



Московский технологический университет

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

Методы исследования поверхности
Лекция 4

Направление подготовки М1.В.13 «Химия», 6 курс

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПОВЕРХНОСТИ**

Методы ОЖЕ, РФС, ИК МНПВО, СКР и др.

М.Ю. Плетнев, доктор хим. наук

Москва – 2017



План лекции

- Классификация методов исследования поверхности, основанных на взаимодействии излучения с веществом.
- Схема возбуждения и релаксации электронов при ионизирующем облучении.
- Оже-электронная спектроскопия (AES), ее варианты.
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS). Физические принципы методов и аппаратное оформление.
- Масс-спектрометрия вторичных ионов – принципы и возможности.
- Иные методы зондирования поверхности заряженными и незаряженными частицами.

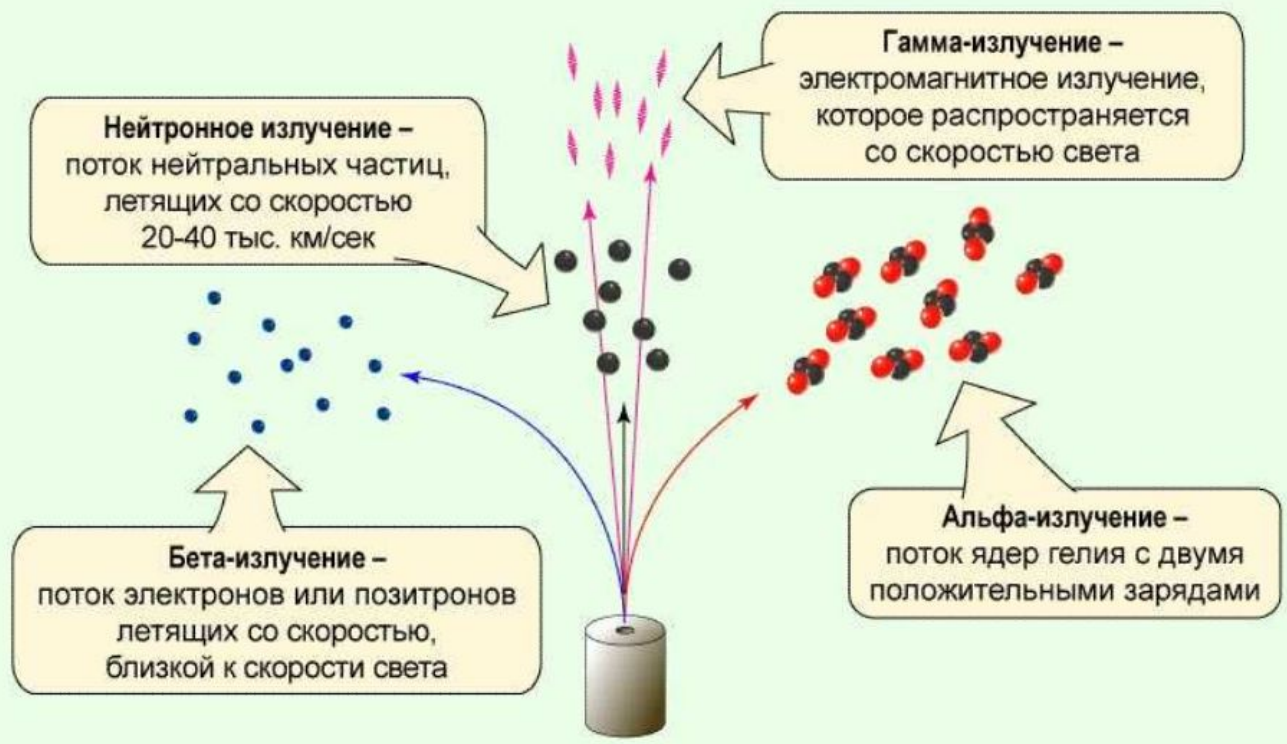
Виды электромагнитного излучения



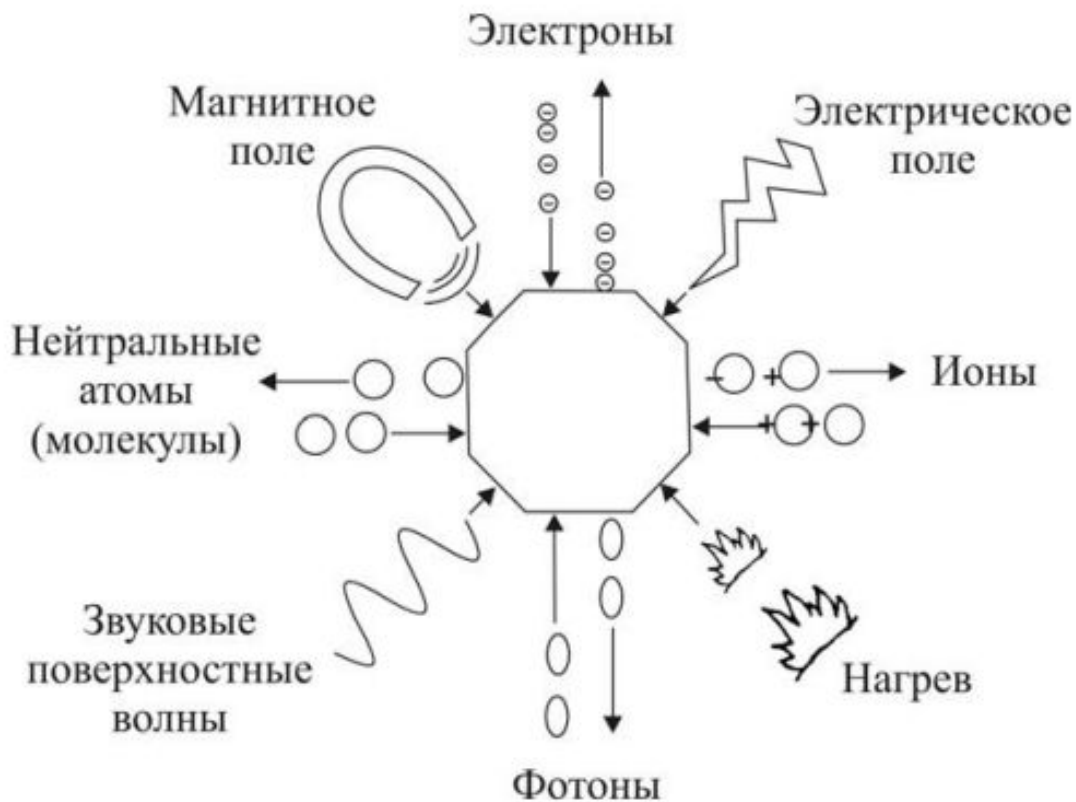


Лекция 4. Методы исследования поверхности

Виды ионизирующих излучений



Методы зондирования поверхности с целью анализа морфологии и состава

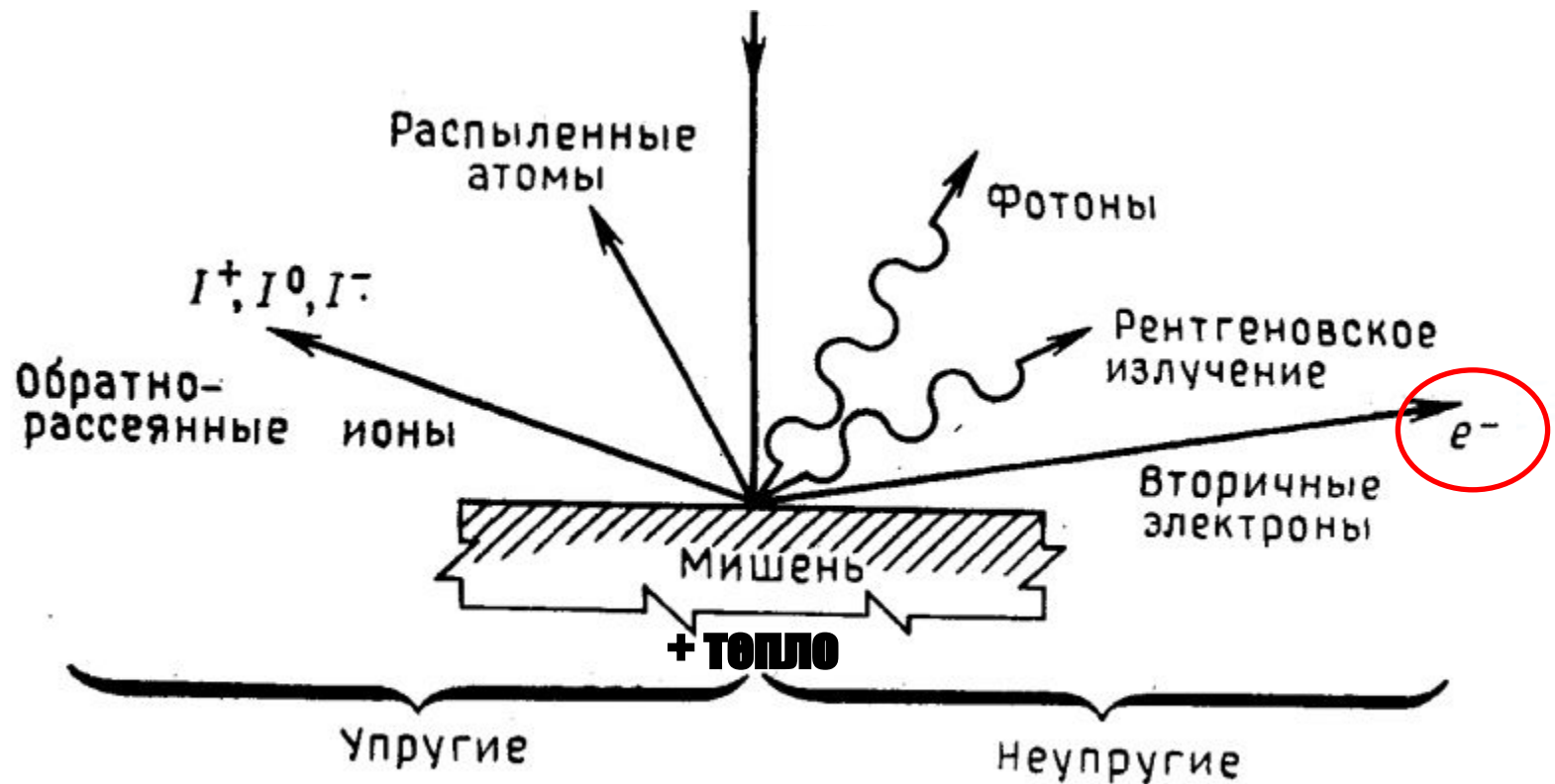




Методы зондирования поверхности с целью анализа морфологии и состава



Возможные взаимодействия электронов с твердым объектом





ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

- ✓ **ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ (Auger electron spectroscopy, AES) – раздел спектроскопии, изучающий энергетические спектры оже-электронов, которые возникают при облучении исследуемого вещества электронным пучком.**
- ✓ **ЭОС широко используется для определения элементного состава поверхностей твердых тел.**
- ✓ **Оже-эффект: под действием ионизирующего излучения на одном из внутренних электронных уровней (например, *K*-уровне) атома образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого уровня**



ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

- ✓ Толщина анализируемого слоя не велика – 1–2 нм, ввиду того, что электроны с энергией 5–2000 эВ, используемые в анализе, сильно рассеиваются в твердом теле.
- ✓ Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодической системы, начиная с Li, причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера.
- ✓ В твердом теле, наряду с переходами между внутренними уровнями атома, наблюдаются переходы (типа LMV, LVV и т.д.) с участием электронов валентной зоны.
- ✓ Спектры оже-электронов регистрируют с помощью **оже-спектрометров**, которые состоят из (1) источника ионизирующего излучения, (2) камеры для размещения исследуемых образцов, (3) энергоанализатора и детектора электронов.

