

*Московский Государственный Университет
имени М. В. Ломоносова
Научно-Образовательный Центр по нанотехнологиям*

Межфакультетский курс лекций

«Фундаментальные основы нанотехнологий»

Лекция 3. Методы исследования наносистем.

Дифракция рентгеновских лучей. Электронная микроскопия (ПЭМ, СЭМ). Зондовая микроскопия (СТМ, АСМ и др.). Методы оптической спектроскопии.

Тимошенко Виктор Юрьевич

профессор, Физический факультет МГУ

Какое излучение (частицы) имеет малую длину волны?

Нейтроны: $\varepsilon = p^2 / (2M_n) = h^2 / (2M_n \lambda^2)$, где $M_n = 1,675 \cdot 10^{-24}$ г масса нейтрона;

$\lambda = h/p$ – длина волны де Бройля

$$\lambda(\text{Å}) \approx 0,28 / [\varepsilon(\text{эВ})]^{1/2}$$

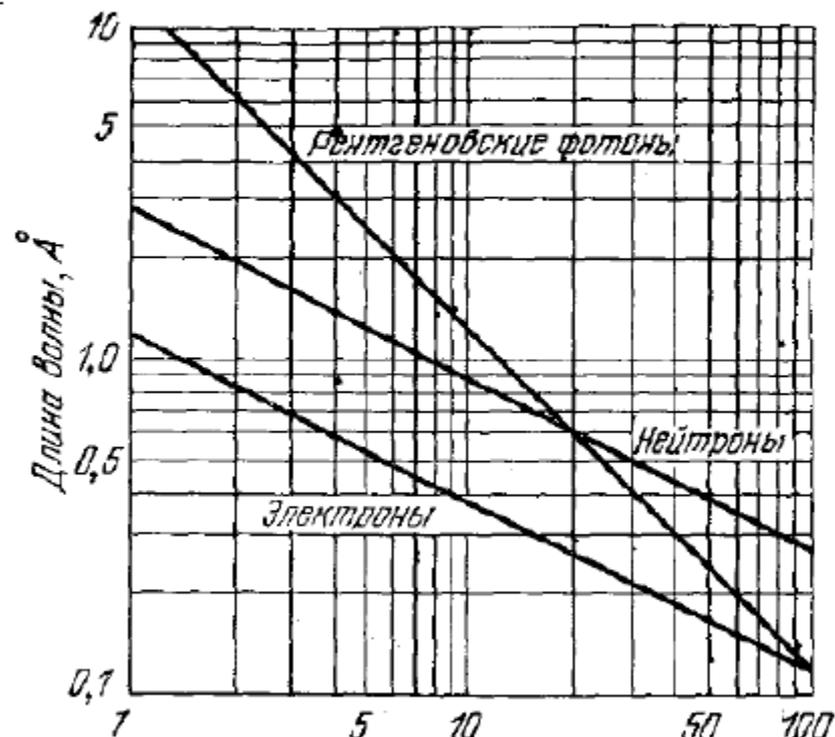
Для $\lambda = 1 \text{ Å}$, энергия нейтронов должна быть $\varepsilon \approx 0,08 \text{ эВ}$.

Электроны: энергия электрона связана с длиной волны де-Бройля соотношением $\varepsilon = h^2 / (2m\lambda^2)$, где $m = 0,911 \cdot 10^{-27}$ г – масса электрона.

$$\lambda(\text{Å}) \approx 12 / [\varepsilon(\text{эВ})]^{1/2}$$

Длина волны де-Бройля порядка 1-2 Å соответствует электронам с энергией 30 - 200 эВ.

Глубина проникновения таких электронов около 5 - 10 Å.



Энергия фотона, кэВ
Энергия нейтрона, 0,01 эВ
Энергия электрона, 100 эВ

Зависимость длины волны от энергии частиц для фотонов, нейтронов и электронов.

Рентгеновское излучение (X-rays)

Рентгеновское излучение: $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$,

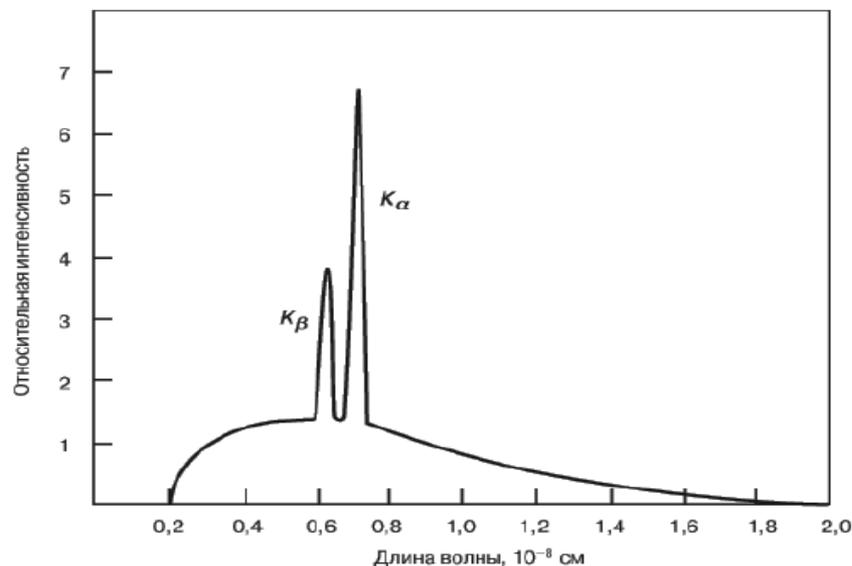
$h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж сек – постоянная Планка; ε - энергия кванта; c – скорость света; ν - частота и λ - длина э. м. волны.

$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж, $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см сек⁻¹ получаем $\lambda(\text{\AA}) = 12,4 / \varepsilon(\text{кэВ})$.

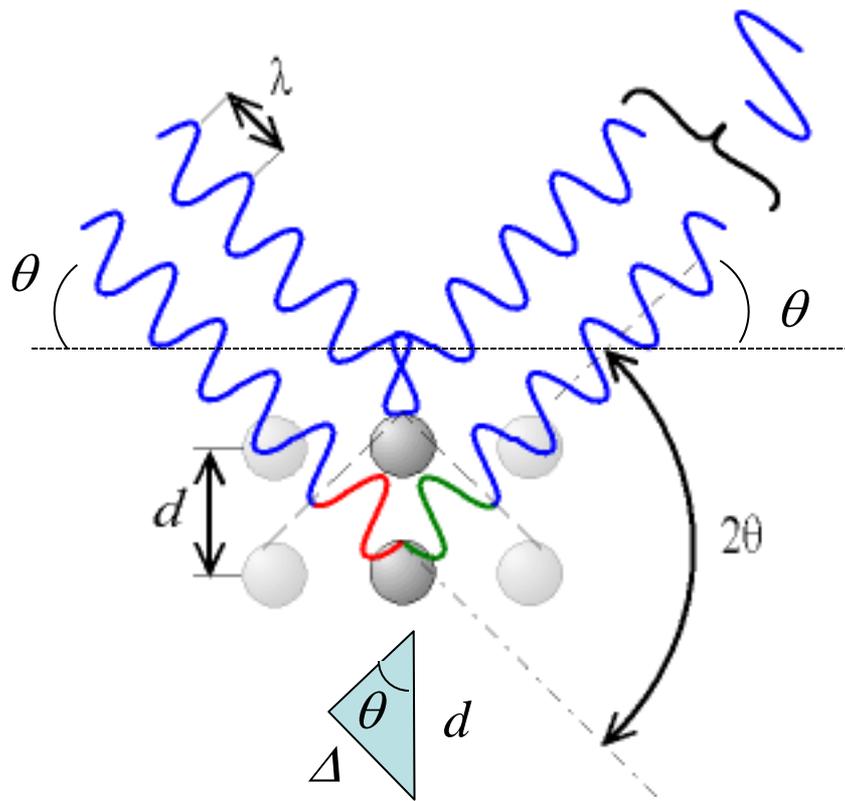
Источник рентгеновского излучения – тормозное излучение при бомбардировке металлической мишени электронами.

$K_{\alpha 1}$ линия меди: $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$; $K_{\alpha 1}$ линия молибдена: $\lambda = 0,709 \text{ \AA}$

Фотоны **рентгеновского излучения** имеют энергию от **100 эВ до 250 кэВ**, что соответствует излучению с частотой от $3 \cdot 10^{16}$ до $6 \cdot 10^{19}$ Гц и длиной волны **0,005—10 нм** (общепризнанного определения нижней границы диапазона рентгеновских лучей в шкале длин волн не существует).



Дифракция рентгеновских лучей (XRD)



Формула Брэгга-Вульфа
для максимумов
ИНТЕНСИВНОСТИ:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Условия применимости:

- 1) Безграничный идеальный кристалл;
- 2) показатель преломления = 1.

XRD и размеры кристаллов

В общем случае дифрагированное излучение с длиной волны λ распространяется в конечном угловом интервале $\theta \pm \Delta\theta$, где $\Delta\theta$ определяется числом отражающих атомных плоскостей n , поэтому, обратно пропорционально линейным размерам кристалла (подобно уширению пиков в дифракционной решетке).

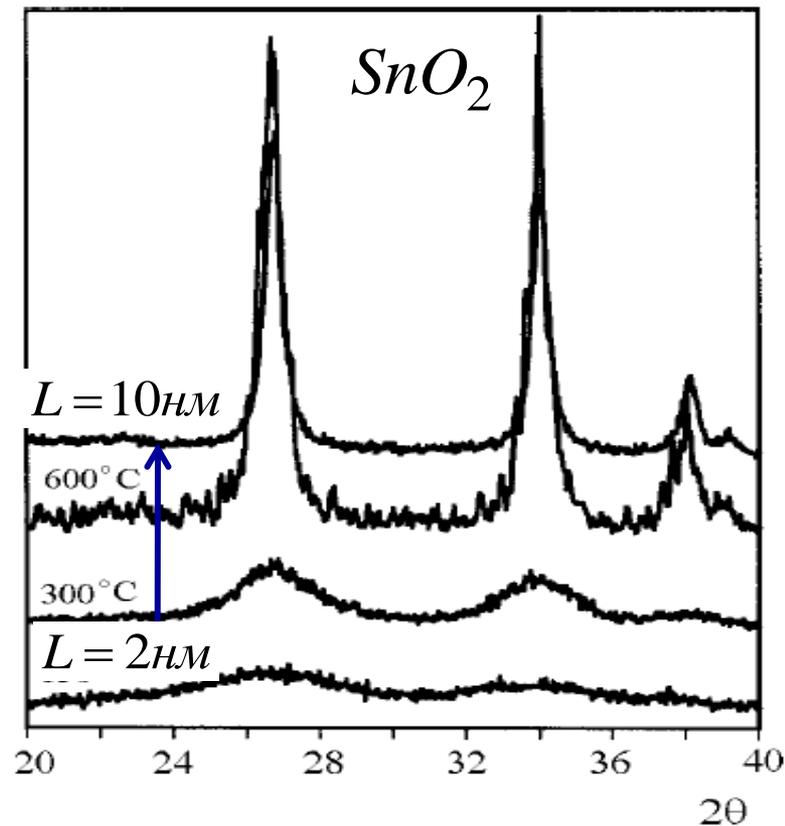

$$\Delta\theta = \frac{A\lambda}{Nd \cdot \cos\theta} = \frac{A\lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

