

Polarizace světla a optické veličiny

Intenzitu a polarizaci kvazimonochromatického světla lze kompletně popsat Stokesovým vektorem

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I \\ I_x - I_y \\ I_+ - I_- \\ I_{\circlearrowleft} - I_{\circlearrowright} \end{pmatrix},$$

kde $I = I_x + I_y = I_+ + I_- = I_{\circlearrowleft} + I_{\circlearrowright}$ je celková intenzita světla a $I_x, I_y, I_+, I_-, I_{\circlearrowleft}, I_{\circlearrowright}$ jsou intenzity světla, které by prošlo polarizátory propouštějícími různě polarizované světlo: I_x – vodorovně, I_y – svisle, I_+ – šikmo pod úhlem 45° , I_- – šikmo pod úhlem -45° , I_{\circlearrowleft} – kruhově pravotočivě, I_{\circlearrowright} – kruhově levotočivě. Ze Stokesova vektoru můžeme vyjádřit různé další veličiny popisující polarizaci světla, například stupeň polarizace

$$P = \frac{1}{S_0} \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}.$$

Změnu intenzity a polarizace při odrazu od libovolného lineárního optického systému, resp. průchodu světla takovým systémem, pak lze popsat maticí svazující Stokesův vektor vstupujícího (dopadajícího) světla \mathbf{S}_{in} a vystupujícího (odraženého) světla \mathbf{S}_{out} :

$$\mathbf{S}_{\text{out}} = \mathbf{M} \mathbf{S}_{\text{in}}.$$

Této matici \mathbf{M} se říká Muellerova matice. Běžné optické veličiny měřené optickými přístroji, jako je odrazivost či propustnost, lze vyjádřit pomocí prvků této matice.

I když má Muellerova matice obecně 16 prvků, nezávislých je jich často pouze několik málo. Pro jednoduché systémy nevykazující komplexní kombinace anizotropní polarizace a depolarizace světla je řada prvků Muellerovy matice nulových nebo svázaných s jinými prvky. Konkrétně odraz kvazimonochromatického světla od systému ideálních izotropních tenkých vrstev na polonekonečné podložce lze popsat pouhými třemi veličinami. Reálná podložka samozřejmě není polonekonečná, ale lze ji za polonekonečnou považovat, když nemusíme uvažovat světlo odražené do detektoru z její zadní strany. To nastane například když dostatečně absorbuje světlo nebo je její zadní strana velmi drsná.

Uvedený systém nedepolarizuje světlo a odraz polarizovaného světla lze uvažovat samostatně pro světlo polarizované v rovině dopadu a kolmo k rovině dopadu, tedy tzv. p-polarizaci a s-polarizaci světla (viz obrázek 1). Plně polarizované světlo můžeme vždy rozložit na p a s složku, které se v tomto případě nemíchají: p-polarizované světlo se odrazí i zlomí opět jako p-polarizované a s-polarizované zase jako s-polarizované. Vztahy mezi komplexními amplitudami elektrické intenzity dopadající, odražené a prošlé vlny jsou vyjádřeny koeficienty odrazu (r_p, r_s) a průchodu (t_p, t_s) pro jednotlivé polarizace:

$$E_{rp} = r_p E_{ip}, \quad E_{rs} = r_s E_{is}, \quad E_{tp} = t_p E_{ip}, \quad E_{ts} = t_s E_{is}.$$

Muellerova matice popisující odraz světla od vzorku má pak tvar

$$\mathbf{M} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} |r_p|^2 + |r_s|^2 & |r_p|^2 - |r_s|^2 & 0 & 0 \\ |r_p|^2 - |r_s|^2 & |r_p|^2 + |r_s|^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & r_p r_s^* + r_p^* r_s & i(r_p^* r_s - r_p r_s^*) \\ 0 & 0 & -i(r_p^* r_s - r_p r_s^*) & r_p r_s^* + r_p^* r_s \end{pmatrix}.$$

