

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
Факультет: Машиностроительные технологии (МТ)  
Кафедра: Электронные технологии в машиностроении (МТ 11)



МГТУ  
им. Н.Э. Баумана

# Физико-химические основы нанотехнологий

Сидорова

Светлана

Владимировна

*канд. техн. наук,*

*доцент кафедры МТ 11*

*МГТУ им. Н. Э. Баумана*



# **Модуль 2**

## **«Методы анализа наноматериалов и наносистем»**

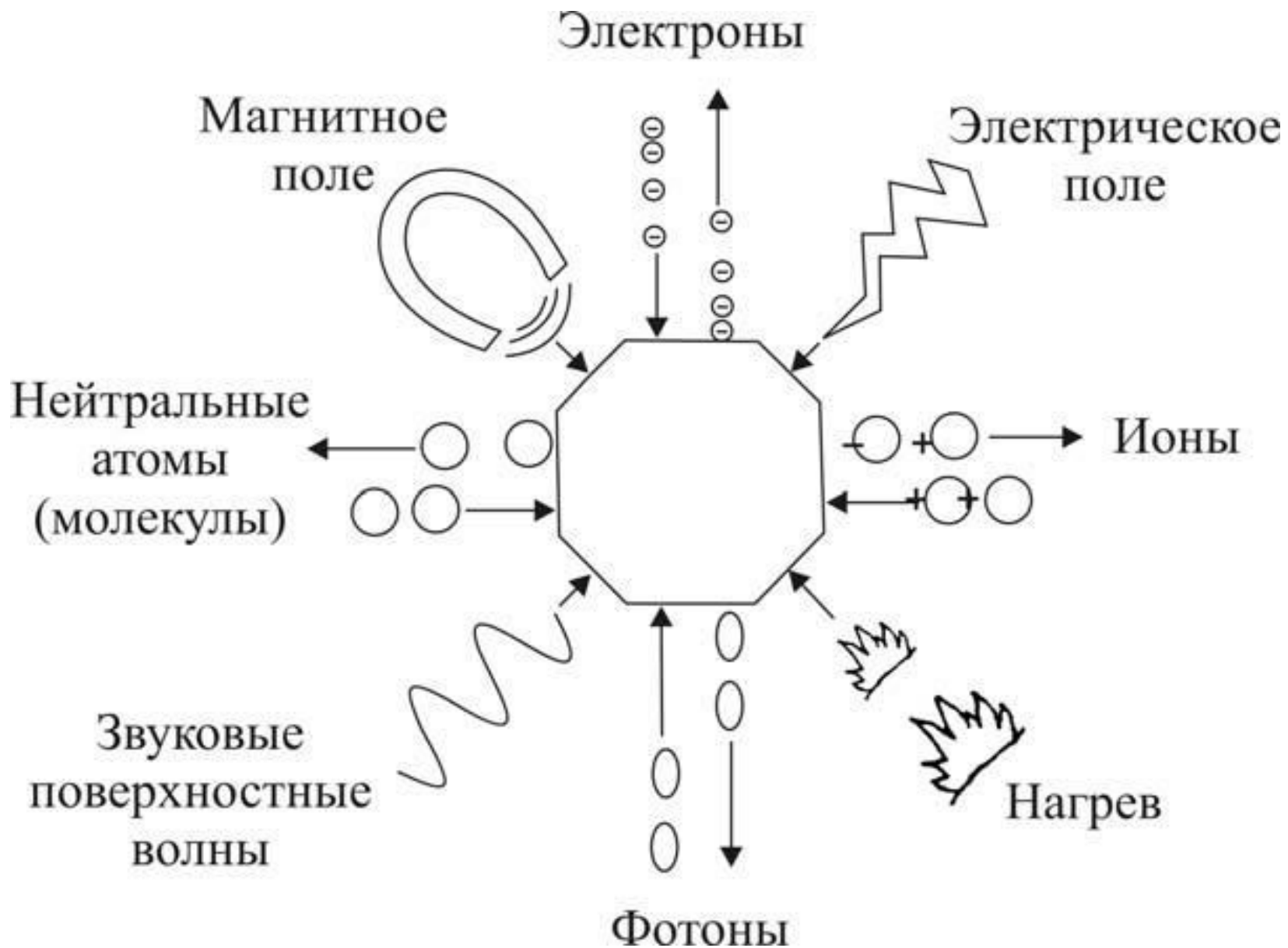
### **Лекция 1.1**

#### **«Методы анализа поверхности»**

# Методы анализа поверхности



МГТУ  
им. Н.Э. Баумана



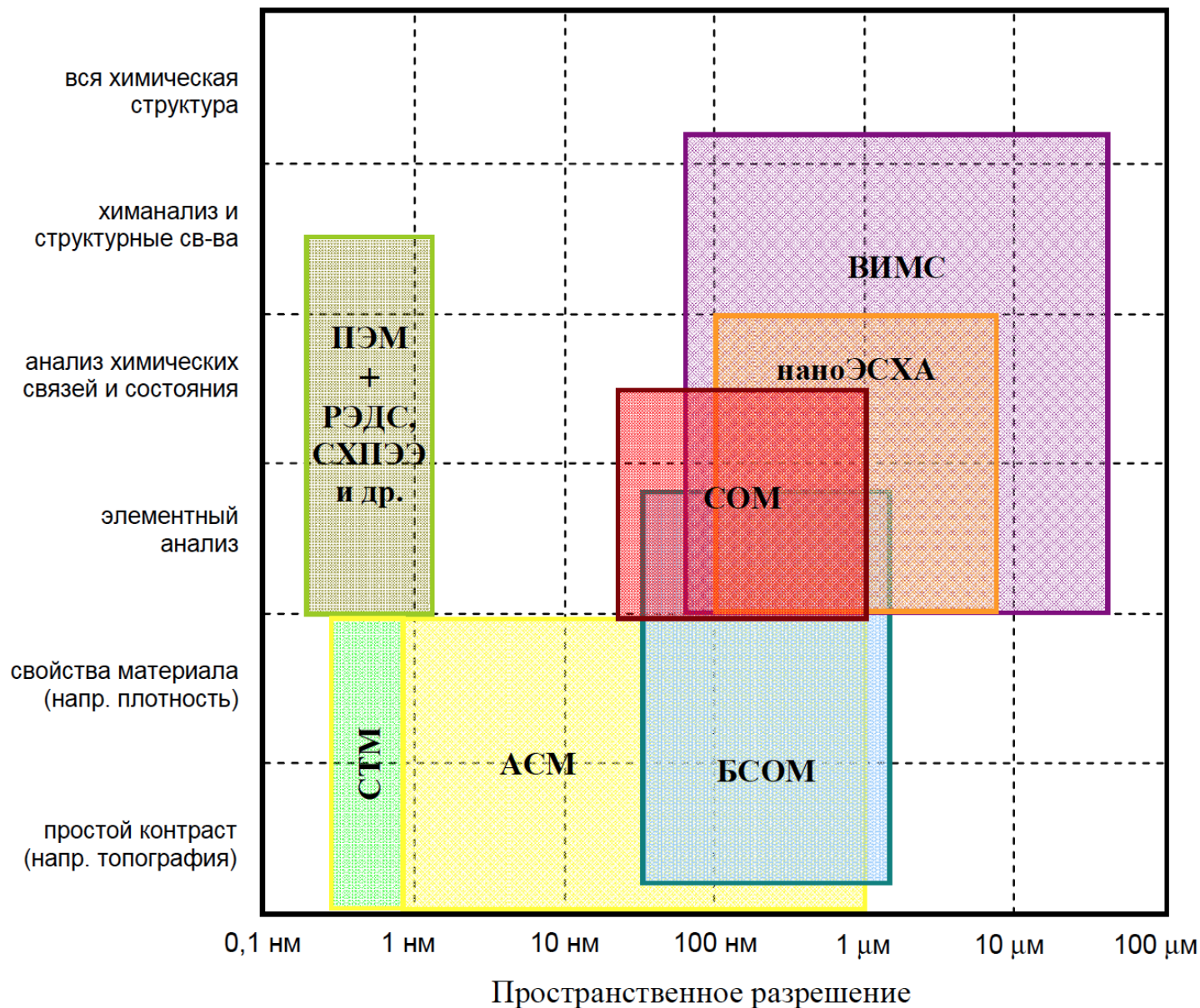
*Если бы, — говорит, — был лучше  
мелкоскоп, который в пять миллионов  
увеличивает, так вы изволили бы, —  
говорит, — увидеть, что на каждой  
подковинке мастерово имя  
выставлено: какой русский мастер  
ту подковку делал.*

*Н. Лесков «Левша»*

# Методы анализа поверхности



МГТУ  
им. Н.Э. Баумана



**Нанодиагностика –**  
совокупность  
специализированных методов  
исследования, направленная на  
изучения физико-химических  
свойств наносистем,  
наноматериалов, анализ  
наноколичеств вещества,  
измерения количественных  
параметров с наноточностью.



# Методы анализа поверхности

Метод		Атомная структура	Элементный состав	Электронные свойства
Русское на- звание	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	-	-	+

## Расшифровка сокращенных названий методов:



РСА – рентгеноструктурный (или рентгенодифракционный) анализ  
РЭС – рентгеновская эмиссионная спектроскопия  
РАС – рентгеновская абсорбционная спектроскопия  
ПТСРСП – протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения  
ОСРСРСП – околороговая структура рентгеновского спектра поглощения  
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия = ЭСХА – электронная спектроскопия для химического анализа  
УФЭС – ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия  
ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия  
