

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 05.05.2022 22:27:28
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий и инженерной физики

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе

« 15 » 12



Наноаналитическое оборудование

Методические указания по выполнению
практических работ для направления подготовки 28.04.01
Нанотехнологии и микросистемная техника, изучающих дисциплину
"Наноаналитическое оборудование"

Курск 2017

УДК 681.7.069.24

Составители: А.Е. Кузько, А.В. Кузько

Рецензент

Доктор физико-математических наук,
директор РИЦ, профессор *А.П. Кузьменко*

Наноаналитическое оборудование: Методические указания к выполнению практических работ по наноаналитическому оборудованию для направления подготовки 28.04.01/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.Е. Кузько, А.В. Кузько. Курск, 2017. 79 с.

Предназначены для студентов всех направлений подготовки и форм обучения, изучающих дисциплины "Наноаналитическое оборудование" и "Методы анализа и контроля наноструктурированных материалов и систем".

Излагаются методические рекомендации по выполнению практических работ, позволяющих получать знания по методикам использования современного наноаналитического оборудования и умения в обработке результатов исследования на оборудовании, обеспечивать метрологическое сопровождение исследований и обслуживание оборудования. Содержатся краткие теоретические сведения, описания экспериментальных установок и методик измерений, задания и вопросы для контроля знаний и актуальная литература.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 15.12.17. Формат 60×84 1/16.

Усл.печ.л. 4,59. Уч.-изд. л. 4,16. Тираж 50 экз. Заказ ~~277~~ Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040 Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Практическая работа №1**(Семинар)**

Тема: Общие характеристики методов исследования спектроскопических, дифракционных.

Вопросы выносимые для обсуждения:

1. *Условия корректности обратных задач.*
2. *Характеристическое время метода.*
3. *Пространственное, поверхностное разрешения*
4. *Энергетические разрешения*
5. *Виды методов измерения.*

Краткие сведения для ознакомления

Классификация методов исследования. В настоящее время практически все научные исследования в естественных науках сопровождаются определением физических характеристик веществ. Применение физических методов обширно. Новые методы исследования являются фундаментом развития и появления многих научных направлений, а то и новых наук.

Все физические методы можно классифицировать [1] как по

I) характеру взаимодействия исследуемого вещества с полем, излучением, потоком частиц – это методы дифракционные, оптические, ионизационные, электрические, радиоспектроскопические и т.д.,

II) тем свойствам вещества (молекул), которые этими методами определяются (например, методы получения спектров молекул, нахождения дипольных моментов, определения геометрического строения молекул, электронных колебательных и вращательных состояний и др.)

Прямая и обратная задачи методов. Определение химического строения частиц вещества (молекул, наночастиц), идентификация и изучение их физических свойств основано на *теории взаимодействия поля, излучения или потока частиц с данным веществом*, в результате которого проявляются те или иные свойства.

При этом различают прямую и обратную задачи.

Прямая задача – определение изменений в излучении, поле или потоке частиц после их взаимодействия с веществом, имеющим определенные физические свойства.

Обратная задача – имеет большее значение – это определение физических свойств веществ (параметров наночастиц, молекул) по изменениям поля, излучения или потока частиц после взаимодействия.

Не все свойства объекта могут быть определены при решении обратной задачи, даже если успешно решена прямая задача.

Поэтому возникает вопрос о корректности или некорректности поставленных задач.

С математической точки зрения эксперимент взаимодействия излучения, поля, потока частиц с веществом для прямой задачи можно представить в следующем виде:

$$A(x) = u,$$

где A – оператор определяющий характер взаимодействия,

x – совокупность свойств вещества (параметров частиц вещества),

u – измеряемый результат взаимодействия в виде изменения излучения, потока частиц ($u \in U$, где U – множество возможных реальных результатов, которые могут быть получены; $x \in X$, где X – множества всех свойств вещества (частиц вещества)).

Для обратной задачи можем записать:

$$x = A^{-1}(u).$$

где A^{-1} – обратный оператор.

Обратная задача является корректно поставленной, если соблюдаются следующие условия:

- 1) для всякого элемента $u \in U$ существует решение x ;
- 2) однозначность или единственность решения;
- 3) устойчивость решения.

Первые два условия выполняются, если для оператора A существует обратный оператор A^{-1} , т.е. число составленных

уравнение достаточно, чтобы построить обратный оператор. Например, однозначную идентификацию сложных частиц вещества нельзя однозначно провести масс-спектрометрическим методом, требуются ещё методы элементного анализа; геометрию сложных молекул нельзя найти определением только 3-х вращательных постоянных. В данных случаях оказывается не найден оператор A^{-1} .

Устойчивость решения заключается в малом влиянии на решение x небольших отклонений u (которые могут возникать в результате погрешностей метода измерений, шумов и т.д.). Так для малых отклонений в результате измерений δu имеем:

$$A^{-1}(u + \delta u) = A^{-1}(u) + A^{-1}(\delta u) = x + \delta x.$$

Здесь δx – должна быть малая величина. В противном случае невозможно найти непрерывный обратный оператор A^{-1} , а следовательно и параметры вещества x . Приблизительно полученное u' может не быть правильным решением

$$A^{-1}(u') \neq x,$$

тогда не соблюдается первое условие.

Приведём пример корректности поставленной задачи в случае линейной зависимости результата измерений u от параметра вещества x :

$$u = a \cdot x + b,$$

где a и b – коэффициенты определяемые условиями измерения и параметрами измерительной системы.

В случае некорректно поставленной задачи (не соблюдается условие 3) составленная в результате измерений система уравнений (оператор A^{-1}):

$$\begin{aligned} u_1 &= a_1 \cdot x + b_1; \\ u_2 &= a_2 \cdot x + b_2, \end{aligned}$$

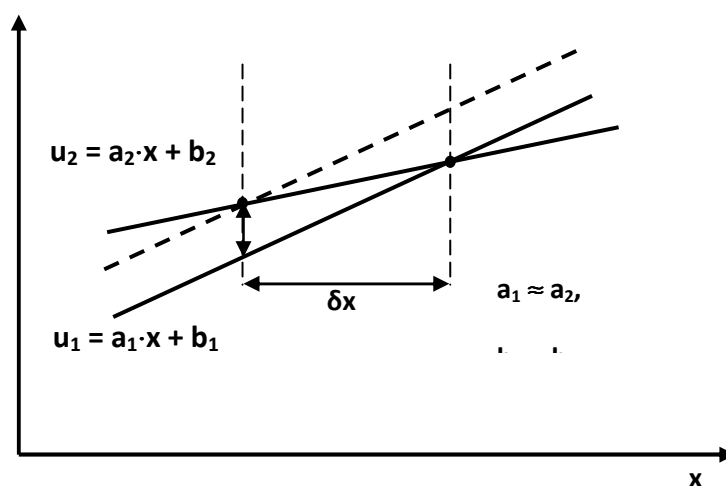


Рис. 1 – Не соблюдение корректности по третьему условию

может иметь сравнимые коэффициенты $a_1 \approx a_2$, $b_1 \approx b_2$. В этом случае небольшое отклонение в результатах измерения δu (рис. 1), при малом угле α между графическими зависимостями, вызовет значительные отклонения δx в получаемом параметре вещества (корень системы x , соответствующий точке пересечения прямых, испытывает значительное "скольжение" по оси абсцисс). Для корректно поставленной задачи условия измерения должны соответствовать значительным отличиям коэффициентов a_1 , a_2 и соответственно b_1 , b_2 .

Общие характеристики методов.

Спектроскопические методы. Спектроскопические методы – используют в основном для определения энергетических состояний частиц вещества (атомов, молекул, наночастиц и т.д.) по частотам излучения или поглощения (определяется зависимость интенсивности излучения (поглощения) от частоты $I(\nu)$):

$$\Delta E_{ij} = E_i - E_j = h\nu_{ij}.$$

где E_i и E_j – энергии соответствующие начальному и конечному состоянию частицы вещества, излучающей (поглощающей) квант частоты перехода ν_{ij} (с энергией ΔE_{ij}).

Различают 3 вида спектров: излучения, поглощения и рассеяния (под углом к падающему).

Интенсивность линий или полос спектра (согласно распределению Больцмана) определяется числом молекул (частиц вещества) на первоначальном уровне. Если в одном состоянии с энергией E_1 находится в системе N_1 частиц, то

$$N_1 = g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}.$$

В другом состоянии (после перехода) соответственно:

$$N_2 = g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}}.$$

Здесь $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, g_1 , g_2 – коэффициенты определяемые статистическими суммами, зависящими от общего количества частиц в системе, которые могут соответственно принимать значения энергии E_1 и E_2 (в зависимости от свойств системы частиц g_1 и g_2 могут быть различны). Тогда энергия кванта перехода ΔE_{21} определяет (определяется) относительное количество частиц N_1/N_2 в соответствующих энергетических состояниях:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{\frac{\Delta E_{12}}{kT}},$$

где $\Delta E_{21} = E_2 - E_1 = h\nu_{21}$, ν_{21} – частота спектральной линии данного перехода.

Каждому спектроскопическому методу исследования соответствуют характерные длины волн (табл. 1), которые определяют условия применимости данного метода (характеристическое время метода) для исследования вещества и задачи исследования.

Для различных видов излучений присущи индивидуальные особенности, например:

- 1) для электронных и колебательных переходов при комнатных температурах $\Delta E \gg kT$, следовательно, для них наблюдаются в основном переходы с нулевого уровня на высокие;
- 2) для вращательных переходов при комнатных температурах $\Delta E \ll kT$, поэтому переходы происходят и с возбуждённых начальных уровней на более высокие и наоборот;
- 3) для УФ-спектроскопии – ультрафиолетовое излучение вызывает и электронные, и колебательные, и вращательные переходы – следовательно спектры сложных молекул плохо читаемы (много полос).

Во всех видах спектров интенсивность излучения спектральных линий пропорциональна вероятностям соответствующих переходов и осуществляется по квантовым правилам отбора.

Табл. 1 – Длины волн спектроскопических методов

Метод	Характерная длина волны
Ядерный гамма резонанс (ЯГР)	~ 3 пм
Рентгеновские методы	3 пм – 3 нм
Фотоэлектронная спектроскопия	3 – 700 нм
Электронная спектроскопия	3 – 700 нм
Колебательная спектроскопия	3 мкм – 3 мм
Вращательная спектроскопия	0,03 мм – 3 см
Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)	~ 3 см
Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)	~ 5 м
Ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР)	30 – 300 м

Дифракционные методы. Дифракционные методы основаны на упругом рассеянии частиц или излучения (т.е. без изменения энергии), где учитываются их волновые свойства, т.е. для расчёта дифракционной картины определяющую роль играет длина волны λ .

Для частиц длина волны де Бройля:

$$\lambda_D = \frac{h}{p},$$

где $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $p = mv$ – импульс частицы в нерелятивистском случае,

$$p = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} = \frac{\sqrt{T(T + 2E_0)}}{c}$$

– импульс частицы в релятивистском случае, здесь m_0 – масса покоя частицы, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме, T – кинетическая энергия частицы, $E_0 = m_0 c^2$ – энергия покоя частицы.

Для волны:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c h}{E},$$

где E – энергия фотона с частотой ν .

Основное условие дифракции состоит в том, чтобы длина волны излучения λ была меньше или равна расстоянию между атомами вещества d :

$$\lambda \leq d.$$

При $\lambda > d$ дифракция не наблюдается.

Расчет дифракционной картины основан на интерференции вторичных волн от рассеивающих центров (отсюда условие $\lambda \leq d$), который зависит от разности хода лучей.

Пусть A и B – рассеивающие центры для волнового процесса с длиной волны λ , тогда согласно рис.2 оптическая разность хода Δ полученная в результате дифракции:

$$\Delta = AO' - BO = r(\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1).$$

Если $R \gg r$, то рассеянные лучи можно считать параллельными, тогда для формулировки критерия получения дифракционной картины возьмём условие максимумов интенсивности рассеянного излучения в точке наблюдения С:

$$\Delta = m\lambda,$$

где $m = 1, 2, 3 \dots$ – порядок максимума.

Тогда получаем:

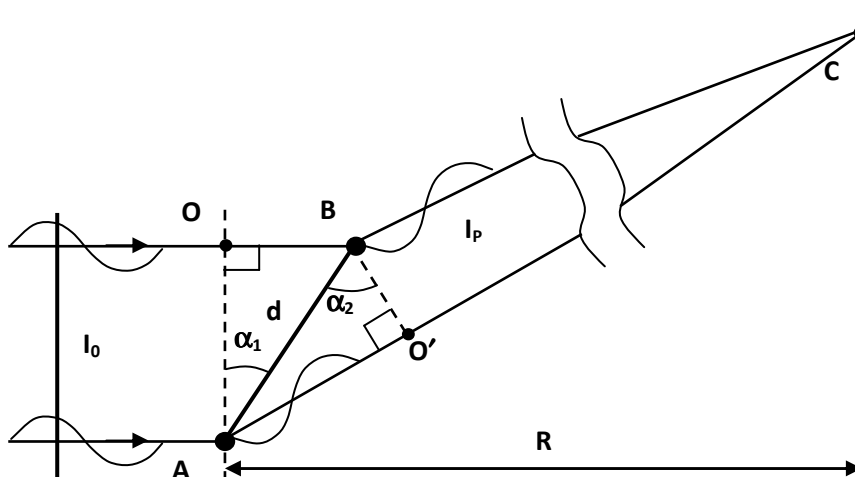


Рис. 2 – К выводу условия дифракции на рассеивающих центрах А и В

$$\lambda = \frac{d}{m} (\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1),$$

Так как о дифракционной картине можно говорить когда получен хотя бы максимум первого порядка ($m = 1$), то из

$$\frac{\sin \alpha_2 - \sin \alpha_1}{m} \leq 1,$$

следует условие дифракции $\lambda \leq d$.

Виды дифракционных методов. Наиболее распространены и доступны 3 дифракционных метода с характерными длинами волн:

- 1) рентгенография, $\lambda_p = 10^{-1}$ нм ($\sim 1 \text{ \AA}$);
- 2) электронография, $\lambda_e = 10^{-3}$ нм (~ 1 пм);
- 3) нейтронография, $\lambda_n = 10^{-1}$ нм ($\sim 1 \text{ \AA}$) (для тепловых нейтронов).

Особенности применения этих методов определяются характером взаимодействия частиц с веществом.

1. Рентгеновские фотоны рассеиваются электронами атомов и молекул.
2. Пучки электронов рассеиваются электрическим полем ядер и электронов.
3. Поток нейтронов – ядрами (ядерными силами). Поэтому нейтронография позволяет определить точное расположение ядер.

Если проинтегрировать интенсивность рассеяния атомов по всем направлениям, то можно получить рассеивающую способность. Рассеивающие способности атомов к данному виду излучения относятся как:

$$I_p : I_e : I_n = 1 : 10^6 : 10^{-2}.$$

При малых углах рассеяния θ рассеивающая способность атомов по отношению к потоку рентгеновских квантов прямо пропорционально квадрату зарядового числа атома $I_p \sim Z^2$, при больших θ – $I_p \sim Z$. Поэтому объектами рентгенографии являются концентрированные фазы, с толщинами нескольких долей миллиметра. Для рассеяния электронов $I_e \sim \sqrt[3]{Z}$, а объектами исследования являются тонкие плёнки толщиной $10^{-6} - 10^{-5}$ см (0,1 – 1 мкм) и газы. Для нейтронографии I_n практически не зависит от порядкового номера химического элемента Z , а объекты – пластины толщиной несколько миллиметров. Основные характеристики рассмотренных дифракционных методов можно обобщить таблицей 2.

Естественная ширина спектральных линий, условие их слияния. При исследовании спектров с большим разрешением необходимо учитывать естественную ширину и форму спектральных линий,

которые определяются из соотношений неопределенностей Гейзенберга:

$$\tau \cdot \delta E \geq \hbar,$$

где τ – время жизни молекулы (атома) в состоянии с энергией E , $\delta E = \hbar \cdot \delta \nu$ – разброс энергии (неопределенность в энергии) кванта излучения, $\delta \nu$ – разброс в частоте кванта, определяющий естественную ширину спектральной линии, для которого получим:

$$\tau \cdot \hbar \cdot \delta \nu \geq \hbar \Rightarrow \delta \nu \geq \frac{\hbar}{\hbar \cdot \tau} \approx \frac{1}{2\pi \cdot \tau}.$$

Таким образом естественная ширина спектральной линии определяется временем жизни атома в соответствующем энергетическом состоянии τ .

Табл. 2 – Характеристики дифракционных методов

Дифракционные методы	Рентгенографический	Электроннографический	Нейтроннографический
Исследуемые объекты	Концентрированные среды толщиной ~ долей миллиметра	Газы, пластины толщиной ~ 0,1 – 1 мкм	Пластины толщиной ~ нескольких миллиметров
Тип взаимодействия	С электронами атомов или молекул	С электрическим полем электронов и ядер	С ядрами посредством ядерных сил
Характерные длины волн	10^{-1} нм (1\AA)	10^{-3} нм ($0,01\text{\AA}$)	10^{-1} нм (1\AA)
Связь рассеивающей способности с Z вещества	При малых θ : $I_p \sim Z^2$, При больших θ : $I_p \sim Z$	$I_s \sim \sqrt[3]{Z}$	Мало зависит от Z
Отношения рассеивающих способностей $I_p : I_s : I_n$	1	10^6	10^{-2}

Если для двух состояний с энергиями квантов излучения $E_1(\nu_1)$ и $E_2(\nu_2)$ соответствует средняя ширина спектральной линии $\delta\nu = (\delta\nu_1 + \delta\nu_2)/2$ и $\Delta\nu < \delta\nu$, где $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$, тогда линии сольются.

Поэтому условие слияния линий $\delta\nu > \Delta\nu$ запишется как

$$\frac{1}{2\pi \cdot \tau} > \Delta\nu \text{ или } \tau < \frac{1}{2\pi \cdot \Delta\nu},$$

где τ – среднее время жизни молекулы (атома) в энергетических состояниях соответствующих квантам излучения с энергией $E_1(\nu_1)$ и $E_2(\nu_2)$.

Для перекрывающихся спектральных линий, где естественным уширением можно пренебречь, условие разрешения носит название критерия Релея. Для разрешения двух близких линий, интенсивность в провале между пиками (где интенсивности складываются) должна составлять менее 80% от интенсивности пиков в максимуме

Характеристическое время метода. Характеристическое время метода является одной из важных характеристик метода и определяется как время взаимодействия излучения или потока частиц с исследуемым веществом. За время действия излучения (потока частиц) система может претерпевать изменения, которые метод может не успевать разрешить. Тогда результаты измерения не будут правильно отражать свойства объекта и потребуется замена метода измерений на более быстрый.

Например, электронографический метод дает информацию, что

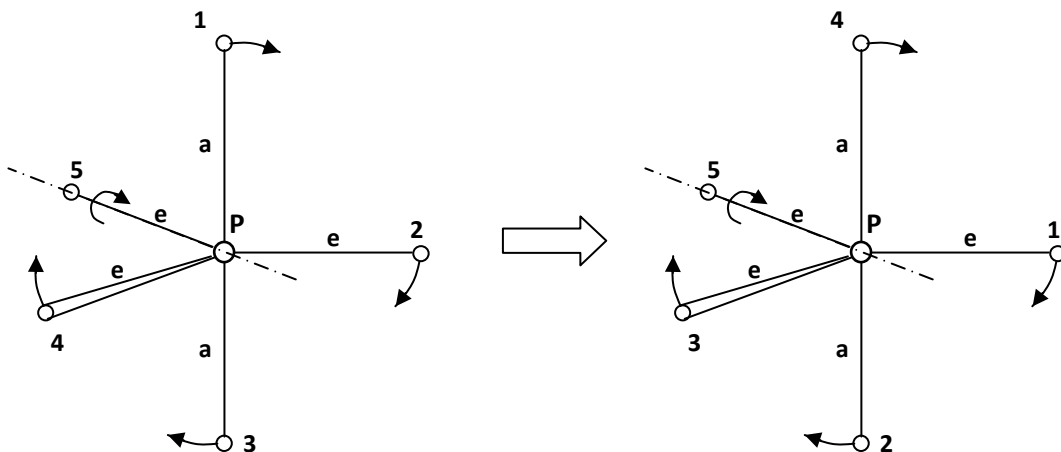


Рис. 3 – Смена аксиальных и экваториальных связей атомов F при псевдовращении Берри

молекула PF_5 имеет тригонально- бипирамидальную структуру, где аксиальные (а) и экваториальные (е) связи отличаются на $5 \cdot 10^{-3}$ нм (5 пм). Однако, использование метода ядерного магнитного резонанса (см. характ. длины волн для ЯМР в табл. 1) говорит о равенстве связей, так как спектр ЯМР состоит из синглетной (одионочной) линии соответствующей равенству частот для аксиальных и экваториальных атомов фтора $\nu(\text{F}_a) = \nu(\text{F}_e)$. (Рис. 3)

Дело в том, что характеристическое время метода ЯМР (время взаимодействия радиоизлучения с магнитным ядерным моментом фтора) больше, чем время изменения конфигурации молекулы, которая претерпевает *псевдовращение Берри* (атомы F меняют связи на аксиальные и экваториальные).

