

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.

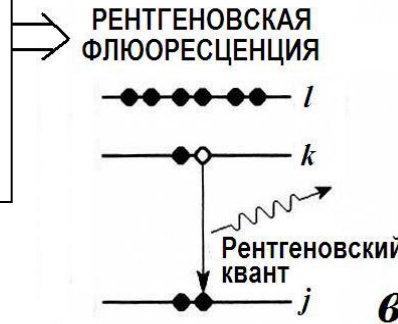
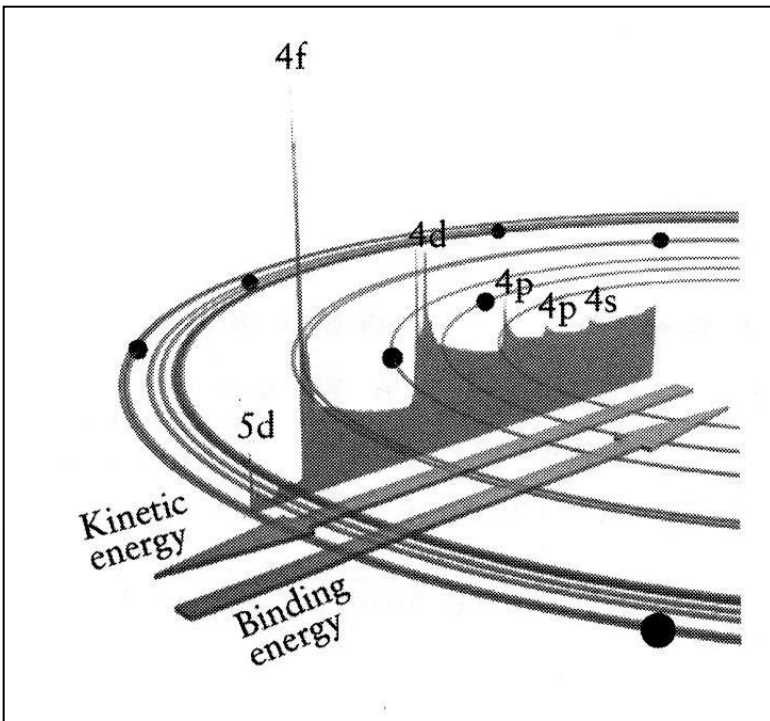
Метод		Атомная структура	Элементный состав	Электронные свойства
Русское название	Английское название			
РСА, ДМЭ/ДБЭ, ПЭМ, РЭМ, ПЭМ, ПИМ, АСМ, МСМ	XRD, LEED/HEED, TEM, SEM, FEM, FIM, AFM, MFM	+	-	-
СТМ/СТС	STM/STS	+	-	+
СРБИ, ОРР	HEIS, RBS	+	+	-
СРМИ	LEIS	(+)	+	(+)
ПТСРСП	EEXAFS	+	+	-
ОСРСП	XANES	(+)	+	+
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

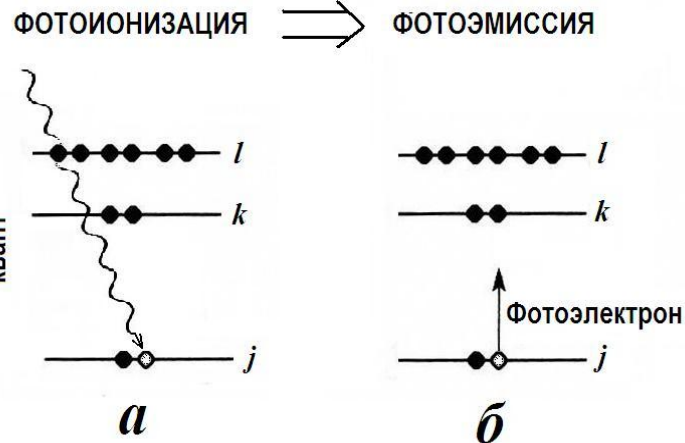
Отличительные особенности РФЭС:

- исследование приповерхностных слоёв (длина пробега $\lambda = 5-25 \text{ \AA}$ для металлов и оксидов и $\lambda = 40-100 \text{ \AA}$ для органических материалов и полимеров);
- неразрушающий метод контроля поверхности;
- чувствительность к локальной электронной плотности, анализ химического состава образцов.