РОЭС – возбуждаемая рентгеновским излучением оже-электронная спектроскопия  
РСМА – рентгеноспектральный микроанализ ИФЭС – инверсионная фотоэмиссионная спектроскопия  
ОЭС – оже-электронная спектроскопия  
СОЭМ – сканирующая оже-электронная микроскопия  
ДМЭ – дифракция медленных электронов  
ДБЭ – дифракция быстрых электронов  
СХПЭЭ – спектроскопия характеристических потерь энергии электронами  
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия  
РЭМ – растровая электронная микроскопия

ИНС – ионно-нейтрализационная спектроскопия  
СРМИ – спектроскопия рассеяния медленных ионов  
СРБИ – спектроскопия рассеяния быстрых ионов  
ОРР – обратное резерфордское рассеяние  
ВИМС – вторично-ионная масс-спектроскопия  
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия  
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия  
СТС – сканирующая туннельная спектроскопия  
АСМ – атомно-силовая микроскопия  
МСМ – магнитно-силовая микроскопия  
ПЭМ – полевая эмиссионная микроскопия  
ПИМ – полевая ионная микроскопия  
ТПД – температурно-программируемая десорбция

- 1) Ввиду громоздкости русских аббревиатур в литературе обычно используют англоязычные сокращения EXAFS (ПТСРСП) и XANES (ОСРСРСП).
- 2) Просвечивающая электронная микроскопия.
- 3) Полевая эмиссионная микроскопия.

## Расшифровка сокращенных английских названий методов:



XRD – x-ray diffraction

XES – x-ray emission spectroscopy

XAS – x-ray absorption spectroscopy

EXAFS – extended x-ray absorption fine structure

XANES – x-ray absorption near-edge structure

XPS – x-ray photoelectron spectroscopy = ESCA – electron spectroscopy for chemical analysis

UPS – ultra-violet photoelectron spectroscopy

PES – photoelectron spectroscopy

XAES – x-ray excited Auger-electron spectroscopy

EDX/WDX – energy/wave dispersive x-ray microanalysis

IPES – inverse photoemission spectroscopy = BIS – bremsstrahlung isochromat spectroscopy

