The background of the slide is a photograph of a wind farm. Several wind turbines are visible, with one in the foreground on the right side being more prominent. The sky is overcast and grey. The overall tone is muted and professional.

Espectroscopia de Infravermelho (por Transformada de Fourier)

Maria Lúcia Pereira da Silva

Índice

- **Principais características**



Exemplo da versatilidade

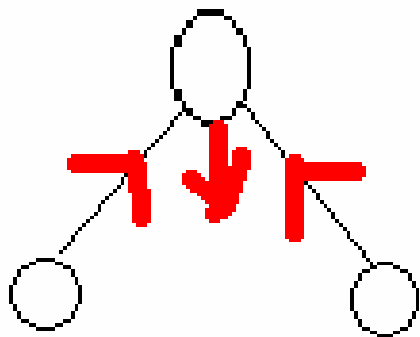
Espécie	Cm⁻¹
CH₂-OH	1085-1030
CH-OH	1125-1085
C-OH	1205-1125
R-CH₂-CH₂-OH	~1050
R₁R₂-CH-CH₂-OH	~1035
R₁R₂R₃-C-CH₂-OH	~1020
RCH₂(CH₃)CH-OH	~1085

Característica principal

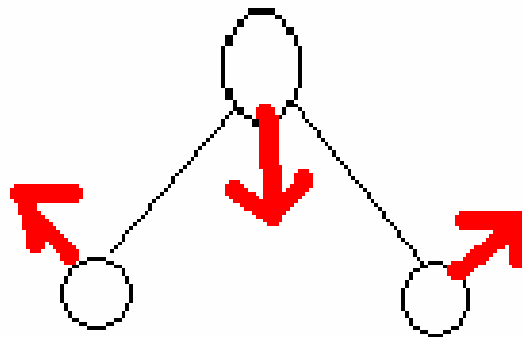
- Baseia-se no movimento de átomos quando ligados (frequência)
 - **quantizado**
 - **Modos de vibração**
- Molécula de n átomos

Modo de o. energia	linear	Não linear
Translação	3	3
Rotação	2	3
vibração	$3n-5$	$3n-6$

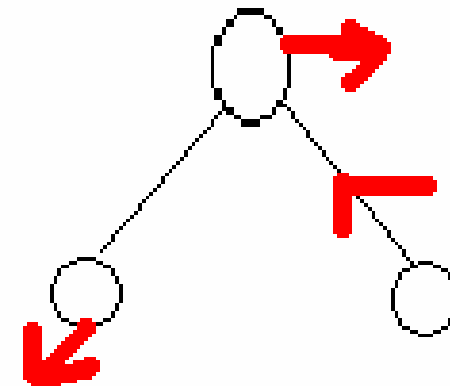
Exemplo de vibração: água



estiramento
simétrico
 3652 cm^{-1}



deformação
em tesoura
 1595 cm^{-1}



estiramento
assimétrico
 3756 cm^{-1}

Outras características

• Desvantagens

- Limite de detecção alto (resolução)
- Vibração inativa
 - A-A ← B-A-B →
- Sensível à condição macroscópica

• Vantagens

- Sensível ao arranjo molecular



- Banda característica CH₃-OH
- Sólido, líquido, gasoso

Modos normais de vibração: frequência de vibração é a mesma para todos os átomos (amplitude, mas não direção)

Vibrações degeneradas: vibrações com a mesma frequência



Harmônicos: 2γ , 3γ

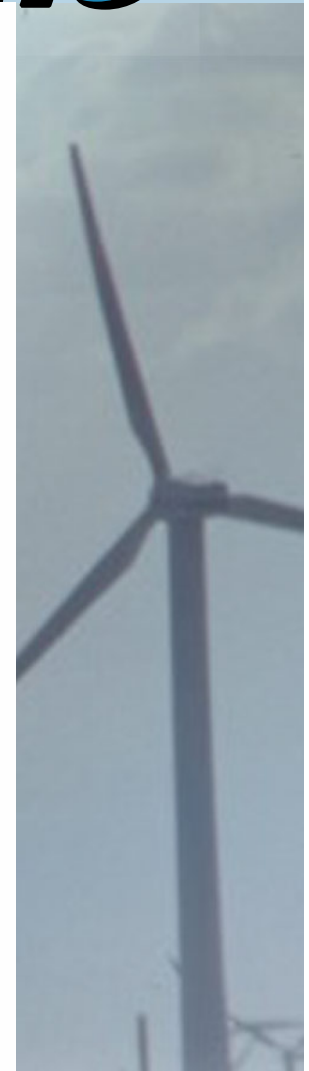
Bandas de combinação: $\gamma_1 + \gamma_2$; $2\gamma_1 + \gamma_2$

Considerações Gerais

I.V.	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	λ (m)
		1000		10	γ (cm ⁻¹)
	próximo		médio		
		vib. mol.			
				distante	
				rot. mol.	

temp. (K)	10.000 eletrônico	1000 vibracional	~amb. rotacional
--------------	----------------------	---------------------	---------------------

Energia envolvida: $15 \cdot 10^{-21} \text{ j}$



Por que ocorre a vibração?

