Борисюк Петр Викторович

ПРАКТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

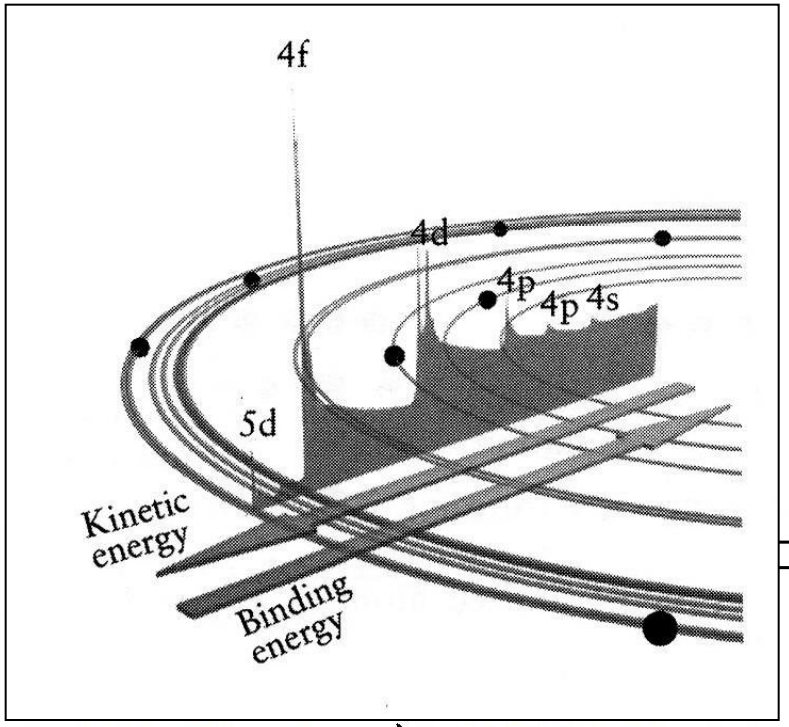
КАФЕДРА «Физико-технических проблем метрологии»

Лекция 1 Классификация и краткое описание основных спектроскопических методов исследования поверхности и наноструктур.

Разные методы позволяют получить различную информацию об исследуемом объекте: информация об их атомной структуре, элементном составе и электронных свойствах. Возможности основных методов исследования наноструктур и поверхности с точки зрения получаемой с их помощью информации.

Метод		Атомная структура	Элементный состав	Электронные свойства
Русское название	Английское название			
РСА, ДМЭ/ДБЭ, ПЭМ, РЭМ, ПЭМ, ПИМ, АСМ, МСМ	XRD, LEED/HEED, TEM, SEM, FEM, FIM, AFM, MFM	+	-	-
СТМ/СТС	STM/STS	+	-	+
СРБИ, ОРР	HEIS, RBS	+	+	-
СРМИ	LEIS	(+)	+	(+)
ПТСРСП	EXAFS	+	+	-
ОСРСП	XANES	(+)	+	+
ОЭС, СОЭМ	AES, SAEM	-/+	+	+
РСМА	EDX/WDX	-	+	-
ВИМС	SIMS	-	+	-
РАС, РЭС	XAS, XES	-	+	(+)
ТПД	TPD	-	+	(+)
РФЭС/ЭСХА ФЭС, РОЭС	XPS/ESCA, PES, XAES	-	+	+
УФЭС, ИФЭС	UPS, IPES	-	-	+
СХПЭЭ	EELS	-	-	+
ИНС	INS	-	-	+

Физические принципы РФЭС И ОЭС

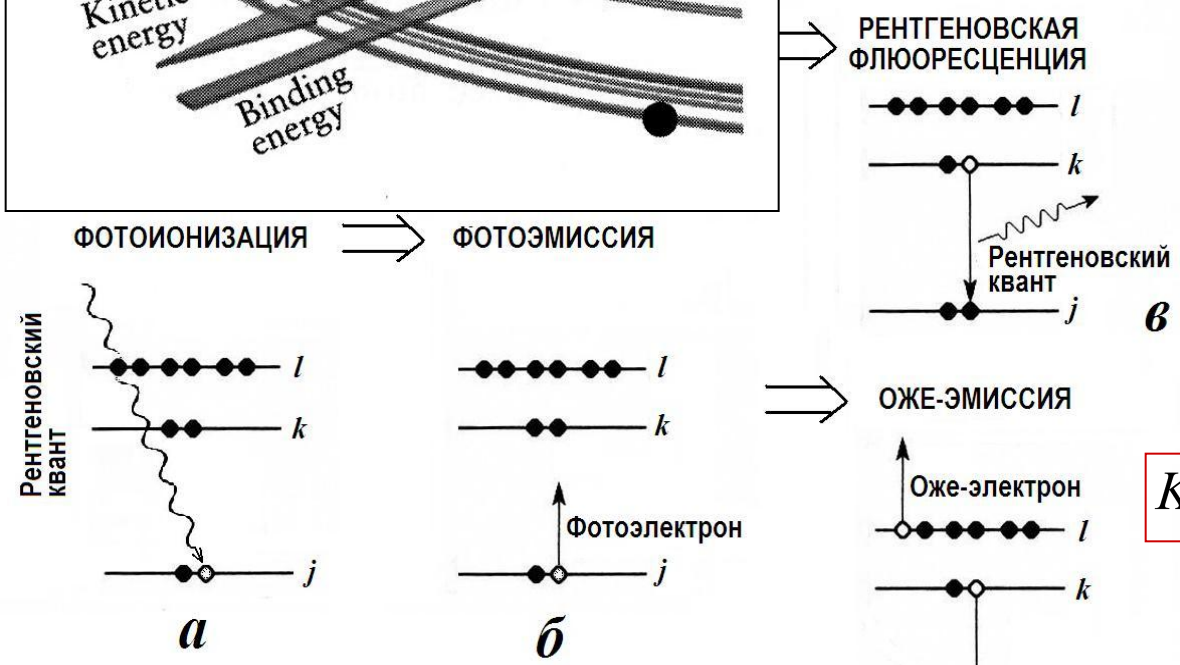


Отличительные особенности РФЭС:

- исследование приповерхностных слоёв (длина пробега λ = 5–25 Å для металлов и оксидов и λ = 40–100 Å для органических материалов и полимеров);

- неразрушающий метод контроля поверхности;

- чувствительность к локальной электронной плотности, анализ химического состава образцов.



ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ-РЕКОМБИНАЦИЯ

$$h\nu = BE_j - BE_k$$

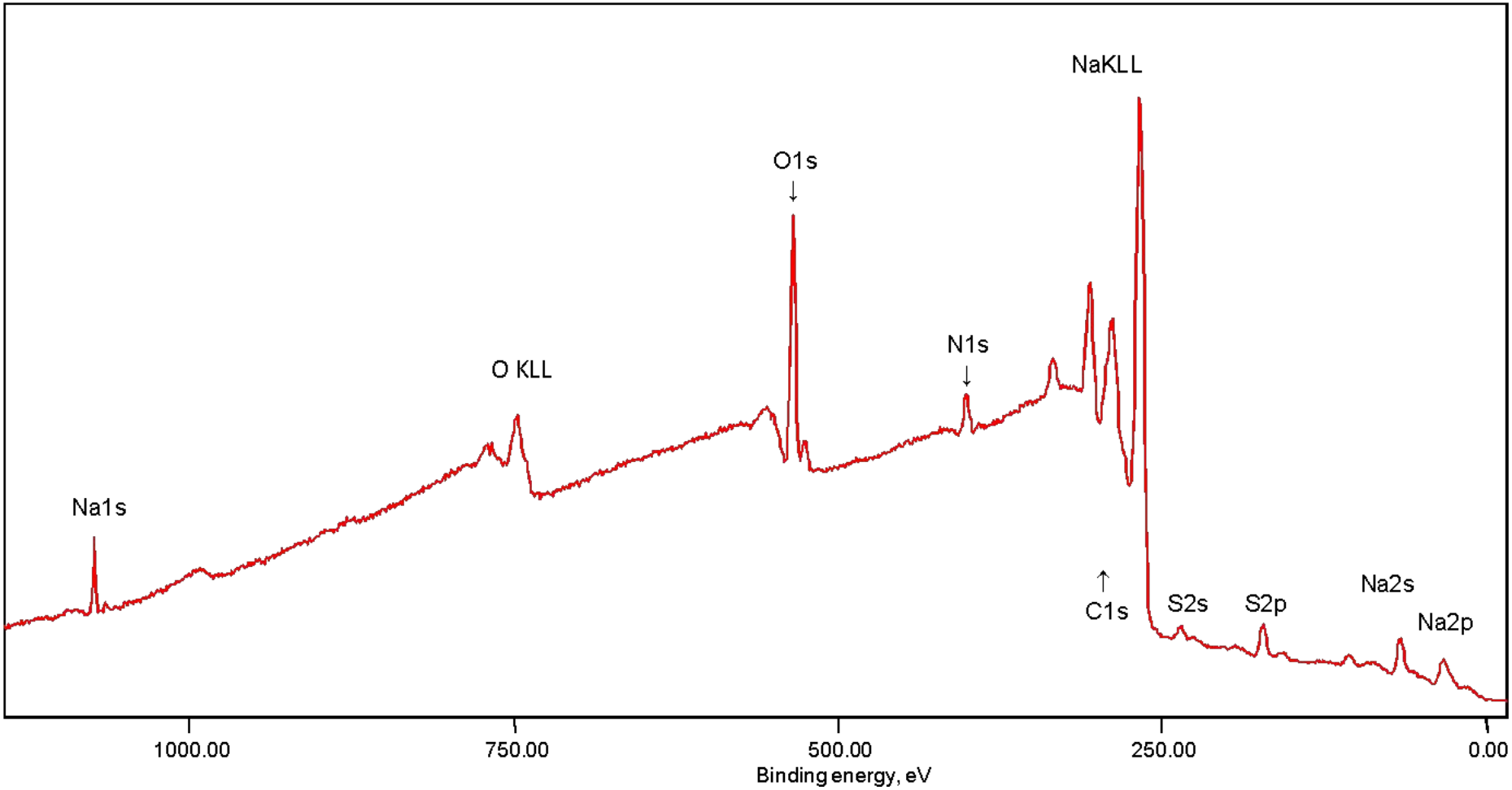
$$KE_{jkl} \approx BE_j - BE_k - BE_l - \varphi$$

ОЖЕ-РЕКОМБИНАЦИЯ

$$h\nu = KE + BE_j + \varphi$$

ФОТОЭФФЕКТ

Пример: обзорный спектр и относительная атомная концентрация элементов в поверхностном слое образца



