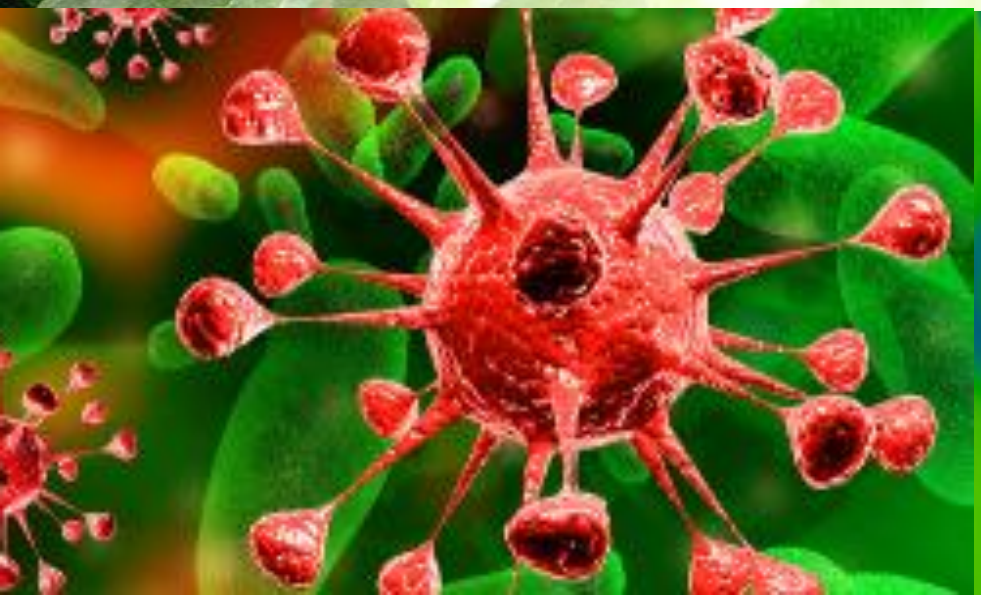
МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСИСТЕМ:

СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ДИФРАКЦІЙНІ МЕТОДИ

ЛЕКЦІЯ №8
30.03.16



Методи дослідження наносистем:

1.Мікроскопічні методи:

1. Оптичні (конфокальний, ближнього поля)
2. Електронні (ТЕМ)
3. Зондові (СЕМ, АСМ)

2.Дифракційні методи:

1. Дифракція рентгенівських променів
2. Дифракція електронів
3. Дифракція нейтронів

3. Спектроскопічні методи:

1. ІЧ та КР спектроскопія
2. Фотоемісійна (ФЕС, Оже)
3. Магнітна (ЕПР, ЯМР)

4. Мас-спектрометрія

Методи дослідження поверхні

	Сигнал, що реєструється				
Дія на систему		hv	e-	N^e	поле
	hv	РСА, РЕС,РАС, EXAFS	РФЕС, УФЕС,		
	e-	РФА	Оже-С, СОЕС		
	N^e		ИПС		
	Т, поле		СТМ,	ТПД	АСМ, МСМ

РСА – рентгеноструктурний анализ
РЭС – рентген флуоресцентний аналіз
РАС – рентгенівська абсорбційна спектроскопія
EXAFS – подовжена тонка структура рентгенівського спектра поглинання
РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
УФЕС – ультрафіолетова фотоелектрона спектроскопія
ФЭС – фотоелектрона спектроскопія

РОЕС -збуджена рентгенівським випромінюванням оже-електронна спектроскопія
ОЕС – оже-електронна спектроскопія
СОЕМ – скануюча оже-електронная мікроскопія
ДМЕ – дифракція повільних електронів
ДБЕ – дифракція швидких електронів
СХПЕЕ – спектроскопия характеритичних вират енергії електронами

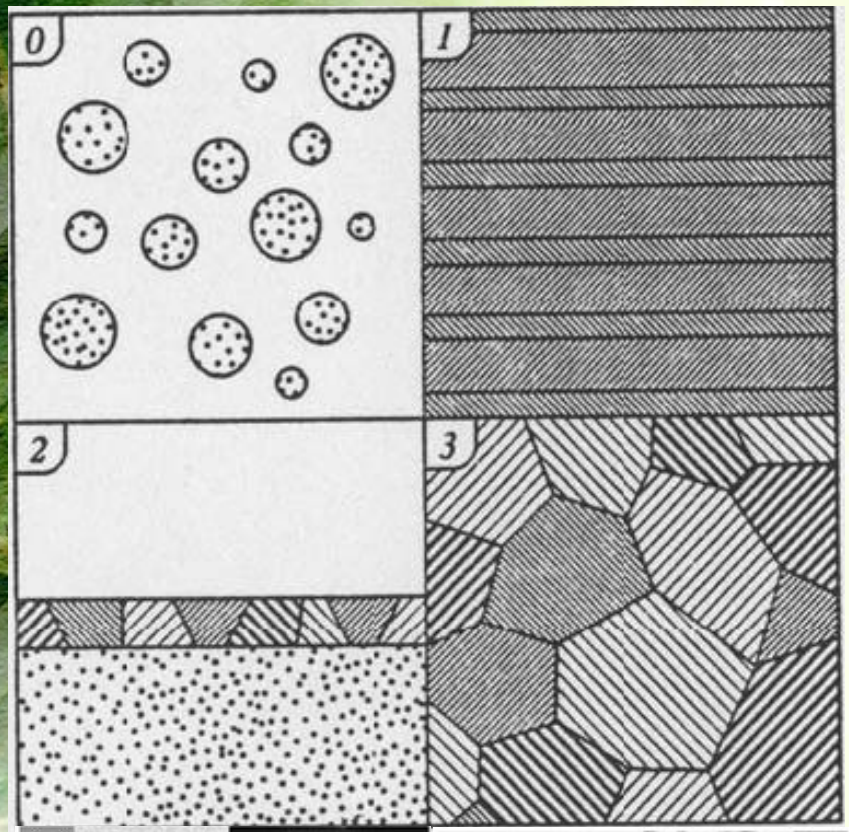
Дифракційні методи для наносистем:

Завдання рентгеноструктурного аналізу нанокристалів:

1. Атомна структура наночастинок (наноблоків).
2. Форма наночастинок (наноблоков).
3. Размір часточок, параметри розподілу по розмірам
4. Наноструктура –структура міжблочних границь.

Яка різниця між наночасточкою та нанокристалом?

Нанокристал:



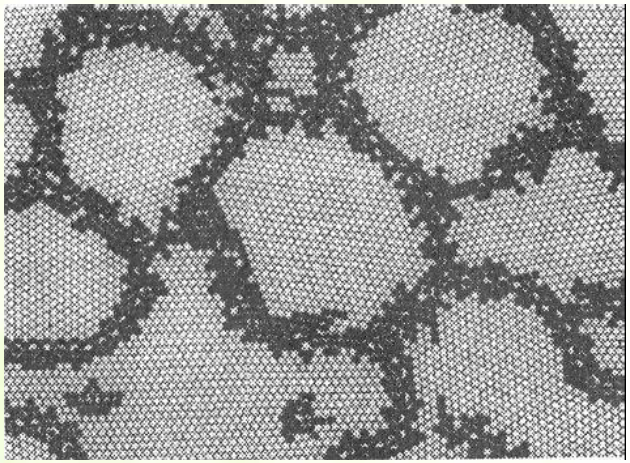
Класифікація наноструктур за Зигелем:

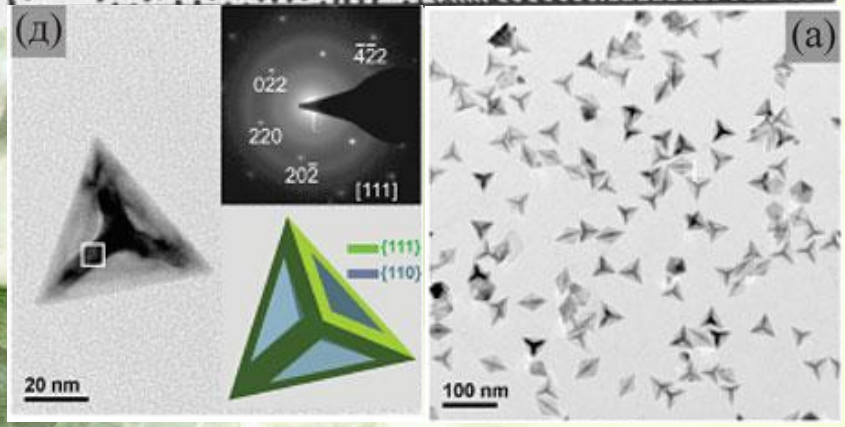
0 – нульмірні,

1 – одномірні,

2 - двомірні,

3 – трьохмірні.



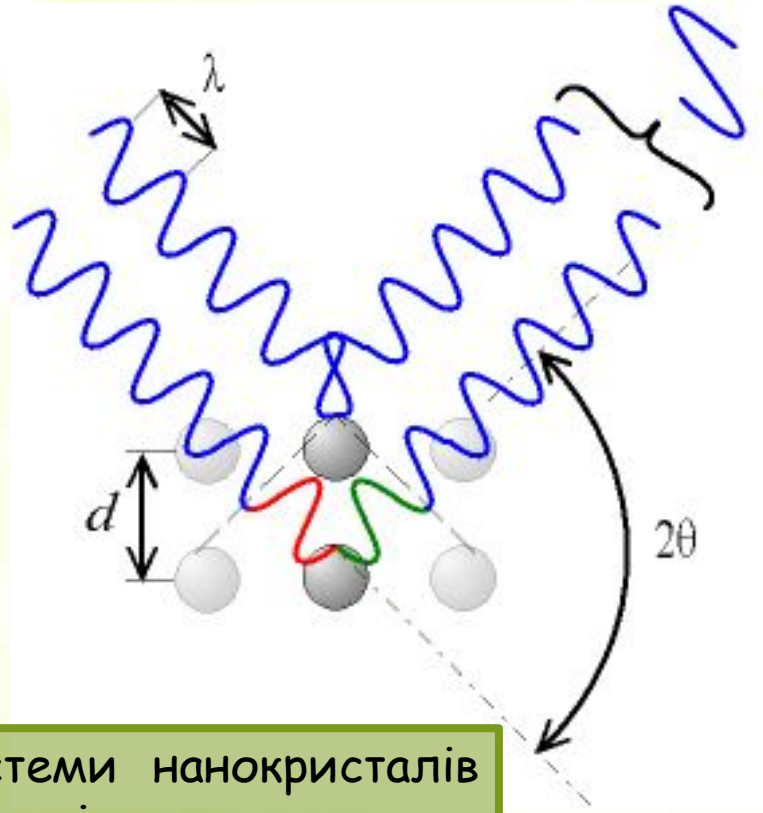


Атомна модель нанокристала за Гляйтером. Чорним позначено атоми в міжзарнових областях

Методи рентгенографічного аналізу наносистем

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

ФОРМУЛА ВУЛЬФА – БРЕГГА:
d_{hkl} – міжплощинна відстань для системи площин з індексами hkl,
λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,
n – порядок відбиття від даної системи площин,
θ – кут відбиття



Форма дифракційних піків для системи нанокристалів залежить від розподілу часточок по розміру.

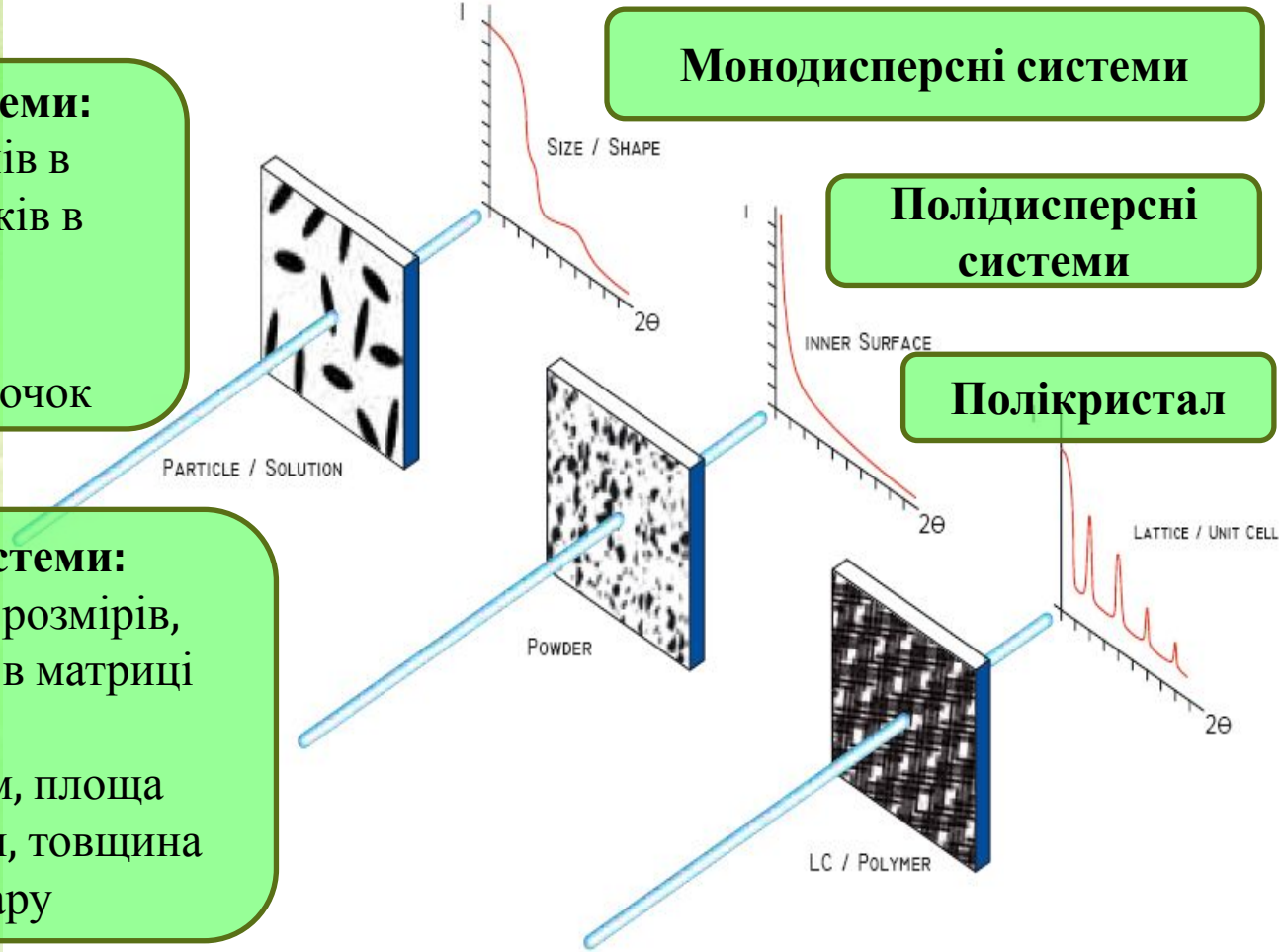
$$\beta_S = \frac{\lambda}{D\cos\theta},$$

ФОРМУЛА ШЕРРЕРА:
D – ефективний розмір кристаліта
β_S –інтегральна ширина лінії

Малокутове рентгенівське розсіювання

Монодисперсні системи:
Наночасточки металів в матриці, розчини білків в полімерах
Визначити:
Форму та розмір часточок

Полідисперсні системи:
Наночасточки різних розмірів, пористі наночасточки в матриці
Визначити:
Розподіл по розмірам, площа поверхні на межі зерен, товщина перехідного шару

