

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:
Ю.А. Юраков,
А.С. Леньшин,
П.В. Середин

Воронеж
Издательский дом ВГУ
2014

Методика инфракрасной спектроскопии

В настоящее время инфракрасная спектроскопия стала одним из основных физических методов исследования в физике твердого тела, с помощью которого можно решать задачи качественного и количественного анализа вещества и судить о строении материалов. Особенно широко используется инфракрасная спектроскопия для структурно-группового анализа и идентификации самых различных соединений. При совместном рассмотрении инфракрасных спектров со спектрами комбинационного рассеяния, ультрафиолетовыми спектрами, спектрами ядерного магнитного резонанса и масс-спектрами можно определять строение и состав большинства органических соединений. Благодаря простоте и автоматизации получения спектров метод инфракрасной спектроскопии нашел широкое применение в научных лабораториях и служит надежным методом контроля [1].

Метод ИК-спектроскопии (а также ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье) позволяет получить данные о химических связях не только на поверхности, но и в объеме исследуемого слоя. Данный метод хорошо себя зарекомендовал в исследовании структур типа диэлектрик – полупроводник. К тому же метод ИК-спектроскопии является неразрушающим, что важно при исследовании метастабильных многофазных систем. Методика исследования спектров пропускания дает возможность получения информации обо всем слое пористого кремния вместе с монокристаллической подложкой исследуемого образца.

Инфракрасная спектроскопия имеет дело с фотонами, связанными с переходами между колебательными и вращательными уровнями энергии молекул и твердых тел, лежащими в инфракрасном диапазоне частот от 2 до 10^{13} Гц. Энергетическая щель многих полупроводников лежит в этом же диапазоне частот и может исследоваться этими методами [2, 3]. Колебательные и вращательные энергетические уровни молекул и твердых тел квантованы (т. е. имеют определенные дискретные значения, соответствующие стационарным состояниям системы) и поэтому молекула поглощает или излучает только на тех частотах ИК-излучения, энергия которых соответствует разности между двумя уровнями внутренней энергии. Следовательно, возрастание амплитуды колебания с изменением частоты происходит не постепенно, а скачкообразно.

Энергию молекулы можно разделить на три аддитивные составляющие, связанные с вращением молекулы как целого, колебаниями образующих молекулу атомов и с движением электронов в молекуле или ионе. Вращательные уровни расположены сравнительно близко друг к другу, переходы между ними характеризуются малыми частотами (большими длинами волн). Расстояние между уровнями колебательной энергии больше, и переходы между ними характеризуются большими частотами (меньшими

тельное изменение дипольного момента, тем интенсивнее соответствующая ему полоса поглощения. Колебания, при которых дипольный момент не изменяется, не возбуждаются; они не сопровождаются поглощением света и называются неактивными в ИК-спектре. Таким образом, двухатомные молекулы химических элементов, состоящие из одинаковых атомов, в газообразном состоянии в принципе не поглощают ИК-излучение, так как не обладают дипольным моментом, и не происходит его изменения при колебаниях молекулы. Металлы ведут себя в ИК-диапазоне как зеркала и поэтому колебания их атомов также не проявляются в ИК-спектре. Молекулы, состоящие из атомов разных типов, напротив, всегда способны вступать во взаимодействие с инфракрасным излучением. Если с самого начала молекула не имеет дипольного момента, то при облучении ИК-излучением могут быть возбуждены, по меньшей мере, те колебания, при которых дипольный момент возникает благодаря асимметричному смещению центров зарядов.

Итак, двухатомная молекула может быть представлена как макроскопическая модель из двух шаров с массами m_1 и m_2 , связанными упругой пружиной. Система будет совершать простые гармонические колебания вдоль линии, связывающей эти шары. В соответствии с классической механикой, частота ν колебаний двухатомной молекулы связана с силовой постоянной k и приведенной массой μ двух атомов выражением

$$\nu = (1 / 2\pi)k / \mu, \text{ где } \mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2).$$

В многоатомных молекулах или сложных ионах ситуация более сложная, т. к. все атомы совершают свои собственные гармонические колебания. Однако любое из этих крайне сложных движений атомных групп может быть представлено как наложение ряда нормальных или фундаментальных колебаний. Нормальные колебания – это простые гармонические колебания, на которые могут быть разложены любые сложные движения атомов. Число нормальных колебаний атомной группы определяется следующими соображениями. Система из N атомов имеет $3N$ степеней свободы в соответствии с тремя независимыми координатами x , y , z . Поступательное движение системы как целого описывается тремя координатами центра тяжести. Вращение системы как целого также может быть описано в общем случае тремя координатами. Число остающихся колебательных степеней свободы $Z = 3N - 6$, и оно соответствует числу фундаментальных, или нормальных, колебаний.

