

Нанохимия и нанотехнологии: Методы и средства исследования нанообъектов

Лекция 3

A decorative graphic element consisting of several horizontal lines of varying lengths and colors (teal and white) extending from the right side of the slide.

Нанометрологические средства исследования объектов:

Прямые микроскопические:

- Электронная микроскопия
- Сканирующая зондовая микроскопия

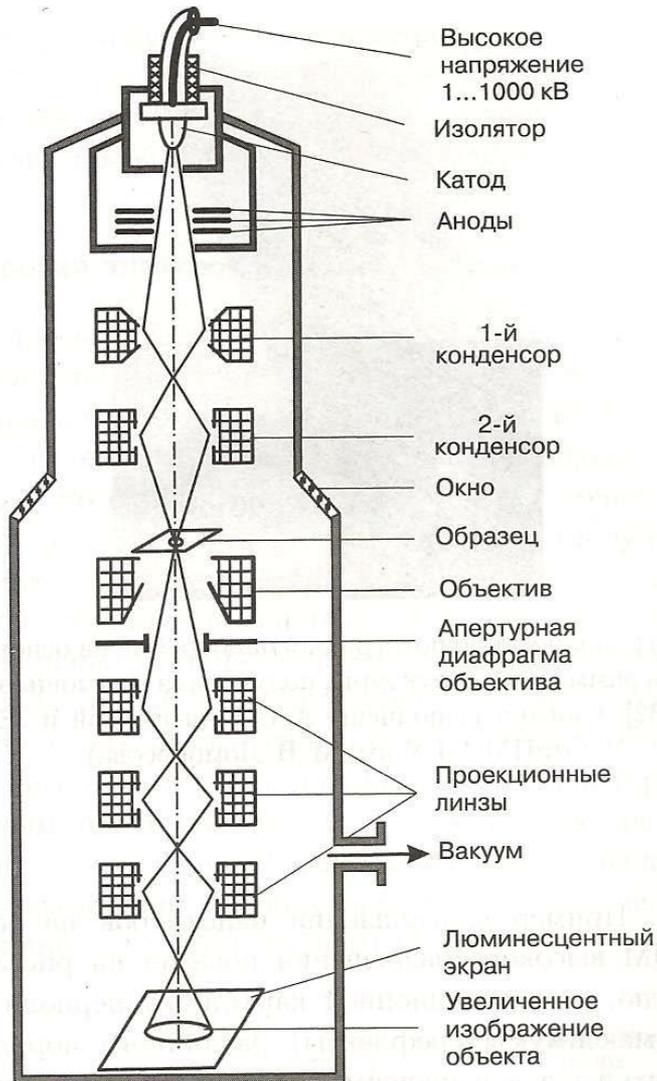
Косвенные:

- Дифракционный анализ
- Спектральные методы:
оптическая, рамановская, Оже-,
рентгеноэлектронная, магниторезонансная
спектроскопии, Масс-спектрометрия

Задачи:

- 1) Определение химического состава отдельных фаз, зерен, структурных составляющих
- 2) Определение атомно-молекулярной структуры
- 3) Определение морфологии и микроструктуры

Просвечивающий электронный микроскоп



это устройство, в котором изображение от ультратонкого образца (толщиной порядка 0,1 мкм) формируется в результате взаимодействия пучка электронов с веществом образца с последующим увеличением магнитными линзами (объектив) и регистрацией на флуоресцентном экране, фотоплёнке или сенсорном приборе с зарядовой связью