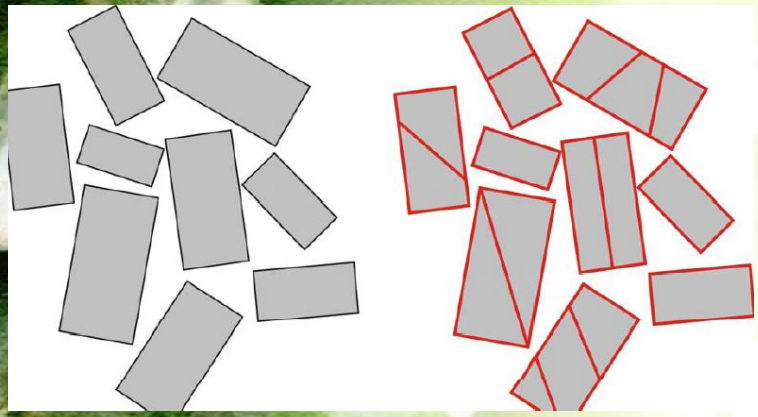


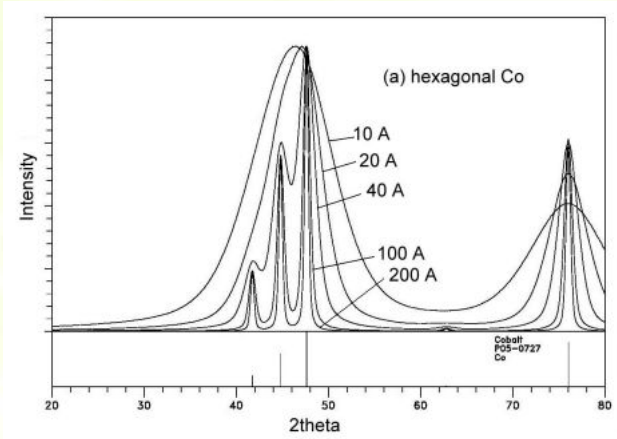
Полікристал/частково орієнтовані системи:
Визначити:
Розподіл по розмірам неоднорідностей, розмір кристаліту

Вплив дефектів на ширину ліній

Нанокристали

ОКР

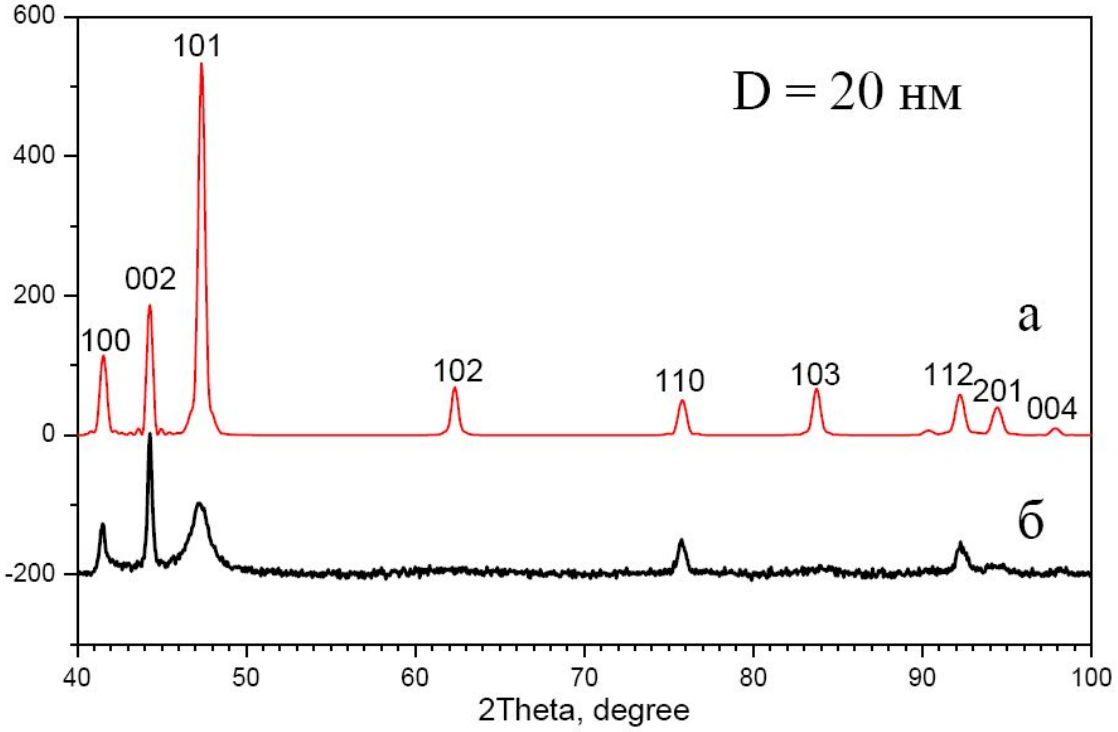




Рентгенограми гексагонального Co :

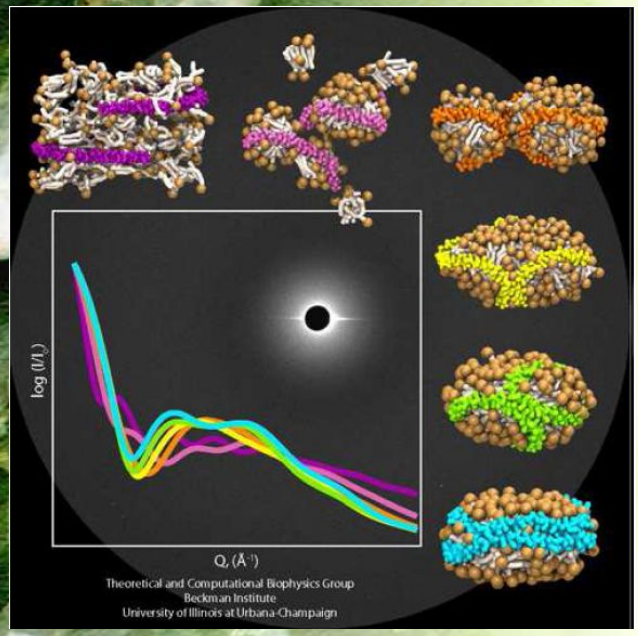
а – часточки з ідеальною кристалічною структурою (розрахунок)

б - часточки, що містять біля 20% дефектів упаковки (експеримент)



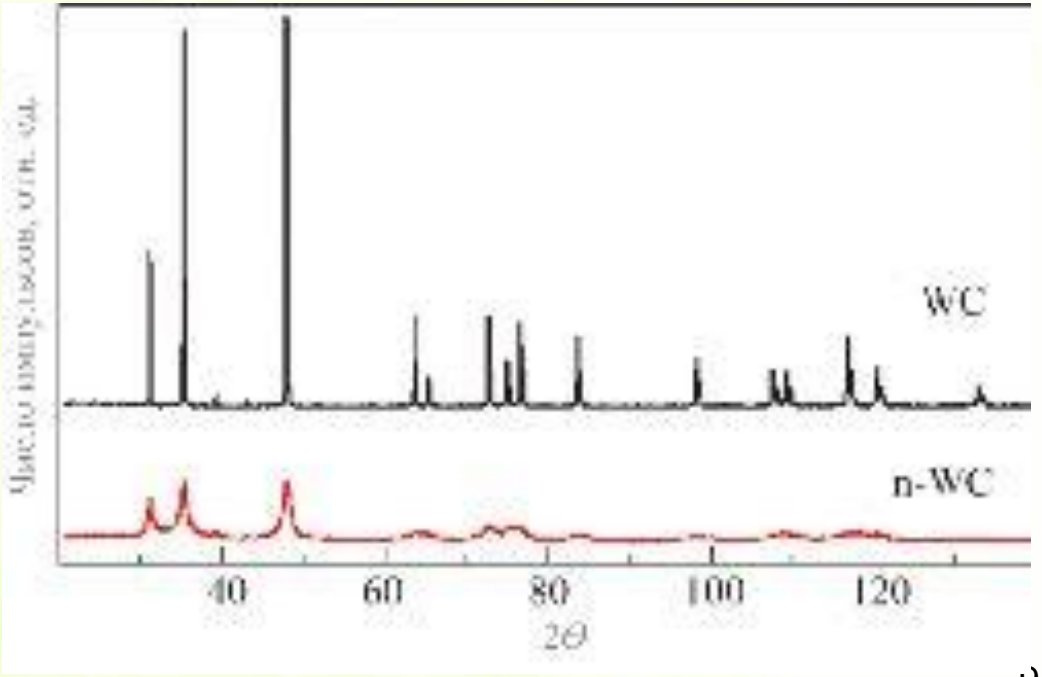
Малокутове рентгенівське розсіювання

Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

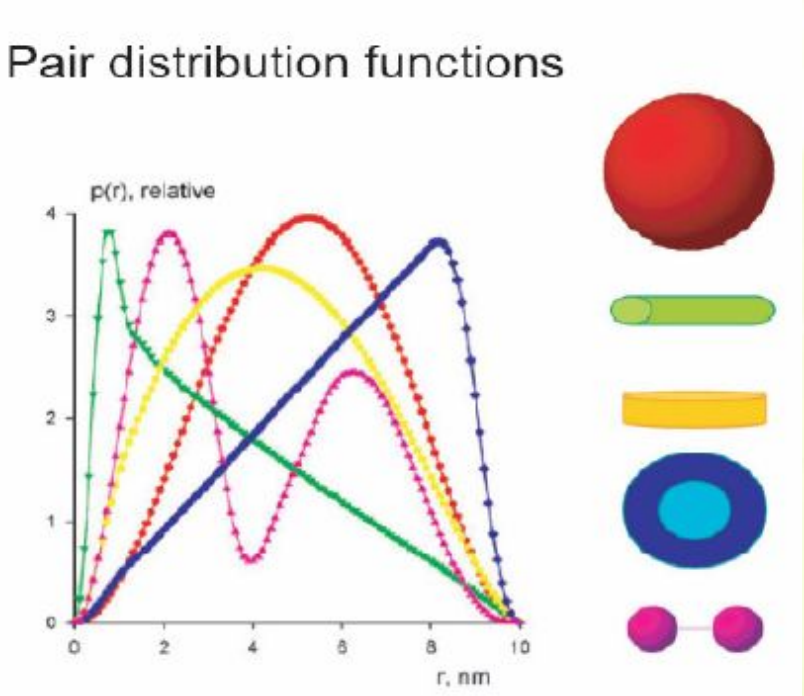


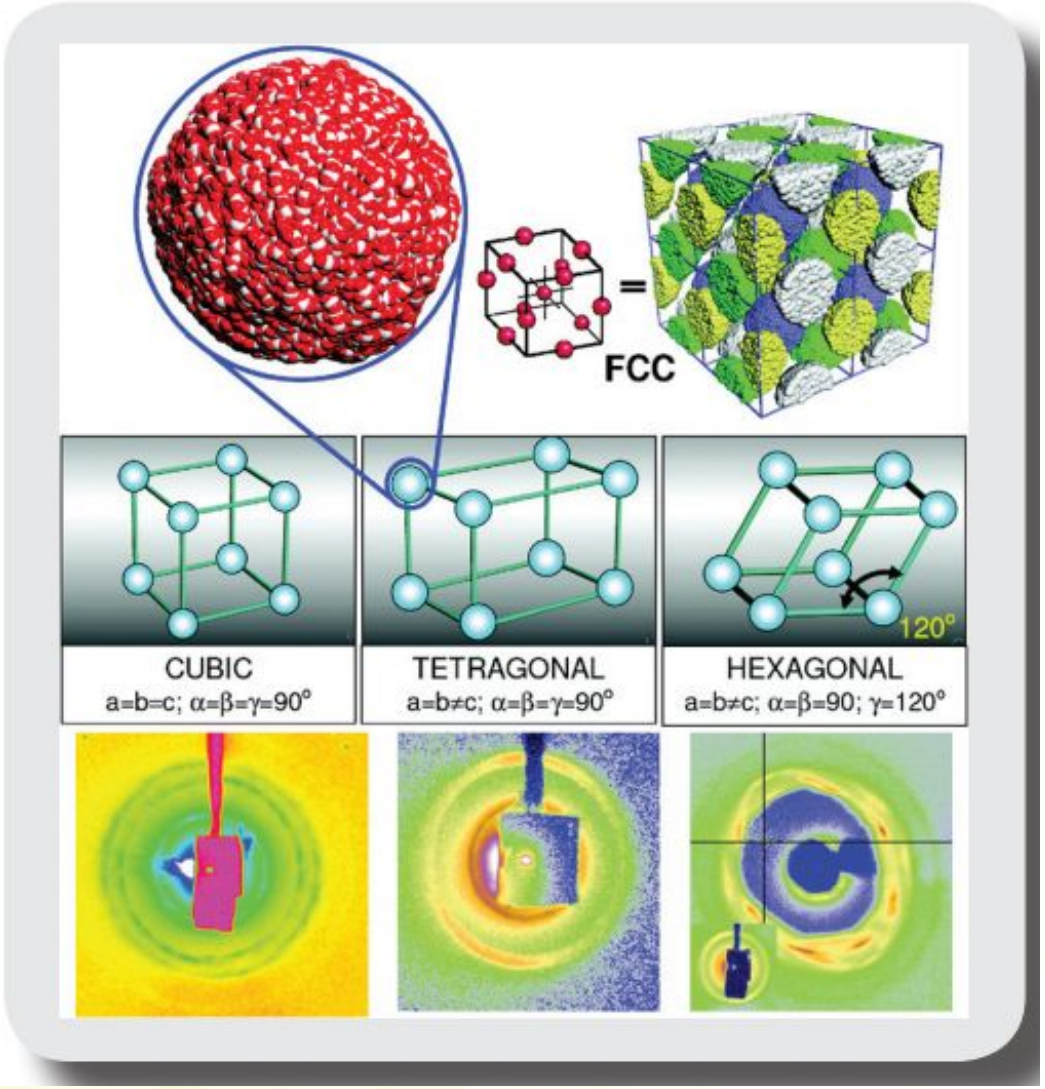
- Пружне розсіювання рентгенівського випромінювання
- Діапазон кутів 2Θ = 0.1 -3.5°
- Довжини хвиль : 2.2 – 0.7 А
- Характерний розмір неоднорідностей 100 – 20 нм
- Дослідження упорядкованих наносистем

Чим менше радіус часточок – тим більш "розмазана" дифракційна картинка



Фактори впливу на ширину ліній





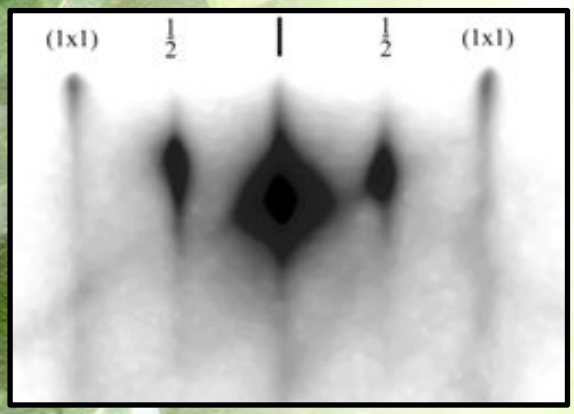
Дифракція електронів для дослідження поверхні:

Дифракція швидких електронів
reflection high-energy electron diffraction
(RHEED)

Дифракція повільних електронів
low-energy electron diffraction
(LEED)