Acoplamento: campo elétrico da onda e dipolo permanente da molécula \Rightarrow absorção

$$\gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

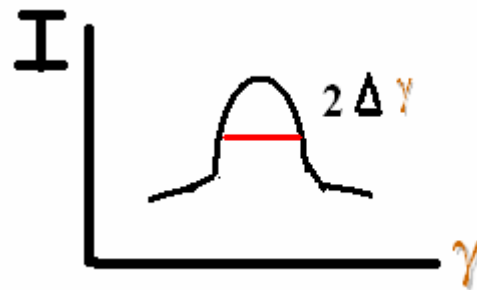
Rotação: importante em gases. Necessita de dipolo permanente \Rightarrow desdobramento de linhas do vibracional

Estados populados

> T \Rightarrow populados níveis >E \Rightarrow intensidade do espectro muda

Tempo de vida das espécies (ζ)

$$\zeta \times \Delta\gamma = \frac{1}{4} \pi$$



Fase gasosa: efeito Doppler; pressão

Fase líquida, sólida: interação

intermolecular \Rightarrow alargamento de banda

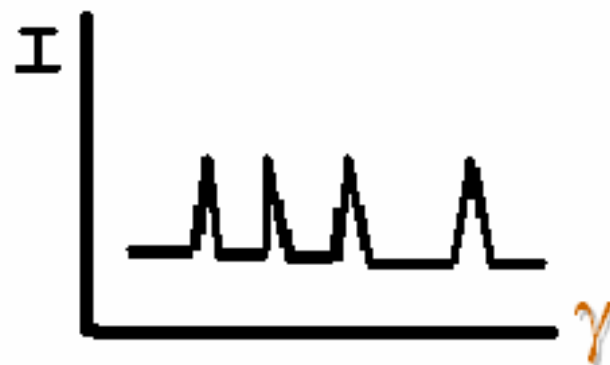
Grupos característicos: $\gamma = 1500$ a 4000 cm^{-1}
Vibração de esqueleto: $\gamma = 50$ a 1500 cm^{-1}

Técnicas experimentais

Emissão:

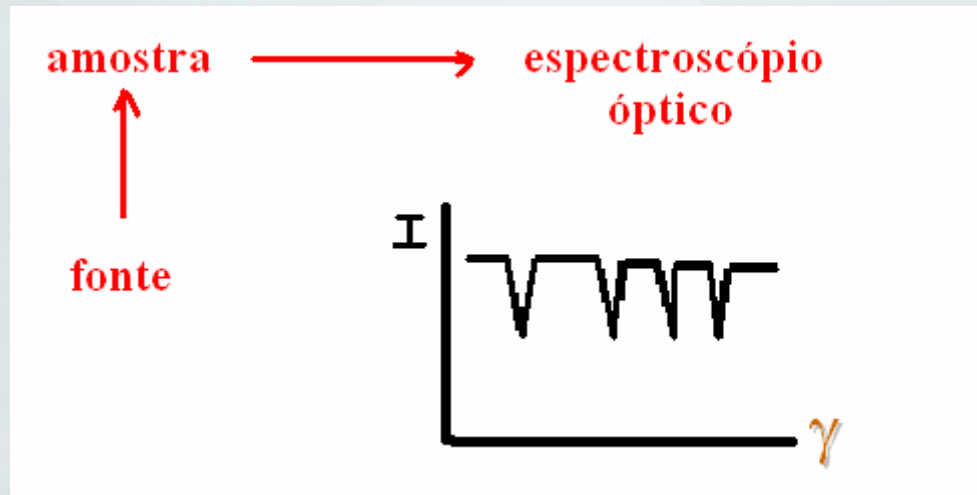
amostra \longrightarrow espectroscópio
óptico

↑
excitação
térmica
ou
elétrica



Técnicas experimentais

Absorção:



**Transmissão (idem Absorção):
mais velha e mais conhecida**
*** Luz polarizada: informação sobre
orientação unidirecional (ex.:
polímeros)**

Reflexão: superfícies refletoras ou de difícil transmissão

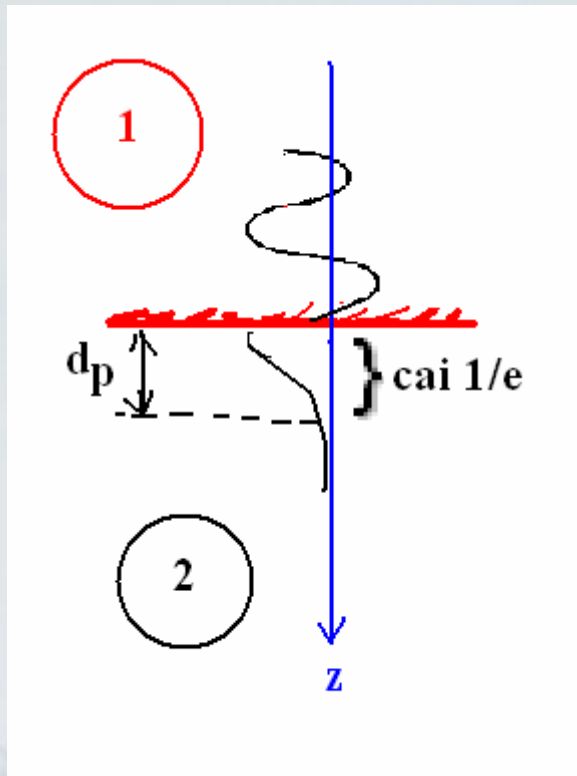
External reflectance spectroscopy

- útil para filmes finos (< 10 nm a 200 nm no máximo)
- Analisa principalmente superfícies metálicas
- Luz polarizadas paralelamente ao ângulo de incidência \Rightarrow ângulo crítico \Rightarrow interferência da luz \Rightarrow ondas estacionárias interagindo com o filme \Rightarrow
 - Bandas fracas
 - Vidro ou material auto suportante

Reflexão: superfícies refletoras ou de difícil transmissão

Attenuated total reflectance (Internal reflectance spectroscopy)

- Mais usada após transmissão
- Estudo de superfície e corpo (*bulk*) \Rightarrow semicondutores