Размер кристалла: $L = Nd$

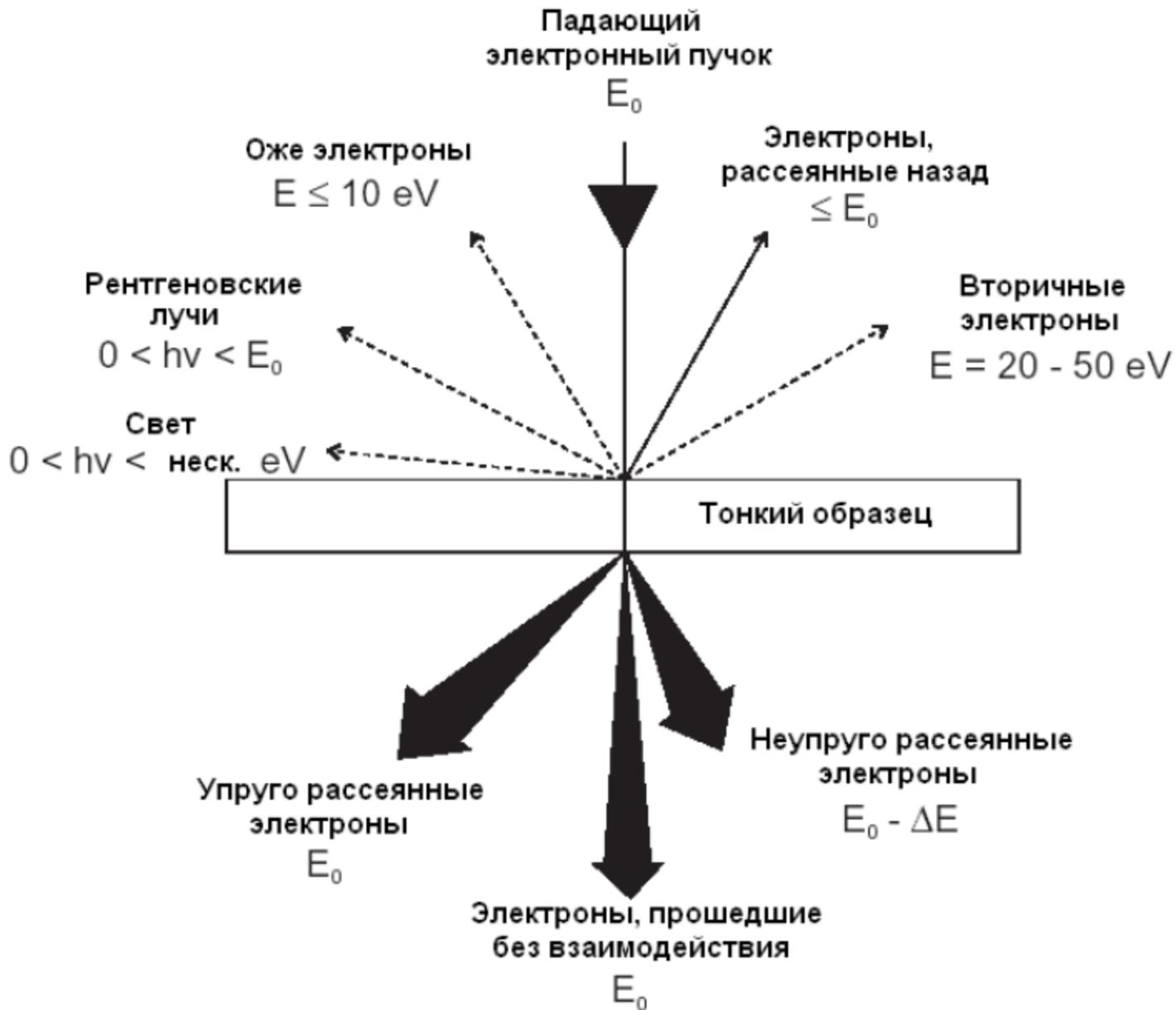
Безразмерный форм-фактор: $A \approx 1$

Формула Дебая-Шеррера
для определения размеров
нанокристаллов:

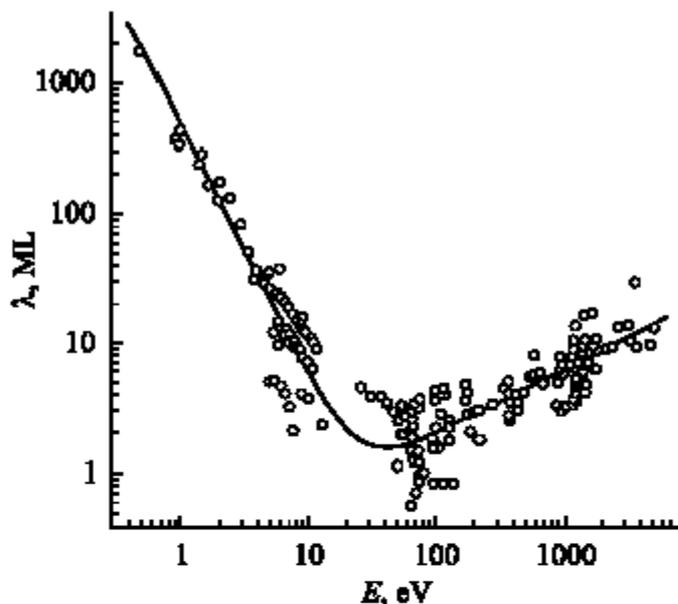
$$L = \frac{A\lambda}{\Delta\theta \cdot \cos\theta}$$



Основные процессы при взаимодействии электронного пучка с тонким слоем вещества

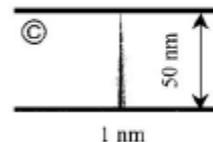
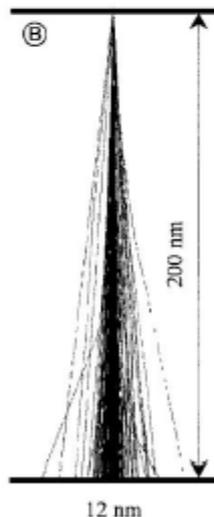
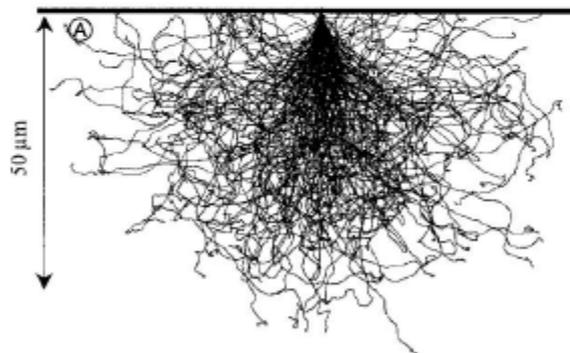


Взаимодействие электронов с веществом



Экспериментальные данные о длине свободного пробега электронов (количество монослоев) с различной кинетической энергией (эВ).

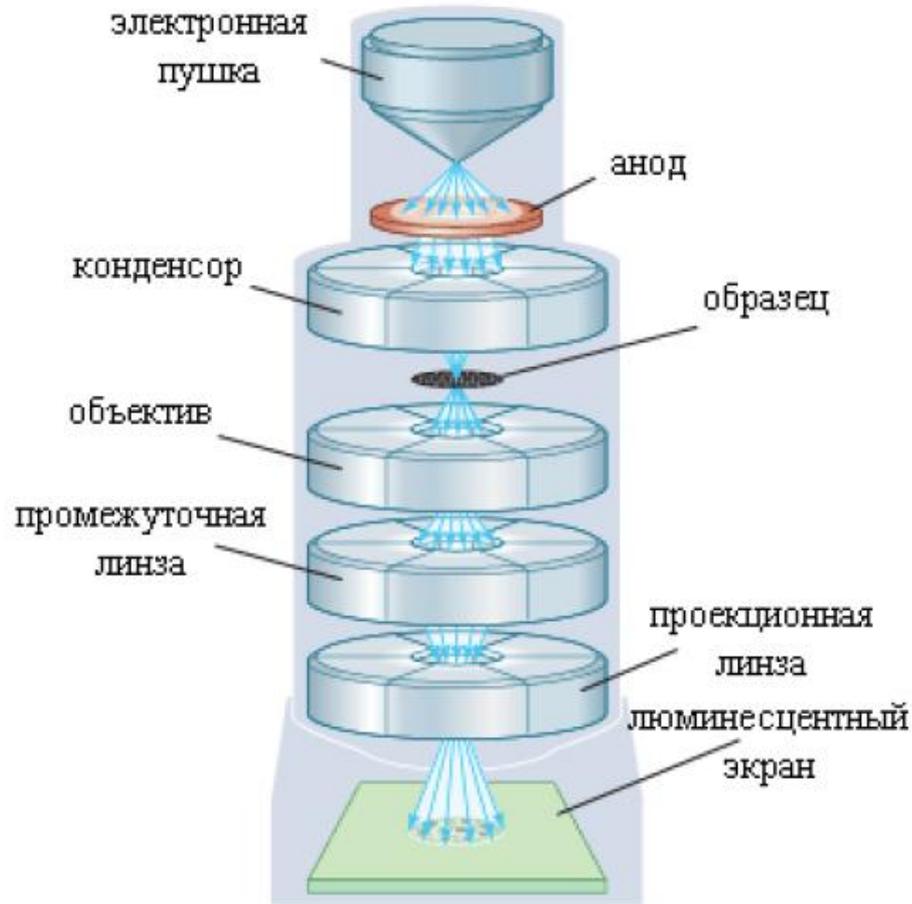
Глубина проникновения или выхода электрона при взаимодействии с конденсированным веществом составляет несколько ангстрем в диапазоне энергий 5...5000 эВ.



Электроны с высокой энергией проникают на большую глубину.

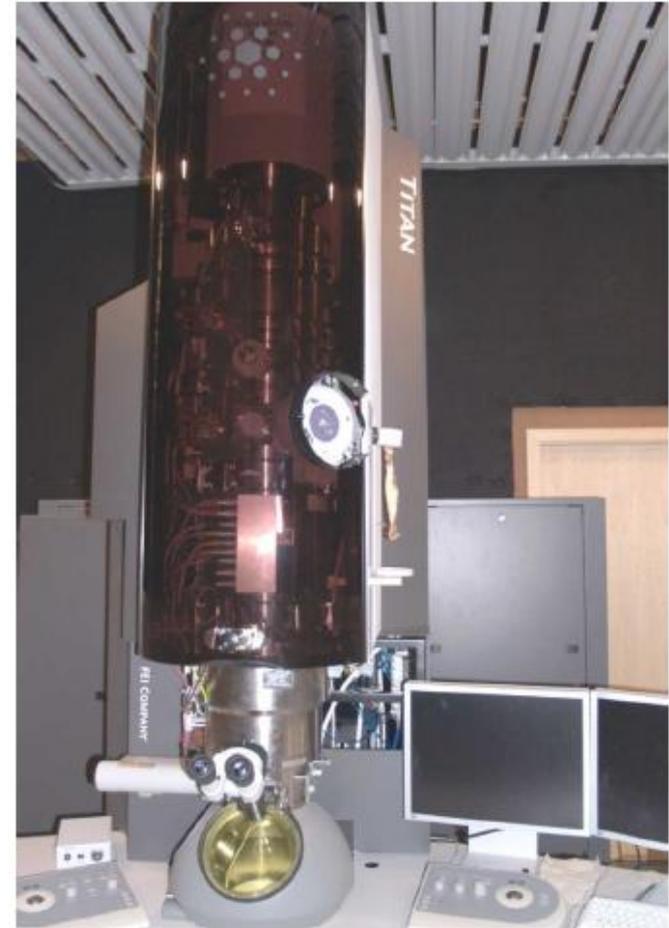
Пример: результат моделирования формы пучка электрона с энергией 100 кэВ в кремнии - (А) объемный образец 50 мкм; (В) – образец толщиной 200 нм; (С) – образец 50 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) *Transmission electron microscopy (TEM)*



Электроны эмитируются в электронном микроскопе посредством термоэлектронной эмиссии из нити накаливания (например, вольфрамовая проволока) либо посредством полевой эмиссии. Затем электроны ускоряются высокой разностью потенциалов (от 100 кВ до 3 МВ) и фокусируются на образце электромагнитными или электростатическими линзами. Прошедший через образец луч содержит информацию об электронной плотности, фазе и периодичности; которые используются при формировании изображения.

