

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Кафедра «Електронних приладів та пристроїв»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни

«Матеріалознавство в електроніці та фотоніці»

Частина 1

для магістрів спеціальності:

171 Електроніка

Для денної та заочної форм навчання

Київ 2018

Матеріалознавство в електроніці та фотоніці. Частина 1. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт.

Для магістрів спеціальності 171 - Електроніка.

Для денної та заочної форм навчання.

Приведено короткі теоретичні відомості, хід роботи та методику обробки експериментальних результатів при виконанні лабораторних з дисципліни “Матеріалознавство в електроніці та фотоніці”.

Укладачі: Цибульський Леонід Юрійович, ст. викладач,
Сидоренко Сергій Борисович, інж.

Рецензенти: доц., к.т.н. Ільченко Валентин Іванович
доц., к.т.н. Шмирьова Людмила Миколаївна

ЗМІСТ

Лабораторна робота 1. Вимірювання питомої електричної провідності напівпровідників і металевих плівок чотиризондовоим методом.

Лабораторна робота 2. Вимірювання параметрів тонких плівок за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Лабораторна робота 3. Дослідження поверхні твердого тіла і тонких плівок растровим електронним мікроскопом

Лабораторна робота 4. Дослідження спектрів поглинання, пропускання та відбиття матеріалів електронної техніки в інфрачервоній області

Лабораторна робота 1

Вимірювання питомої електричної провідності напівпровідників і тонких металевих плівок чотиризондовим методом.

Мета роботи:

- вивчення методики визначення електричного опору тонких плівок металів та напівпровідників;
- отримання навичок використання чотиризондового методу для дослідження електричного опору тонких плівок.

1. Теоретичні основи методу

При дослідженні електричних властивостей напівпровідників і металів, а також при виробництві напівпровідникових матеріалів і приладів виникає необхідність у визначенні питомої електричної провідності злитків, пластин, дифузійних і епітаксіальних шарів, тонких плівок осаджених на підкладках.

Вимірювання питомої провідності здійснюють не тільки для встановлення даного параметра в міжопераційному контролі технологічного маршруту, але також для визначення непрямыми методами інших важливих характеристик напівпровідникових матеріалів.

Чотиризондовий метод вимірювання питомої електричної провідності напівпровідників є самим поширеним. Основна перевага чотиризондового методу полягає у тому, що не вимагається створення омичних контактів до зразка і можливе вимірювання питомої провідності зразка найрізноманітнішої форми і розмірів. Умовою для його застосовності є наявність плоскої поверхні зразка, лінійні розміри якої перевершують лінійні розміри системи зондів.

Розглянемо теоретичні основи чотиризондового методу вимірювання питомої провідності стосовно зразка, що є напівнескінченим об'ємом, обмеженим плоскою поверхнею.

На плоскій поверхні зразка розміщують чотири металеві електроди у вигляді металевих голок - зондів з малою площею зіткнення. Всі чотири зонди розташовані уздовж однієї прямої лінії (рис.1). Через два зовнішні зонди (електроду) 1 і 4 пропускають електричний струм на двох внутрішніх зондах 2 і 3 вимірюють падіння напруги U_{23} . По вимірних значеннях різниці потенціалів між зондами 2 і 3 і струму, що протікає через зонди 1 і 4, можна визначити величину питомої провідності зразка.

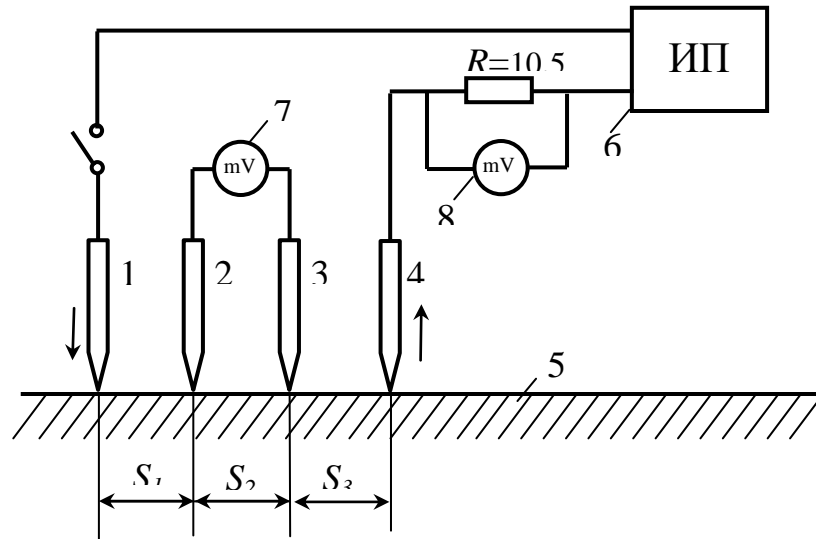


Рис.1 Схема застосування методу

Щоб знайти аналітичний зв'язок між питомим опором ρ , струмом I , (який визначається через закон Ома), і напругою U_{23} , необхідно вирішити задачу, пов'язану з протіканням струму через окремий точковий зонд, що знаходиться у контакті з плоскою поверхнею напівпровідникового зразка напівнескінченного об'єму (рис.2).

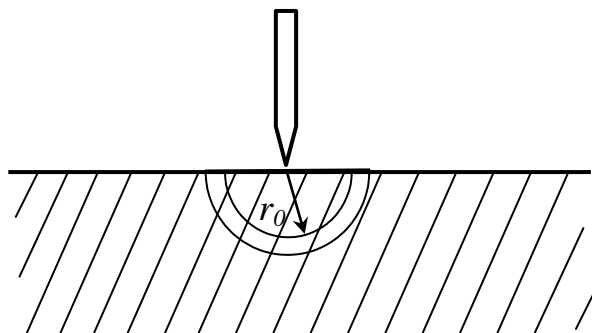


Рис.2 Графічна модель контакту зонда з поверхнею

Оскільки розподіл потенціалу в зразку має сферичну симетрію, для обчислення потенціалу $U(r)$ в об'ємі зразка залежно від відстані r до контакту достатньо вирішити рівняння Лапласа в сферичній системі координат, в якому залишений лише член, залежний від r .

$$\Delta U(r) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{du}{dr} \right) = 0,$$

за умови, що потенціал в точці $r = 0$ позитивний і прагнути до нуля при великих r . Інтеграція цього рівняння з урахуванням вказаних граничних умов дає наступне рішення:

$$U(r) = -\frac{c}{r}.$$

Константу інтеграції можна визначити з умови для напруженості електричного поля $r=r_0$ при деякому значенні

$$E(r_0) = \left. \frac{du}{dr} \right|_{r=r_0} = j\rho = \frac{I\rho}{2\pi r^2},$$

де $j = I/2\pi r$ – густина струму, що протікає через півсферу радіусом r_0 .

Остаточно отримаємо:

$$U(r) = \frac{I\rho}{2\pi r}.$$

Потенціал в будь-якій точці зразка рівний сумі потенціалів, створюваних в цій крапці струмом кожного електроду. При цьому потенціал має позитивний знак для струму, впадаючого в зразок (зонд 1), і негативний знак для струму, витікаючого із зразка (зонд 4). Таким чином, потенціали вимірювальних зондів 2 і 3 рівні відповідно:

$$U_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} \right);$$

$$U_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_3} \right),$$

а різниця потенціалів:

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right).$$

Останнє співвідношення дозволяє визначити питомий опір зразка:

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} \cdot \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2 + S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} + \frac{1}{S_3} \right)}$$

Якщо відстань між зондами однакова, тобто $S_1 = S_2 = S_3 = S$, то

$$\rho = \frac{U_{23}}{I} \cdot 2\pi S.$$

2. Застосування чотиризондового методу для вимірювання параметрів тонких плівок

Чотиризондовий метод можна використовувати для визначення питомого електричного опору тонких шарів і плівок, отриманих, епітаксціальними методами або методами осадження у вакуумі.

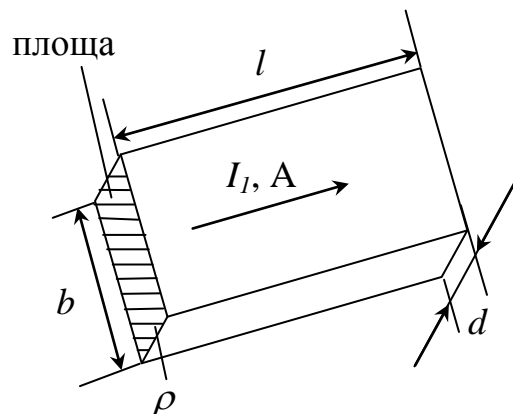


Рис.3 До визначення питомого поверхневого опору шару

Як видно з рис.3, опір ділянки плівки прямокутного перетину (заміряне в напрямі, паралельному поверхні плівки) можна виразити рівністю:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S} = \frac{\rho \cdot l}{d \cdot b},$$

де ρ – питомий електричний опір матеріалу плівки, d – товщина плівки. Якщо $l = b$, тоді

$$R = \frac{\rho}{d} = \rho_n.$$

Тому опір одного квадрата плівки ($l = b$) не залежить від розміру квадрата, а визначається тільки питомим електричним опором матеріалу і товщиною шаруючи. Величина ρ_n називається питомим поверхневим опором і виражається в одиницях – Ом/м; Ω /м.

Для отримання аналітичної залежності питомого опору шаруючи від струму і напруги, розглянемо нескінченний тонкий шар, товщина якого d багато менше відстані між зондами ($d \ll s$). При дотриманні цих геометричних співвідношень можна нехтувати падінням напруги по товщині шару поблизу струмових зондів 1 і 4 і вважати, що розподіл струму і напруги в шарі двовимірний. Тоді, враховуючи циліндрову симетрію розподілу потенціалу, отримає рішення двовимірного рівняння Лапласа:

$$\Delta U = \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} \left(r \frac{du}{dr} \right) = 0$$

у вигляді: $U(r) = C_1 \ln r + C_2$.

Константу інтеграції C_1 визначають по значенню напруженості електричного поля $E(r_0)$ при деякому значенні $r = r_0$. Струм, що протікає через циліндрову поверхню радіусом r , рівний:

$$I = 2\pi r E \cdot \frac{1}{\rho_n},$$

де ρ_n - питомий поверхневий опір.

Отже:
$$E = \frac{I \cdot \rho_n}{2\pi \cdot r},$$

звідки витікає, що
$$C_1 = -\frac{I \cdot \rho_n}{2\pi}$$

та
$$U(r) = -\frac{I \rho_n \ln r}{2\pi} + C_2.$$

Для чотирехзондової системи, що складається з двох джерел струму I і I_1 потенціал в будь-якій крапці шару:

$$U = \frac{I \cdot \rho_n}{2\pi} \ln \frac{r_u}{r_1},$$

де r_1 і r_u - координати крапки, що знаходиться на відстані r_1 і r_u від струмових зондів 1 і 4 відповідно.

Обчислимо відповідно до останнього виразу різницю потенціалів U_{23} :

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I\rho_n}{2\pi} \left(\ln \frac{2S}{S} - \ln \frac{S}{2S} \right) = \frac{I\rho_n}{2\pi} \left(\ln 2 - \ln \frac{1}{2} \right) = \frac{I\rho_n}{\pi} \ln 2.$$

З останнього виразу знайдемо:

$$\rho_n = \frac{U_{23}}{I} \cdot \frac{\pi}{\ln 2} = 4,53 \frac{U_{23}}{I}.$$

Якщо припустити однорідність властивостей шару по товщині, то об'ємний питомий електричний опір:

$$\rho = \rho_n \cdot d [\text{Ом} \cdot \text{м}]$$

Значення ρ , обчислене по останній формулі для шару з неоднорідним розподілом концентрації носіїв заряду, відповідає об'ємному питомому опору шару, усередненому по його товщині. Величину звичайно виражають в наступних одиницях: [Ом·м] або [мкОм·см].

3. Електрична схема і методика вимірювання

Електрична схема вимірювання питомого опору чотиризондовим методом дуже проста (рис.1). Струм I від регульованого стабілізованого джерела живлення ДЖ пропускається через зонди 1 і 4. Бажано використовувати джерело живлення, яке має високий вихідний опір, тобто є генератором струму. Щоб контактні опори зондів 2 і 3 не робили впливу на результати вимірювань, різницю потенціалів U_{23} необхідно вимірювати у відсутність струму через них. При використуванні електронних цифрових вольтметрів з високим вхідним опором струм через вимірювальні зонди дуже малий. Звичайно вимірювання проводять при струмі порядку 1 мА і менше. Якнайменший робочий струм визначається можливістю вимірювання малих напруг; найбільший – обмежується нагрівом зразка, що найбільш істотне для низькоомних матеріалів.

Включення струму ключем «К» слід проводити тільки після того, як зонди приведені в контакт з вимірюваною плівкою.