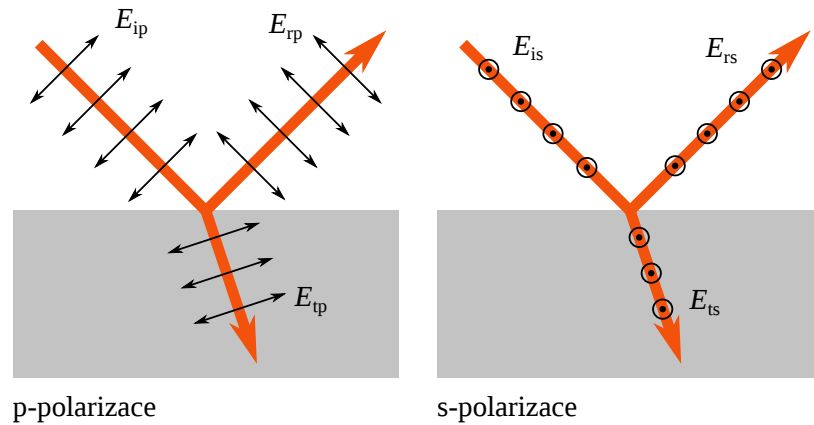
Odrazivost vzorku, která je definována jako poměr intenzity odraženého světla I_r ku intenzitě světla dopadajícího na vzorek I_0 (implicitně uvažujeme nepolarizované světlo), je rovna prvku M_{00} matice:

$$R = \frac{I_r}{I_0} = M_{00} = \frac{1}{2} (|r_p|^2 + |r_s|^2).$$

To odpovídá i intuitivnímu výsledku, že odrazivost je pro nepolarizované světlo rovna průměru $(R_p + R_s)/2$ odrazivostí pro p a s polarizované světlo ($R_p = |r_p|^2, R_s = |r_s|^2$).

Odrazivost popisuje změnu intenzity světla při odrazu, zbývající dvě nezávislé veličiny popisují změnu polarizačního stavu světla. Existuje řada způsobů, jak takové dvě veličiny zavést. Běžně se používá elipsometrický poměr ϱ :

$$\varrho = r_p / r_s,$$



Obrázek 1: Označení amplitud elektrické intenzity pro p a s polarizaci světla. Šipky vyznačují roviny, ve kterých kmitá vektor elektrické intenzity.

což je komplexní číslo a odpovídá tedy dvěma reálným veličinám. Jako reálné veličiny popisující změnu polarizačního stavu se často používají tzv. azimut Ψ a fázová změna Δ definované vztahem

$$\tan \Psi \exp(i\Delta) = r_p/r_s .$$

Azimut souvisí s velikostí ϱ a vyjadřuje změnu poměru intenzit p a s polarizace. Fázová změna souvisí s fází ϱ a vyjadřuje vzájemný posun fází p a s polarizace.

Nevýhodou těchto a podobných veličin je, že jsou periodické, nespojitě, případně mohou nabývat nekonečných hodnot a obecně blízké změny polarizačního stavu neodpovídají blízkým hodnotám ϱ , Ψ a Δ , což není vhodné pro vyhodnocení experimentálních dat. Praktičtější je popis přímo pomocí prvků normalizované Muellerovy matice (tj. Muellerovy matice, ze které jsme vytkli odrazivost R)

$$\mathbf{M} = R \begin{pmatrix} 1 & m_1 & 0 & 0 \\ m_1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_2 & -m_3 \\ 0 & 0 & m_3 & m_2 \end{pmatrix} ,$$

které leží v intervalu $[0, 1]$ a blízké změny polarizačního stavu odpovídají blízkým hodnotám m_1 , m_2 a m_3 . Jelikož je změna polarizačního stavu popsána dvěma čísly, pouze dva z těchto prvků jsou nezávislé. Konkrétně jsou svázány vztahem

$$m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 = 1 .$$

Tento popis má ještě další výhodu, Muellerova matice má stejný tvar, i když započítáme odraz na zadní straně podložky a další běžné depolarizující efekty. Potom ovšem platí

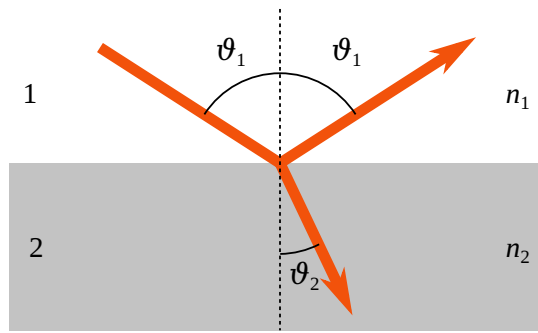
$$m_1^2 + m_2^2 + m_3^2 \leq 1 ,$$

tudíž m_1 , m_2 a m_3 představují tři nezávislé prvky matice. V literatuře se často označují písmeny N , C a S , ovšem s jinou znaménkovou konvencí: $m_1 = -N$, $m_2 = C$, $m_3 = -S$.

Propustnost vzorku je definována jako poměr intenzity prošlého světla I_t ku intenzitě světla dopadajícího na vzorek I_0 :

$$T = I_t/I_0 .$$

Propustnosti nemá smysl uvažovat pro polonekonečnou podložku a je zapotřebí započítat odrazy světla uvnitř podložky. Vztah mezi koeficienty odrazivosti a propustnosti a propustností systému je proto složitější než v případě odrazivosti.