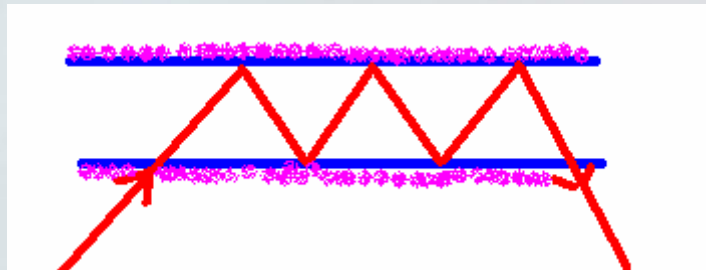


- d_p – profundidade de penetração
- Meio 2 – menos denso \Rightarrow a onda não se propaga
 - Refletividade X coeficiente de absorção
- Necessita conhecer a espessura efetiva
- Na prática: depósito de material na base de um prisma \Rightarrow amostra dentro do prisma
 - Sólido, líquido e solução aquosa

Reflexão: superfícies refletoras ou de difícil transmissão

Multiple internal reflectance

- Muda a forma de prisma
- 25 ou mais reflexões

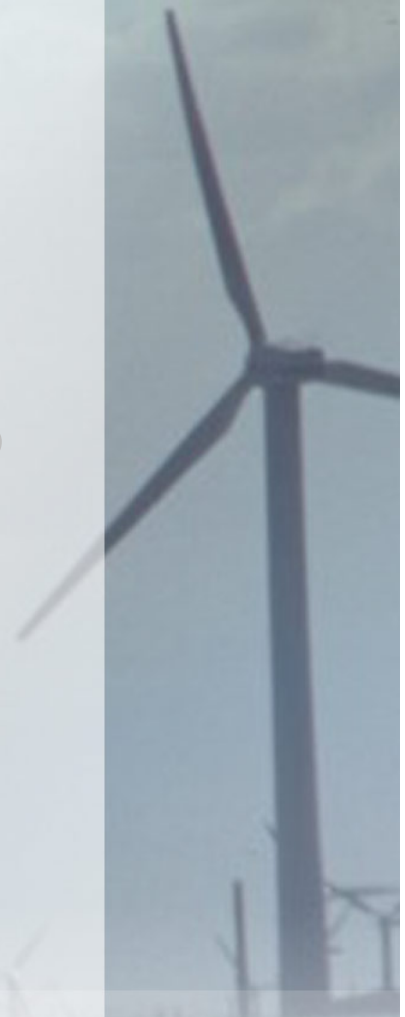


- Uso: Lâmina com dupla deposição

Reflexão: superfícies refletoras ou de difícil transmissão

Diffuse reflectance spectroscopy

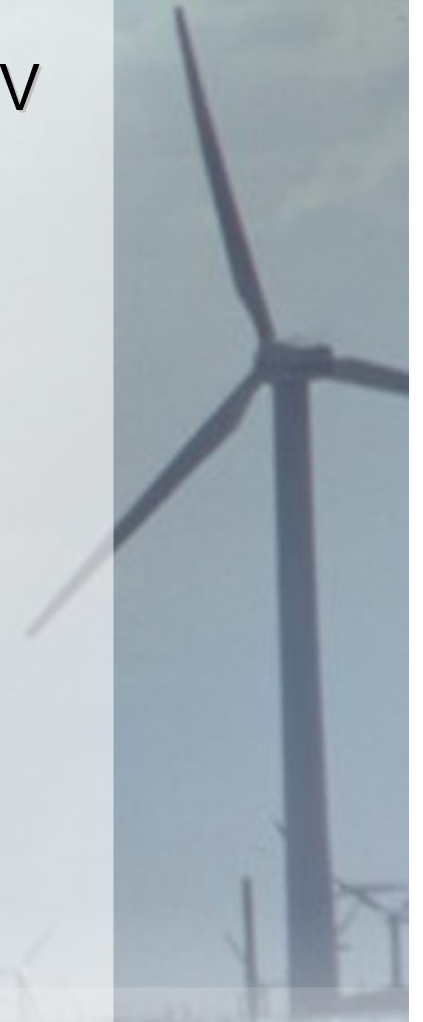
- Utiliza FTIR
- Analisa pó
- Relaciona: coeficiente de espalhamento X reflexão
- Depende do tamanho e distribuição da partícula



Espalhamento

- espalhamento**: útil para microscópio por IV
- Nenhum fenômeno ocorre separadamente

- Além disso:
 - Infrared ellipsometry
 - Espessuras 10 - 1000 nm
 - FTIR



instrumentação

–Prisma X grade:

–Prisma:

–NaCl 650 – 4000 cm^{-1}

–KBr 400 – 4000 cm^{-1}

–CsI 200 – 4000 cm^{-1}

–Grade: vantagens

–Resolução superior

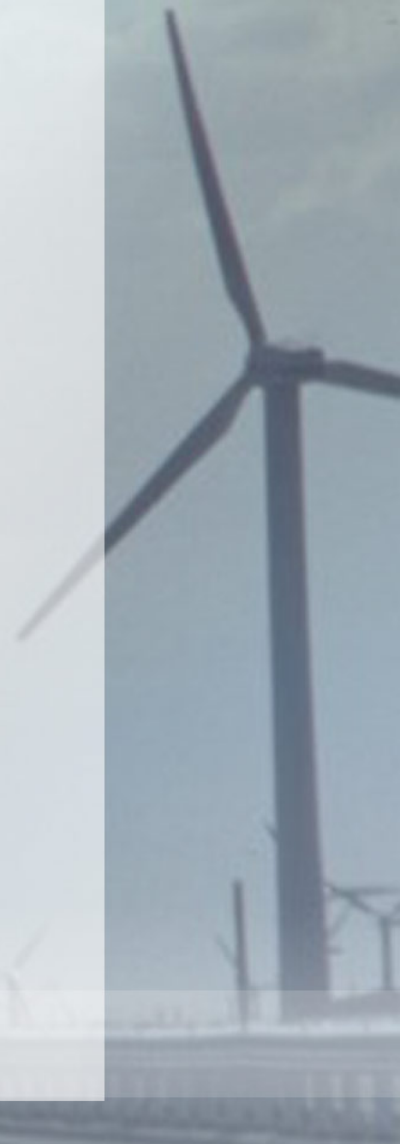
–Larga frequência

–Monocromador:

–varia a fenda de entrada e saída
permitindo que a energia fique constante

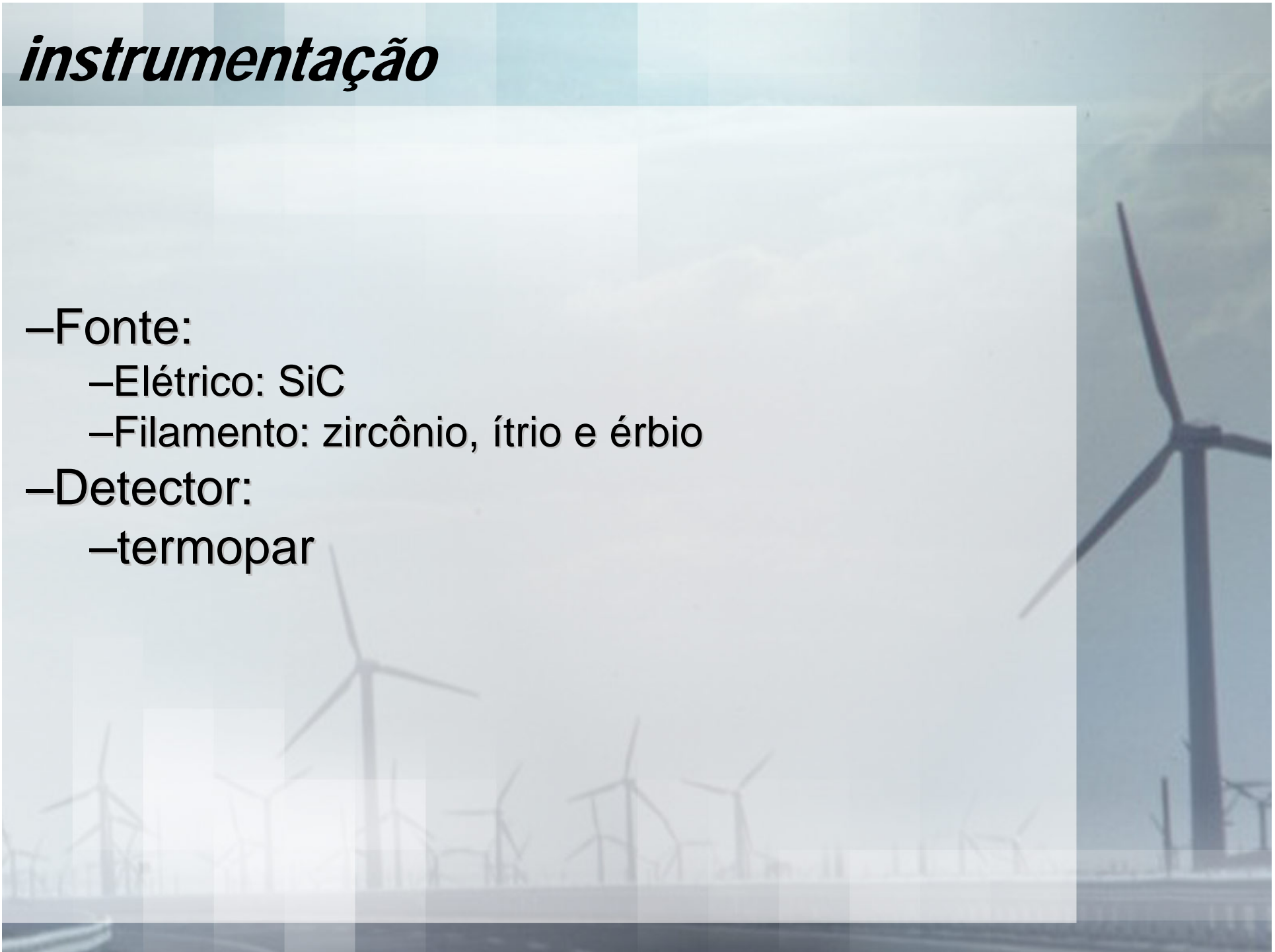
–Feixe simples x duplo

–Fundo (background): apresenta CO_2 e H_2O
=> duplo feixe corrige automaticamente o
fundo



instrumentação

- Fonte:
 - Elétrico: SiC
 - Filamento: zircônio, ítrio e érbio
- Detector:
 - termopar



FTIR

–Método convencional:

–Limitação no monocromador

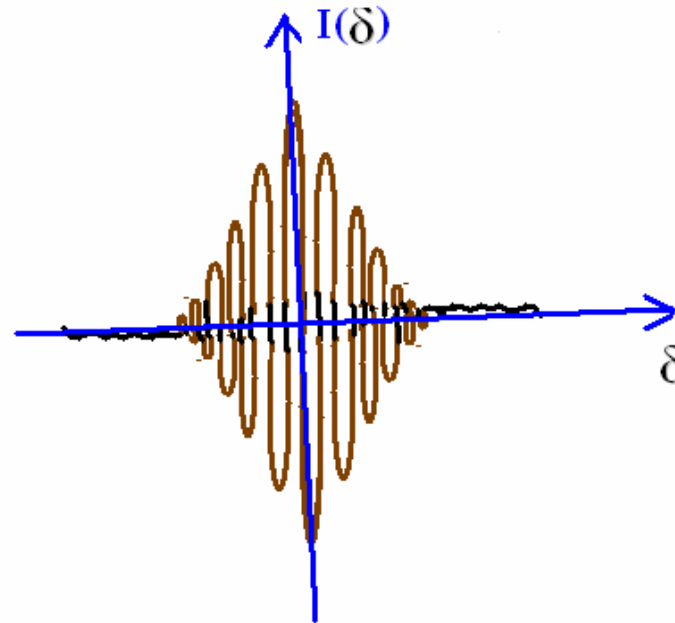
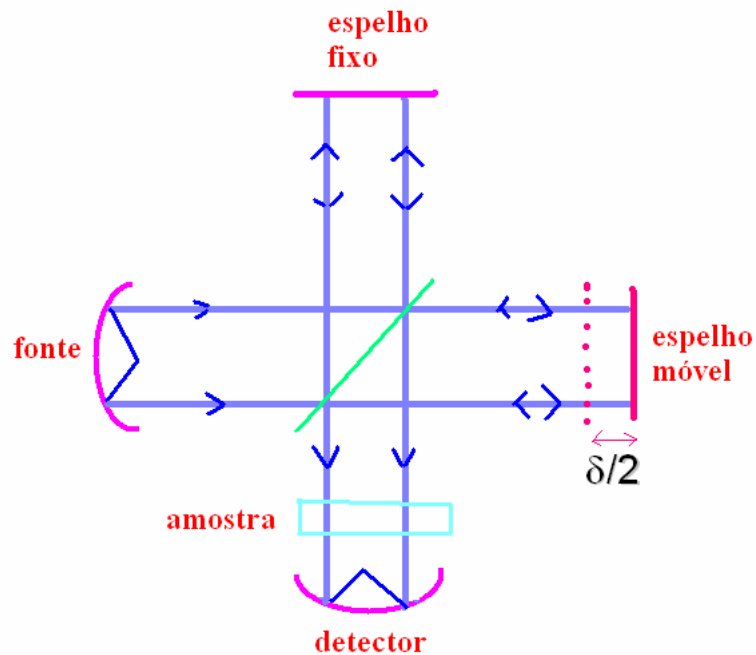
–Resolução $\uparrow \Rightarrow E$ detector \downarrow

–> ruído

–> tempo de varredura

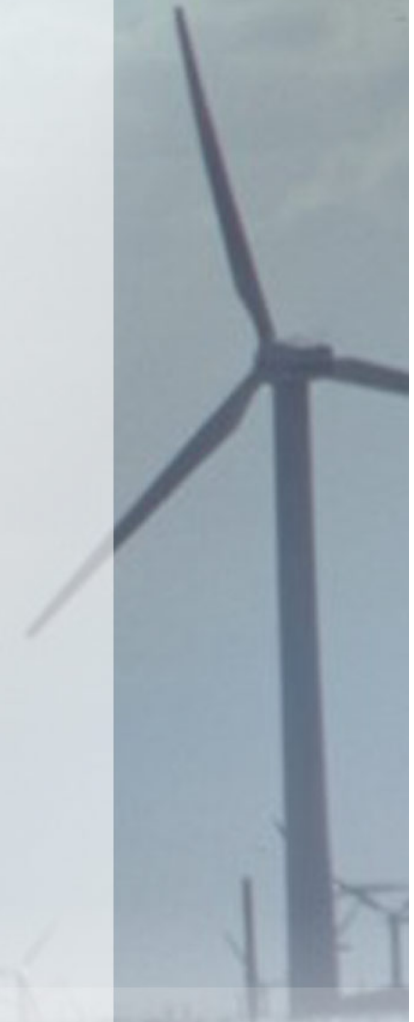
–FTIR:

–Baseia-se no interferômetro de Michelson



FTIR: instrumentação

- Fonte:
 - Filamento a 1500 K
- Detetor:
 - Problema: tempo de resposta
 - Componente eletrônico com porta de haleto
- Espelho móvel:
 - Problema: alinhamento (ver fig.)
- Modo de trabalho do FTIR
 1. Espectro da fonte (bg)
 2. Espectro da amostra
 3. Subtração do espectro
- Tratamento de dados:
 - Franja padrão: padrão de interferência (laser) para localizar γ
 - Digitalização
 - Apodização
 - Correção de fase



Preparo de amostra

–Amostra seca:

–H₂O emite 3710 cm⁻¹, 1630 cm⁻¹

–H₂O dissolve NaCl

–Estado sólido:

–Suspensão de parafina líquida

–Fusão (T < 150°C)