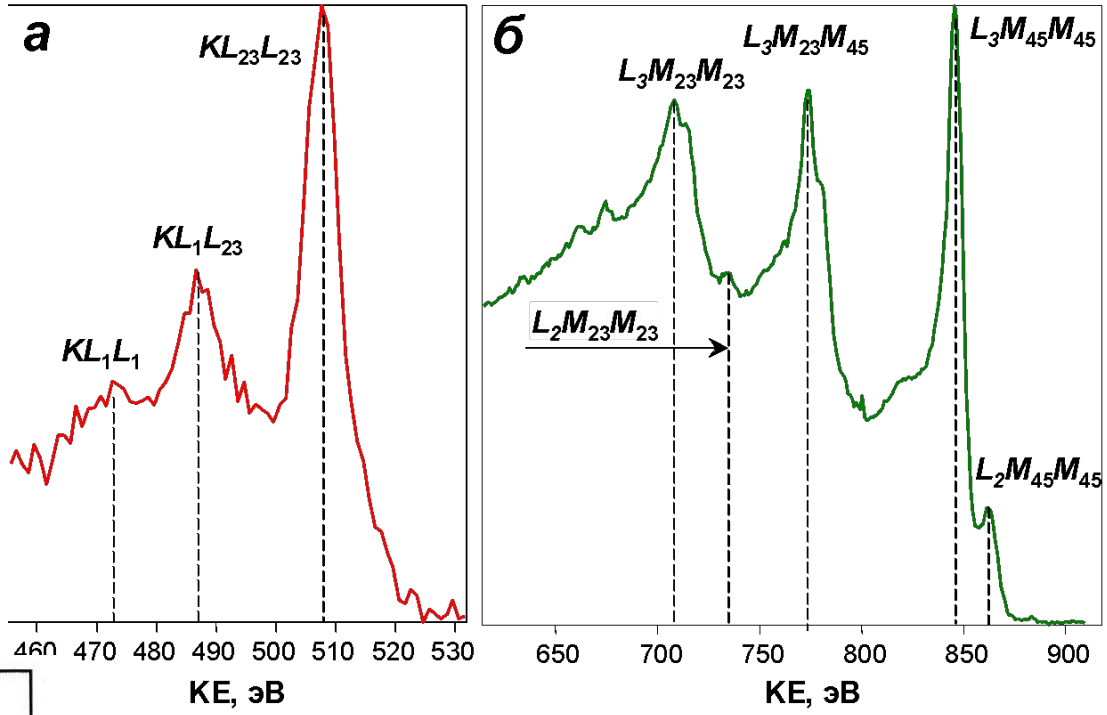
C	O	Na	N	S
24.3	17.7	52.1	3.4	2.4

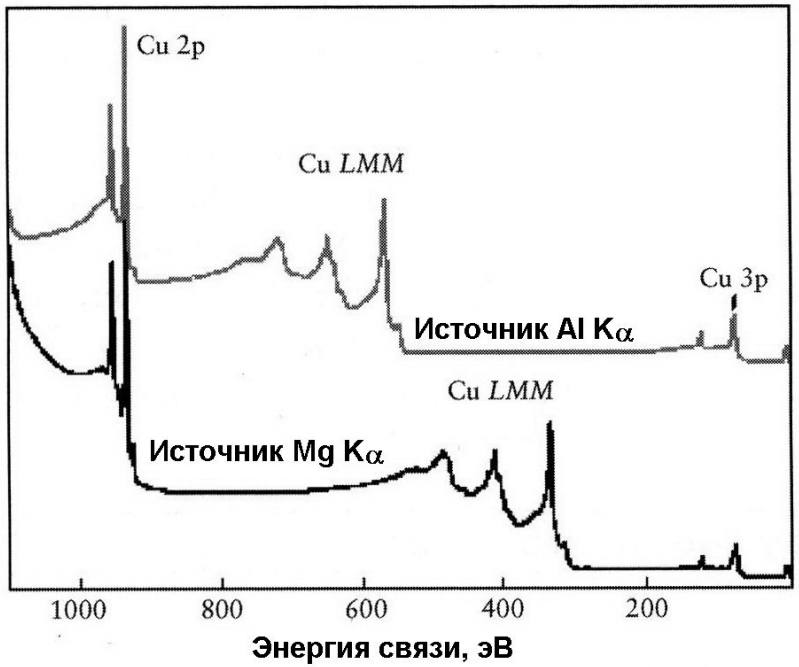
Спектры оже-серий в РФЭС

1) Серия KLL оже-переходов (KL_1L_1, KL_1L_2, KL_1L_3, KL_2L_3, KL_2L_3, KL_3L_3) от B до Na (MgKα), до Mg (AlKα);

2) Серия LMM, от S до Ge (MgKα), до Se (AlKα);

3) Серия MNN, от Mo до Nd (MgKα), до Se (AlKα);

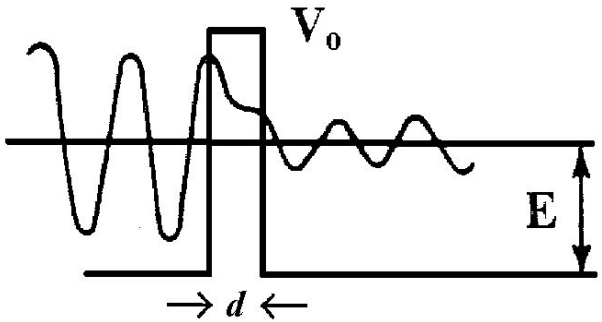




Зависимость положения линий фотоэлектронов и оже-электронов в шкале BE и KE от энергии источника рентгеновского излучения.

$$KE_{jkl} = BE_j - BE_k - BE_l - \varphi$$

Физические основы СТМ и СТС



Туннелирование электрона через потенциальный барьер:

одномерная задача для свободного электрона

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+\left(V(x)-E\right)\psi=0 \quad \Rightarrow \quad \psi(x)=\begin{cases} Ae^{ikx}+Be^{-ikx} & (x<0), \\ Ce^{\kappa x}+De^{-\kappa x} & (0<x<d), \\ Fe^{ikx} & (x>d), \end{cases}$$

$k=\sqrt{2mE}/\hbar \qquad \kappa=\sqrt{2m(E-V_0)}/\hbar$ Обратная длина затухания $\kappa \sim 1$ А$^{-1}$

Коэффициент пропускания $T=\left|F/A\right|^2$ при $d \gg 1/\kappa$ $\quad T \approx \dfrac{16k^2\kappa^2}{k^2+\kappa^2}\mathrm{e}^{-2\kappa d}$

Экспоненциальная зависимость туннельного тока ширины барьера:

$$I=B\left(\bar{\phi}\exp(-Ad\sqrt{\bar{\phi}})-\left(\bar{\phi}+eV\right)\exp(-Ad\sqrt{\phi+eV})\right)$$

при увеличении ширины барьера (расстояния между зондом и образцом) на 1 Å туннельный ток уменьшится в ~ 7 раз:

$$\frac{I(d)}{I(d+\Delta d)}=\frac{\exp(-2\kappa d)}{\exp(-2\kappa(d+\Delta d))}=\exp(2\kappa\Delta d)\sim e^2$$

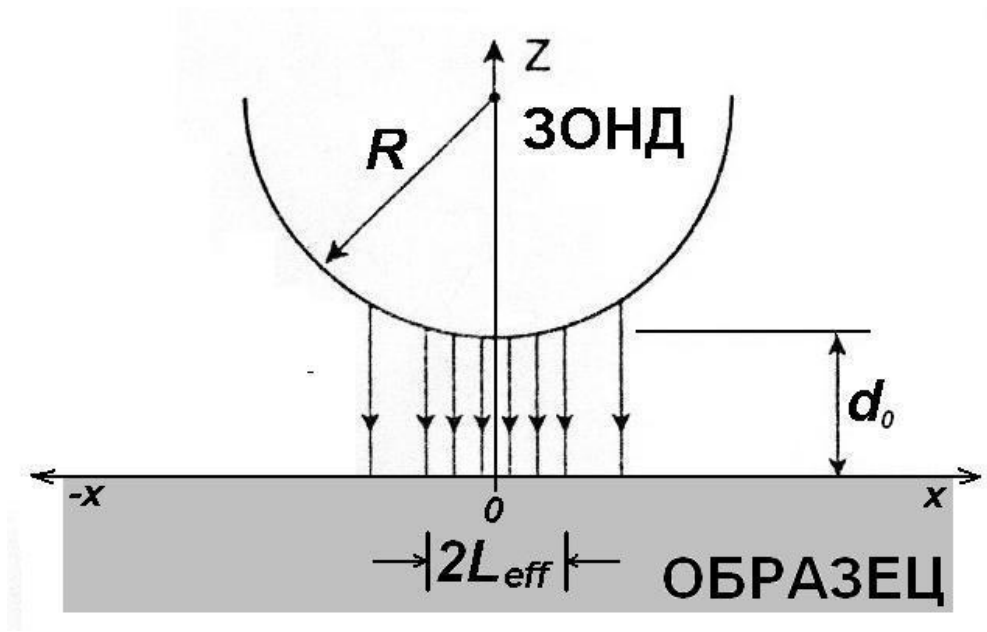
Оценка величины туннельного тока

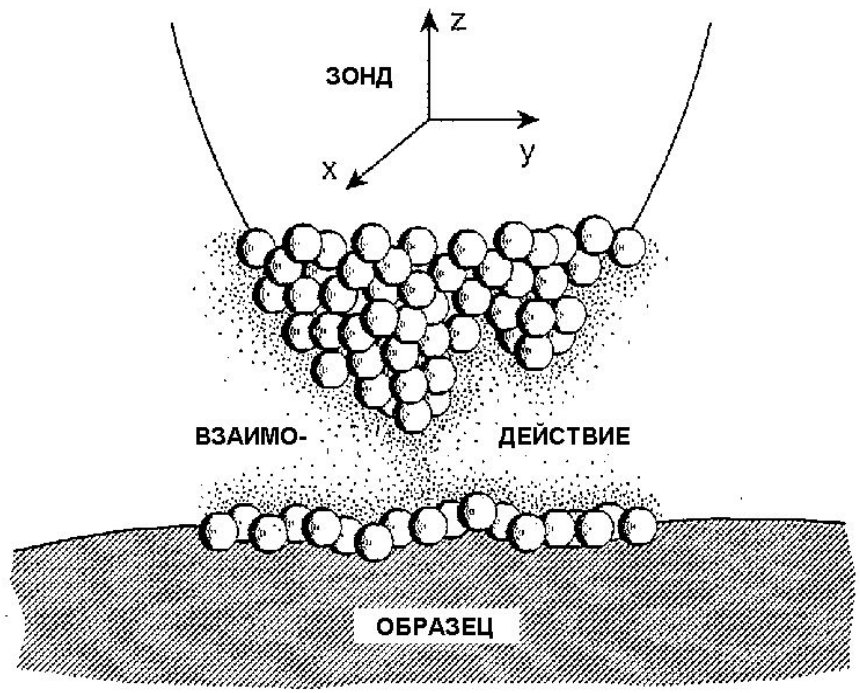
$$I \approx en\rho_s v_F STV$$

при $n \sim 10^{22}$ см$^{-2}$, $\rho_s \sim 0.5$ эВ$^{-1}$, $v_F \sim 10^8$ см/с, $S \sim a^2 \sim 10^{-15}$ см^2, $V \sim 1$ В

$T = \exp(-2\kappa d) \sim 10^{-4}$ при $\kappa \sim 10$ нм$^{-1}$ и $d \sim 0.4$ нм получаем $I \sim 10$ нА.

