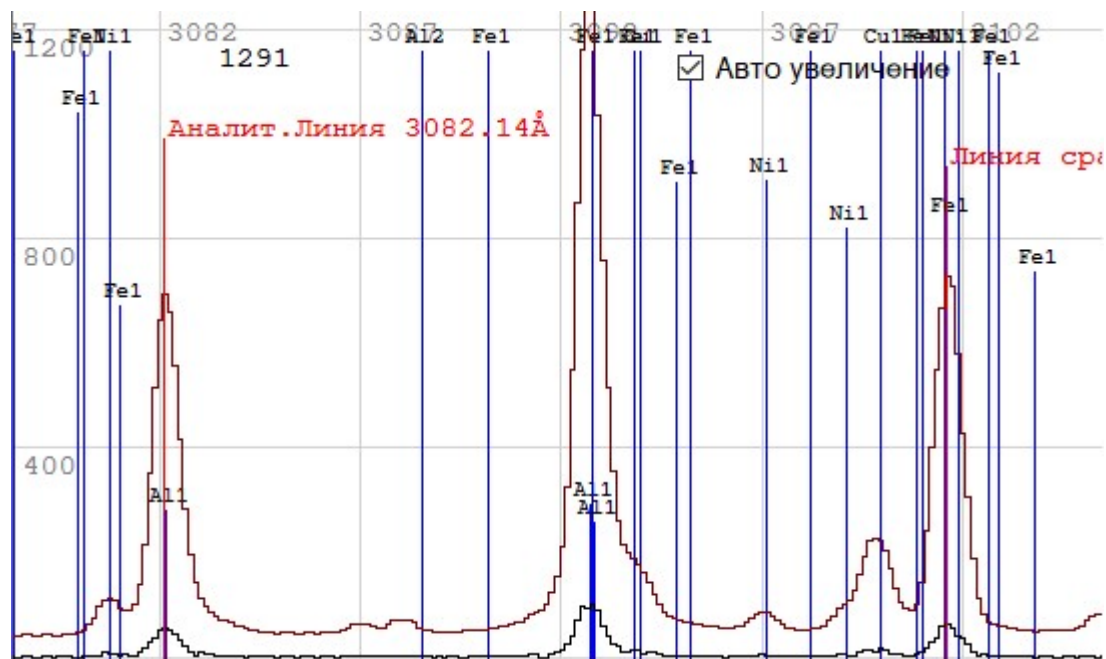


Рисунок 4.4 - Той самий спектр, що і на рис. 4.3, але з накладеними даними з довідника NIST Spectral line data base[67]. Два фотометрування при різних витримках

Далі розглянемо декілька випадків вхідних даних та результатів, отриманих в процесі аналізу спектрів комплекту стандартних зразків M129.

#### 4.2.2 Результати випробування

**Мідь (Cu)** – це доволі важкий, для АЕСА аналізу, елемент. Cu - елемент основи з концентраціями 50% та вище. Це призводить до того, що більшість з і без того невеликого (порівнянно з Ni та Fe) набору спектральних ліній, не мають концентраційної чутливості. Тому дуже важко знайти лінії по яким може бути відградуваний спектрометричний комплекс.

Для аналізу був обраний фрагмент з 2-го сенсору від 582 до 901-го пікселу, який (разом з можливими лініями з довідника Зайделя) показаний на рис.4.5.



Рисунок 4.5 - Знімок з екрану реєструючого ПЗ. Фрагмент спектру стандартного зразку M1291, обраного для випробувань та вибудові калібровочного графіку міді.

На даній ділянці були обрані наступні лінії: 2161.03Å, 2161.16Å, 2161.21Å, 2161.32Å, 2161.58Å, 2162.02Å, 2163.37Å, 2164.38Å, 2164.53Å, 2165.09Å, 2165.55Å, 2165.86Å, 2165.99Å, 2166.77Å, 2167.4Å, 2168.8Å, 2169.1Å, 2169.61Å, 2170.06Å.

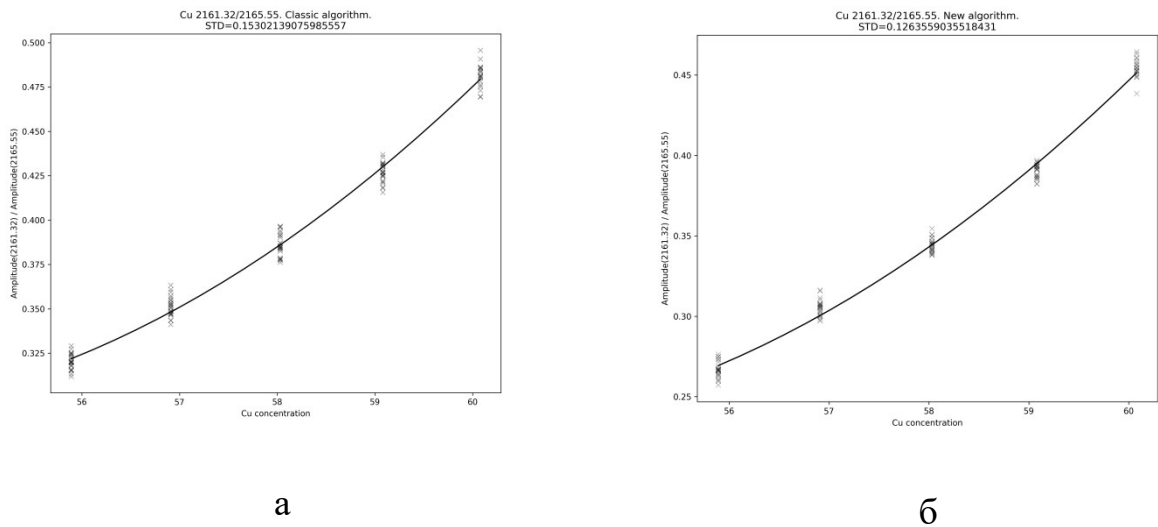


Рисунок 4.6 - Отримані калібровочні графіки для обчислення міді в комплекті стандартних зразків М129 по парі спектральних ліній 2161.32 Å /2165.55 Å. (а) – графік, отриманий за класичним алгоритмом, (б) – графік, отриманий за запропонованим алгоритмом.

Якщо обчислити середньо-квадратичне відхилення точок від калібровочного графіку, то будуть отримані наступні дані: табл. 4.2. Кількість значень використаних для отримання статистики - дорівнює 150.

Таблиця 4.2 - Таблиця порівняння результатів калібровки міді (на основі 120 значень).

| Класичний алгоритм. СКВ | Запропонований алгоритм. СКВ |
|-------------------------|------------------------------|
| 0.153                   | 0.1263                       |
| Різниця СКВ = 17.43%    |                              |

Як можна побачити, з запропонованим алгоритмом середньо квадратичне відхилення знизилось на більш ніж на 17%.

**Алюміній (Al).** Використаний для обчислення цього елементу фрагмент шостого сенсору з номерами пікселів з 1445 по 1840-го наведений на рис. 4.7. Для побудови калібровочного графіку використовувалась наступна пара спектральних ліній: 3082.15Å /3101.6Å.

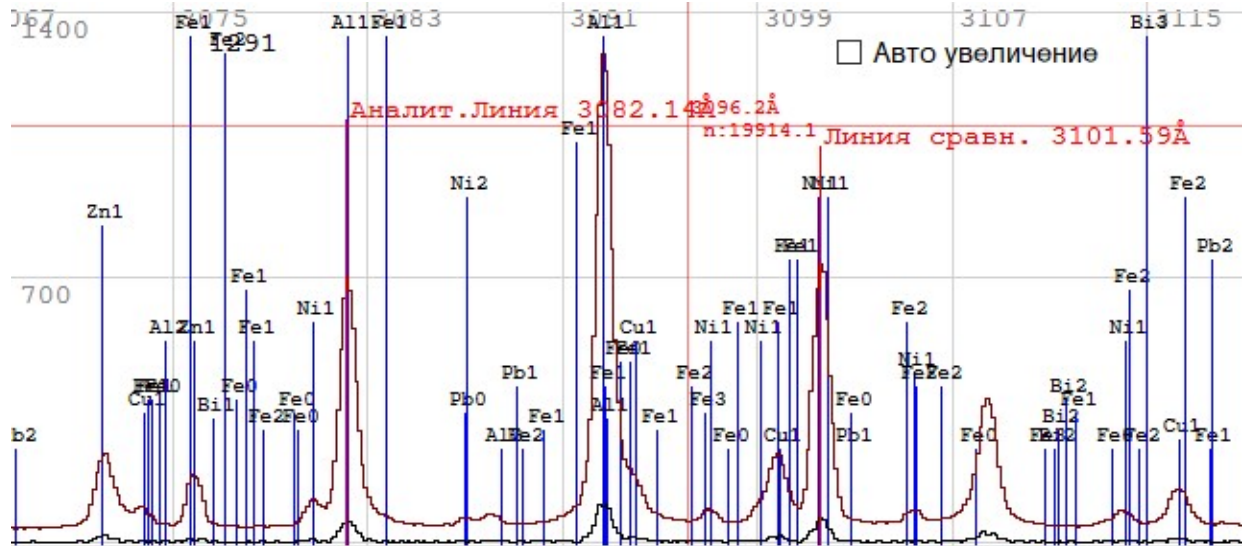


Рисунок 4.7 - Знімок з екрану реєструючого ПЗ. Фрагмент спектру стандартного зразку M1291 обраного для випробувань та побудови калібровочного графіку алюмінія.

Використовувався наступний набір спектральних ліній 3072.06Å, 3073.8Å, 3075.9Å, 3080.76Å, 3082.15Å, 3087.08Å, 3088.13Å, 3092.71Å, 3093.99Å, 3097.12Å, 3099.93Å, 3101.6Å, 3105.17Å, 3105.55Å, 3107.98Å, 3108.6Å, 3113.59Å, 3114.12Å, 3116.19Å, 3116.59Å.

Це дозволило отримати наступні калібровочні графіки рис. 4.8 .

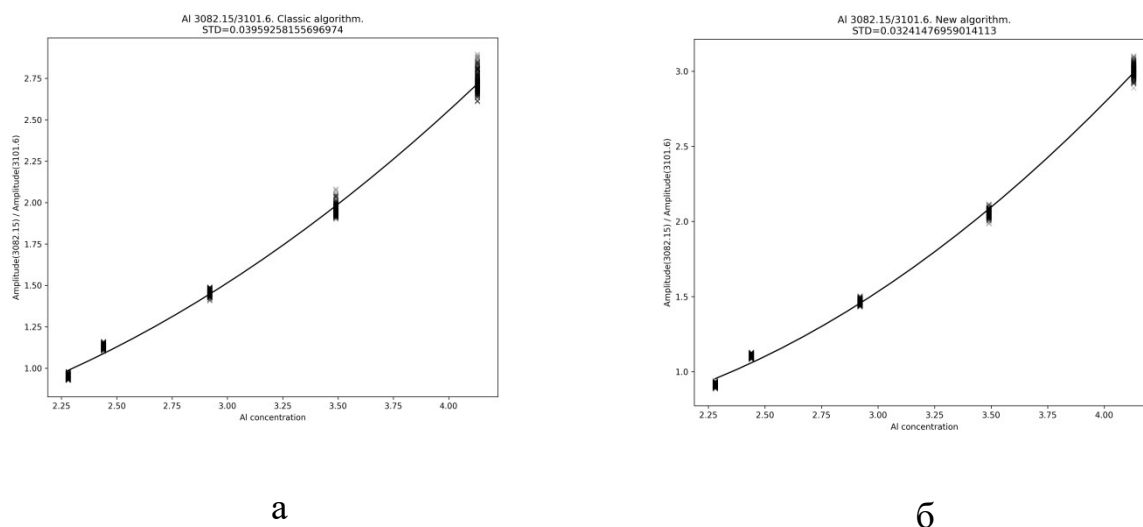


Рисунок 4.8 - Калібровочні графіки для обчислення алюмінію в комплекті стандартних зразків М129 по парі спектральних ліній 3082.15Å /3101.6Å. (а) – графік отриманий за класичним алгоритмом, (б) – графік отриманий за запропонованим алгоритмом.