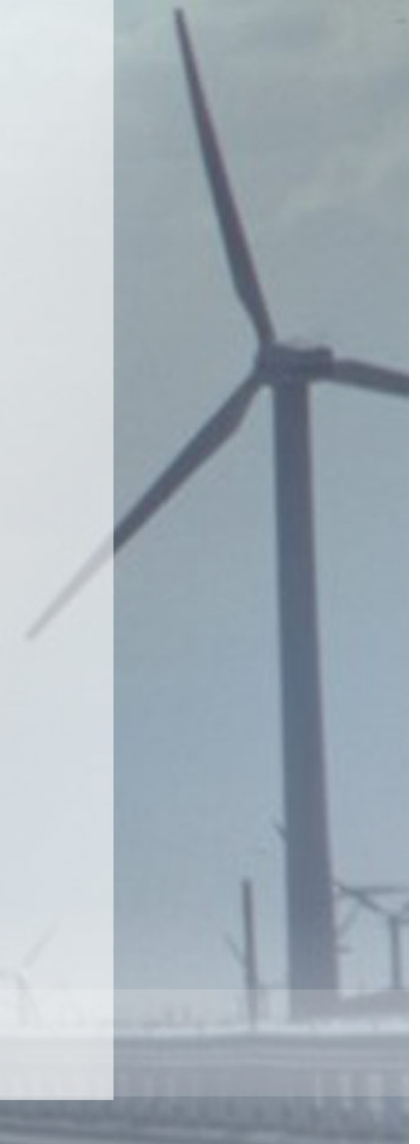
–Pastilhas de KBr, KCl

–Estado líquido:

–Líquido puro

–Solução: CCl₄, CHCl₃, CS₂

–Estado gasoso



Análise de um espectro

• **Cuidados iniciais**

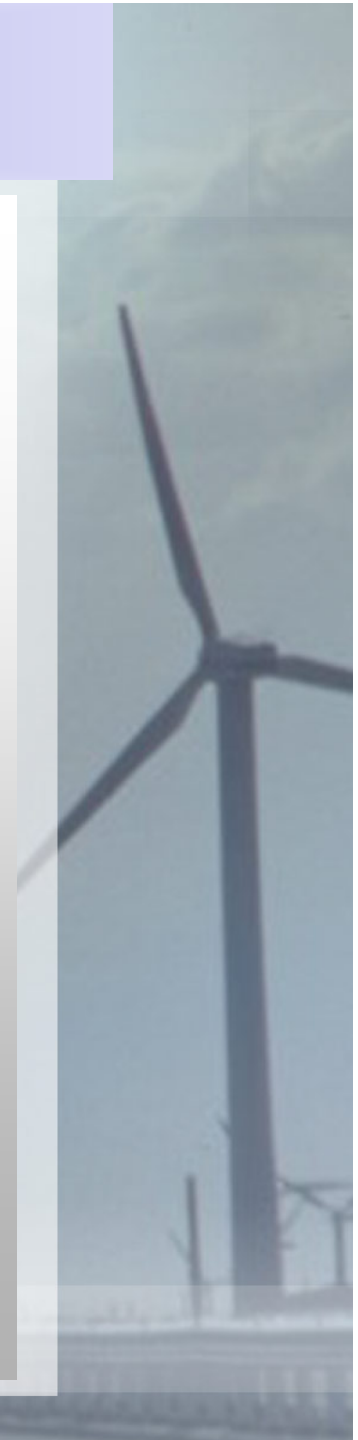
Interação molecular: varia a posição dos comprimentos de onda e alarga a banda

Ex.: -CO gasoso $\Rightarrow \gamma$ varia de 100 a 200 cm^{-1} (γ maior) para o líquido

Cristais: espalhamento IV varia a linha de base

Solvente: não polar, não reativo

**Calibração do espectro:
poliestireno**



Análise de um espectro

• **Bandas características**

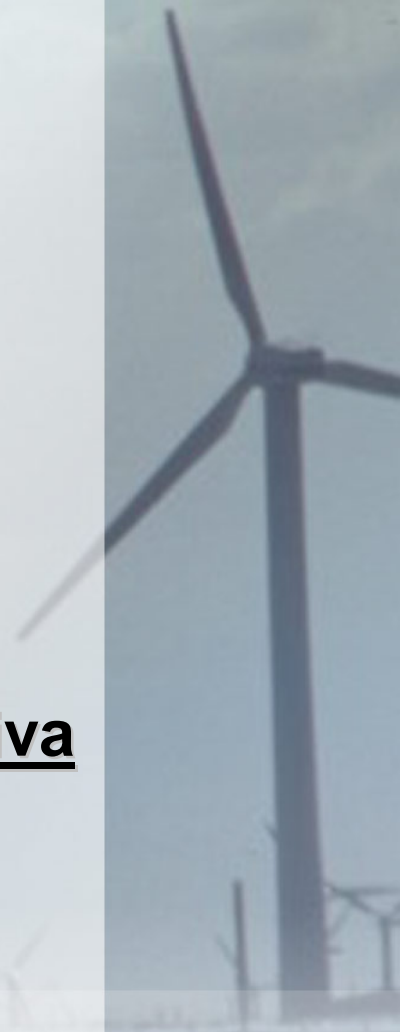
Quanto maior o dipolo permanente => maior absorção

-C=O absorção forte

CH₃-CH=CH₂ absorção fraca

CH₃ fornece elétrons => diminui dipolo

Quanto mais simétrica a moléculas menos ativa



Análise de um espectro

• Fatores que dificultam a análise

-overtone e combinação de bandas

-Duplicação de bandas (R. Fermi)