Obrázek 2: Označení úhlu dopadu, odrazu, lomu a indexů lomu pro odraz a lom na jednom rozhraní.

Tenká vrstva na podložce

Pro optickou charakterizaci vzorků je třeba využít vztahy mezi optickými veličinami a vlastnostmi materiálů, tloušťkami vrstev a dalšími parametry. Začneme popisem odrazu a lomu světla na jednom rozhraní mezi dvěma různými izotropními prostředími s indexy lomu n_1 a n_2 (viz obrázek 2). Úhel dopadu světla ze strany prostředí 1 označme ϑ_1 . Úhel odrazu je roven úhlu dopadu. Úhel lomu do prostředí 2 je dán Snellovým zákonem

$$n_1 \sin \vartheta_1 = n_2 \sin \vartheta_2 .$$

Tento zákon je zjevně tranzitivní. Jsou-li prostředí absorbuující, jsou indexy lomu i úhly komplexní veličiny, Snellův zákon i následující vztahy lze nicméně formálně zapsat zcela stejně.

Z podmínek na rozhraní pro Maxwellovy rovnice získáme Fresnelovy koeficienty odrazu, které jsou pro p a s polarizaci rovny

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_1 \cos \vartheta_2 - n_2 \cos \vartheta_1}{n_1 \cos \vartheta_2 + n_2 \cos \vartheta_1} , \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_1 \cos \vartheta_1 - n_2 \cos \vartheta_2}{n_1 \cos \vartheta_1 + n_2 \cos \vartheta_2} .$$

Pro kolmý dopad světla se vztahy zjednoduší na

$$r_p = r_s = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} .$$

Fresnelovy koeficienty průchodu jsou

$$t_p = \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_1 \cos \vartheta_1}{n_1 \cos \vartheta_2 + n_2 \cos \vartheta_1} , \quad t_s = \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_1 \cos \vartheta_1}{n_1 \cos \vartheta_1 + n_2 \cos \vartheta_2} .$$

Koeficienty odrazu pro jednu tenkou vrstvu na podložce můžeme dostat koherentním sečtením příspěvků od jednotlivých odrazů ve vrstvě (viz obrázek 3). Označíme-li r_{q1} a r_{q2} Fresnelovy koeficienty pro horní a dolní rozhraní vrstvy ($q = p, s$), je koeficient pro celou vrstvu roven

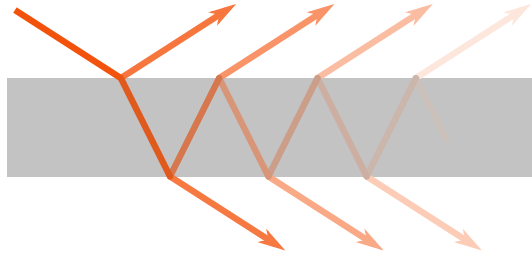
$$r_q = \frac{r_{q1} + r_{q2} \exp(2iX)}{1 + r_{q1}r_{q2} \exp(2iX)} ,$$

kde X je fázový člen

$$X = \frac{2\pi}{\lambda} nd \cos \vartheta .$$

Symbole λ , n , d a ϑ označují po řadě vlnovou délku světla, index lomu vrstvy, tloušťku vrstvy a úhel lomu ve vrstvě. Koeficient r_q můžeme považovat za efektivní Fresnelův koeficient pro celou vrstvu, kterou si tak lze představit opět pouze jako jednoduché rozhraní. Začneme-li postupně od podložky, je tímto způsobem možné rekurzivně vypočítat koeficienty odrazivosti i pro systém více vrstev.

Vidíme, že tloušťka vrstvy vystupuje ve výsledných vztazích v argumentech komplexních exponenciál. V případě neabsorbující vrstvy, kdy je n reálné, to znamená v argumentech goniometrických funkcí. Ve spektrech odrazivosti, propustnosti a dalších optických veličin, tedy v jejich závislostech na vlnové délce λ , budeme proto pozorovat interferenční minima a maxima. Jelikož je X úměrné nd/λ , bude hustota minim a maxim růst s tloušťkou vrstvy a jejím indexem lomu.



Obrázek 3: Schéma sčítání příspěvků koeficientu odrazivosti, resp. odrazivosti.