Така комбінація спектральних ліній дозволила отримати покращення середньо-квадратичного відхилення на 18%, які наведені у табл. 4.3.

Таблиця 4.3 - Таблиця порівняння результатів калібровки алюмінію (на основі 1200 значень).

| Класичний алгоритм. СКВ | Запропонований алгоритм. СКВ |
|-------------------------|------------------------------|
| 0.0396                  | 0.0324                       |
| Покращення СКВ = 18.13% |                              |

У первинному наборі можливих спектральних ліній, з початку була присутня лінія 3116.35Å. Разом з цією спектральною лінією покращення СКВ дорівнювало 12.24%. Але враховуючи, що амплітуда цієї спектральної лінії в

результаті обробки - була завжди суттєво менше нуля, було прийнято рішення виключити її з цього набору. Це призвело до зростання СКВ до 18.13%.

**Нікель (Ni).** У тому самому фрагменті спектра, що використовувався для аналізу алюмінію були знайдені лінії, які можна було використовувати для побудови графіку нікеля рис.4.9 .

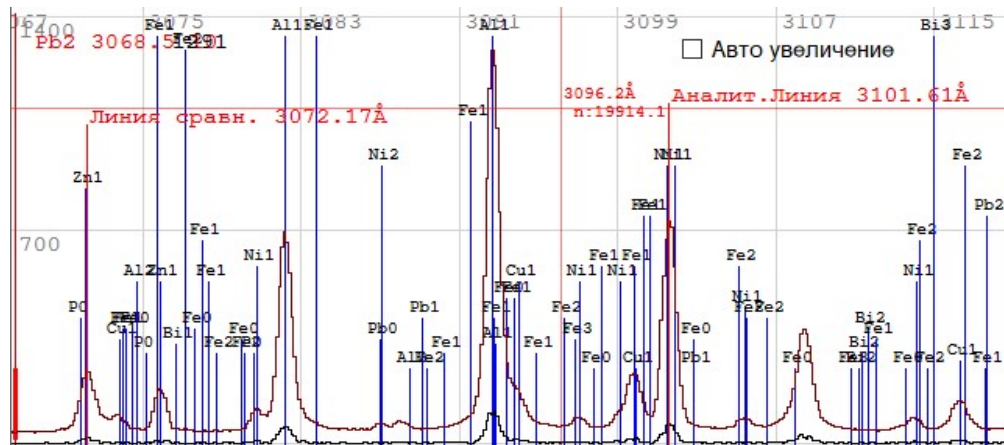


Рисунок 4.9 - Знімок з екрану реєструючого ПЗ. Фрагмент спектру стандартного зразку M1291 обраного для випробувань.

Використовуючи той самий, що і у разі алюмінію набір спектральних ліній для отримання форми апаратної функції спектрографа: 3072.06Å, 3073.8Å, 3075.9Å, 3080.76Å, 3082.15Å, 3087.08Å, 3088.13Å, 3092.71Å, 3093.99Å, 3097.12Å, 3099.93Å, 3101.6Å, 3105.17Å, 3105.55Å, 3107.98Å, 3108.6Å, 3113.59Å, 3114.12Å, 3116.19Å, 3116.35Å, 3116.59Å. Та лише змінивши аналітичну спектральну лінію на 3101.6Å та лінію внутрішнього стандарту (лінію порівняння) на 3072.06Å були отримані калібровочні графіки які представлені на рис. 4.10.



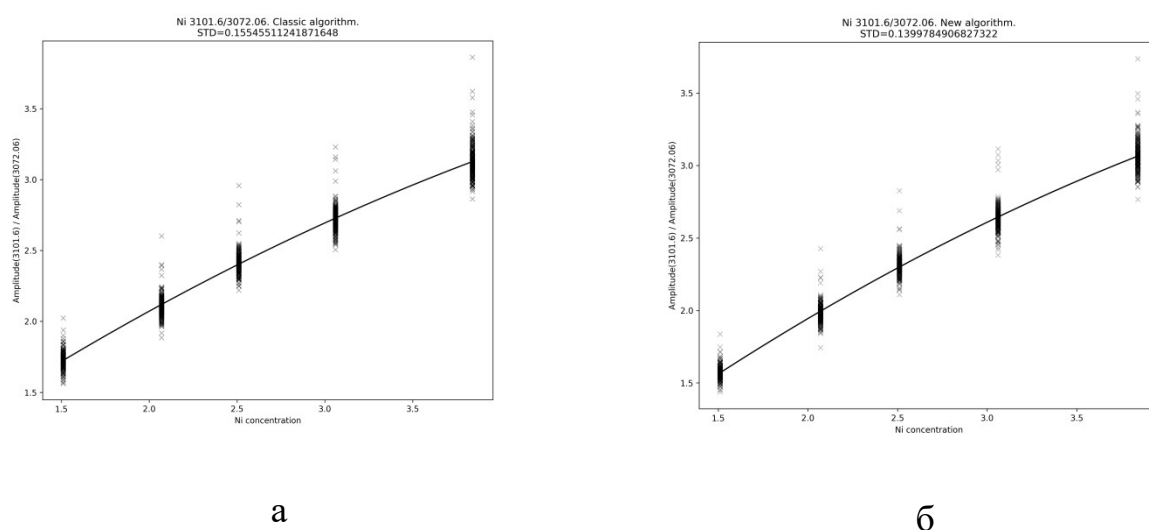


Рисунок 4.10 - Калібровочні графіки для обчислення нікелю в комплекті стандартних зразків M129 по парі спектральних ліній 3101.6Å / 3072.06Å. (а) – графік отриманий за класичним алгоритмом, (б) – графік отриманий за запропонованим алгоритмом.

У такій конфігурації було отримане покращення середньо-квадратичного відхилення на 16%. Повні чисельні результати:

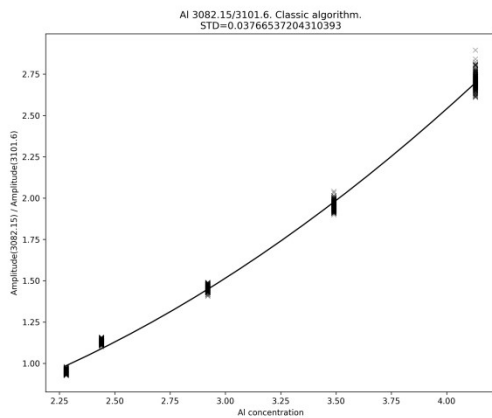
Таблиця 4.4 - Таблиця порівняння результатів калібровки нікелю (на основі 1200 значень).

| Класичний алгоритм. СКВ  | Запропонований алгоритм. СКВ |
|--------------------------|------------------------------|
| 0.158                    | 0.132                        |
| Покращення СКВ = 16.281% |                              |

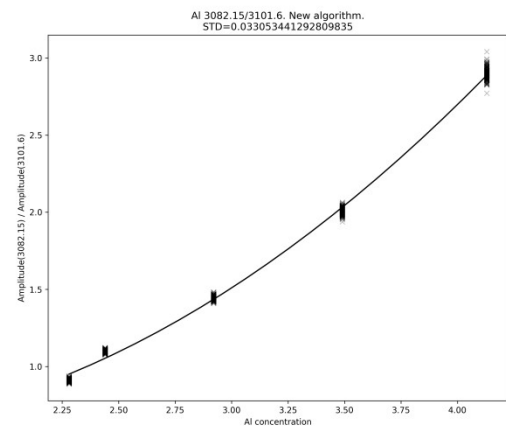
Оскільки для обчислення нікелю використовується той самий фрагмент сенсору, то вилучення з набору можливих спектральних ліній довжини хвилі



Це дозволило отримати наступні калібровочні графіки рис. 4.12.



а



б

Рисунок 4.12 - Калібровочні графіки для обчислення заліза в комплекті стандартних зразків М129 по парі спектральних ліній 2755.74Å / 2756.45Å. (а) – графік отриманий за класичним алгоритмом, (б) – графік отриманий за запропонованим алгоритмом.

Така комбінація спектральних ліній дозволила отримати покращення середньо-квадратичного відхилення на 12.2% які наведені у табл.4.5.

Таблиця 4.5 - Таблиця порівняння результатів калібровки заліза (на основі 1200 значень).

| Класичний алгоритм. СКВ   | Запропонований алгоритм. СКВ |
|---------------------------|------------------------------|
| 0.03766                   | 0.03305                      |
| Покращення СКВ = 12.2445% |                              |

### 4.2.3 Аналіз результатів випробувань

Перше, що треба відзначити, це те, що всі наведені вище обчислення повинні виконуватись після всіх компенсацій, які були описані у розділі 2.4. Нерівномірність чутливості – неминуче призводить до спотворення результатів.

Також, ще раз треба наголосити, що якість реконструкції апаратної функції є вкрай важливим кроком. Та в ідеалі, за умов точних значень довжин хвиль та форми апаратної функції в різниці між зареєстрованим спектром та його реконструкцією повинні залишитись лише шуми.

Оскільки форма будь-якої апаратної функції, будь якого спектрометра може бути суттєво спотворена багатьма факторами:

- розфокусування;
- аберації в оптиці;
- зміною положення зображення у наслідок коливань джерела випромінювання на протязі оптичного накопичення сигналу.

То можна бути впевненим в тому, що підбір аналітичного виразу, що врахує всі ці викривлення буде доволі важким завданням. Тому, у майбутньому, краще було б використовувати табличне задання такої функції. Це дозволило б не обмежуватись наявними математичним залежностями.

Згаданий вище брак часу обчислень привів до того, що табличне задання апаратної функції не використовувалось. Замість цього використовувалась апроксимація системою трьох гаусіан. Цей фактор призвів до того, що різниця між вимірним та реконструйованим спектрами була доволі суттєвою (рис. 4.13).

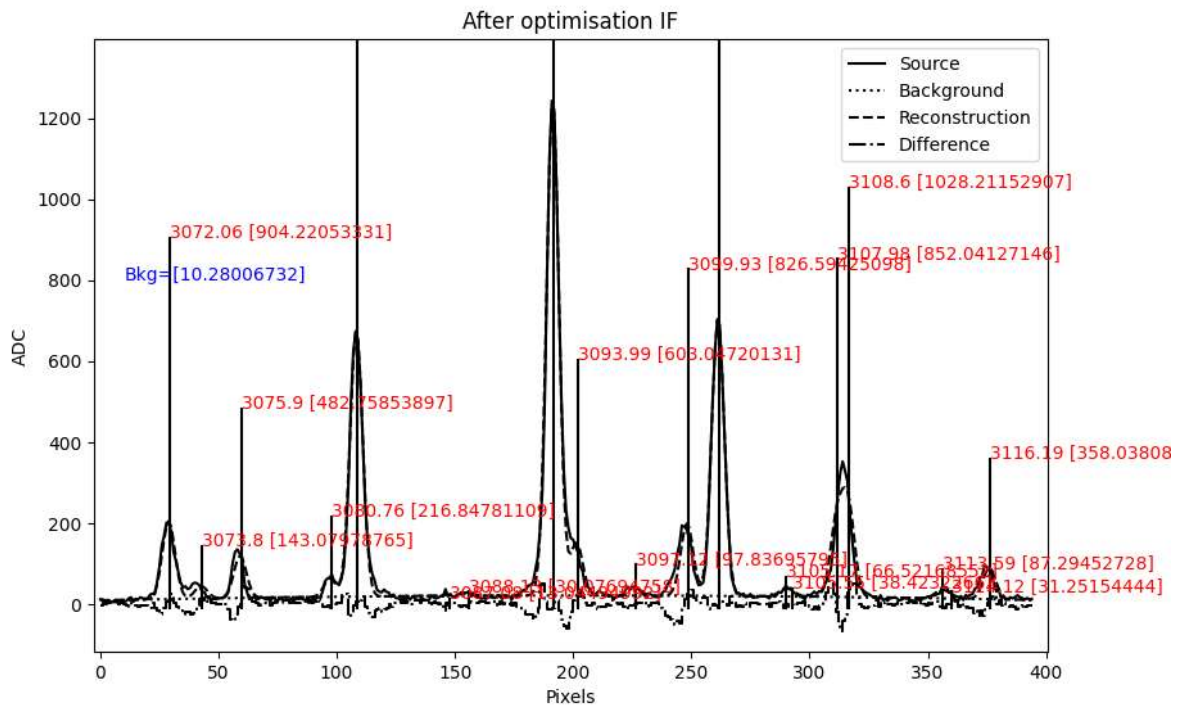


Рисунок 4.13 - Результати обробки та реконструкції одиничного кадру.