Зонди змонтовані в спеціальній чотиризондовій голівці, де відстані між зондами строго фіксовані. У даній лабораторній роботі $S_1 = S_2 = S_3 = 1$ мм. Для виготовлення зондів використаний вольфрамовий дріт $\varnothing = 0,2$ мм. Кінці зондів

заточені електролітично так, щоб діаметр контакту був значно менше відстань між зондами. Якщо діаметр контакту складає $0,05 S$ або менше, то погрішність вимірювання, обумовлена кінцевими розмірами контактів, складає менше 2 %. Надійний контакт кожного зонда, що самовстановлюється, з поверхнею зразка забезпечується за рахунок пружин. Чотиризондову голівку кріплять до маніпулятора, за допомогою якого голівка встановлюється на поверхні зразка.

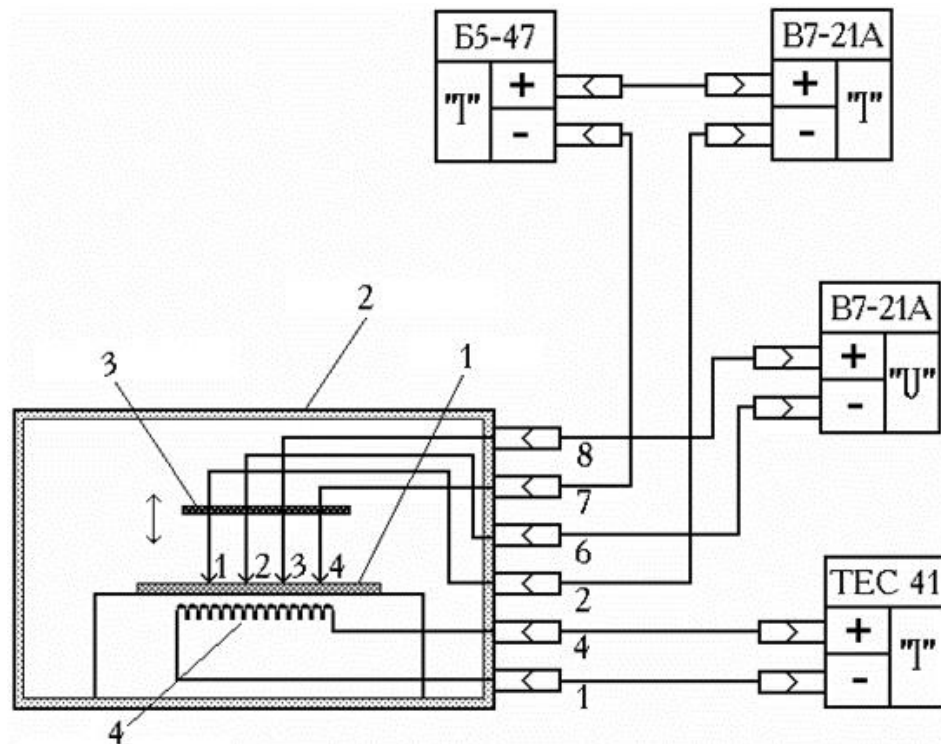


Рис.4 Функціональна схема чотирьохзондового вимірювача:

1 - зразок; 2 - камера; 3 - маніпулятор; 4 - нагрівач; ТЕС-41 - джерело постійного струму; Б5-47 - джерело постійної напруги; В7-21А - універсальні цифрові вольтметри.

4. Порядок виконання лабораторної роботи

УВАГА!

Інструкція по безпечному використанню маніпулятора

Чотиризондова голівка вимагає обережного поводження. Для запобігання поломці або виведенню з ладу тонких голок виконуйте наступні правила роботи:

- Не чіпайте руками дроти, що виходять з голівки;

- Маніпулятор повинен бути розміщений на лабораторному столі горизонтально;
- Опускання (притиск зондів до зразка) і роз'єм голівки здійснюється спеціальною ручкою на правій стороні маніпулятора;
- Перед розміщенням зразка на столику маніпулятора переконайтеся у тому, що голівка знаходиться у верхньому положенні (ручка повернена вгору);
- При розміщенні зразка на столику стежте за тим, щоб не погнути вольфрамові голки, що виходять внизу з латунного наконечника голівки;
- Після установки зразка і опускання головки (притиску зондів) не чіпайте зразок, оскільки зонди можуть погнутися;
- Перед заміною зразка переконаєтеся у тому, що голівка знаходиться у верхньому положенні.

1. До роботи допускаються студенти, що вивчили методичні вказівки до виконання лабораторної роботи, інструкцію по безпечному використанню маніпулятора і підготували протокол.

2. Отримайте у викладача або учбового майстра зразки для досліджень. На зразках тонких плівок вказаний матеріал і товщина плівки.

3. Зберіть вимірювальну схему лабораторної установки згідно рис.1.

4. Включіть джерело живлення і цифрові вольтметри, дайте їм прогрітись 5 – 10 хвилин.

5. Встановіть чотиризондову голівку у верхнє положення.

6. Акуратно пінцетом розмістіть зразок на столику і поволі опустіть до низу чотиризондову голівку (між латунним наконечником і зразком повинен залишитися зазор ~ 1 мм).

7. Переконайтеся у тому, що в цьому положенні цифрові вольтметри дають нульові значення.

8. Натисніть кнопку «К» і встановіть ручкою плавного регулювання ДЖ струм I в ланцюзі зондів 1 - 4 по величині 0,1 – 1 мА. Оскільки струм в цій схемі вимірюється по падінню напруги на еталонному опорі R , то, наприклад, при $R = 10,5$ Ом струму $I = 1$ мА відповідає $U = 10$ мВ. Більший струм встановлювати не слід, оскільки це приводить до розігрівання плівки зразка (товщина плівки мала, густина струму велика) і зміни значень приладів: плавно збільшуватиметься.

9. При натиснутій кнопці «К» зніміть значення з цифрових вольтметрів і U_{23} . По відомому значенню R розрахуйте струм I в ланцюзі зондів і по формулах значення ρ_n і ρ . Результати оформите у вигляді таблиці, зразок якої наведено далі.

Результати вимірювань

Таблиця

п/п	Матеріал плівки	Товщина, мм	U_1 , мВ	U_{23} , мВ	I , мА	ρ_n , Ом/□	ρ_1 , мкОм·с м	$\Delta\rho$, мкОм·с м
19								
16								
13								
20								
15								
17								

5. Вимоги до протоколу лабораторної роботи

Протокол повинен містити:

1. Теоретичні відомості про застосування чотиризондового методу для вимірювання питомого електричного опору тонких плівок, включаючи рис.2.
2. Ескіз конструкції чотиризондової голівки.
3. Електричну схему вимірювання питомого електричного опору чотиризондовим методом (рис.1).
4. Порядок виконання роботи.
5. Таблицю з результатами вимірювань і розрахунків.
6. Розрахунки.

6. Контрольні питання

У чому полягає основна перевага чотиризондового методу?

1. Як визначається питомий поверхневий опір шару?
2. Які існують обмеження по струму для джерела живлення в чотиризондовому методі і з чим вони зв'язані?
3. Що необхідно зробити щоб контактні опори зондів 2 і 3 не впливали на результати вимірювань?
4. Яка погрішність ваших вимірювань?

7. Рекомендована література

1. К.В. Шалимова. Физика полупроводников. М., 1971. (Гл.1, пп.1-1, 1-2, 1-3).
2. Л.П. Павлов. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов. М., 1975 (Гл.1, пп.1.1, 1.2).
3. П.С. Киреев. Физика полупроводников. М., 1975. (Гл.1, гл.4, стор. 291-294).

Лабораторна робота 2

Вимірювання параметрів тонких плівок за допомогою мікроінтерферометра М І І - 4.

Мета роботи:

- вивчення методу дослідження нерівномірності товщини, шорсткості та ступінчатої зміни товщини тонких плівок;
- вивчення методу дослідження планарного розміру мікроструктур тонких плівок;
- отримання навичок використання мікроінтерферометра М І І - 4.

1. Конструкція та методика використання мікроінтерферометра М І І - 4

Широко відомий мікроінтерферометр М І І-4 (див. рис.1), створений по схемі академіка В.П.Лінника, є розвитком схеми інтерферометра Майкельсона для випадку сильного збільшення. Висока роздільна здатність (використовуються мікрооб'єктиви з апертурою 0,65) в поєднанні із збільшенням 500 дозволяє здійснювати за допомогою мікроінтерферометра вимірювання параметрів шорсткості R_{\max} і R_z в діапазоні $0,8 \div 0,1$ мкм. Висока чутливість інтерференційного методу, що характеризується якнайменшим викривленням інтерференційної смуги, яке оператора може надійно фіксувати при роботі на мікроінтерферометрі (рівне 0,1 відстані між смугами, що відповідає висоті нерівності профілю 0,03 мкм), пояснює широке застосування цього приладу в практиці вимірювань шорсткості полірованих і доведених поверхонь.

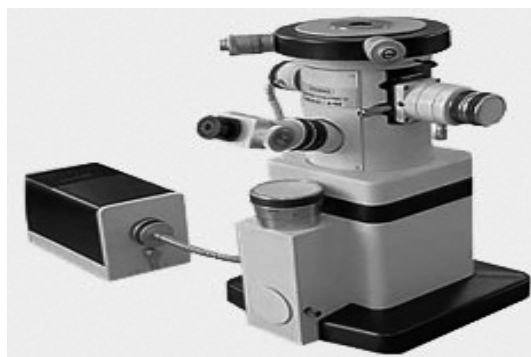


Рис.1 Мікроінтерферометр М І І-4

Оскільки виступи і западини поверхні розташовуються уздовж оптичної осі мікрооб'єктива на деякій відстані, то відображена від поверхні хвиля міститиме

місцеві спотворення хвильового фронту, пропорційні висотам цих нерівностей. Різниця ходу між виступом і западиною призводить до того, що в цьому місці інтерференційна смуга стає непрямолінійною. Оскільки ця смуга є геометричним місцем крапок, рівновіддалених від деякої заданої площини (фокальної площини мікрооб'єктиву), то її форма відтворить профіль поверхні в нормальному перетині.

Масштаб перетворення профілю в двох взаємно перпендикулярних напрямках неоднаковий. Так масштаб збільшення уздовж інтерференційної смуги, спостережуваної в площині сітки МОВ, рівний лінійному збільшенню системи мікроскопа, тобто відношенню фокусних відстаней об'єктиву і додаткової лінзи. У більшості мікроінтерферометрів це збільшення рівне 33.

Мінімальна відстань між двома сусідніми нерівностями, що дозволяється при апертурі мікрооб'єктиву 0,65; рівно 0,4 мкм. Це відстань, спостережувана в мікроскоп із збільшенням 500, рівні відповідно 0,2 мм.

Збільшення інтерференційного перетворення значно більше. Як вже указувалося вище, око оператора надійно фіксує викривлення інтерференційної смуги, рівне 0,1 відстані між смугами, тобто може бути зміряна висота нерівності профілю 0,03 мкм. Враховуючи, що регулюванням інтерферометра можна добитися значної ширини інтерференційних смуг (до 3 мм), одержуємо, що збільшення по двох взаємно перпендикулярним напрямках в зображенні профілю поверхні більш ніж в 10- 20 разів відрізняються один від одного. Цей коефіцієнт спотворення профілю необхідно враховувати при спостереженні інтерференційної картини шорсткої поверхні.

Мікроінтерферометр МП-4 є двохпроменевим двохоб'єктивним приладом, оптична схема якого представлена на рисунку 2,а.

Нитка лампи розжарювання 17 проектується колектором 16 в площину апертурної діафрагми 15. У фокальній площині об'єктиву освітлювального коліматора 13 поміщена польова діафрагма 14, яка зображається ним в нескінченності. Паралельний пучок, що вийшов з проекційного об'єктиву, ділиться розділовою пластиною 3 на дві частини – одна частина йде в гілку інтерферометра, що містить мікрооб'єктив 2 і досліджувану поверхню 1, а інша – в гілку порівняння, що складається з компенсатора 4, об'єктиву 5 і референтної поверхні (еталонного дзеркала) 6. Поверхня 1 і еталонне дзеркало 6 знаходяться у фокальних площинах об'єктивів 2 і 5. Після віддзеркалення від досліджуваної поверхні і від референтного дзеркала обидва паралельні пучки проходять знов розділову пластинку 3, інтерферують, утворюючи різке зображення інтерференційних смуг в нескінченності, яке об'єктивом 9 передається у фокальну

площину окуляра 12 через діафрагму 7. При вийнятому окулярі 12 можна спостерігати два зображення апертурної діафрагми 15, які є зіницями виходу двох гілок інтерферометра. Від взаємного розташування цих гілок, як було показано вище, залежать форма інтерференційних смуг і відстань між ними.