AES – Auger-electron spectroscopy

SAEM – scanning Auger-electron microscopy

LEED – low energy electron diffraction

HEED – high energy electron diffraction

EELS – electron energy loss spectroscopy

TEM – transmission electron microscopy

SEM – scanning electron microscopy

INS – ion neutralization spectroscopy

LEIS – low energy ion scattering spectroscopy

MEIS – medium energy ion scattering spectroscopy

HEIS – high energy ion scattering spectroscopy

RBS – Rutherford backscattering spectroscopy

SIMS – secondary ion mass spectrometry

SPM – scanning probe microscopy

STM – scanning tunneling microscopy

STS – scanning tunneling spectroscopy

AFM – atomic force microscopy

MFM – magnetic force microscopy

FEM – field emission microscopy

FIM – field ion microscopy

TPD – temperature programmed desorption

# Методы анализа

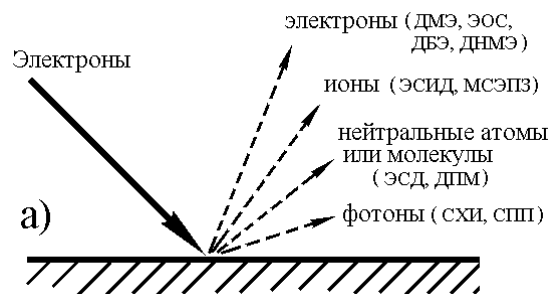
## по типам воздействия на объект



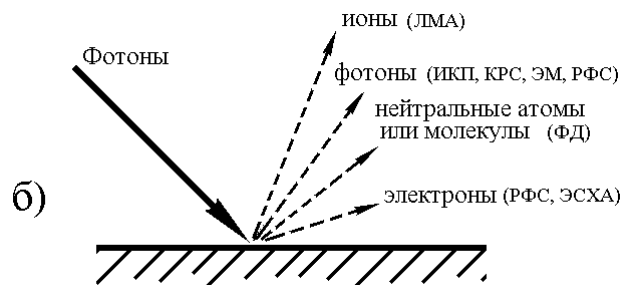
		Регистрируемый сигнал			
		$h\nu$	$e^-$	$N^\pm$	Прочее
Воздействие на исследуемый объект	$h\nu$	РСА, РЭС, РАС, ПТСРСП <sup>1)</sup> , ОСРСП <sup>1)</sup>	РФЭС, УФЭС, ФЭС, РОЭС		
	$e^-$	РСМА, ИФЭС	ОЭС, СОЭМ, ДМЭ, ДБЭ, СХПЭЭ, ПЭМ <sup>2)</sup> , РЭМ		
	$N^\pm$		ИНС	СРМИ, СРБИ, ОРР, ВИМС	
	$T, \text{ поле, прочее}$		ПЭМ <sup>3)</sup> , СТМ, СТС	ПИМ, ТПД	АСМ, МСМ



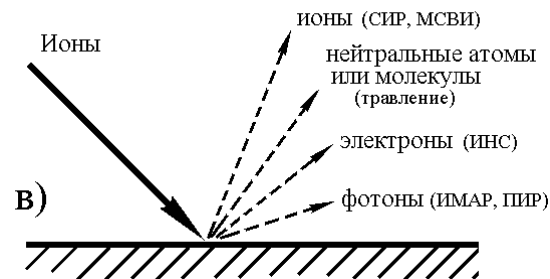
# Методы анализа поверхности



а)



б)



в)

а) методы, основанные на электронном облучении,

б) методы, основанные на облучении фотонами,

в) методы, основанные на ионном облучении

## РЕГИСТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
2. Оже-электронная спектроскопия
3. Спектроскопия электронных потерь энергии
4. Другие методы анализа, основанные на регистрации электронов

## РЕГИСТРАЦИЯ ИОНОВ

1. Вторично-ионная масс-спектроскопия
2. Резерфордское обратное рассеяние
3. Спектрометрия атомов отдачи, вылетающих вперед
4. Рассеяние ионов низких энергий
5. Анализ выхода ядерных реакций
6. Другие методы анализа, основанные на регистрации ионов