Просвечивающие микроскопы с коррекцией сферических aberrаций



**TITAN 80-300
(FEI, NETHERLANDS)**

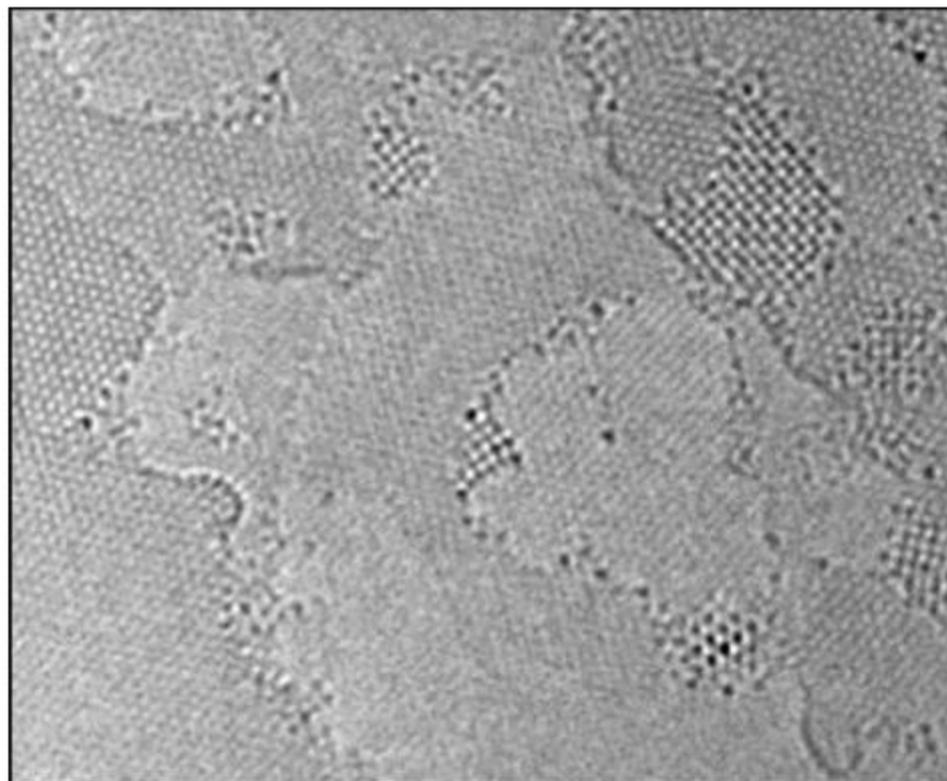
Поскольку электронные линзы не так хорошо фокусируют, как оптические, то разрешение ПЭМ составляет обычно 50-100 длин волн электронов и позволяет достичь предела в 0.1-0.3 нм (что дает возможность рассмотреть отдельные атомы в кристаллах). Для этого надо использовать высокие ускоряющие напряжения (~1 МэВ) и корректировать искажения (абберации).

Просвечивающие микроскопы с коррекцией сферических aberrаций
(примеры использования – А.Л. Чувилин, Ulm University, Germany)

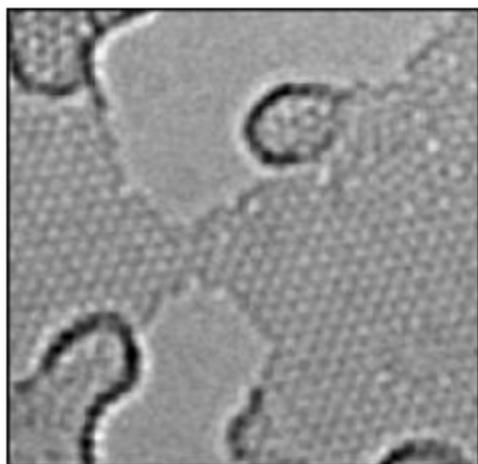
(Dy@C82)@SWNT



Ag @Graphene



Graphene



Ионные микроскопы

Электроны: энергия электрона связана с длиной волны де-Бройля соотношением $\varepsilon = h^2 / (2m\lambda^2)$, где $m = 0,911 \times 10^{-27}$ г – масса электрона.

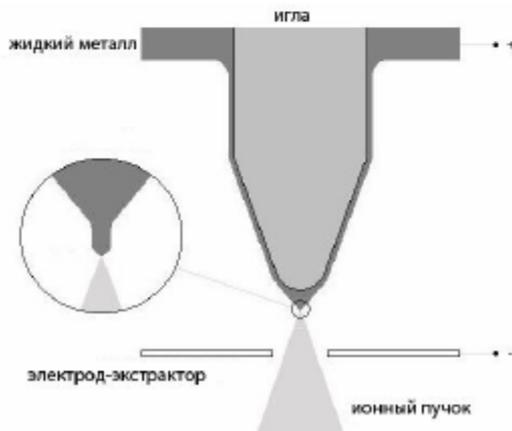
$$\lambda(\text{Å}) \approx 12 / [\varepsilon(\text{эВ})]^{1/2}$$

Длина волны де-Бройля порядка 1-2 Å соответствует электронам с энергией 30 - 200 эВ.

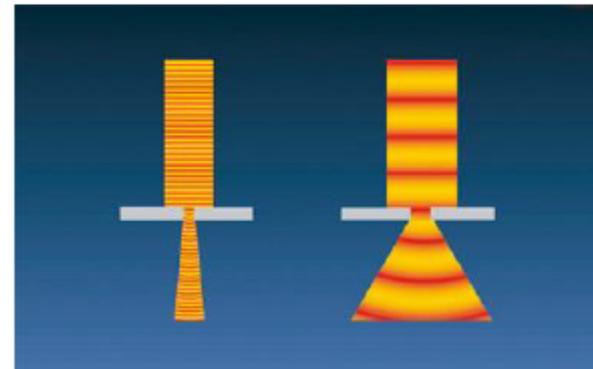
Глубина проникновения таких электронов около 5 - 10 Å.

Для ионов длина волны де-Бройля оказывается существенно меньше из-за увеличения массы частиц.

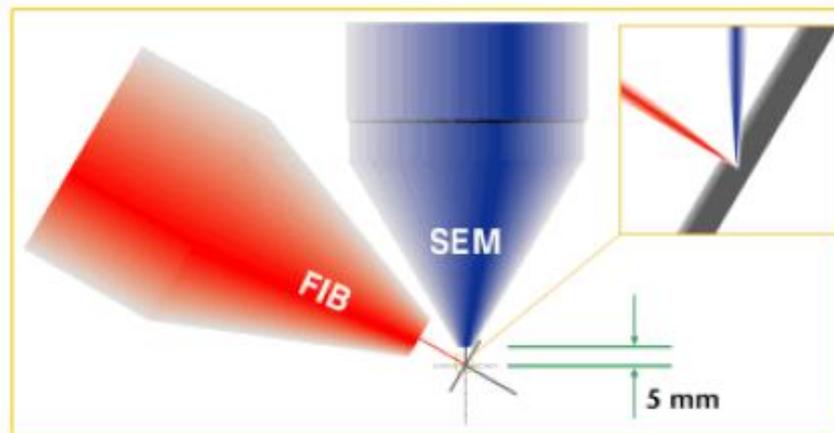
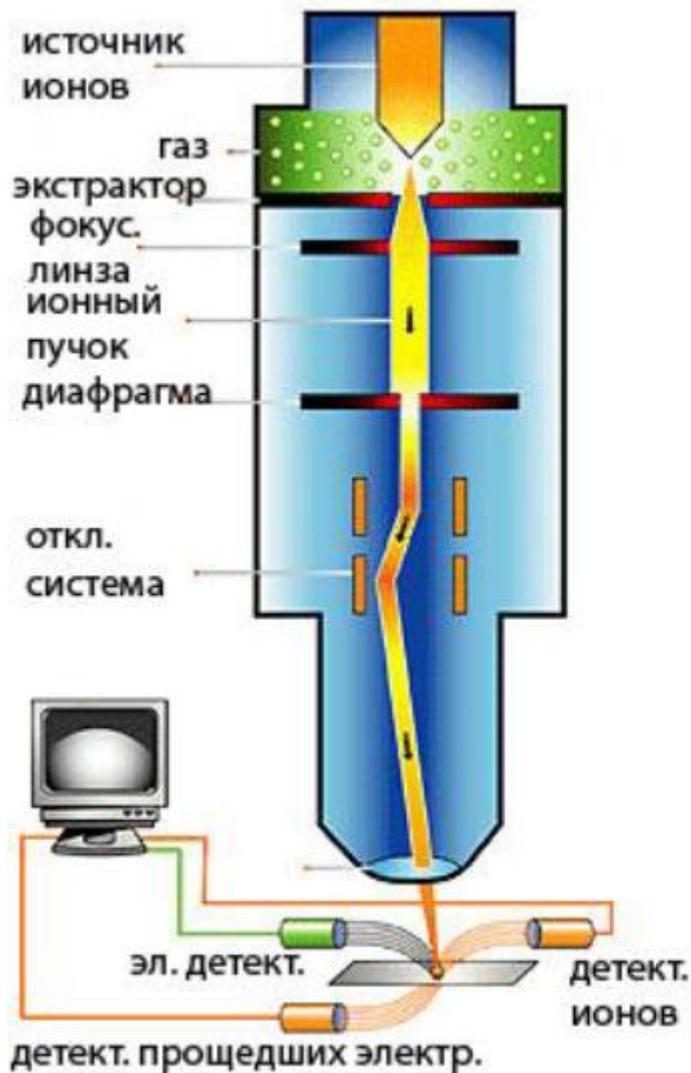
Источник тяжелых ионов (As, Ga, In).



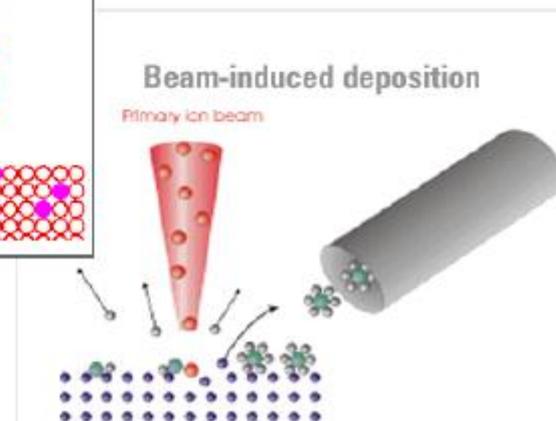
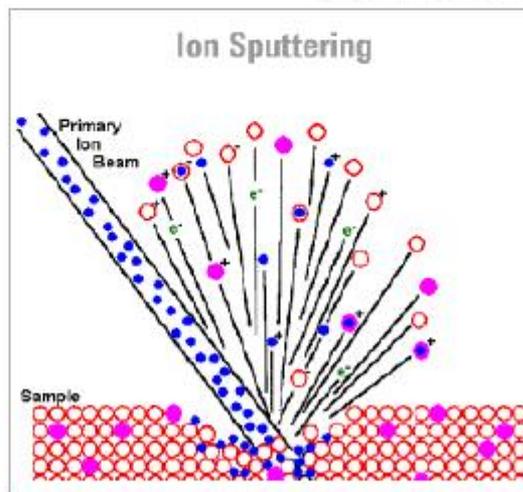
Источник легких ионов (He).