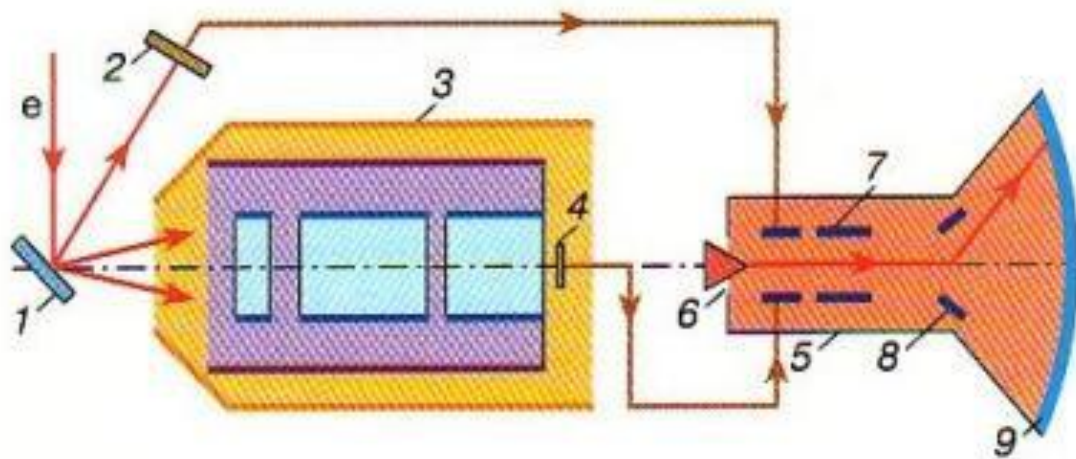
ОЖЕ-СПЕКТРОМЕТР



Оже спектрометр
PHI-660
сканирующий
(*Perkin-Elementer*)

<http://nano.yar.ru/>

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 растра, 9 – экран электронно-лучевой трубки. Есть высоковакуумные приборы, работающие в сканирующем варианте.

В основе его принципа лежит телевизионный принцип развертки тонкого пучка электронов по поверхности образца.

- ✓ В качестве ионизирующего излучения используют электронные пучки с энергией от 3 до 10 кэВ, а в приборах с пространственным разрешением менее 0,1 мкм – с энергией свыше 10 кэВ.
- ✓ Для измерения кинетической энергии электронов применяют дисперсионные электростатические энергоанализаторы (с электродом в виде цилиндра или полусферы).
- ✓ Для детектирования электронов служат электронные умножители (например, каналтроны), имеющие высокую эффективность счета низкоэнергетических электронов при малом уровне фона.
- ✓ Оже-спектрометры дают возможность получать энергетич. спектры в виде зависимостей $N(E) - E$ и $[dN(E)/dE] - E$ (рис.), где $N(E)$ – интенсивность тока, характеризующая выход оже-электронов, т.е. число оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.

ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести или к испусканию рентгеновского фотона (излучательный переход), или к выходу еще одного электрона, напр. с подуровня L_1 (безызлучательный переход). Этот электрон называют оже-электроном, а его кинетическая энергия E определяется уравнением:

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_3},$$

где E_K , E_{L_1} и E_{L_3} – энергии связи электронов на уровнях K , L_1 , и L_3 соответственно (с учетом влияния ионизации атома). Рассмотренный оже-переход обозначается KL_1L_3 . Существуют и др. переходы, например: LMM , MNN , KLM .



Изображение разлома легированной стали и соответствующая ОЖЕ-картина

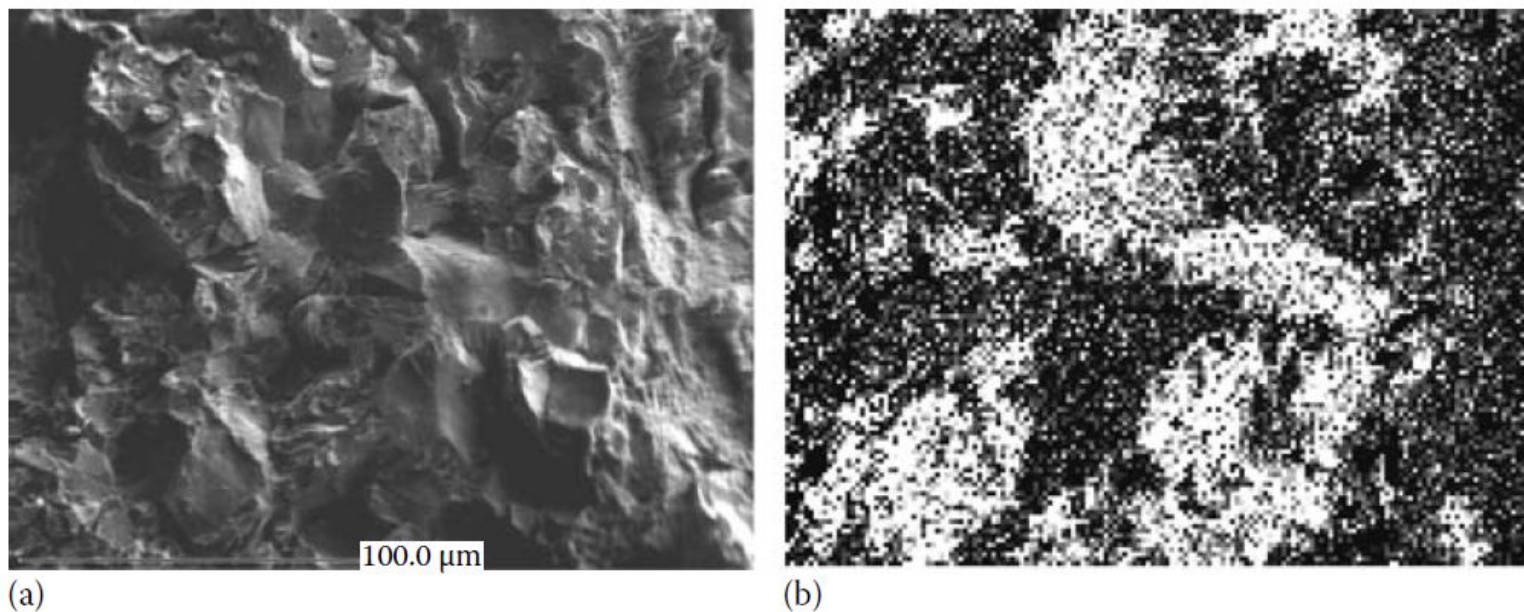


FIGURE 13.18 (a) Secondary electron image of the fracture surface of a CrMoV steel and (b) the corresponding P Auger map. (From Bulloch, J. and Wild, R.K., *Adv. Eng. Mater.*, 99-1, 169, 1995. With permission.)

Источник: Handbook of Surface and Interface Analysis, Methods for Problem Solving, 2nd Edn./ Ed. by J.C. Riviere, S. Myhra. – Boca Raton – London: CRC Press, 2009, p. 406.

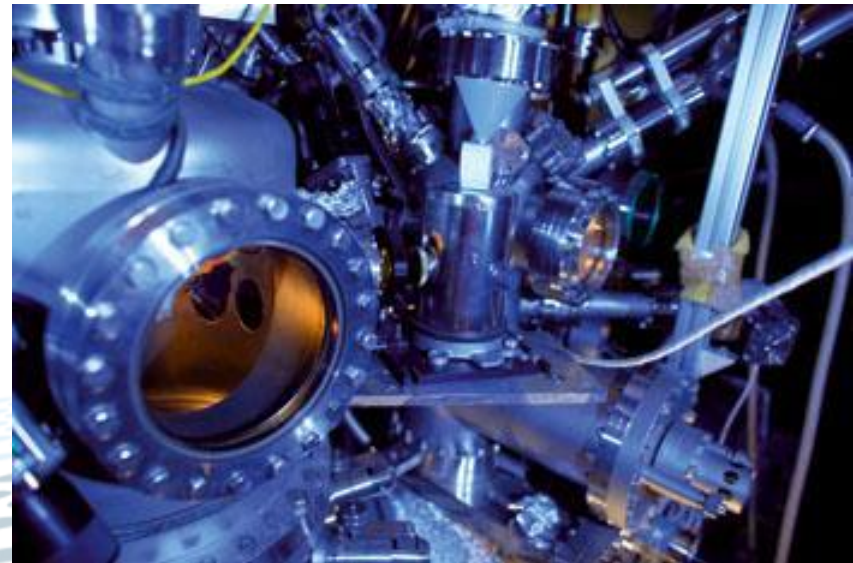
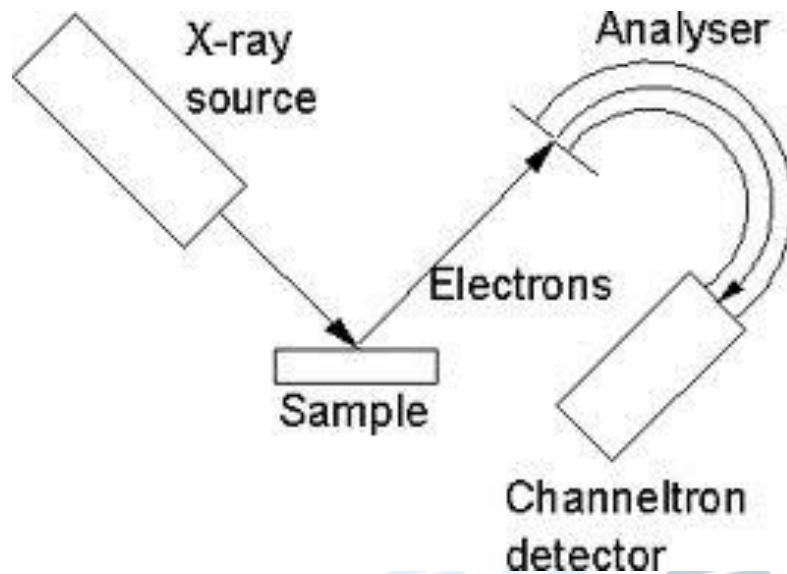


Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС (англ.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

- **Количественная спектроскопическая техника измерения элементного состава, химического и электронного состояний элементов, присутствующих в материале.**
- **Спектры РФЭС получают облучением материала рентгеновским лучом с одновременным измерением кинетической энергии и числа электронов, испускаемых верхним слоем исследуемого материала толщиной 1-10 нм.**
- **РФЭС требует создания высокого вакуума.**
- **РФЭС — техника химического анализа поверхности, которая может быть использована для анализа поверхностной химии материала в его первоначальном состоянии или после какой-то обработки, например, раскола, разрез, очистки на воздухе или в сверхвысоком вакууме, хим. прививки, обработки УФ-светом и др.**

Схема и внешний вид прибора РФЭС

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) предложен шведским физиком *Каем Зигбаном* в середине 60-х гг. XX века (Нобелевской премия, 1981 г.)