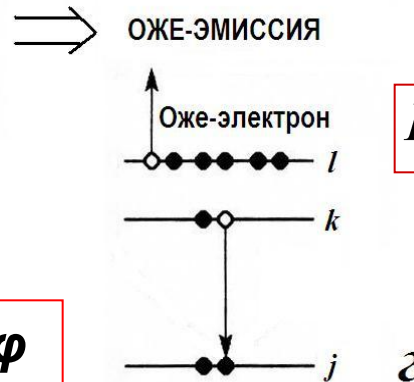
ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

$$h\nu = BE_j - BE_k$$



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

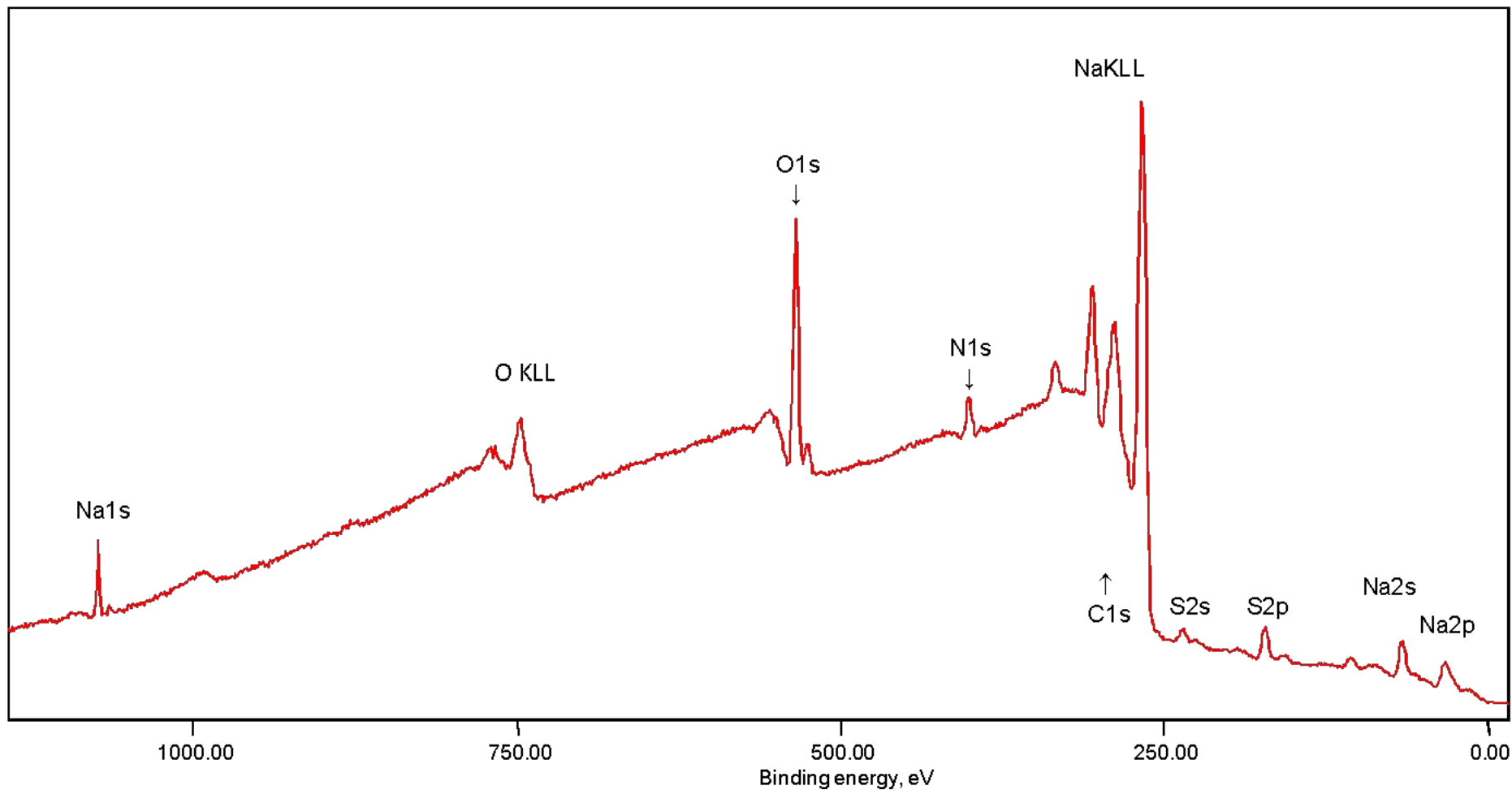
ФОТОЭФФЕКТ



ОЖЕ-РЕКОМБИНАЦИЯ