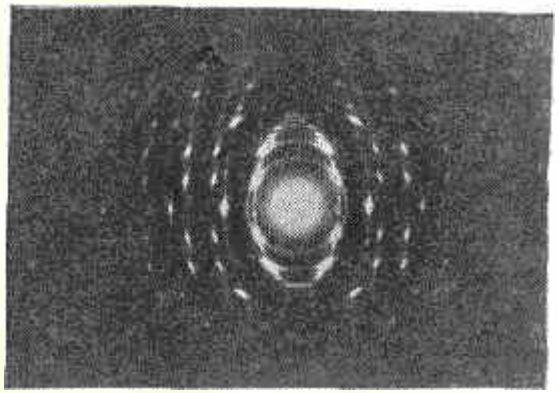
аналіз картин дифракції електронів, пружно розсіяних від досліджуваної поверхні під ковзаючими кутами

Енергія електронів 5 - 100 кеВ



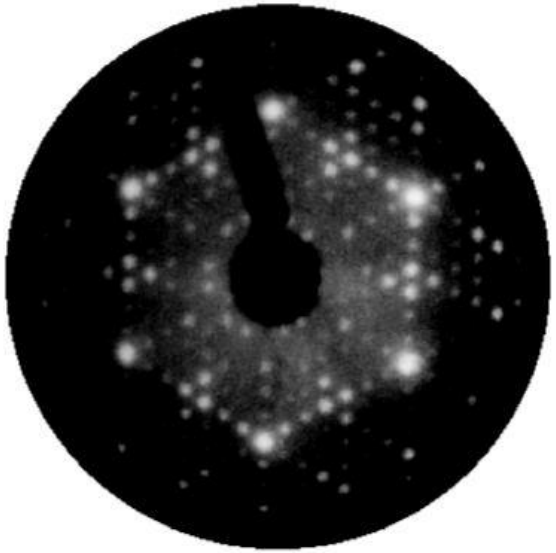
Плівка Ge на поверхні Si

Енергія електронів 30-200 еВ

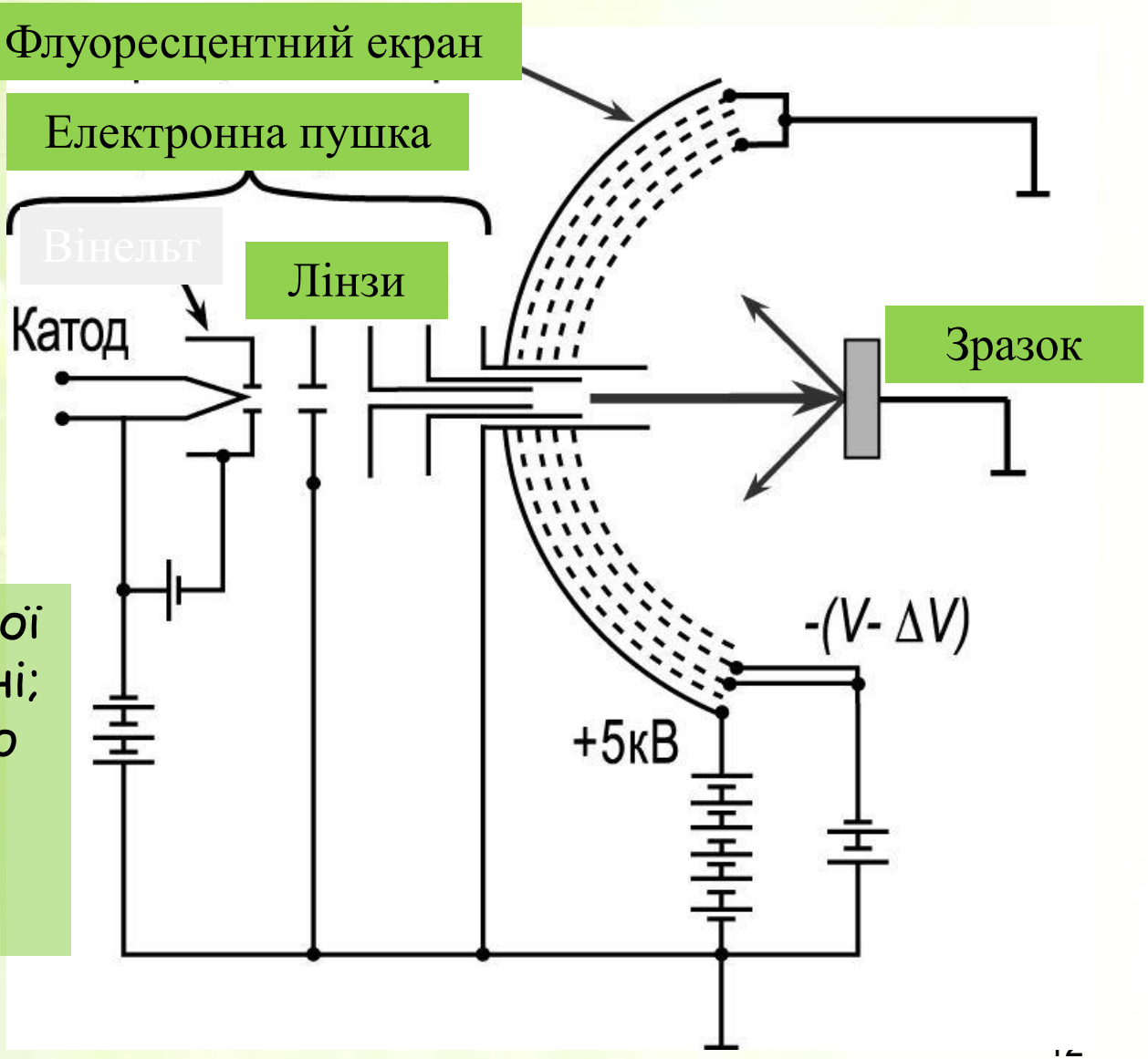


Плівка Ge на поверхні Si

Дифракція повільних електронів

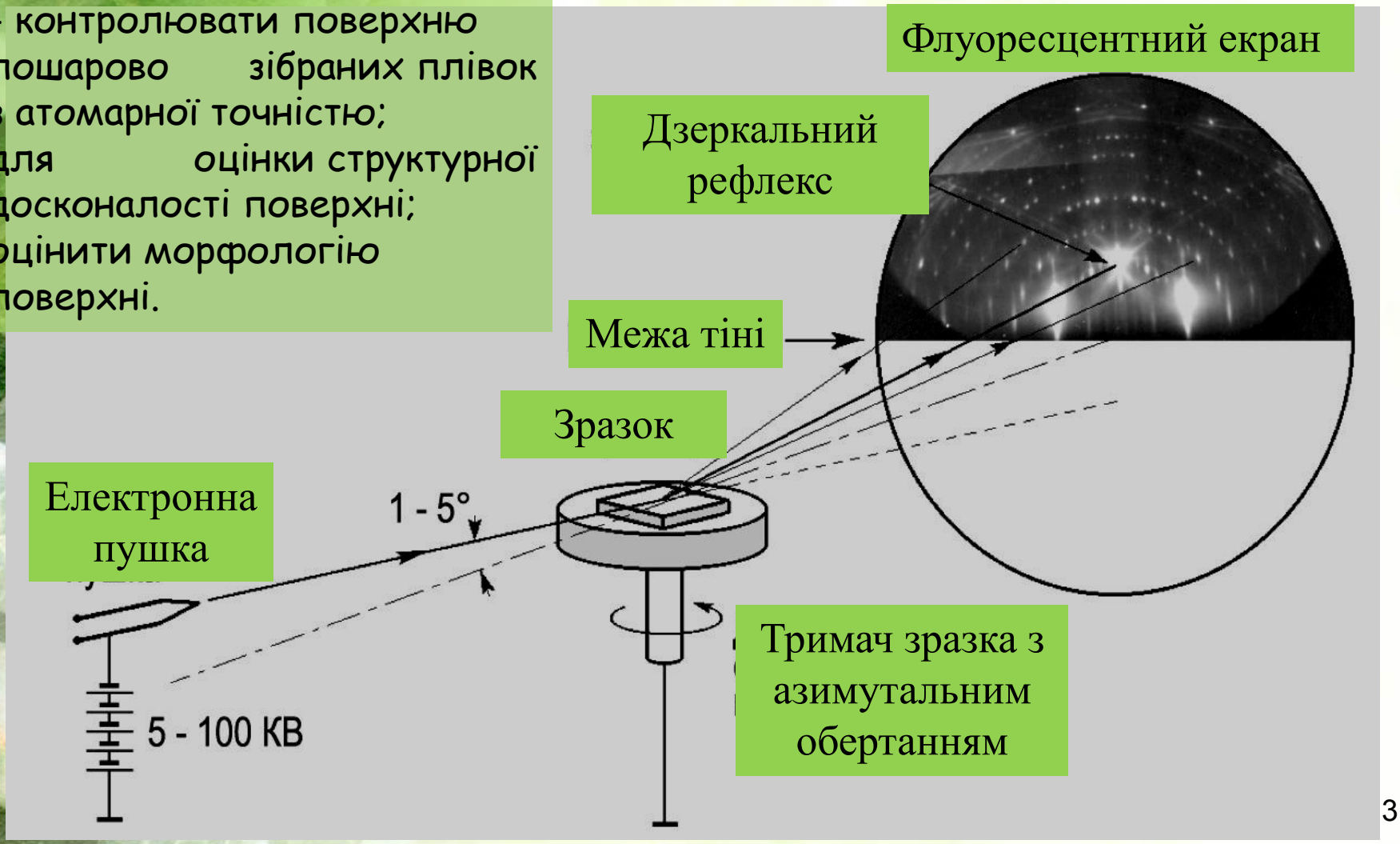


-Для оцінки структурної досконалості поверхні;
-оцінити морфологію поверхні ;
- визначити атомну структуру поверхні



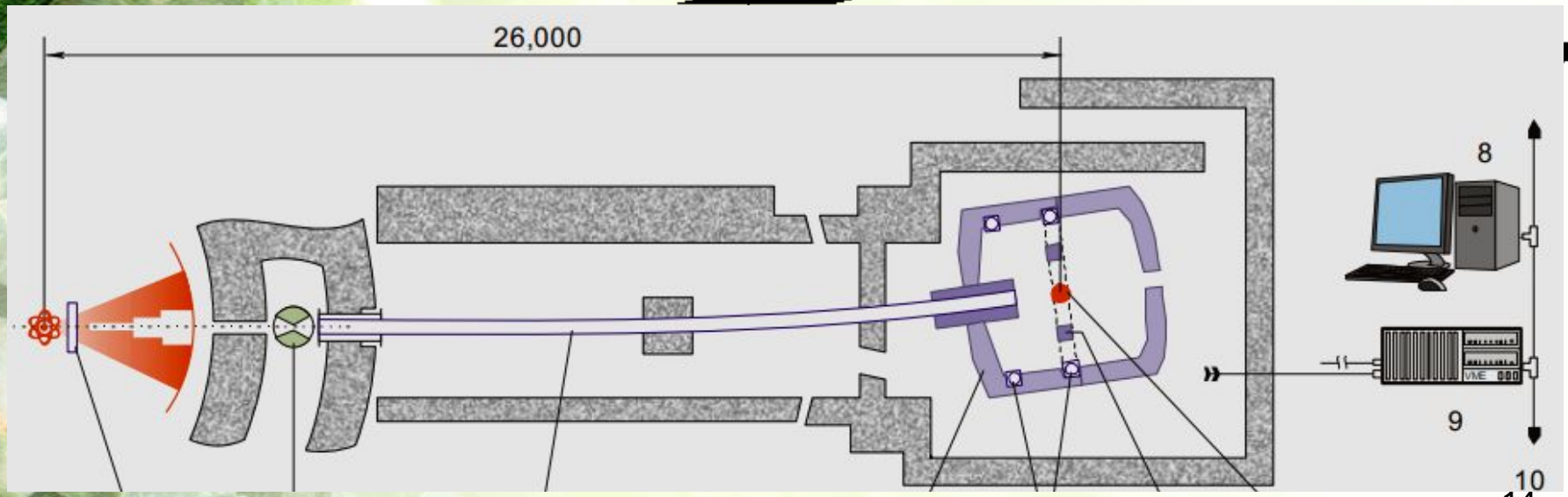
Дифракція швидких електронів

-визначити структуру три-вимірних острівців
- контролювати поверхню пошарово зібраних плівок з атомарної точністю;
-для оцінки структурної досконалості поверхні;
-оцінити морфологію поверхні.



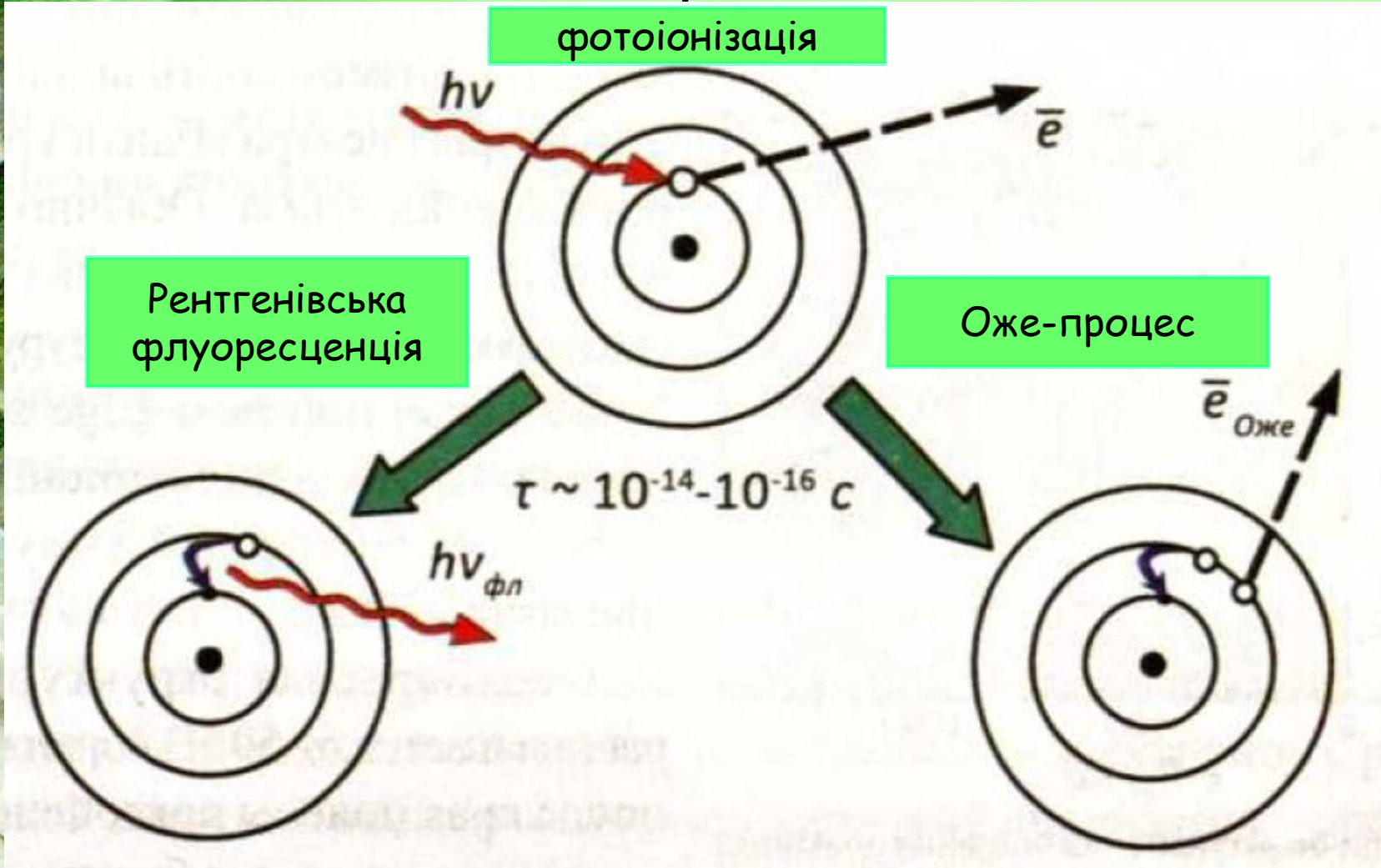
Нейтронна дифракція по часу прольоту

1 - джерело нейтронів,
2 - сповільнювач,
3 - вакуумований нейтроновод
4 - зразок
5 - детектор,
6 - пристрій аналізу,
7 - оперативна пам'ять