Характеристическое время метода Δt определяется и для излучения и для потока частиц через соотношение неопределенностей Гейзенберга: $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, где ΔE – изменение энергии системы.

1. *Для излучения:* $\Delta E = h\nu$, где ν – частота перехода или взаимодействия с системой излучения. Тогда

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{h\nu} = \frac{1}{2\pi\nu} = \frac{\lambda}{2\pi c}.$$

2. *Для частиц:*

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{mv^2/2} = \frac{\hbar}{T} = \frac{2\hbar m}{p^2} = \frac{2m\hbar\lambda_D^2}{h^2} = \frac{m\lambda_D^2}{2\pi^2\hbar} \quad \text{или}$$

$$\Delta t \geq \frac{2\hbar}{pv} = \frac{2\lambda_D h}{h2\pi\nu} = \frac{\lambda}{\pi\nu},$$

где $T = mv^2/2 = pv/2 = p^2/2m$ – кинетическая энергия частиц, $p = h/\lambda_D$ – импульс частицы, $\hbar = h/2\pi = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка с чертой.

Задача 1: Оценить характеристическое время метода ЯМР.

Решение:

Так как характерная длина волны ЯМР (табл. 1) $\lambda \sim 5$ м, то

$$\Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{h\nu} = \frac{\lambda}{2\pi c} = \frac{5}{2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^8} \approx 0,2 \cdot 10^{-8} \approx 2 \text{ нс}.$$

Задача 2 (для самостоятельного решения): Характеристическое рентгеновское излучение имеет длину волны 1 пм. Можно ли зарегистрировать этим излучением перестройку химических связей в молекуле, которая происходит за время ~ 10 нс?

Скелетная схема измерений

Общие для всех физических измерений составляющие представлены на рисунке 4 в виде т.н. «скелетной схемы измерения». Рассмотрим общую схему на примере исследования спектра излучения молекул азота, возбуждаемых в тлеющем разряде. Объектом исследования является газообразный азот, возбуждаемый электрическим разрядом (некоторые объекты могут не требовать специального возбуждения). Выходной сигнал - интенсивность излучения на определенной длине волны I_λ - преобразуется с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ)

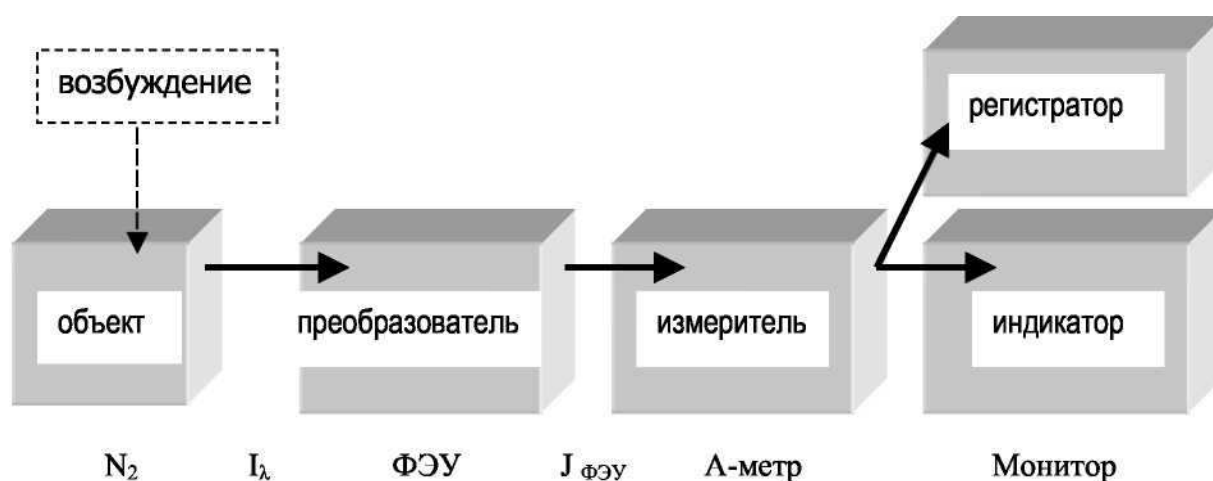


Рис. 4. Принципиальная схема измерения на примере исследования спектра излучения разряда в N_2 .

в электрический сигнал, величина которого измеряется амперметром. Результат измерения отображается индикатором (в

данном случае - монитором) для визуального восприятия, параллельно с индикацией происходит регистрация результатов на бумаге или на магнитном диске для хранения и последующей обработки. Преобразование выходного сигнала объекта в электрическую форму используется в большинстве современных измерительных устройств.

Виды методов измерения

Рассматривая различные по физическому содержанию методы измерений, можно выделить три основных подхода к их проведению - метод отклонений, разностный и нулевой метод измерений.

1. Метод отклонений состоит в том, что измеряется вся величина. Например, спомощью пружинных весов измеряется вес груза целиком, специальной рейкой измеряется полный рост человека рулеткой и т.п.

2. Разностным методом измеряется отклонение интересующей нас величины от какого-либо стандарта. Например, коромысловые весы показывают отличие веса груза от веса гири при неполном уравнивании системы (рис. 5).

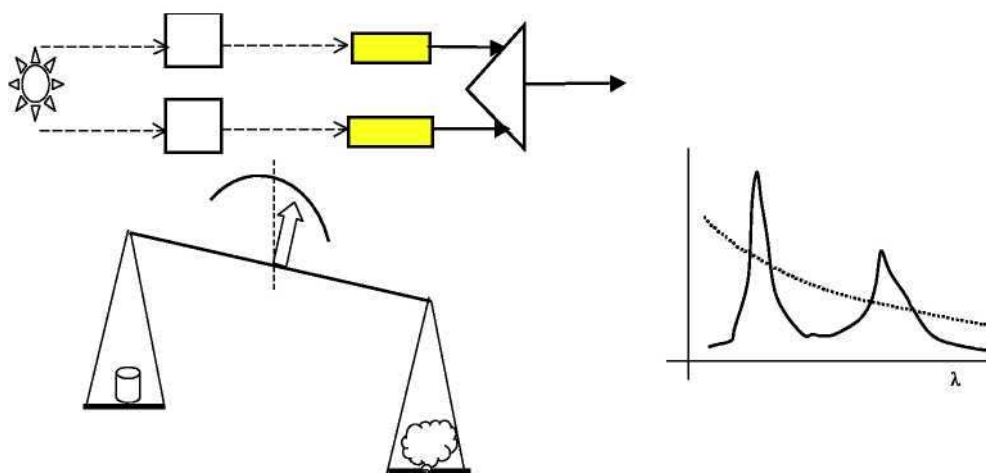


Рис. 5. Разностный метод измерений.

Разностный метод используется в схеме двухлучевой спектрофотометрии, когда спектр раствора исследуемого соединения, помещенного в кювету, регистрируется относительно

точно такой же кюветы, заполненной растворителем без вещества. В ряде случаев это помогает исправить спектры поглощения, исключив смещение нулевой линии (показано пунктиром на рис. 5), вызванное рассеянием света

Разностный метод лежит в основе исследования периодических процессов или структур путем сравнения их с периодическими эталонами. Известно, что при сложении двух звуковых волн с различными периодами возникают биения, период которых T зависит от разности частот звуковых волн:

$$T = \frac{2\pi}{\Delta\omega}$$

При наложении периодических пространственных структур со слабо различающимися периодами, возникают пространственные биения,

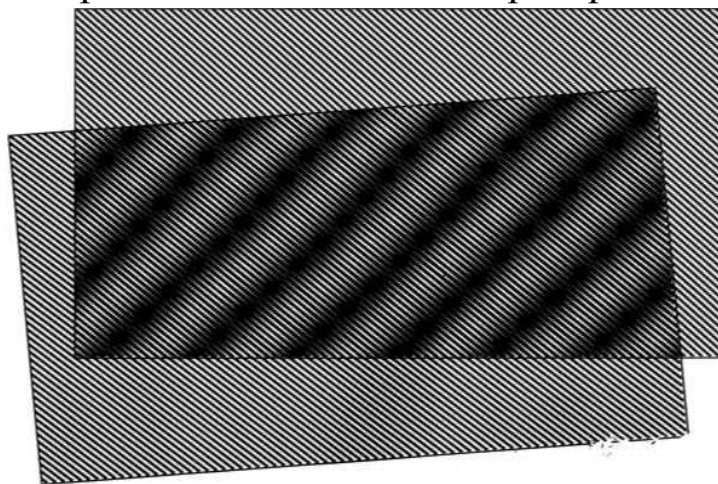


Рис. 4. Возникновение картины муара при наложении двух пространственных

называемые муаровым узором (рис. 4). Пространственный период L в этом случае выражается аналогично:

$$L = \frac{2\pi}{\Delta k}$$

где k носит название волнового числа и равно:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Трехмерным вариантом разностного метода является рентген-структурный анализ, когда периодическая структура кристалла сравнивается с электромагнитной волной в качестве второго периодического объекта.

Одним из главных достоинств разностного метода измерений является перенос масштабов, на которых производятся измерения. Возникающие масштабы T и L тем больше, чем меньше различия в периодах исследуемой и эталонной структурой. Пространственный масштаб L дифракционной картины, возникающий при рассеянии рентгеновских лучей на кристалле с периодичностью $\sim 1\text{Å}$, составляет несколько миллиметров.

3. Нулевой метод измерения состоит в полной компенсации измеряемой величины путем приложения внешнего воздействия. Регистрируется при этом не сама величина, а факт отсутствия сигнала. Классическим примером нулевого метода является использование моста Уитстона для измерения электрических величин (Рис. 5). Примером нулевого метода в механических измерениях служит упругая мембрана, деформация которой измеряется по изменению емкости конденсатора, одной из пластин которого мембрана является. Конденсатор включают в резонансный

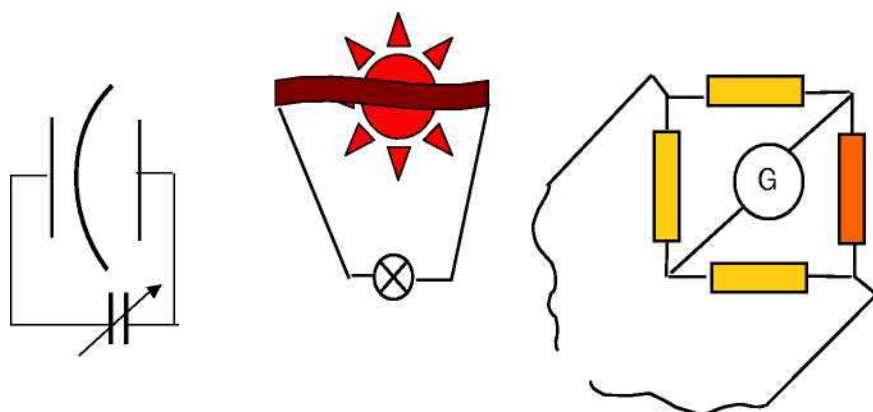


Рис. 5. Нулевой метод измерений: конденсаторный метод измерения механических смещений, яркостный пирометр, мост Уитстона.

контур и подстройкой переменного конденсатора добиваются

возвращения контура в резонанс. Пример оптических нулевых измерений - определение температуры светящегося тела с помощью яркостного пирометра. Яркость объекта сравнивают с яркостью нагреваемой током нити, совпадение яркостей («исчезновение» нити на фоне изображения) свидетельствует о равенстве температур.

Принято считать, что нулевой метод обеспечивает наивысшую точность измерений. Например, в классическом мостике Уитстона мы можем использовать очень чувствительный нуль-гальванометр для того, чтобы зафиксировать факт отсутствия тока. Кроме того, полная компенсация устраняет погрешность, обусловленную нагревом резисторов протекающим током.

Основные характеристики измерительных систем.

Важнейшими метрологическими характеристиками любой измерительной системы являются чувствительность, разрешающая способность, динамический диапазон, пространственное разрешение, время отклика. Обсудим содержание этих понятий. Предварительно условимся обозначать сигнал на входе в измерительное устройство x , выходной сигнал y .

Чувствительностью системы S называют отношение

$$S = \frac{y}{x} \quad S_{dif} = \frac{d y}{d x}$$

Поскольку часто чувствительность непостоянна в пределах возможного диапазона измеряемой величины, используется понятие дифференциальной чувствительности $S_{dif}=S(x)$. Например, при подаче напряжения $x=40\text{мВ}$ на отклоняющие пластины осциллографа наблюдается смещение луча на экране на $y=8\text{см}$. Чувствительность осциллографа в этом случае $S=8/40=0,2\text{ см/мВ}$, на практике не менее часто используют обратную величину 5 мВ/см .

Разрешающей способностью называют отношение

$$R = \frac{x}{\delta x}$$

где δx - минимальное изменение входного сигнала, которое может быть обнаружено. Важно подчеркнуть, что значение R не является абсолютной характеристикой данного метода измерений. Если

предположить, что δx является константой во всем диапазоне измеряемых значений x , то разрешающая способность возрастает в области больших x . Динамический диапазон D

$$D = \frac{x_{max}}{x_{min}} \rightarrow \frac{x_{max}}{\delta x}$$

определяет ширину области, в которой сигналы могут быть измерены. Минимальный сигнал по сути дела совпадает с величиной минимально обнаружимого сигнала δx . Максимальный входной сигнал x_{max} лимитируется обычно не разрушением измерительного устройства, а величиной нелинейных искажений, возникающих, как правило, в случае больших сигналов на входе.

Важной характеристикой является пространственное разрешение метода измерений. При любых измерениях входной сигнал является величиной, усредненной по некоторому объему, поверхности или телесному углу. Например, измерение температуры ртутным термометром дает результат, усредненный по объему порядка объема концевой резервуара с ртутью. При измерении интенсивности свечения происходит усреднение измеряемой интенсивности в пределах телесного угла, вырезаемого входным окошком устройства и т.д. Пространственное dV или поверхностное dS разрешение можно ввести с

$$\delta x = \int_S x_s dS = \int_V x_v dV$$

Констатация того, что проведение измерений требует конечного времени, кажется тривиальной. Но внимательный анализ временного аспекта измерений оказывается физически весьма содержательным и требует обстоятельного обсуждения.

Любое физическое измерение требует конечного времени, поскольку в процессе измерения объект и измерительное устройство обмениваются энергией. Для измерительной системы вводят понятие времени отклика τ . Символически понятие времени отклика можно ввести соотношением:

$$\delta x = \int_{\tau} x_t dt$$

Констатация того, что проведение измерений требует конечного времени, кажется тривиальной. Но внимательный анализ временного аспекта измерений оказывается физически весьма содержательным и требует обстоятельного обсуждения.

Обратим внимание на то, что во все соотношения входит величина δx , которую называют порогом обнаружения. Порог обнаружения - это минимальный входной сигнал, который может быть обнаружен с заданной степенью достоверности. Для создания «хорошей» во всех отношениях измерительной системы нужно устремить $\delta x \rightarrow 0$, но это стремление вступает в противоречие с достоверностью обнаружения сигнала. Надежность регистрации сигнала ограничивают погрешности измерений.

Понятие энергетического разрешения

В спектрометрах, электронных микроскопах регистрация частиц (квантов, электронов) (например, энерго-дисперсионном спектрометре (ЭДС) характеристического излучения в РЭМ) производится различными типами детекторов (полупроводниковыми ППД, фотоэлектронным умножителем ФЭУ и т.д.). Процесс детектирования излучения состоит в получении с детектора электрического импульса (тока, напряжения) и измерении его характеристик.

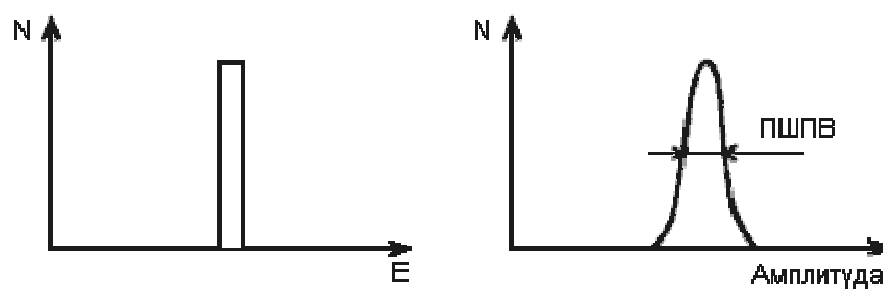


Рис. 1. Гистограмма импульсов

Уже при ближайшем рассмотрении обнаруживается, что две частицы, имеющие одинаковые энергии, производят немного различные по величине электрические импульсы. Если построить частотную гистограмму амплитуд электрических импульсов, то получится фигура, изображенная на рисунке Рис.1 (справа). Для сравнения

рядом (слева) нарисована гистограмма энергий заряженных частиц, пролетающих через детектор (в нашем примере все частицы имеют равные энергии).

Видно, что гистограмма энергий под влиянием каких-то особенностей детектора "расплывается", так что по конечной гистограмме импульсов детектора можно определить энергию частицы лишь с некоторой точностью, которая называется энергетическим разрешением детектора.

Термин "энергетическое разрешение" имеет глубокий физический смысл. Пусть, например, через детектор пролетают частицы, имеющие энергии двух близких значений E_1 и E_2 . Тогда гистограммы (Рис. 1) примут вид (Рис. 2) и при некоторых E_1 и E_2 станет невозможно разделить импульсы, пришедшие от частиц с энергией E_1 от импульсов от частиц с E_2 . В этом случае говорят, что разрешение детектора не позволяет разделить частицы с энергиями, отличающимися на $\Delta E = E_2 - E_1$.

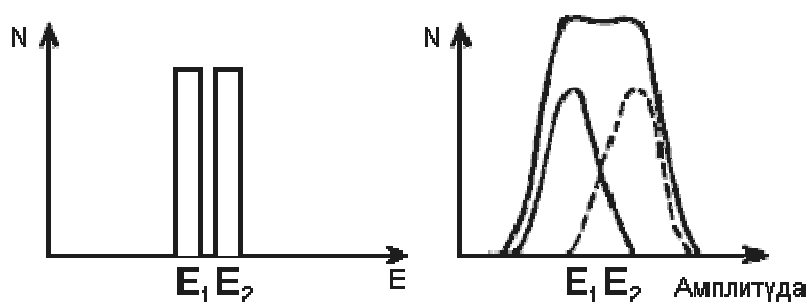


Рис. 2. Определение энергетического разрешения детектора

При этом ΔE и есть энергетическое разрешение детектора.

Энергетическое разрешение измеряют в КэВ и тогда говорят об абсолютном разрешении ΔE или в процентах:

$$\varepsilon = \frac{E_1 - E_2}{1/2(E_1 + E_2)} \cdot 100\%$$

и тогда ε - относительное энергетическое разрешение.