Метод основан на анализе спектра электронов испускаемых атомами под действием моноэнергетичного рентгеновского излучения (внешний фотоэффект в рентгеновской области).

Пример спектра РФЭС

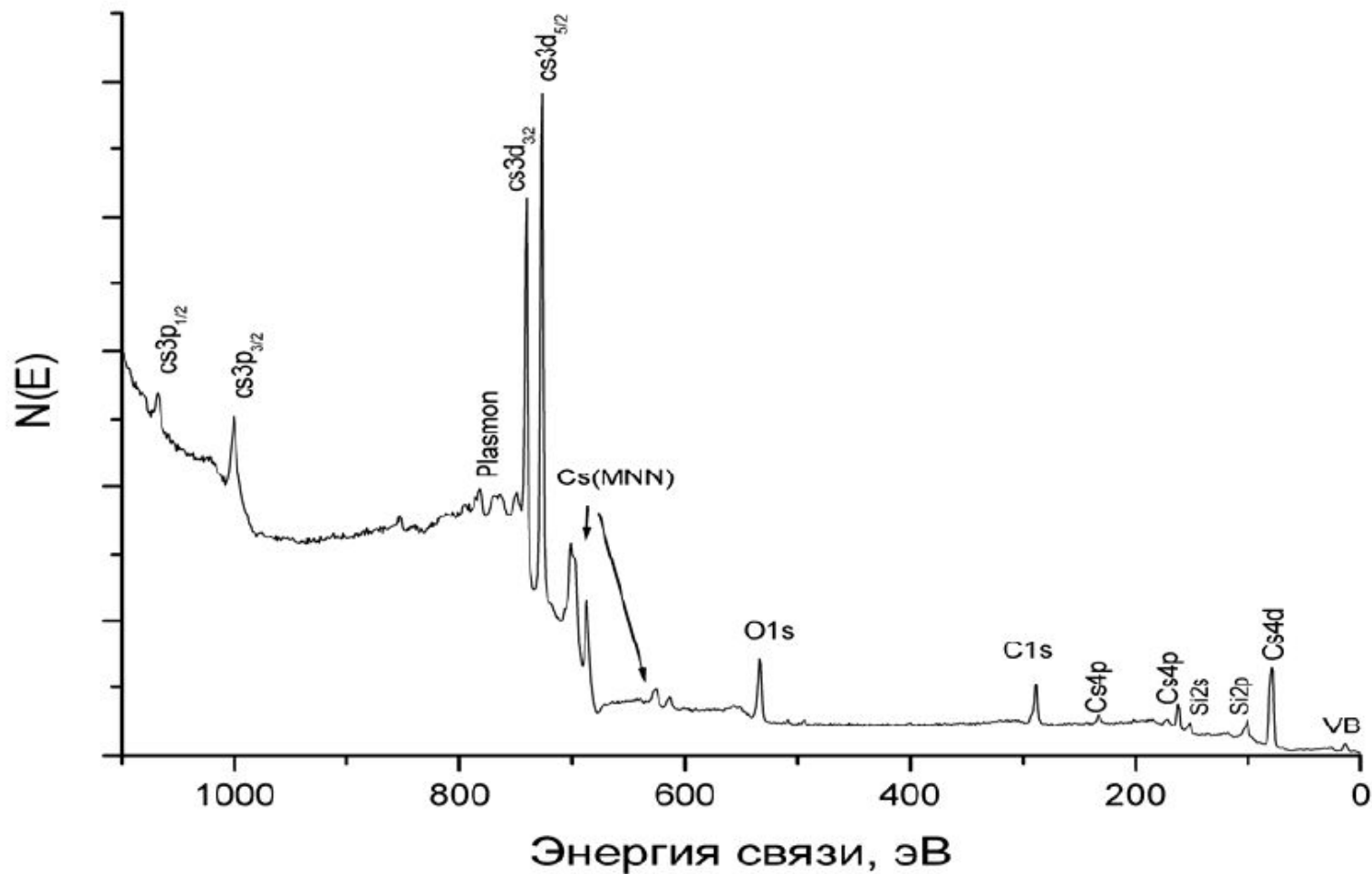
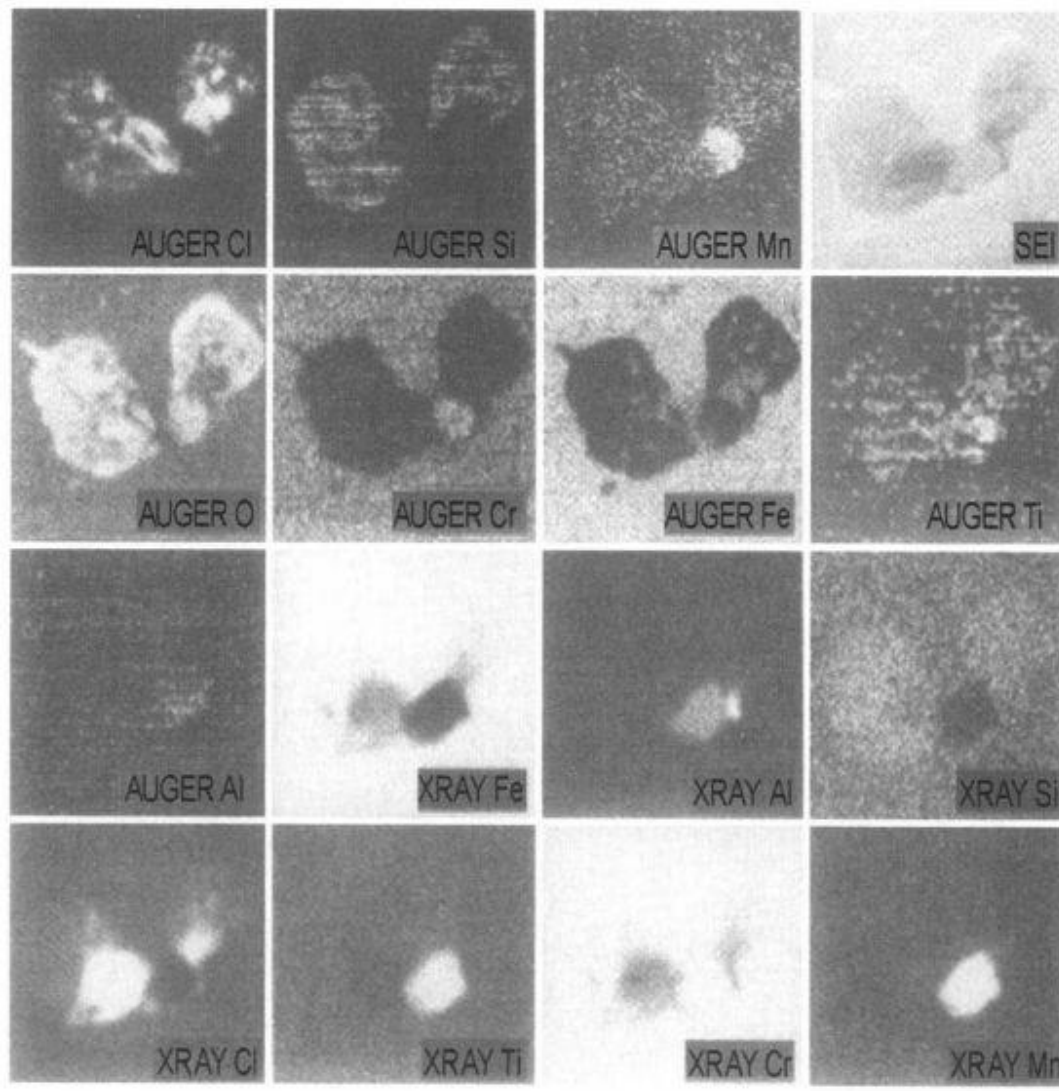


Рис.2. Пример обзорного спектра полученного на образце кремния после напыления слоя цезия



Применение XPS и AES

- XPS и AES (вместе с SAM, его сканирующим вариантом) широко используются во всех областях фундаментальных и прикладных наук, а также для выявления дефектов и в целях контроля качества и степени модифицирования поверхностей.
- Из наиболее важных прикладных задач можно выделить следующие: металлургия (в том числе инженерия поверхности), коррозия и защита от коррозии, материалы и устройства, используемые в микроэлектронике, полимеры и их адгезия.