Ионные микроскопы для модификации поверхности

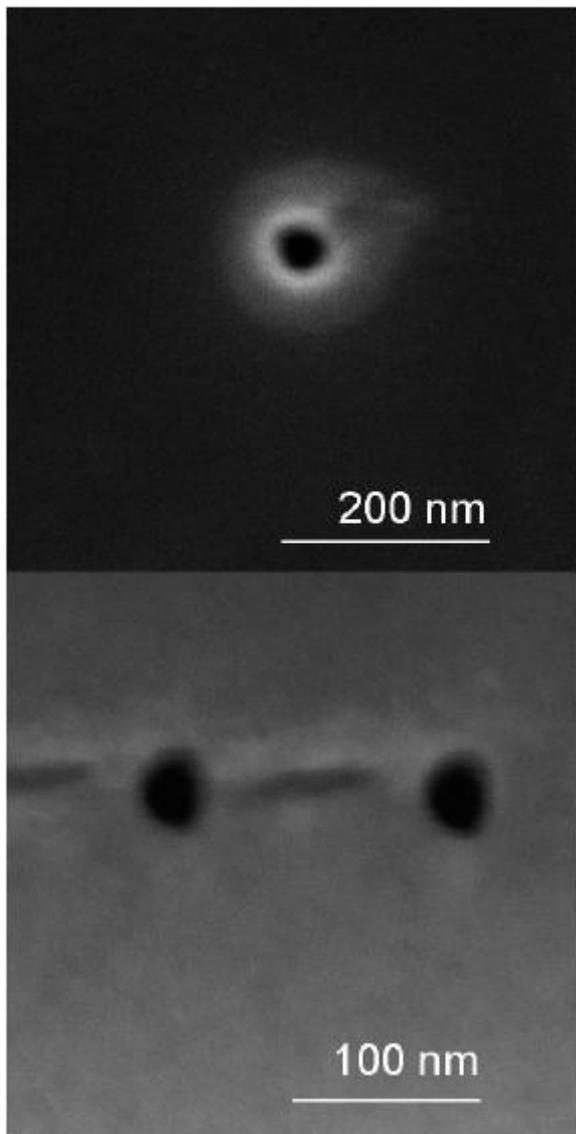


Dual beam geometry

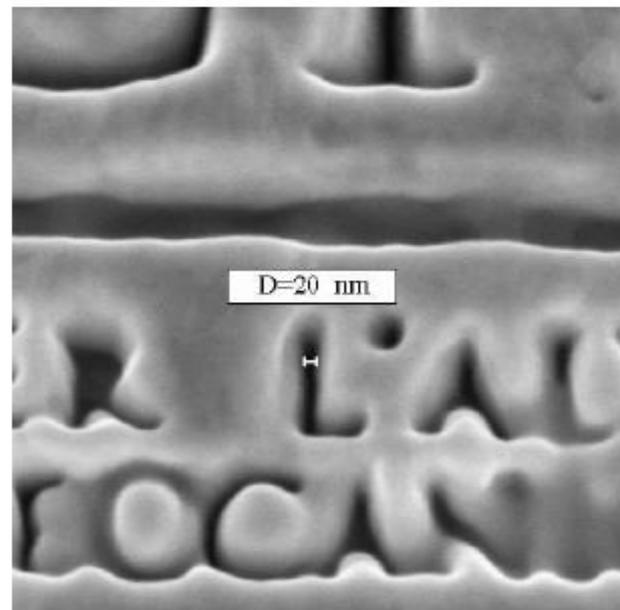


Ионные микроскопы для модификации поверхности

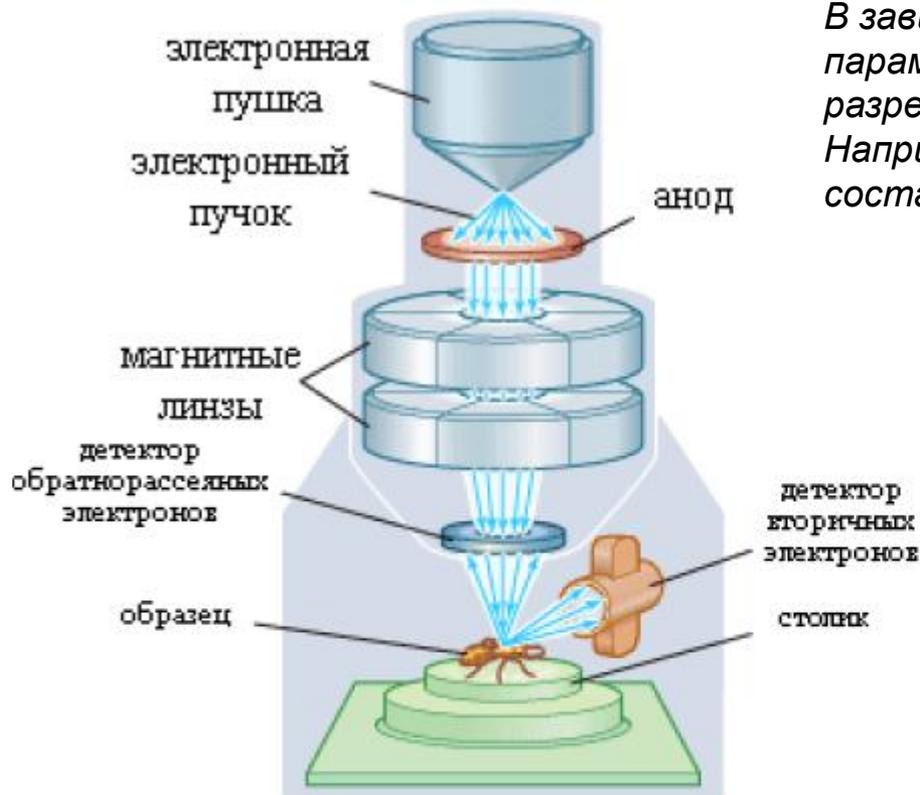
45 нм отверстия в Si (верхн. рис.) и 30 нм отверстия в MgO (нижн. рис.)



Гравировка с разрешением 20 нм.



Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ), *Scanning electron microscopy (SEM)*

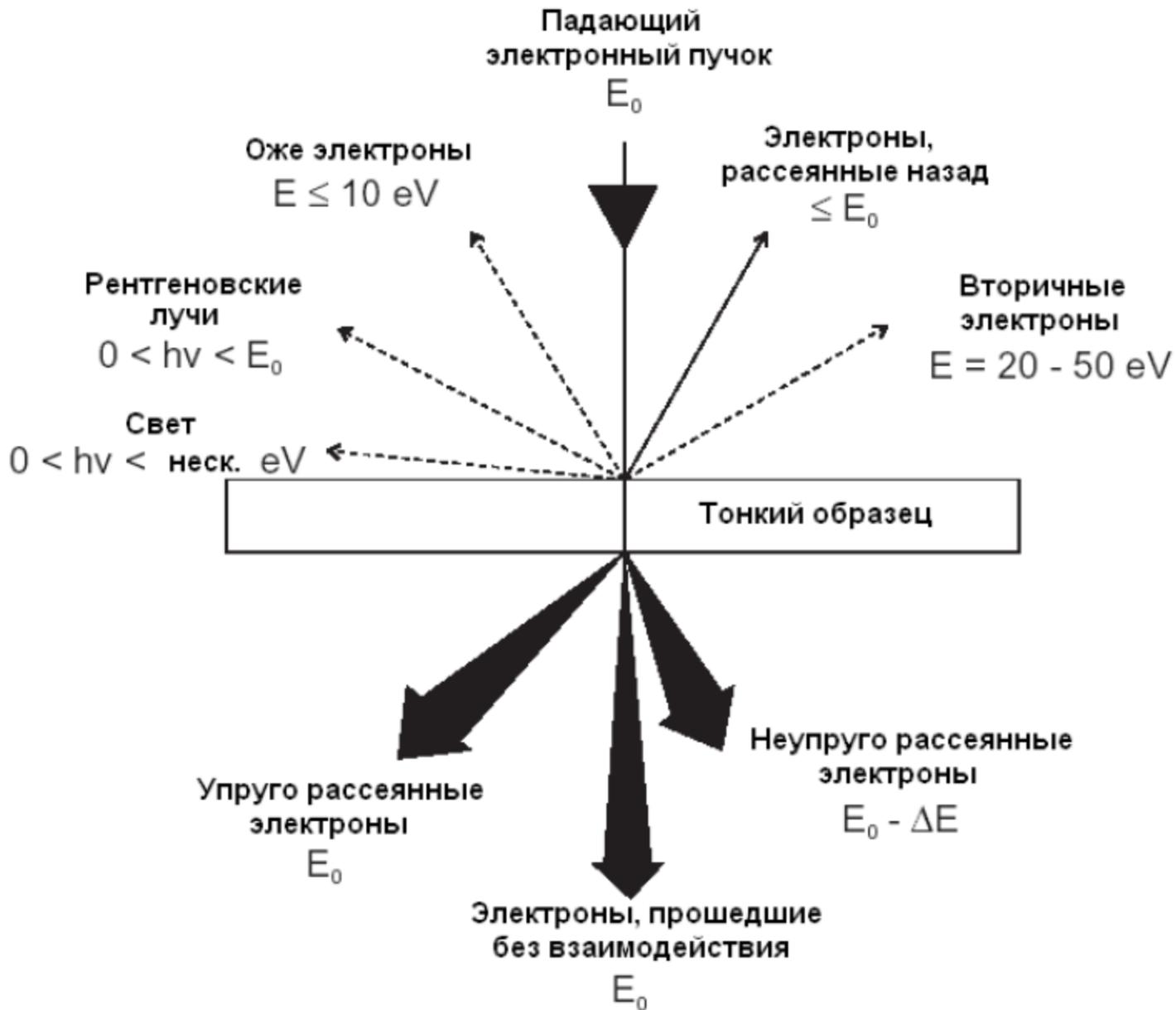


В зависимости от конкретного прибора и параметров эксперимента, может быть получено разрешение от 10 до 0.5 нм. Например, в микроскопе Hitachi S-5500 разрешение составило 0.4 нм (при напряжении 30 кВ)

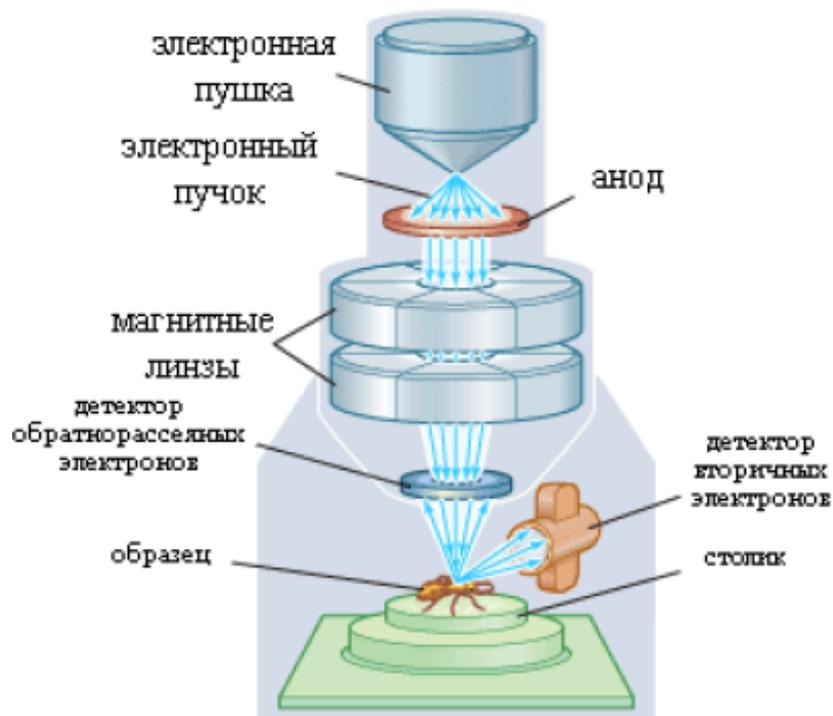


Наилучшее разрешение может быть получено при использовании вторичных электронов при работе в высоком вакууме.