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

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

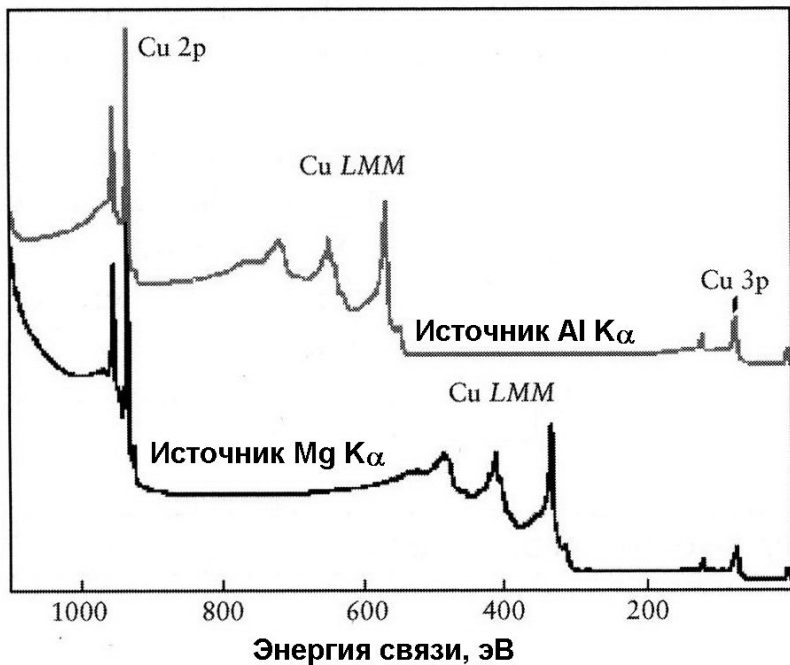
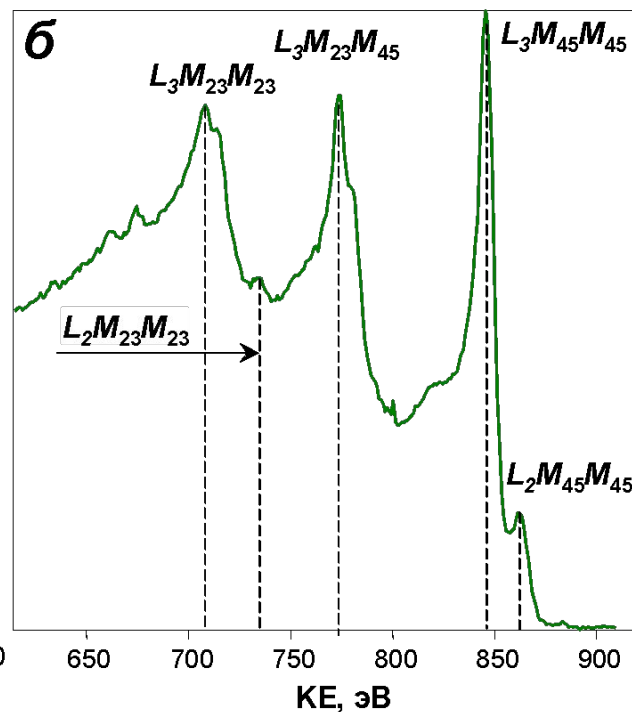
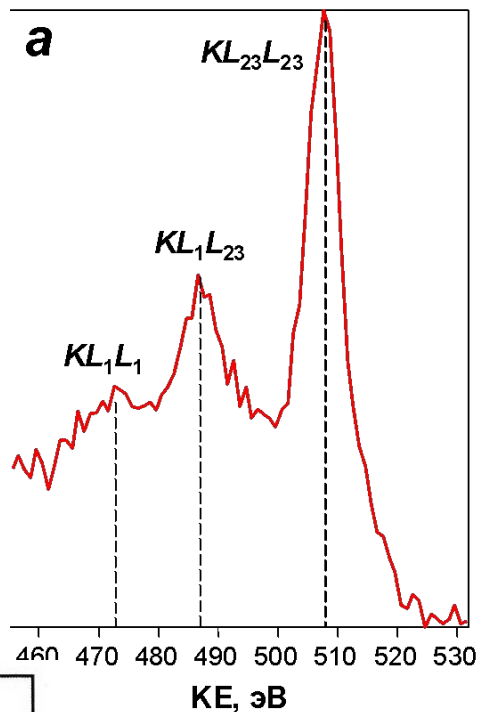