Использование ОЖЕ- и РФЭС-спектроскопии

Картина коррозии в грунте поверхности стали, легированной хромом и марганцем, по данным оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

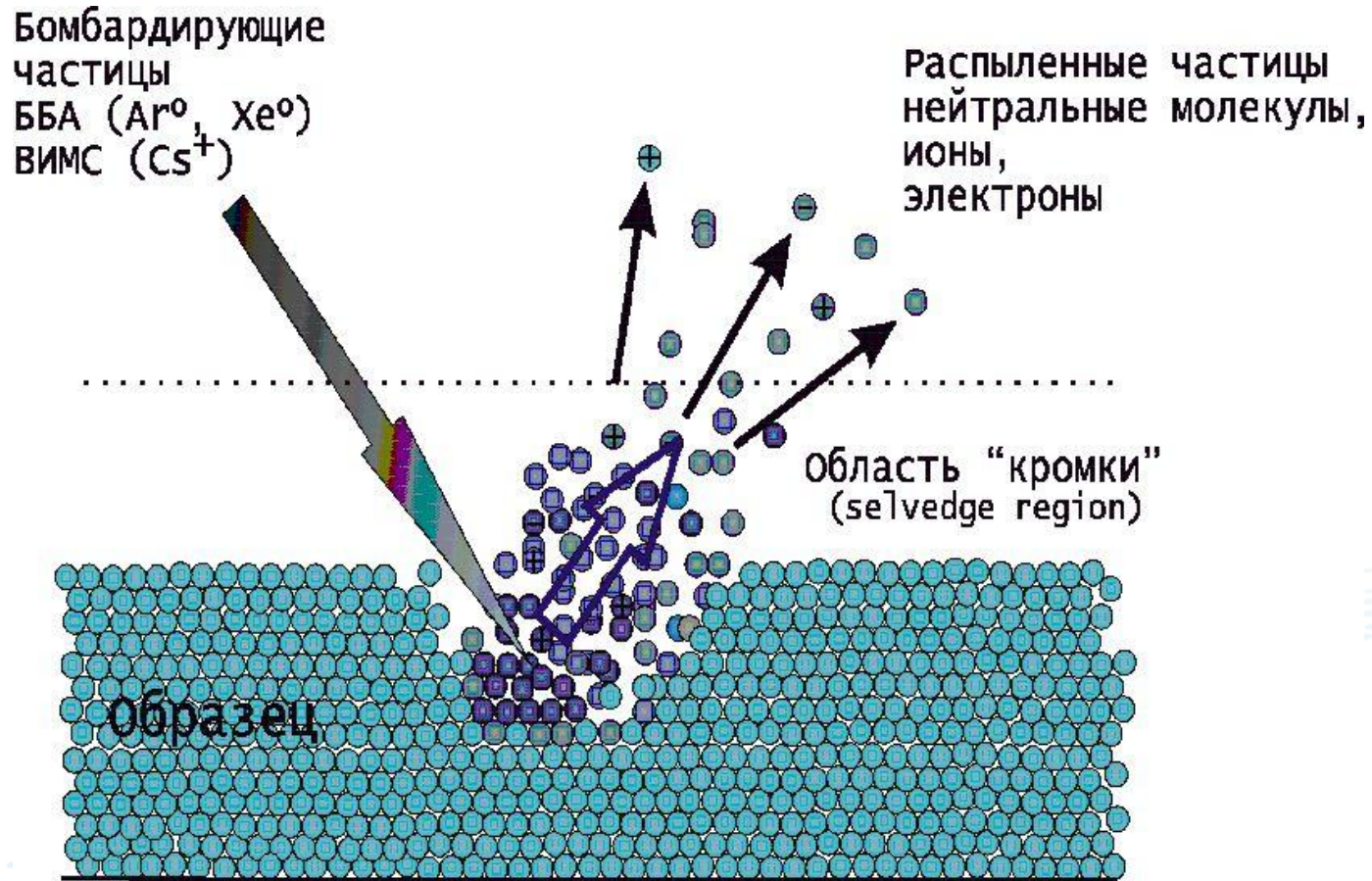
Источник: *Watts J.F., Wolstenholme J. An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. – Chichester: John Wiley, 2003, p. 137.*



Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) (англ.: Secondary-Ion Mass Spectrometry, SIMS)

- **Метод масс-спектрометрии**, основан на получении ионов из малолетучих, полярных, термически нестойких соединений.
- Характеристика профиля тонких пленок и поверхности диэлектриков.
- Характеризация процесса сверхмелкой имплантации легирующих примесей, используемых, например, в производстве полупроводниковых устройств

Масс-спектрометрия вторичных ионов



Бомбардировка быстрыми атомами и масс-спектрометрия вторичных ионов, Взаимодействие бомбардирующих частиц с образцом.

Прибор МСВИ



Квадрупольный масс-спектрометр вторичных ионов PHI ADEPT - 1010 D.

Вариант: времяпролётный масс-анализатор для обнаружения органических загрязнителей поверхности

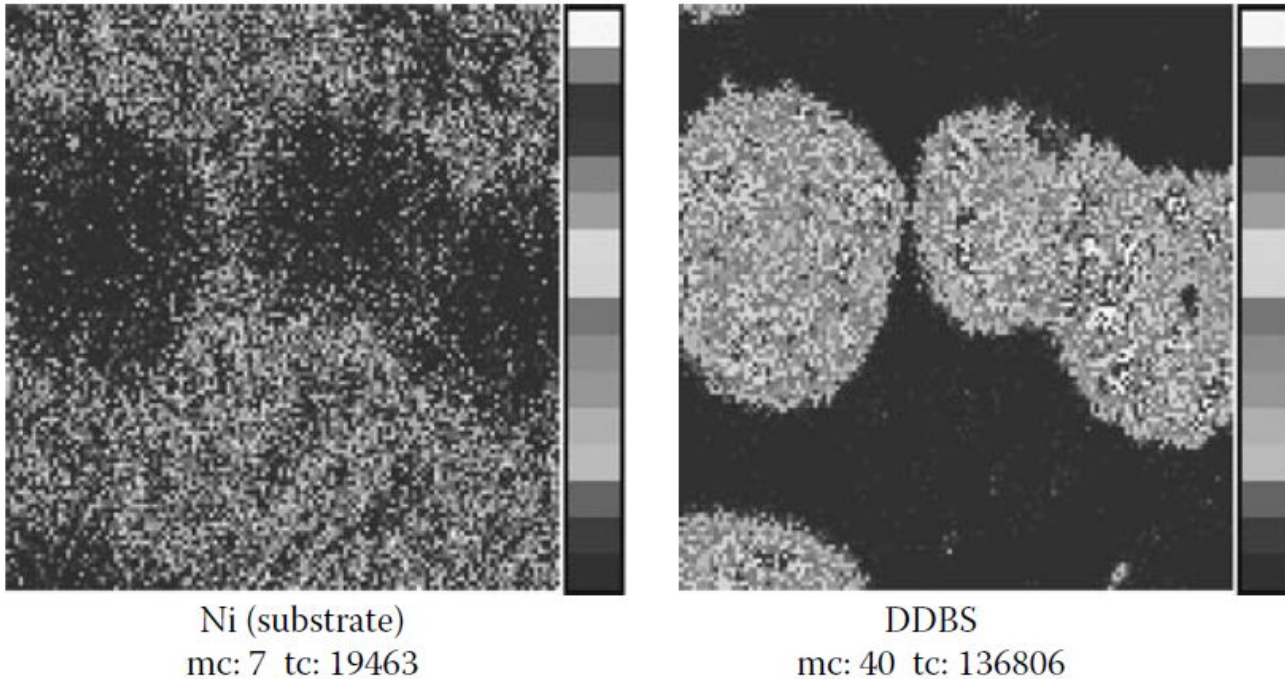


FIGURE 4.23 Mass resolved ToF-SIMS images of a Ni surface after cleaning. Left: Substrate (Ni). Right; Signals characteristic of DDBS acid. mc: number of counts in the brightest pixel; tc: total number of counts; the field of view was $500 \times 500 \mu\text{m}^2$.

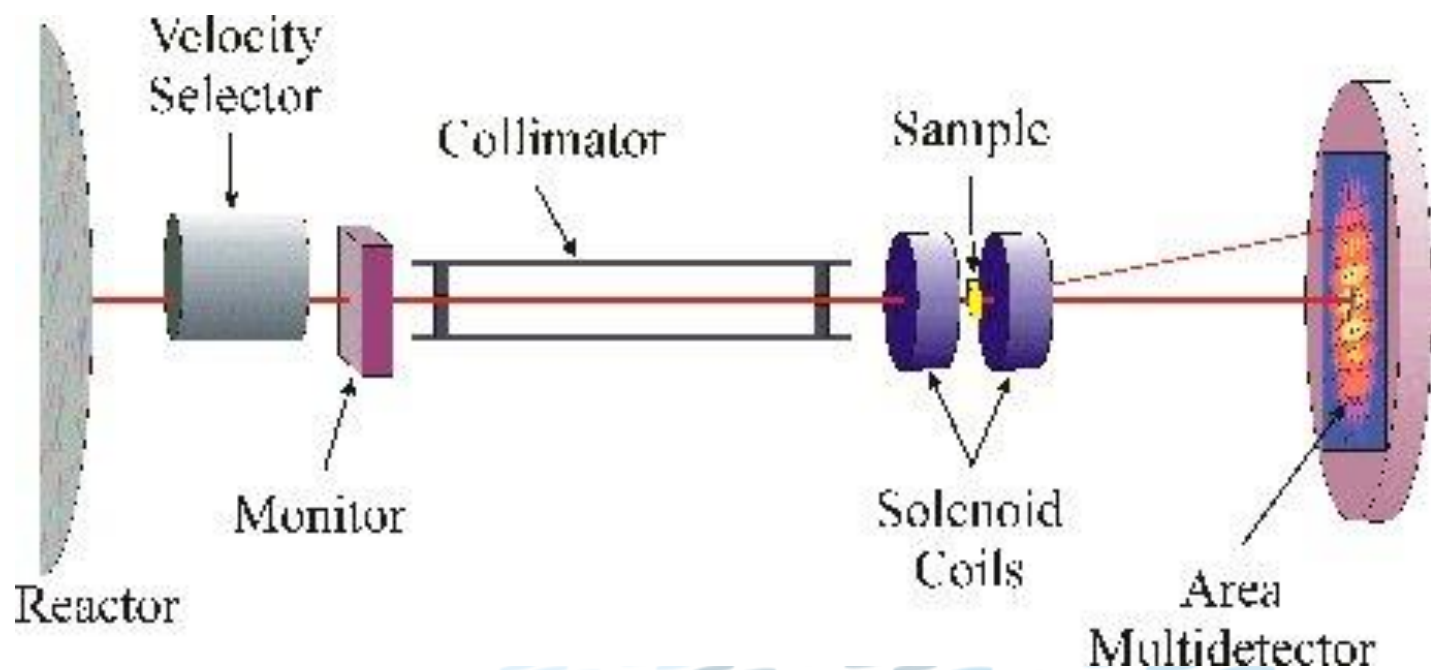


Метод малоуглового рассеяния нейтронов

- МУРН (англ. [small angle neutron scattering](#) , SANS) — упругое рассеяние пучка медленных нейтронов на неоднородностях вещества, размеры которых существенно превышают длину волны излучения, которая составляет $\lambda = 0,1-1,0$ нм). При этом направления рассеянных лучей лишь незначительно (на малые углы) отклоняются от направления падающего луча.
- В целом методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния схожи в теоретическом обосновании и способах обработки данных.