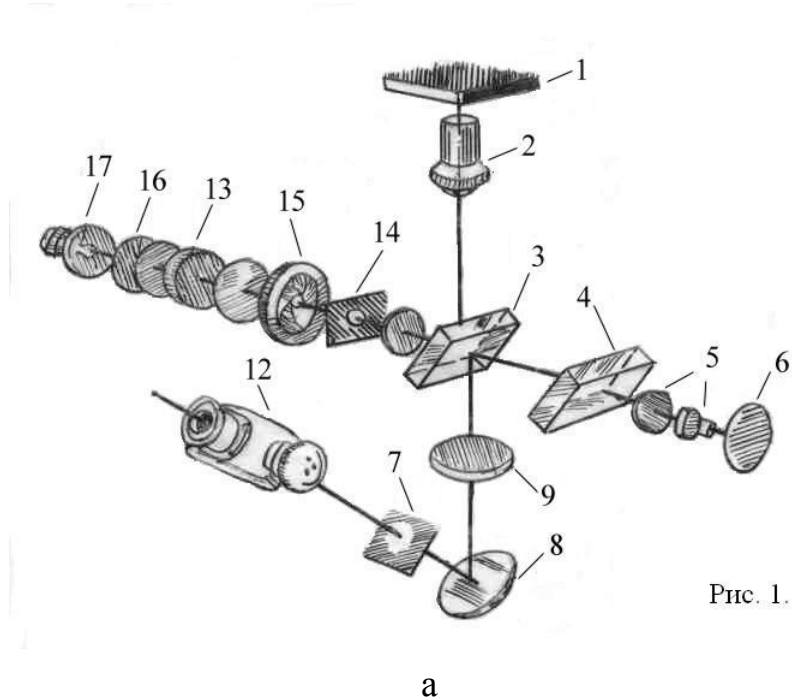


Рис. 1.

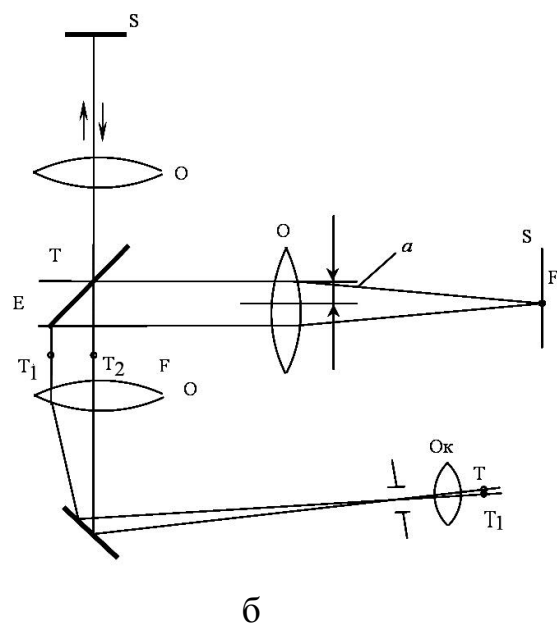


Рис.2 Оптична схема мікроінтерферометра М І І-4: а) конструкція; б) проходження променів в приладі

Конструкція мікроінтерферометра МІІ-4 забезпечує можливість зміни відстані і взаємного розташування зіниць за допомогою зсуву об'єктиву гілки порівняння O_1 з оптичної осі (рис.2,б). З малюнка видно, що зсув об'єктиву на величину a викликає зміну відстані між зіницями, рівне $2a$. Як було показано вище, якщо $a = 0$, то інтерференції не спостерігається. Для отримання зручної для

роботи видимої ширини смуг, рівної приблизно 3 мм, необхідно мати зсув зіниць інтерферометра на 0,3 мм. Механізм зсуву в мікроінтерферометрі МП-4 допускає в три рази більшу величину регулювання, що забезпечує можливість отримання в три рази меншої ширини смуг. Очевидно, що при обертанні об'єктиву 0,1 навколо первинної осі одна із зіниць інтерферометра описуватиме коло навколо іншого, що приведе до відповідного повороту інтерференційних смуг.

Мікроінтерферометр забезпечений вбудованою фотосистемою, що дозволяє при вимкненому з оптичної схеми дзеркалі 8 (див. рис.2) одержувати зображення інтерференційних смуг і досліджуваної поверхні на фотоплівці (ця частина оптичної системи не представлена на рис.2).

До конструктивних особливостей мікроінтерферометра МП-4 необхідно віднести наявність в схемі компенсатора 4, положення якого щодо оптичної схеми встановлюється при юстируванні приладу, необхідність комплектації мікрооб'єктивів 2 і 5 і високу механічну стабільність приладу – порівняно малу чутливість до механічних вібрацій.

Компенсатор 4 введений в оптичну схему для вирівнювання довжини ходу світлового проміння в склі в обох гілках інтерферометра. Зі схеми, представленої на рис. 1, видно, що світловий пучок, що прямує в об'єktiv 2, після віддзеркалення від світло-роздільної пластини 3 проходить її, оскільки світло-роздільний шар нанесений на пластині з боку об'єктиву гілки порівняння 5. Відображений від поверхні 1 пучок також проходить крізь пластину 3. Тому для вирівнювання ходу проміння в склі в гілці порівняння поміщається компенсатор однакової з пластиною 3 товщина і виготовлений з одного і того ж скла. Практично це виконується виготовленням однієї деталі в два рази більшого розміру і розрізанням її на дві однакові частини.

Основна умова отримання контрастної інтерференційної картини в мікроінтерферометрі може бути записане таким чином:

$$\sum L'_B + \sum L'_{CT} = \sum L''_B + \sum L''_{CT} ,$$

де: L'_B і L''_B - довжина ходу променя в повітрі відповідно в одній і іншій гілці інтерферометра; L'_{CT} і L''_{CT} - довжина ходу променя в склі в тих же гілках інтерферометра.

Для виразу повітряних проміжків, тобто для отримання $\sum L'_B = \sum L''_B$, в мікроінтерферометрі МП-4 мікрооб'єktiv 2 (див. рис.2) має юстувальний

переміщувач уздовж оптичної осі, завдяки якому ця рівність дотримується з точністю до 0,5 мкм.

Оскільки в обох гілках мікроінтерферометра є складні мікрооб'єктиви, при виготовленні яких в серійному виробництві неможливо витримати вимогу виготовлення лінз однакових по товщині і з однієї і тієї ж плавки, то неминуче порушується рівність довжин ходу світлового проміння в склі. Ця різниця ходу може в невеликих межах компенсуватися розворотом компенсатора 4 (див. рис. 1) навколо осі, що проходить через його середину (перпендикулярно площині креслення на рис. 1) Зміна кута падіння світла і на поверхню компенсатора дозволяє або збільшити (при $i > 45^\circ$), або зменшити (при $i < 45^\circ$) кількість скла в гілці інтерферометра. Як було показано В. А. Коваль, приріст товщини скла Δl при обертанні компенсатора завтовшки h визначається залежністю

$$\Delta l = h \cdot \sin \left(1 - \frac{\cos i}{\sqrt{n^2 - \sin^2 i}} \right).$$

При $i = 45^\circ$, $n = 1,5163$ маємо

$$\Delta l \cong \frac{1}{3} \cdot h \Delta i.$$

При нахилі пластинки завтовшки $h = 11$ мм на кут $\Delta i = 1$ відбувається зміна різниці товщини скла, рівне 1,1 мкм.

Різниця ходу в склі в обох гілках інтерферометра залежить від допусків на товщину всіх лінз об'єктивів. Оскільки компенсатор виготовлений з скла К8 ($n_1 = 1,5163$), то для компенсації товщини Δl_2 будь-якого сорту скла цим склом необхідно виконувати вимогу

$$\Delta l_1 n_1 = \Delta l_2 n_2 ; \quad \Delta l_2 = \Delta l_1 \frac{n_1}{n_2} . \quad (1)$$

На мікроінтерферометрі МП-4 можна виробляти вимірювання як в монохроматичному світлі (при включених інтерференційних світлофільтрах), так і в білому світлі. Тому компенсатор повинен бути розрахований так, щоб компенсувати різницю ходу в склі для всіх довжин хвиль видимої ділянки спектру.

В цьому випадку формула (1) повинна враховувати середнє дисперсії для кожного з сортів стекл

Оскільки світлове проміння проходить через мікроб'єктиви двічі, розрахунок розвороту компенсатора повинен бути з урахуванням компенсації різниці ходу $2\Delta l$.

Одним з найбільш сильнодіючих чинників, що впливають на точність вимірювання параметрів шорсткості, є кривизна інтерференційних смуг. Аналіз причин, що викликають викривлення смуг, показав, що основною причиною астигматизму смуг є необхідність розвороту компенсатора. Навіть значне посилювання допусків на товщину лінз мікроб'єктивів (допуск на товщину $\pm 0,01$ мм) вимагає розвороту компенсатора на кут $\pm 20^\circ$, що в свою чергу викликає викривлення інтерференційних смуг на 0,5 смуги. Отже, одним посилюванням допусків на виготовлення лінзи не можна вирішити поставленої задачі і приблизно в п'ять разів зменшити кривизну смуг. Як вихід з цього положення об'єктиви, що входять в комплект інтерферометра, підбираються на спеціальному пристосуванні по однаковій кривизні інтерференційних смуг при їх орієнтації у полі зору приладу, як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках. Причому положення конденсатора повинне бути для даної пари також однаковим. Такою комплектацією можна понизити залишковий астигматизм до 0,1 смуг. В цьому випадку інтерференційні смуги при вертикальному їх розташуванні матимуть кривизну, рівну 0.

Особливістю конструкції мікроінтерферометра МП-4 є його відносно висока жорсткість і несприйнятливність до зовнішніх вібрацій. Це пояснюється тим, що, по-перше, площина столу зв'язана з фокальною площиною мікроб'єктиву і не потребує великого перефокусування при переході від однієї досліджуваної деталі до другої і, по-друге, відсутній механізм зв'язку візуального тубуса з інтерференційною головкою. Мікроінтерферометр МП-4 дозволяє виробляти вимірювання за допомогою МОВ, причому торкання тубуса і окуляра не викликають змін в інтерференційній картині. Природно, повністю нечутливу до вібрацій конструкцію мікроінтерферометра створити неможливо і тому, з метою погашення зовнішніх дій, звичайно вводять додаткову амортизацію, наприклад, у вигляді листу губчастої гуми, яку підкладають під мікроінтерферометр.

Вимірювання висоти нерівностей, товщини тонкої плівки і висоти мікроелемента, одержаного при виготовленні напівпровідникових мікросхем.

1) Вимірювання на око

В результаті правильної настройки мікроінтерферометра в його полі зору видно одночасно випробовувану поверхню і інтерференційні смуги, зігнуті в місце, де проходять уступ або подряпина. Причому інтерференційні смуги орієнтують перпендикулярно до напрямку уступу.

Для визначення глибини уступу подряпини або уступу слід на око визначити, на яку частку інтервалу між смугами або на скільки інтервалів згинається смуга.

Глибина уступу визначається по наступній формулі:

При роботі з білим світлом

$$t = 0,27 \cdot \Delta N \text{ мікрон.}$$

При роботі з монохроматичним світлом:

$$t = \frac{1}{2} \lambda \cdot \Delta N \text{ мікрон,}$$

де: t - глибина канавки в мікронах, ΔN - величина вигину смуги в частках інтервалу, λ - довжина хвилі світла вказана в атестаті.

2) Вимірювання за допомогою гвинтового окулярного мікрометра.

Для вимірювання за допомогою гвинтового окулярного мікрометра слід встановити його на тубус мікроінтерферометра для упору, потім повернути так, щоб одна з ниток перехрестя співпала з напрямом інтерференційних смуг, а інша - з напрямом штрихів (подряпин) на досліджуваній поверхні. Після цього закріпити гвинтовий окулярний мікрометр затискним гвинтом.

Визначення величини нерівності здійснюється трьома операціями:

- а) вимірюванням величини інтервалу між смугами,
- б) вимірюванням величини вигину смуг,
- в) обчисленням висоти нерівності.

а) Вимірювання величини інтервалу між смугами за допомогою гвинтового окулярного мікрометра

При роботі з білим світлом всі вимірювання виробляються по двох чорних смугах (максимальної інтенсивності). Величина інтервалу між смугами h_2 виражається числом розподілів барабанчика окулярного мікрометра. Для більшої точності вимірювання наведення нитки перехрестя краще всього виробляти по середині, а не по краю смуги.

На рис. 3 представлена інтерференційна картина.

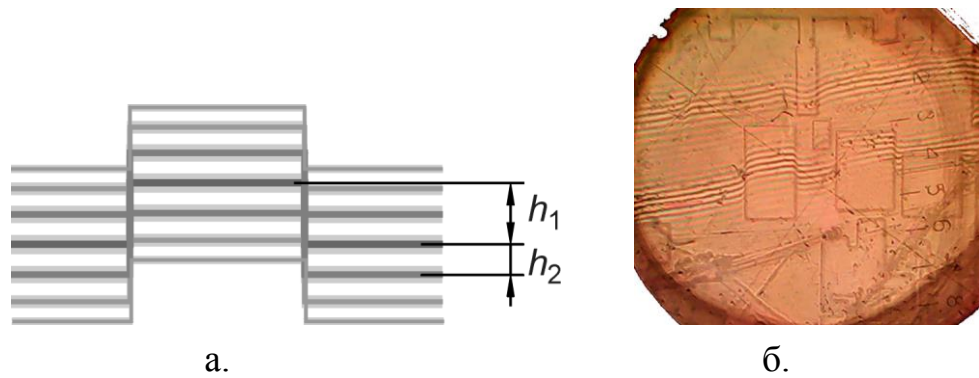


Рис.3 Інтерференційної картина: а) модель; б) фотографі на зразку

Визначення h_1 здійснюється за шкалами гвинтового окулярного мікрометра при поєднанні однієї з ниток перехрестя рухомої сітки з серединою смуги; потім суміщають цю ж нитку перехрестя з серединою наступної смуги або у разі монохроматичного світла, якої-небудь іншої смуги і обчислюють різницю результатів; при цьому необхідно помітити число інтервалів між смугами n .