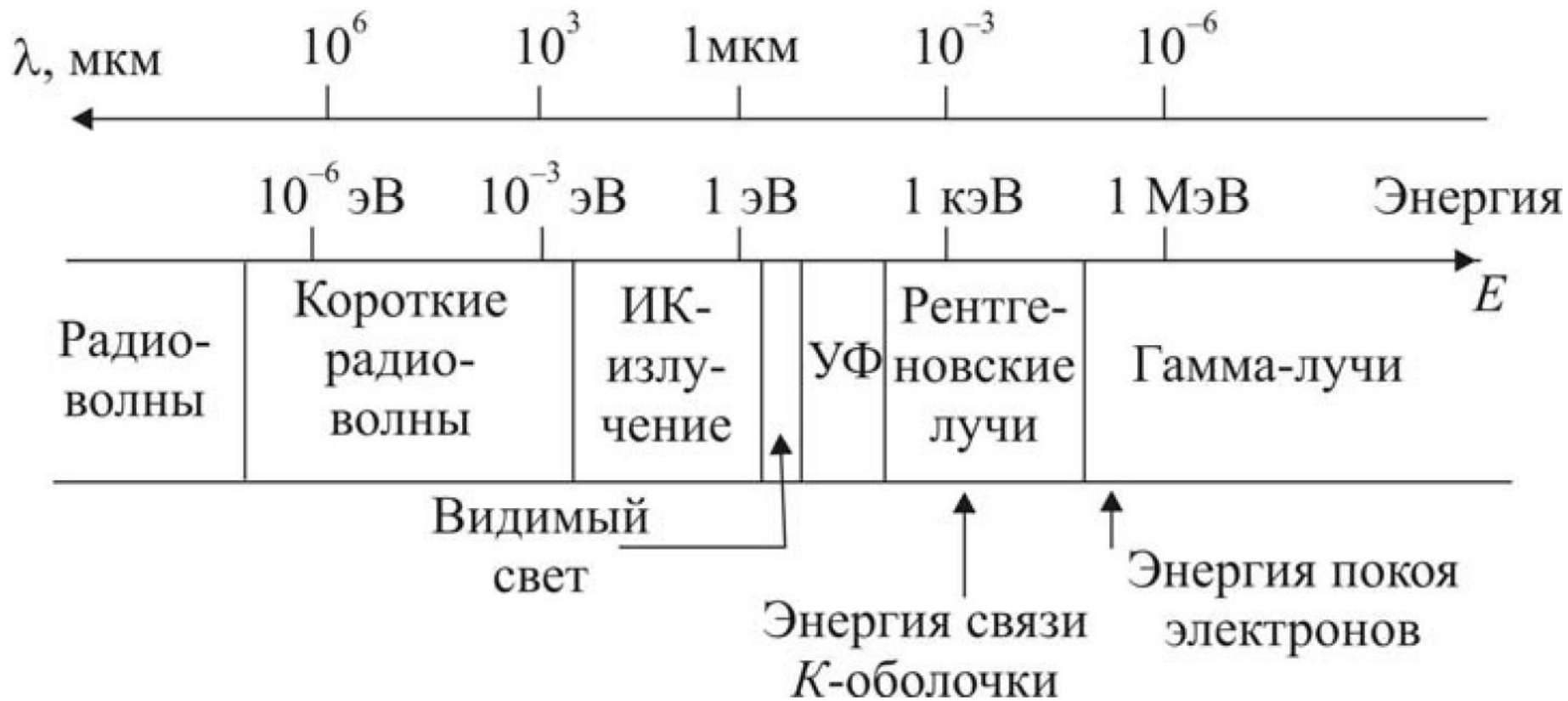
## РЕГИСТРАЦИЯ ФОТОНОВ

1. Электронный микроанализ
2. Анализ выхода рентгеновского излучения, возбуждаемого быстрыми ионами
3. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия полного отражения
4. Оптическая эмиссионная спектроскопия в тлеющем разряде
5. Ионно-лучевой спектрохимический анализ
6. Анализ поверхности с помощью лазерной абляции

# Фотоэлектронная спектроскопия



МГУ  
им. Н.Э. Баумана

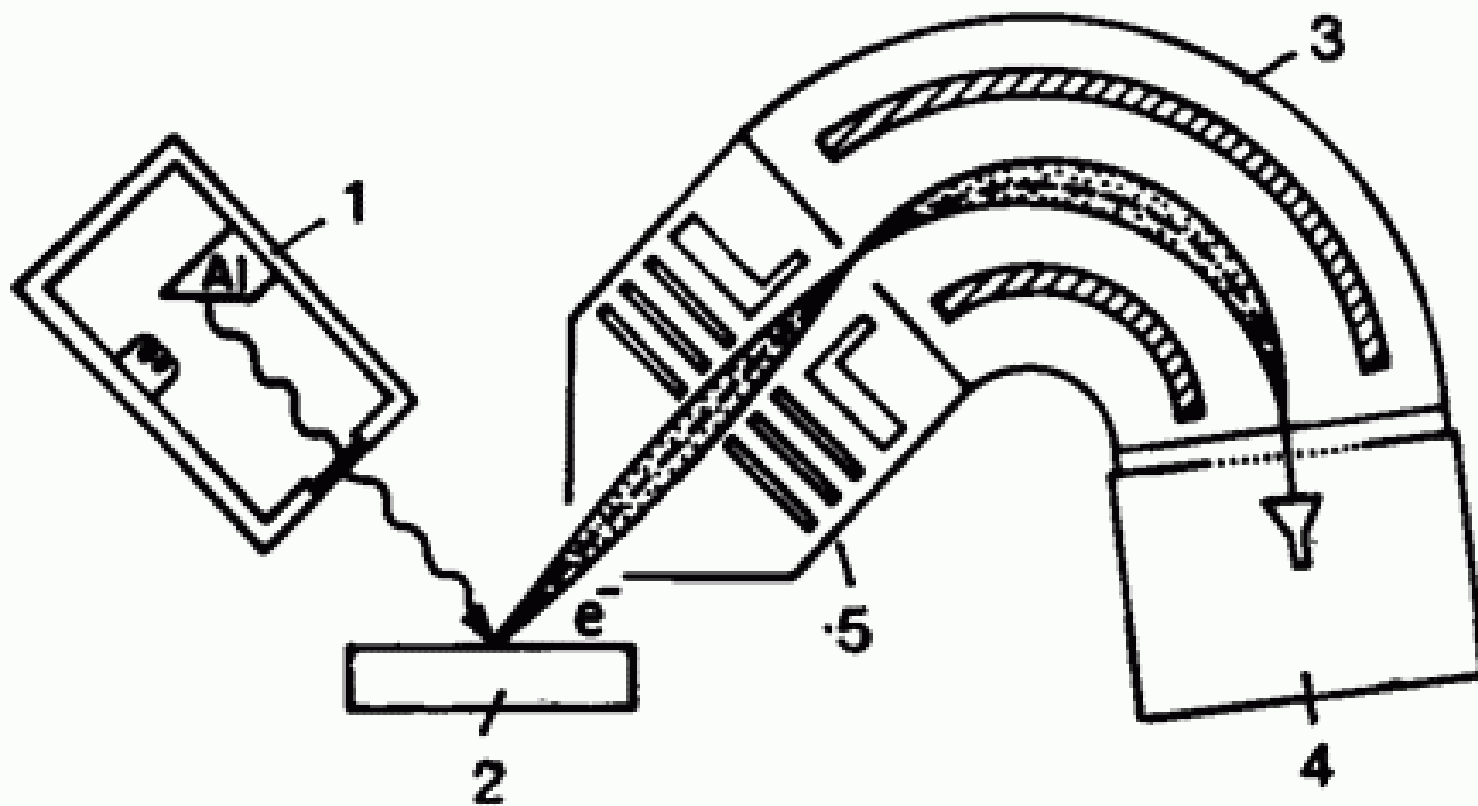


Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия соответствует налетающим фотонам с энергией 10-40 эВ в УФ-области; рентгеновская электронная спектроскопия соответствует рентгеновской области энергий падающих фотонов 1200-1400 эВ.

Электромагнитный спектр с указанием областей энергий, используемых в фотоэлектронной спектроскопии

Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 344 с.