Энергетическое разрешение можно определить, и не имея источника частиц близких энергий. Принято считать энергетическим разрешением полную ширину гистограммы импульсов для частиц

одной энергии, измеренную на полувысоте пика. Этот параметр является важной характеристикой детекторов и обозначается ПШПВ или FWHM (Full Width on Half Magnitude).

Относительное разрешение:

$$\varepsilon = \frac{\text{ПШПВ}}{E}$$

Но почему же "размывается" энергетическая гистограмма?

Главной причиной являются так называемые "флуктуации ионизации". Ионизация атомов при прохождении заряженной частицы - случайный процесс, поэтому, если одна частица с энергией E производит n_1 пар зарядов, то другая может произвести n_2 актов ионизации и т.д. Среднее число пар зарядов будет равно

$$n = \frac{E}{I}$$

где I - потенциал ионизации атомов вещества детектора. В теории математической статистики утверждается, что в процессах, проходящих в детекторе, флуктуации ионизации

$$\Delta n = \sqrt{n}$$

где Δn - абсолютное среднее отклонение n от среднего значения. Очевидно, что чем больше n для данной частицы, тем меньше будут относительные флуктуации δ_n :

$$\delta_n = \frac{1}{\sqrt{n}}$$

и тем выше будет разрешение.

Пояснение от К.А. Последнее выражение основано на теореме статистики

Если имеется система, состоящая из N независимых частей, то относительная флуктуация любой аддитивной функции¹⁾ состояния L обратно пропорциональна корню из числа частей N , т. е.

$$\delta_L = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Увеличить же n можно путем уменьшения I . Вот почему лучшие разрешения были получены на ППД, где I почти в 20 раз меньше, чем в газонаполненных детекторах. Главная особенность флуктуации состоит в том, что они принципиально неустраняемы, т.к. являются

неотъемлемой частью процесса ионизации. В этом смысле флукуационное энергетическое разрешение является максимально достижимым для данного типа детектора.

Для сцинтиляционных детекторов флукуирует число так называемых "центров высвечивания", образующихся при прохождении заряженной частицы через сцинтиллятор. Кроме того, меняется и число электронов, выбиваемых фотонами с фотокатода.

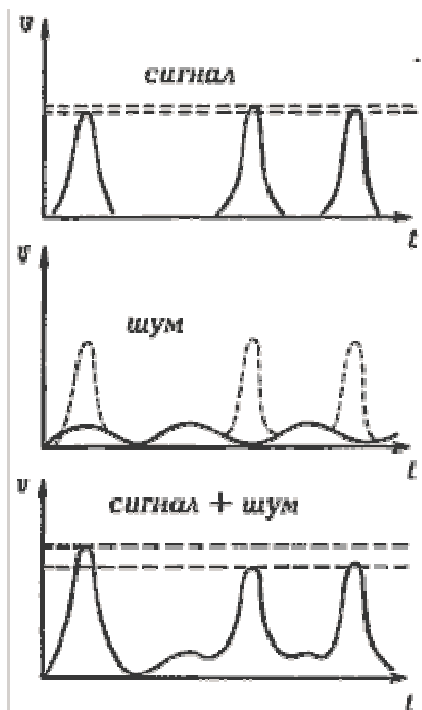


Рис. 3. Влияние шумов на энергетическое разрешение детектора

Вторая причина размывания - шумы.

Шумы бывают в основном двух типов. Первый тип - тепловые шумы, связанные с тем, что через любой детектор протекают микротоки, вызванные тепловыми флукуациями заряда. В ФЭУ это "темновые токи", возникающие из-за того, что электроны могут оторваться от фотокатода и в отсутствие света.

В ППД это тепловые токи, связанные с неидеальностью кристаллической решетки детектора и наличием примесей в обедненной зоне. Поэтому для уменьшения шумов ППД стремятся использовать кристаллы возможно более высокой частоты и работать при низких температурах.

Второй тип шумов связан с чисто электрическими процессами в аппаратуре; шумами транзисторов, наводками из электросети и т.д.

Чтобы понять, как шумы приводят к размыванию энергетической гистограммы, рассмотрим простейший случай. Пусть с детектора наряду с полезными импульсами тока поступает небольшой синусоидальный шум намного меньшей амплитуды (рис. Рис. 3). Тогда, если полезный импульс совпадет с вершиной шумового сигнала, их амплитуды будут складываться. Если же полезный импульс попадет на минимум шумового сигнала, амплитуды вычтутся. При этом полезные сигналы одинаковой амплитуды попадут в разные области гистограммы и пик расплывется.

Электрические шумы современной аппаратуры достигают в десятки раз меньших величин, чем собственные шумы детекторов (конечно, при правильном подключении аппаратуры, хорошей экранировке от помех и заземлении). Собственный шум детекторов сильно зависит от температуры.

Вот почему для прецизионных измерений используют охлаждаемые детекторы, работающие при низких температурах.

Литература для самоподготовки:

1. Основы нанотехнологии [Текст]: учебник / Кузнецов Н. Т., Новоторцев В. М., Жабрев В.А., Марголин В. И.. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. -397 с.
2. Основы применения масс-спектрометрических методов в нанодиагностике [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.Е. Кузько, А.В. Кузько; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2013. – 78 с.
3. Экспериментальные методы исследования [Электронный ресурс]: учебное пособие/ С.А. Алексеев, А.Л. Дмитриев, Ю.Т. Нагибин, Е.М. Никущенко, А.С. Супрун [и др.]. – СПб.: НИУ ИТМО, 2012. – 81 с.
<http://window.edu.ru/library/pdf2txt/595/76595/57817>
4. Кларк, Эшли Р. Микроскопические методы исследования материалов [Текст] / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт; пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н. С. Ениколопов. – М.: Техносфера, 2007. – 371 с.: ил. – (Мир материалов и технологий).

Практическая работа №2**(Семинар)**

Тема: Применение масс-спектрометрии для идентификации вещества, определения размеров нанокластеров, получения наночастиц с распределением по массам (размерам)

Вопросы выносимые для обсуждения:

1. *Идентификация и установление строения веществ*
2. *Расшифровка масс-спектров веществ из мономеров, димеров.*
3. *Сверхзвуковое сопло.*
4. *Газовая агрегация.*
5. *Методы эрозии поверхности.*
6. *Определение размеров кластеров.*

Краткие сведения для ознакомления

Идентификация и установление строения веществ. Является самым основным применением масс-спектрометров. Для идентификации вещества используют ряд методов:

1) Установления молекулярной формулы (брутто-формулы) вещества *по точному значению относительной молекулярной массы* (при достаточном разрешении), полученной из измерения в масс-спектре тока молекулярных ионов. Так, для CO_2 и C_3H_8 массовое число равно 44, но по точным относительным молекулярным массам (соответственно 43,989828 и 44,062600 а.е.м.) их можно идентифицировать.

2) *Использование таблиц точных масс* для различных соотношений наиболее часто встречающихся в соединениях атомов C , O , N , H . Для подтверждения идентификации ещё проводят элементный анализ.

3) При исследованиях с невысоким разрешением кроме пика молекулярного иона с массовым числом M дополнительно к определению типа измеряют пики для изотопных ионов (с массовыми числами $M \pm 1$, $M \pm 2$ и т. п.), где некоторые атомы заменены их изотопами с естественной распространённостью. В справочных таблицах обычно приводятся соотношения интенсивностей пиков молекулярных ионов $I(M + 1)/I(M)$ и $I(M + 2)/I(M)$. Минимальное

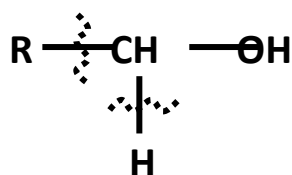
значение для отношения $I(M + 2)/I(M)$ принято 0.01, так как появление пиков изотопных ионов $M + 2$ более редко. Данный метод применяют до массовых чисел меньших 250.

4) При диссоциативной ионизации для идентификации молекулярного иона уменьшают энергию ионизирующих частиц (электронов, фотонов) или применяют химическую ионизацию и ионизацию неоднородным электрическим полем. При неэффективности перечисленных приёмов проводят химическую модификацию соединения с получением стабильного иона производного от исходного вещества.

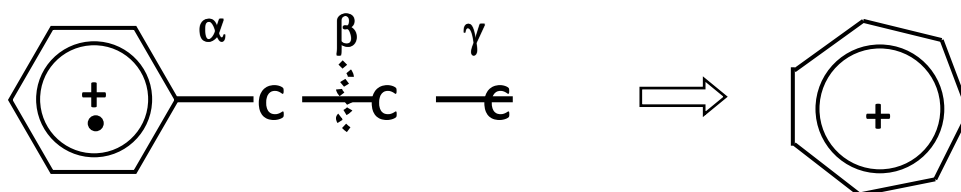
5) *Использование закономерностей фрагментации* для различных типов соединений. Например, алифатические и их производные дают масс-спектр в котором интенсивность ионных токов фрагментов диссоциации уменьшается с увеличением отношения m/e , а для ароматических углеводородов стабилизация бензольным кольцом приводит к интенсивному ионному току молекулярных ионов. Осколочные ионы с интенсивными пиками позволяют выяснить какие связи претерпевают разрыв при диссоциативной ионизации.

Примеры закономерностей фрагментации полученные экспериментально.

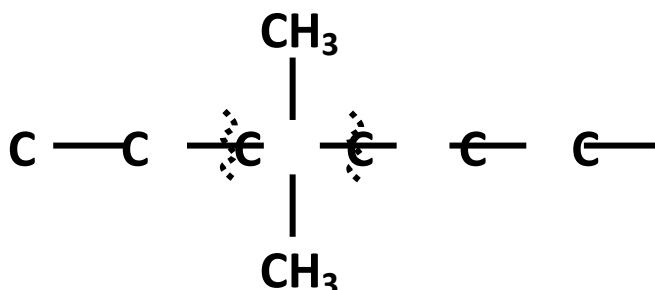
1. Для спиртов основными осколочными ионами, по пикам которых восстанавливается закономерность разрыва связи, являются ионы с массами 31 и $M-1$.



2. У ароматических соединений наиболее вероятен разрыв β -связи с образованием иона тропилия или его производной:



3. Для алифатических разветвлённых углеводородов самая слабая связь в местах разветвлений цепочек:



Подобные закономерности установленные для многих классов соединений позволяют в значительной степени узнать направление фрагментации молекулярных ионов и с масс-спектров установить химическое строение молекул вещества.

Определение потенциала появления иона, потенциала ионизации, энергии диссоциации молекул. Уменьшая энергию ионизирующих частиц, можно исключить диссоциацию. При этом будут появляться только молекулярные ионы. По кривым эффективности ионизации зависимости сечения ионизации σ (ионного тока I) молекулярных ионов от энергии ионизирующих частиц E определяются потенциалы появления ионов (ПП) (рис. 1).

а) Если не происходит диссоциативной ионизации, то можно считать, что ПП молекулярного иона совпадает с потенциалом ионизации (ПИ) исходной молекулы. Для определения ПП (при низкой чувствительности прибора) часто используется *метод экстраполяции линейных участков кривой* эффективной ионизации (рис. 1). Точка пересечения прямой с осью энергий и соответствует ПП (ПИ). Погрешность такого метода $\sim 0,3 - 0,5$ эВ. Для увеличения точности используют *корректировку* с использованием кривой ионизации *стандартного вещества* (например Ag), ПИ которого известен и кривая ионизации в линейной части близка к кривой ионизации исследуемого вещества (рис. 1). Это дает еще меньшую погрешность $\sim 0,1$ эВ. Применение фотоионизации при получении кривой эффективности ионизации приводит к уточнению ПИ до 0,01 эВ.

Потенциал ионизации соответствующий переходу с невозбужденного колебательного уровня молекулы на невозбужденный колебательный уровень основного электронного состояния иона называют *адиабатическим потенциалом ионизации*.

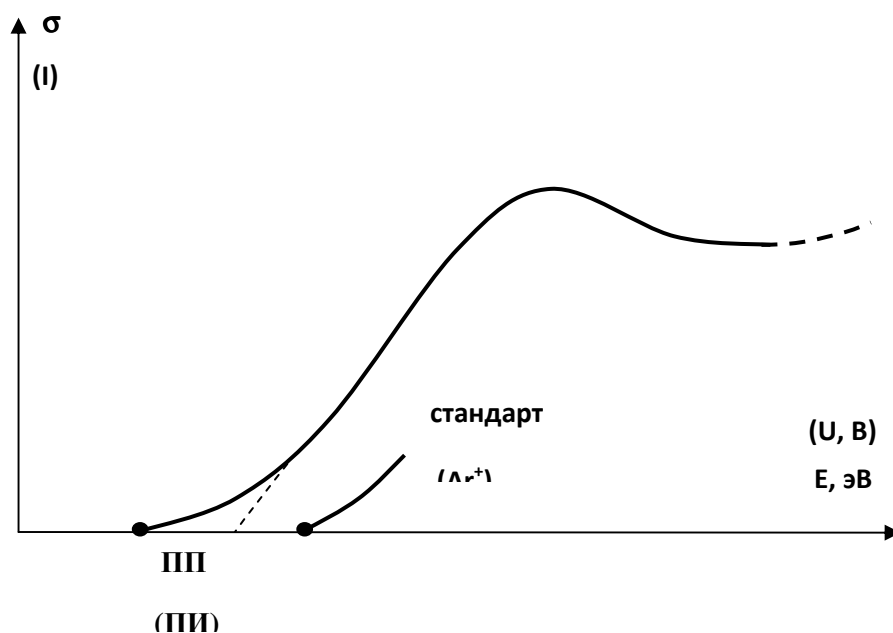
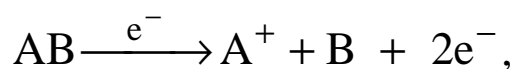


Рис. 1 – Определение ПП, ПИ

При ионизации электронным ударом получают в основном *вертикальные ПИ*. (из-за сдвига кривой Морзе иона и молекулы).

б) При диссоциативной ионизации появляются осколочные ионы, ПП, которых тоже могут быть определены по к.э.н., построенных для их ионных токов. В таких случаях, например, при распаде:



потенциал появления иона A^+ равен:

$$\text{ПП}(A^+) = D(AB) + \text{ПИ}(A) + T(A^+, B) + E(A^+, B),$$

где $D(AB)$ – энергия диссоциации молекулы AB , $T(A^+, B)$ – кинетическая энергия осколков, $E(A^+, B)$ – энергия возбуждения осколков, $\text{ПИ}(A)$ – потенциал ионизации атома A .

Обычно $\text{ПП}(\text{A}^+)$ определяют для нулевой энергии возбуждения. Кинетической энергией осколков $\text{T}(\text{A}^+, \text{B})$ либо пренебрегают или определяют *методом отклоняющего поля*.

При этом по $\text{ПП}(\text{A}^+)$, определённом по кривой эффективности ионизации и известному потенциалу ионизации атома $\text{ПИ}(\text{A})$ можно рассчитать энергию диссоциации:

$$D(\text{AB}) \approx \text{ПП}(\text{A}^+) - \text{ПИ}(\text{A}),$$

или зная энергию диссоциации определяют потенциал ионизации осколка:

$$\text{ПИ}(\text{A}^+) \approx \text{ПП}(\text{A}^+) - D(\text{A} - \text{B}).$$

Метод отклоняющего поля. Анализ распределения ионов по скоростям позволяет выяснить принадлежность ионов к молекулярным или осколочным. Для этого используют метод отклоняющего поля. Ионы перед детектором попадают в изменяющееся электрическое поле (перпендикулярное траектории ионов), в котором для каждого типа ионов более медленные будут отклоняться на большие углы. Таким образом получают распределение ионов по скоростям. Например, при ионизации Ga_2O получают два ионных тока для Ga^+ и Ga_2O^+ , к которым применяется метод отклоняющего поля и полученные распределения данных ионов по скоростям сопоставляют (рис. 2).

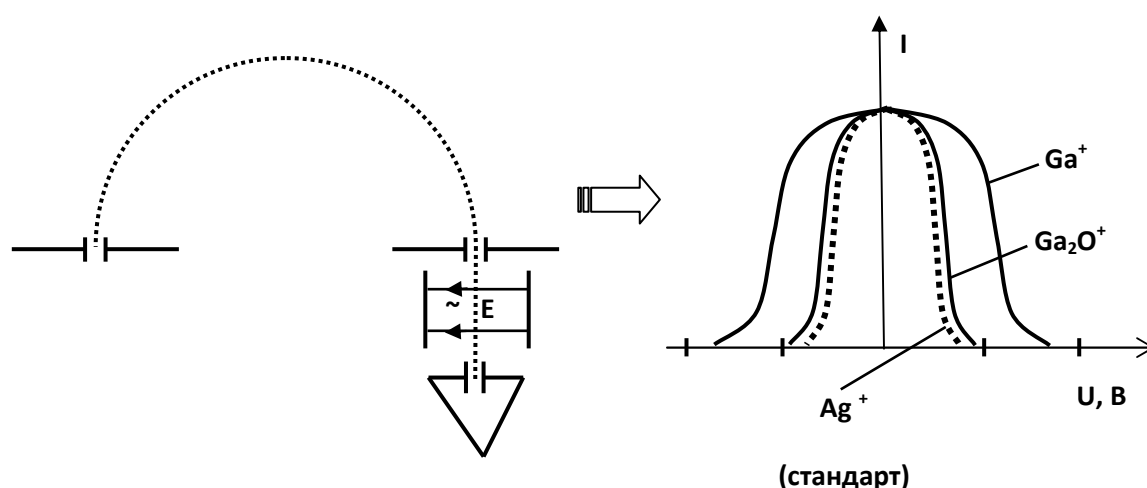


Рис. 2 – Метод отклоняющего поля

Ион Ga^+ обладает избыточными скоростями по сравнению с тепловыми, следовательно ион Ga^+ – осколочный. Для облегчения идентификации осколочный ион или молекулярный применяют также стандартное вещество (например Ag^+). Распределение ионов по скоростям для кривых Ga_2O^+ и стандарта Ag^+ аналогичны и соответствует тепловому распределению ионов по скоростям, следовательно, Ga_2O^+ – молекулярный ион.

Способы получения газовых нанокластеров. Масс-спектрометрия успешно может применяться для класса изолированных нанокластеров – газовых безлигандных (имеющих только остов без лигандной оболочки) кластеров: углеродные кластеры и фуллерены, кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, вандерваальсовы кластеры. Удобно масс-спектрометрами изучать малые нанокластеры с размером несколько нанометров.

Для получения газовых кластеров используют три основных способа: сверхзвуковое сопло, газовую агрегацию и испарение с поверхности твердого тела (жидкости). При этих методах требуется совместное применение специальной аппаратуры: источников газовых кластеров, масс-спектрометров, детекторов.

Эффузионная ячейка Кнудсена. Определение парциального давления методом полного изотермического испарения. Одним из способов получения малых газовых кластеров является метод

Кнудсена, который заключается в изотермическом испарении (сублимации) вещества в эффузионной ячейке (ячейке Кнудсена) и выходом его газообразной смеси через малое отверстие сечения S в глубокий вакуум. Продукты эффузии могут быть мономеры, димеры, тримеры и т.д.. С увеличением размера кластера плотность потока и ионный ток экспоненциально падает. Нагреватель может быть с радиационной передачей тепла, с источником индукционного нагрева, нагрева электронным ударом. Принципиальная схема ячейки Кнудсена показана на рис.3. Для выполнения условия молекулярности пучка частиц, удобного для анализирующей части масс-спектрометра, диаметр отверстия d делают меньше чем длина средняя длина свободного пробега частицы $\langle \lambda \rangle$:

$$d < \langle \lambda \rangle.$$

В рабочем состоянии давление вещества в эффузионной ячейке, из-за малости отверстия, сравнимо с давлением насыщенных паров частиц и не меняется, пока всё вещество не испариться. Метод

Под скоростью испарения понимают массу вещества испарившегося в ячейке (или вышедшего через отверстие) за единицу времени:

$$G = \frac{\Delta m}{\Delta \tau}, [G] = 1 \text{ кг/с},$$

где Δm – масса испарившихся частиц за время $\Delta \tau$.