Колебательные спектры экспериментально наблюдаются как инфракрасные спектры и как спектры комбинационного рассеяния, однако физическая природа этих двух типов спектров различна. Инфракрасные спектры возникают в результате переходов между двумя колебательными уровнями молекулы или сложного иона, находящегося в основном электронном со-

стоянии, и наблюдаются как спектры поглощения в инфракрасной области. Спектры комбинационного рассеяния возникают при электронной поляризации, вызванной ультрафиолетовым или видимым излучением. Когда молекула облучается монохроматическим светом с частотой ν , то вследствие электронной поляризации молекулы, вызванной падающим светом, последняя излучает свет с частотой ν (релеевское рассеяние), а также $\nu \pm \nu_1$ (комбинационное рассеяние), где ν_1 – колебательная частота. Таким образом, колебательные частоты наблюдаются в виде смещений в фиолетовую или красную области спектра относительно линии с частотой падающего света.

Нормальные колебания различаются по типу и симметрии. Существуют два основных типа колебаний: 1) валентные (ν), характеризующиеся изменением длин связи, и 2) деформационные (δ), при которых изменяются углы связи, в то время как длины связи остаются неизменными. Частоты валентных колебаний обычно выше, чем частоты деформационных. И те, и другие колебания делятся на симметричные (ν_s, δ_s), при которых симметрия атомной группы не меняется, и асимметричные (ν_{as}, δ_{as}), при которых симметрия молекулы или сложного иона изменяется во время колебания. В высокосимметричных атомных группах (с осями симметрии выше 2) имеет место вырождение колебаний.

В инфракрасном спектре любой атомной группировки (молекулы, сложного иона) проявляются только те колебания, которые разрешены правилами отбора для этой группировки. Правила отбора определяются симметрией молекулы. Нормальное колебание должно быть либо симметричным, либо асимметричным, либо вырожденным для каждой операции симметрии.

Таким образом, спектроскопическими методами измеряют поглощение излучения высокочастотными фононами (фононами оптической ветви). Эти методы чувствительны к наличию отдельных химических групп, таких как гидроксил- ($-\text{OH}$), метил- ($-\text{CH}_3$), амидо- ($-\text{NH}$), амино- ($-\text{NH}_2$) и т. д. Каждая из этих групп поглощает инфракрасное излучение на характерных частотах, а реальная частота поглощения несколько изменяется в зависимости от окружения. Установление характеристических частот позволяет, не производя каких-либо расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым установить строение молекулы.

Методика получения ИК-Фурье спектров

Классическим способом регистрации ИК-спектра является сканирование частоты падающего света, что позволяет измерять интенсивность отражения для тех частот, на которых образец поглощает энергию. Основным недостатком такой методики является то, что детектор дает информацию только при попадании на линию поглощения, в то время как все остальное

время частота сканирования лежит вдали от таких линий, и детектор простаивает. Для избавления от такого недостатка современные спектрометры облучают образец широким диапазоном частот одновременно. Такая методика исследования позволяет сократить время получения спектра. Полученные результаты затем обрабатываются с помощью преобразования Фурье для приведения к классическому виду спектра. Сигнал, полученный таким образом, называется Фурье-преобразованным ИК-спектром. Преобразование Фурье широко применяется и в других видах спектроскопии, например, ядерного магнитного резонанса. В настоящей методике исследования спектры получаются из исходных экспериментальных спектров пропускания с помощью программного пакета Omnic.

Основной деталью оптики ИК-Фурье спектрометра является интерферометр. Принципиальная схема интерферометра Майкельсона показана на рис. 2, ниже кратко описана его работа. Свет, идущий от источника излучения 1 (I_0), разделяется полупрозрачным плоскопараллельным зеркалом – светоделителем 2 на два когерентных пучка. Материалы, из которых изготавливают светоделитель и компенсирующую пластинку 5, подбирают в зависимости от исследуемой области спектра. Один пучок направляется к неподвижному плоскому зеркалу 3 и отражается от него на светоделитель, другой идет к плоскому зеркалу 4 и также возвращается, на светоделителе они соединяются. Эти два когерентных пучка интерферируют между собой, в результате чего они могут либо усиливать, либо ослаблять друг друга в зависимости от разности хода между ними. В фокальной плоскости объектива возникают интерференционные полосы, которые можно наблюдать визуально или регистрировать каким-либо способом (детектор 7). Зеркало 4 совершает возвратно-поступательное перемещение вдоль луча. Смещение этого зеркала происходит относительно нулевого положения, в котором оптическая разность хода в плечах интерферометра равна нулю. Наибольшие смещения зеркала составляют $\pm l_m$. При смещении подвижного зеркала 4 на четверть длины волны светлые полосы в интерферограмме заменяются на темные и наоборот.

Детектор 7 регистрирует интерферограмму – зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода, которая может быть различной от сантиметров до метров. В интерферограмме содержится полная информация о спектральном составе излучения, идущего от источника. Интерферограмма является результатом рабочего цикла интерферометра – сканирования («скана») по оси от 0 до l_m – одностороннее сканирование, или от $-l_m$ до $+l_m$ – двухстороннее сканирование. По мере движения зеркала 4 на приемник попадает световой пучок, интенсивность которого в случае монохроматического источника меняется по косинусоидальному закону. Если $I(x)$ – интенсивность света, по-