б) Вимірювання величини вигину смуг

Величину вигину смуг h_1 також виражають в поділках барабана гвинтового окулярного мікрометра і визначається аналогічним способом, як в пункті а).

в) Обчислення висоти нерівностей

При роботі в білому світлі викривлення в одну інтерференційну смугу відповідає висоті нерівності на випробовуваній поверхні, рівній 0,27 мікрон. Тоді зміряна висота нерівності t обчислюється по формулі:

$$t = 0,27 \cdot \frac{h_1}{h_2} \cdot n$$

t - висота нерівностей,

h_1 - величина інтервалу між смугами,

h_2 - величина вигину смуг,

n - число інтервалів між смугами.

Приклад:

$$t = 0,27 \cdot \frac{h_1}{h_2} \cdot n = 0,27 \cdot \frac{5,67 - 7,36}{5,67 - 6,40} \cdot 1 = 0,62 \text{ мікрона.}$$

Для визначення H_{cp} необхідно зняти з випробовуваної ділянки поверхні цілу серію вимірів. Для зняття вимірів столик приладу забезпечений мікрометровими гвинтами, що мають діапазон переміщення, рівний 10 мм. Ціна одного розподілу барабанчика мікрометрового гвинта - 0,005 мм.

Прилад МІІ-4 призначений для вимірювання висоти нерівностей на поверхнях від 10 до 14 класу по ДСТУ ГОСТ 2789-51.

У таблиці приведені граничні значення H_{cp} для вказаних класів.

Граничні значення H_{cp} для вказаних класів

Таблиця

Класи	10	11	12	13	14
H_{cp} в мікронах	від 0,5	від 0,25	від 0,12	від 0,06	до 0,006
	до 0,8	до 0,5	до 0,25	до 0,12	

2. Порядок виконання роботи

1. Вивчити опис даної роботи і інструкцію з експлуатації мікроінтерферометра М І І-4.
2. Одержати у лаборанта зразки підкладок з осадженими плівками і розглянути їх використовувати М І І-4 в режимі мікроскопування. Описати спостережувані плівки.
3. Виміряти висоту сходинки плівка-підкладка в декількох місцях і розрахувати середню товщину плівки.
4. Занести дані вимірювань в протокол лабораторної роботи.

Контрольні питання

1. Які існують методи вимірювання товщини плівок.
2. Переваги і недоліки інтерферометричного методу вимірювання.
3. Опишіть принцип дії інтерферометра М І І-4.
4. Назвіть області застосування інтерферометра М І І-4.

3. Рекомендована література

1. Кучин А. А., Обрадович До. А. Оптичні прилади для вимірювання шорсткості поверхні. Л., Машинобудування, 1981г.
2. Інструкція з експлуатації мікроінтерферометра МІІ-4.

Лабораторна робота 3

Дослідження поверхні твердого тіла і тонких плівок растровим електронним мікроскопом

Мета роботи:

- Вивчення устрою та принципу дії растрового електронного мікроскопа в різних режимах роботи;
- вивчення методики дослідження тонких плівок за допомогою растрового електронного мікроскопа в різних режимах роботи

1. Теоретичні основи метода

За допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) можливо вивчати явища на поверхні і у приповерхньому шарі об'єкта з глибиною фокуса, у сотні разів більшою, і з роздільною здатністю у сотні разів кращою, ніж в оптичного мікроскопа. При спостереженні в РЕМ «на просвіток» зараз досягнутий дозвіл в одиниці ангстрем [1–3].

Викликаний взаємодією електронного променя з твердим тілом «відеосигнал» після опрацювання і посилення реєструється на електронному носії та на екрані монітора. Збільшене зображення об'єкта або локальний осциллографічний сигнал можуть спостерігатися та реєструватися. Широко поширений режим із застосуванням вторинної електронної емісії. При цьому можуть використовуватися повільні або швидкі відбиті електрони. Зображення, одержувані за допомогою електронів різних енергій, несуть різноманітну інформацію і різняться по контрасту і роздільній здатності. Можливо визуалізувати товсті і тонкі об'єкти, досліджувати топографію, спостерігати і вимірювати електричні і магнітні мікрополя. Застосування принципів оптоелектроніки і стробоскопії дозволяє поліпшити роздільну здатність ряду режимів, а також досліджувати динаміку процесів у зразку.

У РЕМ використовуються гранично тонкі електронні пучки і широко застосовується електроніка для опрацювання відеосигнала. Як приклад можна зазначити два гібридних РЕМ: дзеркально- і емесійно- растровий. Перший цікавий тим, що первинний електронний промінь практично не заряджає об'єкт, другий зручно застосовувати для одержання кількісних даних про розподіл поверхневих потенціалів. Замість електронного променя може використовуватися й іонний промінь, тоді це вже растровий іонний мікроскоп, який у сполученні з

маспектрометрією дозволяє робити локальний аналіз розподілу елементів на об'єкті.

Більше можливості дає РЕМ при проведенні досліджень у процесі впливу на зразок. Зразок у ньому може деформуватися, травиться, нагріватися, охолоджуватися і т.д.

1.1 Застосування вторинної електронної емісії

Вторинна електронна емісія найчастіше використовується в растровому мікроскопі для спостереження топографії поверхні об'єкта, її складу, кристалічної будови, розподілу електричних і магнітних мікрополів і т.д.

Відзначимо основні закономірності вторинної емісії [4]. Вторинні електрони підрозділяються на три групи: першу складають пружно відбиті від об'єкта електрони первинного пучка, які мають енергію первинного пучка W_0 ; другу складають неупружнього відбиті електрони, первинні електрони які зазнали втрат енергії в речовині; третю групу складають електрони, що емітують з поверхні внаслідок набутої при зіткненнях з первинними електронами енергії. Треття група дійсно вторинні електрони, що емітують з поверхні з порівняно малою енергією. Умовною межею між відбитими та дійсно вторинними електронами вважають 50 еВ.

Кількість пружно відбитих електронів у діапазоні робочих енергій РЕМ мала і з ростом W_0 зменшується, так що вже при W_0 понад 100 еВ вони складають лише декілька відсотків від числа первинних. Таким чином, серед вторинних електронів у РЕМ відбиті електрони становлять тільки неупружнього відбиті електрони. Вторинна емісія характеризується інтегральним коефіцієнтом вторинної емісії σ , що дорівнює відношенню повного струму вторинних електронів до струму первинних електронів, і є сумою коефіцієнта відбиття η і коефіцієнта дійсно вторинної емісії δ , що дорівнює відношенню струму вторинних електронів відповідно з енергією більше 5 еВ і менше 50 еВ до струму первинних електронів.

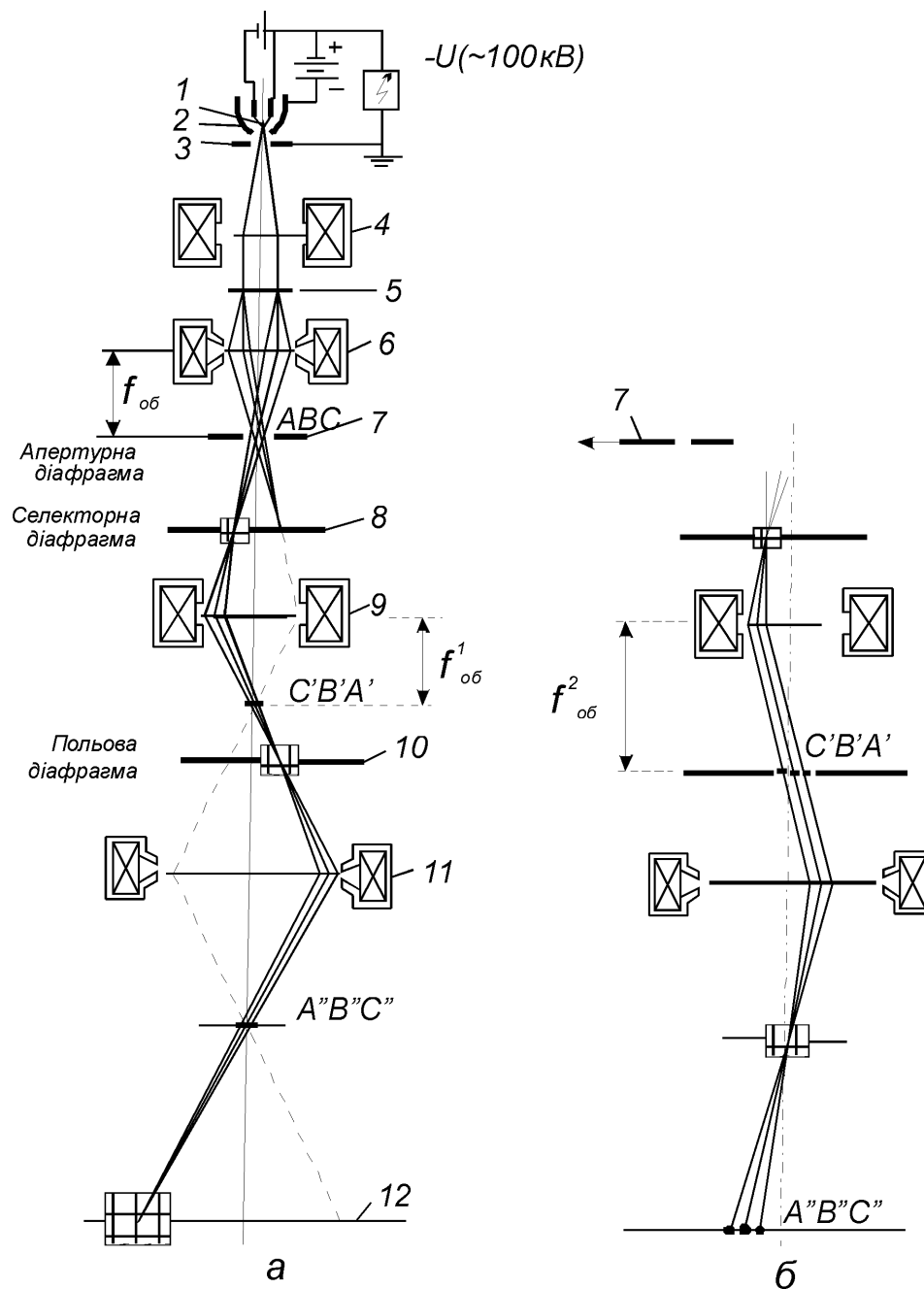


Рис. 1 Оптична схема електронного растрового мікроскопа

Відбиті електрони. Коефіцієнт відбиття η - складна функція W_0 і атомного номера Z речовини об'єкта.

Для $W_0 > 1 - 2$ кеВ η слабо залежить від W_0 , а залежність $\eta(Z)$ має характерний монотонний вид. Розподіл по енергіях відбитих електронів характеризується цілком визначеним максимумом. Для малих енергій $W_0 = 0,6 - 3$ кеВ для всіх елементів ($Z = 6 - 83$) і для рогів відбитка $\varphi = 30 - 60^\circ$ максимум відповідає пружно відбитим електронам ($W_{\max} = W_0$). Для $W_0 = 10 - 30$ кеВ максимум розподілу завжди знаходиться нижче W_0 і з ростом Z максимум росте по розмірі і зміщується у бік W_0 (рис.1). Для важких елементів положення максимуму не залежить від рогу відбитка і зміни енергії W від 10 до 30 кеВ. При нормальному

падінні первинного пучка для всіх елементів із ростом кута відбиття зменшується число відбитих електронів і сама величина максимуму розподілу.