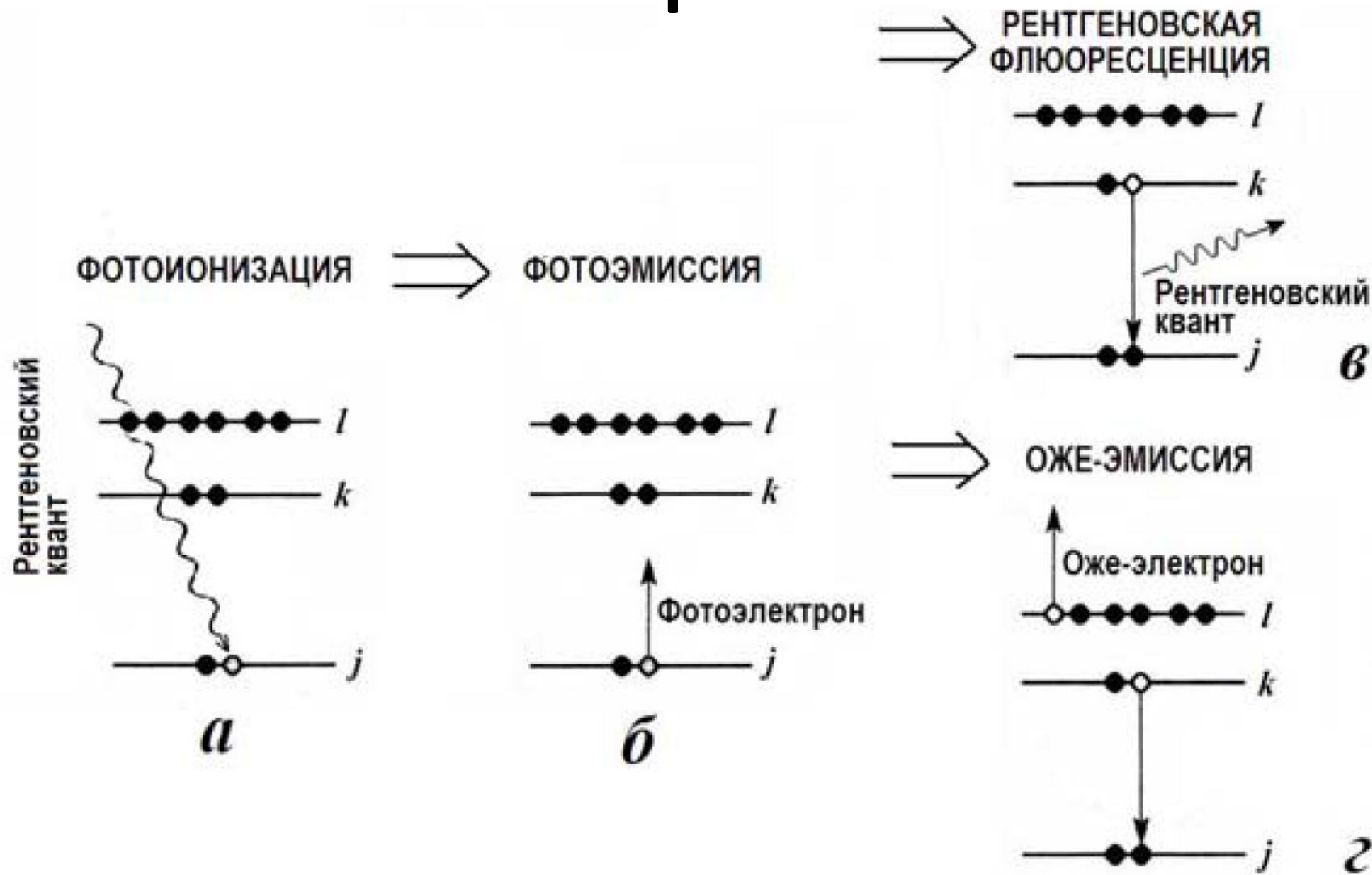
# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



Рентгеновское излучение возникает на алюминиевом аноде (1) при бомбардировке электронами, испускаемыми нитью накала. Падая на образец (2), рентгеновское излучение вызывает появление фотоэлектронов, которые после прохождения электронного анализатора энергии (3) и электронно-оптической системы (5) регистрируются детектором (4).

Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. — М.: Мир, 1989. — 344 с.

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



Схематическое представление процессов фотоионизации (а), фотоэмиссии (б), рентгеновской флюоресценции (в) и оже-рекомбинации (г)

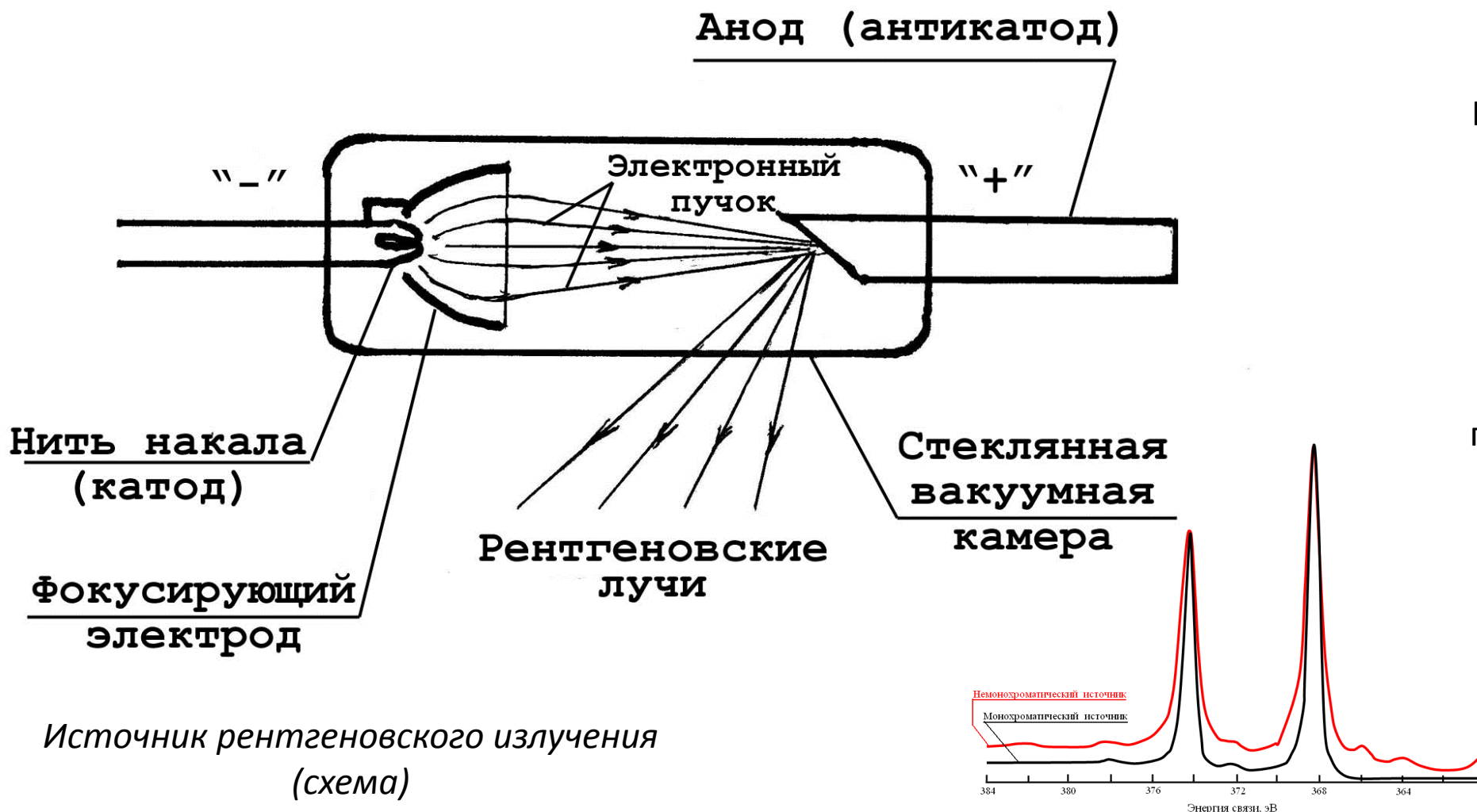
Троян В.И. и др. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана: Уч. пособие. М.: МИФИ, 2008. 260 с.