Основные процессы при взаимодействии электронного пучка с тонким слоем вещества



Растровая (сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ, СЭМ, SEM)



Вторичные электроны (ВЭ) выходят из тонкого слоя (5-20 нм) и дают информацию о топографии поверхности.

Обратнорассеянные электроны (ОРЭ) имеют более высокую энергию и дают информацию об элементном составе.

Ток через образец – разность тока первичного пучка и суммы токов ВЭ и ОРЭ

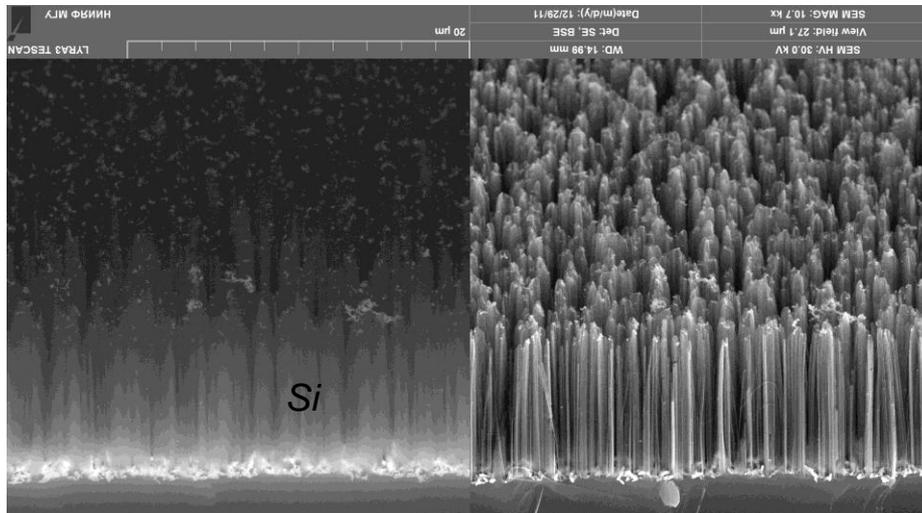
Рентгеновское излучение дает информацию об элементном составе (тип, распределение по поверхности).

Ток, индуцированный электронным пучком – визуализация электрически активных областей (p-n переходы, дефекты).

Катодолюминесценция – изучение рекомбинации носителей заряда.

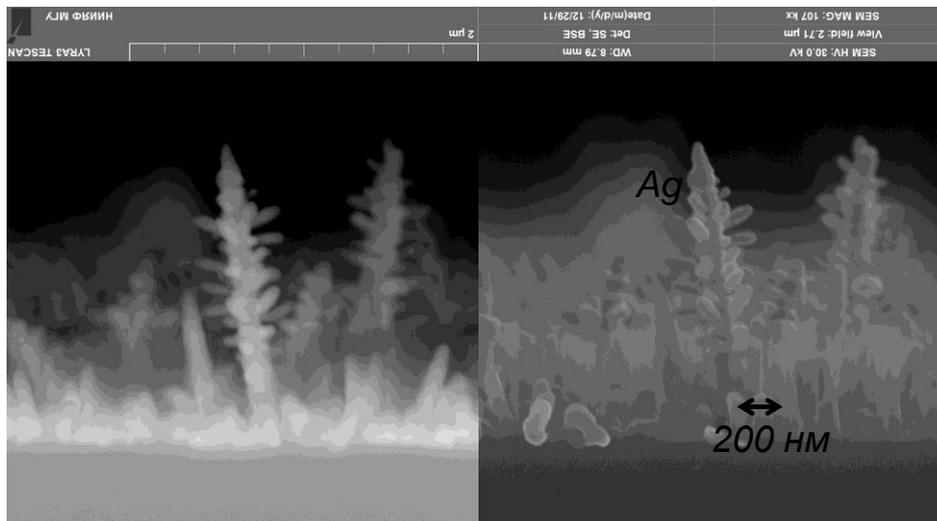
Примеры использования СЭМ

Ag/Si «нано-трава»

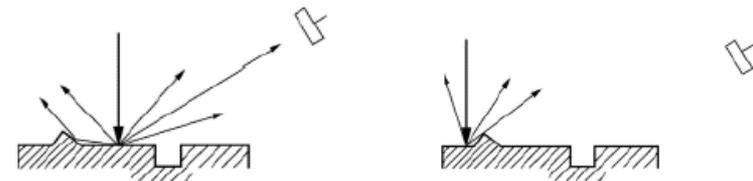
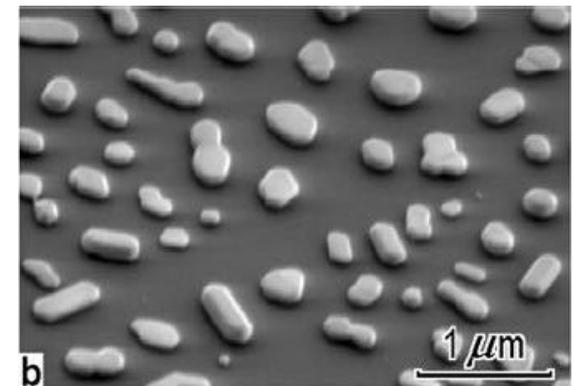
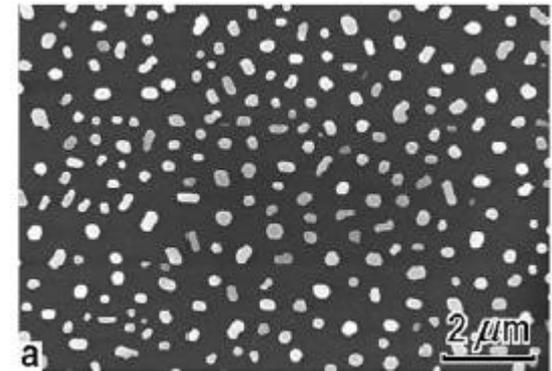


обратно-рассеянные
электроны

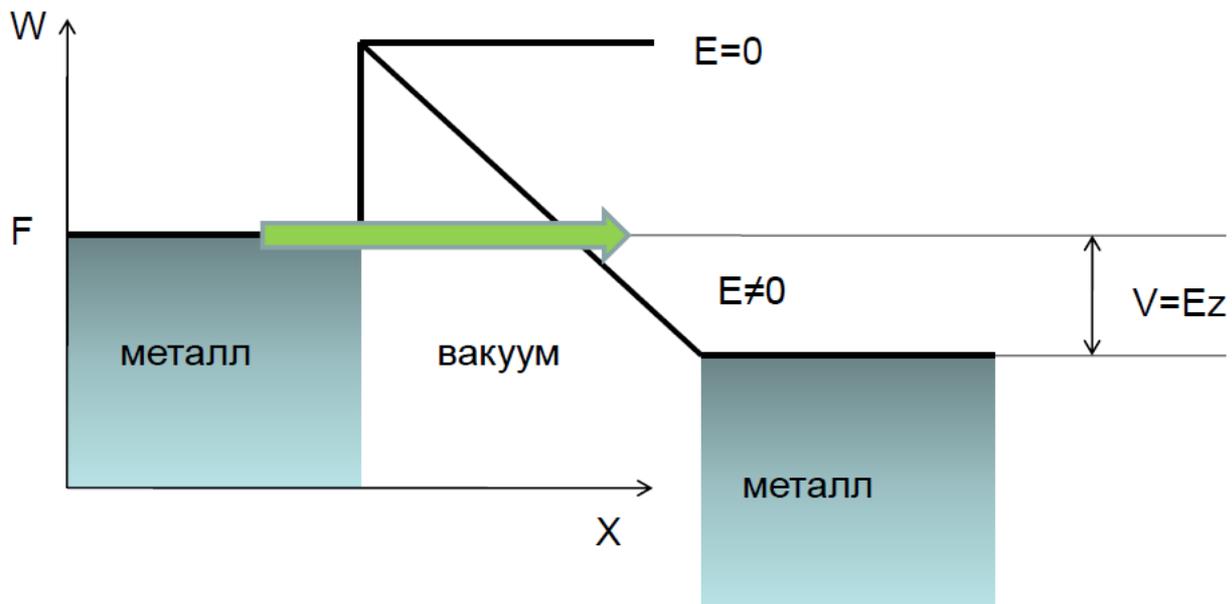
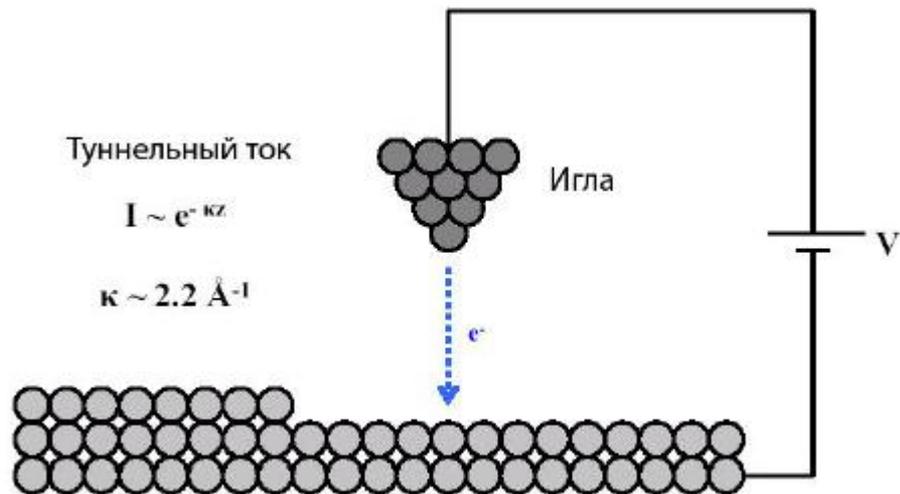
вторичные электроны