Вертикальні лінії – враховані за методом п. 3.3.4 амплітуда спектральної лінії. Вимірний спектр (-). Реконструйований суцільний фон (...).

Реконструйований спектр (---). Різниця між вимірним спектром та реконструйованим (—▪).

Не дивлячись на всі згадані вище перешкоди результати обробки можна вважати доволі обнадійливими.

Порівнюючи з числовим моделюванням (пункт 3.3.4) можна помітити, що числове моделювання показало, що нова методика обробки може давати до двократного підвищення точності. Але в наведених даних такого не спостерігається. І тому є декілька причини:

- Браком часу обчислювань.

- Помилки пов'язані з нестабільністю дугового розряду, які очікувались бути більшими ніж помилки фотометрування.
- Нерівномірність чутливості реєстратора.

#### ***4.2.3.1 Рухомість зображення***

Як було зазначено вище, одним з факторів який впливає на зображення спектральної лінії є її рух по сенсору впродовж експозиції. В цьому сенсі, чим менше був час експозиції – тим краще.

Запропонований алгоритм корегував функцію перерахунку номеру пікселя в довжину хвилі для кожного кадру окремо. Технічно, за допомогою алгоритму градієнтного спуску мінімізувалась різниця між реальним спектром та його реконструкцією. Не дивлячись на те, що спектральні дані були дискретними як по амплітуді, так і по положенню, положення гаусіани є натуральна величина яка приймає дробові значення. Саме тому алгоритм оцінював положення спектра з точністю менше ніж розмір пікселя. В результаті були отримані наступні дані щодо положення спектру впродовж виміру одного зразка (рис. 4.14)

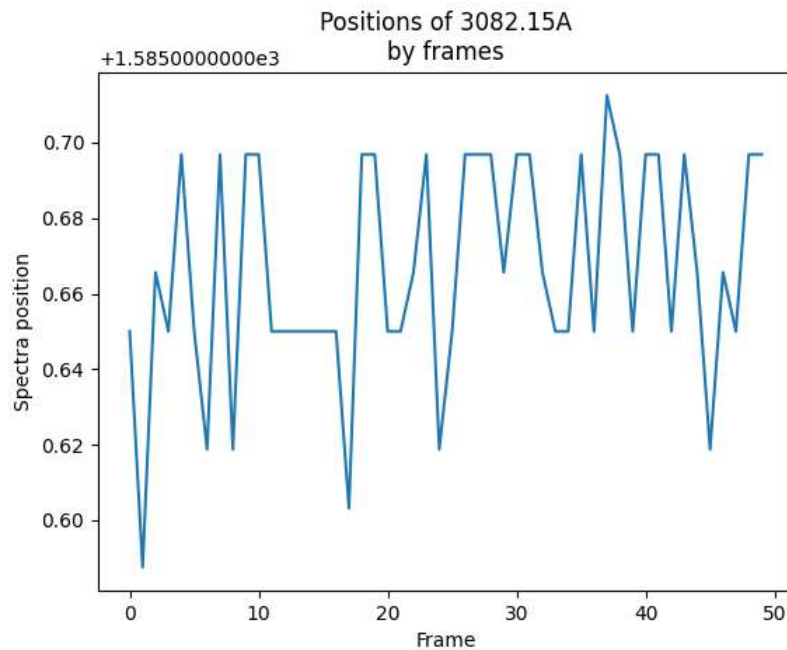


Рисунок 4.14 - Вирахувана позиція аналітичної лінії впродовж виміру одного стандартного зразка.

Рухомість зображення при фотометруванні залишилась у межах 0.1 піксела. Таким чином можна сказати, що вплив цього фактора є незначним.

Треба відмітити, що рухомість зображення спектра у фокальній площині суттєво залежить від обраної оптичної схеми освітлення щілини. Так, наприклад, безлінзова схема освітлення, яка зараз мабуть найпоширеніша, буде давати тим меншу рухомість зображення, чим далі від щілини розташовано розряд. Але з іншого боку інтенсивність сигналу при цьому падає як друга ступінь відстані від щілини – тобто дуже нелінійно. Тому розробникам доводиться знаходити компроміс між рухомістю зображення та кількістю світла, яке потрапляє на сенсор і в це може суттєво вплинути на амплітуду рухів зображення.

#### 4.2.3.2 Розподіл значень

Для достовірності оцінки статистичних показників треба оцінити закон розподілу в даних, тобто розподіл значень амплітуд спектральної лінії.

Для того, щоб збільшити масив даних для обробки були взяті дані з сенсору який зробив в процесі виміру зразка максимальну кількість кадрів. Ще, для того щоб ще збільшити виборку, використовувалась спектральна лінія основи (міді), амплітуда якої не змінюється від зразка до зразка. Такою лінією була взята система ліній  $\text{Cu } 4909.73\text{\AA}$ , яка, скоріше за все, майже зливається з іншим елементом основи –  $\text{Zn } 4911.62\text{\AA}$ . Як значення використовувався інтеграл під профілем між 2425-м та 2436-м пікселом, як це показано на рис. 4.15.

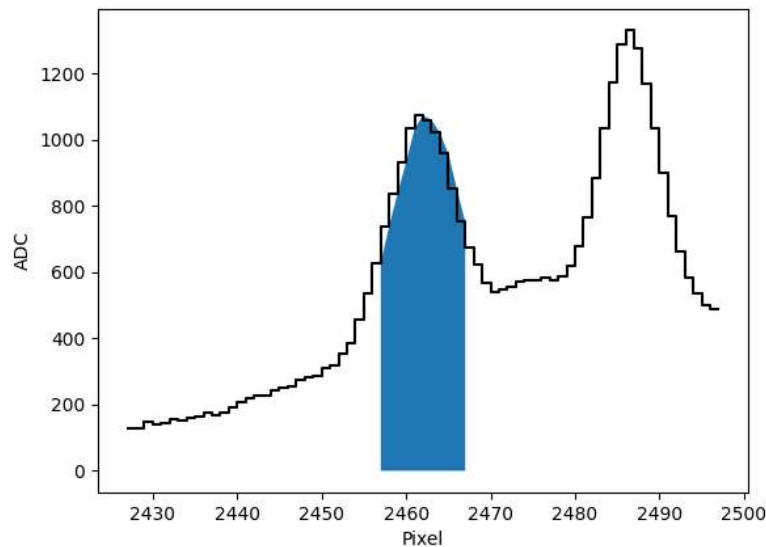


Рисунок 4.15 - Інтеграл під профілем системи спектральних ліній  $\text{Cu } 4909.73\text{\AA}$  та  $\text{Zn } 4911.62\text{\AA}$ .



Кількість значень які були отримані за таких умов дорівнювала 1200. За цими даними були вистроєні гістограма розподілу (рис. 4.16, а) та квантіль-квантіль графік (рис. 4.16, б) в якому як теоретичний розподіл використовувався розподіл Гусса.

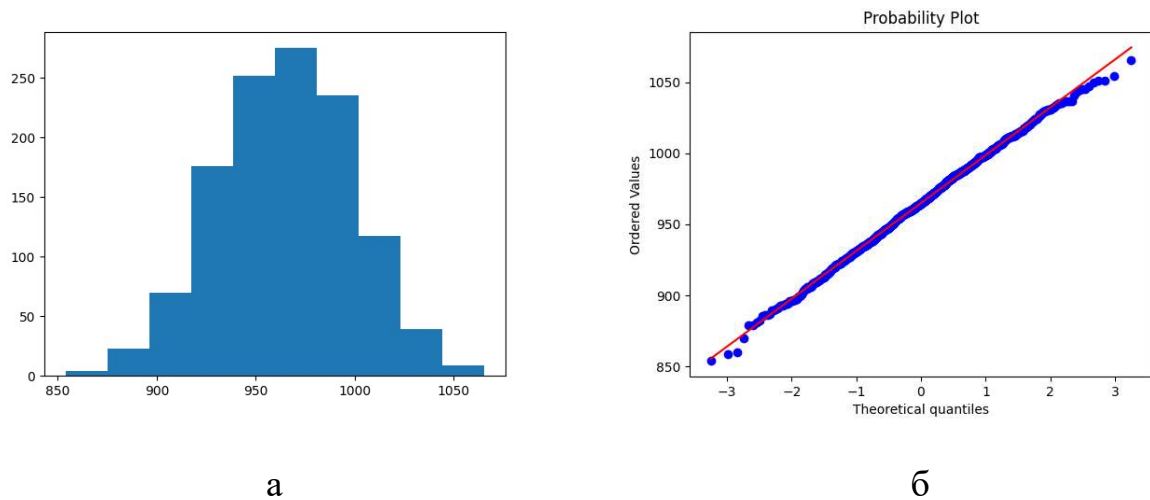


Рисунок 4.16 - Гістограма (а) та квантіль-квантіль графік (б) розподілу значень амплітуд системи спектральних ліній Cu 4909.73Å та Zn 4911.62Å.

Як можна бачити на квантіль-квантіль графіку майже всі дані розташовані вздовж діагональної прямої. Це доводить, що розподіл амплітуд спектральних ліній дуже близький до нормального розподілу та припущення щодо нормального розподілу значень – є цілком коректним.

### 4.3 Використання методики вимірювання амплітуди спектральної лінії в астрономії

Атомно-емісійний спектр, якщо він не зареєстрований у своєму розвитку в часі, є одомірним сигналом. Як було сказано вище, для багатьох

спектрометрів апаратна функція спектромета (чи ФРТ) значно більша фізичної ширини емісійної спектральної лінії. То якщо взяти зображення зоряного неба, наприклад, зображення зоряного кульового скупчення NGC 6397, що отримане космічним телескопом Hubble [200] (рис. 4.17) та подивитись інтенсивність світла вздовж горизонтальної лінії на рівні 2000 пікселу з цієї фотографії, то ми отримаємо наступний графік (рис. 4.18 (а)).

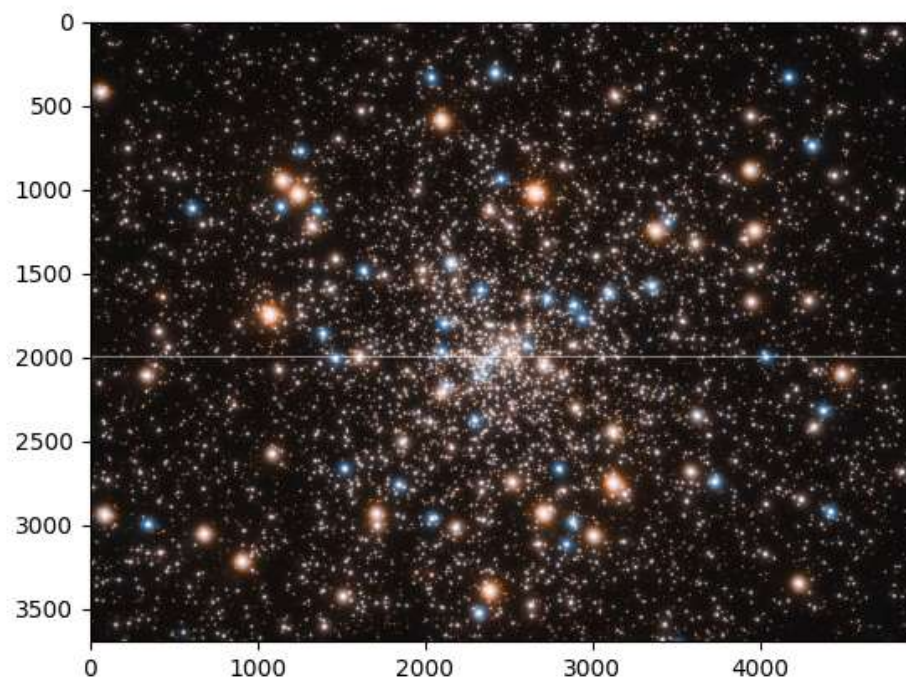
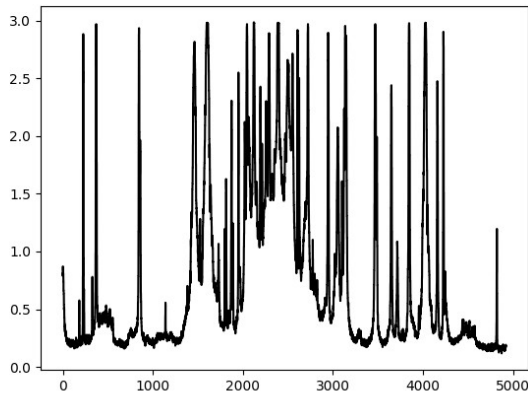


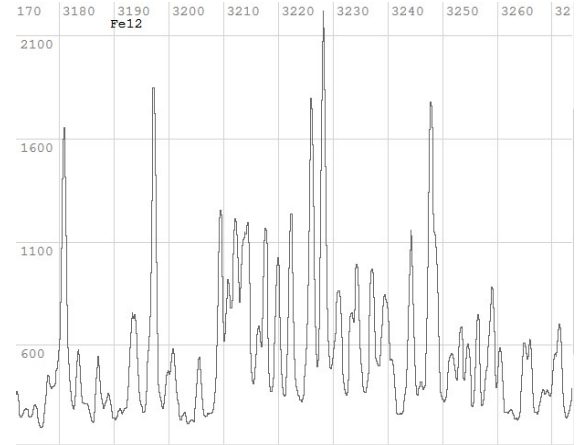
Рисунок 4.17 - Зображення зоряного кульового скупчення NGC 6397

отримане космічним телескопом Hubble [200] зроблене в проміжок часу між червнем 2004 р. та липнем 2005 р.