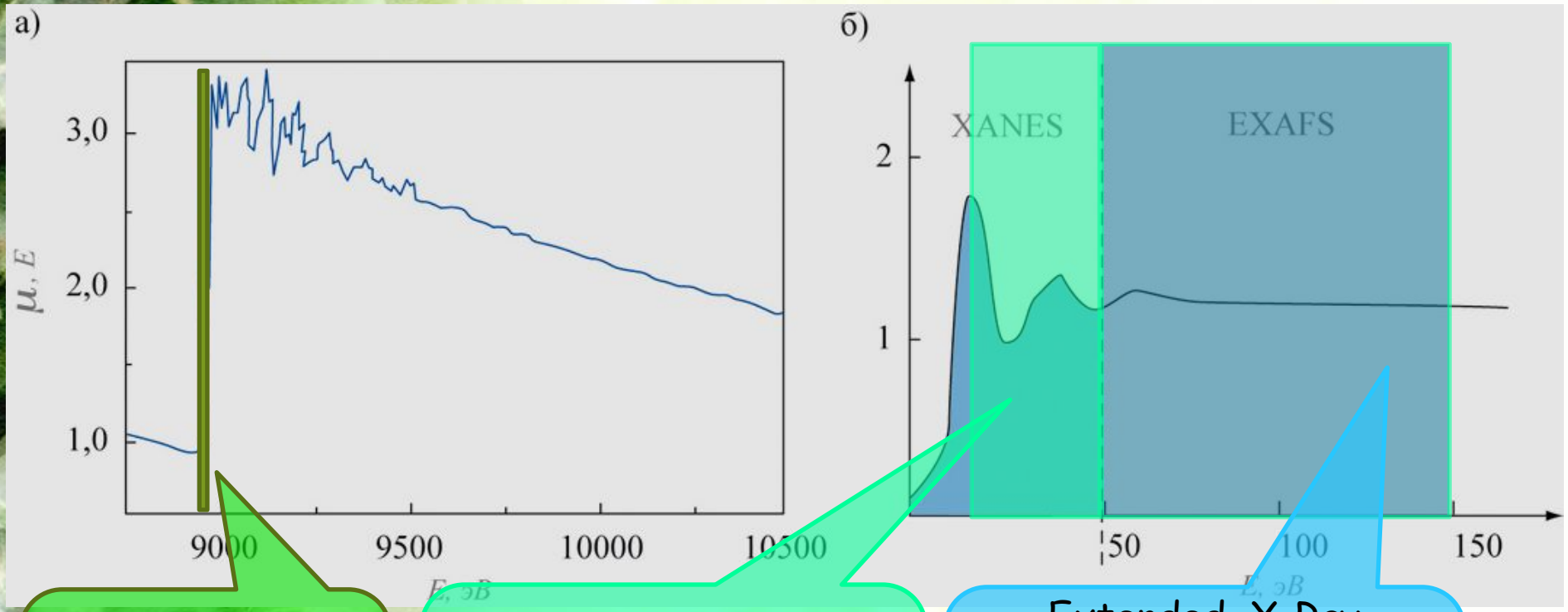
Дифрактометр високого тиску

Рентгенівська та фотоелектронна спектроскопія



Взаємодія рентгенівського променя з речовиною

Рентгенівська спектроскопія поглинання X-ray Absorption Fine Structure (XAFS)



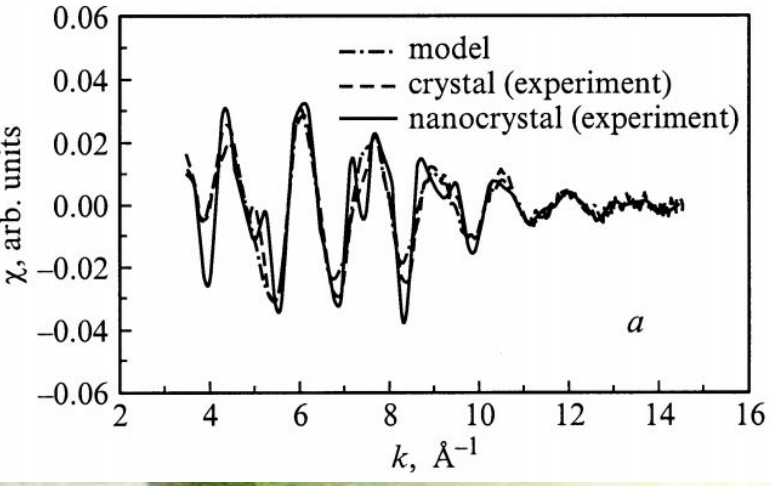
Межа смуги поглинання

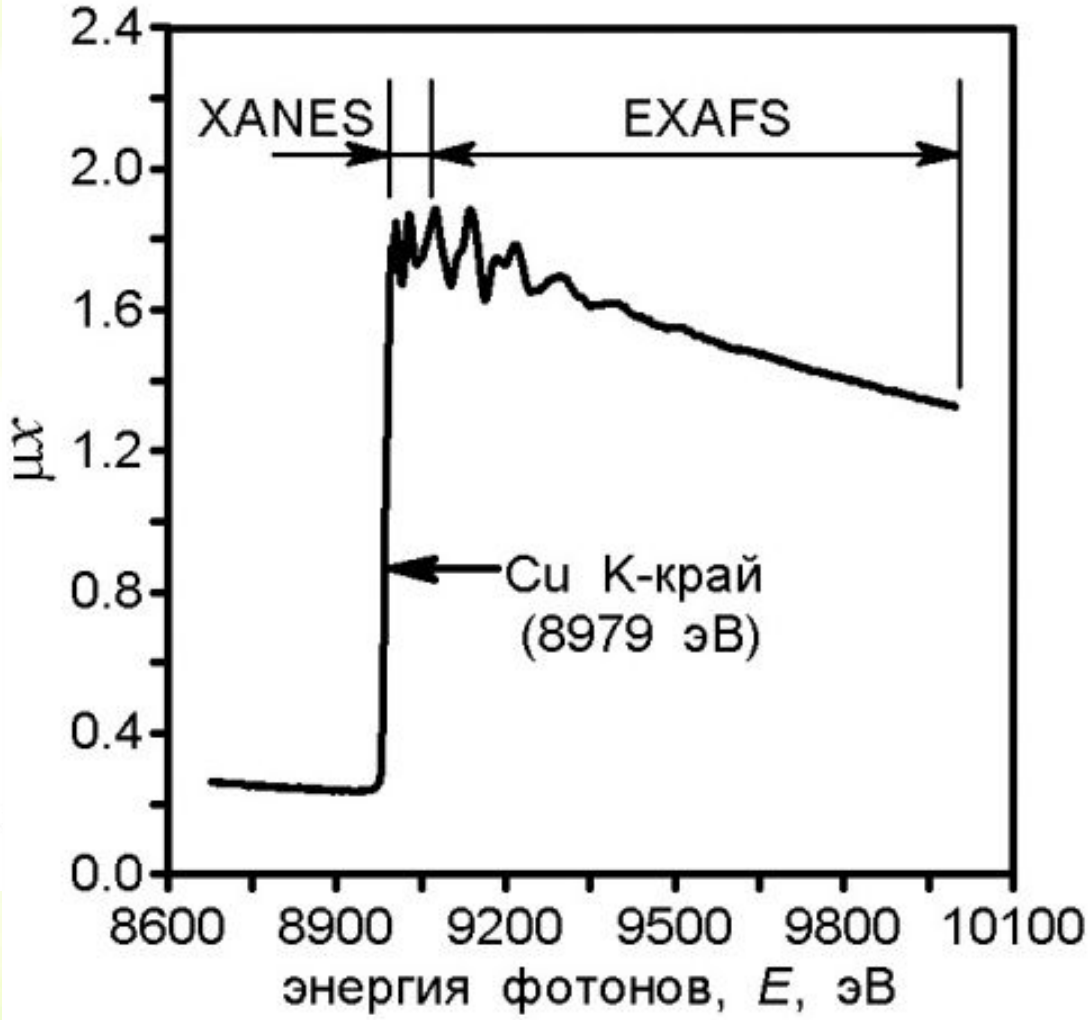
X-Ray absorption near-edge structure
Околокрайова тонка структура

Extended X-Ray absorption fine structure
Протяжна осциляційна структура

Локальна структура плівок GaAs

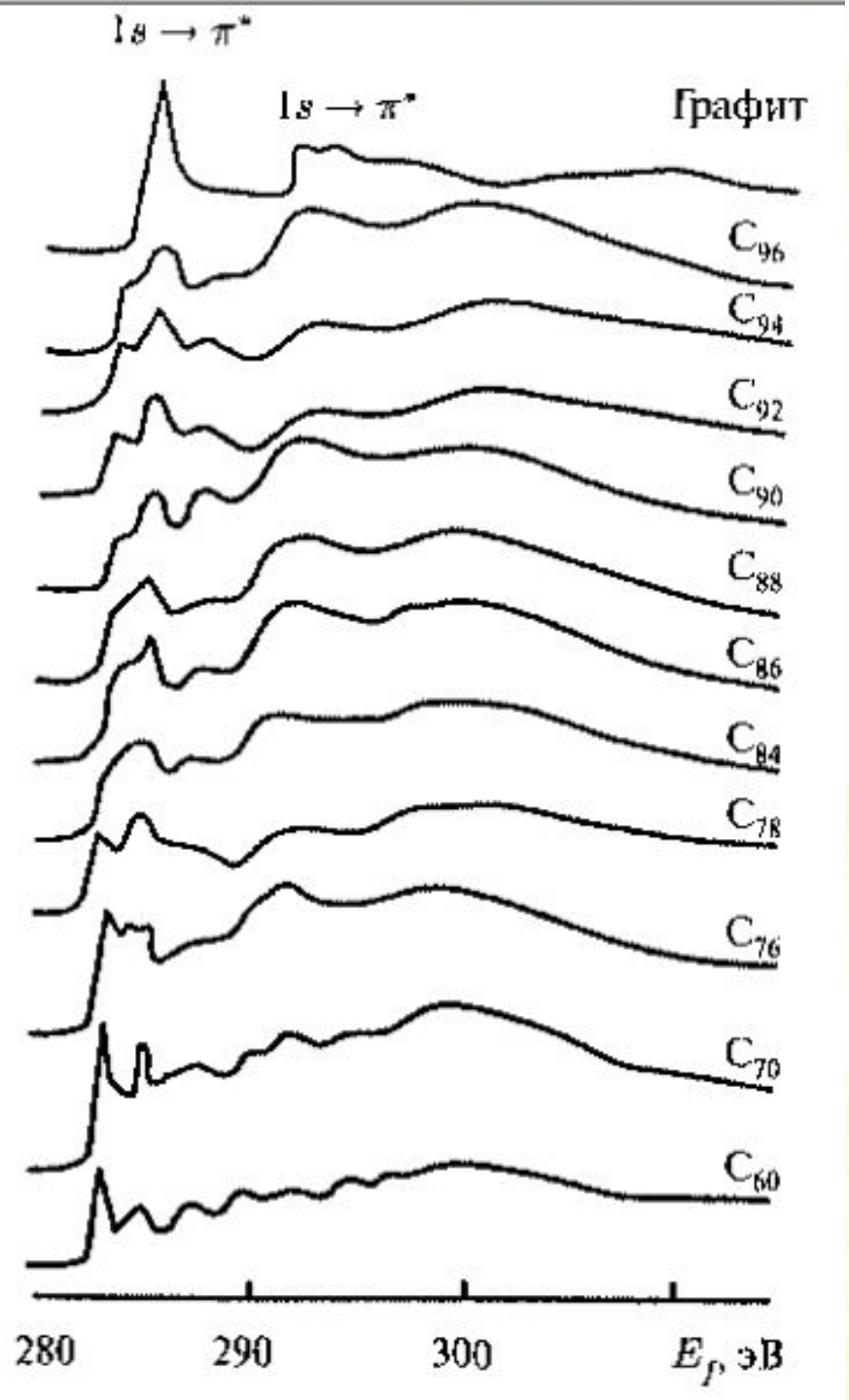
локальна атомна структура нанокристалічною GaAs від різняється від структури об'ємної фази тільки в дальніх координаційних сферах (4-й порядок)

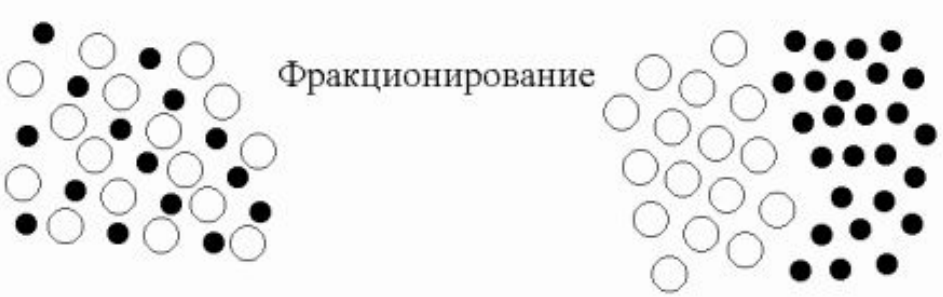


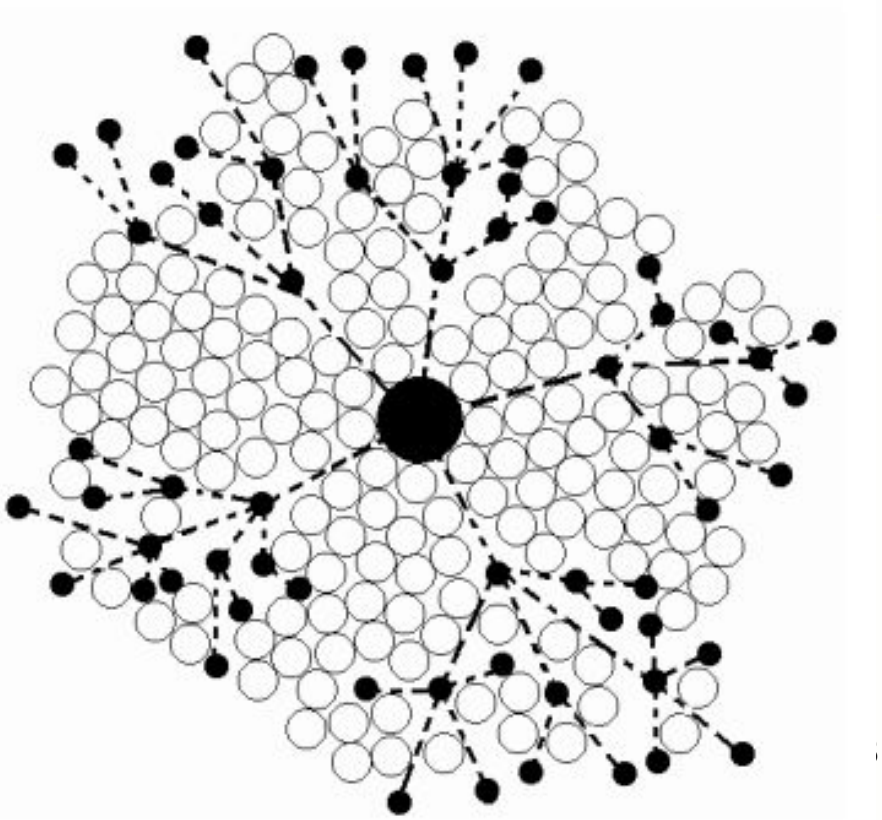


Р. Г. Валеев, А. Н. Деев, Ф. З. Гильмутдинов, Ю. В. Рац, Вестник Удмуртского университета, 2005, № 4