Спектры оже-серий в РФЭС

1) Серия KLL оже-переходов (KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_1L_3 , KL_2L_3 , KL_2L_3 , KL_3L_3) от В до Na ($MgK\alpha$), до Mg ($AlK\alpha$);

2) Серия LMM, от S до Ge ($MgK\alpha$), до Se ($AlK\alpha$);

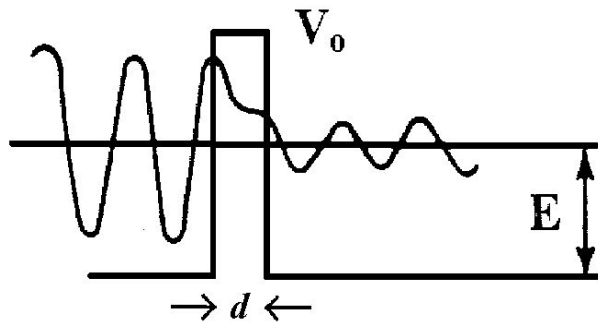
3) Серия MNN, от Mo до Nd ($MgK\alpha$), до Se ($AlK\alpha$);



Зависимость положения линий фотоэлектронов и оже-электронов в шкале ВЕ и КЕ 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

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

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

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

Экспоненциальная зависимость туннельного тока ширины барьера:

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

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

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



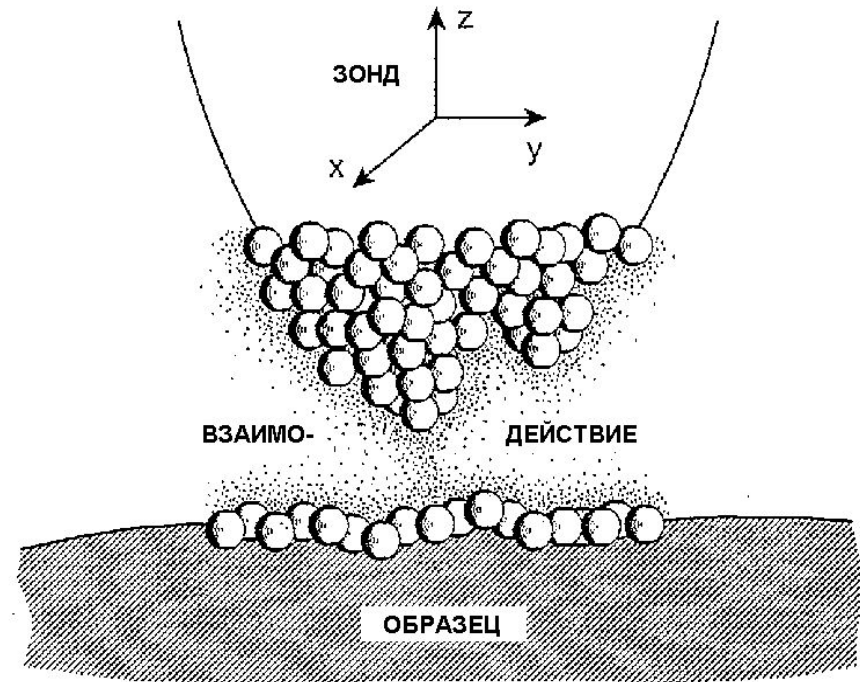
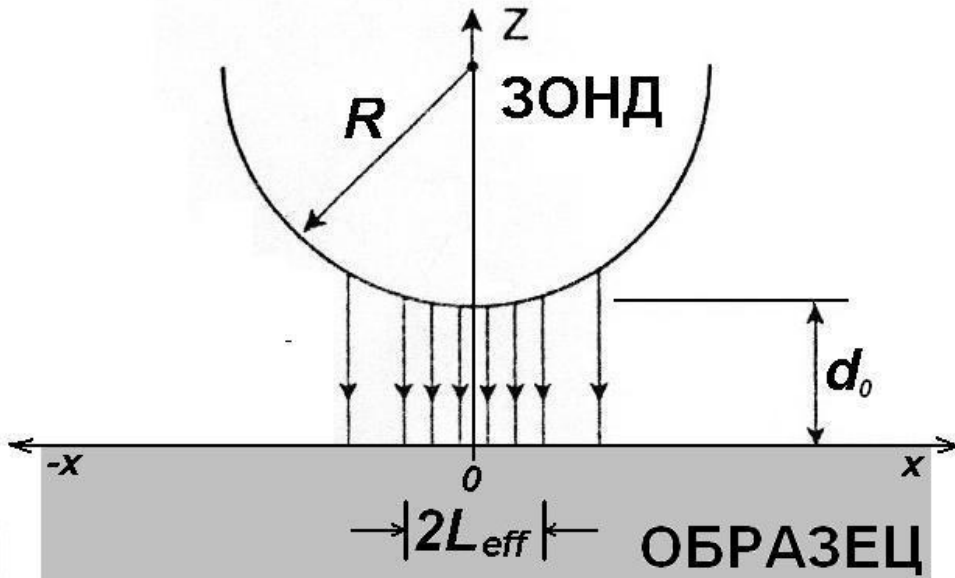
Оценка величины туннельного тока

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

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

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

Пространственное разрешение СТМ



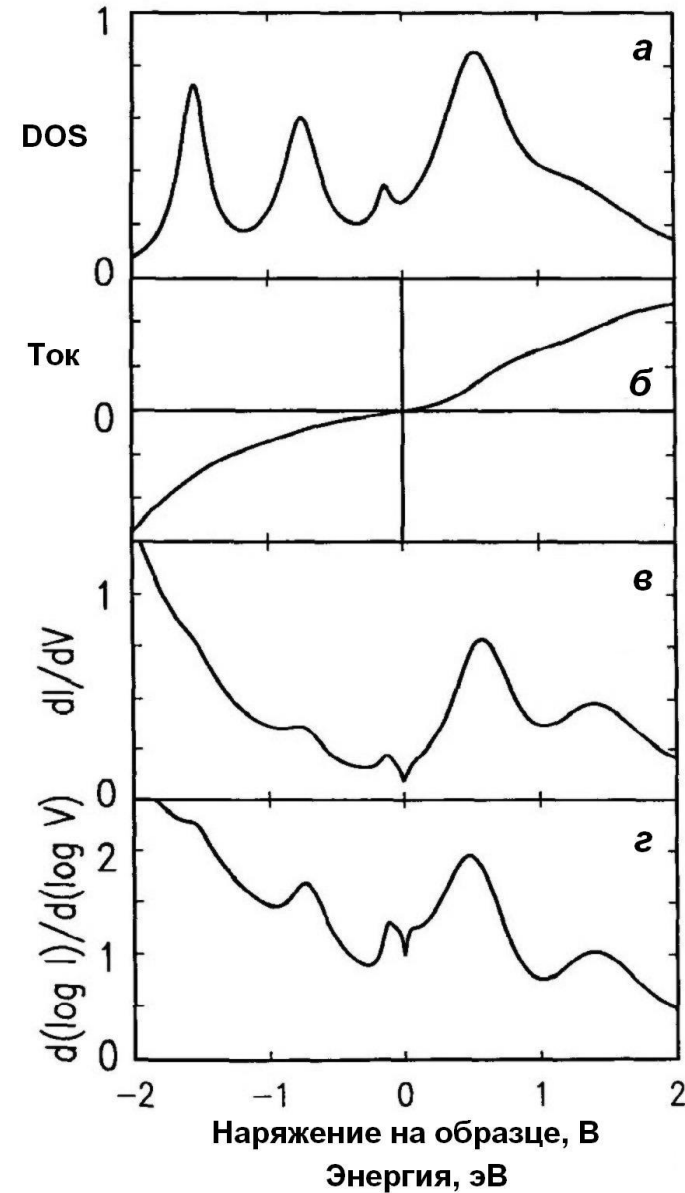
Лекция 3 Сканирующая туннельная спектроскопия.