Його порівняння з наведеним поряд спектрм заліза (рис. 4.18 (в)) свідчить, що тут можна спостерігати всі особливості атомарних спектрів які були використанні у вище наведених алгоритмах та дозволяють спростити систему інтегральних рівнянь.



(a)



(b)

Рисунок 4.18 - Профіль освітлення отриманого на рівні 2000-ного рядку з рис. 4.17 (a), та для порівняння зображення спектру заліза (b).

Для більшої наглядності на наступному рисунку (рис. 4.19) наведено фрагмент розподілу інтенсивності освітлення з рис. 4.18 (a).

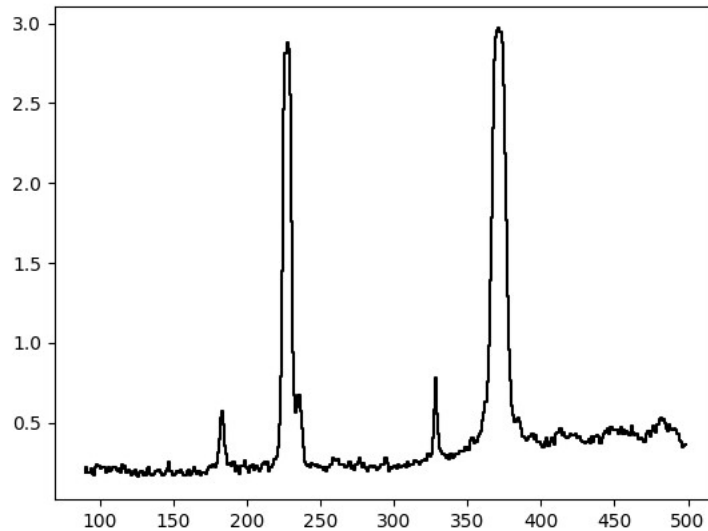


Рисунок 4.19 - Фрагмент графіку з рис. 4.18 (a).

Як можна бачити обидва зображення мають схожі особливості, хоча і викликані зовсім різними процесами:

Таблиця 4.6 - Особливості зображень та їх причини в АЕСА та астрономії.

| Особливість               | Причини  |   |
|---------------------------|--|---|
|                           | В емісійному спектральному аналізі   | В астрономічних зображеннях   |
| Плавний фон               | Неатомарні частинки, розігрів електродів та переходи вільних електронів на орбіти іонізованих атомів | Не розділені зірки, пильові туманності та різного роду паразитні підсвітки.         |
| Вузькі поодинокі піки     | Фізична ширина лінії   | Кутовий діаметр зірки   |
| Проміжки між піками       | Порівнянно невелика кількість орбіт та можливостей переходів   | Обмежена світосила та великі відстані між зірками                                   |
| Фіксоване положення піків | Фіксований набір орбіт   | Великі відстані та малі (порівнянно з відстанями) швидкостями пересування та часом. |

Основна відмінність полягає в двовимірності астрономічних даних. І хоча, як можна бачити, наведені алгоритми можна використовувати майже

прямо для кожної окремої строчки, але це не є оптимальним, та викладені підходи треба розширити до двовимірних підходів.

#### **4.4 Використання запропонованих підходів в інших галузях фізики.**

Наприкінці автор вважає необхідним відмітити, що запропоновані методики, хоча і були розроблені при розв'язанні проблем в атомно емісійному спектральному аналізі (АЕСА), але їх можна використати в інших галузях.

На приклад: методику визначення температури елементів за амплітудою шумів можна використати майже будь-де де є напівпровідники. Якщо можна відключати сигнал - можна використовувати амплітуду інтегрованого теплового шуму для визначення температури. Враховуючи, що це не потребує додаткових матеріальних затрат у вигляді окремих сенсорів і те, що вимірюється температура саме сенсора – це може бути дуже корисним.

Можна застосувати запропонований алгоритм підвищення розподільної здатності реєстратора які спираються на передбачуваності сцени яка сканується в координатних, часових, фазових, частотних та інших площинах. Більш того, якщо сигнал є вузькополосним, то високочастотний «дзвін», який виникає у разі помилок екстраполяції граничних умов, можна використовувати як критерій для уточнення граничних значень.

Для вимірювання амплітуди сигналу від джерел, координати яких змінюється за час вимірювання менше ніж розподільна здатність приладу спостереження (супутники на геостаціонарній орбіті [201], чи положення станцій РЕБ), але не повністю розділяються у будь-якій площині, маючи інформацію щодо апаратної функції, можна застосувати запропоновану

методику фотометрування спектральних ліній. Апаратна функція, у разі будь-якої антенної системи, є її діаграма спрямованості, і тоді, наприклад, з'являється можливість отримувати данні прозорості атмосфери в декількох напрямках на стаціонарні супутники навіть при умові використання супутникових конверторів великих розмірів, що еквівалентно великому розміру пікселю в оптичному сенсорі.

У разі якщо моніторяться рухомі об'єкти (літаки в аеропорту чи в повітрі, кораблі морськими радарми) можна спиратись на те, що вони мало рухомі, та кадр від кадру мало відрізняється, але коли вони будуть перетинатись в процесі свого руху мітки будуть менше впливати одна на одну, хоча в цьому випадку суттєво збільшиться об'єм розрахунків - оскільки з'явиться додаткові змінні.

Тобто враховуючи, що закони фізики та математики, на які спирається ця праця, в спостерігаємому всесвіті однакові, то доклавши деякі зусилля можна адаптувати запропоновані методи в багатьох галузях, а не тільки в АЕСА.

#### **Висновки до розділу 4**

На прикладі серії знімків реального емісійного спектра спектральної лампи ТМН, знятих за допомогою спектрографа ІСП-51 допрацьованого для можливості субпіксельного зсуву зображення, показано, що запропонований алгоритм збільшення роздільної здатності сенсорів - працює. Підтверджено, що плавність фону дозволяє екстраполювати недостатні значення і це робить можливим вирішити неповну систему лінійних рівнянь.

До реальних даних вимірювання 129 комплекту СЗ було застосовано алгоритм пошуку амплітуди спектральної лінії та фону. Методика дозволила,

базуючись на методі максимальної правдоподібності, відкинути відсутні в спектрі спектральні лінії які могли би бути присутні за інших умов збудження. Показано зниження СКВ вимірів більш ніж на 10% навіть в умовах накладення сусідніх ліній на лінії які були використані для вибудови калібрувальних графіків.

Той факт, що похибка знизилась на 10% показує, що похибка фотометрування не є домінуючою в разі використання іскро-дугових джерел випромінювання. Але можна припустити, що в разі використання більш стабільного джерела випромінювання (тліючий розряд, індуктивно зв'язана плазма, коронарного розряду) ця пропорція може суттєво покращитись, оскільки загальна нестабільність спектру дає значно більші похибки ніж ефект від компенсації перетинань. Крім того, якщо провести відповідну спектра-аналітичною роботу на обладнанні яке буде мати вбудований алгоритм вимірювання з компенсацією перетинань, то можна очікувати, що можна буде використовувати значно кращі лінії які поки що не дають доброго результату оскільки перетинаються з аналітичними лініями інших елементів. Фактично прибирається одне з джерел матричних ефектів в АЕСА. Тобто все це, потенційно, дозволяє отримати якісний стрибок у визначенні складу зразку, але для подібних оцінок необхідні серйозні міждисциплінарні випробування та дослідження.

Показано, що комбінація фіксованої апаратної функції та передбачуваність положення зустрічається не тільки в АЕСА а, наприклад, в астрономії. Схожість характеру сигналів отриманих з строки матричного сенсора телескопа з емісійними спектрами, теоретично, дозволяє використовувати подібні підходи в астрономії якщо треба підвищити саме точність фотометрування зірок у великому полі зору, де рухомість зірок може вважатись відсутньою.

## ВИСНОВКИ

В наведеному дослідженні основну увагу було приділено дослідженням впливу фізичних процесів перетворення випромінювання атомно-емісійного джерела в зображення спектрів, виправлення нелінійностей та отримання на базі цих зображень основних параметрів цього випромінювання для подальшого вирішення основної задачі спектрального аналізу.

Дослідження багатоелементних оптичних сенсорів, яке було виконане на базі ПЗЗ сенсорів TCD1304AP/DG, показало чисельні ефекти, що пов'язані з взаємодією інтегруючих та транспортних ланцюгів інтегральних сенсорів. Так на етапі отримання електричного сигналу з ПЗЗ сенсору було показано вплив температури сенсора на підставку та шуми сенсору та у свою чергу показана можливість впливу цих механізмів на відтворюваність даних протягом великого періоду часу. Такі особливості поведінки можна використовувати для вимірювання температури кристала, що дозволяє не використовувати додаткові температурні сенсори, які вимірюють температуру навколишніх конструктивних елементів, а не власно кристалу. До того ж показано, що певні особливості сигналу дозволяють вимірювати температуру саме кристалу з точністю до 0.5 градуса.

Як показує дослідження, для компенсації спотворень необхідно використовувати багатомірні залежності які спрямляють відгук в залежності від температури та витримки (часу накопичення опроміненні). Продемонстровано неоднорідність параметрів пікселів, що призводить до необхідності корегування параметрів кожного окремого пікселя. Запропоновано методика для вибудови передавальної характеристики кожного окремого пікселя впродовж експлуатації що дозволяє підняти



стабільність фотометрування спектральних ліній в різних температурних умовах.

На етапі обробки зображень емісійних спектрів, показана можливість використання ефекту блумінга в транспортному регістрі для суттєвого розширення динамічного діапазону ПЗЗ сенсорів в декілька разів за рахунок інтеграції заряду, який розпливається, що дозволяє збільшити динамічний діапазон у декілька разів. Це можливо лише при фотометруванні поодиноких спектральних ліній, але це цілком прийнято для умов АЕСА.

Дослідження було виконано на широко відомих ПЗЗ сенсорах фірми Toshiba TCD1304AP/DG та містить інформацію щодо поведінки їхніх певних характеристик в широкому діапазоні умов, а також наводить реальні залежності щодо реальних значень параметрів цих сенсорів. А з урахуванням широкого використання цих сенсорів в науці та техніці можна відмітити велику практичну цінність подібної інформації.

Наступним етапом після максимальної компенсації нелінійності є етап отримання характеристик спектра. Найбільш важливими є номенклатура та амплітуди спектральних ліній.