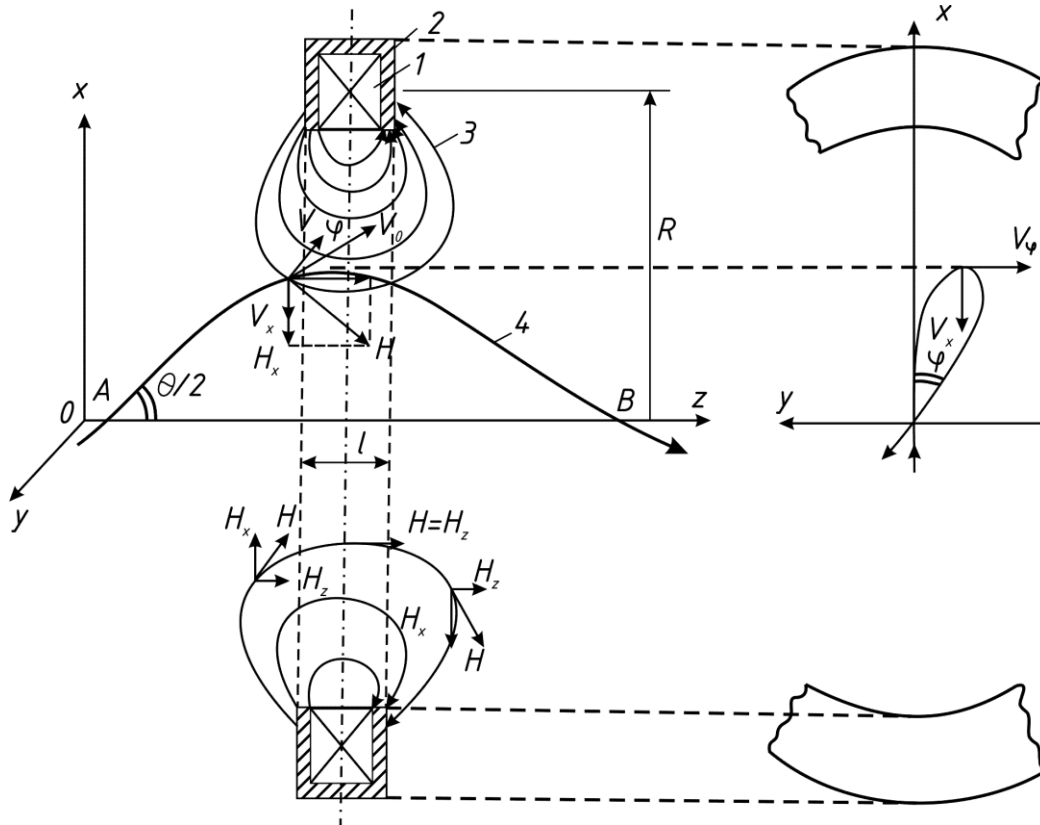


Рис. 2 Механізм фокусування в короткій магнітній лінзі

Взаємодії елементів середніх енергій із речовиною є складним процесом, і в даний час немає теорії, яка б давала кількісний опис усіх закономірностей цього процесу, у тому числі і відбитки електронів. У процесі взаємодії з речовиною електрон відчуває пружні співударі з ядрами, що визначає розсіювання електронів, і непружні співударі з передачею енергії електронам атомів, що призведе до втрати швидкості.

1.2 Дослідження напівпровідників у РЕМ

1.2.1 Режим наведеного струму

Для дослідження напівпровідникових структур у багатьох випадках дуже корисний режим наведеного струму, тобто струму нерівноважних носіїв, створених у напівпровіднику первинним електронним пучком. Якщо в досліджуваному напівпровіднику є які-небудь внутрішні електричні поля (поля р-

n- переходів, дислокацій і т.п.), те нерівноважні носії розділяються цими полями і створюють струм у зовнішньому ланцюзі.

Найпростіший випадок використання наведеного струму - дослідження напівпровідникових структур із р-n- переходом у режимі «струмодіодного сигналу», тобто збору наведеного струму з короткозамкненого (через підсилювач струму) напівпровідника. Струмодіодний сигнал можна використовувати для визначення дифузійних довжин неосновних носіїв у досліджуваному зразку. Якщо площина р-n-переходу перпендикулярна поверхні, що опромінюється первинним пучком, і р-n-перехід різкий, то струм

$$I=I_0\exp(-X/L),$$

де I_0 - максимальний струм через перехід, X - відстань від точки влучення електронного зонда до р-n- переходу, L - дифузійна довжина неосновних носіїв у р- і n- області (L_n або L_p). Якщо коефіцієнт дифузії D відомий, те зі співвідношення $L=\sqrt{D\tau}$ можна знайти час життя носіїв τ . Його можна також знайти безпосереднім виміром у РЕМ по спаду в часі струмодіодного сигналу у фіксованій точці зразка при вмиканні на короткий час первинного пучка. Виявлення дефектів р-n- переходів забезпечується несталими режимами - імпульсним і стробоскопичним [7].

При неоднорідному розподілі домішок у напівпровіднику або при не різних р-n- переходах розрахунки ускладнюються. Проте і тут у РЕМ можна знайти дифузійні довжини і розміри «умонтованих» електричних поляж, обумовлених градієнтом концентрації домішки. РЕМ можна використовувати також і для перебування глибини залягання р-n- переходу, площина якого рівнобіжна що спостерігається поверхні зразка, для виявлення дислокацій, дефектів дифузії і т.д.

1.2.2 Режим катодолюмінесценції

Інший режим роботи РЕМ, що подає інформацію при дослідженні напівпровідників і діелектриків, - режим катодолюмінесценції. Джерело інформації - світлове випромінювання, що виникає в зразку при рекомбінації надлишкових електронів і дірок, створених електронним зондом. Процеси рекомбінації в матеріалі складні, вони визначаються зонною структурою об'єкта і наявністю домішок і можуть носити випромінювальний або невипромінювальний характер. Особливості випромінювальних переходів своє відображення в спектрі

катодолюминесценції. У РЕМ для проведення спектрального аналізу катодолюминесцентний сигнал виводиться з мікроскопа і подається на вхід монохроматора.

Режим катодолюминесценції [8] і режим наведеного струму, що широко використовуються для дослідження напівпровідників у РЕМ, об'єднує те, що в обох випадках сигнал утворюється за рахунок надлишкових носіїв, породжених в об'єкті електронним зондом. Проте в першому випадку сигнал інтегральної (повної, не роздільної по спектрі) катодолюминесценції пропорційний числу носіїв, що рекомбінували, а в другому - сигнал наведеного струму пропорційний числу що нерекомбінували, розділених р-п- переходом. За допомогою сигналу катодолюминесценції так само, як і в режимі наведеного струму, можна визначати часи релаксації, включаючи імпульсно - первинний пучок. Ці виміри не пов'язані з наявністю р-п- переходу. Крім того, виділяючи монохроматором окремі ділянки спектра, можна вимірювати часи релаксації окремих рекомбінаційонних процесів. Слід зазначити, що як у режимі наведеного струму, так і в катодолюминесценції дозвіл може бути поліпшене при використанні стробоскопічної методики [7,8].

2 Порядок виконання роботи

2.1 Робота в режимі вторинних електронів (повільних)

1. У якості зразка використовується полікристалл або монокристалл з орієнтацією (100) міді, попередньо підданий іонному травленню (див. задачу «Просвітчастий електронний мікроскоп»). Одержати зображення при 3÷5 різних напругах прискорення, 10-20 кВ, одержати стереопару - два зображення ямки травлення; потім, використовуючи стереокомпаратор, визначити глибину ямки.

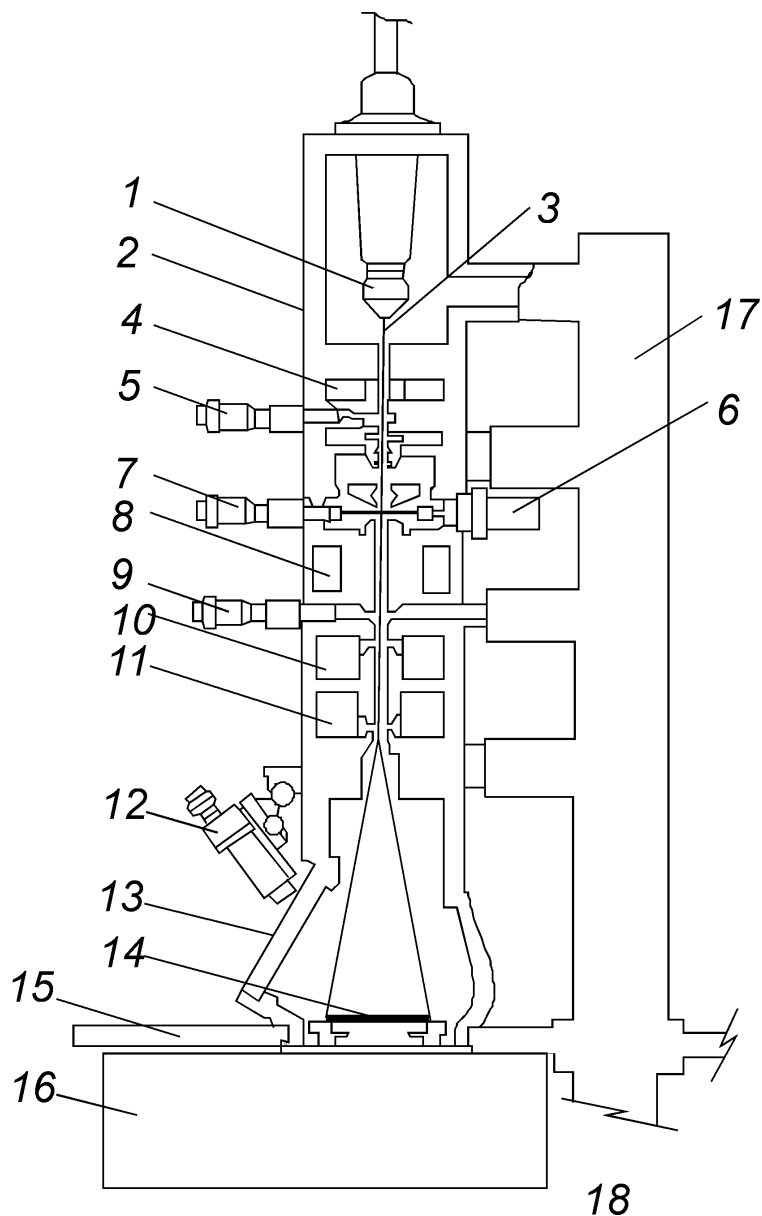


Рис.3 Конструкція растрового електронного мікроскопа

2. Встановити в тримач зразка РЕМ інтегральну мікросхему. Одержати зображення мікросхеми при низьких і високих напругах прискорення, (у діапазоні 1-50 кВ), відзначити характерні риси зображень. Підключивши до схеми необхідні напруги, що харчують, одержати за допомогою спеціального колектора вторинних електронів зображення мікросхеми з «потенційним» електричним контрастом. Зняти криві затримки для двох точок мікросхеми і по їхньому зсуві визначити різницю локальних потенціалів цих точок.

2.2 Робота в режимі відбитих електронів

1. Підготувати спеціальний зразок, що складається з окремих ділянок (із площею в декілька мм^2) напиляних на одну подложку плівок: вуглецю

(розпилення в дуговому розряді); алюмінію, залоза, германія, кадмія (термічний випар). Товщина плівок - у діапазоні $0,5 \div 5$ мкм. Отриманий зразок встановити в РЕМ й одержати зображення при напрузі, що прискорює, 10 (30 к у режимі збору відбитих швидких електронів). Звернути увагу на розходження контрасту зображення ділянок, що відрізняються по складі. Побудувати залежність відносного значення сигналу від атомного номера речовини для $2 \div 3$ значень напруги, що прискорює. Простежити за зміною контрасту зображення при зміні рогу нахилу зразка стосовно первинного пучка. Пояснити результати.

2.3 Робота в режимі наведеного струму

1. Встановити в РЕМ зразок із р-п- переходом і зібрати схему, потім одержати зображення поверхні зразка в вторинних електронах і в наведеному струму (окремо і з накладенням сигналів). Сфотографувати осцилограму наведеного струму (або записати на самопис) і визначити дифузійні довжини неосновних носіїв у р- і п-областях, прологарифмувавши отриману криву й রাখував масштаб по осі абсцис. Одержати зображення р-п- переходу в режимі «У-модуляції», відзначити неоднорідності переходу.

2. Встановити в РЕМ інтегральну мікросхему, одержати її зображення в вторинних електронах. Використовуючи різноманітні висновки схеми, визуалізувати у режимі наведеного струму різноманітні р-п- переходи. Одержати зображення р-п- переходу в стробоскопічному режимі. Зіставити з результатами в сталому режимі, пояснити розходження. Простежити за зміною зображення переходу колектор-база транзистора мікросхеми при зміні напруги, що прискорює. Пояснити результати.

2.4 Робота в режимі катодолюмінесценції

1. В якості об'єкта використовується відкол світлодіодної структури (типу Ga). Одержати зображення відколу в вторинних електронах, у наведеному струму й у режимі інтегральної катодолюмінесценції. Одержати і зіставити осцилограми сигналів наведеного струму і катодолюмінесценції. Пояснити їхні особливості.

2. Встановити в РЕМ зразок - світодиод на основі Ga. Одержати зображення світодиода в вторинних електронах і в катодолюмінесцентном режимі. Зняти спектри катодолюмінесценції з області р-п- переходу і з точок р- і п- областей, віддалених від р-п- переходу. Пропустивши через світодиод струм від

зовнішнього джерела харчування, зняти спектри електролюмінесценції при різному рівні інжекції. Порівняти спектри електролюмінесценції і катодолімінесценції. Пояснити їхній розходження.