Дифференциальная туннельная проводимость

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

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

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



Монтаж СВВ камеры СТМ/АСМ на комплексе анализа поверхности и наноструктур Multiprobe МХРС 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).

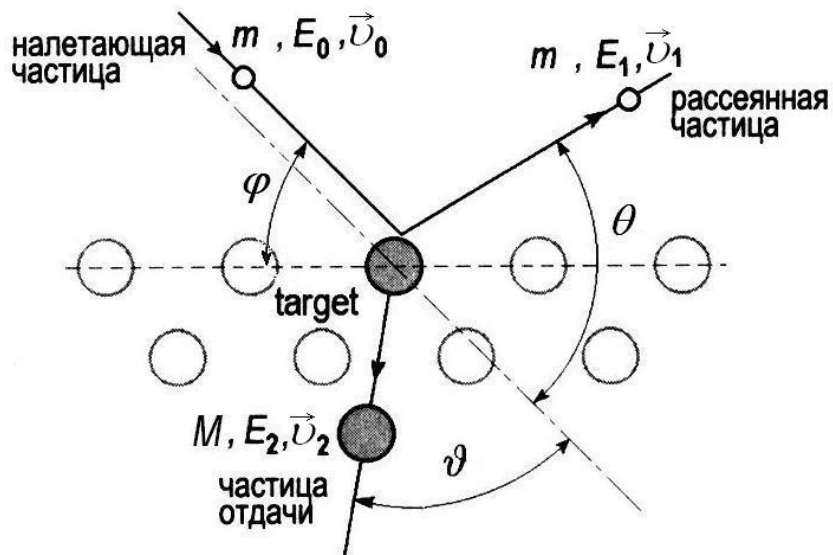
Особенности метода СРМИ: Глубина зондирования один-два атомных слоя поверхности, вследствие:

- 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.



$$E_1 = kE_0$$

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

$$\mu = M / m$$

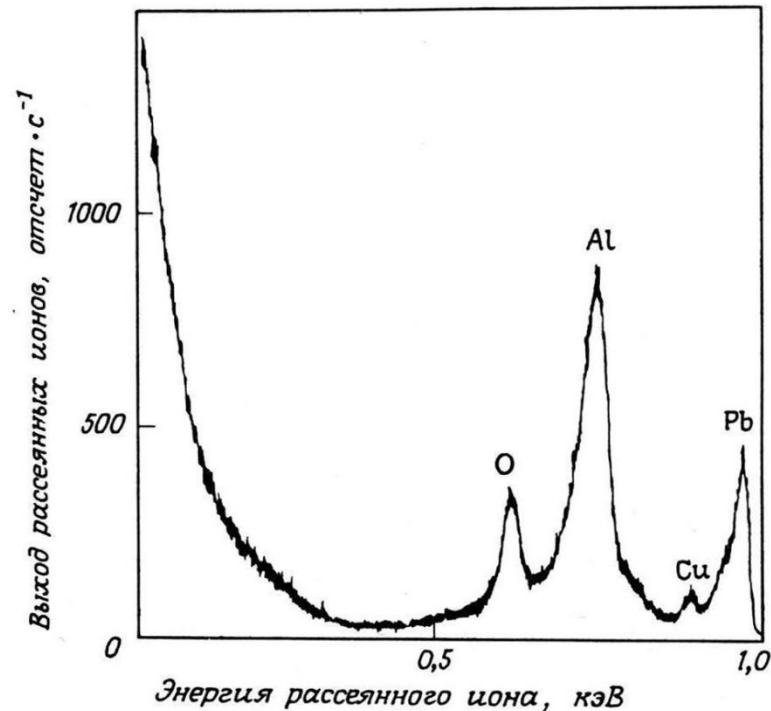
знак «+» при рассеянии на тяжелом атоме,
знак «-» при рассеянии на легком атоме