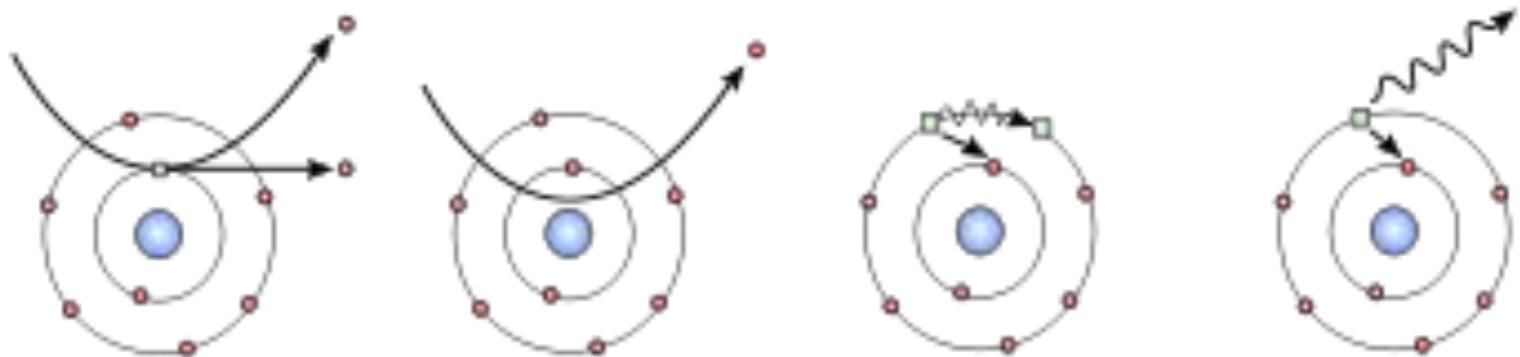
Состоит из:

- вакуумная система;
- предметный столик — держатель образца и система для его наклона;
- источник электронов (электронный прожектор, электронная пушка) для генерирования электронного потока;
- источник высокого напряжения для ускорения электронов;
- набор электромагнитных линз и электростатических пластин для управления и контроля электронного луча;
- апертуры;
- экран, на который проецируется увеличенное электронное изображение (постепенно выходит из употребления, заменяясь детекторами цифрового изображения)

Растровая электронная микроскопия



Тонкий электронный зонд генерируется электронной пушкой, которая играет роль источника электронов, и фокусируется электронными линзами (обычно электромагнитными, иногда электростатическими). Сканирующие катушки отклоняют зонд в двух взаимоперпендикулярных направлениях, сканируя поверхность образца зондом, подобно сканированию электронным пучком экрана электронно-лучевой трубки телевизора. Источник электронов, электронные линзы (обычно тороидальные магнитные) и отклоняющие катушки образуют систему, называемую *электронной колонной*



Электроны зонда (пучка) взаимодействуют с материалом образца и генерируют различные типы сигналов: вторичные электроны, обратноотраженные электроны, Оже-электроны, рентгеновское излучение, световое излучение (катодолюминесценция) и т. д. Эти сигналы являются носителями информации о топографии и материале образца.

Сканирующая зондовая микроскопия

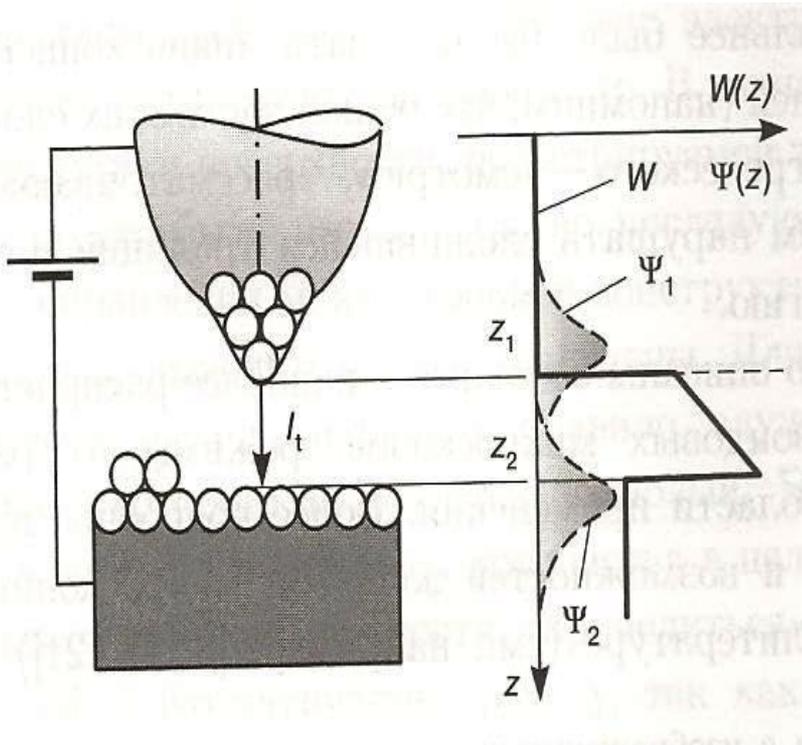
- **Сканирующие зондовые микроскопы** — класс микроскопов для получения изображения поверхности и её локальных характеристик. Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом. В общем случае позволяет получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Сканирующий зондовый микроскоп в современном виде изобретен (принципы этого класса приборов были заложены ранее другими исследователями) Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером в 1981 году. За это изобретение были удостоены Нобелевской премии по физике за 1986 год, которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Э. Руска.
Отличительной СЗМ особенностью является наличие:

- зонда,
- системы перемещения зонда относительно образца по 2-м (X-Y) или 3-м (X-Y-Z) координатам,
- регистрирующей системы

Основные типы сканирующих зондовых микроскопов

- **Сканирующий туннельный микроскоп** — для получения изображения используется туннельный ток между зондом и образцом, что позволяет получить информацию о топографии и электрических свойствах образца.
- **Атомно-силовой микроскоп** — регистрирует различные силы между зондом и образцом. Позволяет получить топографию поверхности и её механические свойства.
- **Сканирующий ближнепольный микроскоп** — для получения изображения используется эффект ближнего поля

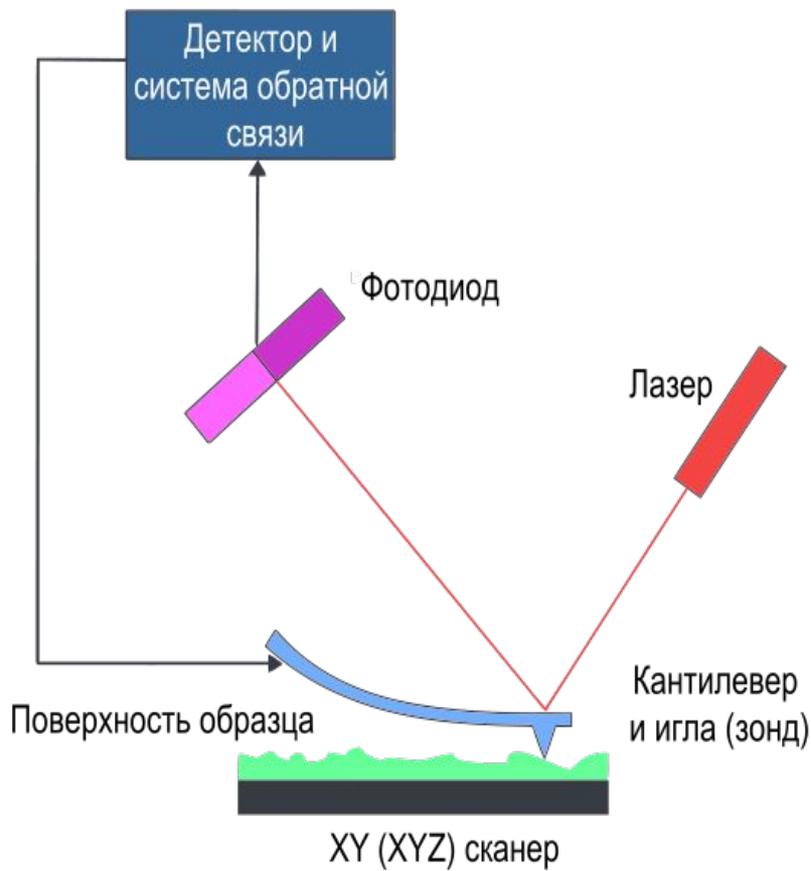
Сканирующий туннельный микроскоп



Применяется для исследования электропроводящих образцов: металлов, сплавов, сверхпроводников и полупроводников.