V případě podložky propouštějící světlo musíme k výpočtu odrazivosti (resp. propustnosti) celého systému navíc sečíst i všechny odrazy uvnitř podložky. Schéma sčítání lze opět znázornit obrázkem 3, ale v tomto případě sčítáme nekoherentně, tedy už intenzity světla, nikoli amplitudy elektrické intenzity. Označíme-li po řadě R_1 , R'_1 , R_2 , T_1 , T_2 a U odrazivost systému na horním rozhraní podložky shora, odrazivost systému na horním rozhraní zespodu, odrazivost systému na dolním rozhraní shora, propustnost systému na horním rozhraní, propustnost systému na dolním rozhraní, a propustnost podložky jako takové, můžeme odrazivost a propustnost celého vzorku psát

$$R = R_1 + \frac{T_1^2 U^2 R_2}{1 - R'_1 R_2 U^2}, \quad T = \frac{T_1 T_2 U}{1 - R'_1 R_2 U^2}.$$

Při výpočtu kompletní Muellerovy matice namísto jen odrazivosti či propustnosti bychom sčítali podle stejného schématu, ale namísto odrazivostí a propustností bychom pracovali s odpovídajícími Muellerovými maticemi.

Vyhodnocení dat, disperzní modely

Pro některé jednoduché systémy lze optické konstanty určit přímým výpočtem z měřených veličin. V přiblížení dvoufázového systému (okolí-polonekonečný vzorek) můžeme komplexní index lomu určit přímo z elipsometrického poměru ρ jako

$$n_1 = n_0 \sin \vartheta_0 \sqrt{1 + \tan^2 \vartheta_0 \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2}.$$

Ve složitějších případech je nutné použít vhodný model optické odezvy systému a nafitovat pomocí něj experimentální data. Fitujeme za pomoci metody nejmenších čtverců. Pro sumu čtverců S platí

$$S(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i, \mathbf{p}))^2 w_i,$$

kde y_i a $f(x_i, \mathbf{p})$ jsou měřené a teoretické hodnoty v daném bodě i , w_i je inverzní hodnota čtverce odhadované chyby měřené veličiny a N je počet získaných experimentálních hodnot pro dané měření. Během fitování hledáme takový vektor parametrů \mathbf{p} , který minimalizuje celkovou sumu čtverců S . Vektor parametrů \mathbf{p} obsahuje tloušťku a parametry disperzního modelu. Klíčová je volba počátečních parametrů, protože běžné minimalizační metody (např. Levenberg–Marquardtův algoritmus) nezkoumají celý prostor parametrů, ale hledají pouze lokální minimum $S(\beta)$ (které se od globálního může lišit).

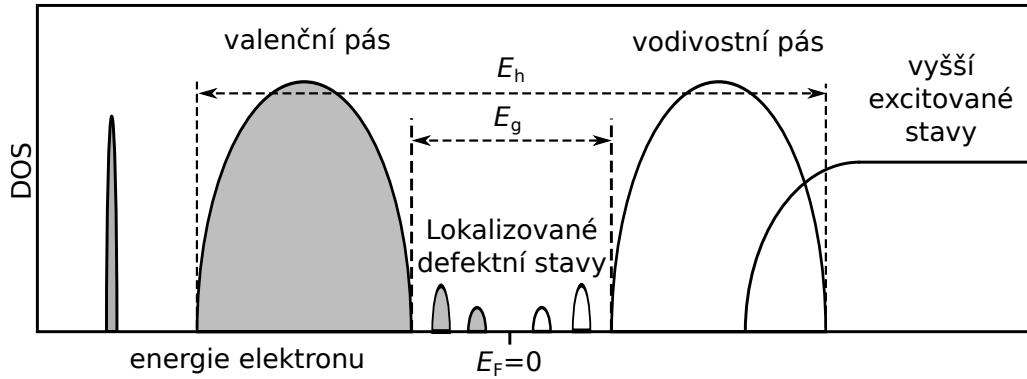
Jednoduchý disperzní model je Cauchyho vztah

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots,$$

kde A , B , C , \dots jsou fitovací koeficienty. Jedná se o empirický vztah a platí pouze pro průhledné materiály ve viditelné oblasti! Můžeme do něj nicméně zahrnout slabou absorpci, extinkční koeficient κ pak má tvar

$$\kappa = ae^{-\lambda b}.$$

Komplikovanějším případem je PJDOS (Parametrized Joint Density Of States) model. Celková dielektrická funkce $\varepsilon = n^2$ je vyjádřena jako součet příspěvků od jednotlivých druhů optických přechodů, např. excitace



Obrázek 4: Schéma závislosti hustoty elektronových stavů na energii, s vyznačenými parametry E_g a E_h . Vyplněné oblasti představují obsazené stavy, prázdné oblasti neobsazené stavy.

valenčních elektronů, absorpce na defektních stavech, absorpce na fononech, atd.

$$\varepsilon(E) = 1 + \sum_j \varepsilon_j(E) ,$$

kde j značí typy přechodů a ε_j je částečná dielektrická funkce pro daný typ přechodů. Při fitování omezené části spektra je potřeba zahrnout pouze příspěvky, které ovlivňují dielektrickou funkci v daném rozsahu. Pro fitování viditelné, blízké ultrafialové a blízké infračervené oblasti v rámci praktika je dostačující zahrnout pouze elektronové přechody mezi valenčním a vodivostním pásem a absorpci na defektních stavech.