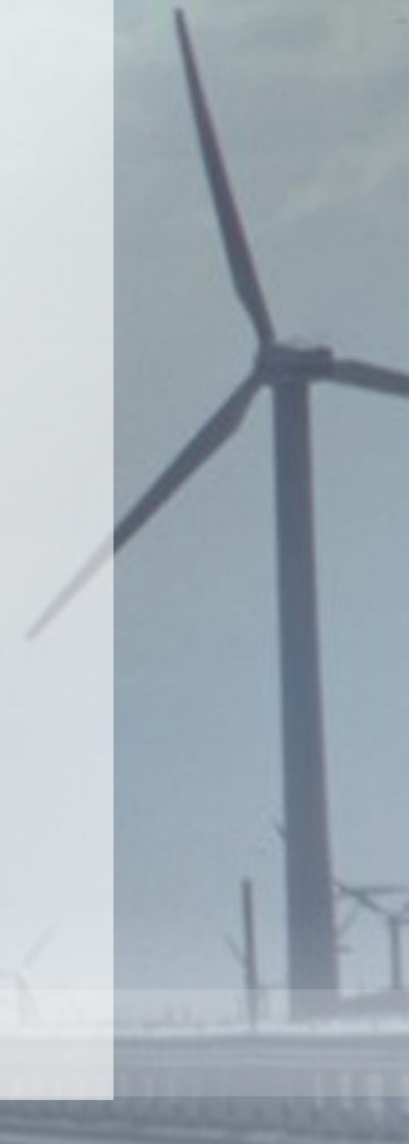
- γ e overtone vem da mesma parte

-Simetria

-Pontes de H (caso particular de interação intermolecular)

-Importância do solvente

-Vibrações de esqueleto variam em frequência



Análise quantitativa

Lei de Lambert Beer

$$A = e.c.l$$

c- concentração; l -espessura

$$\text{Log } (I_0/I) = A$$

$$T = I/I_0$$

$$A = - \log T$$

I_0 – luz incidente

I - luz transmitida

Vários padrões => gráfico $I_\gamma \times []$

Linha de base

γ Que não seguem a lei => interação molecular

The background of the slide features a photograph of a wind turbine in a field. The turbine is positioned on the right side of the frame, with its three blades extending towards the top right. The field is filled with other wind turbines, creating a sense of a large-scale renewable energy installation. The sky is a pale, overcast blue. The overall image has a slightly desaturated, soft-focus quality.

FTIR
na
Microeletrônica

Para Si

Determinação: O, C, impurezas

Problema: ctes ópticas do Si com impurezas

Refletividade: O – pouca variação no IV médio

Índice de refração: portadores livres (acima 10^{16} cm^{-3}) => γ mais altos

Para Si - Oxigênio

Oxigênio:

1107 cm⁻¹ estiramento assimétrico de Si₂O

515 cm⁻¹ deformação de SiO₂

1250-1310 cm⁻¹ precipitados O

607 cm⁻¹ C

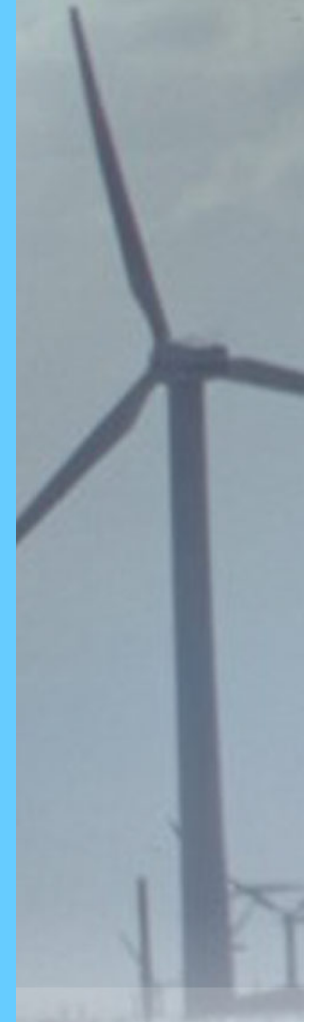
560 Si se CZ

Solução:

Si- Cz análise em N₂ líquido

1107 cm⁻¹ move-se γ mais altos, mais intensa, mais fina, dividida

1240-1000 cm⁻¹ ocorre o mesmo: isótopos Si



Medida Quantitativa

ASTM, 1983, $\gamma = 1107 \text{ cm}^{-1}$

1987, coeficiente de absorção $3,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

Padrão: lâmina polida dos 2 lados, Si FZ, espessura bem definida

Correção para múltiplas reflexões: necessária

Fontes de erro: diferenças entre padrão e amostra. Ex.: portadores livres, superfície, refletividade

diferenças no próprio instrumento. Ex.: variação na purga

Lâminas polidas de 1 só lado

Padrão ASTM

Duplamente polida

2 mm espessura

Produção

polida de um lado

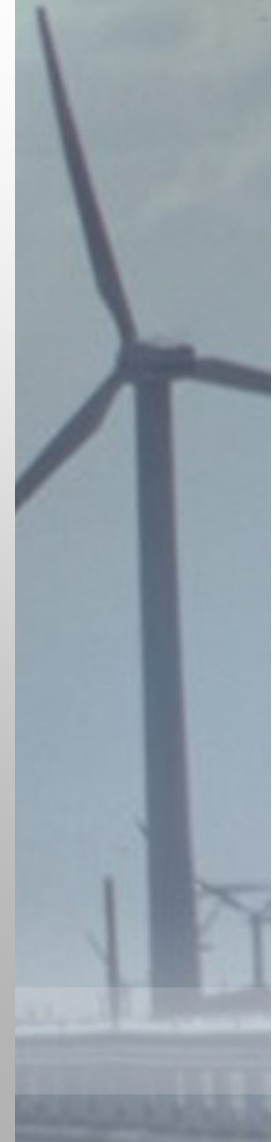
0,3-0,7 mm espessura

2 soluções possíveis

Determinar fator de correção para transmitância (experimental)

Determinar uma banda de Si e correlacionar

Limite de detecção = ppm a ppb



Precipitados de O

Faz uso de bandas a $110 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ (quantitativa)