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



## Источник РИ

Источник излучения состоит из катода и анода. Катод представляет собой нить накала и служит источником электронов, работающим на эффекте термоэлектронной эмиссии. Разность потенциалов, прикладываемая между катодом и анодом, ускоряет электроны, торможение которых в материале анода сопровождается эмиссией тормозного и характеристического рентгеновского излучения.



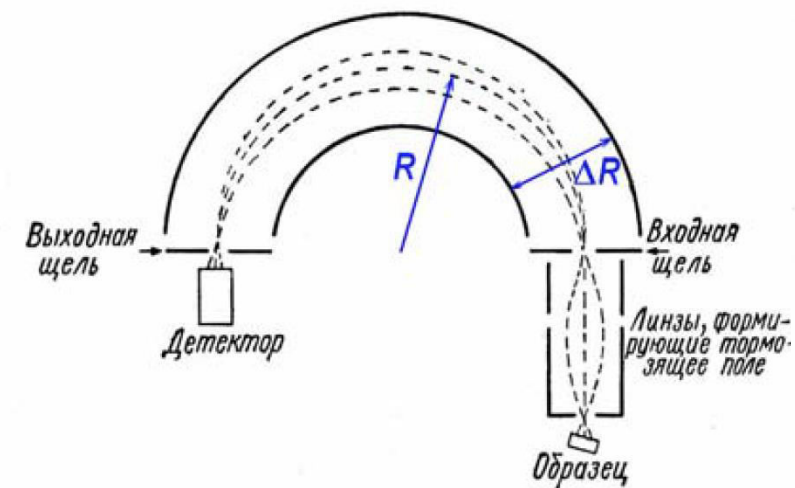
Использование монохроматора позволяет уменьшить ширину рентгеновского источника, что увеличивает разрешение спектрометра.

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

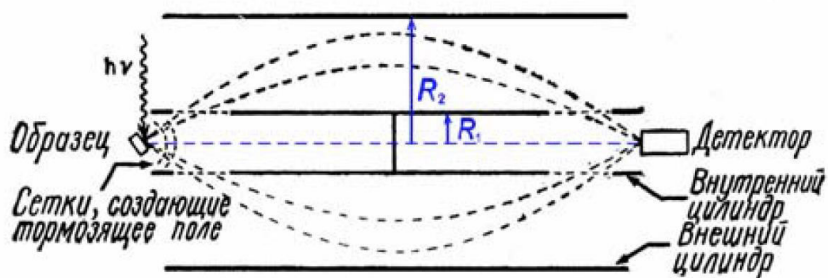


## Энергоанализатор

Энергоанализатор необходим для того, чтобы измерять число фотоэлектронов в зависимости от их энергии. Анализатор электронов может быть либо магнитным, либо электростатическим, он должен находиться в условиях СВВ и быть изолированным от внешних магнитных и электрических полей (в том числе от магнитного поля Земли). В электростатических энергоанализаторах внешние магнитные поля устраняют при помощи специальных экранов.



Концентрический полусферический анализатор (схема)



Анализатор типа «цилиндрическое зеркало» (схема)