Из молекулярно кинетической теории давление в ячейке с отверстием в вакуум определяется как

$$p = \frac{G}{S\beta} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}},$$

где β – коэффициент испарения, зависящий от природы вещества, S – сечение эффузионного отверстия.

Эта формула справедлива при давлениях < 10 Па в ячейке и эффузии в вакуум $< 10^{-2}$ Па, а так же если толщина стенок отверстия бесконечно малы. При некоторой конечной толщине число эффузирующих молекул уменьшается и вместо

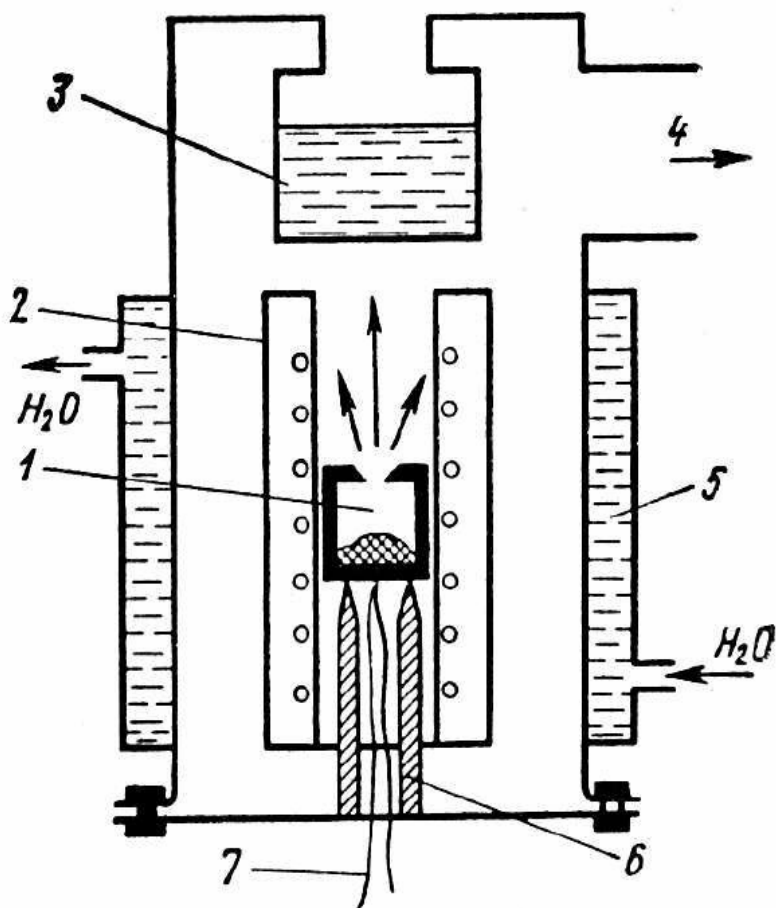


Рис. 3 – Схема ячейки Кнудсена: 1 – эффузионная ячейка с веществом; 2 – индукционный нагреватель; 3 – ловушка; 4 – вакуумная система; 5 – водяное охлаждение; 6 – керамические стойки ячейки; 7 – термопара

$$G = \frac{\rho v_{\text{ср}}}{4} \quad \text{берется} \quad G = \frac{\rho v_{\text{ср}}}{4K} = \frac{\Delta m}{\Delta \tau K},$$

где K – константа Клаузинга, зависящая от соотношения между толщиной стенок ячейки и диаметром отверстия, а также от формы отверстия.

Коэффициент испарения β определяется эмпирически:

$$\beta = \frac{(p'S' - p''S'')K}{p'' - p'}$$

где p' и p'' – давления смеси газа в ячейке при соответствующих сечениях отверстия S' и S'' .

Тогда давление частиц в ячейке:

$$p = \frac{\Delta m}{S \Delta \tau \beta K} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

Метод полного изотермического испарения основан на полном испарении навески используемого вещества с одновременной непрерывной регистрацией соответствующих ионных токов при постоянной температуре эффузионной камеры (рис. 4).

В этом случае:

$$p = \frac{\Delta m I_0^+}{S \beta K \int_0^{\tau} I^+ d\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}$$

где $\Delta \tau = \frac{\int_0^{\tau} I^+ d\tau}{I_0^+}$ –

время испарения;

$\int_0^{\tau} I^+ d\tau$ – площадь

фигуры под графиком;

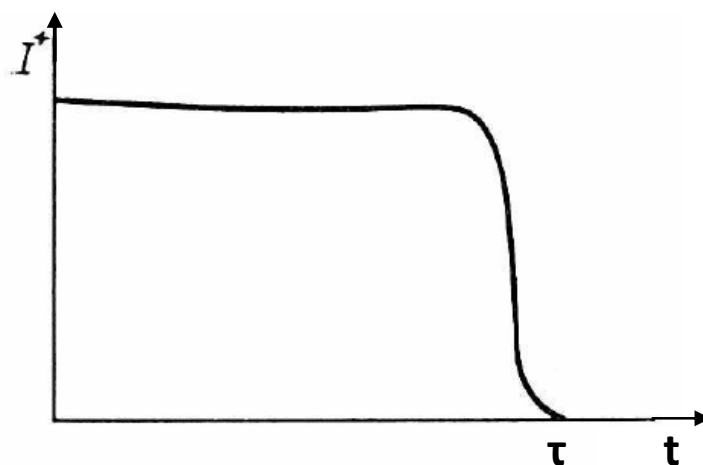


Рис. 4 – Зависимость ионных токов частиц от времени в ячейке Кнудсена

I^+ и I_0^+ – текущее значение ионного тока и среднее

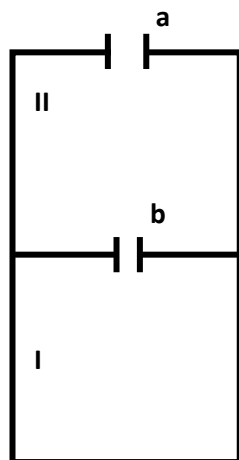


Рис. 5 – Последовательная эффузионная ячейка

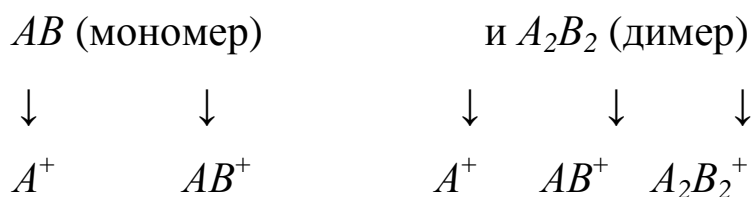
(определяемое электрометрически по прошедшему заряду), τ – момент полного испарения (отсутствия ионного тока).

Расшифровка масс-спектров веществ из мономеров, димеров.

Расшифровка масс-спектров веществ из мономеров, димеров, (тримеров) производится при помощи термодинамических методов с использованием двухкамерной эффузионной ячейки (рис. 5) Обе камеры находятся при одинаковой температуре. Диаметры отверстий в этих камерах соотносятся как:

$$d_a > d_b$$

Такая ячейка называется последовательной, с ее помощью последовательно получают токи насыщенных и ненасыщенных паров. Если пары исследуемого вещества состоят из молекул, которые дают следующие типы ионов:



то, пики A^+ и AB^+ перекрываются, а пик $A_2B_2^+$ не перекрывается, тогда

$$\text{токи для } A^+ : I_{A^+} = I_{A^+/AB} + I_{A^+/A_2B_2},$$

$$\text{для } AB^+ : I_{AB^+} = I_{AB^+/AB} + I_{AB^+/A_2B_2},$$

$$\text{для } A_2B_2^+ : I_{A_2B_2^+} = I_{A_2B_2^+/A_2B_2}.$$

Токи в относительных единицах от 100% для максимального тока.

$$\text{Обозначим } \left. \begin{array}{l} I_{A^+} = I_0, \\ I_{AB^+} = I_1, \\ I_{A_2B_2^+} = I_2, \end{array} \right\} \begin{array}{l} AB \rightarrow 1 \text{ (мономер),} \\ A_2B_2 \rightarrow 2 \text{ (димер),} \end{array} \quad \text{тогда}$$

получаем систему

$$\left. \begin{array}{l} I_0 = I_{01} + I_{02} = I_{01} + a_{02}I_{22}, \\ I_1 = I_{11} + I_{12} = I_{11} + a_{12}I_{22}, \\ I_2 = I_{22}, \end{array} \right\}$$

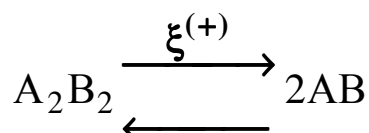
Учитывая, что токи ионов, образованных от димеров пропорциональны его концентрации в ячейке, получим:

$$\begin{array}{l} I_{02} \sim [A_2B_2], \\ I_{12} \sim [A_2B_2], \\ I_{22} \sim [A_2B_2]. \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} I_{02} \sim I_{22}, \\ I_{12} \sim I_{22}, \end{array}$$

где $a_{02} = \frac{I_{02}}{I_{22}}$; $a_{12} = \frac{I_{12}}{I_{22}}$ – коэффициенты масс-спектра. I_0, I_1, I_2 –

определяются из масс-спектра. Следовательно, для решения системы нужно найти a_{02} и a_{12} .

Если пар находится в первоначальный момент времени в обеих камерах (при одинаковой температуре) и является насыщенным, то токи имеют значения I_0, I_1, I_2 , но с течением времени, так как $d_a > d_b$, пар в отсеке 1 станет ненасыщенным и токи ему соответствующие станут I'_0, I'_1, I'_2 . Однако, из-за постоянства температуры (по закону Вант – Гоффа) равновесие в реакции происходящей в ячейке



не нарушается.

где $\xi^{(+)} = k^+ n_{A_2B_2}^1 = k^+ [A_2B_2]^1$, $\xi^{(-)}$ – скорость прямой реакции (показывает сколько элементарных актов реакции происходит за секунду), k^+ – константа скорости реакции, $[A_2B_2]$ – концентрация A_2B_2 , $\xi^{(-)} = k^- [AB]^2$, 1,2 – стехиометрические коэффициенты.

При равновесии

$$\xi^{(+)} = \xi^{(-)} \Rightarrow$$

$$K_p = \frac{[AB]^2}{[A_2B_2]} = \frac{k^+}{k^-}$$

– константа равновесия реакции постоянна ($T = \text{const}$), так как концентрации прямо пропорциональны давлениям ($P = nkT$)

$$K_p = \frac{P_M^2}{P_g} = \frac{P'_M{}^2}{P'_g},$$

где P_M, P'_M – парциальные давления мономеров в насыщенных и ненасыщенных парах, P_g, P'_g – димеров.

Согласно

$$I_{ij} = \sigma_{ij} n_j \ell J_e = \sigma_{ij} \frac{P_i}{kT} \ell J_e \sim P_i,$$

$$I_{01} = \sigma_{01} [AB] \ell J_e = \frac{\sigma_{01} \ell J_e}{kT} P_M.$$

Обозначим $a = \frac{\sigma_{01} \ell J_e}{kT}$, тогда

$$I_{01} = a P_M.$$

Аналогично,

$$I_{22} = \sigma_{22} [A_2 B_2] \ell J_e = \frac{\sigma_{22} \ell J_e}{kT} P_g = b P_g.$$

$$K_p = \frac{P_M^2}{P_g} = \frac{(I_{01})^2}{I_{22}} \frac{b}{a^2} = \frac{(\Gamma'_{01})^2}{\Gamma'_{22}} \frac{b}{a^2}.$$

Откуда

$$\frac{I_{01}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_{01}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}}.$$

С учетом $I_{01} = I_0 - a_{02} I_{22}$, $\Gamma'_{01} = \Gamma'_0 - a_{02} \Gamma'_{22}$ получаем:

$$\frac{I_0 - a_{02} I_{22}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_0 - a_{02} \Gamma'_{22}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}},$$

$$I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}} - a_{02} I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}} = \Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - a_{02} \Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}},$$

$$a_{02} (\Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}} - I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}}) = \Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}},$$

$$a_{02} = \frac{\Gamma'_0 \sqrt{I_{22}} - I_0 \sqrt{\Gamma'_{22}}}{\Gamma'_{22} \sqrt{I_{22}} - I_{22} \sqrt{\Gamma'_{22}}}, \quad (3)$$

Также для токов

$$\frac{I_{11}}{\sqrt{I_{22}}} = \frac{\Gamma'_{11}}{\sqrt{\Gamma'_{22}}} \text{ и } a_{12}.$$

Таким образом, после расшифровки масс-спектра можно определить процентное содержание в смеси наночастиц мономеров, димеров и т.д., а также определять изменение их выхода от условий получения.

Сверхзвуковое сопло. Имеет более интенсивный поток кластеров. Газ в камере (рис. 6) сжат до давления порядка 10^6 Па. Через небольшое отверстие с диаметром 0.1 – 1 мм газ расширяется в вакуум со сверхзвуковой скоростью. По мере расширения потока газ охлаждается, что и приводит к конденсации атомов или молекул в кластеры. Маленькая длина свободного пробега частиц в камере приводит к состоянию газа близкому к равновесию. Для характеристики газового пучка используют число Маха $M = v/c$, где v – скорость потока, c – скорость звука. Последняя на протяжении вышедшего пучка частиц меняется с температурой:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma k T}{m}},$$

где $\gamma = c_p/c_v$ – показатель адиабаты, и определяют распределение скоростей кластеров. Число Маха меняется от 0 до

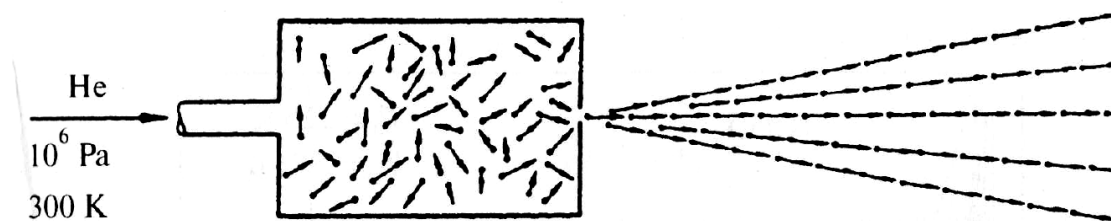
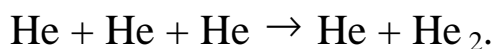


Рис. 6 – Сверхзвуковое сопло

100. Если $M = 0$ (для ячейки Кнудсена), то распределение по скоростям кластеров максимально широкое. Если $M \rightarrow \infty$, то частицы должны все иметь одну скорость, так как распределение вырождается в линию.

Согласно модели тройных столкновений, по мере падения температуры в пучке, когда тепловая энергия неагрегатированных частиц испытывающих столкновения, окажется меньше чем энергия

связи димера, то димер будет образовываться в трёхчастичных столкновениях. Например:



Далее димер инициирует процесс конденсации в более массивные кластеры, до нескольких сотен атомов. Образование кластеров в сверхзвуковом пучке может описываться и термодинамической моделью нуклеации из газовой фазы.

Газовая агрегация. Используют для получения более крупных кластеров. В таком методе получения кластеров вызывают испарение вещества в холодный газ, который и вызывает конденсацию кластеров. Например, по методу тройных столкновений, опишем получение кластеров меди, при испарении в аргоне:



Газовая агрегация углеродных кластеров (фуллеренов C_{60} , C_{70} и более массивных) может быть обеспечена дуговым разрядом между угольными электродами в парах *He*. Атомы углерода испарённые с поверхности электродов в дуговом разряде конденсируются в сажу на поверхности приёмника (рис. 7). Сажа растворяется в органических

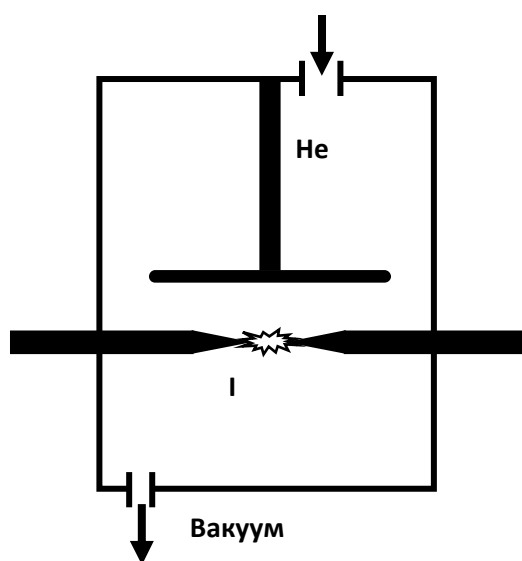


Рис. 7 – Газовая агрегация фуллеренов

жидкостях и далее выделяются методом жидкостной хроматографии фуллерены.

жидкостной

Методы эрозии поверхности. Кластеры можно получать при

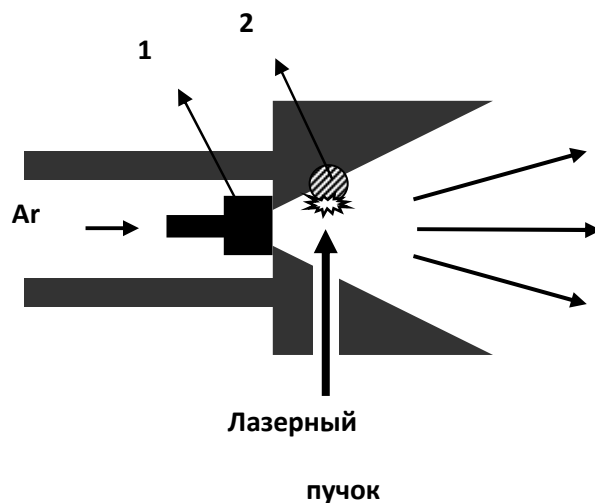


Рис. 8 – Лазерная абляция: 1 – клапан импульсной подачи газа-охладителя; 2 – облучаемый образец

облучении поверхности лазером, при лазерной абляции, и тяжелыми ионами, например, Xe^+ . При лазерной абляции пучок лазера удаляет с поверхности твёрдого тела слои, которые под контролем охлаждающего газа конденсируются в кластеры нужного размера. При облучении ионами пучок высокоэнергетических ионов с энергией порядка десятков кэВ выбивает с поверхности атомы, молекулы, кластеры.

На рисунке 8 приведена схема источника с лазерной абляцией. Если в качестве образца взять Cu , а охлаждаемым газом Ar , то в результате получают кластеры, состоящие, например, из металла $(\text{Cu})_n$ и соединений исходного газа и металла (CuAr_n) .

Во всех перечисленных методах полученные кластеры имеют широкий разброс по размерам, поэтому для получения кластеров определённого размера и изучением их свойств с успехом применяются масс-спектрометры.

Для разделения и регистрации газовых кластеров применяются все рассмотренные выше типы масс-спектрометров, физические

принципы работы их остаются теми же. Только вместо системы напуска будут соответственно перечисленные источники кластеров.