Imaginární část dielektrické funkce pro přechody mezi valenčním a vodivostním pásem vyjádříme následovně

$$\varepsilon_{i,\text{val}\rightarrow\text{vod}}(E) = \frac{30Q(E - E_g)^2(E - E_h)^2}{(E_h - E_g)^5 E^2} \text{sgn}(E) \quad \text{pro } E_g \leq |E| \leq E_h ,$$

kde E_g je šířka zakázaného pásu a E_h je maximální šířka mezipásových přechodů (viz Obrázek 4).

Absorpci na defektních stavech můžeme zjednodušeně v komplexní části dielektrické funkce vyjádřit jako Gaussovu funkci

$$\varepsilon_{i,G} = \frac{Q_G}{\sqrt{2\pi}B_G} \left[\exp\left(-\frac{(E - E_G)^2}{2B_G^2}\right) - \exp\left(-\frac{(E + E_G)^2}{2B_G^2}\right) \right] ,$$

kde parametr Q_G je amplituda funkce a je úměrný koncentraci defektů, E_G je poloha maxima a B_G je rozšíření. Platí, že v polovině výšky má Gaussova funkce šířku $2\sqrt{2 \ln 2} B_G$.

Reálná část dielektrické funkce se dopočítá z Kramers–Kronigových relací

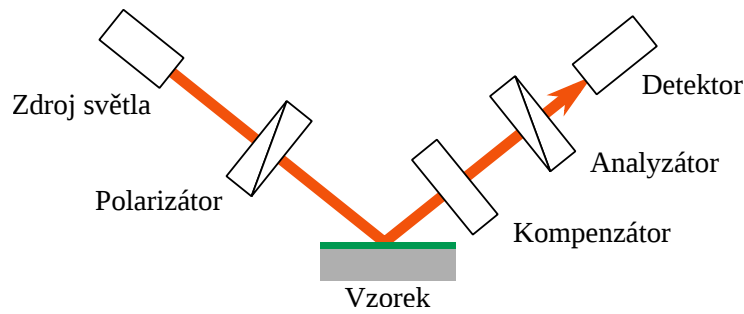
$$\varepsilon_r(E) = 1 + \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_i(u)}{u - E} du .$$

V modelu PJDOS použitým v rámci praktika bude tedy vystupovat celkem 6 parametrů. Tři parametry popisující mezipásové přechody Q_f , $E_{g,f}$, $E_{h,f}$ a tři parametry pro absorpci na defektních stavech $Q_{G,f}$, $E_{G,f}$, $B_{G,f}$. Poslední fitovaný parametr je tloušťky vrstvy d_f .

Fázově modulovaná elipsometrie

Elipsometrie je optická technika, v níž se měří změna polarizačního stavu světla při odrazu od vzorku, případně při průchodu vzorkem. Příslušný optický přístroj se nazývá elipsometr. Přesněji jde o skupinu příbuzných technik, lišících se konstrukcí a uspořádáním přístroje a množinou měřitelných veličin, která se pohybuje od Δ a Ψ po kompletních 15 prvků normalizované Muellerovy matice.

Všechny typy elipsometrů mají určité společné optické prvky. Konkrétně polarizátory, kterým se tradičně říká polarizátor, resp. analyzátor, jsou-li v optické cestě před vzorkem, resp. za vzorkem (u elipsometrů JobinYvon se



Obrázek 5: Schéma elipsometru v PSCA (polariser–sample–compensator–analyser) uspořádání. V optické cestě musí být samozřejmě i monochromátor, který zde bereme jako součást detektoru, takže není zakreslen zvlášť.

ovšem používá konvence opačná). Většina typů také obsahuje kompenzátor (prvek posouvající vzájemnou fázi polarizací ve dvou kolmých směrech), případně kompenzátory. Analýzou závislosti intenzity světla na natočení těchto prvků, případně jiné změně jejich parametrů, pak lze zjistit, jak měřený vzorek mění polarizační stav světla. Zde podrobněji popíšeme fázově modulovaný elipsometr v uspořádání PSCA (viz obrázek 5), což je typ elipsometru JobinYvon UVISEL, který se využívá i v praxi.