2.5 Робота в стробоскопічному режимі

8. Встановити в РЕМ зразок п'єзоелектрика зі штахетом, що збуджує поверхневі хвилі. Одержати зображення п'єзополя ультразвукової поверхневої хвилі в звичайному й у стробоскопічному режимах роботи, синхронизував генератор синусоїдального сигналу, що надходить на штахету, і генератор первинний пучок строб-імпульсів, що відпирає. Виміряти довжину хвилі ультразвука, порівняти з розрахунковою.

3 Рекомендована література

1. Деркач В.П., Кияшко Г.Ф., Кухарчук М.С. Електронно-зондові устрої, Київ, «Наукова думка», 1974.
2. Хокс П. Електронна оптика й електронна мікроскопія. М. «Світ», 1969.
3. Спивак Г.В., Сапарин Г.В., Быков М.В. Растрова електронна мікроскопія. - УФН,99,635,1969.
4. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная електронна емісія. М. «Наука», 1969.
5. Спивак Г.В., Дубиніна Е.М. і ін. Стробоскопіческая електронна мікроскопія «Изв. СРСР,сер.фіз.», 32, №7, 1098, 1968.
6. Спивак Г.В., Комолова Л.Ф., Сапарин Г.В. ПРО спостереження наведеного струму в напівпровідниках за допомогою стробоскопічного растрового електронного мікроскопа «Радіотехніка й електроніка», 21, №2, 414, 1976.
7. Спивак Г.В., Комолова Л.Ф. і ін. ДО теорії спостереження катодолімінесценції в стробоскопічному растровому електронному мікроскопі «Вестн. Моск.ун-та,сер.фіз,астрон. », №4, 442, 1976.

Дослідження спектрів поглинання, пропускання та відбиття матеріалів
електронної техніки в інфрачервоній області

Мета роботи:

- вивчення устрою та принципу дії інфрачервоного спектрометра ІЧС-14А для дослідження спектрів пропускання та поглинання діелектриків та плівок полімерних матеріалів;
- вивчення методики одержання та аналізу інфрачервоних спектрів пропускання діелектриків та плівок полімерних матеріалів за допомогою інфрачервоного спектрометра ІЧС-14А.

Устаткування : інфрачервоний спектрофотомірювач ІЧС-14А еталонні і досліджувані матеріали.

1. Теоретичні основи метода

Коливальні переходи і відповідні їм коливальні спектри молекул можна отримати як при безпосередньому поглинанні речовиною інфрачервоного випромінювання (діапазон хвиль 2 - 50 мкм), так і при поглинанні видимого і ультрафіолетового випромінювання. У останніх випадках лише частина поглиненої енергії витрачається на збудження молекул, значну частину речовина емітує знов. Відповідно до цього коливальна спектроскопія розділяється на інфрачервону (ІЧ) і спектроскопію комбінаційного розсіяння (КР).

Внаслідок простоти отримання спектрів і технічної досконалості приладів найбільшого поширення набув метод ІЧ спектроскопії. Проте часто необхідним виявляється спільне застосування обох методів.

Як і всякий рух на молекулярному рівні, коливання молекул необхідно розглядати методом квантової механіки. Проте багато приватних питань, зокрема питання про частоту коливань молекули, можна вирішити, розглядаючи молекулу як механічну систему, наприклад, як системи куль, символізуючих атоми, і пружин, що зв'язують їх, символізуючих зв'язки між атомами. Тоді коливання уздовж лінії зв'язку, що сполучає два атоми, можна описати законом Гука, який дозволяє вичислити частоту коливань системи, :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

де ν - частота коливань (точніше - хвилеве число, що має розмірність см⁻¹); c - швидкість світла; k - силова постійна зв'язку; m - приведена маса системи, що

обчислюється через маси атомів по формулі $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Силова постійна k збільшується із зростанням міцності зв'язку між атомами.

За допомогою цього рівняння можна орієнтовно підрахувати частоту коливань світлової хвилі, що поглинається яким-небудь зв'язком, оцінити напрям зміни цієї частоти із зміною маси атомів, що утворюють зв'язок, із збільшенням або зменшенням міцності зв'язку оцінити вплив таких чинників, як міжмолекулярна взаємодія, водневий зв'язок і так далі

Енергія в коливальних рухах молекул квантована. Її величина для так званого гармонійного осцилятора може бути знайдена з виразу:

$$E = h\nu(V + \frac{1}{2}) \quad (2)$$

де V - коливальне квантове число, що набуває значень натуральних чисел : 0, 1, 2, ... , ν - частота основного коливання, визначується рівнянням (1).

Виразу (2) відповідає система рівновіддалених рівнів енергії (рис.1).

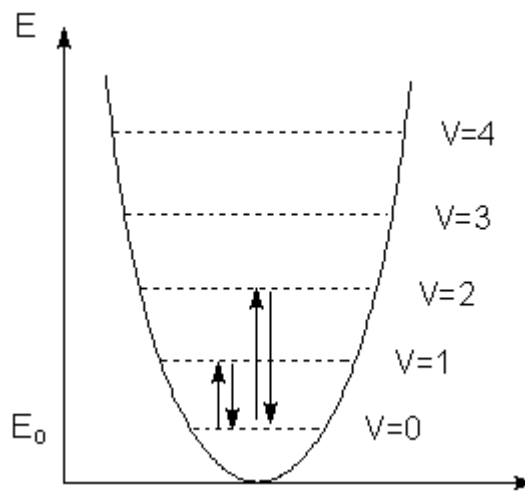


Рис.1. Рівні енергії

При $V = 0$, $E = 1/2 \cdot h\nu$, що вказує на безвипромінювальні коливальні рухи молекул, що знаходиться навіть на нульовому коливальному рівні. При поглинанні кванта випромінювання молекула переходить на вищий коливальний рівень. Більшість реєстрованих спектрометром смуг поглинання обумовлена переходом $V_0 \rightarrow V_1$.

Молекула, що підкоряється моделі гармонійного осцилятора, мінє коливальне квантове число тільки на одиницю, оскільки $\Delta V = \pm 1$. Реальні молекули являються в більшій або у меншій мірі ангармонічними осциляторами, частота коливань яких залежить і від амплітуди. У реальних молекулах можливі переходи на рівні V_2, V_3 , наприклад, перехід $V_0 \rightarrow V_2$, званий першим обертоном. Проте інтенсивність навіть першого обертону на порядок нижче за інтенсивність основного переходу. Не всяке коливання молекул, призводить до появи смуги поглинання в спектрі ІЧ. Якщо при цьому змінюється розподіл електричного заряду і молекула є диполем, що коливається, то таке коливання активне в ІЧ спектрі. Інтенсивність поглинання в ІЧ спектрі прямо пропорційна квадрату першої похідної дипольного моменту нею міжъядерному відстані. Такі полярні молекули, як HCl, мають найбільш інтенсивні смуги в ІЧ спектрі. У спектрах КР проявляються ті коливання, при яких відбувається зміна поляризованості молекули. Інтенсивність ліній КР пропорційна квадрату похідної поляризованості молекули по міжъядерному відстані. Коливання таких неполярних гомоядерних молекул як H_2, N_2, O_2 активні тільки в спектрах КР. У молекулах, що мають центр симетрії (наприклад, в квадратно-плосинному іоні $[PtCl_4]^{2-}$), будь-яке коливання активно або тільки в ІЧ, або тільки в КР спектрах. У таких випадках ІЧ і КР спектри вдало доповнюють один одного. У молекулі, N атомів, що має, можливі $3N - 6$ основних коливань ($3N - 5$ для лінійних молекул). Складна молекула є набором взаємодіючих осциляторів. Чим більше атомів в молекулі, тим складніше перерозподіл енергії по зв'язках, залучених в коливання.

Точна інтерпретація спектрів складних молекул вимагає трудомісткого аналізу коливань і складних розрахунків. Тому спектри ІЧ часто інтерпретуються на основі залучення деяких емпіричних закономірностей. При такій інтерпретації спектрів молекул найважливішим поняттям виявляється поняття характеристичної коливань. При порівнянні великого числа спектрів різні молекул виявлено, що коливальні смуги певних груп атомів мають приблизно однакові частоти і мало залежать від характеру груп, що оточують їх. Такі смуги поглинання називаються характеристичними. Енергія характеристичного коливання зосереджена в основному на одному певному зв'язку, так що ковалентний зв'язок деяких атомів А-В в молекулі можна розглядати як деяку незалежну молекулу і її частоту розрахувати по рівнянню (1), не враховуючи того, що і інші атоми входять в молекулу, а енергія коливань обумовлена іншими, окрім А і В, атомами. Характеристичними є коливання за участю атомів водню і дейтерію, а також за участю угруповань, що містять подвійні і потрійні зв'язки, - OH, NH, SH, CH,

C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O та ін. Набори частот характеристичних коливань зведені в кореляційні таблиці. Коливання підрозділяються на валентні, при яких переважно змінюються довжини зв'язків, і деформаційні, при яких найбільша зміна характерна для величин валентних кутів. Валентні коливання підрозділяється на симетричні і асиметричні, а деформаційні на крутильні, ножичні, маятникові та ін.

Найважливішими характеристиками смуги поглинання є наступні (рис.2)

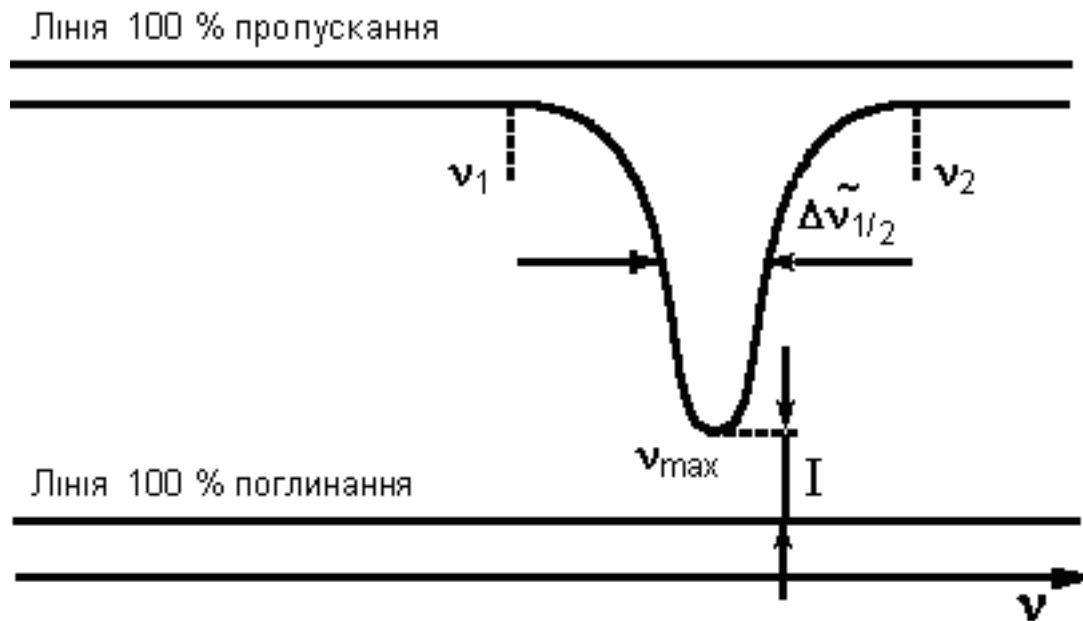


Рис.2 Характеристика смуги поглинання

- 1) частота коливання (точніше - хвильове число) в максимумі поглинання ν_{\max} ;
- 2) пікова інтенсивність в максимумі поглинання і пов'язані з нею величини - оптична щільність D і уявний коефіцієнт екстинкції ε (оптична щільність поглинача при даній довжині хвилі випромінювання та товщині шару поглинання 1 см);

$$D = \lg(I_0/I) ,$$

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l.$$

- 3) ширина смуг поглинання (іноді називають напівшириною) ширина смуги, що виражена в см^{-1} на середині її висоти, коли остання виражена в одиницях відносної щільності, тобто коли $D = 0,5 \cdot D_{\max}$

- 4) інтегральна інтенсивність, що обчислюється за формулою

$$A = \frac{2.303}{C \cdot l} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \lg \varepsilon \cdot d\nu ,$$

де C - концентрація, l - довжина поглинаючого шару.