Запропоновано систему інтегральних рівнянь, що описує сигнал який фотометрується багатоеlementним сенсором, використовуючи апріорну інформацію щодо обладнання (шкалу довжин хвиль та апаратну функцію) та природи спектра (довжини хвиль випромінювання). Апріорні данні (положення ліній та форми апаратної функції) дозволяють звести таку систему інтегральних рівнянь до системи лінійних рівнянь, параметри якої уточнюються методом градієнтного спуску. Розв'язання цієї задачі дозволяє отримати необхідні параметри для вирішення зворотної задачі спектрального аналізу: номенклатуру та амплітуди спектральних ліній. Окремо треба

зазначити стійкість методу до розповсюдженої ситуації, коли на одну спектральну лінію накладається інша лінія.

Також, для аналізу ліній, що перетинаються, запропоновано методику підвищення роздільної здатності сенсору за рахунок використання навмисних зсувів зображення по сенсорам та розв'язання неповної системи рівнянь за рахунок використання особливості притаманних атомно емісійним спектрам – плавності фону.

В рамках дослідження було отримано оцінки застосування запропонованих методик обробки сигналів та зображень в умовах реальних виробничих лабораторій. Середньоквадратичне відхилення параметрів реальних спектрів оброблених за запропонованою методикою зменшилось на 9-15%.

Дослідження пропонує повний набір методик від обробки сигналу ПЗЗ сенсора до аналізу та вимірювання параметрів випромінювання необхідних для розв'язання зворотної задачі спектрального аналізу в атомно емісійної спектрометрії.

Запропоновані методики було перевірено не тільки в дослідно-лабораторних умовах, але і в умовах реальних спектро-аналітичних лабораторій на підприємствах Харкова, Луганська, Донецька, Маріуполя, Полтави, Києва та інших міст України.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Егоров А. Д., Моторненко А. П., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В., Корж В. Г., Скуратовский И. Г. Автоматизированный спектрометр для эмиссионного спектрального анализа // Радиофизика и электроника. 1999. - Т. 4. - № 3. - С. 148–153.
2. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В. Фотометрирование эмиссионных оптических спектров фотодиодными линейками // Радиофизика и электроника. 2002. - Т. 7. - № 2. - С. 422–425.
3. Yegorov A. D., Yegorov V. A., Yegorov S. A. Subpixel Detection of Spectrum Images by Photodiode Structures // Radio physics and radio astronomy. - 2009. - Т. 14. - №. 1. - С. 77.
4. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Сінельников І. Є. Дослідження можливості компенсації ефекта блумінга ПЗЗ-детекторів оптичного спектру // Технологія та конструювання в електронній апаратурі. - 2019. № 5–6. - С. 8–15.
5. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Синельников І. Є. Дуговий генератор плазми атомно-емісійного аналізатора з цифровим керуванням параметрами розряду // Радіофізика та електроніка. - 2020. - Т. 25, - № 3. - С. 78–88. - DOI : doi.org /10.15407/rej2020.03.078
6. Yegorov, A.D., Yegorov, V.A., Yegorov, S.A. Dynamic Range of CCD Photosensors for Atomic-Emission Analyzers // Journal of Applied Spectroscopy. – 2019. - 86(3). - pp. 443–448. (Scopus, WoS)
7. Егоров В.А., Егоров С.А. Метод снижения шумов при регистрации изображений многоэлементными CCD сенсорами.// 22й Міжнародний Молодіжний Форум “Радіоелектроніка та молодь у ХХІ столітті” ХНУРЕ, 17-19 квітня 2018р, Харьков. - С.156-157.

8. Єгоров С.А., Єгоров В. А., Кривенко О. В., Луценко В. І., Соболяк О.В. Оптимальне виявлення сигналів на фоні стаціонарних негаусових завад у системах атомно-емісійного спектрального аналізу. // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), Черкаси. - 2021р. – С. 99-101.
9. Єгоров С. А., Єгоров В. А., Єгоров А. Д., Луценко В. І. Отримання субпіксельної роздільної здатності при реєстрації спектрів атомно емісійного аналізу, // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), Черкаси - 2021р. – С. 96-98.
10. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Корж В. Г., Моторненко А. П., Скуратовский И.Г. Автоматизированный спектрометр на основе спектрографа ИСП-28 // Авиационно-космическая техника и технология. – 2000. – Вып. 18. – С. 235–241.
11. Егоров В. А., Егоров С. А. Автоматизированный атомно- эмиссионный спектрометр // Наука та інновації. – 2008. – Т. 4, – № 2. – С . 33–39.
12. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Еленская Л. И., Синельников И. Е. Исследование температурных эффектов при регистрации спектров фотоэлектрическими детекторами // Вісник НТУУ «КПІ». Приладобудування: збірник наукових праць. – 2014. – Вип. 48(2). – С. 74–80.
13. Єгоров А., Д., Єгоров В., А. and Єгоров С. А. Синельников І., Є, Удосконалені методики обробки даних в оптичних спектрометрах // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. – 2019. – Серія: технічні науки. – С. 46-50.
14. Егоров А., Егоров, В., Егоров С., Синельников И. and Бабаков М., 'Мультисенсорная камера для спектральных измерений на приборах с зарядовой связью линейной структуры', // Радіоелектронні і комп'ютерні системи – №2. – 2019. – С.80-88.

15. Єгоров В. А. Підвищення метрологічних та експлуатаційних характеристик елементів та систем атомно-емісійного спектрального аналізу. : дис. канд.. наук: 01.04.01 / Єгоров Вадим Анатолійович, Харків – 2020. – С.198.
16. A.S.Vakula, S.Yu.Polevoy, K.Yu.Sova, S.V.Nedukh, A.A.Girich, and S.I.Tarapov. Special features of low-temperature microwave ferromagnetic resonance in nanometer ferrite layer patterned by macroporous silicon substrate // *Low Temp. Phys.* – #49. – pp467 – 2023. doi: 10.1063/10.0017591
17. Ситанов И. Я. Определение марки стали по искре. / Москва, Машиностроение. – 1953. – 22с .
18. Барсуков В. И. Атомный спектральный анализ. / Москва, «Машиностроение-1», – 2005. – 132 с.
19. Каган Л. М. Комбинированные электрические разряды и их применение в эмиссионном спектральном анализе. / Минск: Наука и техника, – 1989. – 110с.
20. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. Часть 2. / Под ред. И. Л. Калинкина. - Санкт-Петербург. – 2005. – 1264 с.
21. Большаков А. А., Ганеев А. А., Немец В. М. Перспективы аналитической атомной спектрометрии // *Успехи химии.* – 2006. – Т. 75, – № 4. – С. 322–338.
22. Алов Н. В. и др. Основы аналитической химии. В 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. 5–е изд. Москва. – 2012. – Т. 2. – 416 с.
23. Трапицын Н. Ф. Высоковольтная дуга переменного тока как источник света для эмиссионного спектрального анализа. / Фрунзе: Илим. – 1986. – 150 с.

24. Жеенбаев Ж. Ж., Энгельшт В.С. Двухструйный плазмотрон. / Фрунзе: Илим. – 1983. – 202 с.
25. Сайченко А. Н., Сайченко Л. А., Энгельшт В. С. Спектрально-сцинтилляционный анализ на двухструйном плазмотроне. / Москва. – 1992. – 112с.
26. Чудинов Э. Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. / Итоги наука и техники. Серия: аналитическая химия. – Т.2. – М. ВИНТИ. – 1990. – 250с.
27. Дресвин С. В., Бобров А. А. и др. Высокочастотные и сверхвысокочастотные плазмотроны. / Новосибирск: Наука. – 1990. – 318с.
28. Григорович К. В., Яйцева Е. В. Спектрометры тлеющего разряда— новое перспективное направление в приборостроении // Аналитика и контроль 2002. – № 2. – 2002. – С. 143-150.
29. Чичерская А. Л., Пупышев А. А. Определение толщины гальванических покрытий Ni-P, Sn-Bi и Sn-Pb методом атомно-эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом постоянного тока // Аналитика и контроль. 2015. – № 1. – 2015. – Т. 19. – №. 1. – С. 21-31.
30. Свентицкий Н. С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. / Москва, Физматгиз. – 1961. – 314 с.
31. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. Техника и практика спектроскопии. // Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1976. – С. 250.
32. Andor's Mechelle ME5000 spectrograph. URL : <https://andor.oxinst.com/products/mechelle-spectrograph/> (Дата звернення 12.02.2022).

33. Ухов А. А. Влияние тактовых импульсов на уровень шумов ПЗС-фотоприемников // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ. 2014». – №. 6. – 2014. – С. 15-19.
34. Ухов А. А. Применение цифровой двойной коррелированной выборки для обработки сигнала линейного ПЗС-фотоприемника // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ. 2014». – 2014. – №. 7. – С. 11-14.
35. Мешкова О. Б. Алгоритм калибровки приборов спектрального анализа материалов, инвариантный воздействию влияющих факторов : дис. канд. наук, Специальность ВАК РФ 05.11.13, Омский государственный технический университет. – 2012. – С.205.
36. Одинец А. И., Кузнецов А. А., Малиновский С. К. Разработка способов дальнейшего повышения точности спектрального анализа с помощью виртуальных эталонов // Омский научный вестник. – №. 7 (43). – 2006. – С. 75-79.
37. Белякова И. С. и др. Влияние матричного компонента при атомно-эмиссионном определении примесных элементов в висмуте с использованием концентрирования // Современные тенденции развития науки и технологий. – №. 10-3. – 2016. – С. 39-44.
38. Шабанова Е. and Васильева И. Использование многомерных градуировок для атомно-эмиссионного определения бора и фосфора в продуктах производства кремния // Аналитика и контроль 2011. – № 3. – 2011. – С. 353-362.
39. Марукович Е.И. Эмиссионный спектральный анализ / Е.И.Марукович, А.Г.Непокойчицкий; Ин-т технологии металлов НАН Беларуси. - Минск: Беларус. навука, 2013. – 307 с.: ил. – ISBN 978-985-08-1613-9.

- 40.Буравлев Ю. М. Уменьшение влияния структуры и состава пробы при спектральном анализе сплавов путем вариации параметров источника / Сталь. – № 10. – 1966. – С. 939–942.
- 41.Бабанская Л. Н. Исследование структуры и состава сплавов в зоне воздействия низковольтного искрового разряда в аргоне : дис. кандидата тех. наук : Киев, – 1980. – 139 с.
- 42.Буравлев Ю. М., Милославський О. Г. Атомно-емісійний спектральний аналіз металів і сплавів / за ред. Ю. М. Буравлева. Донецьк. – 2002. – 362 с.
- 43.Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Синельников І. Є. Дуговий генератор плазми атомно-емісійного аналізатора з цифровим керуванням параметрами розряду // Радіофізика та електроніка. – 2020. – Т. 25. – №3. – С. 78–88. DOI : doi.org /10.15407/rej2020.03.078
- 44.Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – №. 1. – С. 12-21.
- 45.Ухов Андрей Александрович. Оптические спектрометры с многоэлементными фотоприемниками. канд. дис. доктора наук: 05.11.07. СПб.: С.-Петербург. – Гос. электротехн. ун-т. – 2015. – С. 290.
- 46.Отмахов В., Петрова Е.В. Метод дуговой атомной спектрометрии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров: учебно-методическое пособие:[для студентов химических факультетов вузов, аспирантов, работников научно-исследовательских и аналитических лабораторий]. – 2014. – С. 76.
- 47.Зильберштейн Х. И. (ред.). Спектральный анализ чистых веществ. –



- Химия. – Ленинград. отд-ние, – 1971. – С. 416.
48. Буянова Е. С. Учебно-методический комплекс дисциплины "Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов": - 2018 Режим доступа: <https://study.urfu.ru/Aid/ViewFiles/1102881> Дата доступа: 20.02.2021.
49. Шабанова Е. В. Многомерная обработка спектральной информации в дуговом атомно-эмиссионном анализе природных и техногенных образцов: PhD thesis, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН(ИГХ СО РАН), – 2013. – С. 280.
50. Кривцун И. Модель испарения металла при дуговой, лазерной и лазерно-дуговой сварке // Автоматическая сварка. – 2001. – №3 – С. 3-10.
51. Крикент, И., Кривцун, И., Демченко, В. Моделирование электрической дуги с тугоплавким катодом и испаряющимся анодом // Автоматическая сварка. – 2014. – №9. – С.19-26.
52. Кошель Е. С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ в контроле качества редкоземельных металлов и их оксидов. - PhD thesis. специальность - 02.00.02 – 2018. – Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет». – С.192.
53. Нехин М., Кузнецов А. and Шапон, П. Спектрометр тлеющего разряда PROFILER-2-мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов, // Аналитика. – 2012. – №. 4. – С. 34-43.
54. Григорович К. and Яйцева Е. Спектрометры тлеющего разряда—новое перспективное направление в приборостроении, // Аналитика и контроль. – 2002. – № 2. – 2002. – С. 143-150.
55. Сенина Е., Крючкова Г. Ю. and Сергеева И. Использование

- спектрометра тлеющего разряда SPECTRUMA GDA750 HP фирмы SPECTRO для послойного анализа покрытий и дефектов на поверхности проката // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73. – №. 2. – С. 18-20.
56. Stenholm S. Foundations of laser spectroscopy / Courier Corporation. – 2005. – 269с.
57. Пупышев А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – №. 1 (II). – С. 15-32.
58. Семенов З., Ващенко, П., Лабусов, В., Неклюдов, О. and Болдова, С. Алгоритм расчета формы фона в последовательности атомно-абсорбционных спектров с непрерывным источником излучения // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – №. 1. – С. 129-132.
59. Пупышев А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – №. 1 (II). – С. 15-32.
60. Пупышев А. А. and Данилова, Д. А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Ч. 1. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. – 2001. – № 2. – 2001. – С. 112-136.
61. Петров, А. М. Определение примесного состава чистых цветных и редких металлов методом дугового атомно-эмиссионного анализа с применением МАЭС: дис. канд. наук, специальность ВАК РФ02.00.02 – Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности. / Петров Александр Михайлович. – 2012. – 191с.