Ve fázově modulovaném elipsometru je harmonicky modulován kompenzační úhel kompenzátoru δ s frekvencí $\omega = 50$ kHz a určitou amplitudou a (která je dána kalibrací přístroje):

$$\delta(t) = a \sin \omega t .$$

Intenzita světla dopadajícího do detektoru I se s časem mění periodicky, ovšem ne harmonicky. Její časovou závislost proto můžeme rozepsat do Fourierovy řady, konkrétně

$$I(t) = W_0 + W_1 \sin \omega t + W_2 \cos \omega t + \dots ,$$

kde W_0 je konstantní koeficient, W_1 koeficient první harmonické frekvence, W_2 koeficient druhé harmonické frekvence atd. Z těchto koeficientů lze vypočítat veličiny I_c a I_s , které již přímo souvisejí s prvky normalizované Muellerovy matice vzorku pomocí vztahů

$$I_c = \frac{W_2}{2J_2(a)W_0 - J_0(a)W_2} , \quad I_s = \frac{J_1(a)W_1}{2J_1(a)J_2(a)W_0 - J_1(a)W_2} ,$$

kde $J_n(x)$ označuje Besselovu funkci prvního druhu a n -tého řádu. Tento přepočít provádí řídicí software elipsometru, takže při zpracování dat budeme I_c a I_s brát jako měřené veličiny.

Vztahy mezi I_c , I_s a prvky Muellerovy matice závisují na natočení polarizátoru, analyzátoru a kompenzátoru vůči rovině dopadu. Při měření se využívají dvě různé konfigurace. V tzv. druhé elipsometrické konfiguraci (označované římskou II) je úhel natočení kompenzátoru 0 nebo $\pi/2$ a platí

$$I_s = \pm m_3 , \quad I_{cII} = \pm m_2 .$$

V tzv. třetí elipsometrické konfiguraci (označované římskou III) je úhel natočení kompenzátoru $\pm\pi/4$ a platí

$$I_s = \pm m_3 , \quad I_{cIII} = \pm m_1 .$$

V obou konfiguracích je úhel natočení polarizátoru $\pm\pi/4$ a úhel rotace kompenzátoru vůči analyzátoru $\pm\pi/4$. Při měření se používá středování přes zóny, což znamená měření ve čtyřech různých ekvivalentních konfiguracích II a čtyřech různých ekvivalentních konfiguracích III. Ze získaných 16 veličin I_s , I_c se pak vypočtou tři nezávislé I_s , I_{cII} a I_{cIII} tak, aby se kompenzovaly určité systematické chyby měření. Znaménková konvence výsledných veličin je volena následovně:

$$I_s = -m_3 = S , \quad I_{cII} = m_2 = C , \quad I_{cIII} = -m_1 = N .$$

Experimentální hodnoty nesplňují obecně přesně vztah $I_s^2 + I_{cII}^2 + I_{cIII}^2 = 1$, ať už kvůli chybám měření nebo skutečné depolarizaci. Elipsometrický poměr ρ , který se používá pro přímý výpočet indexu lomu v polonekonečném modelu, bychom z nich proto mohli počítat řadou neekvivalentních způsobů. Vhodný je následující

vztah:

$$\varrho = \frac{I_{cII} + iI_s}{P - I_{cIII}},$$

kde

$$P = \sqrt{I_s^2 + I_{cII}^2 + I_{cIII}^2}.$$

Odrazivost

V rámci praktika je odrazivost měřena na spektrofotometru JobinYvon Lambda 1050. Jedná se o spektrofotometr s dvoukanálovým uspořádáním, tj. v přístroji jsou dvě optické dráhy a signál je měřen na každé zvlášť. Světelný svazek je za detektorem rozdělen pomocí rotujícího zrcadla na vzorkový kanál a referenční kanál, oba kanály mají nicméně společný detektor. Měření se provádí dvě, na vzorkovém kanálu se postupně měří zkoumaný vzorek a tzv. normál (vzorek se známou odrazivostí, typicky destička z monokrystalu křemíku). Měříme tedy relativní odrazivost vzorku oproti normálu. Na referenčním kanálu je po celou dobu referenční vzorek. Pro intenzity na vzorkovém kanálu I_v , I_n a referenčním kanálu I_{r1} , I_{r2} platí

$$I_v = R_v Z_1 D_1 G_v, \quad I_{r1} = R_r Z_1 D_1 G_r,$$

$$I_n = R_n Z_2 D_2 G_n, \quad I_{r2} = R_r Z_2 D_2 G_r,$$

kde R_v , R_n a R_r jsou odrazivosti vzorku, normálu a reference, $Z_{1,2}$ je aktuální intenzita zdroje v čase měření, $D_{1,2}$ citlivost detektoru v čase měření a G_v , G_n , G_r jsou geometrické faktory pro jednotlivé kanály, které zahrnují například různé polohy (naklonění) vzorků a různé technické provedení obou kanálů. Předpokládáme, že během jednoho měření přepínáme mezi kanály dostatečně rychle, abychom mohli zanedbat fluktuace zdroje a detektoru (tj. D a Z jsou na obou kanálech stejné, liší se jen mezi měřeními).