Для смуг поглинання, що описуються рівнянням Лоренца, інтегральна інтенсивність може бути розрахована по рівнянню:

$$A = \frac{\pi}{c \cdot l} - (\Delta\tilde{\nu}_{1/2}) \ln \frac{I_0}{I}$$

У складніших випадках необхідно проводити графічну інтеграцію

Молекулярний аналіз за допомогою спектрів поглинання заснований на використанні законів поглинання світла. Формальне вираження цих законів однаково для випромінювання будь-яких частот - від інфрачервоних до ультрафіолетових. При проходженні світла через прошарок досліджуваної речовини світло послабляється. Закон послаблення світла встановлений Бугером, Ламбертом і Верном. Його можна сформулювати в такий спосіб: кожний нескінченно тонкий прошарок усередині однорідного середовища поглинає визначену частку вхідного в нього потоку випромінювання пропорційну його товщині: поглинання даним тонким прошарком однорідного середовища пропорційно числу поглинених молекул, що утримуються в ньому, отже, числу їх в одинці об'єму середовища, тобто їхня концентрація:

$$dI/I = -k \cdot c \cdot dl,$$

де k - показник поглинання світла, розрахований на одиницю концентрації речовини (c) і на одиницю товщини прошарку (l). Він не пов'язаний з інтенсивністю падаючого світла і концентрацією речовини, але залежить від довжини хвилі світла.

Інтегруючи попередній вираз від 0 до l , одержимо:

$$I = I_0 e^{-k c l},$$

де I_0 - інтенсивність падаючого світла; I - інтенсивність минушого світла. Задачею спектрофотометрії є определение I_0 або I/I_0 . У даній роботі з цією метою використовується спектрофотомірювач ІЧС-14А

2 Опис установки

Двухпроменевий призмений набір ІЧС-14А призначений для запису спектрів поглинання твердих, рідких і газорозрядних речовин. При дослідженні розчинів він дозволяє одержати запис кривої пропускання розчиненої речовини з

автоматичним винятком ліній поглинання розчинника. Прилад складається з монохроматора, двопроменевого освітлювача, двох блоків приймально-підсилювальної системи й устрою, що записує.

Принцип дії приладу при роботі за двопроменевою схемою заснований і нульовому методі полягає в наступному. Радіація від джерела випромінювання направляєтся по двох каналах: в однім каналі поміщається досліджуваній зразок, у іншому- фотометричний клин і зразок порівняння.

За допомогою преривника пучки світла з каналів 1 і 2 поперемінно проходять через монохроматор, розчипляються в спектрі і надходять на приймач радіації-болометр. Коли інтенсивність пучків в обох каналах однакова (що при відсутності зразка, що поглинає, забезпечуються оптичною схемою освітлювача), на болометр надходить постійна теплова радіація і сигнал на вході посиленої системи не виникають. При наявності зразка, що поглинає, на болометр подано лучки різноманітної інтенсивності; у результаті на вході підсилювача з'являється перемінний сигнал, частота якого дорівнює частоті переривання пучків. Цей сигнал після посилення і перетворення подається на обмотку електродвигуна опрацювання, що переміщає фотометричний клин, зменшуючи до нуля виниклу різницю інтенсивності пучків.

Фотометричний клин механічно пов'язаний із ручкою устрою, що записує; розмір переміщення ручки пропорційний розміру переміщення клина, і показує розмір поглинання досліджуваного зразка.

2.1 Оптична схема

Промінь світла від джерела світла (глобара) 6 гіперболічними дзеркалами 7, 8 і сферичними дзеркалами 9,10 направляєтся в канали 1и2; у площині фотометричного клина11 і клина, що компенсує, 12 утворюється збільшене вдвічі зображення джерела.

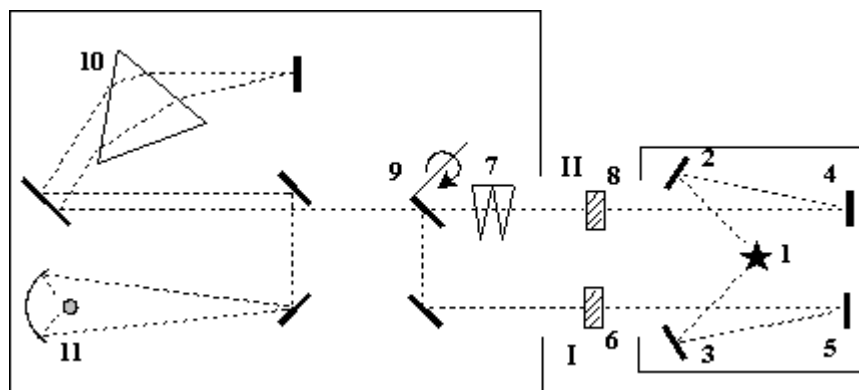


Рис.3 Оптична схема ІЧС-14А

У каналі 1 промінь плоскими дзеркалами 13 і 14 направляється на торичне дзеркало 15, що створює друге зображення джерела в площині поверхні преривника, що відбиває, 16.

У каналі 11 плоске дзеркало 17 спрямовує пучок на торическое дзеркало 18, що створює зображення джерела в тому ж місці поверхні преривателя, що відбиває, що і дзеркало 15 каналу 1.

При обертанні перервника пучки з обох каралов поперемінно направляються торическим дзеркалом 19 і плоским дзеркалом 20 на вхідну щілину 21 монохроматора і фокусуєте в площині цієї щілини.

Пройшовши вхідну щілину, промінь потрапляє на параболічне дзеркало 22 і, отразившись від нього, розлагається в спектр призмою 23 . Відбишись від дзеркала 24, промінь, удруге проходить призму, фокусуєте дзеркалом 22 і направляється дзеркалом 25 на вхідну щілину 26.

Обертая дзеркало 24, можна направити на вхідну щілину промені різноманітних довжин хвиль, що потім потрапляють на плоске дзеркало 27 і еліптичне дзеркало 28, що проектуєть зображення вихідної щілини на приймальну площадку болометра 29 із загальним збільшенням 1/12.

Для рівномірного освітлення щілин по усій висоті застосовуються змінні колективні лінзи 30, 31, 32.

Дзеркало 27 має два робітники поверхні: поліровану і шлифовану (матовану) застосовувану для усунення що розсіюється світла при роботі з призмами з хлористого натрію і бромистого калію.

3. Порядок виконання роботи

3.1. Вимоги по техніці безпеки

Увага!!!

Перш ніж приступити до роботи на приладі, необхідно ретельно вивчити інструкцію по роботі на приладі. Включити прилад можна тільки з дозволу викладача і лаборанта. Якщо в процесі роботи з'ясується несправність прилад, (іскріння, дрти, що оголилися, і так далі), треба вимкнути рубильник і покликати

викладача або лаборанта. Категорично забороняється робити який-небудь ремонт приладу, що знаходиться під напругу.

Прилад необхідно вимкнути, якщо припиняється подача води для охолодження глобару.

При роботі із смердючими речовинами розчини необхідно готувати у витяжній шафі.

Відпрацьовані розчини виливати тільки в банку під тягою. У раковини відходи не виливати!

3.2. Принцип дії приладу ІЧС-14А

Робота приладу за двох променевою схемою заснована на нульовому методі. Радіація від джерела випромінювання 1 спрямовується за допомогою дзеркал 2 - 5 по двох каналах: в одному каналі (І) поміщається досліджуваний зразок (6), в іншому (ІІ) - фотометричний клин (7) і зразок порівняння (8).

За допомогою переривника (9) пучки світла з каналів І і ІІ поперемінно проходять через диспергуючу систему монохроматора, що утворюється призмою 10 з солей LiF, NaCl або KBr, розкладаються в спектр і поступають на приймач радіації болометр (11).

Коли інтенсивність пучків в обох каналах однакова, на болометр поступає постійна теплова радіація і сигнал на вході підсилювача не виникає. За наявності поглинання, на болометр падають промені різної інтенсивності і на нім виникає змінний сигнал. Цей сигнал після посилення зміщує фотометричний клин, зводячи до нуля різницю поглинання зразка і фотометричного клину. Фотометричний клин механічно пов'язаний з пером, перо реєструє величину поглинання.

3.3. Порядок включення і виключення, робота на приладі ІЧС-14А

Включення і виключення приладу робиться тільки у присутності викладача або лаборанта і з їх дозволу!

1. Для охолодження глобару пускається вода. Струмінь має бути не сильним, інакше зірве шланг, що подає воду.

2. У лабораторії включають рубильник, прилад за допомогою вилки включають в розетку.

3. Зняти захисну кришку із записуючого пристрою і круглу кришку з освітлювального блоку.

4. На блоці живлення ЕПС-194 включають тумблер "підсилювач" і дають підсилювачу прогрітися 15 хвилин. Після прогрівання кут світлового сектора на світловому індикаторі має бути 15 - 20° (хорда 5 - 8 мм). У разі потреби величину кута підправляють руків'ям "баланс моста".

5. На блоці ІКС-14 включають тумблер "переривник", якщо він не включений.

6. Заздалегідь перевірити, що вода продовжує текти з трубки в злив і охолоджує глобар і включити на блоці ЕПС-194 тумблер "монохроматор"; при цьому починає світитися джерело ІЧ - випромінювання - глобар.

7. На блоці ІЧС-14 включити тумблер "перо". Зняти обидві заслінки, при цьому перо повинне переміщатися до 100% пропускання закрити канал І заслінкою - при цьому перо повинне переміщатися до 0 % пропускань.

8. У канал І помістити досліджувану речовину, в канал ІІ - речовина для компенсації (вазелинове масло або розчинник). (Можна працювати і без компенсації).

9. Поставити регулятор швидкості розгортки спектру (на правій бічній поверхні блоку монохроматора ІКС-14) в проміжне положення (наприклад, між рисками 5 і 4), обертати барабан умовних чисел до одного з початкових положень (ділення 2 або І), після чого встановити 5 швидкість розгортки спектру. Сили не застосовувати.

10. Включити на блоці ІКС-14 тумблерів "рух паперу" і "розгортка спектру" і приступити до запису спектру. Основне завдання - як можна точніше відмітити положення максимуму смуги поглинання в умовних одиницях - ділення барабана. Спектр знімається до 16 - 17 ділень барабана, після чого тумблери "рух паперу" і "розгортка спектру" вимикаються, утримувачі кювет видаляються з каналів І і ІІ, канали перекриваються заслінками.

11. При необхідності повторної зйомки спектру регулятор швидкості розгортки спектру встановлюється на проміжну риску, барабан обертається назад від 16-17 ділень до 1-го - 2-го ділення і знову видаляють заслінку і повторюють операції 8, 9, 10.

3.4. Порядок виключення приладу

1. Вимкнути "рух паперу", "розгортка спектру", видалити утримувач кювет, перекрити канали заслінками.

2. Встановивши регулятор швидкості розгортки спектру на проміжну риску, встановити барабан на одне з початкових ділень 1 - 5.

3. Вимкнути "перо", тумблер "переривник" не вимикають.
4. Вимкнути "монохроматор", переконавшись, що глобар згас. Закрити освітлювач захисними кришками.
5. Вимкнути підсилювач.
6. Відключити прилади з мережі.
7. Перекрити воду; кран закрити дуже щільно, переконавшись, що вода з крану не тече.

3.5. Підготовка речовини до зняття ІЧ-спектрів

Рідку речовину найчастіше знімають у вигляді тонкої плівки між кришками з солей NaCl або KBr. Для цього краплю речовини поміщають на кришку, накривав іншою кришкою, і притискають так, щоб крапля розтеклася тонким шаром по поверхні. Потім зразок поміщають в утримувач кювет і обережно затискають гвинтами (Обережно !!! кришки можуть розтріскатися).

Тверду речовину найчастіше знімають у вигляді пасти у вазеліновому маслі. 10-15 міліграм речовини поміщають в агатову ступку, поруч поміщають краплю вазелінового масла і ретельно розтирають товкачиком. Потім збирають суспензію вістрям бритви, намазують на товкачик і знову розтирають. Операцію повторюють до отримання напіврідкої гомогенної суспензії. Бритвою переносять суспензію на кришку, накривають другою кришкою і обережно притискають так, щоб суспензія рівномірно розтікалася по поверхні. Товщину шару контролюють по ІЧ-спектру - інтенсивні смуги повинні мати 70-90% поглинання, там де смуг поглинання немає, поглинання не повинне перевищувати 10 - 20 %.

Розчини знімають в розбірних кюветах. На кришку ставлять скляночку (якщо потрібна товщина менше 1 мм, то і вкладиш), піпеткою наливають розчин, закривають другою кришкою і дуже обережно затискають зібраний посуд в утримувачі кювет. Товщину шару підбирають експериментально (якщо вона не дана викладачем).

Після роботи кришки, скляночки, вкладиші ретельно протирають ваткою, змоченою хлороформом, потім сухою ваткою. УВАГУ!!! Ні в якому разі не мити кришки з KBr, NaCl водою (розчиняються!!!).

По закінченні запису перекрити заслінки!

Виключити:

- глобар (поз. (поз.6 рис.3);
- розгортку спектра;

- ручка;
- папір;
- перемикач відмічений точок;
- монохроматор;
- воду;
- підсилювач.