Определение размеров кластеров. На рисунке 9 приведена схема реального прибора для разделения и изучения характеристик кластеров [2]. Из сверхзвукового сопла 1 поток кластеров 2 ионизируется потоком электронов 3. Далее кластерные ионы 4 попадают для фильтрации по массам и энергиям в сектор магнитного поля 5 и сектор электрического поля 6. На схеме: 7 – детектор, 8 – диафрагмы, 9 – система вакуумирования. По обычному, полученному ранее выражению можно найти отношение M/e :

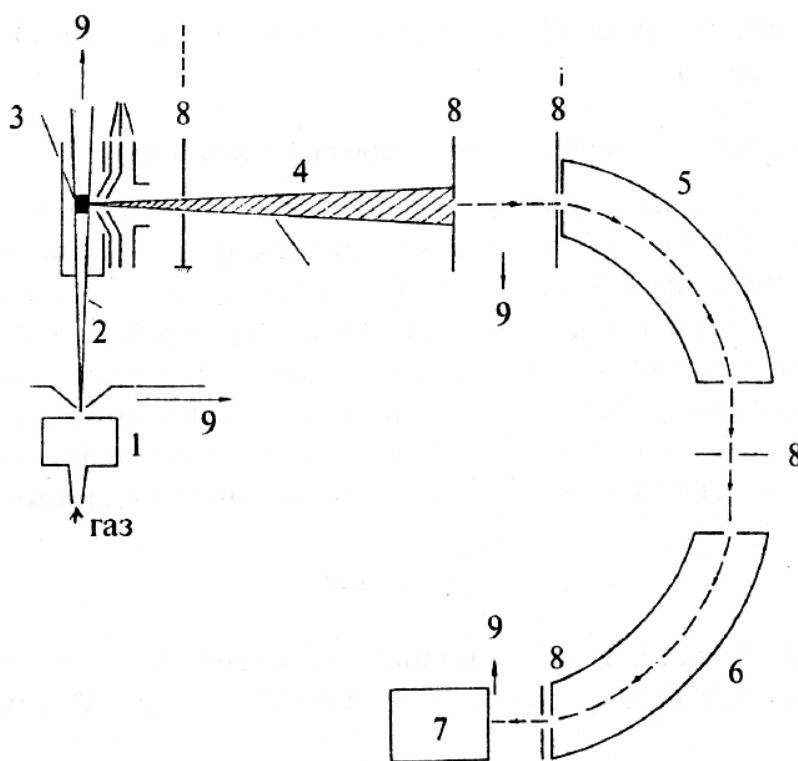


Рис. 9 – Схема получения газовых кластеров

$$\frac{M}{e} = \frac{R^2 B^2}{2U}$$

где M – масса кластера.

Так, если как заряд наноразмерных кластеров известен, то практически определяется их масса. Если известен материал наночастиц, то по плотности можем определить их объём:

$$V = \frac{M}{\rho}.$$

Линейный размер кластеров оценивается как корень кубический от объема:

$$d = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho}}$$

Масс-спектрометры используются так же для контроля за процессом выделения кластеров определённого типа другими методами. Частое применение в связи с широким диапазоном разделяемых масс получили времяпролетные масс-спектрометры.

На рисунке 10 показан времяпролетный масс-спектр сажи, полученной лазерным испарением мишени лантана и углерода. Левый спектр с линиями фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} и LaC_{82}

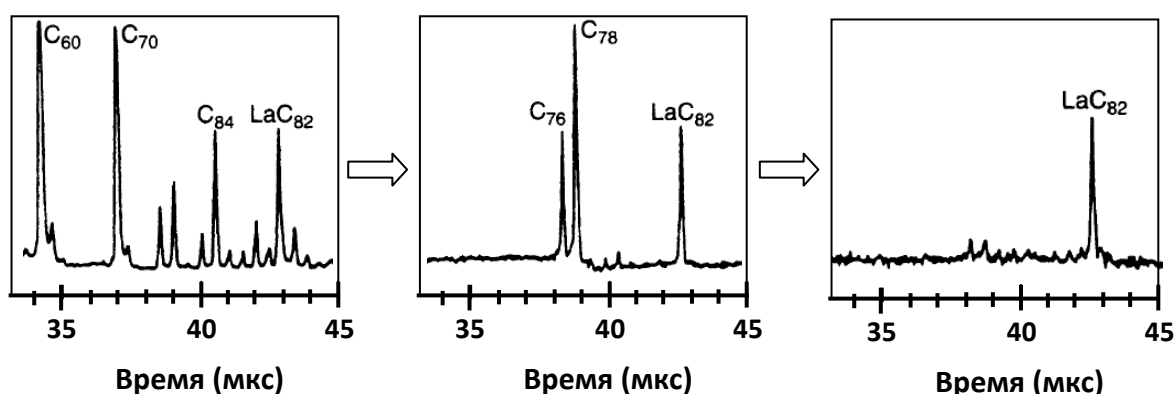


Рис. 10 – Время-пролётный спектр сажи от лазерного испарения лантано-углеродной мишени при последовательном применении жидкостной хроматографии

соответствует первоначальной саже. Последний фуллерен с атомом лантана внутри. Средний и правый спектры получены при выделении из смеси всех фуллеренов методом жидкостной хроматографии фуллерена LaC_{82} .

Литература для самоподготовки:

1. Основы нанотехнологии [Текст]: учебник / Кузнецов Н. Т., Новоторцев В. М., Жабрев В.А., Марголин В. И.. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. -397 с.
2. Основы применения масс-спектрометрических методов в нанодиагностике [Электронный ресурс]: учебное пособие/ А.Е. Кузько, А.В. Кузько; Юго-Зап. гос. ун-т. Курск, 2013. – 78 с.
3. Экспериментальные методы исследования [Электронный ресурс]: учебное пособие/ С.А. Алексеев, А.Л. Дмитриев, Ю.Т. Нагибин, Е.М. Никущенко, А.С. Супрун [и др.]. – СПб.: НИУ ИТМО, 2012. – 81 с. <http://window.edu.ru/library/pdf2txt/595/76595/57817>
4. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>
5. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии: Учебное пособие / Под общ. редакцией Л.Н. Патрикеева. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. - 431 с.: ил. ISBN/ISSN:978-5-94774-727-0 <http://window.edu.ru/resource/622/64622>

Практическая работа №3**(Семинар)****Тема: Измерительные методики СТМ.**

Вопросы выносимые для обсуждения:

1. *Туннелирование электрона через потенциальный барьер.*
2. *Туннельный ток.*
3. *Аппаратура для СТМ.*
4. *Схема работы цепи обратной связи в различных режимах работы СТМ.*

Краткие сведения для ознакомления

Режимы измерений на СТМ (англ. STM operation modes) — в сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) есть пять основных варьируемых параметров. Это горизонтальные координаты x и y , высота z , напряжение смещения V и туннельный ток I . В зависимости от того, как эти параметры варьируются, выделяют три основных режима измерений на СТМ:

- 1) режим постоянного тока, в котором I и V поддерживаются постоянными, x и y меняются в ходе сканирования иглы, а z измеряется;
- 2) режим постоянной высоты (также называемый режимом токового изображения), в котором z и V поддерживаются постоянными, x и y меняются в ходе сканирования, а I измеряется;
- 3) сканирующая туннельная спектроскопия (СТС), являющаяся целым набором режимов, в которых варьируется V .

Режим постоянного тока — наиболее часто используемый режим получения картин СТМ. В этом режиме игла движется вдоль поверхности образца при постоянных значениях напряжения и тока. Для поддержания постоянной величины тока при фиксированном напряжении система слежения постоянно подстраивает вертикальное положение иглы, варьируя напряжение V_z на z -пьезоэлектрическом элементе. В идеальном случае гомогенной (с электронной точки зрения) поверхности постоянство тока означает неизменность величины промежутка между иглой и поверхностью, т. е. в ходе

сканирования траектория иглы повторяет все особенности топографии поверхности (рис. 1 а). Высоту элементов рельефа поверхности прямо определяют из величины V_z . В результате таких измерений получают значения высоты рельефа поверхности как функции положения иглы $z(x, y)$.

В режиме постоянной высоты сканирование поверхности иглой проводят при постоянном напряжении V_z на z -пьезоэлектрическом элементе, а измеряют туннельный ток I как функцию положения иглы (рис. 1 б). Напряжение между иглой и образцом V поддерживается постоянным, а обратная связь следящей системы отключена. В этом случае выпуклости на поверхности будут отражаться в повышенных значениях туннельного тока, когда над ними будет проходить игла.

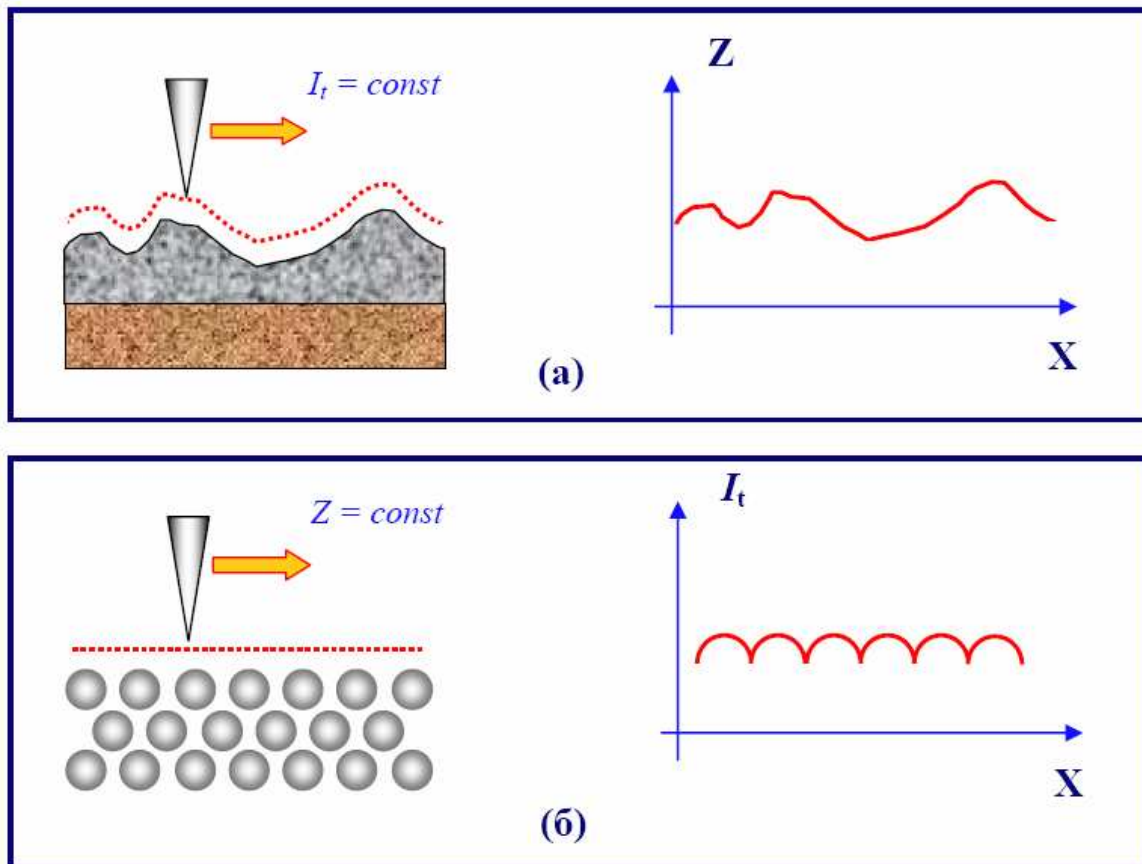


Рис. 1 Режимы работы СТМ: а) режим постоянного тока; б) режим постоянной высоты

В этом режиме сканирование иглы можно вести со значительно большей скоростью по сравнению с режимом постоянного тока, так как от следящей системы не требуется реакции на все особенности поверхности, проходящие под иглой. Эта возможность особенно ценна при изучении динамических процессов в реальном масштабе времени, в частности, при съемке СТМ-видео. Недостаток – трудность количественного определения высот рельефа из изменения туннельного тока.

Сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) – набор методов сканирующей туннельной микроскопии, в которых путем варьирования напряжения между иглой и образцом получают информацию о локальной электронной структуре исследуемой поверхности.

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп. Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в

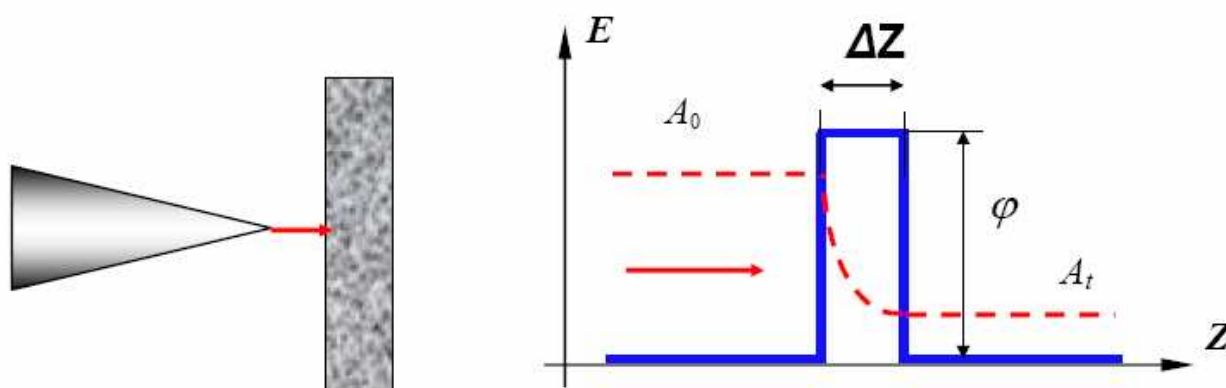


Рис. 2 Туннелирование электронов через потенциальный барьер

несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер, величина которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда ϕ_p и образца ϕ_s . При качественном рассмотрении барьер можно считать

прямоугольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_P + \varphi_S)$$

При малом напряжении смещения $eV \ll \varphi^*$ и плотность туннельного тока можно с достаточно большим приближением считать равной

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z}$$

Для больших напряжений смещения $eV > \varphi^*$ для плотности тока получаем хорошо известную зависимость Фаулера-Нордгейма

$$j = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \varphi^* (\Delta Z)^2} \exp \left\{ -\frac{8\pi \sqrt{2m} (\varphi^*)^{3/2} \Delta Z}{3ehV} \right\}$$

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то

ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

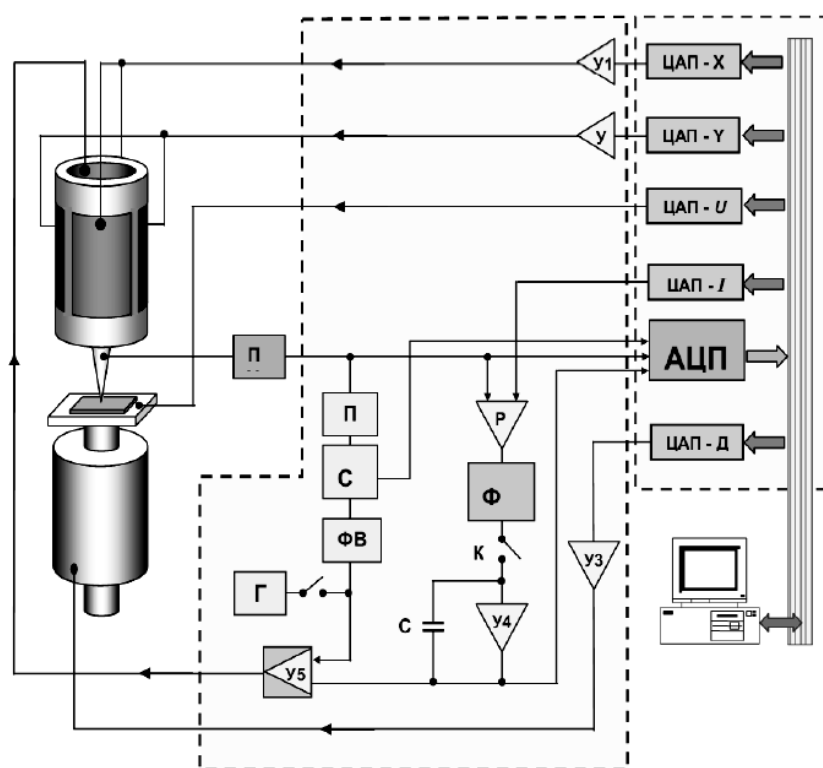


Рис. 3 Схема управления СТМ

Упрощенная схема системы управления СТМ представлена на Рис. 3. Система управления СТМ состоит из цифровой части, реализованной на базе персонального компьютера, и аналоговой части, выполняемой обычно в виде отдельного блока. Цифровая часть состоит из набора ЦАП и АЦП и выделена на схеме красной пунктирной границей. Аналоговая часть показана на схеме синей пунктирной линией. Напряжение на туннельном промежутке задается оператором с помощью ЦАП — U , а поддерживаемый системой обратной связи ток — с помощью ЦАП — I . Двухканальные цифро-аналоговые преобразователи ЦАП — X и ЦАП — Y служат для формирования строчных и кадровых разверток. Петля обратной связи состоит из предварительного усилителя ПУ, конструктивно расположенного в измерительной головке СТМ, разностного усилителя РУ, фильтра низких частот ФНЧ, усилителей $У4$ и $У5$, пьезопреобразователя, регулирующего величину туннельного промежутка. Перед началом работы оператор

устанавливает рабочие параметры туннельного тока и напряжения и включает систему сближения зонда и образца. При этом управляющее напряжение подается на двигатель с ЦАП – Д. В начальном состоянии ток в петле обратной связи отсутствует, и сканер максимально вытянут по направлению к образцу. При появлении туннельного тока обратная связь отодвигает сканер, и система переходит в режим точной установки образца. В этом режиме происходит совместное движение образца и отодвигание (системой ОС) зонда до тех пор, пока сканер не встанет в середину своего динамического диапазона. При этом в петле обратной связи поддерживается постоянным выбранное оператором значение туннельного тока.

Литература для самоподготовки:

1. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>
2. Ягодкин Ю.Д. Методы и приборы для структурного анализа функциональных наноматериалов: учебно-методический комплекс: в 2 т.: Т.1. /–М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 104 с. <http://nano.fcior.edu.ru/card/28261/umk-metody-i-pribory-dlya-strukturnogo-analiza-funkcionalnyh-nanomaterialov.html>
3. Дедкова Е.Г. Приборы и методы зондовой микроскопии. М.: Можайский полиграфический комбинат, 2011;
4. Кларк, Эшли Р. Микроскопические методы исследования материалов [Текст] / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт; пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтет. полимер. материалов им. Н. С. Ениколопов. – М.: Техносфера, 2007. – 371 с.: ил. – (Мир материалов и технологий).
5. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
6. В.К. Неволин Зондовые нанотехнологии в электронике М.: Техносфера, 2005. 152 с. ISBN 5-94836-054-7

Практическая работа №4**(Семинар)**

Тема: Измерительные методики АСМ. Взаимодействие зонда с поверхностью.

Вопросы выносимые для обсуждения:

- 1. Контактные, полуконтактные, безконтактные режимы.*
- 2. Силы Ван-дер-Ваальса. Капиллярные силы.*
- 3. Влияние формы и размеров зонда на получаемое изображение.*
- 4. Изучение электрофизических и магнитных свойств поверхности.*
- 5. Магнитно-, электросиловая, емкостная, Кельвин микроскопия.*

Краткие сведения для ознакомления

Развитие нанотехнологий немислимо без использования сложных специализированных приборов, позволяющих изучать особенности свойств нанообъектов. Одним из мощных и универсальных инструментов исследования тонкой структуры материала является атомно-силовая микроскопия.

В 1982 году два швейцарских физика Герд Бинниг и Гейнрих Рорер, работающие в Исследовательской лаборатории фирмы ИБМ в Цюрихе (Швейцария), сконструировали прибор совершенно нового типа, с помощью которого можно было рассматривать отдельные атомы на поверхности (см. статью «Поверхности твердых тел»). Создателям этого прибора – сканирующего туннельного микроскопа (сокращенно – СТМ) – в 1986 году была присуждена Нобелевская премия.

Исследователи всего мира, занимающиеся физикой поверхности, да и вообще физикой конденсированных сред, немедленно убедились, что туннельный микроскоп – прибор совершенно замечательный. Действительно, ведь до его появления еще никому не удавалось разглядывать поверхность с такой неслыханной детальностью – атом за атомом. Однако у СТМ есть один недостаток: с его помощью можно изучать только материалы, хорошо проводящие электрический ток. Такое ограничение вытекает из самого принципа

работы СТМ – для эффективного туннелирования (просачивания) электронов через зазор между поверхностью исследуемого образца и чувствительным элементом прибора (иглой) на поверхности должно быть много, как говорят физики, электронных состояний. Поэтому когда исследователи принялись изучать с помощью СТМ непроводящие вещества, они были вынуждены покрывать такие вещества металлической пленкой либо «пришивать» их к поверхности проводника, например золота.

Но вот в конце 1986 года тот же Бинниг предложил конструкцию прибора нового поколения, который тоже позволяет исследовать поверхности с беспрецедентной детальностью, но уже вовсе не обязательно электропроводящие. Новый прибор был назван атомным силовым микроскопом, и сегодня именно он представляет наибольший интерес для исследователей.