62. Пупышев, А. А. Спектральные помехи и их коррекция в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2019. – Т. 85. – №. 1 (II). – С. 15-32.
63. Ефимов, А. В. Развитие методов комплексного спектрального анализа многокомпонентной движущейся плазмы импульсных разрядов: дис. канд. наук, специальность ВАК РФ01.04.08. Объединенный институт высоких температур РАН. / Ефимов, Александр Валерьевич. – Москва. – 2017. – 144с.
64. Хомиченко Н., Шаверина А., Цыганкова А. and Сапрыкин А. Разработка ИСП-АЭС методик анализа кремния, германия и их оксидов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2015. – Т. 81. – №. 6. – С. 10-15.
65. Струнина Н.Н., Байсова Б.Т. Изучение влияния матрицы на интенсивность линий элементов при атомном эмиссионном спектральном анализе. // Химическая физика и мезоскопия. – №20 (1). – 2018. – С.130-136.
66. Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Васильев И. Л. Применение маэс для автоматизации дугового атомно-эмиссионного анализа // Аналитика и контроль. – 2005. – Т. 9. – №. 2. – С. 150-156.
67. NIST Spectral line data base. [Электронный ресурс] - Режим доступа: [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html). - Дата звернення: 21.02.2022.
68. Зайдель А. Н. Основы спектрального анализа / Наука, Москва. – 1965. – 324с.
69. Белякова И., Машин Н., Туманова А. and Черняева Е. Влияние матричного компонента при атомно-эмиссионном определении примесных элементов в висмуте с использованием концентрирования // Современные тенденции развития науки и технологий. – 2016. – №. 10-

3. – С. 39-44.
70. Косых, В., Шаталов, И., Лабусов, В., Неклюдов, О. Методы обработки кинетики спектров для снижения пределов обнаружения элементов // Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – 2009. – С. 34.
71. ГОСТ 18895-97. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. СТАЛЬ. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. 1997. – Введ. 1998–01–01. – М. : Изд.-во стандартов. – 1997. – IV. – 15 с.
72. ГОСТ 7727-81. МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ. СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ. Методы спектрального анализа. 1981. – Введ. 1982–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 1981. – IV, 16 с.
73. ГОСТ 27981.1-88. Copper of high purity. Methods of atomic-spectral analysis, 1988.
74. ГОСТ 24978-91. Copper-zinc alloys. Methods for determination of zinc, 1991.
75. ГОСТ 6012-98. Никель, Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа, 1998. – Введ. 1999–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 1996. – IV, 12 с.
76. ГОСТ 15483.10-2004. Олово. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа, 2004. – Введ. 2005–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 2004. – IV, 16 с.
77. ГОСТ 8857-77. Свинец. Метод спектрального анализа, 1977. – Введ. 1978–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 1977. – IV, 11 с.
78. ГОСТ 13348-74. Сплавы свинцово-сурьмянистые. Метод спектрального анализа, 1974. – Введ. 1975–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 1974. – IV, 10 с.
79. ГОСТ 12563.2-83. Золото-палладиевые сплавы. Метод спектрального анализа, 1983. – Введ. 1984–01–01. – М. : Изд.-во стандартов, 1983. –

IV, 12 с.

80. ГОСТ 12551.2-82. Платино-медные сплавы. Методы спектрального анализа, 1982. – Введ. 1983-01-01. – М. : Изд.-во стандартов, 1982. – IV, 11 с.
81. ГОСТ 17234-71. Золотые сплавы. Метод определения содержание золота и серебра, 1971. – Введ. 1972-01-01. – М. : Изд.-во стандартов, 1971. – IV, 13 с.
82. ГОСТ 27973.1-88. Золото. Методы атомно-эмиссионного спектрального анализа, 1988. – Введ. 1999-01-01. – М. : Изд.-во стандартов, 1998. – IV, 15 с.
83. De Galan, L. The possibility of a truly absolute method of spectrographic analysis // *Analytica Chimica Acta*. – 1966. – Т. 34. – С. 2-8.
84. Майорова А. В. и др. Оценка эффективности применения внутренней стандартизации при анализе железорудного сырья и шлаков методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // *Бутлеровские сообщения*. – 2013. – Т. 35. – №. 9. – С. 47-54.
85. Козьмин В. А. и др. Государственные стандартные образцы сталей, сплавов и чугунов с аттестованными содержаниями микропримесей. Проблемы и успехи // *Эталоны. Стандартные образцы*. – 2008. – №. 2. – С. 44-51.
86. Отмахов В., Петрова, Е. В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава на графитовой основе // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2012. – Т. 78. – № 1-2. – С. 82-85.
87. Иванов В. А. and Сухомлинов В. С. Генератор Дугового Разряда - 2004.
88. Боровиков В., Петроченко Д., Пищенко С., Путьмаков А. и Селюнин Д. Универсальный источник возбуждения спектров для атомно-

- эмиссионного спектрального анализа" Везувий-2" // Аналитика и контроль. – 2005. – № 2. – 2005. – С. 125-128.
89. Тагильцев А. П. and Тагильцева Е. А. Дуговые плазматроны для спектрального анализа Научные ведомости БелГУ. Сер. Физико-математические науки. – 2006. – №6(26), вып.12. – С. 122-135.
90. Николаев Н. С., Колоненко А. Л., Внукова Н. Г, Зайцев, Н. К. Устройство Стабилизации Дугового Разряда На Основе Вращающегося Магнитного Поля // Красноярск: Сибирский федеральный ун-т. – 2014. – С 1-4
91. Королев А. Е. Оптимизация режима спектрального анализа // Вестник государственного аграрного университета Северного Зауралья. – 2013. №. 4. – С. 67-68.
92. Спрыгин, Г. С. Развитие метода атомно-эмиссионной спектроскопии с тлеющим разрядом для послойного анализа покрытий на металлах и сплавах: дис. канд. техн. наук. специальность ВАК РФ: 02.00.02 / Спрыгин, Георгий Сергеевич – 2010. – 116с.
93. Валеева Н. И. и др. Выбор оптимальных алгоритмов обработки эмиссионных спектров низколегированных сталей при определении никеля // Вестник Технологического университета. – 2020. – Т. 23. – №. 11. – С. 77-81.
94. Кузнецов А. А., Мешкова О. Б., Слептерев В. А. Исследование факторов, влияющих на результаты измерения интенсивностей при спектральном анализе материалов // Омский научный вестник. – 2011. – №. 3 (103). – С. 242-245.
95. Слептерев В. А. Алгоритмы Реализации Виртуальных Эталонов В Приборах Спектрального Анализа Материалов : дис. канд. наук, Шифр специальности: 05.11.13. Омский государственный технический университет / Слептерев, Виталий Александрович. – 2014. – 139с.

96. Царев В. И. Использование корреляционных связей параметров оптических спектров в задачах атомного эмиссионного спектрального анализа конденсированных сред: дис. доктора физ-мат наук, Специальность ВАК РФ01.04.05 Дальневост. гос. ун-т путей сообщ. Хабаровск. / Царев Владимир Ильич. – 2004. – 239с.
97. Бодин Н. С. Корреляционный анализ эмиссионных спектров алюминиевых сплавов и жидкостей, возбуждаемых высоковольтной искрой и лазерной искрой: дисс. канд. наук, Специальность ВАК РФ01.04.05, Институт физики и информационных технологий Дальневосточного государственного университета. / Бодин Николай Степанович – 2000. – 120с.
98. TCD1304AP Toshiba CCD Linear image sensor. Data Sheet. TOSHIBA 15 р. – Режим доступа: <http://www.spectronicdevices.com/pdf/TCD1304AP.pdf> – Дата звернення: 03.08.2020
99. TCD1304DG Toshiba CCD Linear image sensor. Data Sheet. TOSHIBA 15 р. – Режим доступа: <http://www.spectronicdevices.com/pdf/TCD1304DG.pdf> – Дата звернення: 03.08.2020
100. CHIRIL A, C., SZOLGA, L. A. Optical Spectrometer using a Linear CCD image sensor SAT. / 2017. – pp120.
101. Кострин, Д., Ухов, А. Светосигнальная характеристика ПЗС-фотоприемника в области больших световых потоков // Контроль. Диагностика (т5) – 2013 – С. 40-42.
102. Бурмий Ж., Золотарева Н., Хвостиков В., Гражулене С. Расширение линейного динамического диапазона фотоэлектрической регистрации эмиссионных спектров, // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – №76(3). – 2010. – С. 9-13.

103. Kostrin D., Lisenkov A., Uhov A., Ramazanov A., Analysis of the plasma radiation spectra with lines of significantly varying intensity // Journal of Physics: Conference Series, **729**(1) – 2016. – С. 12-29.
104. Simon V. A., Kostrin D. K., Uhov A. A., Ramazanov A. N., Lisenkov A. A., Modification of the photosensitive CCD structures for application in the spectrometric equipment // '2017 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus)', – 2017 – С. 342-345.
105. Sony, 'Product selection guide. Linear sensor'. - Режим доступа: <https://www.sony-semicon.com/en/products/is/industry/selector.html> – Дата звернення: 02.01.2022.
106. AdvancedMEMS (), 'Line Array Sensor Comparison. (Hamamatsu S11639, Sony ILX511B, Toshiba TCD1205DG)'. - Режим доступа: <https://www.semanticscholar.org/paper/Line-Array-Sensor-Comparison-Hamamatsu-S-11639-Sony-Mccormick/75eae979cb7cdf21e446daea5c323ce024c5dd85> – Дата звернення: 03.01.2022.
107. Li W., Ogunbona P., Shi Y., Kharitonenko I. 'CMOS sensor cross-talk compensation for digital cameras // IEEE Transactions on Consumer Electronics. – 48(2). – 2002. – С. 292--297.
108. Patent: US20060180741A1, United States Agranov Gennadiy, Li Xiangli, Altice Peter Parker, Mauritzson Rick Method and apparatus for dark current and hot pixel reduction in active pixel image sensors – 2008. – Publication: 2008-05-27.
109. Connolly P., Ren X., Henderson R., Buller G. Hot pixel classification of single-photon avalanche diode detector arrays using a log-normal statistical distribution // Electronics letters – 55(18). – 2019. – С.1004-1006.
110. Борисович Б. А. Совершенствование методики процесса отбора пзс