Учет неупругих потерь энергии – фактор Q:

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

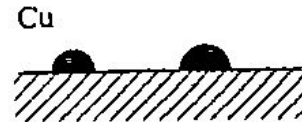
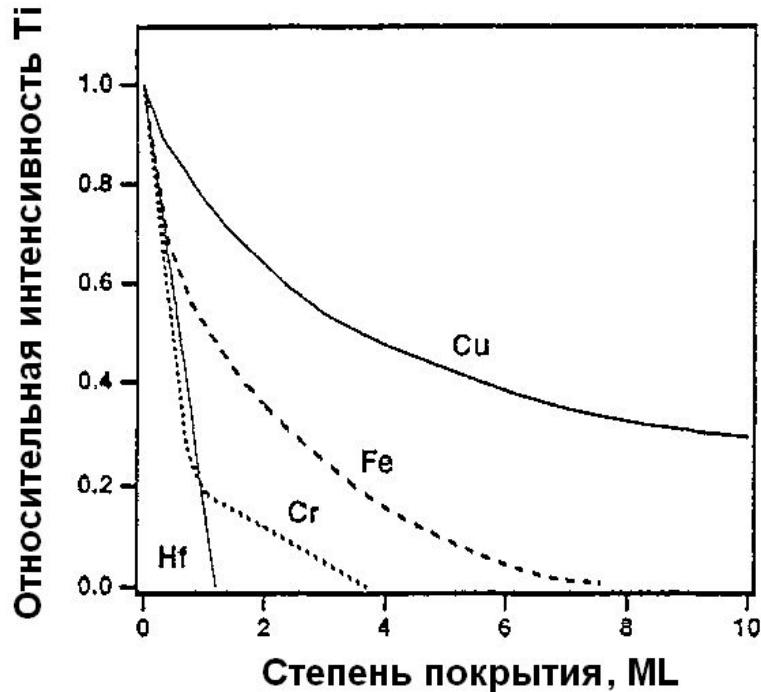
$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 P_i$$

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)



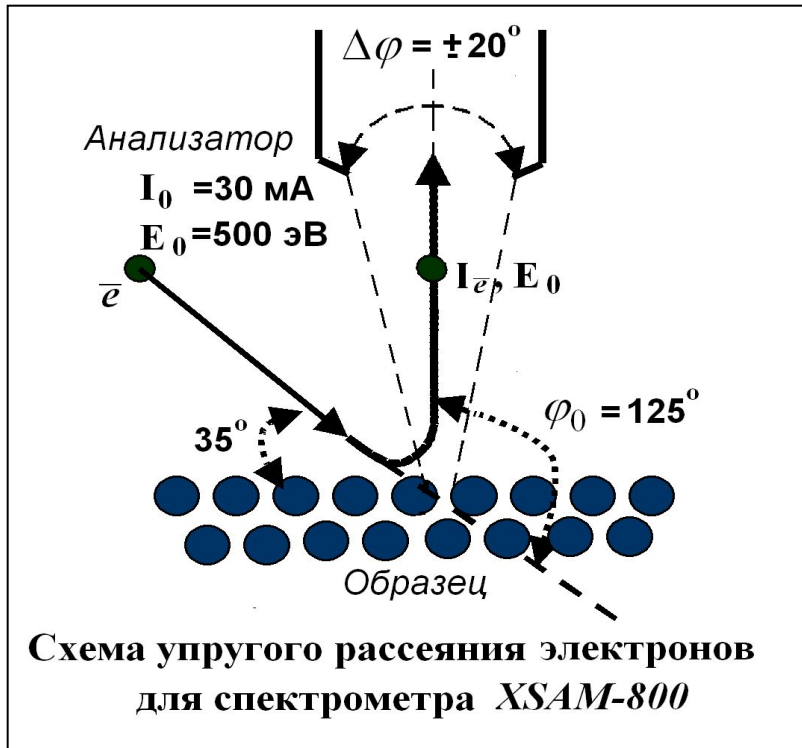
послойный рост (механизм Странского-Крастанова)