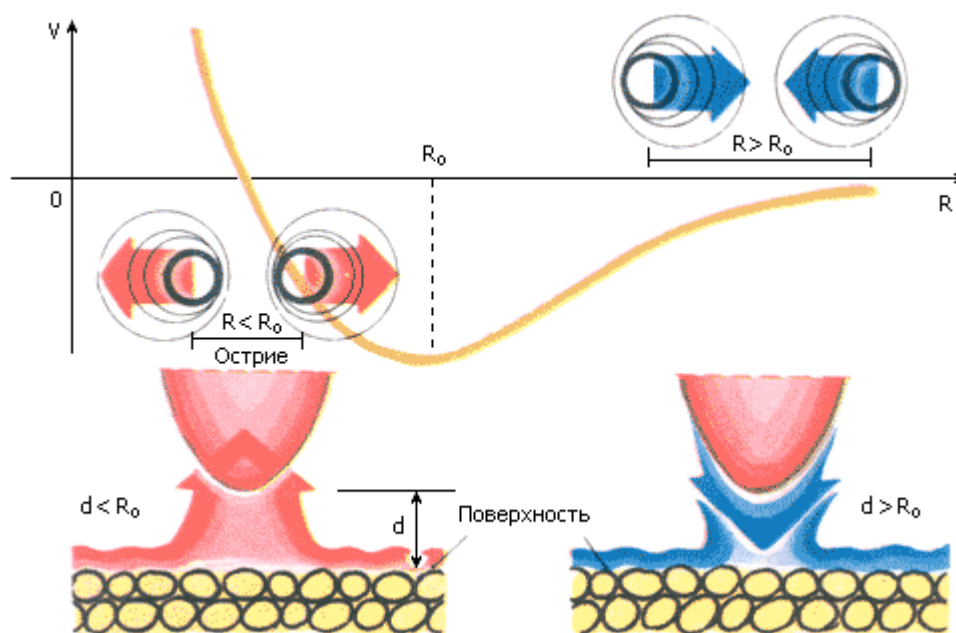


Рис. 1. Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ)

Принцип действия атомного силового микроскопа (АСМ) основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. На малых расстояниях между двумя атомами (около одного ангстрема, $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$) действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения. Совершенно аналогичные силы действуют и между любыми сближающимися

телами. В сканирующем атомном силовом микроскопе такими телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней острие. Обычно в приборе используется алмазная игла, которая плавно скользит над поверхностью образца (как говорят, сканирует эту поверхность). При изменении силы F , действующей между поверхностью и острием, пружинка Π , на которой оно закреплено, отклоняется, и такое отклонение регистрируется датчиком D . В качестве датчика в АСМ могут использоваться любые особо точные и чувствительные – прецизионные – измерители перемещений, например оптические, емкостные или туннельные датчики. На рисунке показан именно последний тип датчика, – фактически это такая же игла, какая применяется в сканирующем туннельном микроскопе. Величина отклонения упругого элемента (пружинки) несет информацию о высоте рельефа – топографии поверхности и, кроме того, об особенностях межатомных взаимодействий. Можно сказать, что в атомном силовом микроскопе сканирование исследуемого образца происходит по «поверхности постоянной силы», тогда как в СТМ – по поверхности постоянного туннельного тока. Принципы же прецизионного управления, основанного на обратной связи и улавливающего самые ничтожные изменения рельефа поверхности, в СТМ и АСМ практически одинаковы.

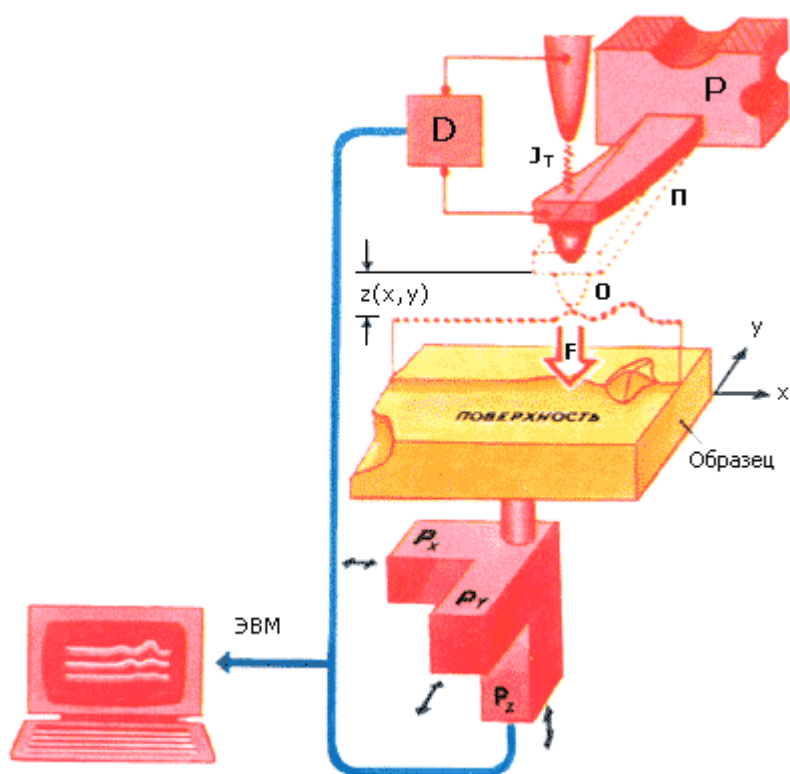


Рис. 2. Схема сканирующего атомного силового микроскопа

На рисунке изображена схема атомного силового микроскопа. O – острие (игла), $П$ – пружина, на которой оно закреплено; P , P_x , P_y , P_z – пьезоэлектрические преобразователи. При этом P_x и P_y служат для сканирования образца под иглой, а P_z управляет расстоянием от острия до поверхности, D – туннельный датчик, который регистрирует отклонения пружинки с острием.

Атомный силовой микроскоп может использоваться для определения микрорельефа поверхности любых веществ, как проводящих, так и непроводящих, с его помощью можно наблюдать всевозможные несовершенства структуры, локализованные на изучаемых поверхностях, например, дислокации или заряженные дефекты, а также всяческие примеси. Кроме того, АСМ позволяет выявить границы различных блоков в кристалле, в частности доменов (см. статью «Намагничивает свет»). В последнее время с помощью атомного силового микроскопа физики стали интенсивно изучать биологические объекты, например молекулы ДНК и другие макромолекулы, главным образом для целей нарождающегося и, судя по всему, чрезвычайно перспективного направления – биомолекулярной технологии. Интересно, что АСМ позволяет решать не только прикладные задачи, но и глобальные проблемы фундаментальной физики. В частности, определив с его помощью поведение межатомных сил и константы взаимодействий между атомами поверхности и острия, можно сделать довольно точные заключения о существовании или отсутствии новых фундаментальных взаимодействий (см. статью «Рассеяние света») и даже о структуре физического вакуума.

Кантилэвер (калька с английского *cantilever*, буквально

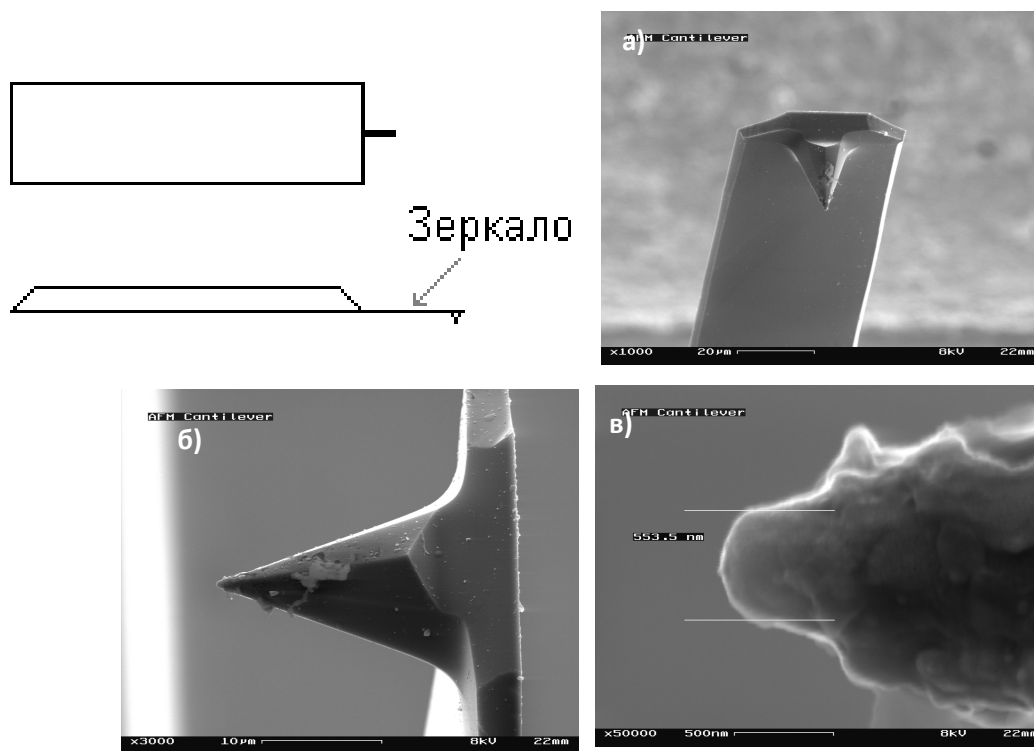


Рис. 3 Кантилевер в сканирующем электронном микроскопе:

а) – увеличение 1000 крат; б) – игла кантилевера после использования, увеличение 3000 крат; в) – Острые иглы кантилевера после использования, увеличение 50000 крат

- консоль) — устоявшееся название наиболее распространенной в сканирующей атомно-силовой микроскопии конструкции микромеханического зонда.

Кантилевер представляет собой массивное прямоугольное основание, размерами примерно 1.5x3.5x0.5 мм, с выступающей из него балкой (собственно кантилевером), шириной порядка 0.03 мм и длиной от 0.1 до 0.5 мм. Одна из сторон балки является зеркальной, что позволяет использовать оптическую систему контроля изгиба кантилевера. На противоположной стороне балки на свободном конце находится игла, взаимодействующая с измеряемым образцом. Радиус острия иглы промышленных кантилеверов находится в пределах 5—50 нм, лабораторных — от 1 нм.

Как правило, вся конструкция, за исключением, быть может, иглы, является кремниевым монокристаллом. Также кантилеверы

изготавливают из нитрида кремния (SiN) или полимеров. Процесс производства схож с производством кремниевого электронного оборудования, и включает сухое либо жидкофазное вытравливание подложки. Таким образом, кантилеверы удобны для массового производства.

Принцип работы. Следующие два уравнения являются ключевыми для понимания принципа работы кантилеверов. Первое - так называемая *формула Стоуни (Stoney's formula)*, которое связывает отклонение конца балки кантилевера δ с приложенным механическим напряжением σ :

$$\delta = \frac{3\sigma(1-\nu)}{E} \left(\frac{L}{t}\right)^2$$

где ν - коэффициент Пуассона, E - модуль Юнга, L - длина балки, и t - толщина балки кантилевера. Отклонение балки регистрируется чувствительными оптическими и емкостными датчиками.

Второе уравнение устанавливает зависимость коэффициента упругости кантилевера k от его размеров и свойств материала:

$$k = \frac{F}{\delta} = \frac{Ewt^3}{4L^3}$$

где F - приложенная сила, и w - ширина кантилевера. Коэффициент упругости связан с резонансной частотой кантилевера ω_0 по закону гармонического осциллятора:

$$\omega_0 = \sqrt{k/m}.$$

Изменение силы, приложенной к кантилеверу может привести к сдвигу резонансной частоты. Сдвиг частоты может быть измерен с большой точностью по принципу гетеродин.

Одной из важных проблем при практическом использовании кантилевера является проблема квадратичной и кубической зависимости свойств кантилевера от его размеров. Эти нелинейные зависимости означают, что кантилеверы довольно чувствительны к изменению параметров процесса. Контроль остаточной деформации также может представлять сложность.

Контактная атомно- силовая микроскопия

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности спомощью АСМ можно разбить на две большие группы – контактные квазистатические и бесконтактные колебательные. В контактных квазистатических методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В квазистатическом режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = const$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом. При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца.

При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = const$). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте $Z_{ср}$ над образцом, при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Недостаток контактных АСМ методик - непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих

малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

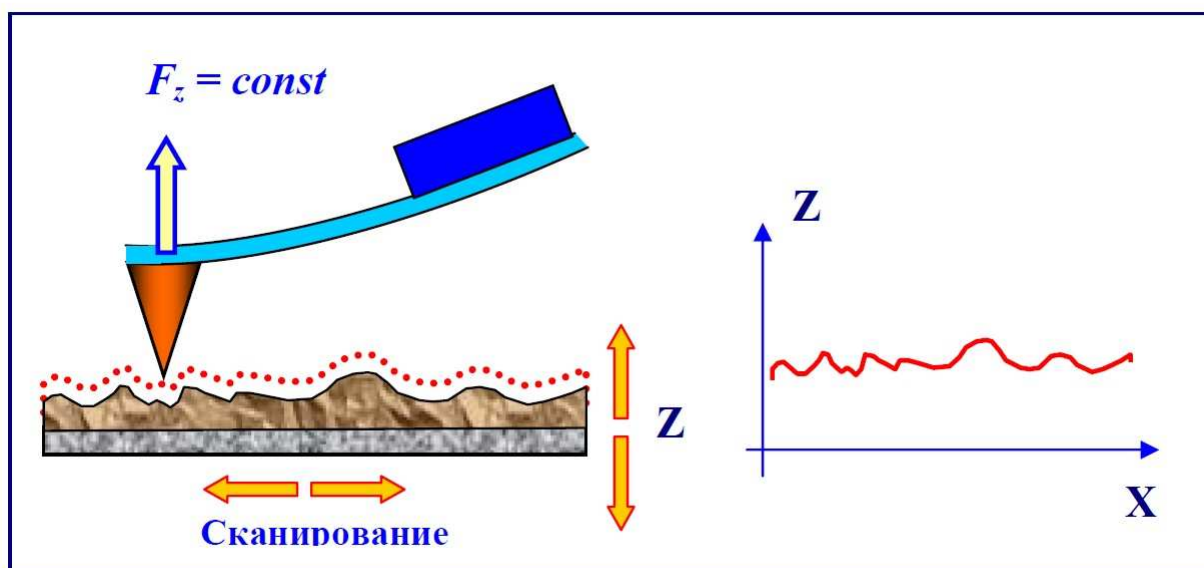


Рис. 4 Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

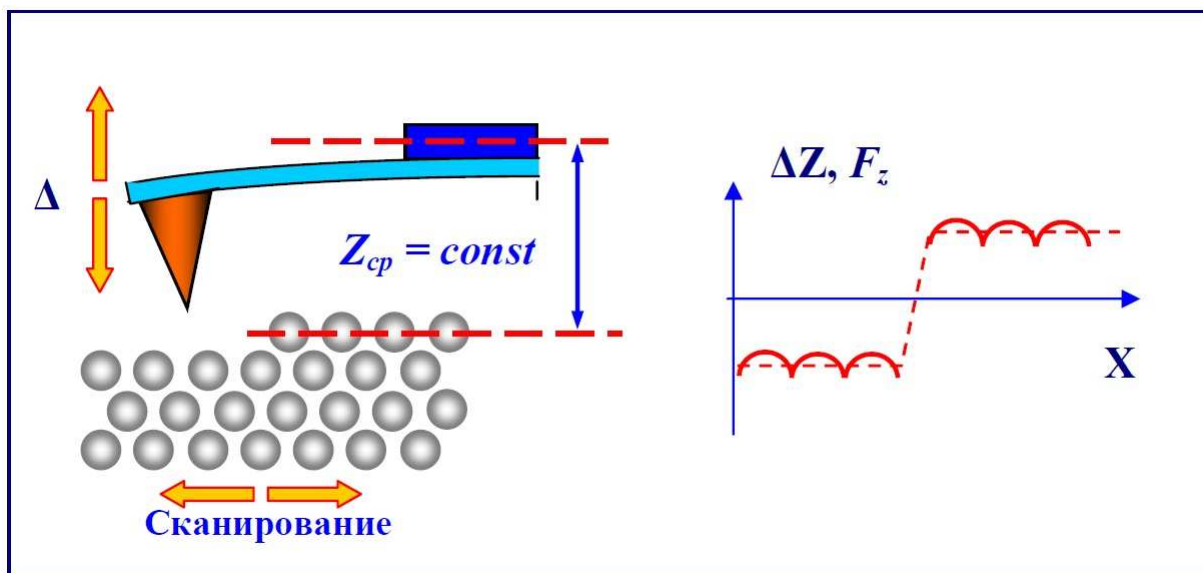


Рис. 5 Формирование АСМ изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом.

Упрощенная схема системы управления АСМ при работе кантилевера в контактном режиме представлена на рис. 1.3. Система управления состоит из цифровой части, реализованной на базе персонального компьютера, и аналоговой части, выполняемой обычно в виде отдельного блока. Цифровая часть содержит, в

основном, цифро-аналоговые (ЦАП) и аналого-цифровые (АЦП) преобразователи. Двухканальные цифро-аналоговые преобразователи ЦАП-Х и ЦАП-У служат для формирования строчных и кадровых разверток. Петля обратной связи состоит из фотодиода (ФД), предварительного усилителя ПУ, конструктивно расположенного в измерительной головке АСМ, схемы сравнения (СС), высоковольтного усилителя У2 и пьезопреобразователя, регулирующего величину изгиба кантилевера, а следовательно, силу взаимодействия зонда с поверхностью. В исходном состоянии электронный ключ К1 замкнут, а К2 разомкнут.

Перед началом работы оператор юстирует оптическую схему системы регистрации отклонения кантилевера таким образом, чтобы ток с различных секторов фотодиода был равным, а его величина максимальной. Затем с помощью ЦАП–Set устанавливается напряжение, пропорциональное рабочему значению отклонения кантилевера ΔZ , которое будет поддерживаться постоянным системой обратной связи. После этого включается система сближения зонда и образца. При этом управляющее напряжение с ЦАП–ШД подается на шаговый двигатель (ШД). В начальном состоянии напряжение в петле обратной связи (пропорциональное разности токов между вертикальными секторами фотодиода) меньше, чем значение, установленное оператором с помощью ЦАП–Set, и сканер максимально вытянут в направлении зонда. При подходе образца к зонду кантилевер изгибается, появляется разностный ток с фотодиода, и система сближения переходит к процедуре точной установки образца. В этом режиме происходит дальнейшее движение образца к зонду с помощью двигателя и одновременное отодвигание его с помощью сканера (ОС поддерживает постоянным изгиб кантилевера) до тех пор, пока плоскость поверхности образца не достигнет положения, соответствующего середине динамического диапазона перемещений сканера. После этого микроскоп готов к работе.