- матриц / Научный прогресс(4) – 2018 – 43с.
111. Зайдель. Техника и практика спектроскопии / Москва. «Наука» – 1972. – 375с.
  112. Лабусов, Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров маэс средство измерения для атомно-эмиссионного спектрального анализа: дис. канд. тех. наук, Специальность ВАК РФ05.11.07. Интерэкспо Гео-Сибирь, / Лабусов Владимир Александрович, Новосибирск – 2011. – 241с.
  113. Мирошниченко В.Л., Селюнин Д.О. О современных методах аппроксимации экспериментальных данных. // Материалы X международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». – 2011. – С.22-28.
  114. Семёнов З. В., Лабусов В. А., Неклюдов О. А., Ващенко П. В. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов 81, – по. 1. – 2015. – С. 135-142.
  115. Сизиков В. С. Прямые и обратные задачи восстановления изображений, спектроскопии и томографии с MatLab. СПб.: Лань, 2017.
  116. Каламбет Ю., Козьмин Ю., Самохин А. Фильтрация шумов. Сравнительный анализ методов // Аналитика(5) – 2017. – С. 88-101.
  117. Исаевич А.В., Козловский А.С., Лутковский В.М., Мисаков П.Я., Назаров П.В. Снижение погрешности определения элементов в атомно-эмиссионном спектральном анализе // Весці НАН Беларусі. Сер. Фіз.-мат. навук. – 2001. – № 2. – С. 80-85.
  118. Сибгатуллин М. Э. Методы обработки оптических спектров звезд на основе вейвлет-анализа.: кандидат физико-математических наук, Специальность ВАК РФ01.04.05. / Сибгатуллин Мансур Эмерович –

- Казань. – 2006. – С.119.
119. Горошко М. А. Разработка методов обработки оптических спектров с использованием вейвлет-анализа : дис. канд. тех.-наук., специальность ВАК РФ05.13.18. / Горошко Марина Александровна Калуга, – 2013. – С.151.
120. Конюшенко И. О., Немец В. М., Носов А. С. Применение вейвлет-анализа для расширения возможностей атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов на примере набора стандартных образцов латуни // Вестник Санкт-Петербургского университета. – Серия 4. – Физика. Химия – 1(4). – 2014. – С. 479-490.
121. Sizikov Valery, Denis Sidorov. Discrete spectrum reconstruction using integral approximation algorithm. // Applied Spectroscopy 71, no. 7 –2017. pp1640-1651.
122. Sizikov V. S., Stepanov A. V. Method of training examples in solving inverse ill-posed problems of spectroscopy. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики 15. – No. 6 – 2015. – С.1147-1154.
123. Гончарский А. В., Черепашук А. М., Ягола А. Г. Численные методы решения обратных задач астрофизики. / Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., – 1978. – 336с.
124. Кей С. М., Марпл С. Л. Современные методы спектрального анализа: Обзор. // ТИИЭР 69. – no. 11. – 1981. – С.5-8.
125. Кривых А. В., Сизиков В. С. Обработка дискретных спектров с помощью алгоритма интегральной аппроксимации. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики 5 (75). – 2011. – С.14-18.
126. Бодин Н. С. Корреляционный анализ эмиссионных спектров алюминиевых сплавов и жидкостей, возбуждаемых высоковольтной и

- лазерной искрой : дис. канд. физ-мат. наук, специальность ВАК РФ01.04.05 – Ин-т физики и информационных технологий / Бодин, Николай Степанович. – 2000. – С.120.
127. Гилазутдинова Р. Р., Юсупов Р. А., Бахтеев С. А. Регрессионный анализ зависимостей аналитических сигналов Si, Mn, Cr от их концентраций в низколегированных сталях // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 9. – С. 150-152.
128. Кузнецов А. А. и др. Способ измерения параметров спектральных линий при спектральном анализе. – 2007. Патент РФ.
129. Петров А. А., Пушкарева Е. А. Корреляционный спектральный анализ веществ. Кн. 2. Анализ конденсированной фазы. С.-Пб / Химия. – 1993. – 272с.
130. Горский Е. В., Лившиц А. М. Учет межэлементных влияний при анализе высоколегированных сталей на эмиссионном спектрометре ПАПУАС-4 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2017. – Т. 83. – №. 2. – С. 26-30.
131. Дробышев А. И., Савинов С. С. О некоторых особенностях регистрации спектра и фотометрирования спектральных линий с помощью цифрового спектрографа на базе МФС МАЭС // Приборы и техника эксперимента. – 2013. – №. 6. – С. 56-56.
132. Кострин Д. К. Автоматический поиск положения спектральных линий при анализе спектров излучения плазмы //Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2014. – №. 6. – С. 11-15.
133. Ухов А. А. Адаптивная фильтрация шумов оптических линейчатых спектров // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2014. – №. 10. – С. 10.
134. Гаранин В. Г., Неклюдов О. А., Петроченко Д. В., and Смирнов А. В. "Атом"—программное обеспечение анализатора МАЭС. //

- Аналитика и контроль. – 2005. – № 2 (2005). – С. 116-124.
135. Путьмаков А. Н., Комиссарова Л. Н., Шелпакова И. Р. О некоторых возможностях повышения эффективности атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб // Аналитика и контроль. – 2008. – № 3/4. – С. 120-129.
136. Гаранин В. Г. и др. Программное обеспечение атомно-эмиссионного спектрального анализа (программа "Атом") // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – №. 1-2. – С. 69-74.
137. Бокк Д., Лабусов В., Зарубин И., Гаранин В. Однолинзовая оптическая система освещения входной щели вакуумного спектрометра "гранд-эксперт" // Применение анализаторов МАЭС в промышленности. – 2016 – С. 190-196.
138. Пупышев А.А. О возможности снижения систематических и случайных погрешностей атомноэмиссионного спектрального анализа с использованием многолинейчатой градуировки. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 83(1). – 2017. – С. 20-30.
139. Васильева, И. Е. , Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов: дис. доктора тех.-наук, Специальность ВАК РФ02.00.02, Гиредмет. / Васильева, Ирина Евгеньевна. Москва – 2006 . – 328с.
140. Приборы с зарядовой связью / под ред. Хоувза М., Моргана Д.: Пер. с англ. Москва, – 1981. – 376 с.
141. Скоростная матрица LUPA-300. Режим доступа : <https://www.fastvideo.ru/info/sensor/cypress/lupa300.htm> Дата звернення: 26.09.2021.
142. CHIRIL Ǻ С., SZOLGA L. A. Optical Spectrometer using a Linear

- CCD image sensor // SAT. – Т. 3. – С. 120-129.
143. Guodong W. et al. Design and key technology research of portable UV-VIS spectrometer // Opto-Electronic Engineering. – 2018. – Т. 45. – №. 10. – С. 180-195.
144. Emmanuel N. et al. Fabricating a Low-Cost Raman Spectrometer to Introduce Students to Spectroscopy Basics and Applied Instrument Design. // Chemical education. – 2021. – С.2109-2116. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01028>
145. Каштанов Н. В. Низаметдинов А. М. Черторийский А. А. Применение многоэлементной фотоприемной линейки в датчике толщины пластиковой нити // Вузовская наука в современных условиях. – 2020. – С. 175-178.
146. Shevelko A. P. Spectral instruments for x-ray and VUV plasma diagnostics // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, – 2018. – Т. 1115. – №. 2. – С. 022042.
147. Кострин Д. К. Разработка и исследование спектрометрического программно-аппаратного комплекса для анализа светоизлучающих диодов. канд. дис., специальность ВАК РФ05.11.07, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина) / Кострин Дмитрий Константинович. – 2013. – С.130.
148. Kostrin D. K. Lisenkov A. A. Uhov A. A. Ramazanov A. N. Analysis of the plasma radiation spectra with lines of significantly varying intensity. // Journal of Physics: Conference Series, vol. 729, no. 1, p. 012030. IOP Publishing, – 2016. – С.1-8.
149. Simon V.A. Kostrin D.K. Uhov A.A. Ramazanov A.N. Lisenkov, A.A. Modification of the photosensitive CCD structures for application in the spectrometric equipment. // 2017 IEEE Conference of Russian Young

- Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIconRus). – 2017. – С. 342-345.
150. Huang Ch. Xia G. Chang Y. Hong J., Lu H. General study and resolution improvement in an UV-responsive coated enhancement CCD spectrometer // OSA Continuum. 2019. – Vol. 2, – Issue 4, – pp. 1065-1079. <https://doi.org/10.1364/OSAC.2.001065>
151. Dial, Oliver E. CCD performance model. // Surveillance Technologies. – Vol. 1479. – 1991. – pp. 2-11.
152. The CCD Image Sensor published by Thomson Composants Militaires et Spatiaux. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.chronix.co.jp/chronixjp/material/pdf/chronix/CCD-Image-Sensor-English.pdf> Дата звернення: 22.01.2022.
153. Bigas M. Enric Cabruja Josep Forest Joaquim Salvi. "Review of CMOS image sensors." // Microelectronics journal 37. – No. 5 – 2006. – pp433-451.
154. Winkler A.W. Zagar B.G. Characterization and Compensation of the Fixed Pattern Noise in the Output of a CCD Camera. // Sensors & Transducers. – 207(12). – 2016. – p.65.
155. Егоров В. А., Егоров С. А., Синельников И. Е. Исследование температурных эффектов при регистрации спектров фотоэлектрическими детекторами // Функциональные и конструкционные материалы : материалы 3-й международной научно-технической конференции НТЦ «Реактивэлектрон» НАНУ, 11–14 ноября 2013 г. – Донецк. – 2013. – С. 85.
156. Егоров А. Д., Егоров С. А., Егоров В. А., Синельников И. Е. Влияние температуры на чувствительность CCD сенсоров фирмы Toshiba TCD1304AP и TCD1304DG. // Современные проблемы дистанционного зондирования, радиолокации, распространения и

- дифракции радиоволн : Всероссийские Армандовские чтения, 28–30 мая – 2019 г., Муром. – С. 625–629. – URL : [http://www.mivlgu.ru/conf/armand2019/sbornik-2019/pdf/S4\\_38.pdf](http://www.mivlgu.ru/conf/armand2019/sbornik-2019/pdf/S4_38.pdf)
157. Егоров С. А., Егоров В. А. Исследование нелинейности чувствительности ПЗС сенсоров TCD1304 и влияющих на нее факторов // Современные проблемы дистанционного зондирования, радиолокации, распространения и дифракции радиоволн : Всероссийские Армандовские чтения, 28–30 мая – 2019 г., Муром. – С. 635–638. – URL : [http://www.mivlgu.ru/conf/armand2019/sbornik-2019/pdf/S4\\_40.pdf](http://www.mivlgu.ru/conf/armand2019/sbornik-2019/pdf/S4_40.pdf)
158. Connolly P. W. R., Ximing Ren, R. K. Henderson, Gerald S. Buller. Hot pixel classification of single-photon avalanche diode detector arrays using a log-normal statistical distribution. // Electronics Letters 55, – No. 18 – 2019 – p. 1004-1006.
159. MCP4725 - 12-Bit Digital-to-Analog Converter with EEPROM Memory in SOT-23-6 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ww1.microchip.com/downloads/en/devicedoc/22039d.pdf> – Дата звернення: 2020-05-10
160. Барскіі А. А. Общая теорія статистики. - Изд-во Московского университета. – 1977. – С.326.
161. N. V. Ruzhentsev, V. K. Volosyuk, V. V. Pavlikov, S. S. Zhyla, V. V. Kosharskyi, G. S. Cherepnin, E. O. Tserne UAV target detection using radiometers of X, K, KA, AND W bands // Telecommunications and Radio Engineering. – Vol. 79, – 2020. – Is. 17. – P. 1489-1512.
162. Yuu, F.T. Introduction to the theory of diffraction, information processing and holography. / M. Sov. radio. – 1979. – pp.304.
163. Peisakhson I.V. Optics of spectral instruments. / Ed. 2nd, add. and revised., L., "Mechanical Engineering" (Leningrad Branch). – 1975 - pp.312.