TiO₂(110)



Спектроскопии рассеяния электронов на отражение СРЭО



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

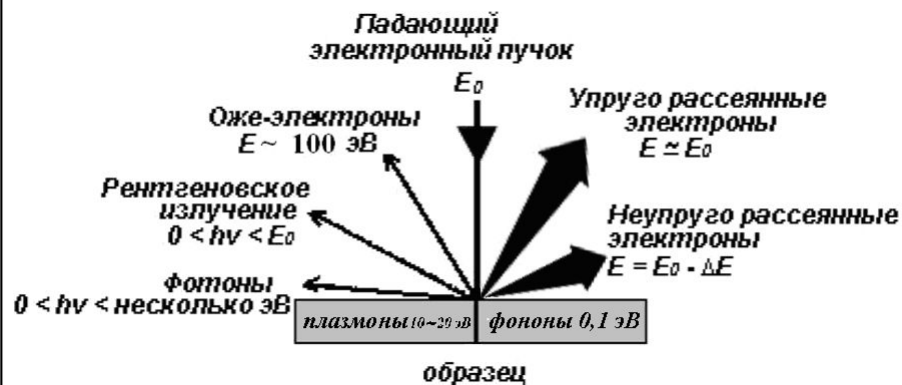
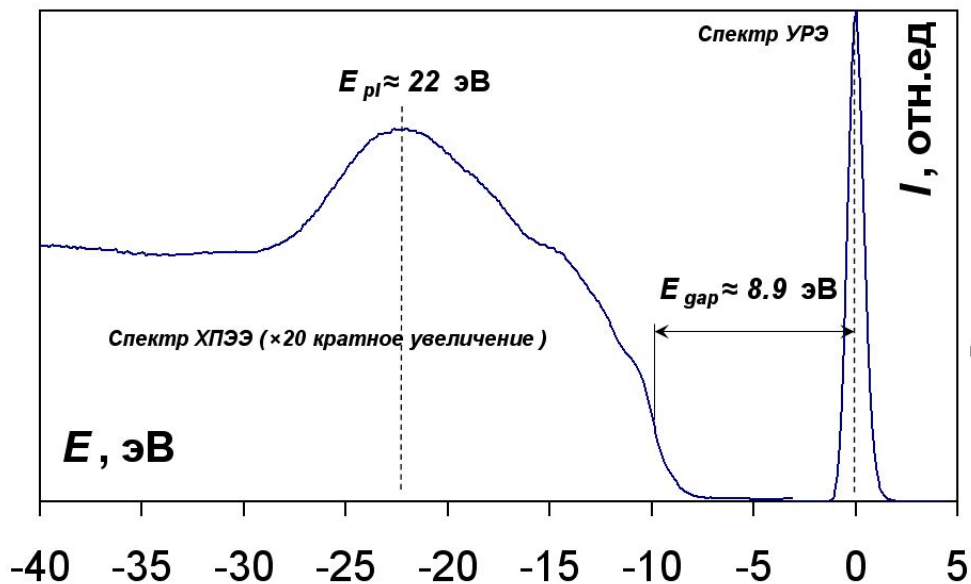
$$\frac{d\sigma}{d\Omega}$$

- дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на атомах образца;

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

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

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов СХПЭЭ



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

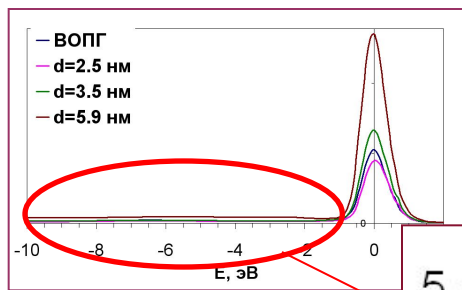
- дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов на атомах образца;

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



Экспериментальные спектры рассеяния отраженных электронов для системы кластеров Au

Спектры неупругого-рассеянных электронов



Возбуждение
плазмонов и
межзонных
переходов