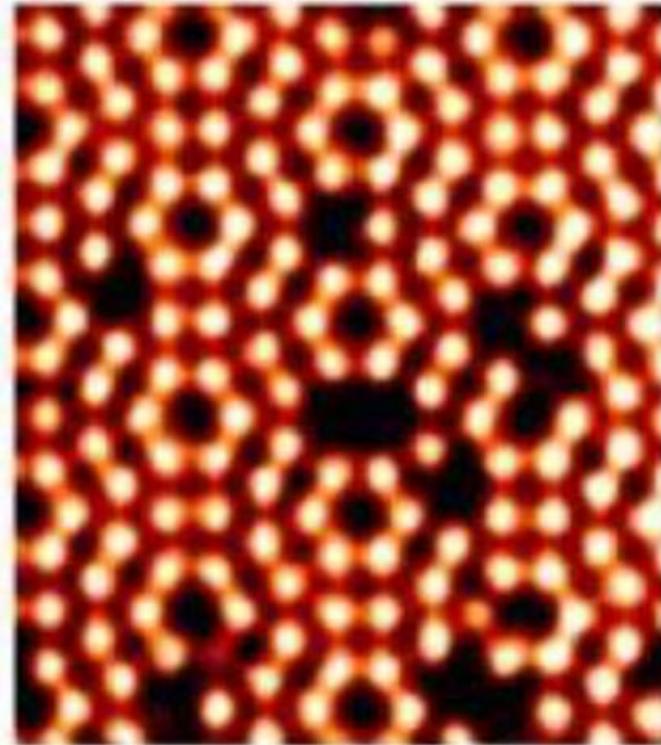
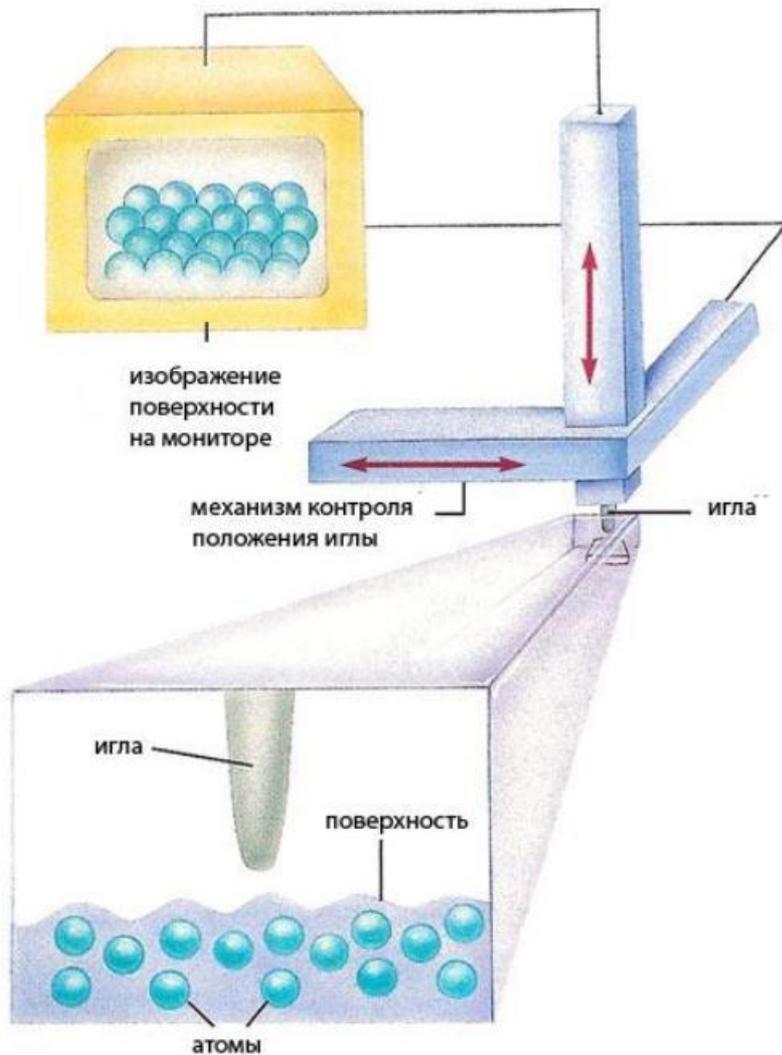
Островковая пленка золота (Au),
измеренная при нормальном (а) и
наклонном (б) падении электронного
луча



Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ, STM)

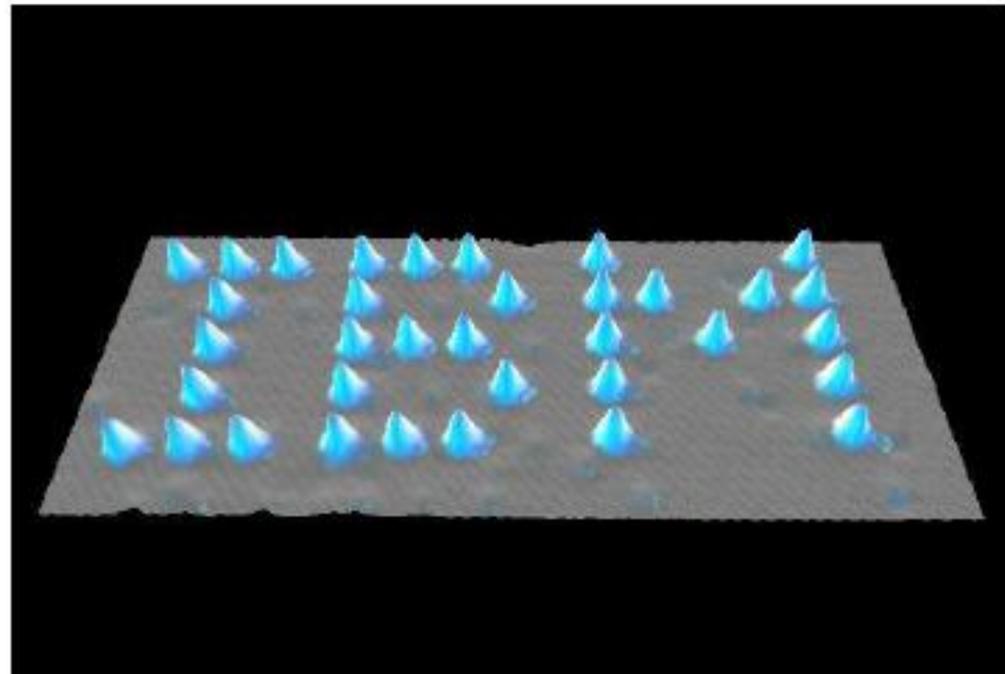
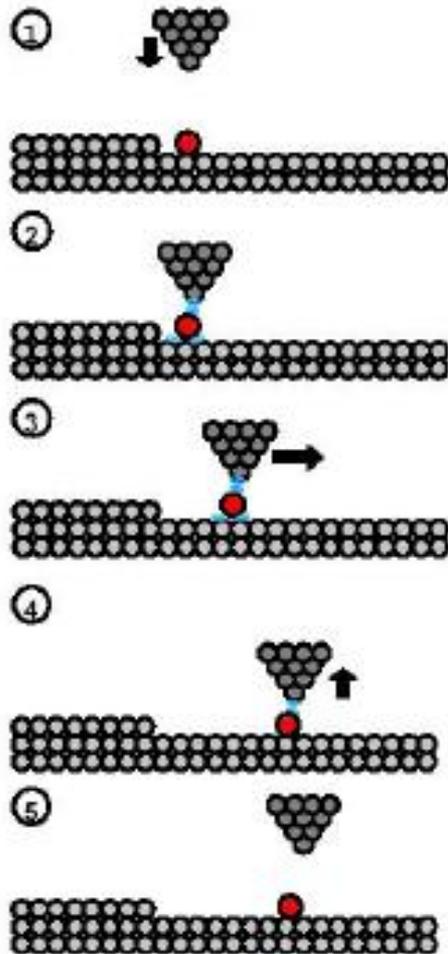


Пример использования СТМ



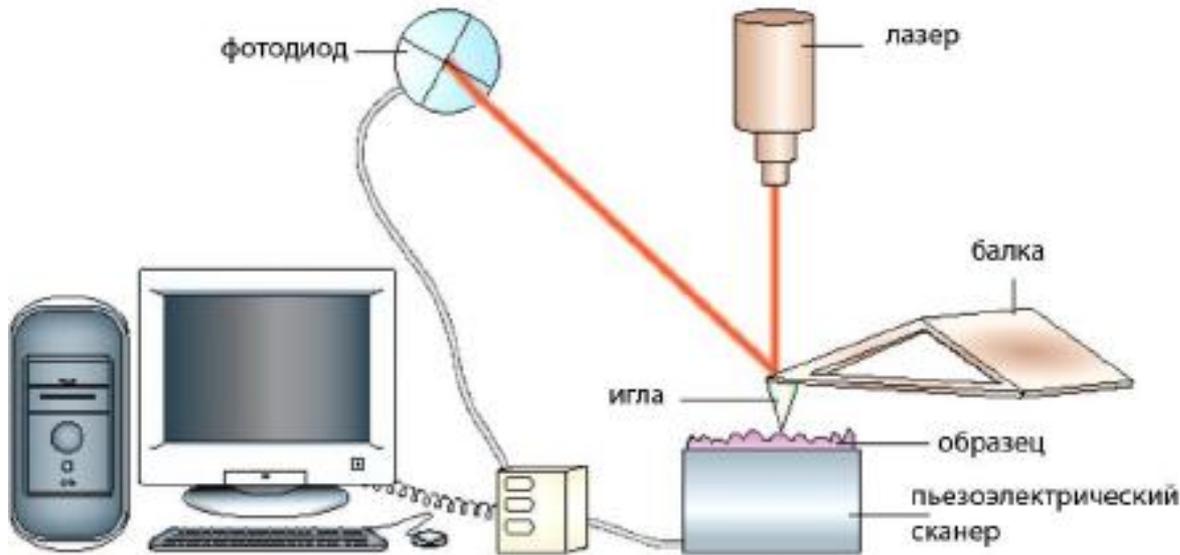
СТМ изображение поверхности кремния – видно упорядоченное расположение атомов и структурные дефекты (вакансии).

Использование СТМ для наноманипуляций



Атомы ксенона на никеле в форме букв IBM, локализованные с помощью иглы СТМ.

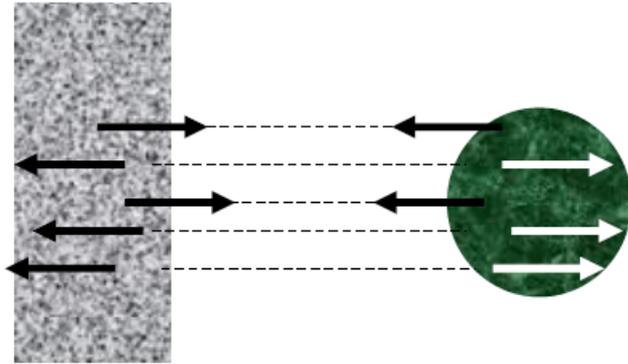
Сканирующий атомно-силовой микроскоп (АСМ, АФМ)



Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантиливером.

Силы в атомно-силовом микроскопе

Потенциал Леннарда-Джонса

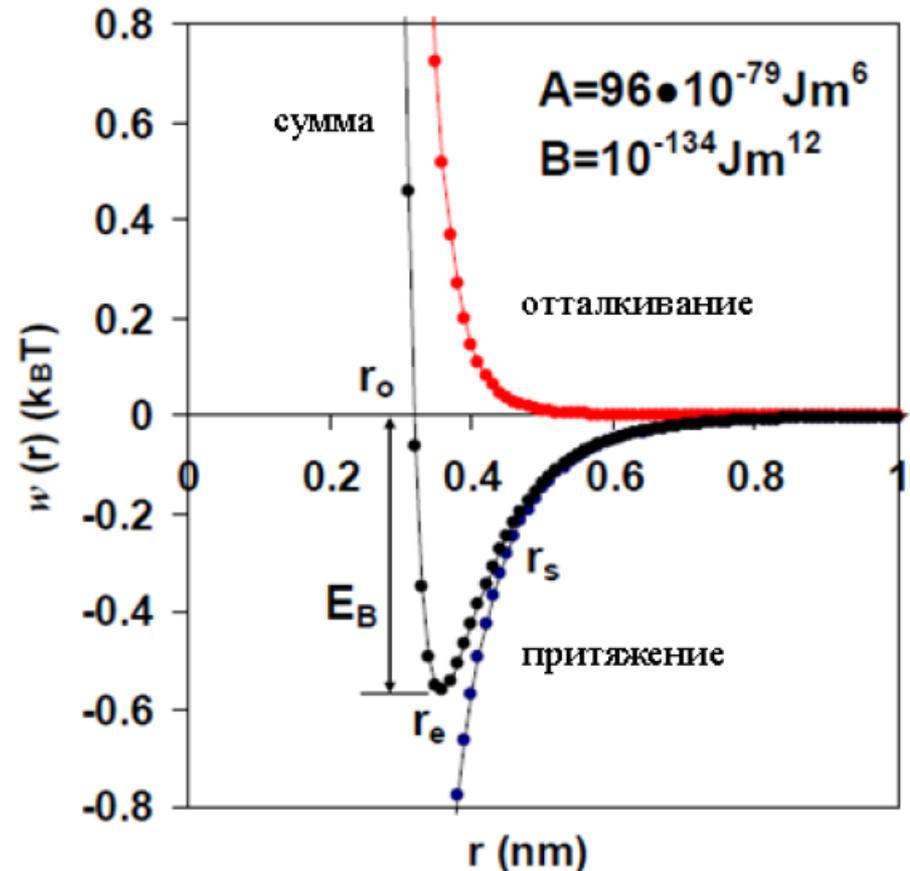


Сила взаимодействия:

$$F_{ЛД} = \frac{-6A}{r^7} + \frac{12B}{r^{13}}$$

В работе АСМ доминирует вклад сил **Ван-дер-Ваальса**, но со стороны поверхности также действуют **упругие силы** и **силы адгезии**, может также сказываться действие **магнитных** и **электростатических сил**.