164. Labusov V.A., Popov V.I., Putmakov A.N., Behterev A.V., Selunln D.O. MAES analyzers and their usage for registration and processing atomic-emission spectra. // Аналитика и контроль. – 2005. – № 2, – pp.110-115.
165. Labusov V.A. Multichannel optical image analyzers for atomic emission spectral analysis: Doctoral dissertation, "Optical and optoelectronic devices and complexes". Novosibirsk. – 2005. – 237с.
166. Maksutov, D.D., Astronomical optics. / Ripol Classic. – 1946. – pp.395
167. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А. Получение субпиксельного разрешения при регистрации изображений спектров фотодиодными структурами // Физика звездных атмосфер: химический состав, магнетизм и поверхностные неоднородности : материалы международной научной конференции, 17–23 июня. 2007 г. : тезисы докл. Крым, Известия крымской астрофизической обсерватории. – 2008. – Т. 104. – № 2. – С. 51.
168. Shelpakova I.R., Garanin V.G., Chanysheva T.A. Analytical Capabilities of a Multichannel Emission Spectrum Analyzer (MAES) // Spectral Analysis. Analytics and control. – 1998. – No. 1. – pp. 33-40.
169. O. A. Daki, Nguen Van Huu, V. V. Pavlikov, A. D obkolov, O. M. Tymoschuk Imaging by aerospace radar systems with active aperture synthesis // Telecommunications and Radio Engineering. – Volume 78. – 2019. – Is. 14. – P. 1233-1247.
170. Peleg S., D. Keren, L., Schweitzer Improving image resolution using subpixel motion // Pattern recognition letters. – 1987. – Т. 5. – №. 3. – С. 223-226.
171. O. A. Daki, Nguen Van Huu, V. V. Pavlikov, A. D obkolov, O. M. Tymoschuk Imaging by aerospace radar systems with active aperture



- synthesis // Telecommunications and Radio Engineering. – Volume 78. – 2019. – Is. 14. – P. 1233-1247.
172. Huang T. S., T. S. Huang, R. Y. Tsai/ Image sequence analysis: Motion estimation // Image sequence analysis. – Springer, Berlin, Heidelberg, – 1981. – C. 1-18.
173. De Castro E. Registration of translated and rotated images using finite Fourier transforms / E. De Castro, C. Morandi // IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence. – 1987. – №. 5. – C. 700-703.
174. Gross D. Super-resolution from subpixel shifted pictures. / D. Gross – Tel Aviv University, – 1986. – p342.
175. M. V. Nechyporuk, V. V. Pavlikov, A. D. Sobkolov, O. E. Tserne, V. K. Volosyuk, S. S. Zhyla Aperture synthesis of surface images using active remote sensing with ultra-wideband stochastic signals // Telecommunications and Radio Engineering. – Vol. 79. – 2020. – №. 15. – p. 1327-1347.
176. Khademi S., Darudi A., Abbasi Z. A sub pixel resolution method. // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2012. – p576-581.
177. E. H.van Veen, S. Bosch Quantitative survey analysis by using the full inductively coupled plasma emission spectra taken from a segmented charge coupled device detector: feasibility study” // Spectrochim. Acta, part B,52 – 1997. – p323.
178. Lanczos K. Practical methods of applied analysis: Reference guide: / Per. from English Fizmatgiz – 1961. pp328.
179. Selyutina E. S., Blazhevich S. V. Enhancing the resolution of digital im-ages using subpixel scanning. Scientific aspect, (1). – 2013. – pp. 204-211.

180. Farsiu S., Robinson M.D., Elad M., Milanfar P. Fast and robust multiframe super resolution. // IEEE transactions on image processing, 13(10). – 2004. – pp.1327-1344.
181. Егоров С. А., Егоров В. А., Синельников И. Е. Реконструкция спектров излучения при заданных ограничениях на аппаратную функцию системы регистрации // Прикладные вопросы формирования и обработки сигналов радиолокации, связи и акустике : VIII Всероссийские Армандовские чтения, 26–28 июня 2018 г., Муром. – С. 7–9. URL : [http://www.mivlgu.ru/conf/armand2018/tezis-2018/pdf/T\\_1.pdf](http://www.mivlgu.ru/conf/armand2018/tezis-2018/pdf/T_1.pdf)
182. Huang T.S. Picture Processing and Digital Filtering / Springer Berlin, Heidelberg, Topics in Applied Physics (TAP, volume 6). – 1975. – p281. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-41612-9>
183. Егоров А.Д., Егоров В.А., Егоров С.А., Еленская Л.И., Синельников И.Е. Телескопы видимого и инфракрасного диапазонов для обнаружения экзопланет земного типа // Радиофизика и радиоастрономия. – 2016 – Т.21. – №1. – С.14-23
184. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ: Пер. с болг. / Химия. Ленингр. отд-ние. – 1983. – С.144.
185. Мандельштам С.Л., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. / Гос. объединенное научно техническое НКТП СССР, – 1938 – С. 110.
186. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М.. Таблицы спектральных линий. / Гос. изд-во технико-теоретической литературы - 1952 – С.111.
187. Одинцова Г.А., Стриганов А.Р. Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов. / Москва: Энергоатомиздат, 1982 С. 112
188. William Frederick Meggers, Charles H Corliss, and Bourdon Francis Scribner. Tables of spectralline intensities, volume 32. / National Bureau of

- Standards, – 1961. – p113.
189. Н.В Арнаутов, Н.М. Глухова, Н.А. Яковлева, Д.К. Архипенко. Приближенный количественный спектральный анализ природных объектов. Таблицы появления и усиления спектральных линий. – 1987. – С. 27.
190. Лазоренко О. В., Черногор Л. Ф. Фрактальная радиофизика. 1. Теоретические основы / О. В. Лазоренко, Л. Ф. Черногор // Радіофізика і радіоастрономія. – 2020. – Т. 25. – № 1. – С. 3–77.
191. Chernogor L. F., Lazorenko O. V., Onishchenko A. A. Fractal analysis for low temperature physics // Low Temperature Physics/Fizyka Nyzkykh Temperatur. – 2023. – Vol. 49. – No. 4. – P. 422–427. URL: <https://doi.org/10.1063/10.0017581>
192. Лазоренко О.В., Чорногор Л.Ф. Фрактальна радіофізика. Ч. 2. Фрактальний і мультифрактальний аналіз сигналів та процесів. Радіофізика і радіоастрономія. – 2023. – Т. 28. – No 1. – С. 5—70. – DOI: <https://doi.org/10.15407/rpra28.01.005>
193. Gilbert Strang, Gilbert Strang, Gilbert Strang, and Gilbert Strang. Introduction to linear algebra, volume 3 / WellesleyCambridge Press Wellesley, MA, – 1993. – pp586.
194. Wikipedia: Gradient Descent. Режим доступу: [https://en.wikipedia.org/wiki/Gradient\\_descent#:~:text=Gradient%20descent%20is%20a%20first,the%20direction%20of%20steepest%20descent](https://en.wikipedia.org/wiki/Gradient_descent#:~:text=Gradient%20descent%20is%20a%20first,the%20direction%20of%20steepest%20descent). Дата звернення: 10.01.2023
195. Sebastian Ruder, An overview of gradient descent optimization algorithms – URL: <https://www.ruder.io/optimizing-gradient-descent/> Дата звернення: 10.01.2023
196. Léon Bottou, Stochastic Gradient Descent Tricks – URL: <https://cilvr.cs.nyu.edu/diglib/lsm1/bottou-sgd-tricks-2012.pdf> Дата

звернення: 10.01.2023

197. Nesterov, Yu. *Introductory Lectures on Convex Optimization : A Basic Course*. Springer – 2004 – pp.236. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8853-9>
198. Huang T. S. *Image sequence analysis: Motion estimation* / T. S. Huang, R. Y. Tsai // *Image sequence analysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, - 1981. – С. 1-18.
199. Lanczos, K., *Practical methods of applied analysis: Reference guide* / Per. from English Fizmatgiz. – 1961. – pp.524.
200. Онлайн ресурс. Знімки телескопу Hubble. Режим доступу: вільний. URL: <https://hubblesite.org/contents/media/images/2021/008/01EY94YE798A1EJ7PX4VEM6TR9?itemsPerPage=100> Дата звернення: 10.01.2023
201. Мьценко И. М., Халамейда Д. Д. Добова залежність ослаблення радіосигналу Х-діапазону на трасі «геостаціонарний штучний супутник Землі – Земля» // *Радіофізика та електроніка*. – 2021. – 26(2). – С.10-15.

## ДОДАТКИ

### Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у наукових фахових виданнях України:

1. Егоров А. Д., Моторненко А. П., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В., Корж В. Г., Скуратовский И. Г. Автоматизированный спектрометр для эмиссионного спектрального анализа // Радиофизика и электроника. – 1999. – Т. 4. – № 3. – С. 148–153.
2. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Здор Е. В. Фотометрирование эмиссионных оптических спектров фотодиодными линейками // Радиофизика и электроника. – 2002. – Т. 7. – № 2. – С. 422–425.
3. Yegorov A. D., Yegorov V. A., Yegorov S. A. Subpixel Detection of Spectrum Images by Photodiode Structures //RADIO PHYSICS AND RADIO ASTRONOMY. – 2009. – Т. 14. – №. 1. – С. 77.
4. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Сінельніков І. Є. Дослідження можливості компенсації ефекта блумінга ПЗЗ-детекторів оптичного спектру // Технологія та конструювання в електронній апаратурі. – 2019. – № 5–6. – С. 8–15. DOI <https://doi.org/10.15407/rej2020.03.078>
5. Єгоров А. Д., Єгоров В. А., Єгоров С. А., Синельников І. Є. Дуговой генератор плазмы атомно-емісійного аналізатора з цифровим керуванням параметрами розряду // Радіофізика та електроніка. – 2020. – Т. 25. – № 3. – С. 78–88. DOI : [doi.org/10.15407/rej2020.03.078](https://doi.org/10.15407/rej2020.03.078)

Наукова праця у закордонного спеціалізованому виданні, що входить до міжнародних наукометричних баз :

6. Yegorov, A.D., Yegorov, V.A., Yegorov, S.A. Dynamic Range of CCD Photosensors for Atomic-Emission Analyzers // Journal of Applied Spectroscopythis. – 2019. – 86(3). – pp. 443–448. (Scopus, WoS)

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації (тези доповідей на наукових конференціях):

7. Егоров В.А., Егоров С.А. Метод снижения шумов при регистрации изображений многоэлементными CCD сенсорами.// 22й Міжнародний Молодіжний Форум “Радіоелектроніка та молодь у ХХІ столітті” ХНУРЕ, 17-19 квітня – 2018р, Харків
8. Єгоров С.А., Єгоров В.А., Кривенко О.В., Луценко В.І., Соболяк О.В. Оптимальне виявлення сигналів на фоні стаціонарних негаусових завад у системах атомно-емісійного спектрального аналізу. // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), 5-26 травня 2021 р., Черкаси.
9. Єгоров С.А., Єгоров В.А., Єгоров А.Д., Луценко В.І. Отримання субпіксельної роздільної здатності при реєстрації спектрів атомно емісійного аналізу // "Обробка сигналів і негаусівських процесів" – 2021 (ОНСП-2021), 5-26 травня 2021 р., Черкаси, 2021р.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

- 10.Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Корж В. Г., Моторненко А. П., Скуратовский І.Г. Автоматизированный спектрометр на основе спектрографа ИСП-28 // Авиационно-космическая техника и технология. – 2000. – Вып. 18. – С. 235–241.
- 11.Егоров В. А., Егоров С. А. Автоматизированный атомно-эмиссионный спектрометр // Наука та інновації. – 2008. – Т. 4. –№ 2. – С. 33–39.

12. Егоров А. Д., Егоров В. А., Егоров С. А., Еленская Л. И., Синельников И. Е. Исследование температурных эффектов при регистрации спектров фотоэлектрическими детекторами // Вісник НТУУ «КПІ». Приладобудування: збірник наукових праць. – 2014. – Вип. 48(2). – С. 74–80.
13. Егоров А., Д., Егоров В., А. and Егоров С. А. Синельников І., Є, Удосконалені методики обробки даних в оптичних спектрометрах // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. – 2019. – Серія: технічні науки. – С. 46-50.
14. Егоров А., Егоров, В., Егоров С., Синельников И. and Бабаков М., 'Мультисенсорная камера для спектральных измерений на приборах с зарядовой связью линейной структуры', // Радіоелектронні і комп'ютерні системи – №2. – 2019. – С.80-88. DOI: 10.32620/reks.2019.2.07