XAFS – спектри фулеренів





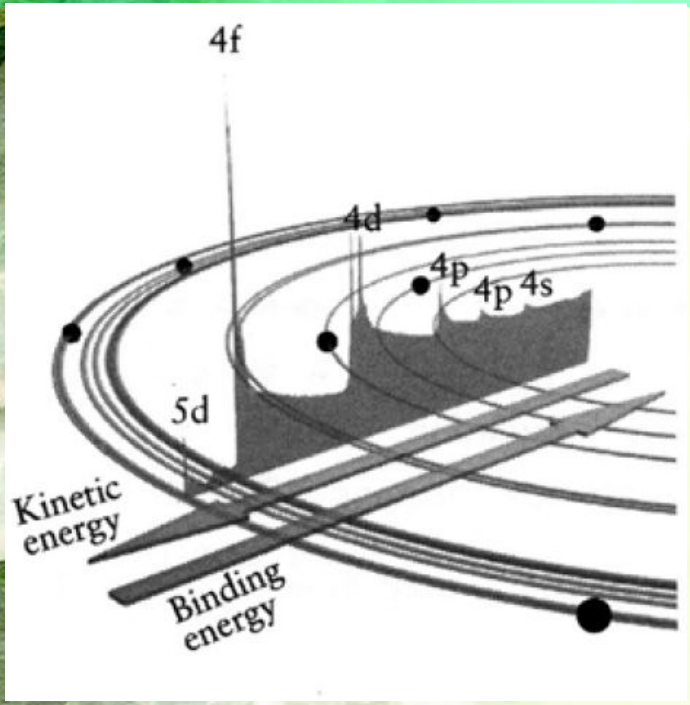


Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

$E_{kin}=h\upsilon-E-\varphi$

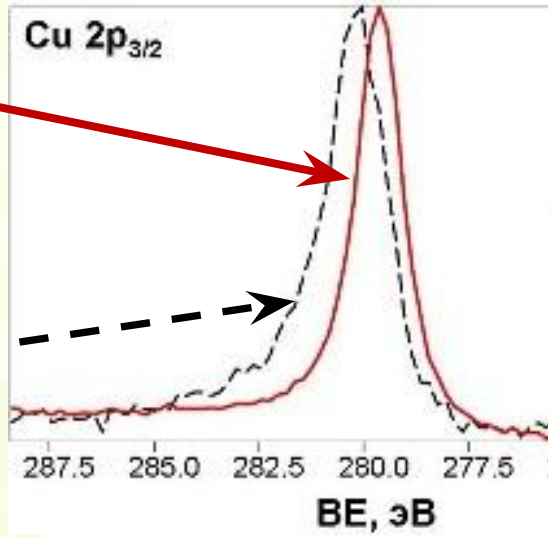
Області застосування:

- Якісний і кількісний аналіз поверхні (всі елементи, починаючи з He);
- аналіз ступеня окиснення виявлених елементів;
- вивчення зонної структури твердого тіла;
- дослідження розподілу ступенів окиснення по глибині (профілювання) і по поверхні (картування);
- вивчення реакцій на поверхні, зокрема, каталізу;
- аналіз домішок і дефектів та ін.



Cu – об'ємна фаза

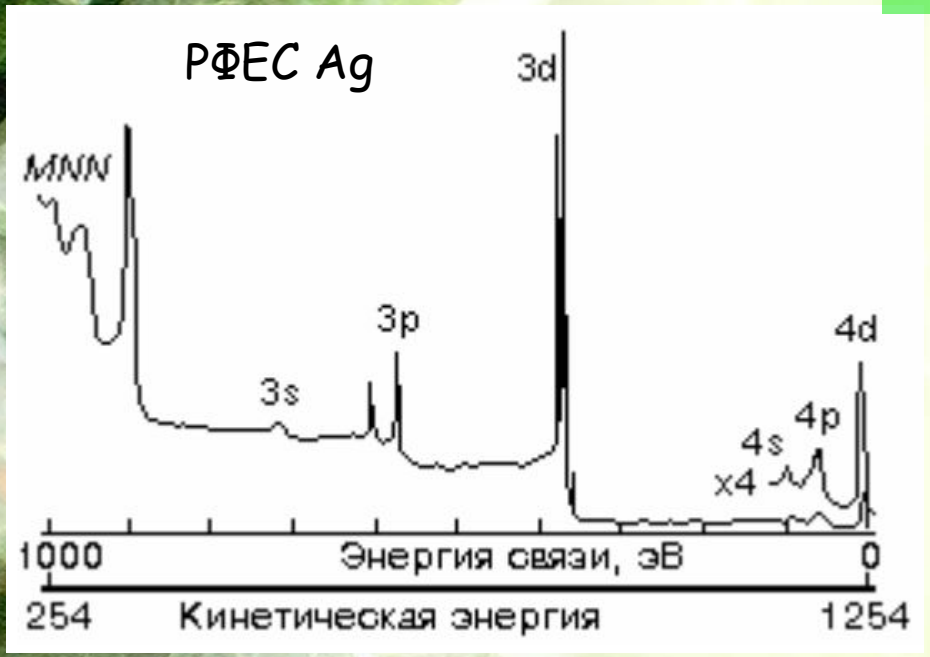
НЧ Cu 15 нм

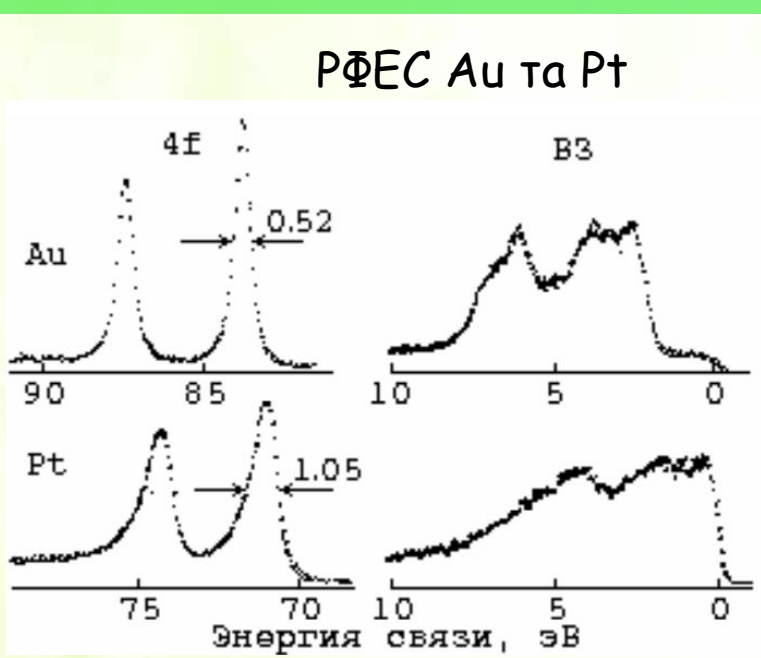


Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія: оглядовий спектр

1. **ПЕРВИННИЙ СПЕКТР:** електронні рівні остову, валентних рівнів та Оже-серії

2. **ВТОРИННИЙ СПЕКТР:** рентгенівські сателіти і духи, мультиплетне розщеплення, сателіти "струсу" (shake-up) і "струшування" (shake-off), і асиметричні рівні остову металів, плазмони

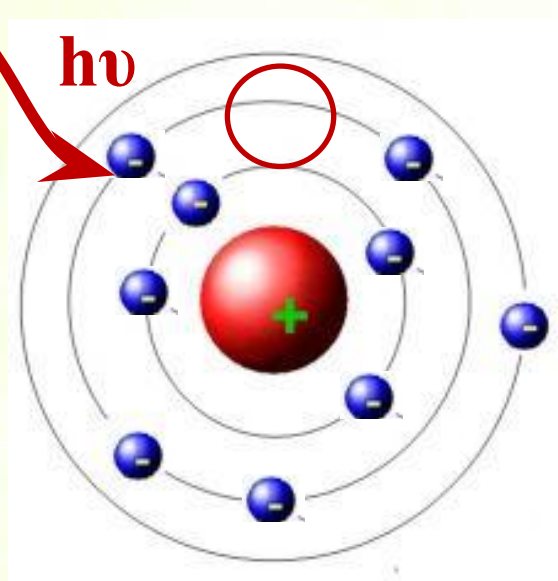


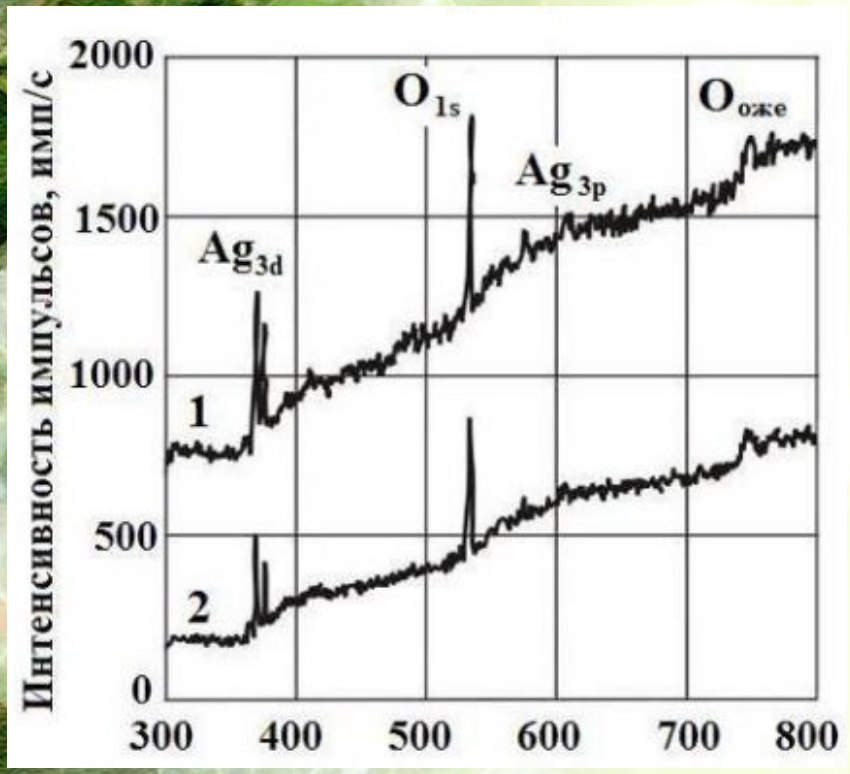


Вторинний спектр: природа сателітів

САТЕЛІТИ "СТРУСУ" (SHAKE-UP)

Визначається заповненість/незаповненість валентної оболонки!

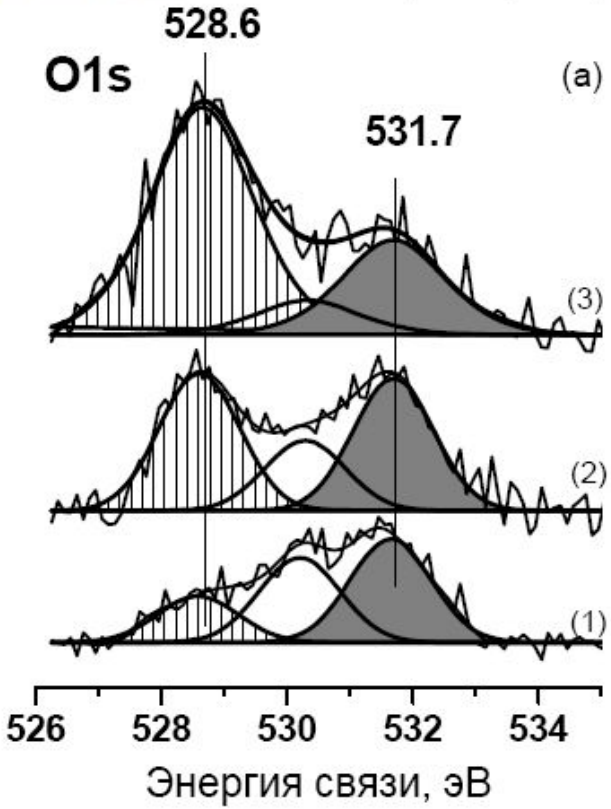


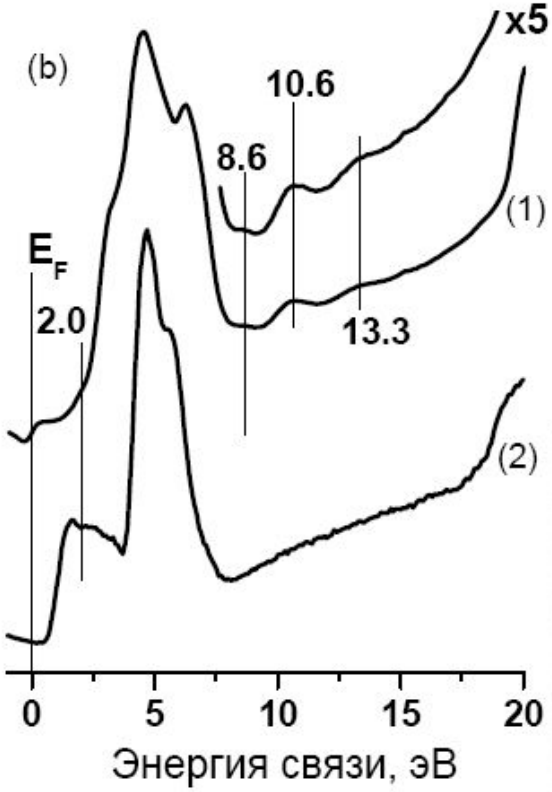


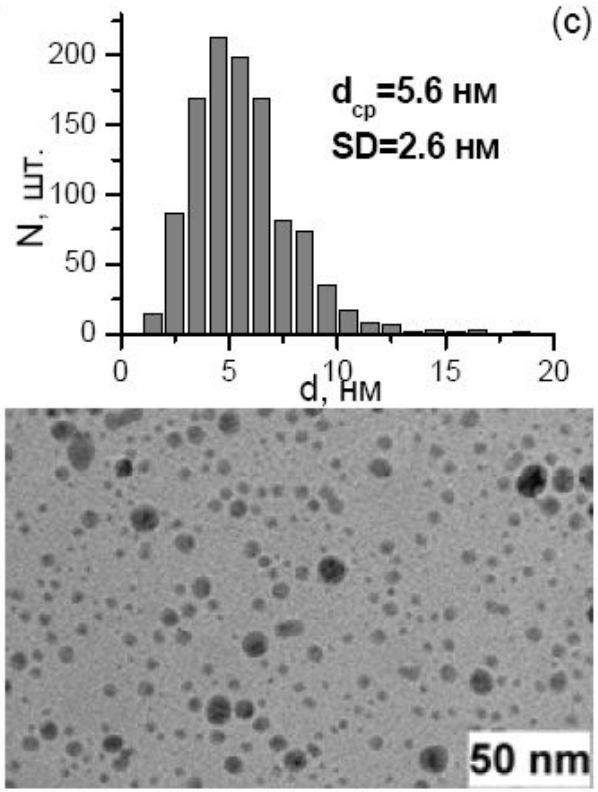
ВТОРИННИЙ СПЕКТР:

- рентгенівські сателіти і духи,
- мультиплетне розщеплення,
- сателіти "струсу" (shake-up)
- "струшування" (shake-off)
- асиметричні рівні остову металів
- плазмони

Стан Оксигену на срібних наноплівках





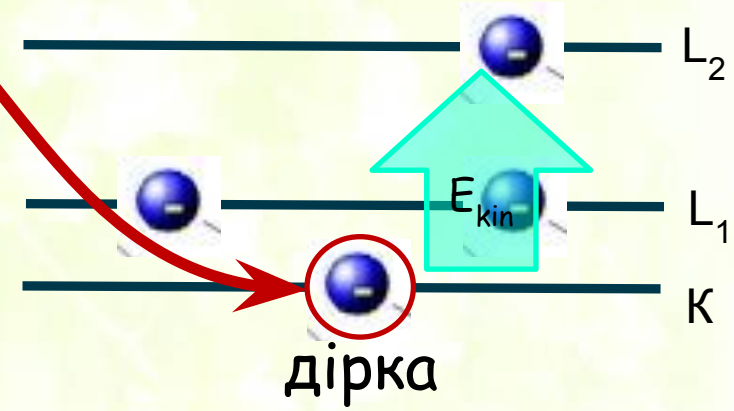


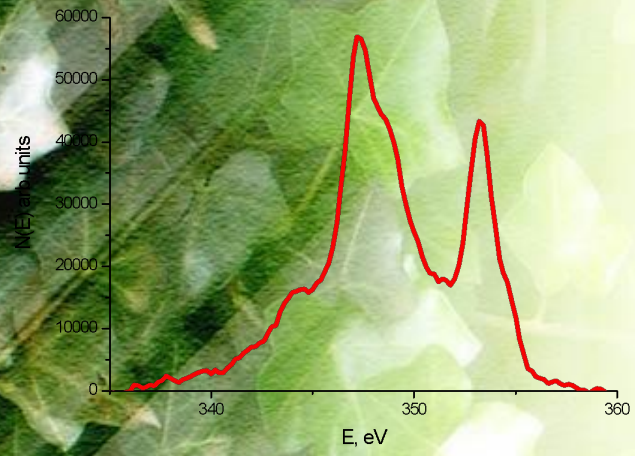
Спектри оксигену O 1s окиснених наночасточок Ag в залежності від співвідношення Ag/Au (1) 1.0; (2) 2.5; (3) 6.5.
(b) Спектри валентної зони (1) наночастинок Ag при Ag/Au= 1.0 і (2) Ag_2O,
(c) ПЕМ наночасточок Ag при Ag/Au= 1.0

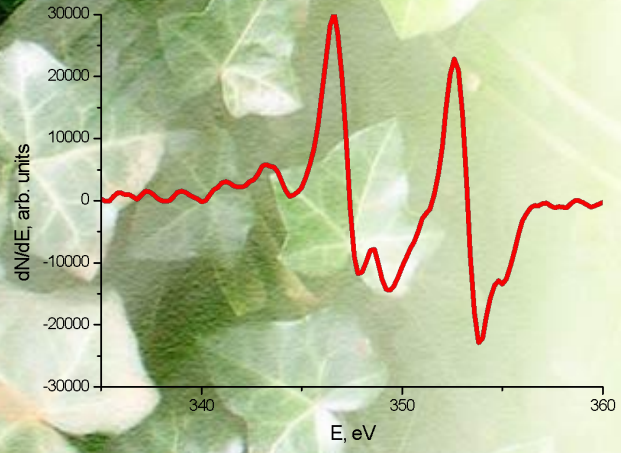
Електронна Оже-спектроскопія

$$E_{KL1L2} = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \varphi_A$$

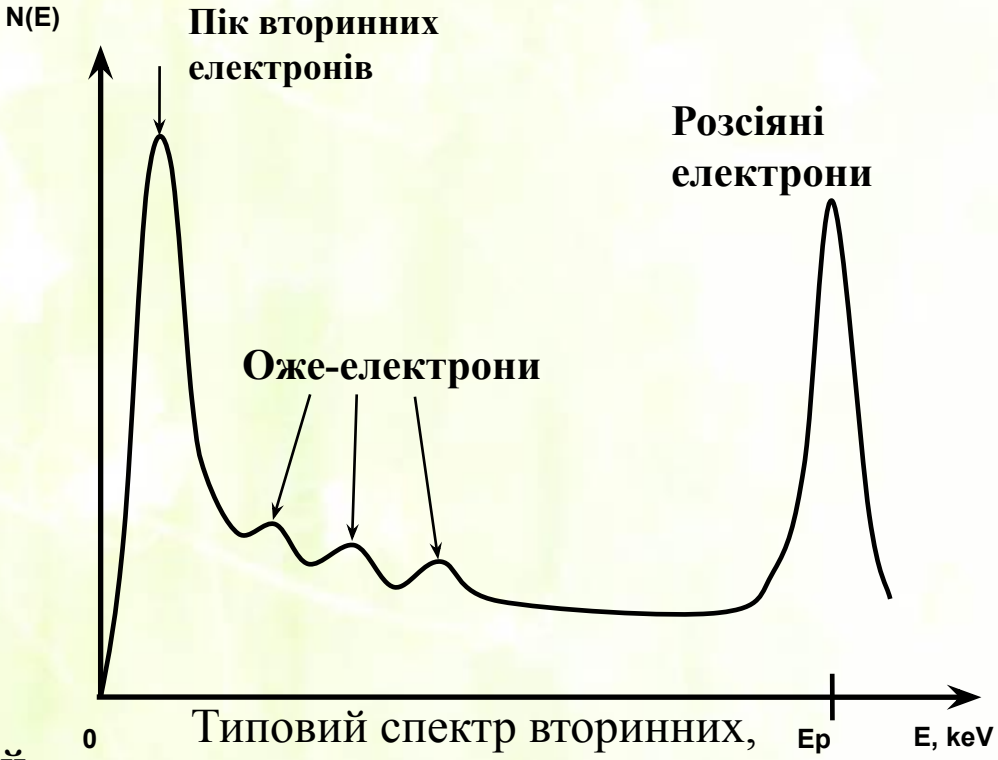
hυ







Оже-спектр Ag: *а* - інтегральний N(E); б – диференційований dN/dE.

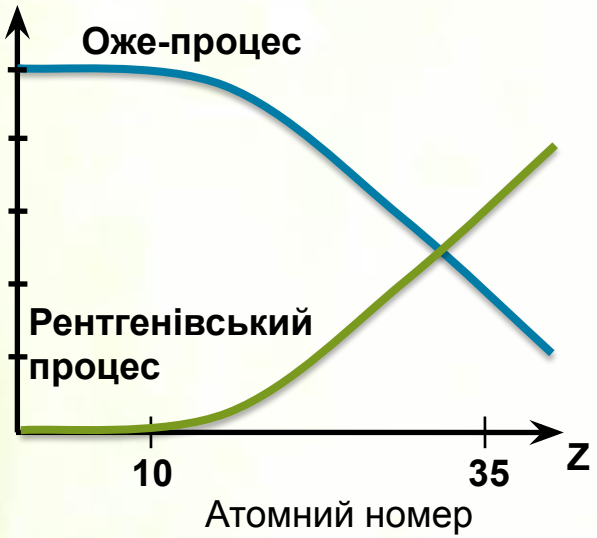


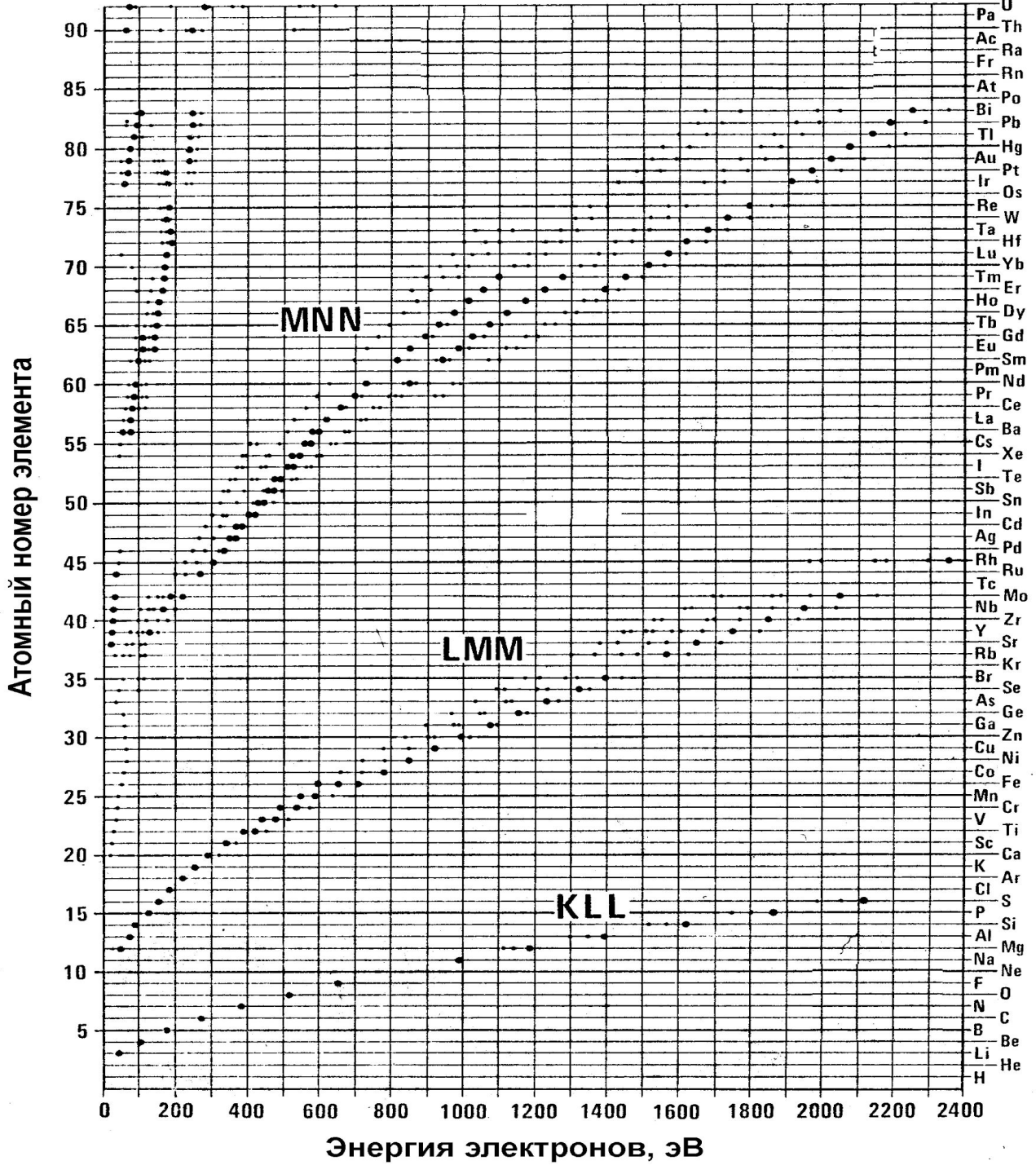
Типовий спектр вторинних, розсіяних та Оже-електронів

Оже-переходи.

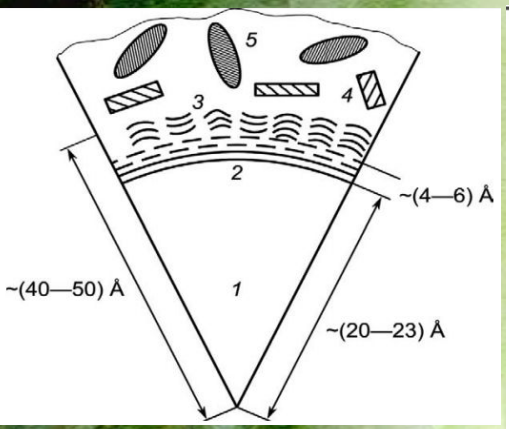
Точки, що мають інтенсивніший чорний колір, є найімовірніші Оже-переходи

імовірність виходу е

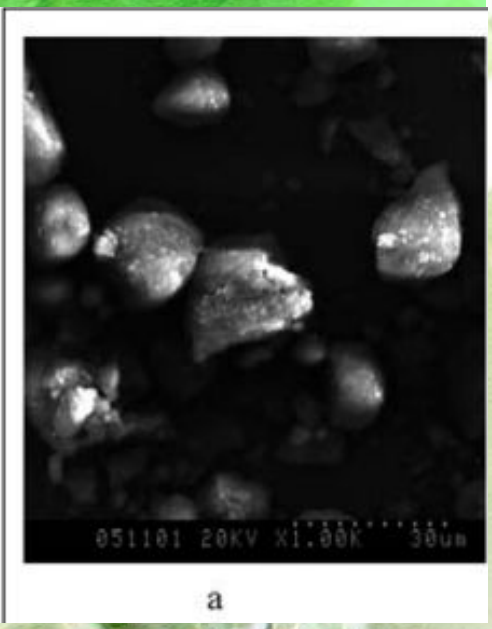




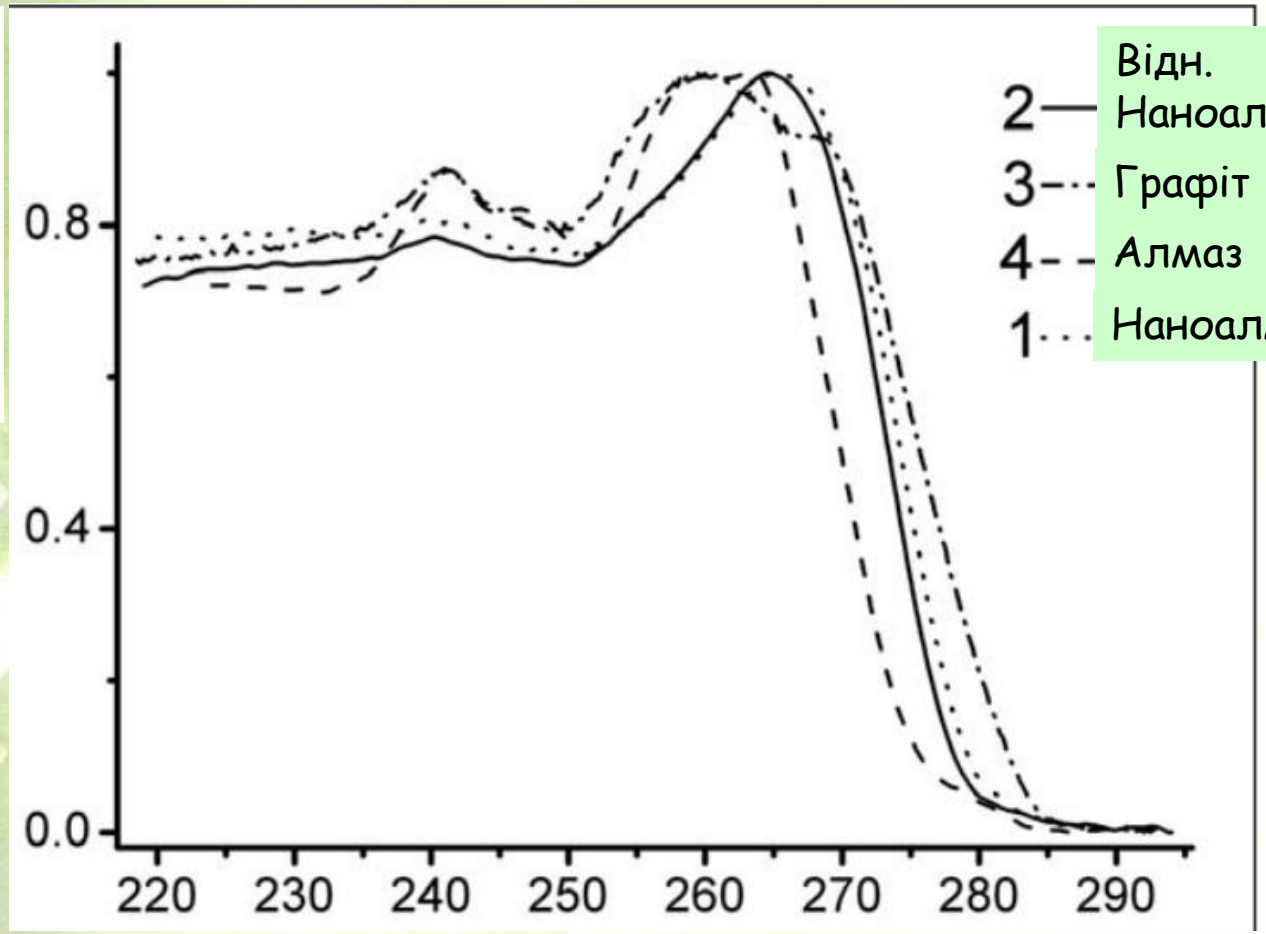
Оже-спектроскопія наноалмазів



Будова наноалмаза



СЕМ наноалмаза



И.И. Кулакова, В.В. Корольков, Р.Ю. Яковлев, Г.В. Лисичкин// Российские нанотехнологии, т.5, №7, 2010