Сканирование образца осуществляется при подаче напряжений пилообразной формы на внешние электроды трубчатого сканера с помощью двухканальных ЦАП – X и ЦАП – Y и двухканальных высоковольтных усилителей У4, У5. При этом в петле

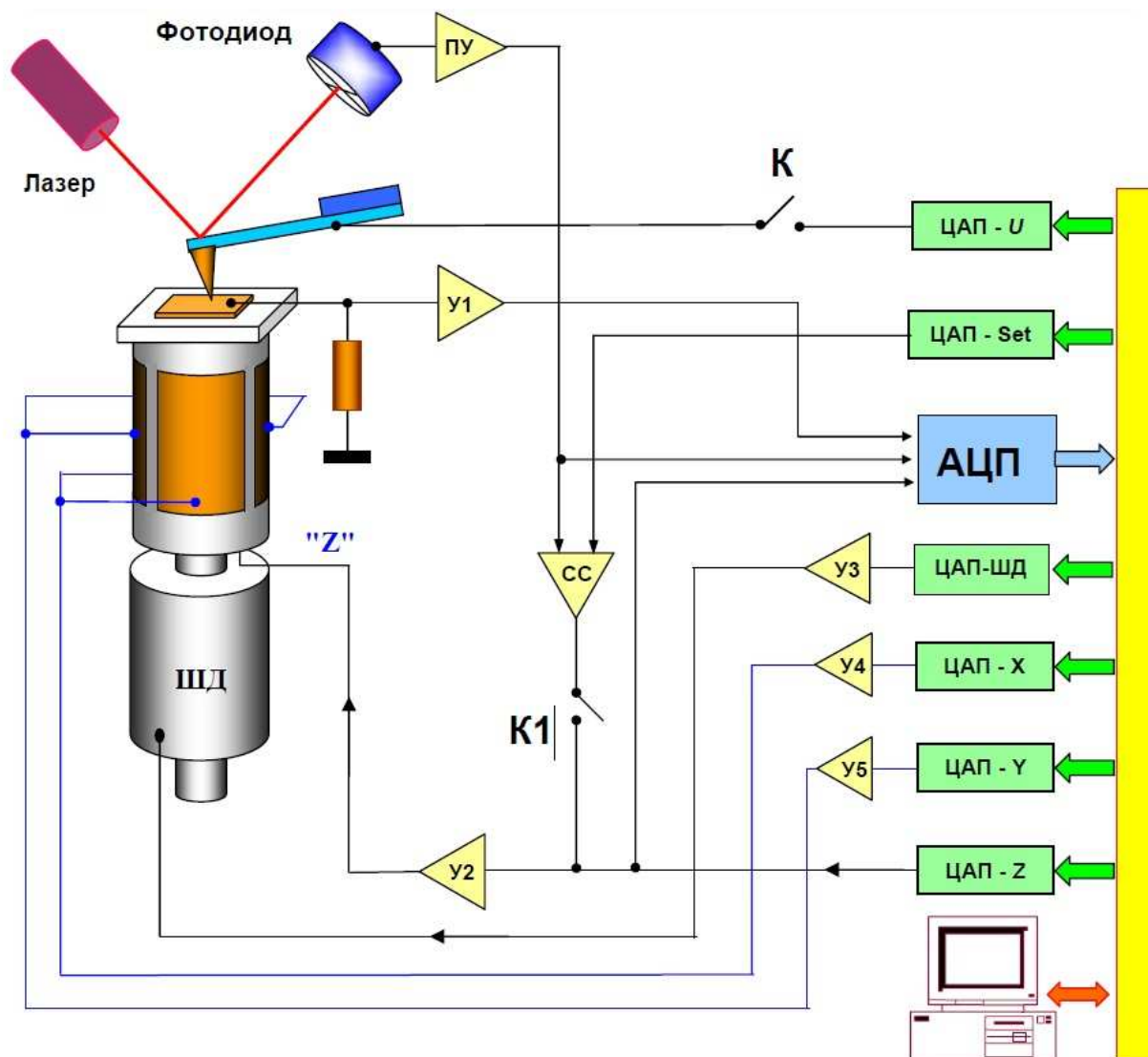


Рис. 6 Упрощенная схема системы управления атомно-силового микроскопа при работе кантилевера в контактном режиме

обратной связи поддерживается постоянным выбранное оператором значение разностного тока фотодиода, соответствующее определенной величине изгиба кантилевера. При сканировании образца в режиме $F_z = const$ напряжение на Z-электроде сканера пропорционально рельефу поверхности. Это происходит следующим образом. Реальное мгновенное значение напряжения U , пропорциональное разностному току ФД, сравнивается в схеме

сравнения (СС) с величиной U_0 , задаваемой оператором. Разностный сигнал $(U-U_0)$ усиливается (усилитель У2) и подается на внутренний Z-электрод сканера. Сканер обрабатывает данный сигнал до тех пор, пока разность $(U-U_0)$ не станет равной нулю. Таким образом, при сканировании напряжение на Z электроде сканера оказывается пропорциональным рельефу поверхности. Сигнал с выхода схемы сравнения записывается с помощью АЦП как информация о рельефе поверхности. В выбранной точке образца можно снять зависимость величины изгиба кантилевера от расстояния между зондовым датчиком и поверхностью: $\Delta Z = f(z)$. Для этого обратная связь разрывается с помощью электронного ключа К1, и на Z-электрод сканера подается напряжение пилообразной формы с ЦАП-Z. Синхронно с изменением напряжения АЦП записывает напряжение на выходе предварительного усилителя ПУ, которое пропорционально отклонению кантилевера, а следовательно, силе взаимодействия зонда с поверхностью. Полученные данные преобразуются в зависимость $\Delta Z = f(z)$, которая затем строится с помощью средств компьютерной графики.

Получение АСМ изображения при постоянном среднем расстоянии между зондовым датчиком и образцом $Z_{cp} = const$ происходит следующим образом. В начале снимается зависимость $\Delta Z = f(z)$ и определяется точное положение зонда над поверхностью. Затем обратная связь разрывается, и с помощью ЦАП-Z выставляется выбранное оператором значение расстояния зонд-поверхность. После этого производится сканирование образца, и величина напряжения с выхода предварительного усилителя, пропорциональная отклонению кантилевера, записывается в виде файла распределения силы вдоль поверхности образца $F(x,y)$.

При использовании кантилеверов с проводящим покрытием возможна регистрация вольт-амперных характеристик контакта зонд-образец в выбранной точке поверхности. Для получения ВАХ ключ К2 замыкается, и напряжение пилообразной формы подается с ЦАП-U на кантилевер. Синхронно с этим напряжение, пропорциональное току через контакт, усиливается (усилитель У1), записывается с помощью АЦП в память компьютера и визуализируется средствами компьютерной графики.

Полуконтактный режим колебаний кантилевера АСМ

Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. На практике чаще используется так называемый "полуконтактный" режим колебаний кантилевера (иногда его называют прерывисто-контактный, а в иностранной литературе - "intermittent contact" или "tapping mode" режимы). При работе в этом режиме возбуждаются

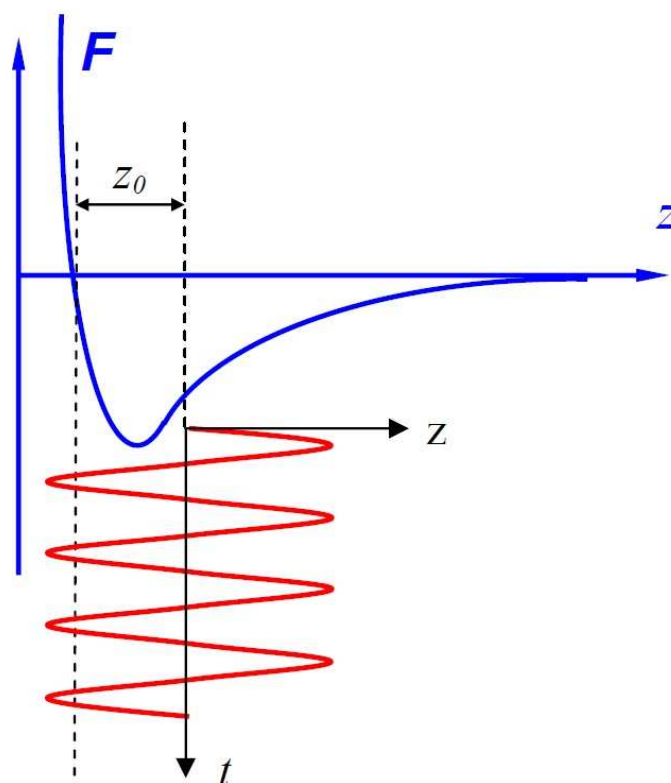


Рис. 7 Выбор рабочей точки при "полуконтактном" режиме колебаний кантилевера

вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10 – 100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца (это соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния (рис. 7)).

При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в "полуконтактном" режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности. Если обозначить через z_0 расстояние между положением равновесия колеблющегося кантилевера и поверхностью, а через $F (z(t)) PS$ – комбинированную силу, то уравнение движения кантилевера можно записать в следующем виде:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 (z(t) - z_0 - u_0 \cos (\omega t)) = \frac{\omega_0^2}{k} F_{PS} (z(t)) ,$$

где координата z отсчитывается от поверхности. Заметим, что "полуконтактный" режим реализуется только тогда, когда расстояние z_0 меньше амплитуды колебаний кантилевера:

$$Z_0 < Qu_0$$

Теория "полуконтактного" режима значительно сложнее теории бесконтактного режима, поскольку в этом случае уравнение, описывающее движение кантилевера, существенно нелинейно. Сила $F (z(t)) PS$ теперь не может быть разложена в ряд по малым z . Однако характерные особенности данного режима сходны с особенностями бесконтактного режима - амплитуда и фаза колебаний кантилевера зависят от степени взаимодействия поверхности и зонда в нижней точке колебаний кантилевера. Поскольку в нижней точке колебаний зонд механически взаимодействует с поверхностью, то на изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера в этом режиме существенное влияние оказывает локальная жесткость поверхности образцов.

Сдвиг по фазе между колебаниями возбуждающего пьезоэлектрического вибратора и установившимися колебаниями кантилевера можно оценить, если рассмотреть процесс диссипации энергии при взаимодействии зонда с образцом. При установившихся колебаниях энергия, приходящая в систему, в точности равна

энергии, рассеиваемой системой. Энергия, поступающая в систему от пьезовибратора за период колебаний:

$$E_{EX} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} k u_0 \cos(\omega t) \cdot \frac{dz}{dt} dt.$$

Она расходуется на восполнение потерь при взаимодействии кантилевера с атмосферой и образцом. Энергию E_{PA} , рассеиваемую в атмосферу за период, можно вычислить следующим образом:

$$E_{PA} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} \frac{m \omega_0}{Q} \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 dt.$$

Энергия E_{PS} , идущая на восполнение потерь при диссипативном взаимодействии зонда с образцом, равна:

$$E_{PS} = \int_t^{t+\frac{2\pi}{\omega}} F_{PS}(z) \frac{dz}{dt} dt.$$

Из условия баланса следует:

$$E_{EX} = E_{PA} + E_{PS}.$$

Предполагая, что установившиеся колебания кантилевера имеют вид $z = A \cdot \cos(\omega t + \varphi)$, получаем:

$$E_{PS} = \frac{\pi k u_0 A}{Q} \sin(\varphi) - \frac{\pi k \omega A^2}{\omega_0 Q}.$$

Отсюда для фазового сдвига получается следующее выражение:

$$\sin \varphi = \frac{\omega A}{\omega_0 u_0} + \frac{Q E_{PS}}{\pi k u_0 A}.$$

Таким образом, фазовый сдвиг колебаний кантилевера в "полуконтактном" режиме определяется энергией диссипативного взаимодействия зонда с поверхностью образца.

Формирование АСМ изображения поверхности в режиме колебаний кантилевера происходит следующим образом. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте ω

(близкой к резонансной частоте кантилевера) с амплитудой $A\omega$. При сканировании система обратной связи АСМ поддерживает постоянную амплитуду колебаний кантилевера на уровне A_0 , задаваемом оператором ($A_0 < A\omega$). Напряжение в петле обратной связи (на z -электроре сканера) записывается в память компьютера в качестве АСМ изображения рельефа поверхности. Одновременно при сканировании образца в каждой точке регистрируется изменение фазы колебаний кантилевера, которое записывается в виде распределения фазового контраста.

Литература для самоподготовки:

7. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>
8. Ягодкин Ю.Д. Методы и приборы для структурного анализа функциональных наноматериалов: учебно-методический комплекс: в 2 т.: Т.1. /—М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. — 104 с. <http://nano.fcior.edu.ru/card/28261/umk-metody-i-pribory-dlya-strukturnogo-analiza-funkcionalnyh-nanomaterialov.html>
9. Дедкова Е.Г. Приборы и методы зондовой микроскопии. М.: Можайский полиграфический комбинат, 2011;
10. Кларк, Эшли Р. Микроскопические методы исследования материалов [Текст] / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт; пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н. С. Ениколопов. — М.: Техносфера, 2007. — 371 с.: ил. — (Мир материалов и технологий).
11. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
12. В.К. Неволин Зондовые нанотехнологии в электронике М.: Техносфера, 2005. 152 с. ISBN 5-94836-054-7

Практическая работа №5

(Семинар)

Тема: **Электронно-оптические методы**

Вопросы выносимые для обсуждения:

- 1. Расшифровка энергетического спектра вторичных электронов после взаимодействия с образцом.*
- 2. Метод дифракции обратноотражённых электронов.*
- 3. Различные типы детекторов информационных сигналов при падении первичного электронного пучка.*

Краткие сведения для ознакомления

В отличие от оптического микроскопа в электронной микроскопии для получения изображения используется поток электронов. Источником электронов в электронных микроскопах является катод (рис. 1). В микроскопе JEM-6610 в качестве источника электронов используется вольфрамовая нить, V-образной формы. Для уменьшения деформации за счёт нагрева в микроскопах JEM-6610 вершина катода закручена в виде спирали. Интенсивность потока электронов изменяется посредством увеличения/уменьшения тока накала катода и изменени я напряжения смещения. Начиная с некоторого тока накала, эмиссионный ток не возрастает (режим насыщения). Режим *недонасыщения*, т.е. при несколько меньшем токе, чем ток насыщения, является оптимальным, обеспечивая достаточную яркость и долговечность источника (рис. 2). Катод помещается в цилиндр Венэльта, который за счет небольшого более отрицательного потенциала относительно катода служит, по сути, простой линзой, которая фокусирует пучок в позиции кроссовера пушки (рис. 1). Кроме того электрод Венэльта также стабилизирует поток электронов вылетевших за счёт термоэлектронной эмиссии с поверхности катода. Режим работы электронной пушки также определяется напряжением смещения на цилиндре Венэльта. Если смещение мало, то расходимость и размеры пучка велики (мала яркость), если смещение слишком велико, то падает ток. Оптимальный режим работы электронной пушке устанавливается оператором непосредственно после установки нового катода.

Недостатком вольфрамовых катодов является малая продолжительность службы (несколько месяцев) и низкая яркость электронного пучка. Благодаря пониженной работе выхода более высокую яркость электронного пучка (примерно на порядок выше по сравнению с вольфрамовым катодом (см. табл. 1)) дает катод,

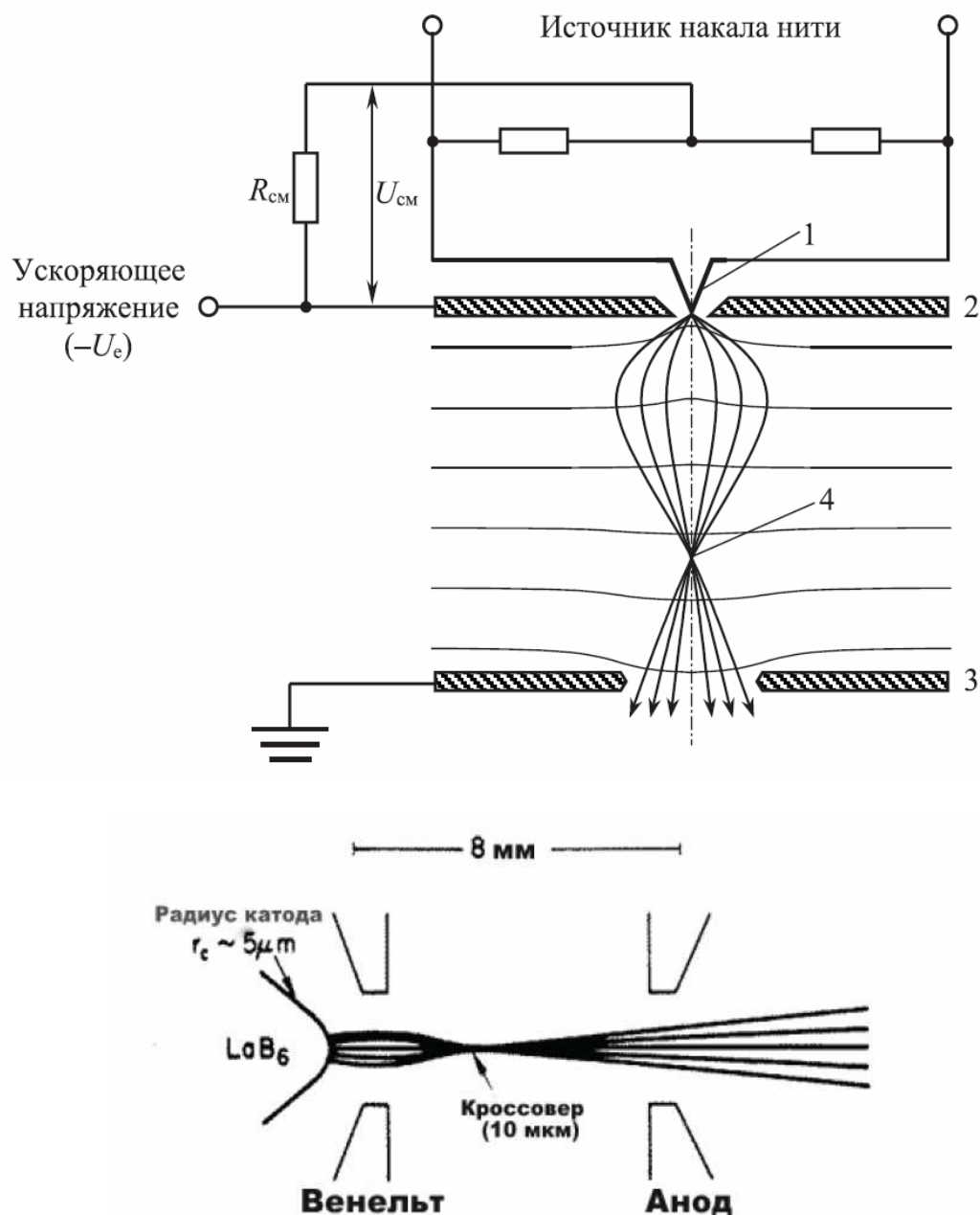


Рис. 1. Электронная пушка

изготовленный из монокристалла гексаборида лантана (LaB_6). Продолжительность жизни катода из гексаборида лантана составляет 2-3 года.