Kombinací rovnic získáme

$$\frac{R_v}{R_n} = \frac{\frac{I_v}{I_{r1}} G_n}{\frac{I_n}{I_{r2}} G_v} = R_{rel}.$$

Ve vztahu tedy nevystupují fluktuace zdroje ani detektoru a poměr G_v/G_n je blízký jedné, jedná se o stejný kanál, pouze odlišné vzorky. Odrazivost vzorku pak tedy vyjádříme jako

$$R_v = R_{rel} R_n.$$

FTIR

FTIR je zkratka z Fourier Transform InfraRed (spectroscopy) a je to metoda měření spektrofotometrie v infračervené oblasti.

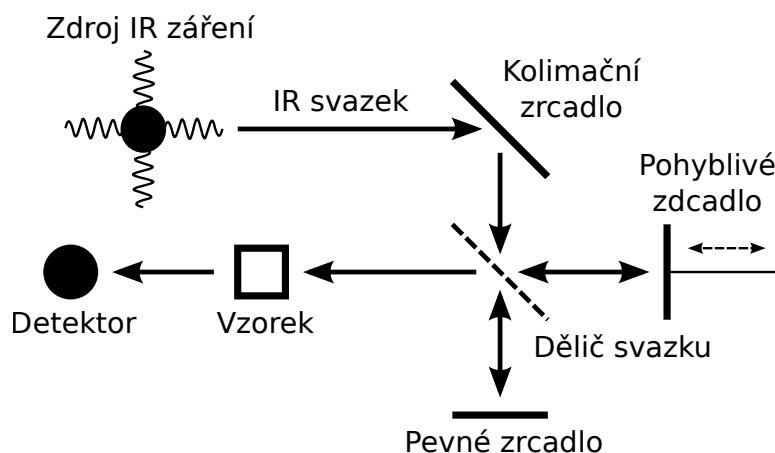
FTIR spektrofotometr neobsahuje monochromátor, ale místo toho využívá Michelsonův interferometr (obrázek 6) a výstupem měření je interferogram (závislost intenzity detekovaného záření na poloze zrcadla v interferometru). Spektrální závislost intenzity získáme pomocí Fourierovy transformace.

Infračervenou oblastí označujeme oblast vlnových délek 800 nm až 1000 μm , respektive vlnočtů 12500 cm^{-1} až 10 cm^{-1} (pro popis infračervené oblasti se nejčastěji používají právě vlnočty $\nu = 1/\lambda$ vyjádřené v recipročních centimetrech (cm^{-1})). Infračervenou oblast dělíme na vzdálenou (10–250 cm^{-1}), střední (250–5000 cm^{-1}) a blízkou (5000–12500 cm^{-1}). Uvedené hranice jsou nicméně jen konvenční.

Nejčastěji měřená veličina v infračervené oblasti je propustnost. Propustnost vzorku T získáme jako

$$T = \frac{I_t}{I_0} = e^{-\alpha d} = e^{-A},$$

kde I_t je signál vzorku a I_0 je signál prázdného kanálu (signál bez vzorku), někdy též nazývaný „background“. α je absorpční koeficient pro který platí $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$. Veličinu $A = \alpha d$ nazýváme absorbance.



Obrázek 6: Schéma Michelsonova interferometru pro FTIR měření

Při měření tenkých vrstev je potřeba před analýzou měřených hodnot odstranit vliv substrátu. Zjednodušeně to lze udělat výpočtem relativní propustnosti T_{rel}

$$T_{\text{rel}} = \frac{T}{T_{\text{subs}}},$$

kde T_{subs} je propustnost samostatně měřeného substrátu. Tato metoda nicméně neodstraní vliv substrátu dokonale (zvláště v oblastech kde substrát silně absorbuje) a také neodstraní interference ve spektru.