Схема метода SANS





**Исследования МУРН
проводятся на реакторах
(условно называемых
«стационарными»), нейтронных
ускорителях.**

С помощью метода нейтронного рассеяния изучают неоднородности коллоидных размеров (1–1000 нм), исследуют структуру разупорядоченных объектов, строение биологических молекул в растворе, объемные дефекты в кристаллических веществах, кластерную структуру жидкостей и аморфных тел, поры в различных пористых материалах и т. д.

В основе метода лежит процесс измерения усредненной интенсивности рассеянного пучка нейтронов на образце как функции угла рассеяния.

Малоугловое рассеяние

Монодисперсные системы: растворы белков

определение формы молекул и их внутренней структуры с учетом аминокислотной последовательности по данным рассеяния до разрешения 5-10 А.

Коррекция кристаллических структур высокого разрешения для раствора

Определение **неизвестных фрагментов** структуры

Позиционирование доменов и фрагментов с известной структурой

Полидисперсные системы: смеси белков, нанозмульсии, наночастицы

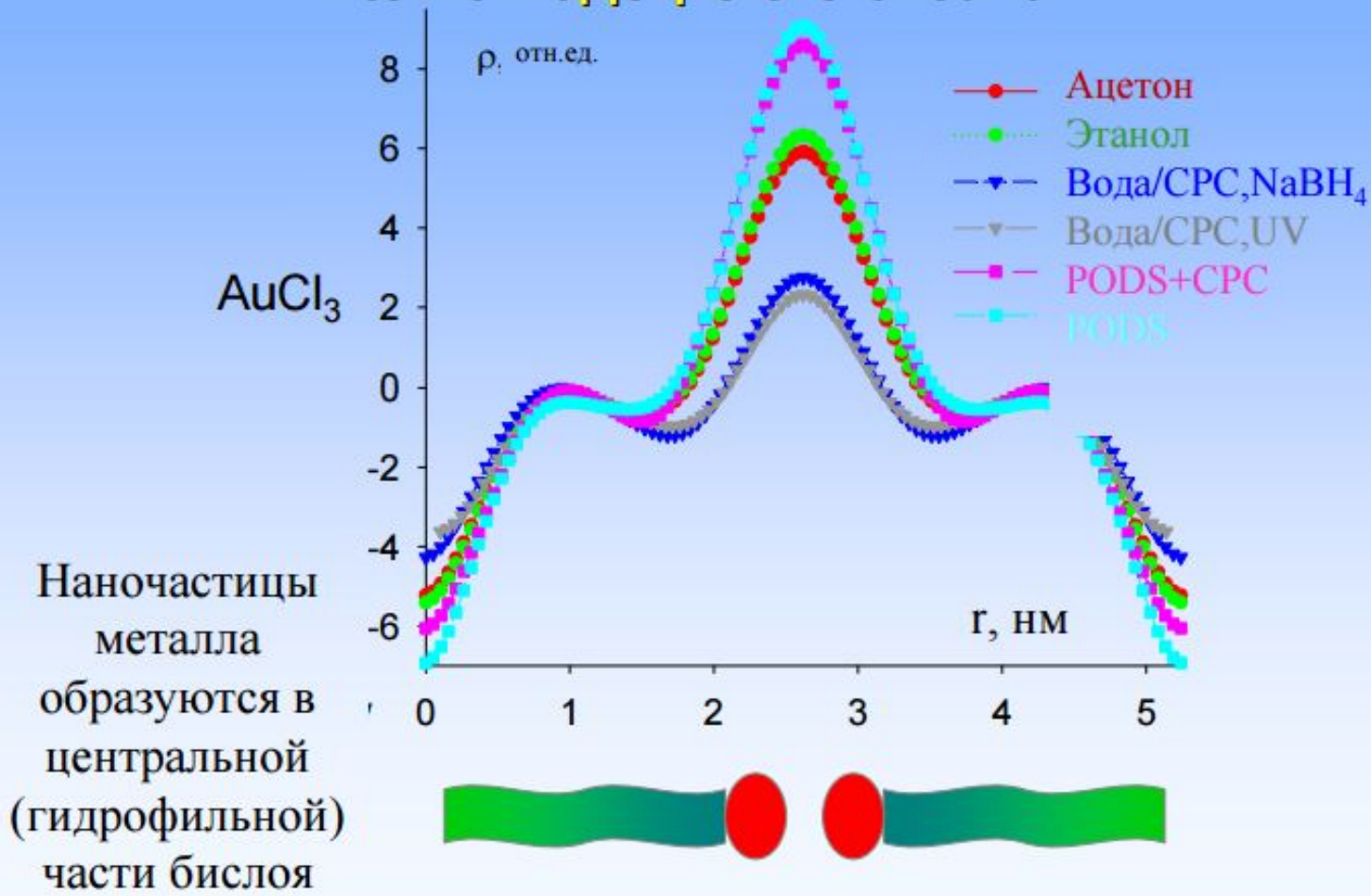
Определение структуры компонентов (формфакторов, структурных факторов), параметров полидисперсности и относительных вкладов компонентов

Произвольные конденсированные системы: нанокондиты, гели, аэрозоли, полимеры, сплавы, мезопористые материалы и т.п.

Прямое моделирование внутренней структуры неупорядоченных или частично упорядоченных многофазных систем с помощью малых объемных элементов (молекулярно-массовое распределение, доменная структура, фазовый состав, межфазные границы), параметры фрактальности и т.д.

* Из презентации **В.В. Волкова**, Институт кристаллографии РАН.

Профили плотности бислоев полиоктадецилсилоксана





Рекомендуемая литература

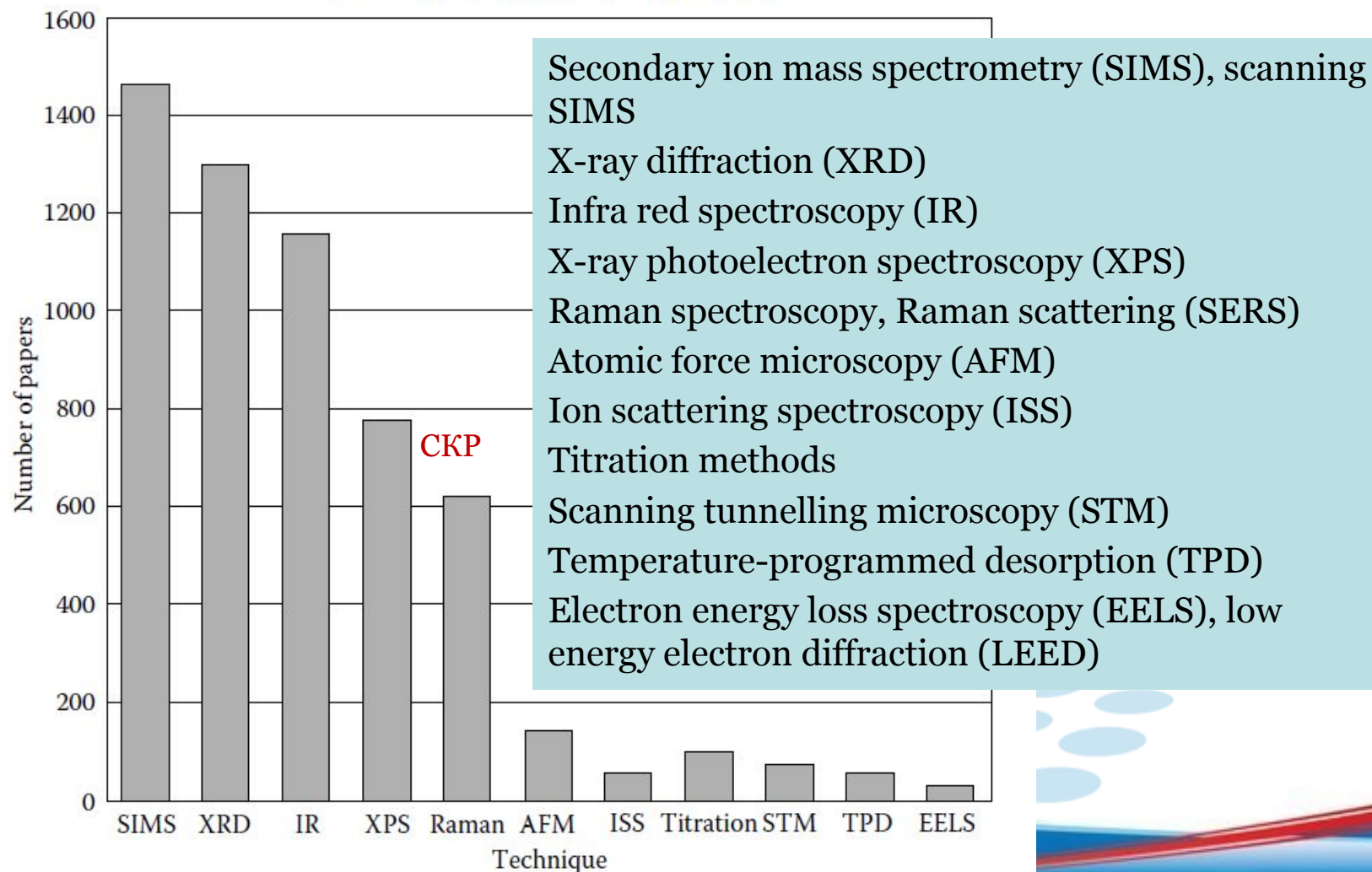
- *Алов Н.В., Лазов М.А., Ищенко А.А.* Методы анализа поверхности. Ч. 2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Учебное пособие. – М.: МИТХТ. 2013, 66 с.
- *Алов Н.В.* Электронная спектроскопия. В кн.: Основы аналитической химии. Т. 2. / Под ред. Ю.А. Золотова. 4-е изд. – М.: Изд. центр «Академия», 2010, с. 130-139.
- *Брандон Д., Каплан У.* Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. – М.: Техносфера, 2006, 377 с.
- *Миронов В.Л.* Основы сканирующей зондовой микроскопии. – М.: Техносфера, 2004, 143 с.
- *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986, 279 с.