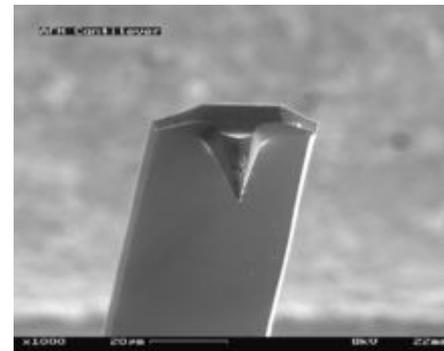
При подаче напряжения между зондом и поверхностью возникает туннельный ток I_t величина которого зависит от величины зазора Z

Атомно-силовой микроскоп

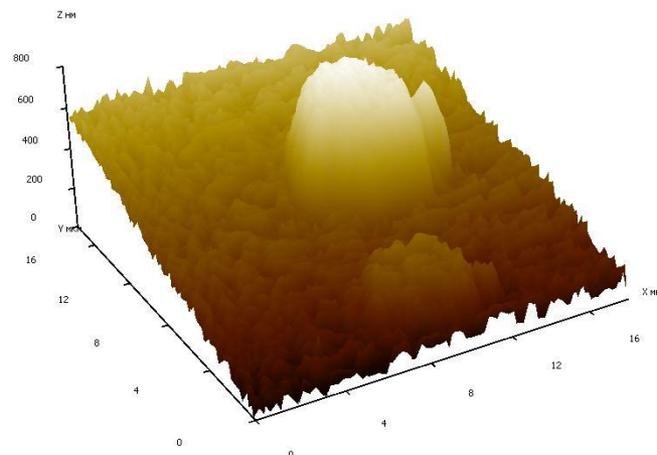


- Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на регистрации силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом. В качестве зонда используется наноразмерное остриё, располагающееся на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Появление возвышенностей или впадин под остриём приводит к изменению силы, действующей на зонд, а значит, и изменению величины изгиба кантилевера. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.
- Под силами, действующими между зондом и образцом, в первую очередь подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса, которые сначала являются силами притяжения, а при дальнейшем сближении переходят в силы отталкивания. В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа:
 - Контактный
 - Полуконтактный
 - Бесконтактный