$400 - 780^\circ\text{C} \Rightarrow 1030 - 1075 \text{ cm}^{-1}$

$870 - 930^\circ\text{C} \Rightarrow 1124 \text{ cm}^{-1}$

Determinação quantitativa: por diferença

$\Delta 1300^\circ\text{C}$, 1h \Rightarrow determinação O_{total} antes e depois

$\neq \Rightarrow O$ precipitado

Problema: variação nas propriedades ópticas por Δ

Carbono

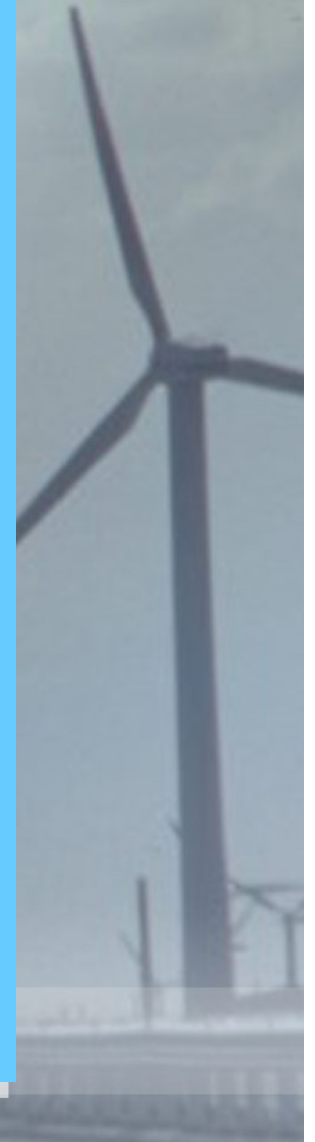
C-Si: Estiramento a 607 cm^{-1}

Si: 610 cm^{-1} => determinado por subtração

Problema: diferença entre padrão e amostra (processamento térmico)

Absolutamente necessário: padrão e amostra com polimento nas 2 faces e 20 mm de espessura

Limite de detecção: 0,1 ppm



Carbono e Oxigênio

C-O aparece a 4 K – encontradas 1100-700 cm^{-1} ,
apenas em CZ

Nitrogênio

963 cm^{-1} (quantitativa), 766 cm^{-1} apenas Si Cz e
lâmina espessa

Dificuldade: baixa concentração de N

Hidrogênio

Banda forte: 2210 – 1946 cm^{-1}

Silício amorfo: Si-H 2000 e 600 cm^{-1}

Outras impurezas

Impureza	γ (cm ⁻¹)
P	316
B	320
Sb	294
As	382
Ga	548
Al	472
In	1177

- . Usar He líquido***
- . Iluminar previamente a amostra para eliminar parcialmente os defeitos***
- . Limite de detecção - ppb***

Dano por radiação

830 cm^{-1} , O trapeado vacância (neutra)

835 cm^{-1} , O trapeado vacância (negativa)

488 cm^{-1} , Si – inativa => defeito de simetria

Outras bandas – a estudar

Camadas de passivação

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$:

2160 cm^{-1} – estiramento Si-H

3350 cm^{-1} – estiramento N-H

875 cm^{-1} – estiramento Si-N FORTE =>

Determinação quantitativa

BPSG

B e P – superposição

Determinação quantitativa

Medida de espessura

Camada epitaxial

≠ Dopagem alta => múltiplas reflexões =>
interferência => espessura

Outras utilizações

Microanálise:

Sensibilidade - AES

Resolução espacial - pobre

Informação química - alta

Análise de superfície:

Interessante pela informação química, ATR

Problema: limite de detecção

Análise de corpo:

Uma das mais usadas

Ex.: determinação de estrutura de filme de C

Análise quantitativa

↳ **Depende intrinsecamente do software**
↳ **Existe mais de um método de tratamento dos dados**

↳ **Usando uma banda no tempo (univariate analysis)**
↳ **1 banda p/ cada concentração**

↳ **Usando muitas bandas (multivariate analysis)**
↳ **Melhor método**

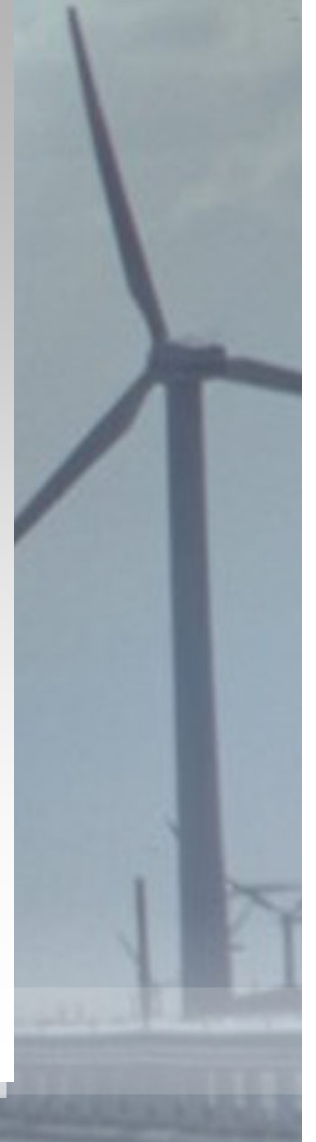
- **Mínimos quadrados – linha de base – método por matriz (ref.: espectero de uma mistura)**

- **Inverso dos mínimos quadrados – assume que o erro está na concentração e não na intensidade**

Bibliografia

**Infrared spectroscopy, Bill
George, John Willey & Sons**

**Practical Fourier Transform
Infrared Spectroscopy, John
R. Ferraro, Academic Press
Inc.**





Muito obrigada!!
(malu@lsi.usp.br)