Пространственное разрешение СТМ





Сканирующая туннельная спектроскопия.

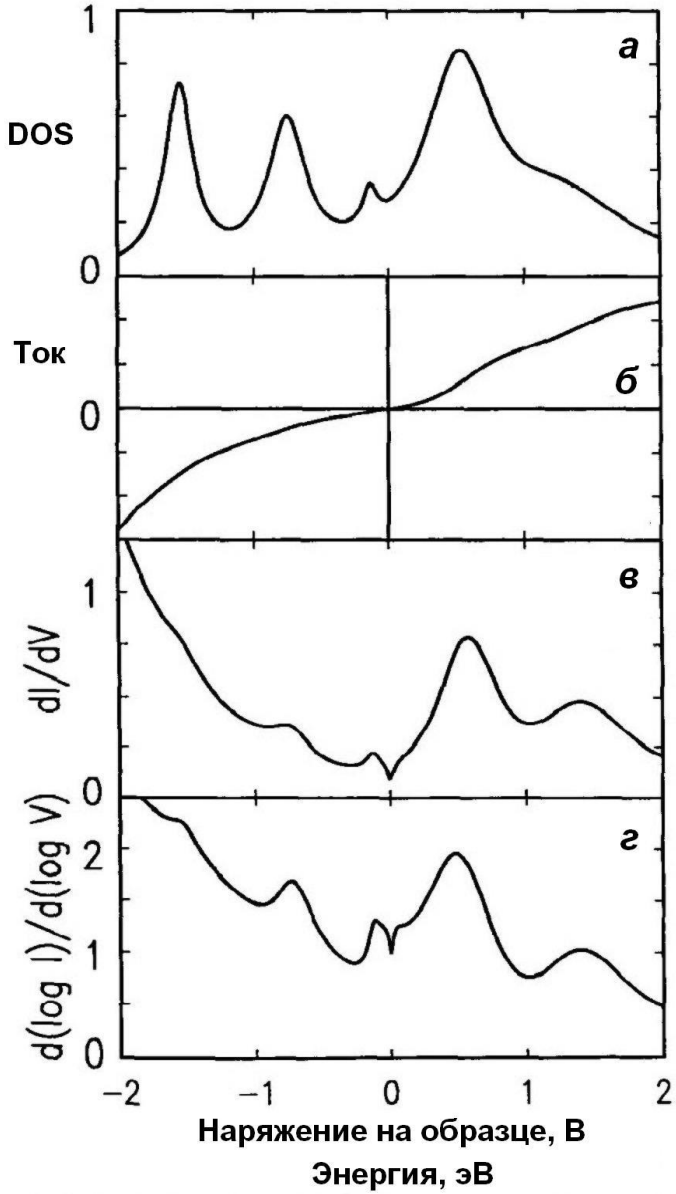
Дифференциальная туннельная проводимость

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_s(eV)T(\overline{\varphi},d,eV,eV)+$$

$$+\int_{E_F}^{E_F+eV}\rho_s(\varepsilon)\frac{dT(\overline{\varphi},d,eV,\varepsilon)}{dV}d\varepsilon$$

$$\frac{dI/dV}{I/V} \sim$$

$$\sim \frac{\rho_s(eV)+\int_{E_F}^{E_F+eV}\frac{\rho_s(\varepsilon)}{T(\overline{\varphi},d,eV,\varepsilon)}\frac{dT(\overline{\varphi},d,eV,\varepsilon)}{dV}d\varepsilon}{\frac{1}{V}\int_{E_F}^{E_F+eV}\rho_s(\varepsilon)\frac{T(\overline{\varphi},d,eV,\varepsilon)}{T(\overline{\varphi},d,eV,eV)}d\varepsilon}$$



Монтаж СВВ камеры СТМ/АСМ на комплексе анализа поверхности и наноструктур Multiprobe MXPS VT AFM, Omicron NanoTechnology GmbH в наноцентре НИЯУ МИФИ

Спектроскопия рассеяния медленных ионов.

Классификация методов рассеяния ионов:

- СРМИ (LEIS), E=0,1 – 10 кэВ;
- СРСИ (MEIS)
- СРБИ (HEIS), E=0,01 – 2 МэВ;
- ОРР (RBS), E > 2 МэВ

Получаемая информация:

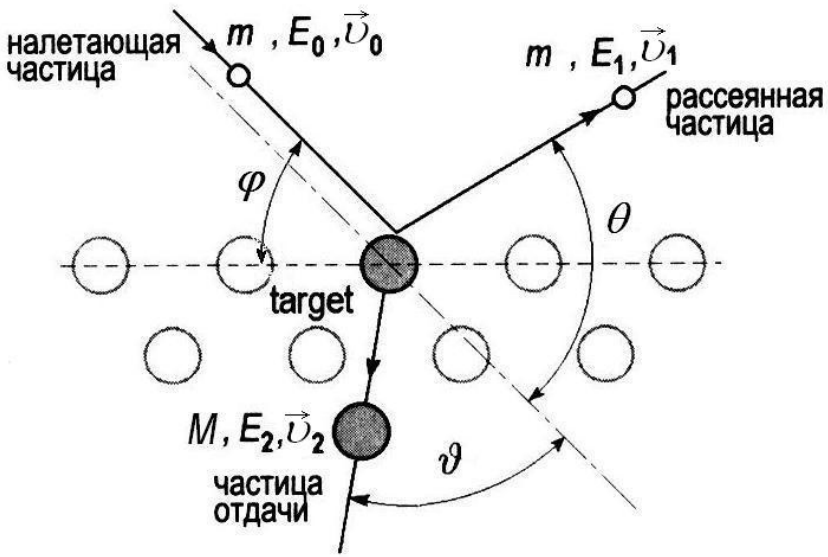
1) Элементный состав поверхности образца (положение линий);
2) Относительная концентрация поверхностных атомов (интенсивность линий);
3) Структура поверхностной решетки (угловые зависимости);
4) Химическое состояние поверхностных атомов (тонкая структура, иногда).