*Пожалуйста, задавайте
вопросы*



Число публикаций по углеродным волокнам, где использованы те или иные методы (за 10 лет)

Surface analysis techniques for carbon fibers

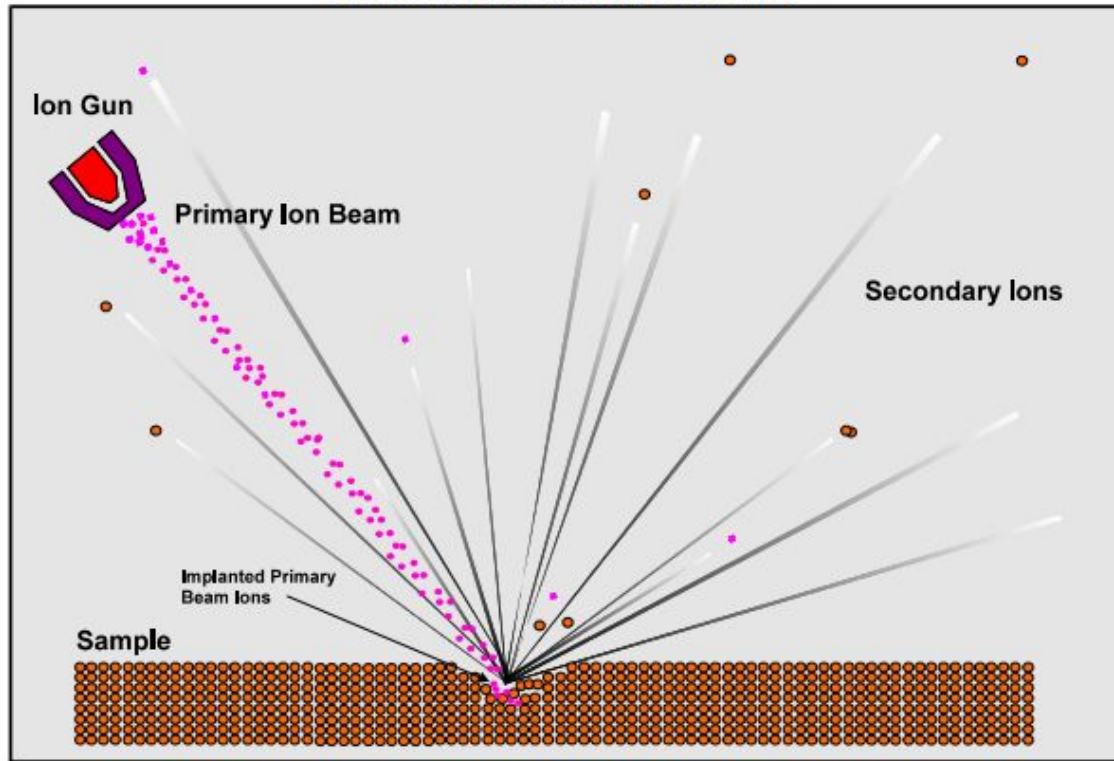


- **SIMS has considerable potential for the study of composites, and is particularly effective for polymers, which often form the matrix material of composites.**
- **SIMS-Imaging is used for applications in corrosion.**
- **The advantages of the technique include the ability to identify hydrogen-containing fragments, to distinguish between different isotopes and hence to use isotopic labeling, and to provide spatial information by the use of scanning SIMS.**
- **SIMS is now the most widely used technique for the analysis of carbon fibers.**
- **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) continues to be the most valuable for obtaining surface chemical information.**

Метод масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS)

(Secondary Ions) are ejected from a sample surface when bombarded by a primary beam of heavy particles.

SECONDARY ION SPUTTERING



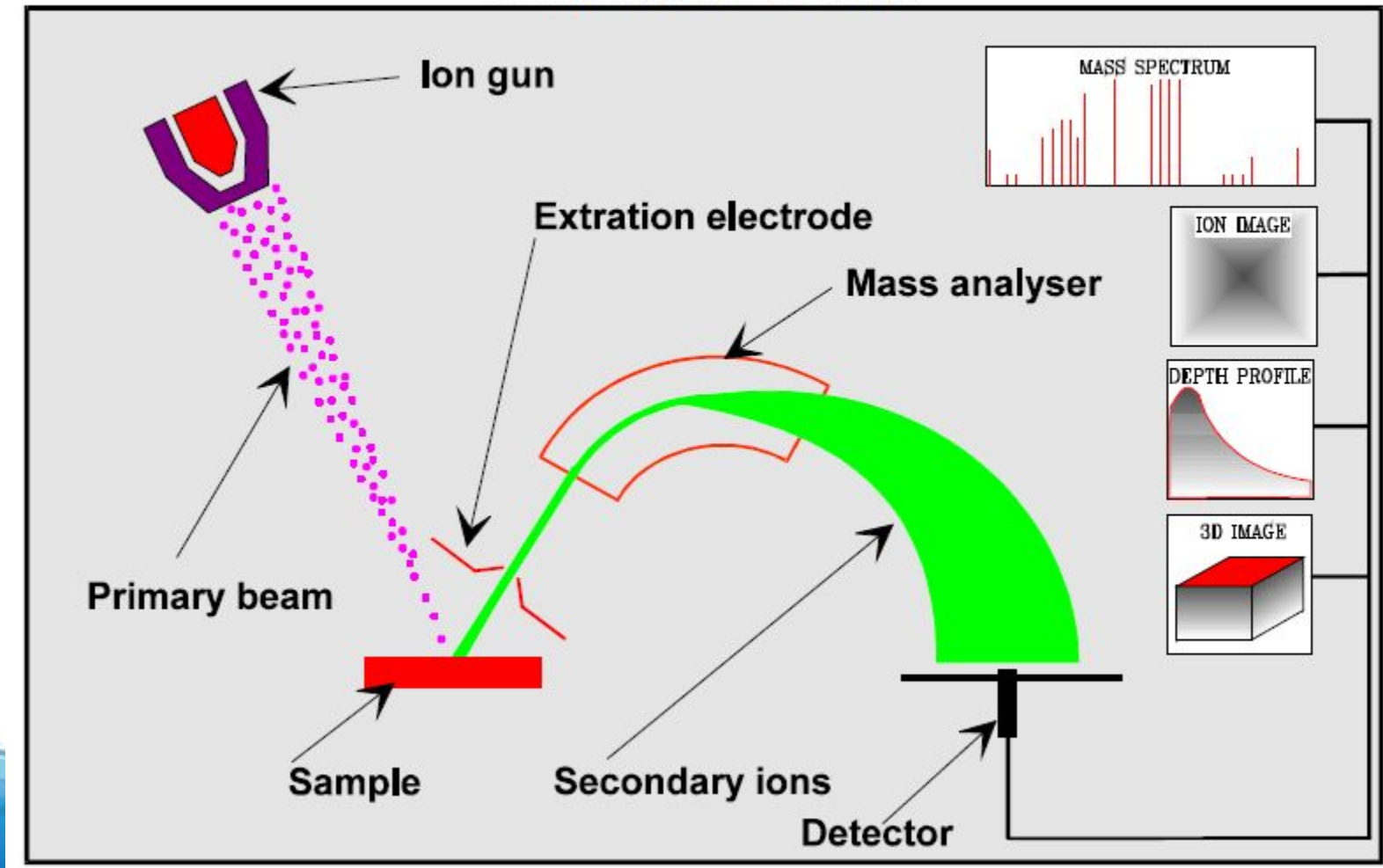
A basic SIMS instrument will, therefore, consist of:

- A primary beam source (usually O_2^+ , O^- , Cs^+ , Ar^+ , Ga^+ or neutrals) to supply the bombarding species.
- A target or sample that must be solid and stable in a vacuum.
- A method of collecting the ejected secondary ions.

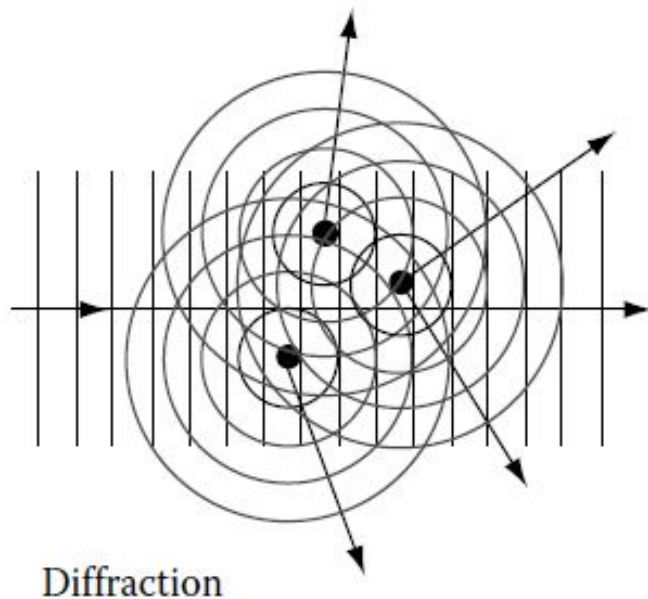
Источник:
<http://www.geos.ed.ac.uk/facilities/ionprobe/SIMS4.pdf>

Схема масс-спектрометра SIMS

COMPONENTS OF SIMS

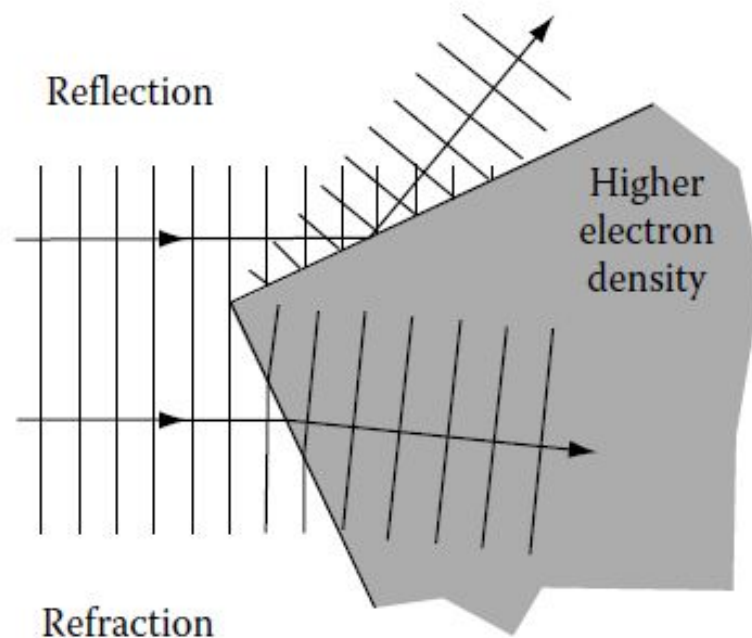


Различие между дифракцией, отражением и преломлением



Diffraction

Associated with electron density fluctuations on 0.1–1000 nanometer scale



Refraction

Associated with the interface between two media with different electron densities

Метод дифракции рентгеновских лучей X-ray diffraction (XRD)

Термином “дифракция” описывается взаимодействие между проходящей волной (фотонами света) и протяженной структурой вещества, имеющей размерность, близкую к длине волны.