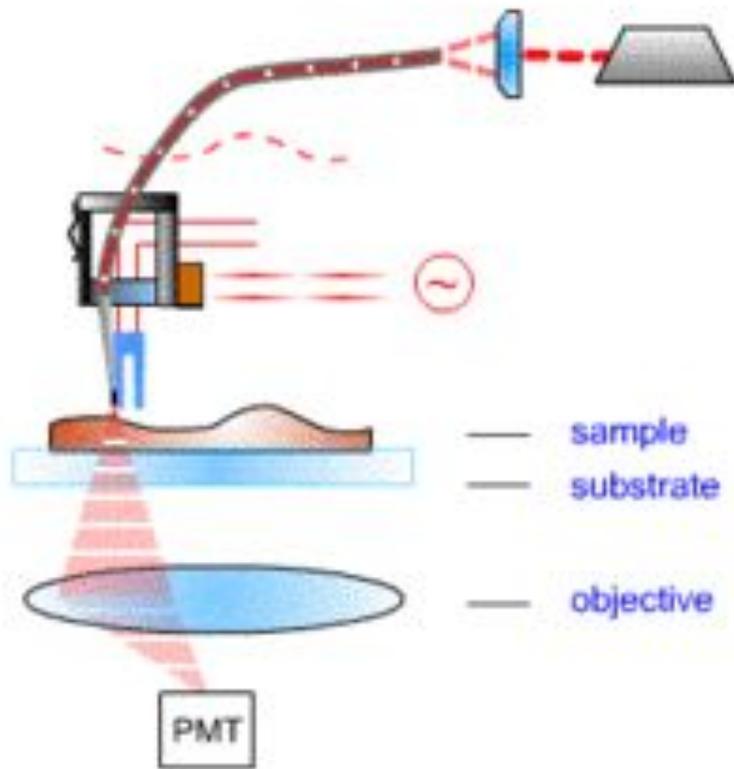
Сканирующий зондовый микроскоп



Кантилевер атомно-силового микроскопа



Сканирующий ближнепольный микроскоп

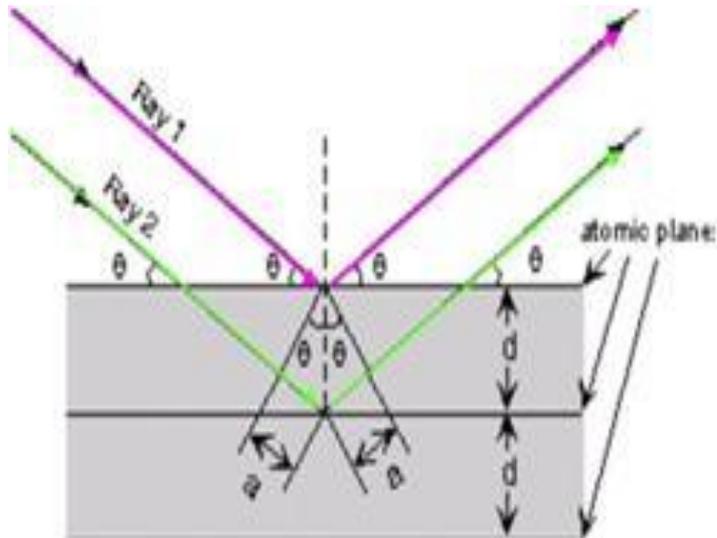


- в качестве зонда используется миниатюрная диафрагма с отверстием в несколько нанометров - **апертура**.
- в соответствии с законами волновой оптики, видимый свет (с длиной волны несколько сот нанометров) проникает в такое маленькое отверстие, но не далеко, а на расстояние, сопоставимое с размерами отверстия. Если в пределах этого расстояния, в так называемом «ближнем поле», поставить образец, рассеянный от него свет будет регистрироваться. Перемещая диафрагму в непосредственной близости от образца, как в туннельном микроскопе, получим **растровое изображение поверхности**.

- В настоящее время сканирующий зондовый микроскопы нашли применение практически во всех областях науки. В физике, химии, биологии используют в качестве инструмента исследования СЗМ. В частности, такие междисциплинарные науки, как материаловедение, биохимия, фармацевтика, нанотехнологии, физика и химия поверхности, электрохимия, исследование коррозии, электроника (например, МЭМС), фотохимия и многие другие. Перспективным направлением считается совмещение сканирующих зондовых микроскопов с другими традиционными и современными методами исследованиями, а также создание принципиально новых приборов. Например, совмещение СЗМ с оптическими микроскопами (традиционными и конфокальными микроскопами), электронными микроскопами, спектрометрами (например, спектрометрами комбинационного (рамановского) рассеяния и флуоресцентными, ультрамикротомами

Рентгеновский дифракционный анализ

- Когда рентгеновское излучение проходит через материал, радиация взаимодействует с электронами в атоме, что приводит к рассеиванию радиации. Если атомы организованы в кристаллическую структуру и расстояние между атомами равно длине волны в рентгеновском излучении, будет наблюдаться усиливающая и ослабляющая интерференция.



Рентгеновский дифракционный анализ

- Это приводит к дифракции, где рентгеновское излучение связано с расстояниями между атомами, организованными в кристаллическую структуру, называемыми плоскостями. Каждый набор плоскостей имеет специфическое межплоскостное расстояние и дает характеристический угол дифрагированных лучей. Соотношение между длиной волны, межатомными расстояниями и углами описывается уравнением Брэгга. Если известна длина излучаемой волны (в зависимости от типа рентгеновского источника и если применяется монохроматор) и угол измерен с помощью дифрактометра, то с помощью уравнения Брэгга может быть вычислено межплоскостное расстояние. Набор этих расстояний, полученный от изучаемого образца, будет представлять набор плоскостей, проходящих через атомы, и может быть использован для набором плоскостей стандартных образцов.

Рамановская спектроскопия

- **Рамановская спектроскопия** -

вид спектроскопии, в основе которой лежит способность исследуемых систем (молекул) в неупругом (рамановском или комбинационном) рассеянии монохроматического света

Раман-спектрометр состоит из четырех основных компонентов:

- источник монохроматического излучения (лазера);
 - система освещения образца и фокусировки лучей;
 - светофильтр;
 - системы обнаружения и компьютерного контроля.
- **Суть метода** заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определенной длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001% интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999%) релеевских. «Чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует частоту их колебания.