Особенности метода СРМИ: Глубина зондирования один-два атомных слоя поверхности, вследствие:

1) ослабления интенсивности ионного пучка по мере его проникновения вглубь образца вследствие большого сечения рассеяния;
2) увеличения вероятности нейтрализации ионов, рассеянных на глубоких поверхностных слоях.

Историческая справка. Первое применение РМИ для исследования поверхности (1967).

СРМИ. Кинематический фактор.



$$E_1 = kE_0$$

$$k = \frac{1}{(1+\mu)^2}\left[\cos\theta \pm \left(\mu^2 - \sin^2\theta\right)^{1/2}\right]^2$$

$$\mu = M/m$$

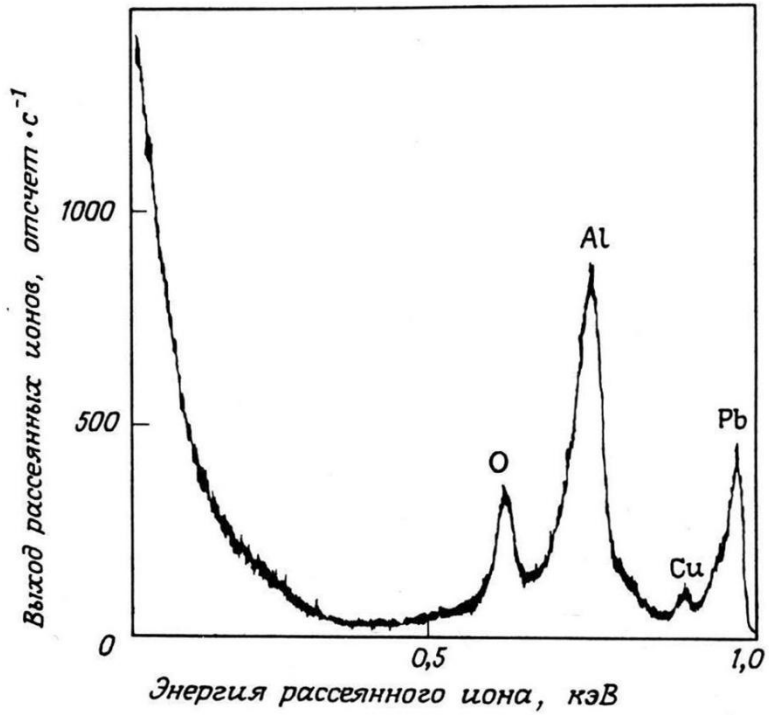
знак «+» при рассеянии на тяжелом атоме,

знак «-» при рассеянии на легком атоме

Учет неупругих потерь энергии – фактор Q:

$$k = \frac{1}{(1+\mu)^2}\left[\cos\theta \pm \left(\mu^2 - \sin^2\theta - \mu(1+\mu)\frac{Q}{E_0}\right)^{1/2}\right]^2$$

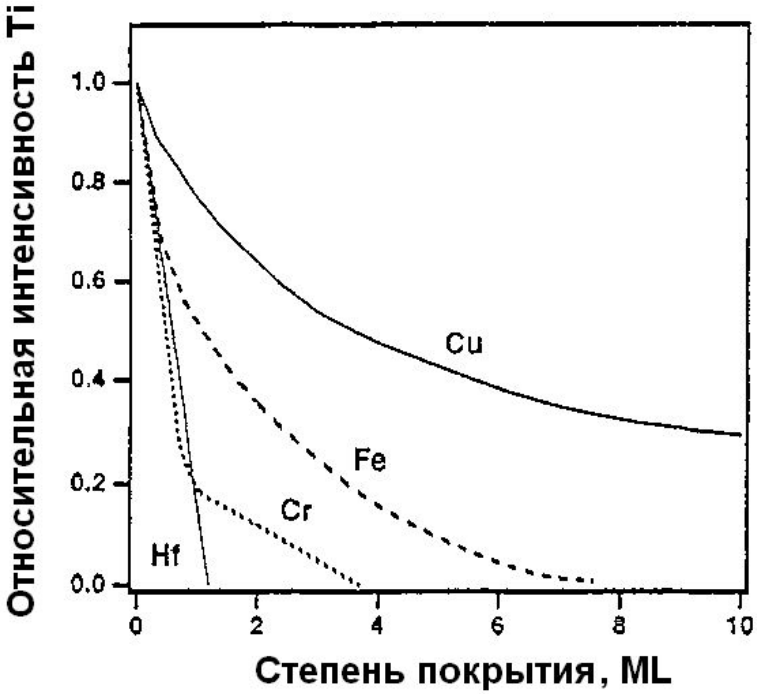
$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega}\Omega_0 P_i$$