4 Рекомендована література

1. Кустанович И. «Спектральний аналіз», М. «Вища школа», 1972 р.
2. Тарасов К. Н. «Спектральні прилади», М. 2Машиностроение», 1968 р.
3. Зайдель А. Н., Островская Г. В., Островский Ю. И. «Техніка і практика спектроскопії», М. «Наука», 592 с.
4. Р. Драго. Физические методы в химии. - Том I, 1981.
5. Дж. Бранд. Г. Егlington. Примененение спектроскопии в органической химии. - М.: Мир, 1967. С.34 - 50.
6. А. И. Григорьева. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. - М., 1977. С.3-34.
7. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М., 1966. С.15-102.
8. А. А. Бабушкин и др. Методы спектрального анализа. - М., 1962. С. 172-190.
9. Г.С.Коптев, Ю.А.Пентин. Расчет колебательных молекул. - М., 1978.

КОРОТКІ ТАБЛИЦІ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ЧАСТОТ

Таблиця 1.

Частоти характеристичних коливань за участю атома водню

Групи	ν cm^{-1}	I відн	Віднесення і примітки
R(OH)	3620 ± 50	с	$\nu(\text{OH})$ у неасоційованих молекулах при концентрації $< 0,01$ м/л
	3500 ± 50	с	У димерах
	3300 ± 100	с	У полиасоціатах, широка розпливчата смуга
	3500 ± 100	с	ВМС типу О-хлорфенола, різка смуга, при розбавленні майже не міняється
	2950 ± 250	сл	ВМС типу саліцилового альдегіду, широка розпливчата смуга, при розбавленні не міняється
((R) NH_2)	~ 3500	сл	Звичайна дві смуги $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ і $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$, співвідношення між ними: $\nu_{\text{s}} = 0,876\nu_{\text{as}} + 345$
((R) NH_2)	~ 3400	ср	
	1600 ± 40	ср	$\delta(\text{NH}_2)$
((R) 2NH)	3330 ± 20	сл	$\nu(\text{NH})$
((R) NH_3^+)	~ 3000	с	Дві смуги у вказаній області ν_{as} і $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_3)$ - широкі
((R) 3NH ⁺)	2500 ± 200	с	$\nu(\text{NH})$ широка смуга вступає в резонанс Ферми з обертонами
$\equiv\text{CH}$	~ 3300	ср	$\nu(\text{CH})$
	650 ± 50	ср	$\delta(\text{CCH})$
$=\text{CH}_2$	~ 3085	ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
	~ 2975	ср	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
	~ 420		$\delta(\text{CH}_2)$
	~ 910	с	$\pi(\text{CH}_2)$
R - CH_3	2960 і 2870	с, ср	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
R - CH_2 - R	~ 2925 і 2850	с, с	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$

Таблиця 2.

Частоти характеристичних коливань за участю потрійних і алленових зв'язків

Група	ν cm^{-1}	I відн	Віднесення і примітки
((R) $\text{C}\equiv\text{N}$)	2235 ± 25	с-ср	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при сполученні знижується, при комплексоутворенні підвищується
RN_2^+	2260 ± 20		Вал. колив. діазонів групи
RN_3	2140 ± 20		Вал. колив. N_3 в азидах
$\text{C}\equiv\text{C}$	2120 ± 20	сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ у кінцевому положенні
	2130 ± 30	оч. сл	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ у центральному положенні
$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	~ 1950		Коливання алленовій групи, іноді розщеплюється
((R) $\text{N}=\text{C}=\text{O}$)	2260	оч. сл	Коливання ізоціонатної групи
((R) S - $\text{C}=\text{N}$)	2160 ± 20	с	Коливання тїоціанатної групи
((R) 2 $\text{C}=\text{C}=\text{O}$)	2150		Коливання в кетенах
$\text{RC}=\text{O}^+$	2250 ± 50	оч. з	$\nu(\text{C}=\text{O})$ у катіонах ацилія

Таблиця 3.

Частоти характеристичних коливань за участю подвійних зв'язків і ароматичних кілець

Група	ν см ⁻¹	I відн	Віднесення і примітки
RHC=CH ₂	~1645	ср	ν (C=C). Інтенсивність збільшується, якщо подвійний зв'язок безпосередньо сполучений з O, Cl і так далі. При сполученні із C=C, C=O і так далі розщеплюється на дві і більше смуги
RC=CH ₂	~1655	ср	
цис- RHC=CHR	~1660		
транс- RHC=CHR	~1675	сл	
R ₂ C=CHR	~1670	сл	
R ₂ C=CR ₂	~1670	сл	
C=Саромат. кільця	~1600 ~1580 ~1500 ~1450	ср - сл	Різні коливання ароматичного кільця. Інтенсивність зростає при сполученні із заступником. Смуга 1580 см ⁻¹ є присутнім тільки в зв'язаних системах, особливо сильна при п-заміні, наприклад, CH ₃ COC ₆ H ₄ OCH ₃
R'R''C=O	1730 ± 80	с	ν (C=O) у цей інтервал укладається велика частина карбонільних з'єднань. Комплексоутворення знижує ν (C=O) на 20-15 см ⁻¹ . Вплив заміщення на ν (C=O) розібрано в таблиці 4
R'R''C=N - R	1660 ± 30	ср - з	ν (C=N) у відкритому ланцюзі. Сполучення призводить до зміщення в низькочастотну сторону. Комплексоутворення може як знижувати, так і підвищувати ν (C=N).
- C=N - (цикл.)	1580 ± 30	сл - ср	ν (C=N) у циклі. Сильно взаємодіє з ν (C=C), є декілька смуг з коливаннями C=N.
- N=N -	1600 ± 30	сл - ср	ν (N=N) у азот'єднаннях. У азот. гетероциклах значення те ж, що і для ν (C=C) і ν (C=N) кільця
((R) N=O	1550 ± 50	с	ν (N=O) частота сильно залежить від характеру заступників - донорні знижують її, акцепторні підвищують. Комплексоутворення знижує
((RR'R'') N→O	1275 ± 25	с	ν (N→O) у оксидах пиридинів та ін. Донорні заступники знижують, акцепторні підвищують ν (N→O). При комплексоутворенні знижується
	1280 ± 30	с	ν (N→O) у оксидах аліфатичних амінів
((R) O - N=O	1640 ± 40	оч. з	ν (N=O) у нітриті, обертон 3300 см ⁻¹
	830 ± 20	с	ν (N - O)
	620 ± 70	с	δ (ONO)
((R) - NO ₂	1555 ± 10-1370 ± 10	с	ν as(- NO ₂) і ν s(NO ₂) в аліфатичних нітросполуках
	1540 ± 10-1350 ± 10	с	Т. же. у ароматичних нітросполуках
((R) ONO ₂	1630 ± 20-1335 ± 75	с	ν as і ν s(NO ₂) в ковалентних нітратах
((R) ₃ P=O	1335 ± 75	оч. с	ν (P=O) у фосфорилгалогенидах
	1255 ± 25	с	Т. же. у ефірах-фосфатах, фосфонатах,
	1175 ± 25		Т. же. у у фосфіоксидах R ₃ PO
	1175 ± 25	с	Т. же. у амідах кислот і оксидах фосфінов. Комплексоутворення знижує ν (PO) на 20-100 см ⁻¹
((R) ₃ P=S	725 ± 25	ср - сл	ν (P=S) малохарактеристична
((R) ₂ S=O	1050 ± 10		ν (S=O) у сульфоксидах, звичайним способом

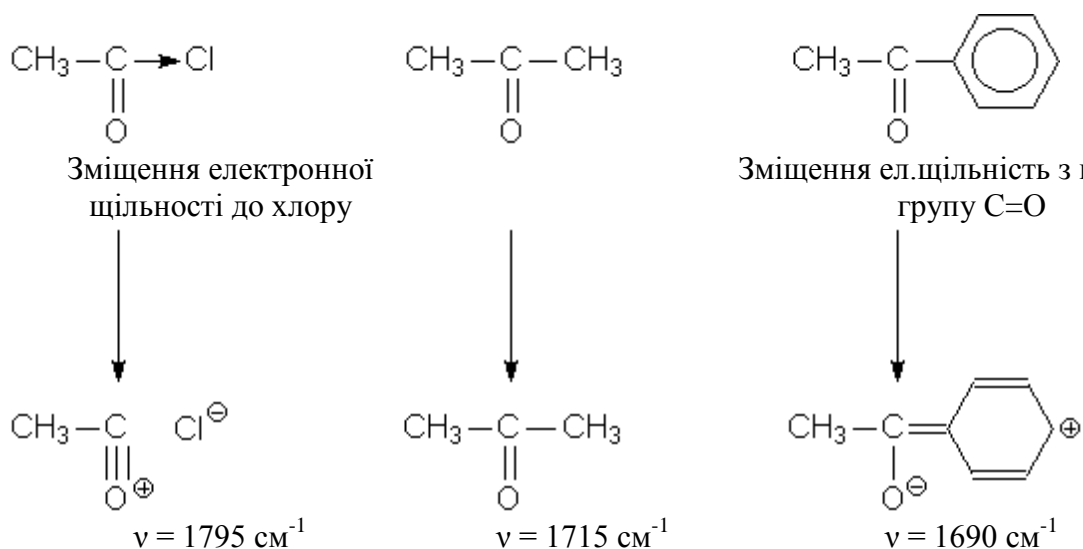
			залежить від характеру заступника. При координації по O знижується, по S - підвищується
$(\text{R})_2\text{SO}_2$	$1380 \pm 70-1120 \pm 10$	c	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ і $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ в сульфонах, сульфонамідах, сульфохлоридах
	$1200 \pm 50-1045 \pm 35$	c	Т. же. у сульфокислотах

Частоти коливань карбонільної групи

Частоти характеристичних коливань карбонільної групи добре вивчені. У спектрах це коливання проявляється інтенсивною смугою поглинання в області приблизний від 1650 до 1800 cm^{-1} . Частота поглинання дуже сильно залежить від електродонорних і акцепторних властивостей заступників при $\nu(\text{C}=\text{O})$ групі.

Зручно в якості початкової частоти вибрати частоту в насиченому аліфатичному кетоні (наприклад, ацетоні) - $1715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

При заміні алкільних груп, на більше акцепторні, частота поглинання підвищуватиметься, на більше донорні - знижуватися. При цьому необхідно враховувати результат налягання цих двох ефектів - сполучення і індукційного. Приведені нижче структури схематично вказують на причину зміщення $\nu(\text{C}=\text{O})$ в типових випадках.



Таблиця 4.

Зміщення смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ при варіюванні заступника
Початкове з'єднання: діалкілкетон $\nu_0 = 1715 \pm 10 \text{ см}^{-1}$.

X в CH_3COX	$\Delta \nu \text{ см}^{-1}$	X в CH_3COX	$\Delta \nu \text{ см}^{-1}$
CH=CHR	-48	CH ₂ Cl	0 ... +25
C ₆ H ₅	-20	CHCl ₂	0 ... +45
H	+10	RCO	+5 ... +10
Hal	+80	Цикло-C ₃ H ₅	-20
OR	+20	Цикло-C ₅ H ₉	+30
OH (мономерн.)	+45	Цикло-C ₆ H ₁₁	0
ВН (димерн.)	-5	Цикло-C ₇ H ₁₃	-10
NH ₂ (мономерн.)	-25		

Таблиця 5.

Частоти характеристичних коливань за участю одинарних зв'язків
Коливання за участю одинарних зв'язків зазвичай малохарактеристичні, що слід враховувати при ідентифікації функціональних груп.

Група	$\nu \text{ см}^{-1}$	I відн	Віднесення і примітки
C - C	1050 ± 10	с - ср	C-C зв'язків. Зазвичай спостерігається декілька смуг. Для цілей ідентифікації не застосовується
C -O-C	1105 ± 45	с	$\nu(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ в ациклічних ефірах
C -O-C	1050 ± 10	с	$\nu(\text{C} - \text{O} - \text{C})$ в алкілакрилових і алкілвинилових ефірах
C -O(H)	~1050	ср	$\nu(\text{C} - \text{O})$ відповідно в первинних, вторинних і третинних спиртах, вказівки орієнтовочні
	~1100		
	~1150		
C -O(H)	1200 ± 20		$\nu(\text{C} - \text{O})$ у фенолах
C - N	1305 ± 55	с	$\nu(\text{C} - \text{N})$ у ароматичних амінах і амідах
	1230 ± 50	ср	$\nu(\text{C} - \text{N})$ у аліфатичних амінах і амідах
	870 ± 10	ср	$\nu(\text{C} - \text{N})$ у нітросполуках
C - F	1050 ± 50	с	У монофторзаміщених
	1250 ± 150	оч.с	У ди- і полифторзаміщених. Чим вище міра заміщення, тим вище частота
C - Cl	725 ± 25	с	У монохлорзаміщених. У полихлорзаміщених вище - до 800 см^{-1}
C - Br	650 ± 30	с	
C - I	500	с	
P - O	1000	ср	У ароматичних з'єднаннях
Si - CH ₃	800 ± 50	оч.с	Спостерігається разом з $\delta(\text{CH}_3)$ при 1360 см^{-1}
Si - Ph	$1430 \square 1115 \pm 25$	оч.з	Точне віднесення невідоме
P - O - C	1040 ± 10	оч.зс	у аліфатичних ефірах
	1215 ± 25	ср	у ароматичних ефірах