В противоположность этому, отражение и преломление света – явления, наблюдаемые на межфазной поверхности разнородных фаз – не имеют отношения к «тонкой» структуре вещества.

Дифракция рентгеновских лучей дает информацию о характере крист. решетки или иной тонкой структуры, имеющей размеры от 0.1 до 100 нм.

Аналогичны методы дифракции (медленных) электронов, квазиупругого рассеяния света.

ИК спектроскопия

- **Раздел молекулярной оптич. спектроскопии, который изучает спектры поглощения и отражения электромагнитных волн в ИК области (волновые числа от 50 до 5000 см^{-1}).**
- **ИК спектры возникают в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния вещества.**
- **Их получают и изучают с помощью ИК спектрометров обычно в диапазоне 200-4000 см^{-1} . Разрешение – 0,5– 0,01 см^{-1} .**

Методы НПВО и

МНПВО

Методы спектроскопии *нарушенного полного внутреннего отражения* (НПВО) и *многократного нарушенного полного внутреннего отражения* (МНПВО) являются эффективными спектральными методами исследования свойств, структуры и состава конденсированных веществ.

Эти методы позволяют получать из спектров НПВО значения обеих оптических постоянных - показателя преломления и показателя поглощения анализируемого объекта. При этом охватывается вся традиционная для спектроскопии область значений λ полос, соответствующих основным колебаниям молекул.

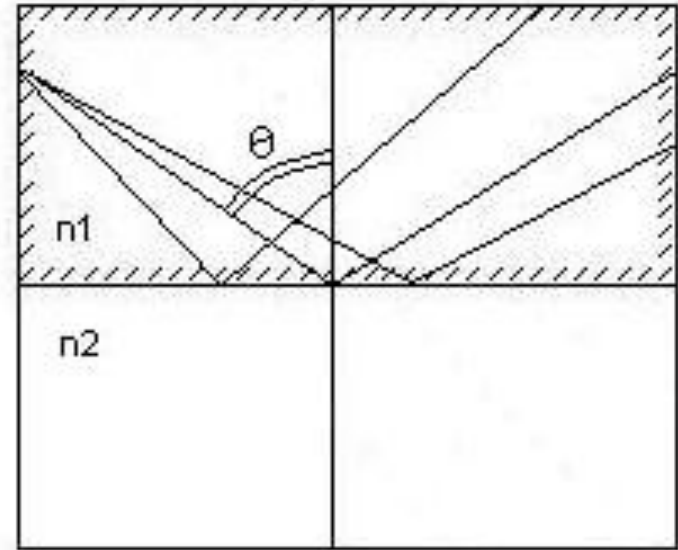
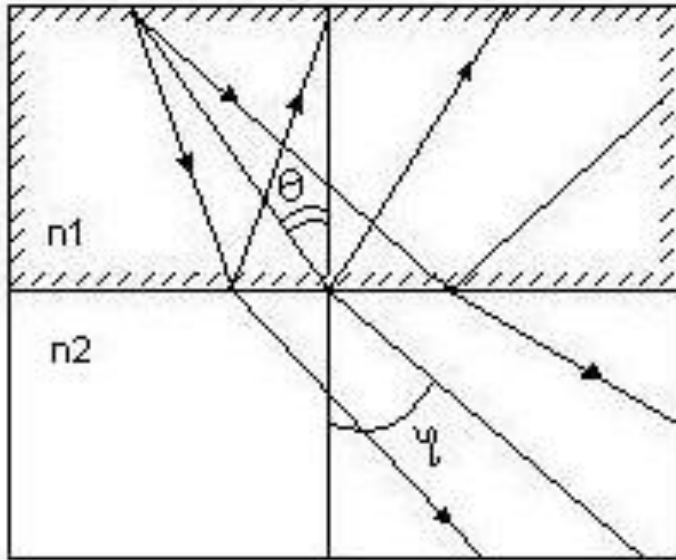
При полном внутреннем отражении весь световой поток без потерь отражается от поверхности

$$I_R = I_0$$

При нарушенном внутреннем отражении отраженный поток меньше падающего за счет поглощения или распространения части потока во внутреннюю среду:

$$I_R \neq I_0, \quad I_R \ll I_0$$

Явление ПВО открыто *Ньютоном*. Методы НПВО и МНПВО в 1960 г. разработаны *Фаренфортом* и *Харриком*.



Доля отраженного излучения R выражается следующим образом

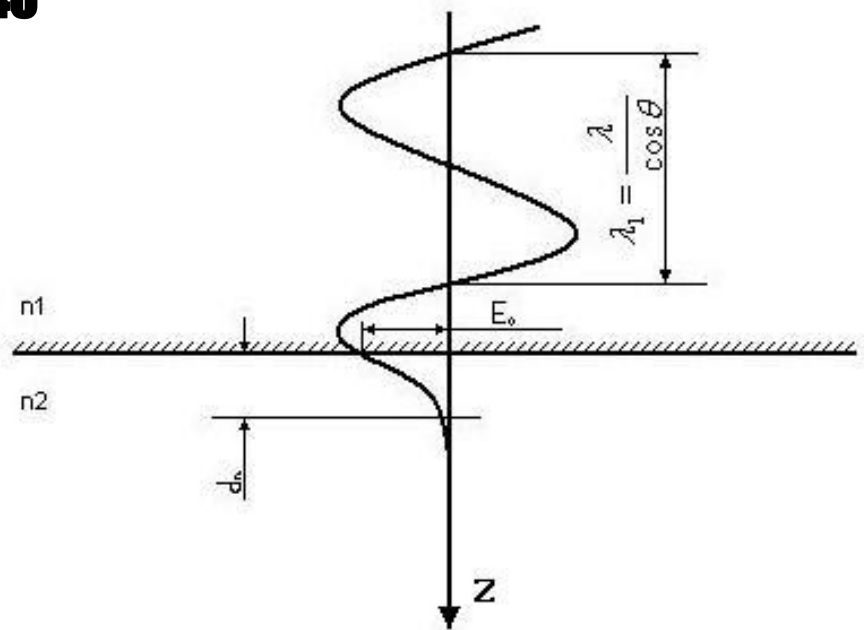
$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$$

Преломленный луч подчиняется закону

Снеллиуса:

$$n_1 \sin \theta = n_2 \sin \varphi, \quad \sin \theta = \frac{n_2}{n_1} \sin \varphi$$

При всех углах падения более критического (90°) преломленный луч будет отсутствовать и будет наблюдаться полное внутреннее отражение.



$$E = 2 \cos \left(\frac{2\pi z}{\lambda_1} + \varphi \right), \quad \lambda_1 = \frac{\lambda_0}{n_1}$$

 λ_0
 φ

$$E = E_0 e^{-\frac{z}{d_n}}$$

$$d_n = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{\sin^2 \theta - n_{21}^2}}$$

E_0 – амплитуда электрического поля на границе

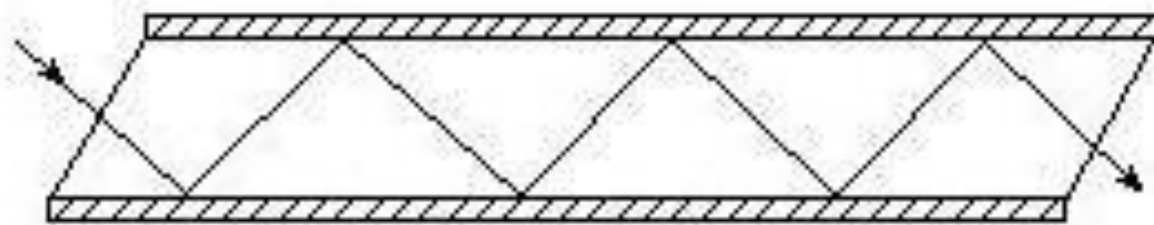
d_n – глубина проникновения электрического поля

оптически

менее плотную среду.

Метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения

Техника МНПВО была предложена и разработана Харриком применительно к изучению поверхностей и тонких пленок.



- Образец
- Кристалл
- Образец

$$R = R_0 e^{-\alpha C N d_{eff}} \quad \text{где} \quad \alpha = \frac{4\pi n 2k}{\lambda}$$

где R и R_0 – энергия падающего и отраженного луча,
 α – коэффициент поглощения, C – концентрация
 поглощающих частиц, $d_{эф}$ – эффективная толщина, N –

Метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения

теоретическое число отражений $N = \frac{L}{h} \operatorname{ctg} \alpha$

исходя

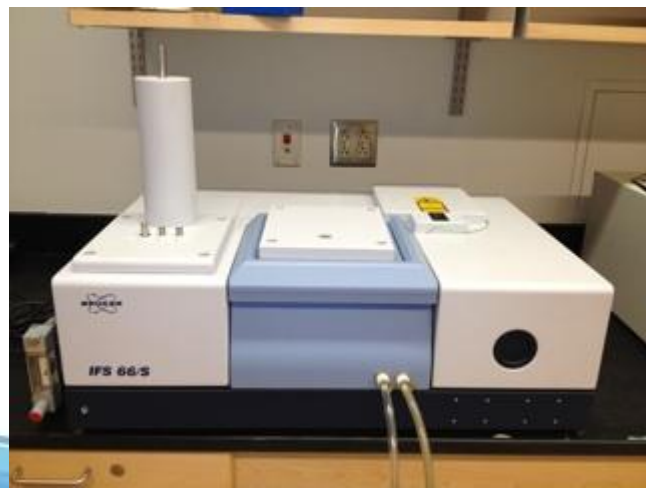
из геометрии пластинки, где L – длина пластинки, h – толщина пластинки.

... в функции своего ...
...
... цифровке и ...

FT-IR Reflection Techniques



Объекты
исследования:



Исследования в области
анализа объектов
в области спектроскопии

Handbook of Surface and Interface Analysis – Methods for Problem-Solving, 2nd edn./ Ed. by J.C. Rivière, S. Myhra, CRC Press, Boca Raton, 2009, .