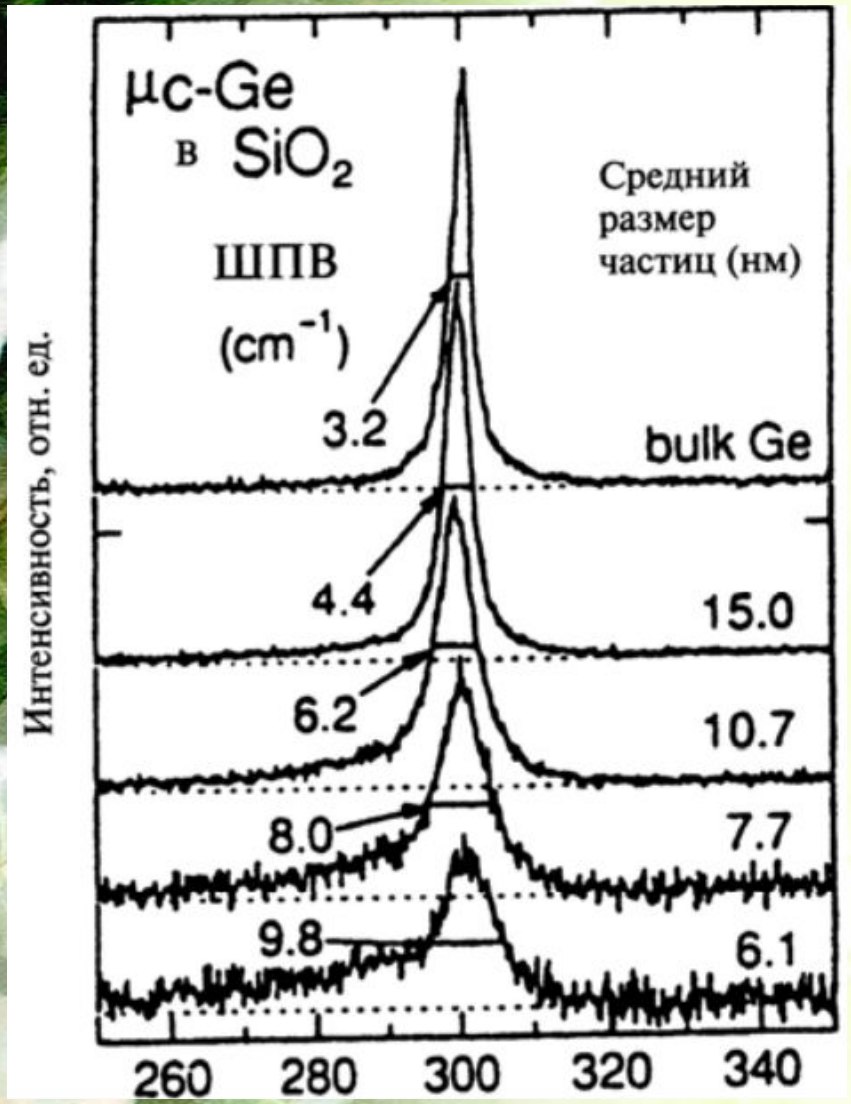
ДЕЯКІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

	РФЕС	УФС	ЕОС
Збуджуючі часточки	фотони	фотони	електрони
Енергія збуд. часточок	~1000 – 1500 еВ	2 – 15 еВ	3 – 10 кеВ
Енергія реєстрованих часточок	10 – 2 500 еВ	1 – 10 еВ	10 – 2 500 еВ
Ширина ліній, $\Delta E/E \cdot 100\%$	~0.2%	~0.2%	~0.5%
Відносна межа визначення, %ат ($ат/см^2$)	~0.1 (~10^{13})	~0.1 (~10^{13})	~0.1 (~10^{13})
особливості	Значна величина хімзсуву ліній спектра. Значення енергій ліній в фотоелектронному спектрі залежить від енергії збуджуючих квантів (фотонів)		Енергія ліній в спектрі не залежить від енергії збуджуючого пучка. Можлива висока локальність (до10нм)
застосування	Исследование природы хім. связку компонентов твердого тела	Дослідження електронної структури валентної зони твердих тіл	Якісний і напівкількісний елементний аналіз твердих тіл. В окремих випадках - вивчення хімзсуву

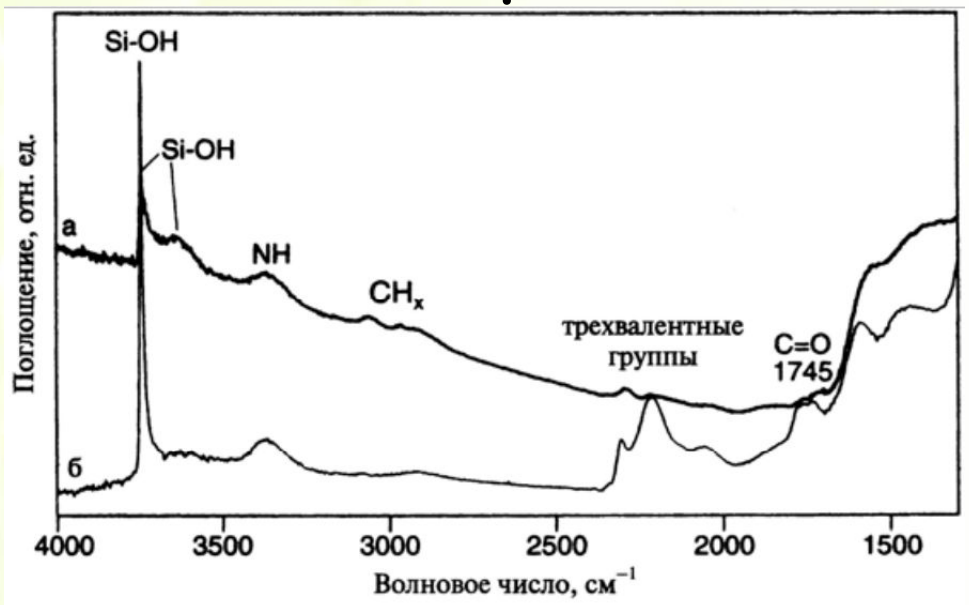
ДІАГНОСТИКА СКЛАДУ ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НАНОСИСТЕМ

Збудження Носії інформації	**Фотони**	**Електрони**	**Йони**
Фотони	**РФС** (рентгенівська флуоресцентна спектроскопія)	**РЕС** (рентгенівська емісійна спектроскопія)	**ИРС** (Йонно-рентгенівська спектроскопія)
Електрони	**РФЕС** (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія **УФЕС** ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія)	**ЕОС** (електронна Оже-спектроскопія)	**ИОС** (йонна Оже-спектроскопія)
Йони	**ЛМС** (лазерна масс-спектрометрія)	**ІМС** (іскрова масс-спектрометрия)	**ВИМС** (вторинно-йонна масс-спектрометрія)

ІЧ та Раманівська спектроскопія



Раманівський спектр нанокристалів Ge

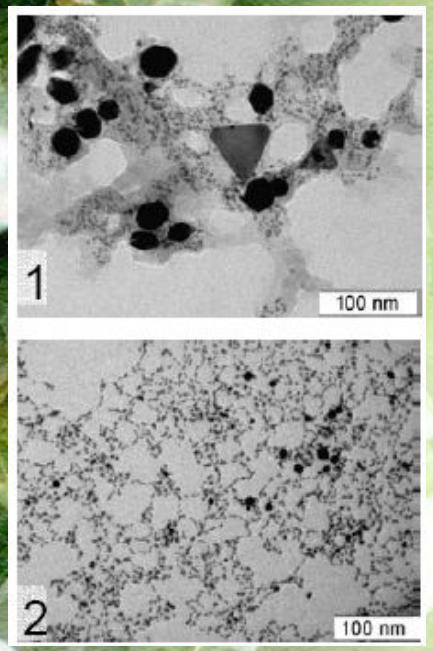


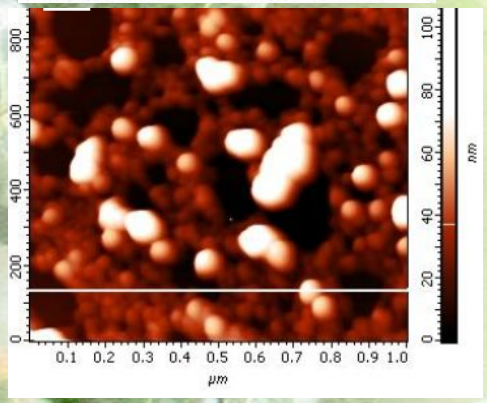
ІЧ - спектр нанопорошка карбонітриду силіцію
А) після активації при 873 К;
Б) після нагрівання в тоці сухого кисню при 773 К

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСИСТЕМ

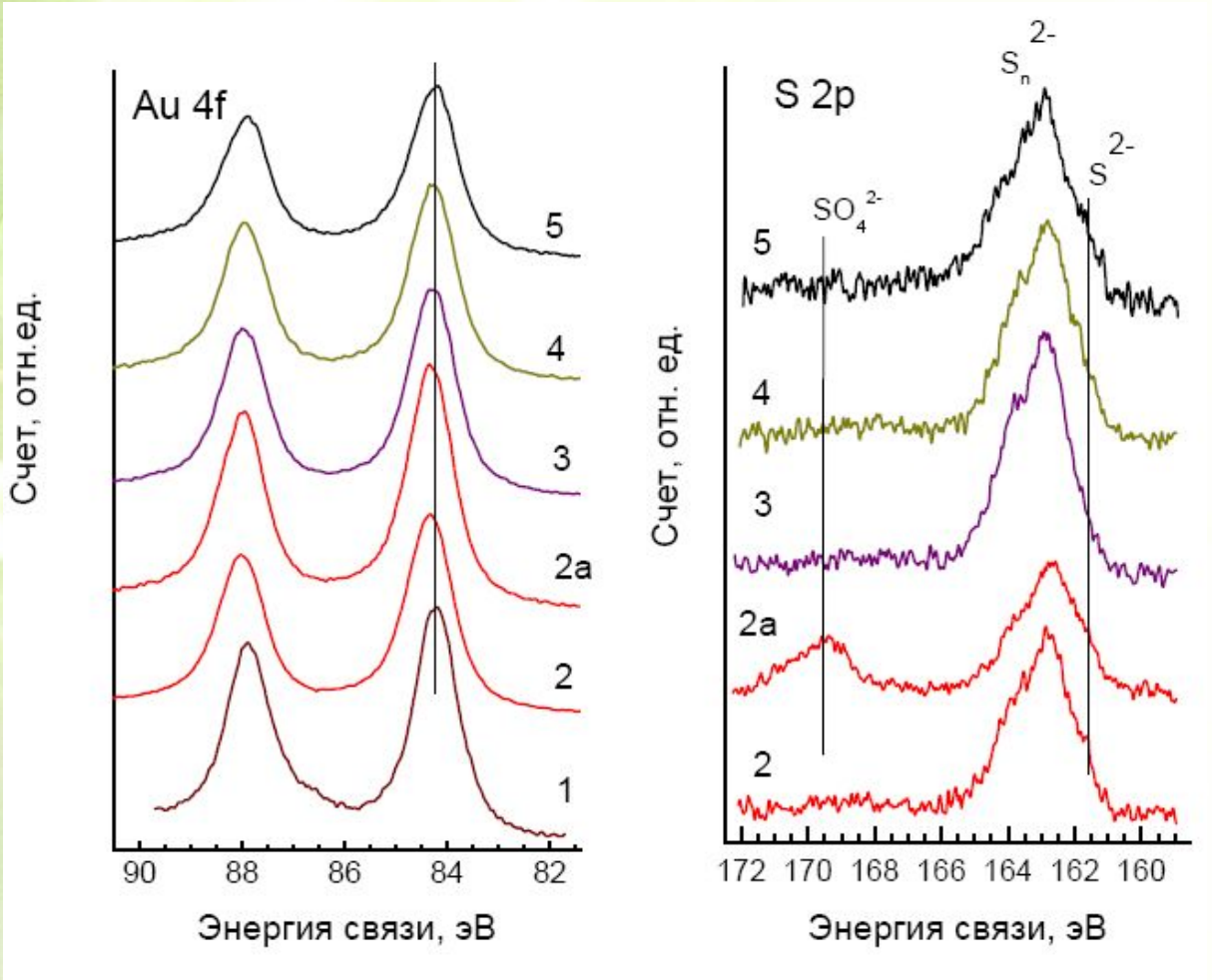
Хімічний склад	Атомно-абсорбційна спектрометрія Інфрачервона спектроскопія Мас-спектрометрія
Фазовий склад (структура гетерогенності)	Масс-спектрометрія Нейтронографія Дифракція товільних та швидких електронів Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія Гамма-резонансна Мессбауэрівская спектрометрія ЯМР
Розподіл наночасточок по розміру та формі	Просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія Атомно-силова та магнітно-силова мікроскопія Скануюча тунельна мікроскопія Дифракція рентгенівських променів
Питома поверхня наночасточок	Метод ізотерми абсорбції газів (метод БЕТ - Брунауера, Емета, Теллера) Гелієвая пікнометрія
Поверхневий заряд та дзета-потенціал поверхні НЧ	Лазерная кореляційна спектрометрія з електрофорезом Часо-пролітна нейтронографія, Мас-спектрометрія Капіллярний електрофорез

Іммобілізація продуктів відновлення сульфід-йоном Au^{3+}





ПЕМ (1,2) та АСМ зображення НЧ Au

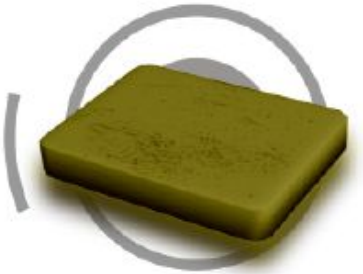


РФЕС відновлених зразків золота, що іммобілізована на поверхні пірографіта

Комплексне застосування фізико-хімічних методів дослідження на прикладі полішарових плівок

Полірування підкладки

арсенопирит (FeAsS)



халькопирит ($CuFeS_2$)

Напилення металів (Fe, Cu, Au)

1 стадия

Металічні плівки (Fe, Cu)