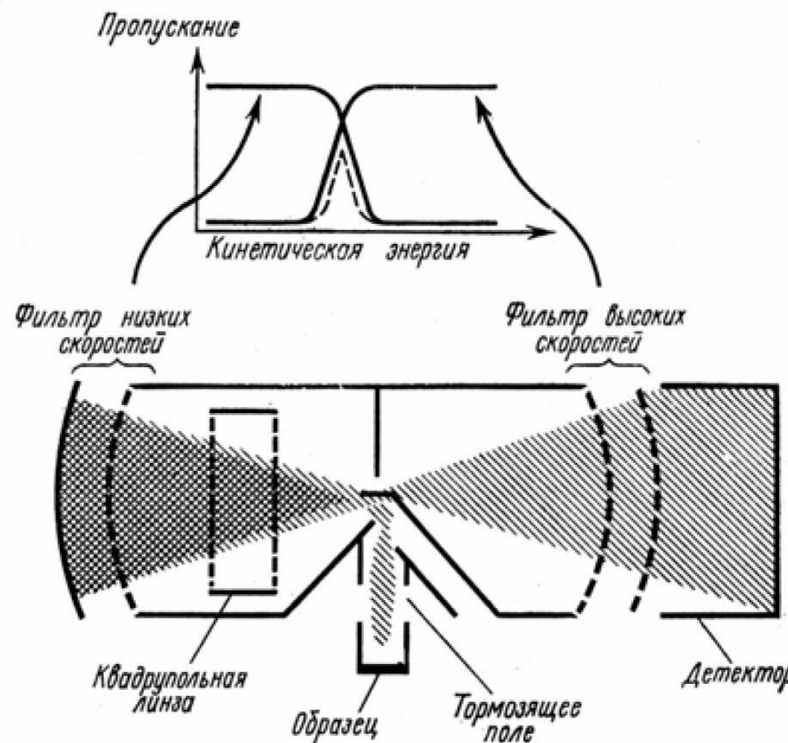
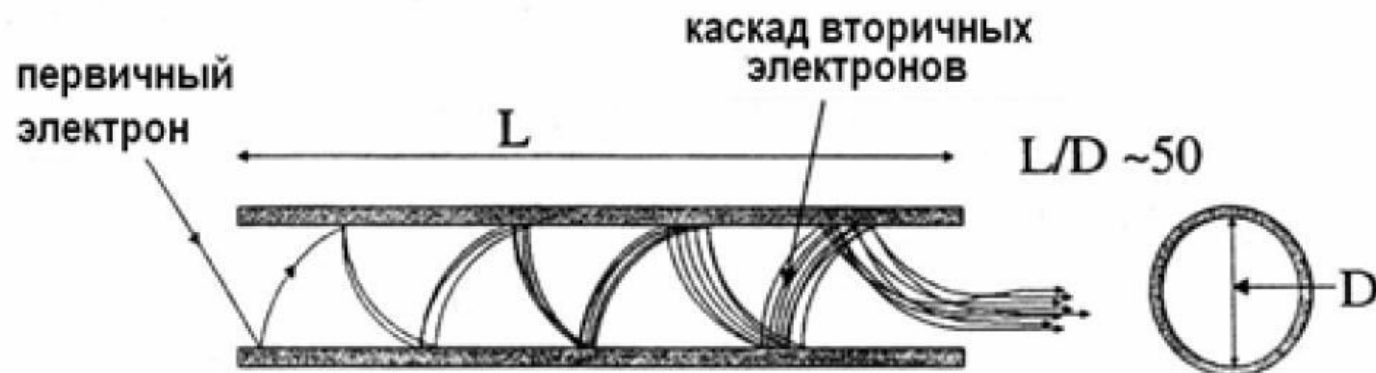


Схема устройства бездисперсионного энергоанализатора и зависимость коэффициента отражения фильтра низких энергий и коэффициента пропускания фильтра высоких энергий от кинетической энергии электронов.

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



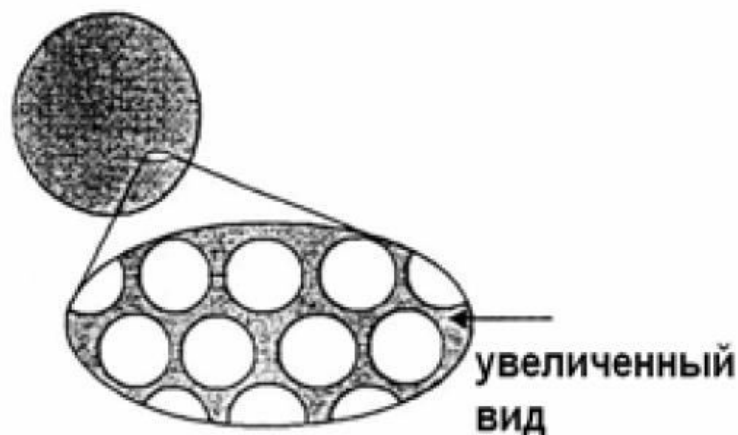
## Детектор



а) Схема прямого каналного электронного умножителя



б) схема изогнутого умножителя



в) Схема многоканального умножителя в виде пластины

Спектр фотоэлектронов представляет собой зависимость числа фотоэлектронов, попадающих в детектор, от величины их кинетической энергии. По кинетической энергии, учитывая поправку на работу выхода спектрометра, находят энергию связи. Окончательный анализ химического состава образца проводится по спектру интенсивности фотоэлектронов от энергии связи.

# Оже-электронная спектроскопия

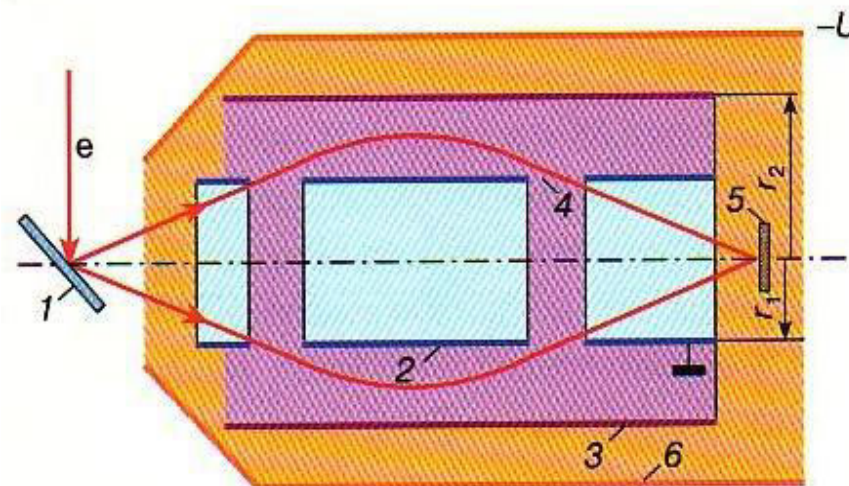
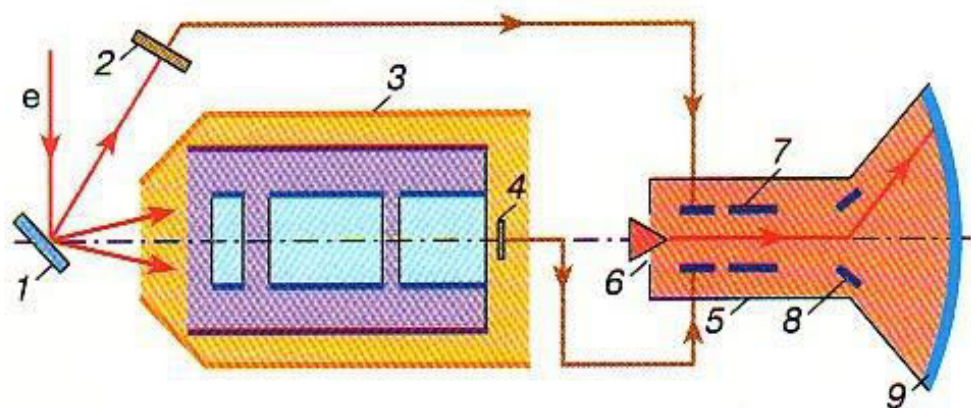