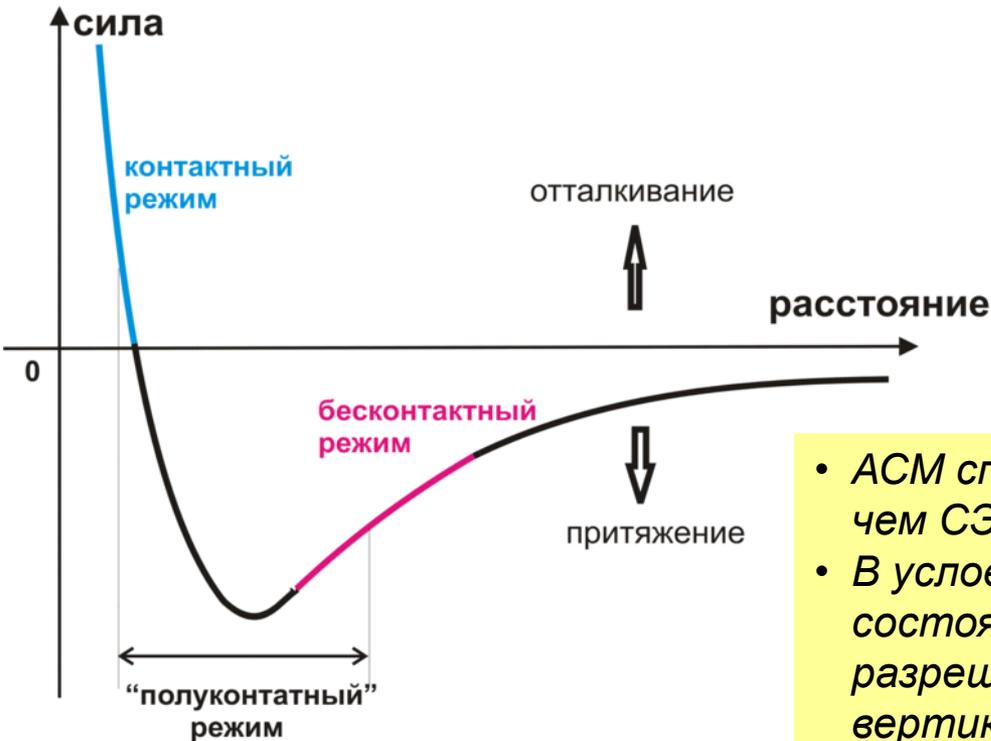
$$U_{ЛД} = \frac{-A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} = 4E_B \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



Режимы работы АСМ

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы АСМ:

1. **Контактный** (англ. *contact mode*)
2. **«Полуконтактный»** (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*)
3. **Бесконтактный** (англ. *non-contact mode*)

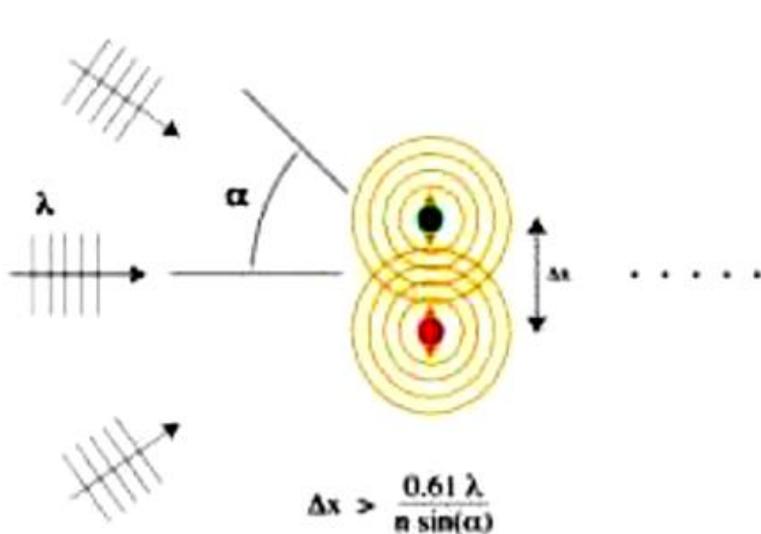


- АСМ способен дать более высокое разрешение, чем СЭМ.
- В условиях сверхвысокого вакуума АСМ в состоянии обеспечить реальное атомное разрешение, т.е. порядка **0.1-0.3 нм** по вертикали.
- Сверхвысоковакуумный АСМ по разрешению сравним со СТМ и ПЭМ.

- Для АСМ максимальный перепад высот измеряемого объекта составляет несколько микрон, а максимальное поле сканирования в лучшем случае порядка 150×150 микрон².
- При высоком разрешении качество изображения определяется радиусом кривизны кончика зонда.
- Зонды могут часто ломаться и являются дорогостоящим расходным материалом.

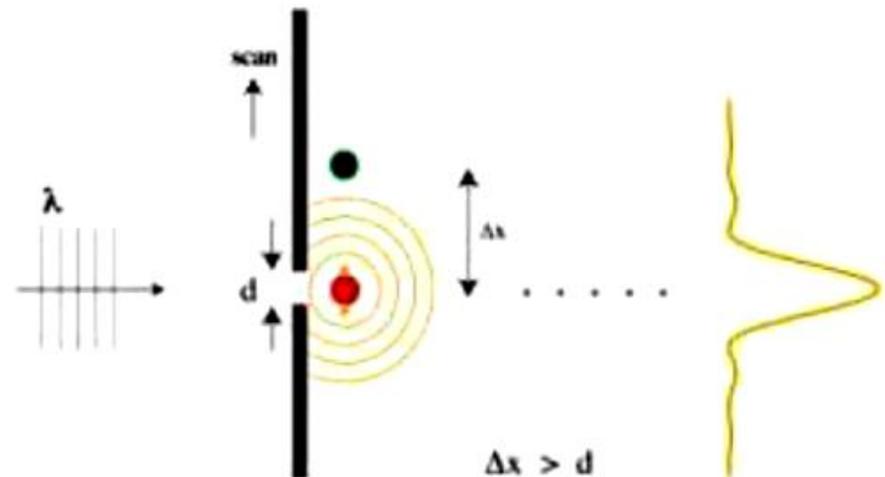
Сканирующий оптический микроскоп ближнего поля (СОМБП, SNOM)

Оптическая микроскопия

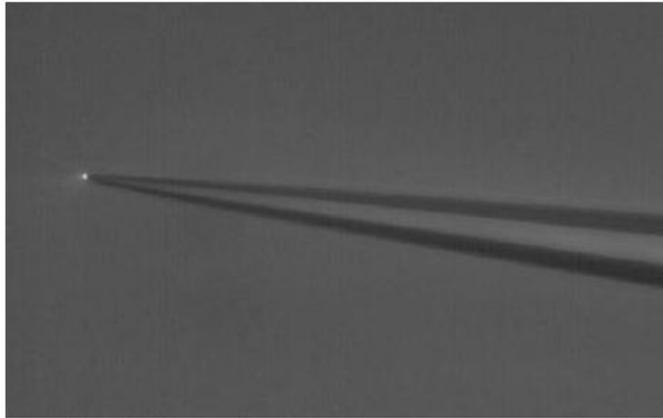


Разрешение ограничено дифракцией – правило Рэля

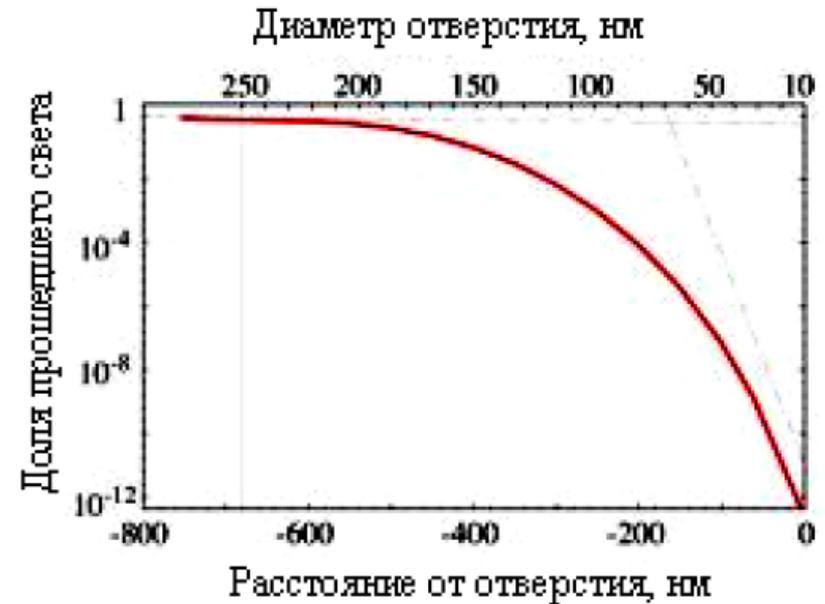
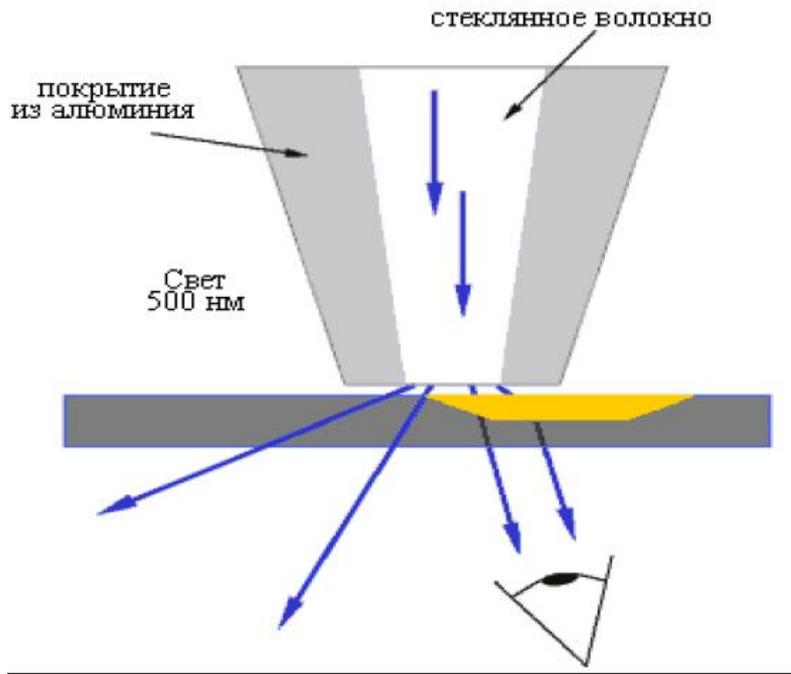
В результате дифракции свет проникает через отверстия, которые могут иметь диаметр меньше длины волны.