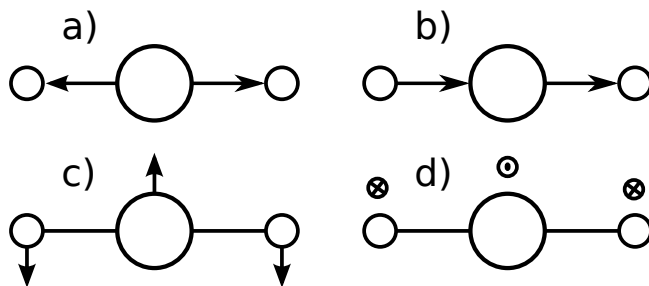
Záření v IR oblasti má energii řádově odpovídající energiím vibračních a rotačních stavů molekul. Při průchodu IR záření materiálem tedy dochází k absorpci na těchto stavech a výsledné infračervené spektrum obsahuje absorpční píky, které odpovídají frekvencím vibrací molekul a chemických skupin v materiálu. Z IR spektroskopie tedy můžeme podle polohy píků identifikovat (kvalitativně) složení vzorku a povahu vazeb. Velikost píků ve spektru obsahuje informaci o množství dané sloučeniny nebo skupiny.

Molekula tvořená N atomy má $3N$ stupňů volnosti. Zajímáme-li se čistě o vibrační mody, musíme odečíst tři stupně volnosti pro translační pohyb, a tři stupně volnosti pro rotaci okolo tří os pro nelineární molekuly. Dostaneme tedy $3N - 6$ stupňů volnosti, z nichž každý odpovídá jedné fundamentální vibraci. Pro lineární molekulu odečteme pro rotaci jen dva stupně volnosti a dostaneme $3N - 5$ fundamentálních vibrací. Vibrační frekvence můžeme určit ze znalosti kmitností kmitajících atomů a pevnosti vazby. Pro dvouatomovou molekulu s jedním vibračním stupněm volnosti můžeme vibrace popsat zjednodušeně Hookovým zákone z klasické mechaniky

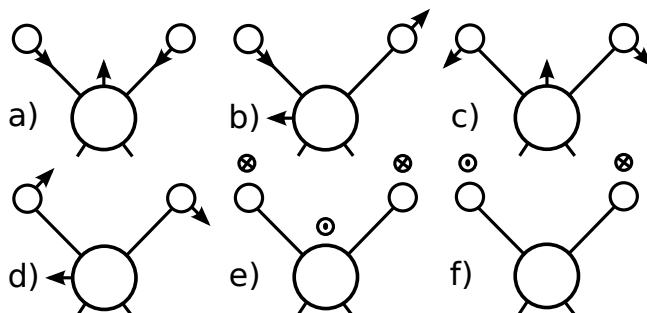
$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

kde k je silová konstanta daná typem vazby a $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ je redukovaná hmotnost. Ve skutečnosti se nicméně molekuly chovají jako anharmonické oscilátory. Ke kompletnímu popisu je zapotřebí kvantové mechaniky.

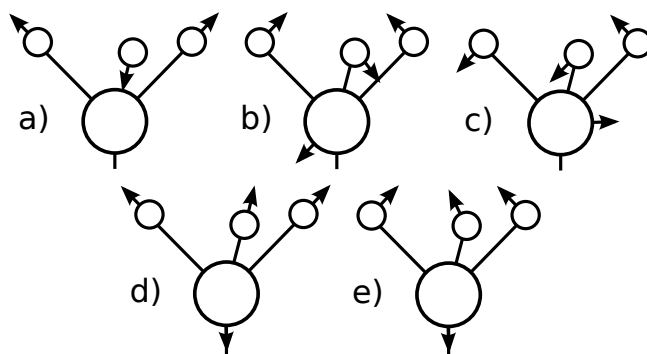
Rozlišujeme vibrace, při kterých dochází ke změně mezijaderné vzdálenosti, tzv. valenční vibrace, a vibrace při kterých se mění pouze úhel vazby, tzv. deformační vibrace. Znázornění některých možných vibrací pro molekulu CO_2 a skupiny $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CH}_3$ je na obrázcích 7, 8 a 9.



Obrázek 7: Vibrační pohyby molekuly CO_2 . a - symetrická valenční vibrace, b - asymetrická valenční vibrace, c,d - deformační vibrace (\odot a \otimes značí vibrace kolmo na rovinu nákresu)



Obrázek 8: Vibrační pohyby skupiny $-\text{CH}_2$. a - symetrická valenční (stretching), b - asymetrická valenční, c - nůžková (scissoring), d - kolébavá (rocking), e - kývavá (wagging), f - kroutivá (twisting)



Obrázek 9: Vibrační pohyby skupiny $-\text{CH}_3$. a - degenerovaná valenční, b - degenerovaná deformační, c - kolébavá, d - symetrická valenční, e - symetrická deformační