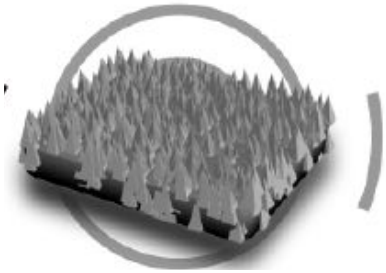
Моношарова плівки

Подвійна плівка Fe+Cu

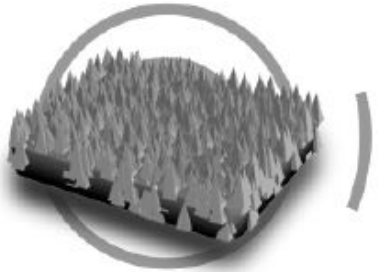
Термічний відпал в ампулі (550^0C)

2 стадия

Поверхневі фази

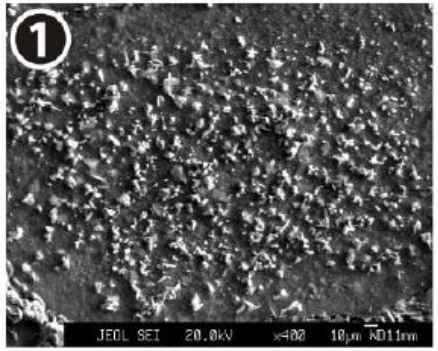


Поверхнева Фаза 1

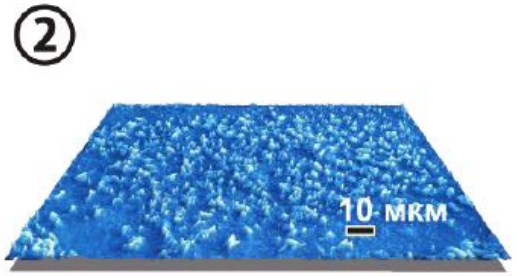


Поверхнева Фаза 2

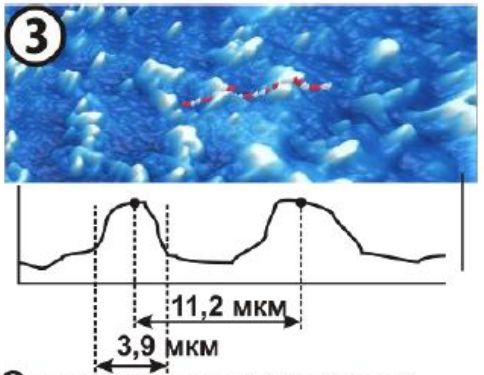
Комплексне застосування фізико-хімічних методів дослідження на прикладі полішарових плівок



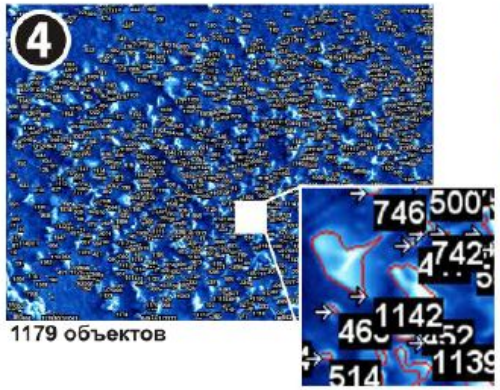
Исходный снимок
с электронного микроскопа



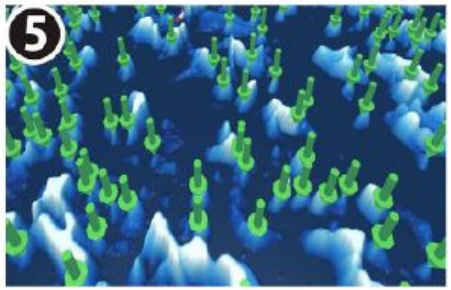
Изображение поверхности
конвертированное в 3D вид



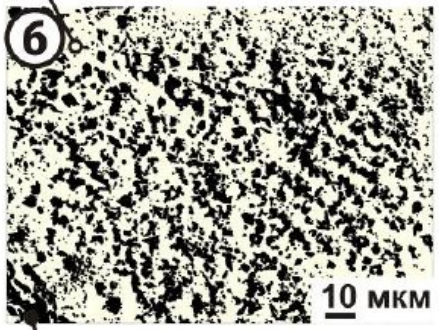
Определение расстояния
между частицами по
сечению профиля



Определение границ
микрочастиц

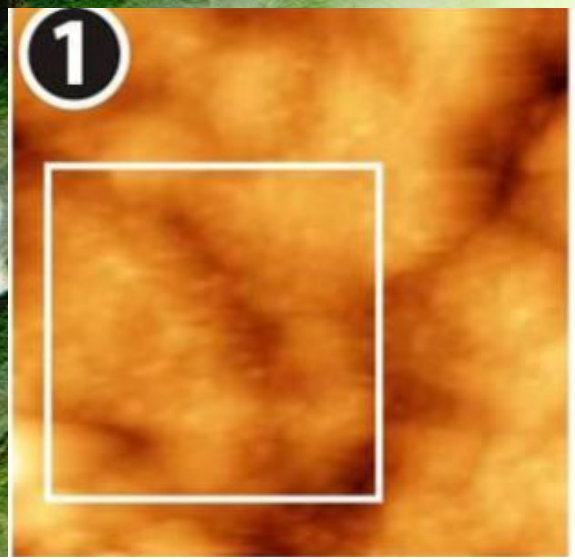


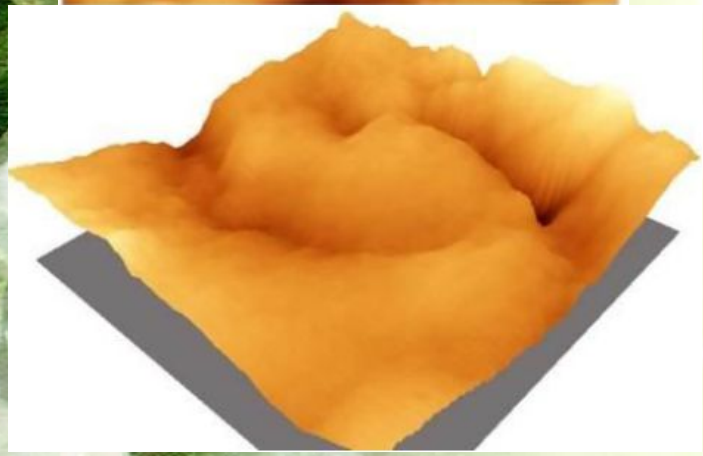
3D вид поверхности.
Маркеры указывают
положение микрочастиц



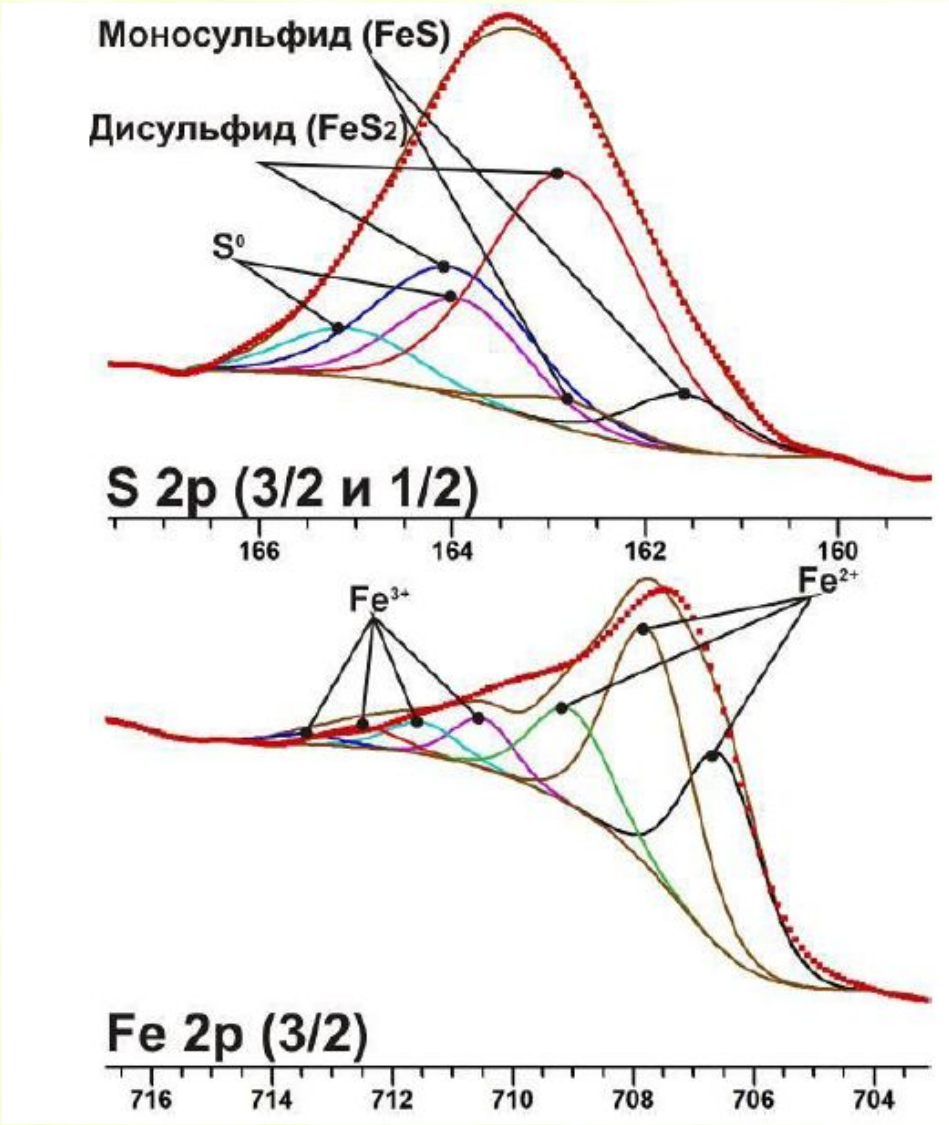
Разделение площадей,
занятых микро- и
наночастицами

Комплексне застосування фізико-хімічних методів дослідження на прикладі полішарових плівок



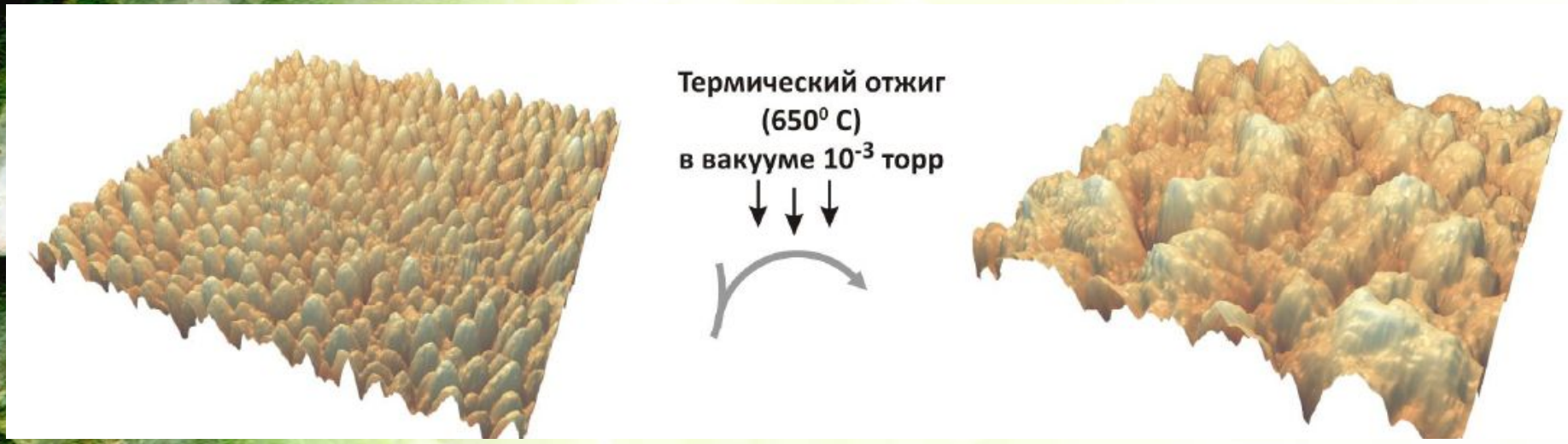


Морфологія плівки Fe+Cu за даними тунельної скануючої мікроскопії

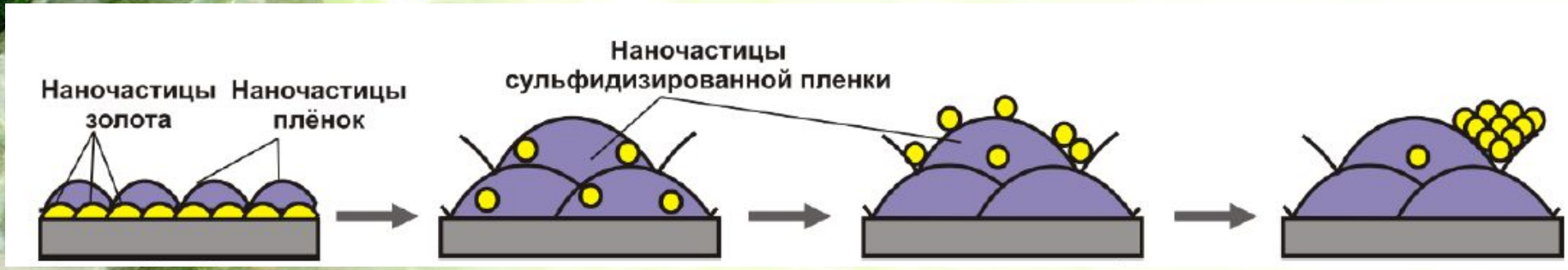


РФЕС підкладки з плівкою заліза

Встановлення механізму витіснення наночасточок золота



СТМ наночасточок золота на підкладці до і після термічного відпалу



Механізм витіснення НЧ золота при сульфідизації металічних плівок

Короткі нотатки:

1. Дифракційні методи аналізу включають дифракцію рентгенівського випромінювання, нейтронографію та дифракцію повільних та швидких електронів. Користуючись цими методами встановлюють атомну будову поверхні твердих зразків, аналізують шорсткість та середній розмір наночасточок.
2. При взаємодії рентгенівського випромінювання з атомами можлива реалізація трьох процесів: фотоіонізації, флуоресценції, Оже-процесу.
3. Рентгенівська та фотоелектронна спектроскопія вивчає електронні переходи за участю валентних та внутрішніх електронів для встановлення ближнього та дальнього порядку, зарядового стану атомів.
4. У спектрах рентгенівської фотоелектронної спектроскопії крім характеристичних смуг спостерігаються елементи вторинної структури: рентгенівські сателіти, мультиплетне розширення та ін.
5. Оже - спектроскопія хоча і має обмеження, однак може бути використана і для кількісного аналізу.

Рекомендована література:

1. С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова // Введение в структурный анализ нанокристаллов – Новосибирск, - 2008 – 92с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериаллов // М: ЛИБРОКОМ, 2009, 592с.
3. Уиндзор К. Рассеяние нейтронов от импульсных источников, М. Энергоатомиздат, 1985.
4. Аксенов В.Л., Тютюнников С.И., Кузьмин А.Ю., Пуранс Ю. EXAFS – спектроскопия на пучках синхротронного излучения // Физика элементарных частиц и атомного ядра - 2001 – том 32, вып. №6 – с. 1299 – 1358.
5. Н.А.Петров, Л.В.Яшина. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия // Москва, МГУ, 2011.
6. В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.Н. Тронин Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 260 с.