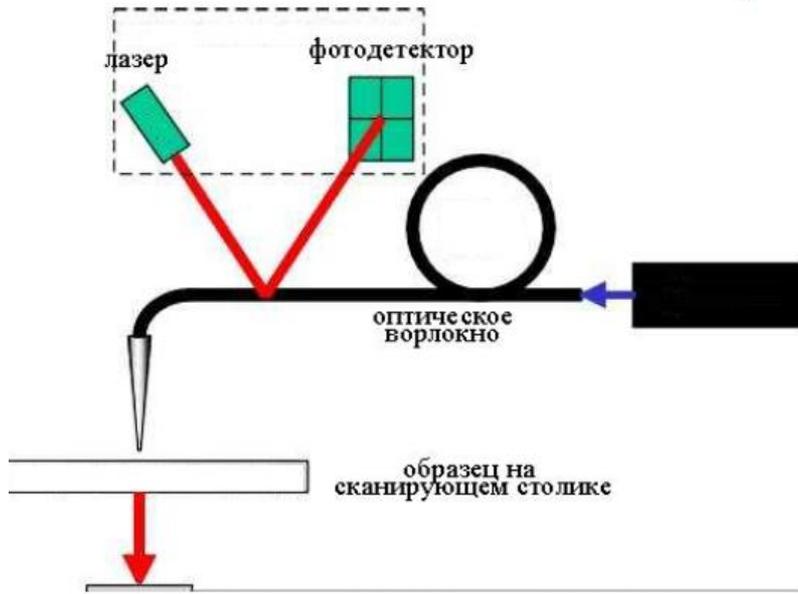
Особенности конструкции и разрешение SNOM



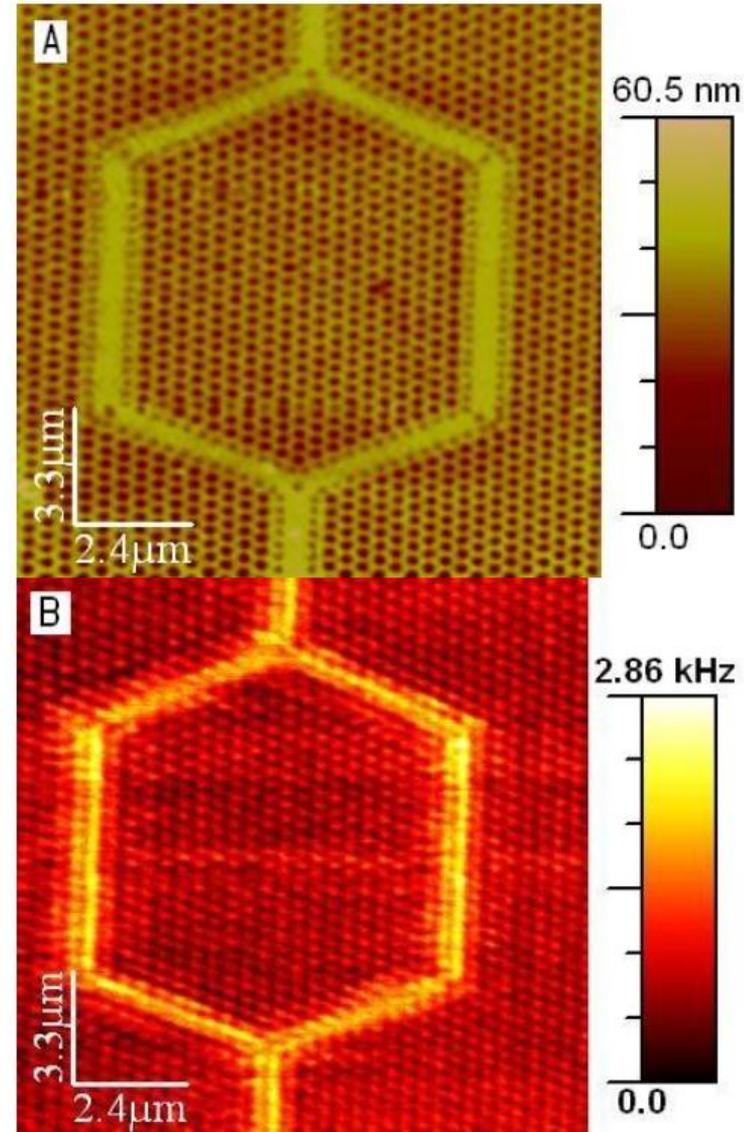
*В SNOM было достигнуто наилучшее латеральное разрешение **20 нм** и вертикальное **2–5 нм**.*



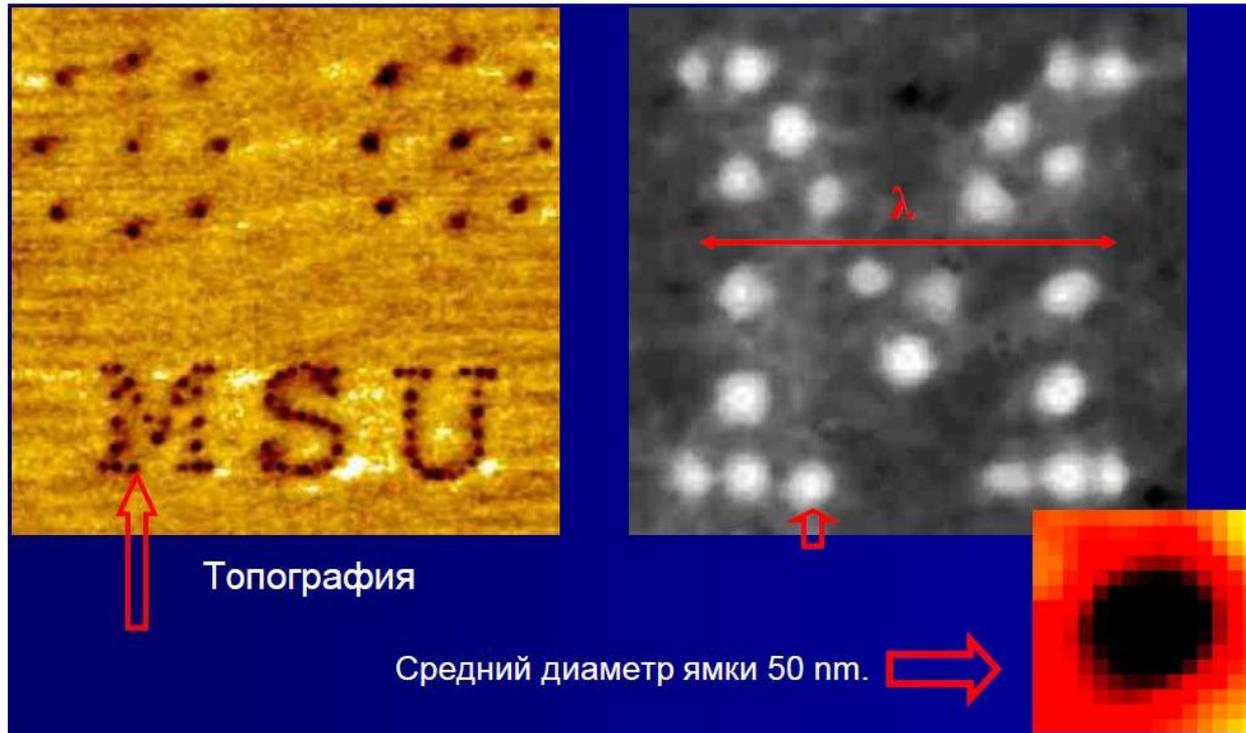
Сравнение изображений в АСМ и СОМБП



АСМ (А) и СОМБП (В)
изображения фотонных
кристаллов – разрешение
100 нм.



Использование SNOM для сверхплотной оптической записи



*СТМ, АСМ, SNOM и другие подобные методы являются так называемыми зондовыми методами диагностики и модификации, поскольку всегда используют некоторый **нанообъект-зонд** для анализа наносистемы. Различные зондовые методы дополняют друг друга.*

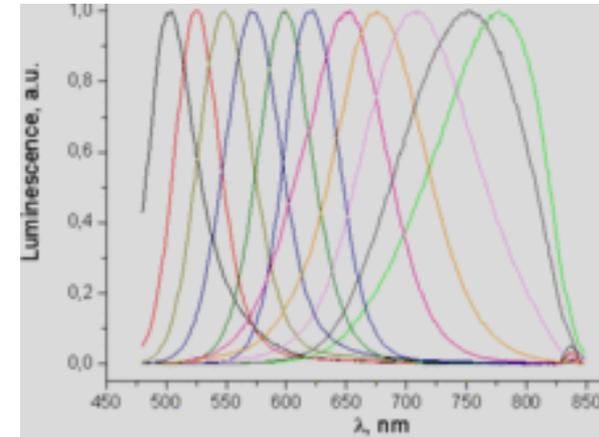
Методы оптической спектроскопии

Если вследствие квантового размерного эффекта наблюдается модификация электронных или колебательных свойств частиц вещества, то они могут быть исследованы методами оптической спектроскопии, а именно:

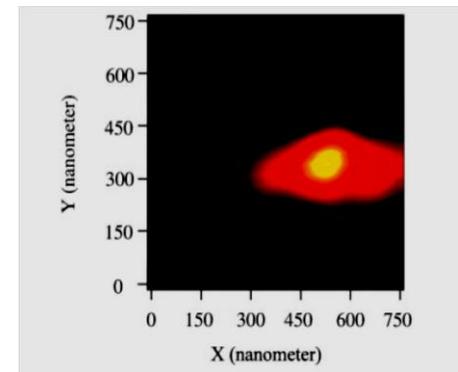
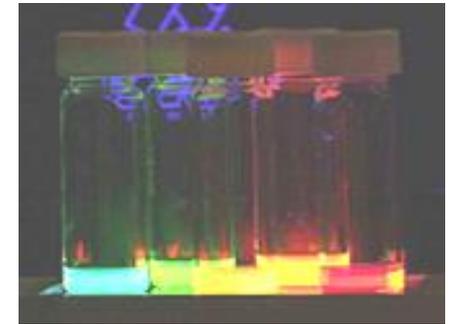
- 1) Люминесцентная спектроскопия;
- 2) Спектроскопия поглощения и отражения света;
- 3) Комбинационное рассеяние света;
- 4) Методы нелинейной оптики (генерация гармоник, смешение частот и др. процессы).
- 5) Различные методы упругого светорассеяния и т.п.

Данные методы являются, вообще говоря, **интегральными** и учитывают вклад многих наночастиц и наноструктур.

В ряде случаев удастся получать сигналы от отдельных нанокристаллов – квантовых точек (**single dot spectroscopy**). В последнем случае используются методы зондовой микроскопии (SNOM).



Спектры люминесценции квантовых точек CdTe различного размера .



Контрольные вопросы

к Лекции 3:

- 1. Чем определяется разрешение в просвечивающем электронном микроскопе?**
- 2. Какие виды электронов анализируются в сканирующем электронном микроскопе?**
- 3. Какие известны зондовые методы анализа наносистем ?**
- 4. Какие силы существенны при получении изображений в атомно-силовом микроскопе?**
- 5. Что такое оптическая ближнепольная микроскопия и где она может быть использована?**
- 6. Какие известны методы оптической спектроскопии наносистем и на чем основано их использование?**