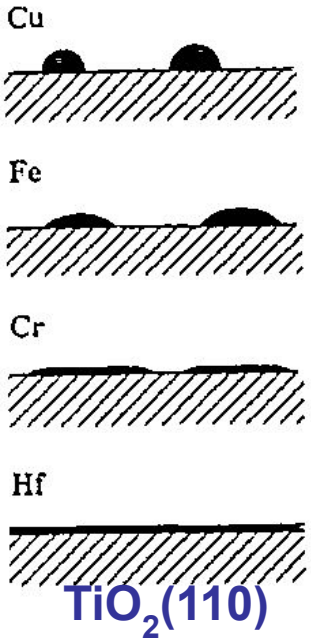


Сечение рассеяния определяется потенциалом взаимодействия иона и атома-рассеивателя

Применение метода СРМИ для определения степени покрытия поверхности

$$\theta = I(\theta) / I^{\infty}$$





островковый рост (механизм Фолмера–Вебера)

послойно-островковый рост (механизм Франка – Ван–дер–Мерве)

послойный рост (механизм Странского–Крастанова

Спектроскопии рассеяния электронов на отражение СРЭО

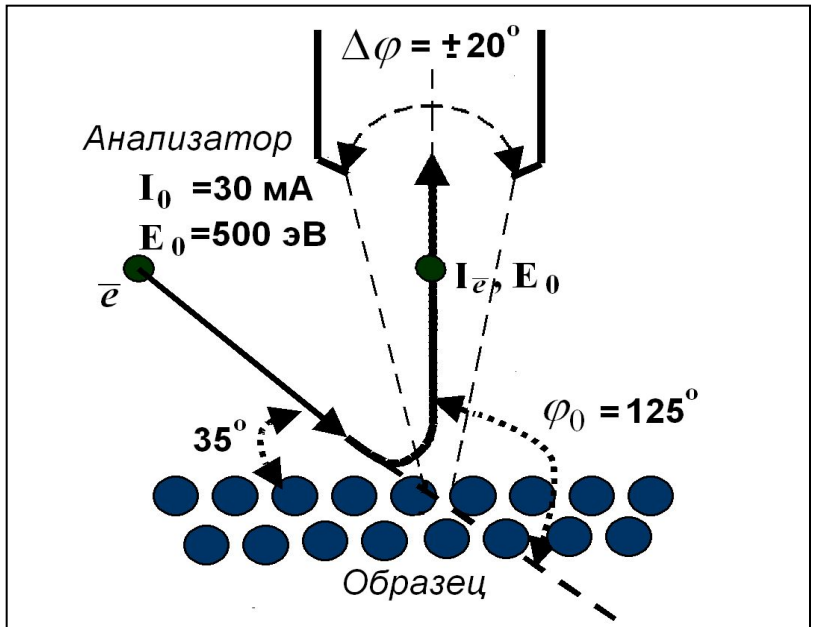


Схема упругого рассеяния электронов для спектрометра *XSAM-800*

$$I_e \sim \frac{d\sigma}{d\Omega}(\varphi)$$

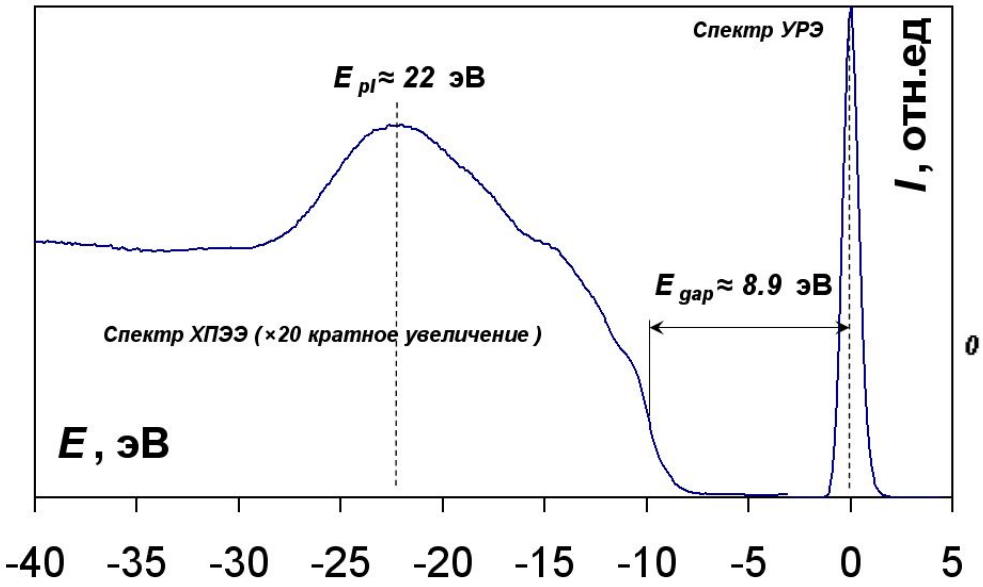
$$\frac{d\sigma}{d\Omega}$$

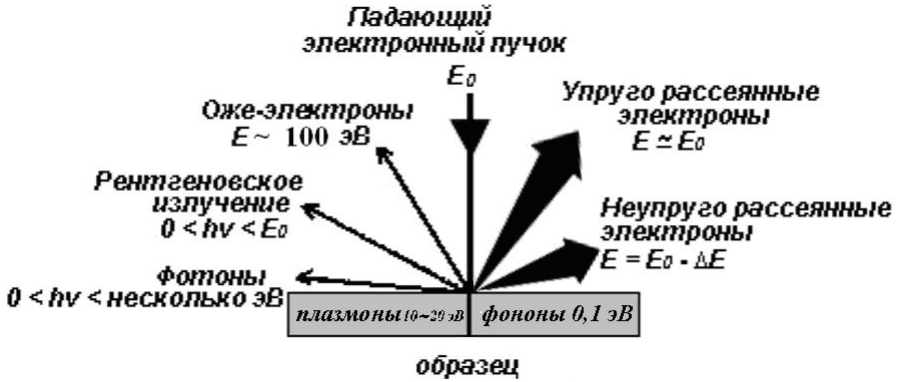
– дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на атомах образца;