МНПВО

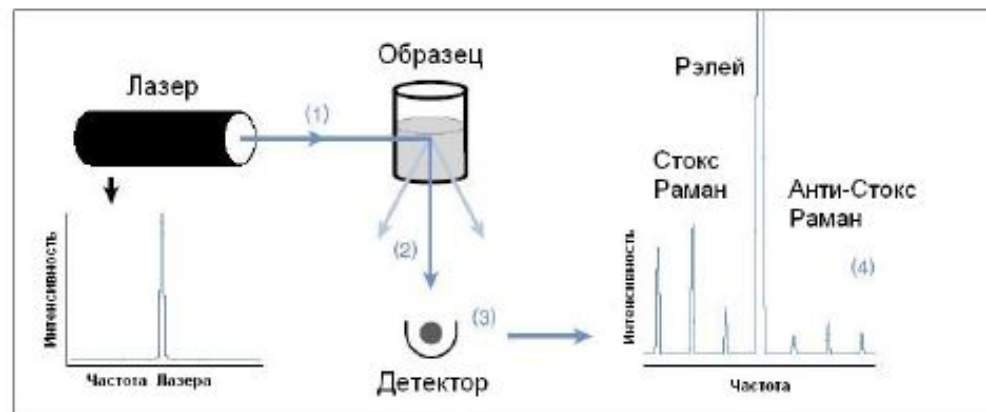
$$\ln \frac{R_0}{R} = \alpha C N d_{ef}$$

$$D = \lg \frac{R_0}{R_1}$$

В случае учета изменений структурных единиц полимерного материала, подвергнутого воздействию или модификации, полезно использовать метод расчета изменений относительно исходного образца.

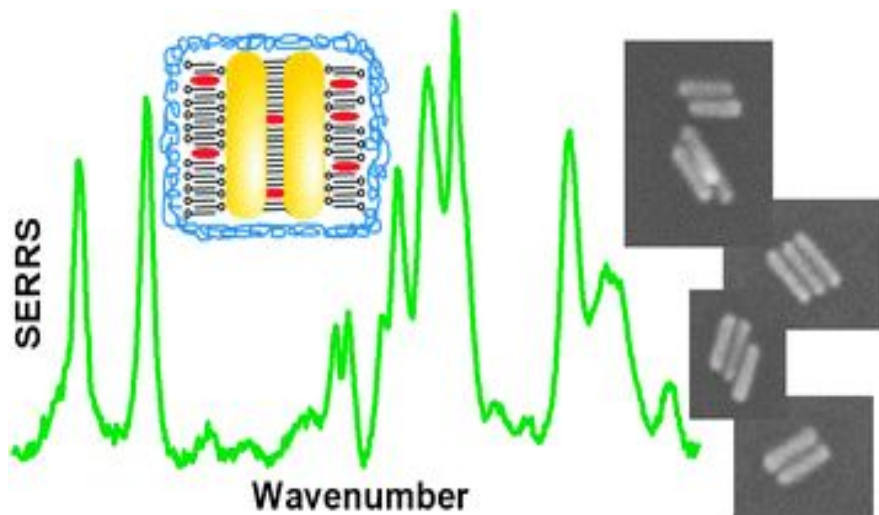
- **Раздел оптич. спектроскопии, который изучает рассеяние монохроматического света, сопровождающееся изменением его частоты.**
- **КР происходит в результате неупругого соударения фотона с молекулой. При этом часть энергии уходит на возбуждение молекулы, которая переходит на более высокий колебательный или вращательный уровень.**
- **Энергия рассеянного света меньше энергии падающего на величину энергии перехода.**
- **Источник излучения – лазер + фотоэлектрический спектрофотометр.**

В Рамановской спектроскопии образец облучается монохроматическим светом (источником обычно является лазер). Большая часть рассеянного образцом излучения будет иметь ту же частоту, что и падающая – процесс известен как **Рэлеевское рассеяние**. Тем не менее, некоторое количество излучения, рассеянного образцом, примерно один фотон из миллиона (0.0001 %) – будет иметь частоту, смещенную по отношению к частоте исходного излучения лазера.



- (1) Лазерный луч возбуждает образец
- (2) Этот луч рассеивается во всех направлениях
- (3) Частично свет попадает на детектор, который регистрирует Раман-спектр
- (4) На спектре представлен свет на начальной частоте лазера (или рэлеевской) и спектральные особенности, характерные для каждого уникального образца.

Примеры использования спектроскопии комбинационного рассеяния



Применение СКР для контроля самосборки и упорядоченности наностержней золота в гелеобразном растворе полимера с включениями красителя.

Цель – получение новой разновидности нано/биомаркеров и др. объектов, основанных на плазмон-резонансной спектроскопии.

Фурье-ИК (FTIR) и рамановская спектроскопия дают информацию о функциональных группах на поверхности дисперсий, композитов и волокнистых материалов.

Рис.: *McLintock A., Hunt N., Wark A.W.* Controlled side-by-side assembly of gold nanorods and dye molecules into polymer-wrapped SERS-active clusters. *Chem Commun (Camb.)*. 2011, Feb 4.

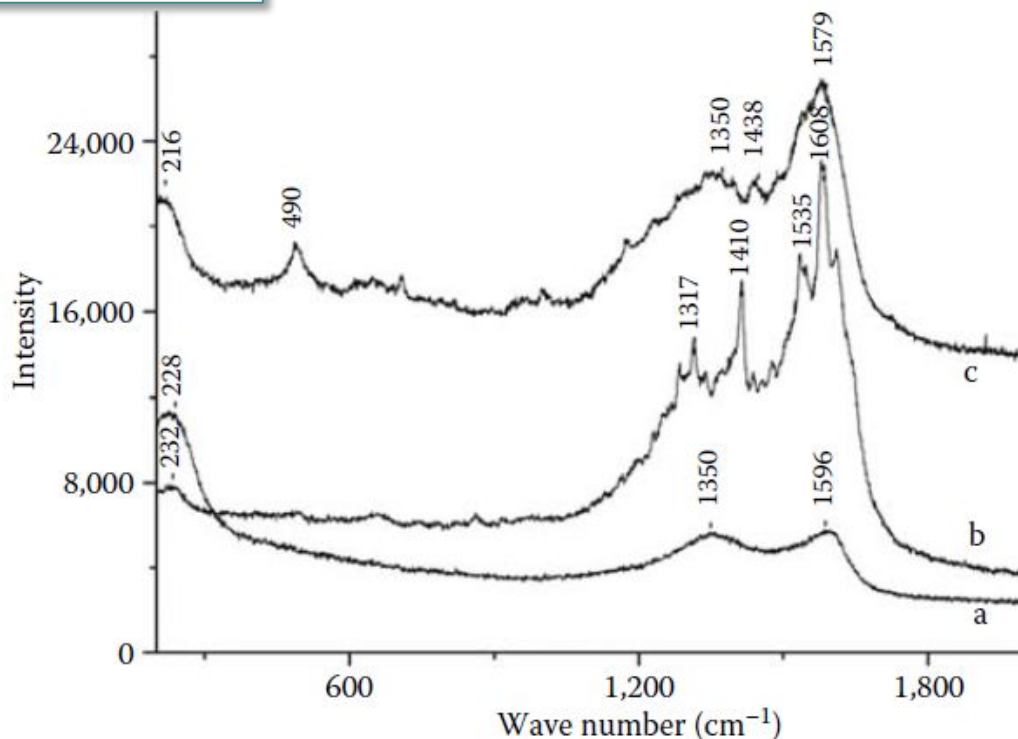
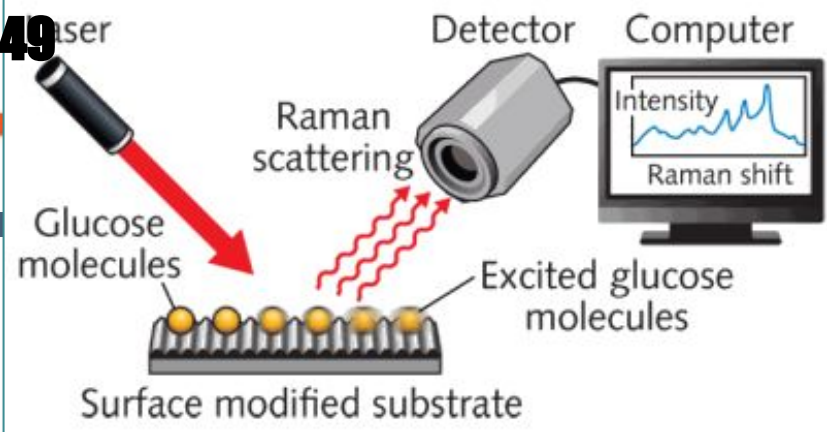
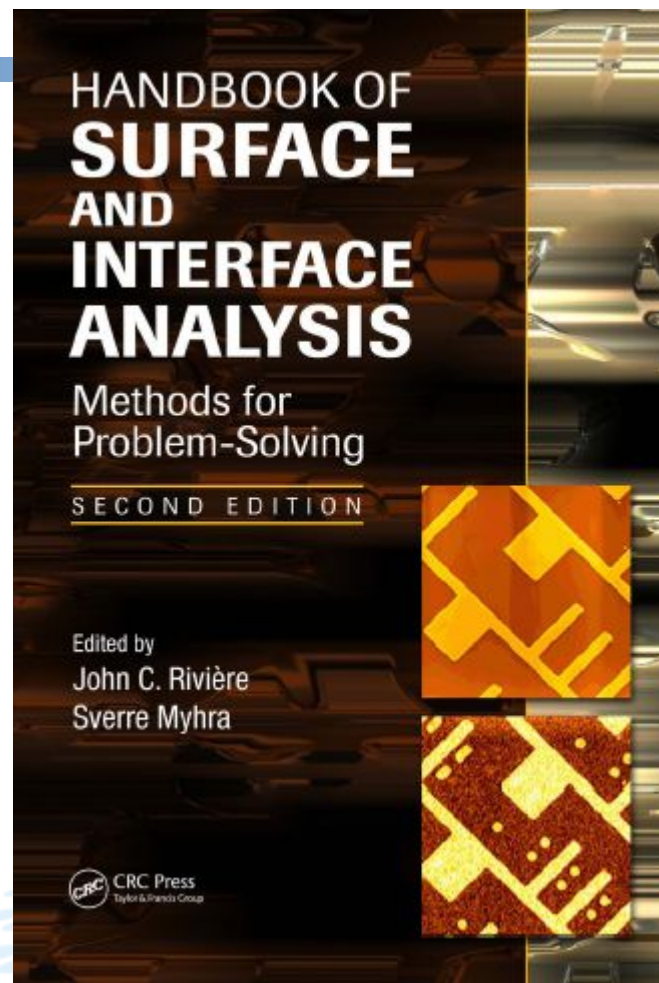


FIGURE 14.6 Surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra of carbon fibers, which have had silver colloids deposited onto them. (a) “as received” fiber; (b) after oxidation by heating in nitric acid followed by exposure to maleic anhydride; and (c) after treatment in (b) and then further treatment with bismaleimide in *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). (From Xu, B., Wang, X., and Lu, Y., *Appl. Surf. Sci.*, 253, 2695, 2006. With permission.)



Очень рекомендуем!



Пожалуйста, задавайте вопросы



E-mail: myupletnev@mitht.ru