Схема растрового оже-спектрометра:

1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов,

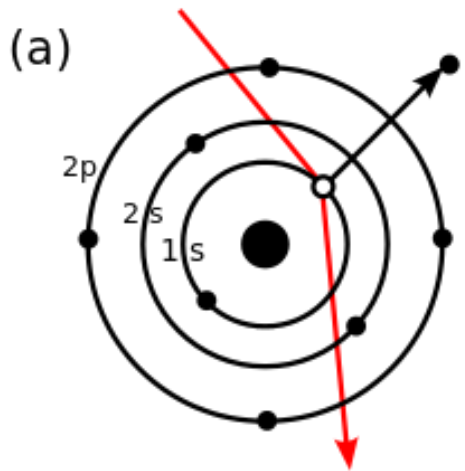
3 – энергоанализатор, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения раstra, 9 – экран электронно-лучевой трубки.

Схема энергоанализатора типа

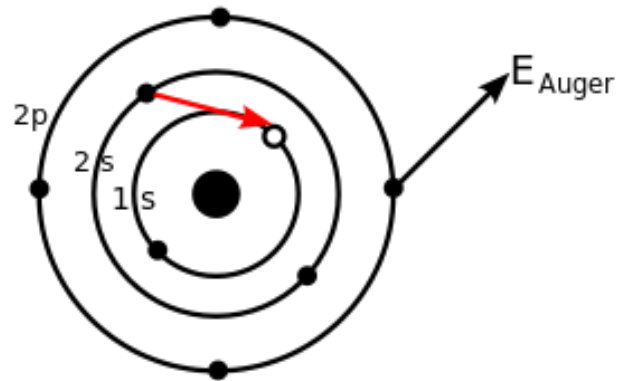
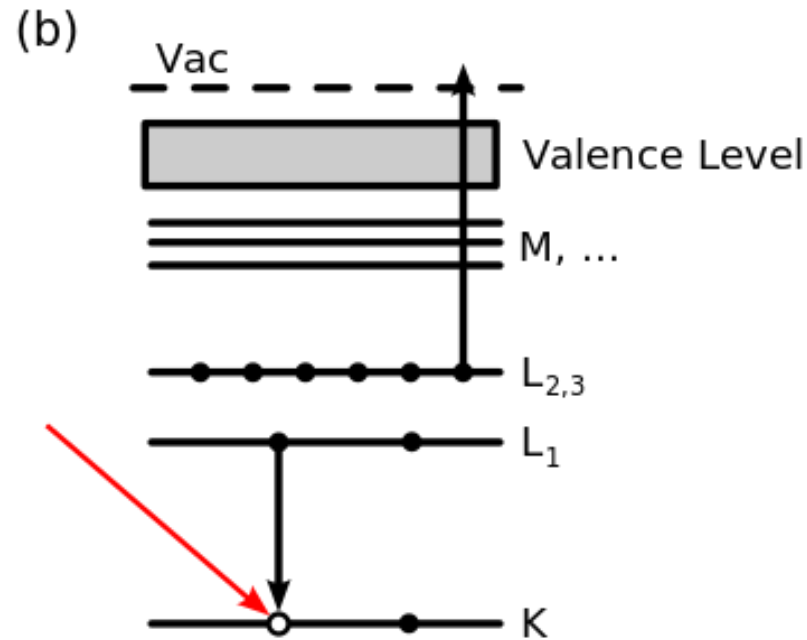
“цилиндрическое зеркало”: 1 – образец, 2 – внутренний цилиндр, 3 – внешний цилиндр, 4 – окна для входа и выхода электронов, 5 – коллектор, 6 – магнитный экран.



# Оже-электронная спектроскопия



Electron collision



Auger electron emission

**Оже-эффект** – эмиссия электрона из атома, происходящая в результате безызлучательного перехода при наличии в атоме вакансии на внутренней электронной оболочке. Обнаружен Пьером Оже (P. V. Auger) в 1925 г.

Малая глубина анализа, что делает его пригодным для исследования поверхности.

По Оже-спектрам можно определить элементарный состав приповерхностных слоев твердых тел, получать информацию о межатомных взаимодействиях, осуществлять химический анализ газа.

Детектируются все элементы с атомным номером выше He.

Предел детектирования от 1 до 0,1 атомного %.

Пространственное разрешение  $\leq 100\text{\AA}$ .

# Оже-электронная спектроскопия



## Особенности метода ОЭС:

- поверхностная чувствительность метода;
- чувствительность к химическому состоянию элементов;
- возможность сканирования образца сфокусированным электронным пучком, позволяющая получать карту распределения элементов по поверхности образца (оже-электронная микроскопия) с субмикронным разрешением (в совокупности с послойным ионным травлением можно также получить трехмерную карты распределения элементов в поверхностных слоях образца);
- использование анализаторов электронов типа цилиндрического зеркала, обладающих большей чувствительностью по сравнению с другими типами анализаторов.

## Преимущества использования электронного пучка:

- простота получения электронного пучка нужной энергии  $\sim 1.5 \div 5.0$  кэВ и интенсивностью  $\sim 1 \div 100$   $\mu\text{A}$ ;
- возможность фокусировки электронного пучка (до единиц микрон) и сканирования им поверхности образца, позволяющая получать информацию о локальном элементном составе образца (оже-электронная микроскопия).

# Сравнительный анализ РФЭС и ОЭС



Характеристика	РФЭС	ОЭС
Относительная чувствительность	$\leq 1 \text{ ML}$ , не чувствует H и He	$\leq 1 \text{ ML}$ , не чувствует H, He и атомарный Li
Глубина анализируемого слоя	3-10 нм	3-10 нм
Пространственное разрешение	Стандартный РФЭС $\sim 1$ мм; «наноЭСХА»: $\sim 100$ нм	$< 12$ нм
Количественный анализ тонкой структуры спектров	+	+/-
Качественный анализ	+	+