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\varphi) = \left|f(\varphi)\right|^2 S(q)\exp\left(-2W(q)\right)$$

$$I_e \sim \left|f(\varphi)\right|^2 S(q)\exp\left(-2W(q)\right)$$

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов СХПЭЭ



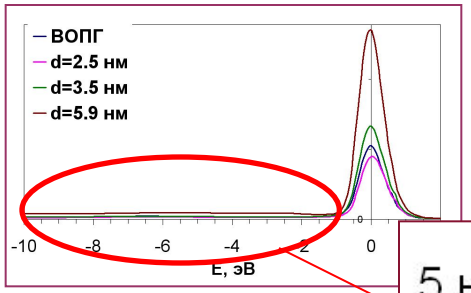


$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial E\partial\Omega} \sim \mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(q,\omega)}\right)$$

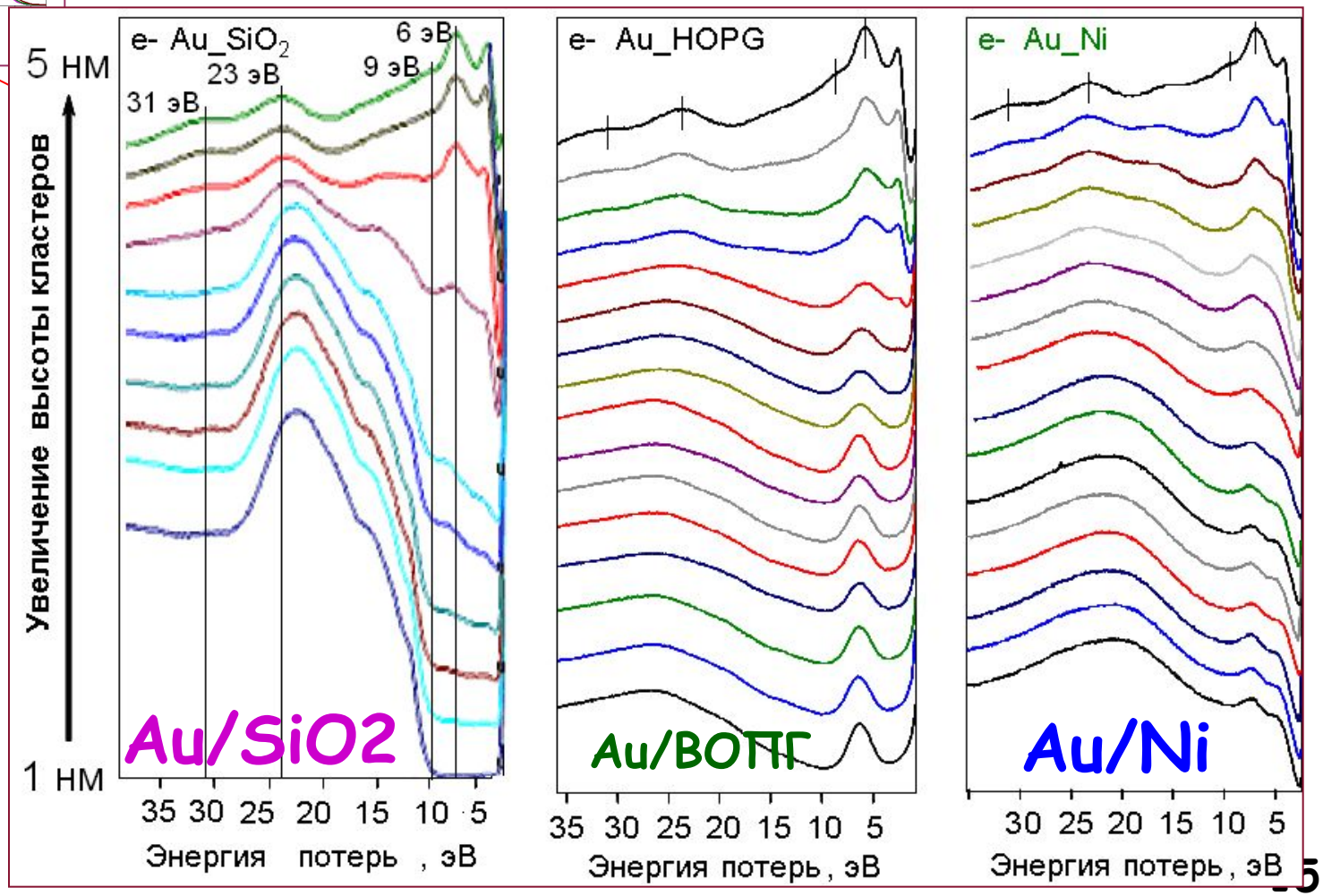
– дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов на атомах образца;

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{f_0\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} + \sum_{j=1}^{n}\frac{f_j\omega_{pl}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}$$

Экспериментальные спектры рассеяния отраженных электронов для системы кластеров Au



Спектры неупругого-рассеянных электронов



Возбуждение плазмонов и межзонных переходов