Однако в наиболее перспективном типе катодов, позволяющем сравнительно легко работать даже в режиме прямого

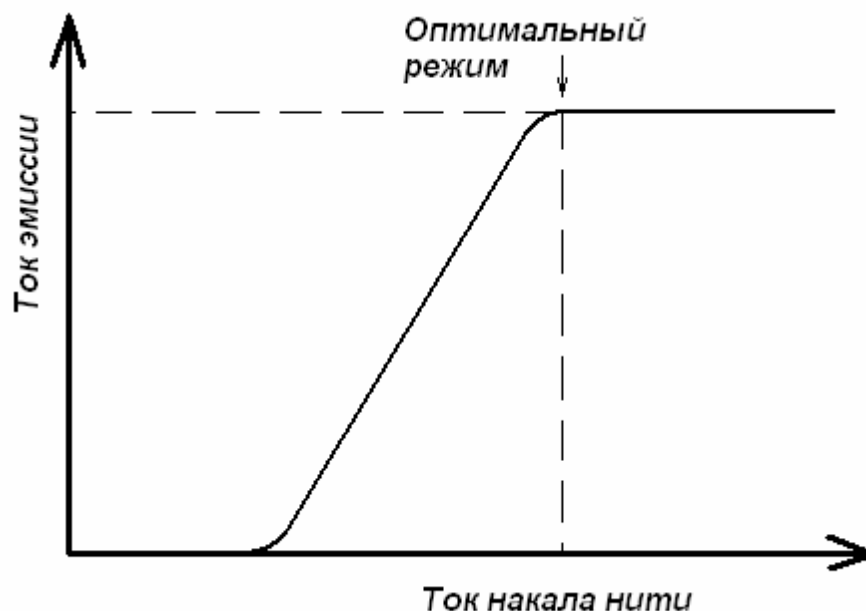


Рис. 2. Зависимость эмиссионного тока от тока накала

разрешения, эмиссия происходит либо за счет наложения на холодный катод потенциала (холодная полевая эмиссия) либо за счет

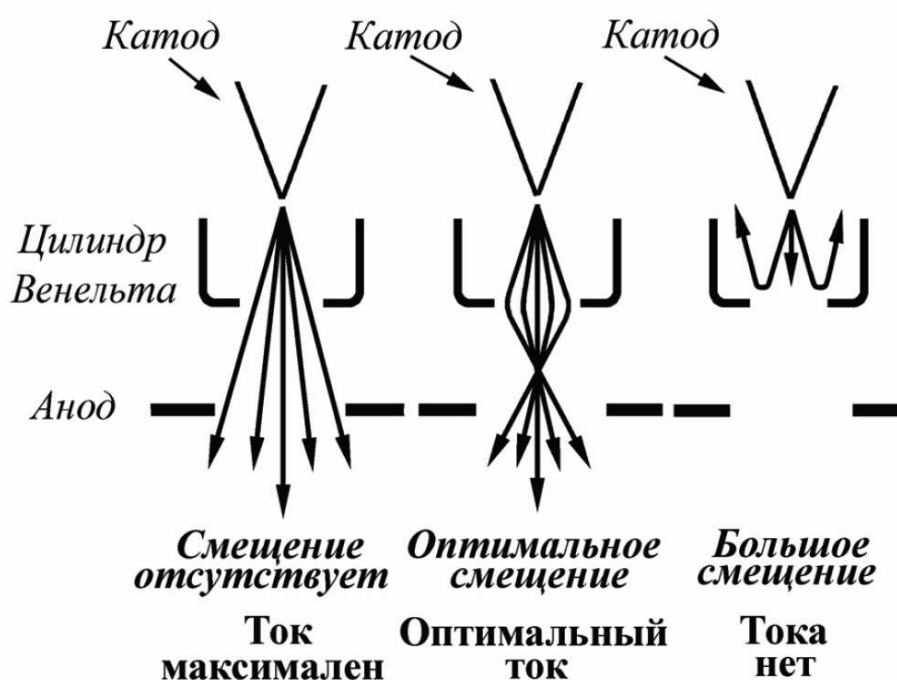


Рис. 3. Зависимость тока электронного пучка от напряжения смещения на цилиндре Венэльта

сочетания термо- и полевой эмиссии. В последнем случае яркость электронного пучка может быть дополнительно увеличена в разы даже по сравнению с катодом из LaB_6 (табл. 1). Основным недостатком полевых катодов является сложность их установки (замены), которая может производиться только квалифицированным сервисным инженером.

Таблица 1. Сравнение характеристик различных источников электронов

Характеристика	Термоэлектронная эмиссия		Полевая эмиссия	
	W	LaB_6	Термополевая эмиссия	Холодная полевая эмиссия
Яркость, измеренная при напряжении 100кВ, $\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{cp})$	$5 \cdot 10^5$	$7 \cdot 10^6$	$10^7 - 10^8$	$2 \cdot 10^6$
Разброс энергий электронов, эВ	2,3	1,5	0,3 – 0,8	0,3 – 0,5

Система регистрации изображения.

Детектор вторичных электронов. Детектор представляет собой сцинтиляционный счетчик. Принцип его действия прост. Вторичные электроны собираются сеткой Фарадея, находящейся под небольшим положительным потенциалом по отношению к образцу, а затем ускоряются высоким положительным потенциалом сцинтиллятора, на который подается порядка 10–15 кВ. Падающие

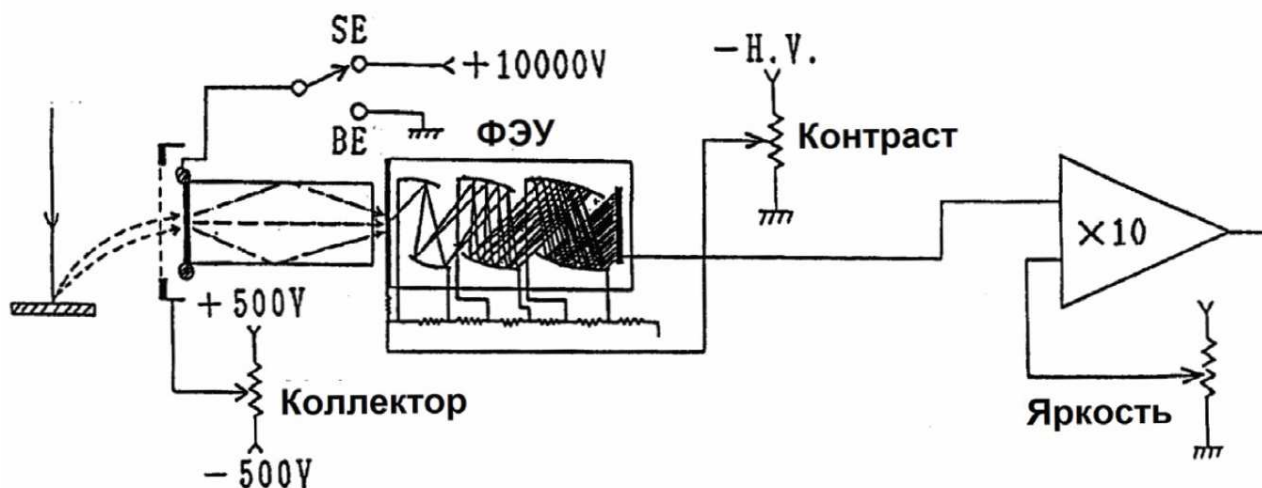


Рис. 4. Детектор Эверхарта-Торнли

электроны вызывают в специально напыленном слое испускание световых фотонов, которые по кварцевому световоду попадают в фотоумножитель. Световод позволяет разделить детектирующую и усилительную часть на значительное расстояние и тем уменьшить влияние шумов. Показания тока фотоэлектронного умножителя прямо пропорциональны потоку электронов на детектор. Эффективность детектора электронов близка к 100 %. Сетка Фарадея несёт дополнительную роль электростатической защиты первичного электронного пучка от высокого потенциала сцинтиллятора. Детектор вторичных электронов может работать только при высоком вакууме. При низком вакууме возможен пробой из-за высокого напряжения сцинтиллятора. Такая система за счет малых шумов обладает большим коэффициентом усиления, позволяющим детектировать даже единичные электроны. Но есть у такого детектора и недостатки: большой ток пучка портит сцинтиллятор, в результате чего ухудшаются характеристики прибора. Меняя полярность напряжения

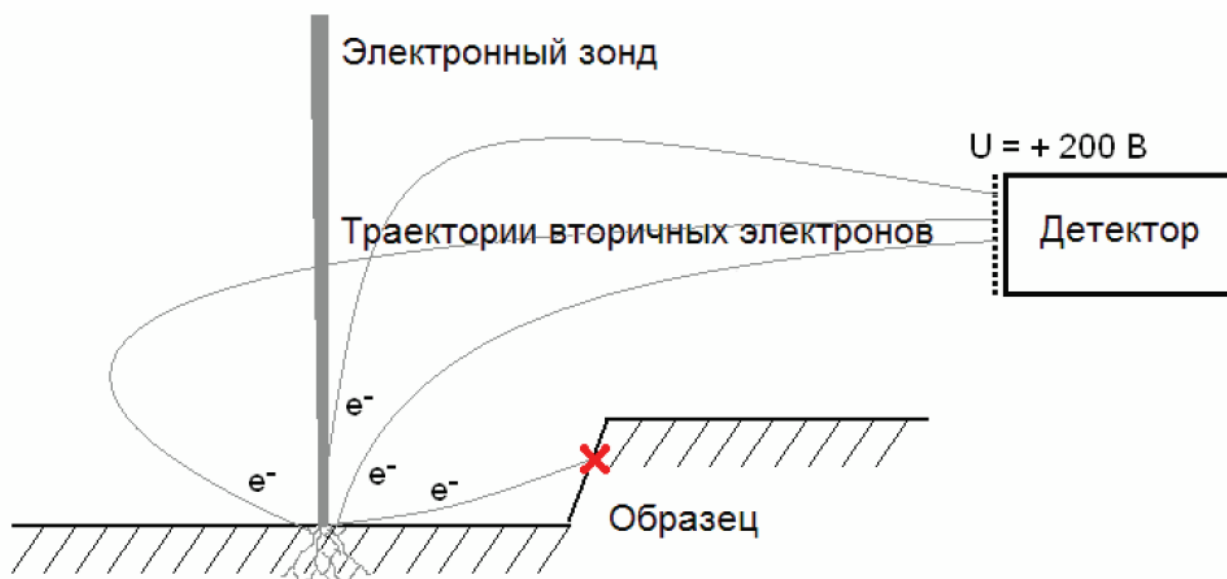


Рис. 5. Роль потенциала сетки Фарадея в детекторе Эверхарта-Торнли

на сетке можно полностью исключить влияние вторичных электронов на формируемый сигнал, либо добиться наиболее эффективного сбора медленных истинно-вторичных электронов (рис. 5).

Детектор отраженных электронов. Если вторичные электроны за счет рассеяния в толще образца вылетают изотропно, то отраженные – направленным пучком в какую-то одну сторону. При

этом основная масса отражённых электронов направлена навстречу падающему пучку. Так как, в отличие от истинно вторичных, отражённые электроны в РЭМ обладают большими энергиями, для их регистрации используется менее чувствительный твёрдотельный детектор (полупроводниковый детектор - ППД). Детектор изготавливается в форме кольца (рис. 6), охватывающего первичный пучок электронов. Кольцо разделено на две половины, каждая из которых функционирует как отдельный детектор. Прецизионный усилитель может измерять либо разностный, либо суммарный сигнал

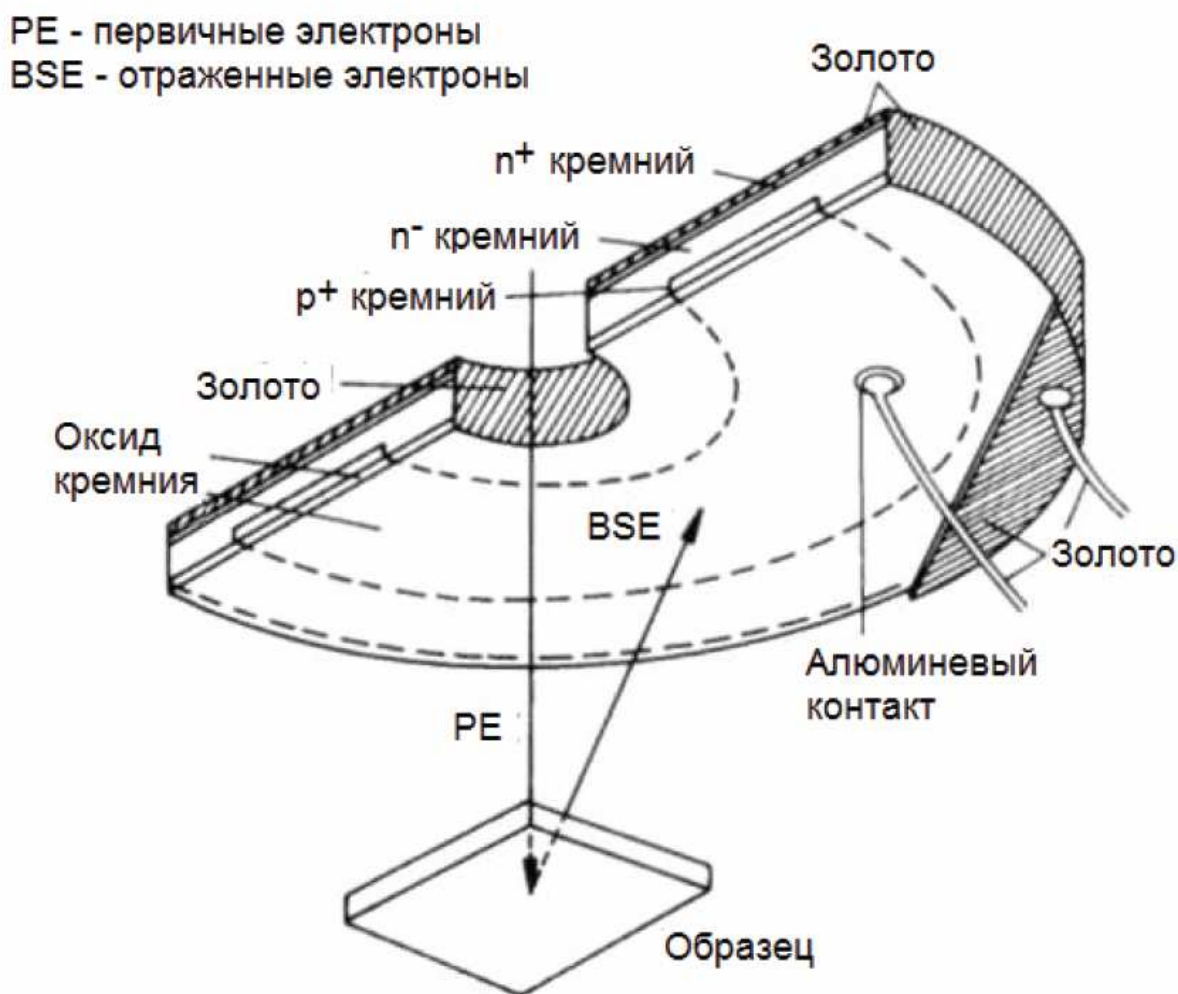


Рис. 6. Полупроводниковый детектор обратнорассеянных электронов

этих двух детекторов, тем самым реализуется возможность получения изображения в элементном или топографическом контрасте (рис. 7).

Действие твердотельного, или полупроводникового, детектора основано на возникновении электрон-дырочных пар при взаимодействии электронов достаточной энергии с полупроводником.

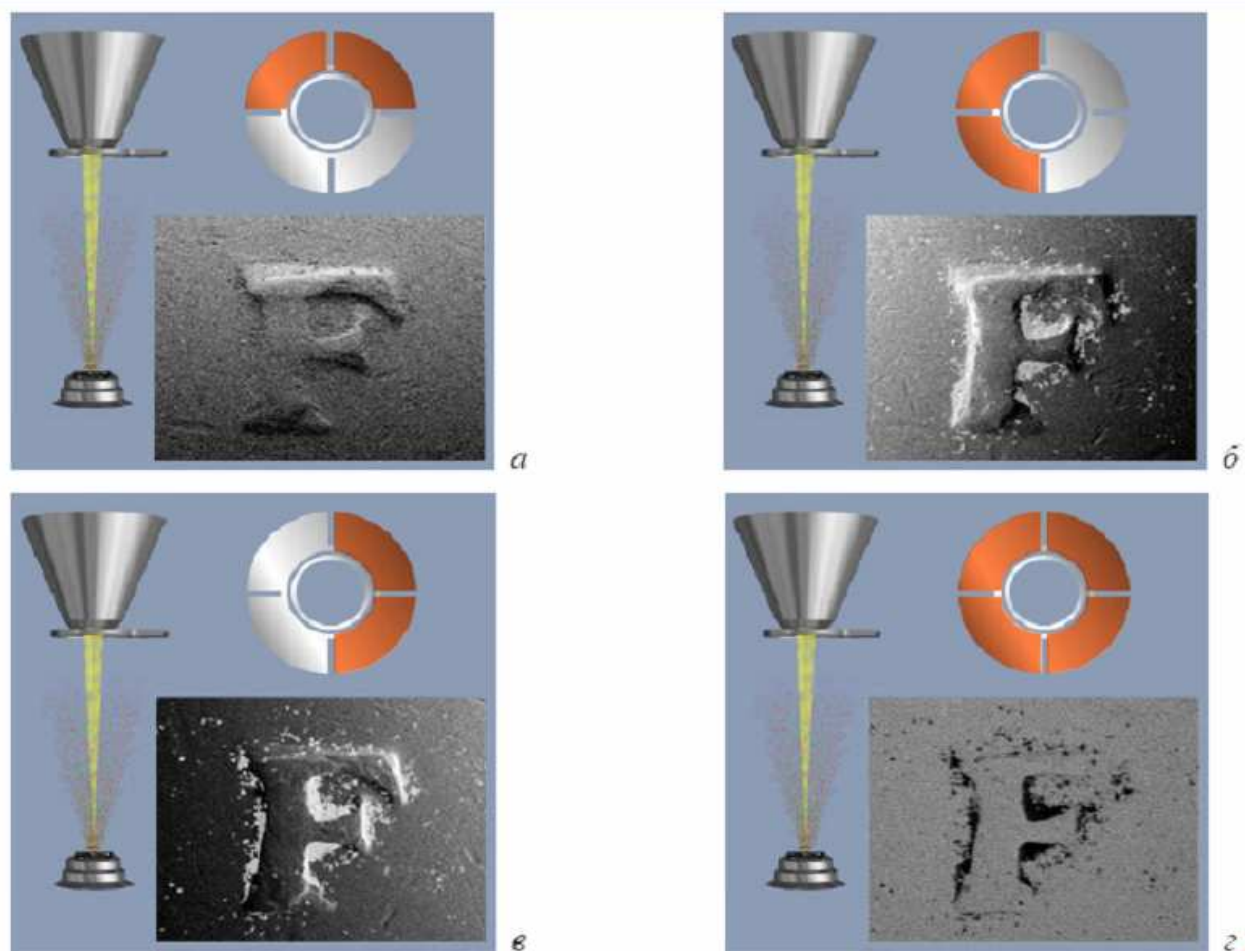


Рис. 7. Получение изображений с топографическим - а, б, в и химическим - г контрастом. Закрашенные сегменты - те, с которых снимается сигнал. (Изображения взяты из раздела "Help" программы INCA для захвата и обработки сигналов с рентгеновских спектрометров производства Oxford Inc.)

Если на противоположных поверхностях полупроводника располагаются электроды, к которым приложена разность потенциалов от внешнего источника, то свободные электроны будут притягиваться положительным электродом, а дырки – отрицательным. За счет этого во внешней цепи протекает ток. Этот ток, усиленный соответствующим образом, может быть использован для формирования видеосигнала. Однако, в такой системе будет протекать ток, даже в том случае, если электроны не попадают на

детектор. Этот фон, или "темновой ток", не несет информации и тем самым приводит к зашумлению сигнала. Создание дополнительного р-п перехода, позволяет подавить такой фон. Следует отметить, что твердотельный детектор является более инерционным по сравнению со сцинтиляторным детектором. Поэтому для получения качественного изображения в отражённых электронах необходимо производить сканирование с более низкой скоростью.

Литература для самоподготовки:

1. Заблоцкий, А.В. Электронная микроскопия в нанодиагностике [Текст]: учебное пособие / А. В. Заблоцкий [и др.]; М.: МФТИ, 2011. 143 с.
2. Синдо, Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие / Д. Синдо, Т. Оикава; М.: Техносфера, 2006. 256 с.
3. Эгертон, Рэй Ф. Физические принципы электронной микроскопии: введение в просвечивающую, растровую и аналитическую электронную микроскопию [Текст]: монография / Эгертон Р.Ф., Иванова С.А. (пер. с англ.); М.: Техносфера, 2010. 300 с.
4. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. М.: Техносфера, 2005. 144 с.
5. Уманский, Я.С., Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст]: учебное пособие Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев; М.: Металлургия, 1982. 632 с.
6. Мышляев, М.М. Основы электронной микроскопии [Текст]: учебное пособие; М.М. Мышляев, Л.С. Бушнев, Ю.Р. Колобов; Томск: изд. ТГУ. 1990. 203 с.

Практическая работа №6**(Семинар)****Тема: Рентгеновские методы в нанодиагностике**

Вопросы выносимые для обсуждения:

- 1. Уточнённый закон Мозли.*
- 2. Условие дифракции рентгеновских лучей*
- 3. Уравнение Вульфа-Бреггов.*
- 4. Энергодисперсионный анализ.*
- 5. Энергетическое разрешение ЭДС.*

Краткие сведения для ознакомления

Во многих областях физики твердого тела, а также в геологии, металлургии, биофизике и т.д. нередко возникает потребность исследовать элементный состав какого-либо образца не только в целом, но и узнать локальное распределение различных химических элементов на его поверхности. Такую возможность предоставляет электронно-зондовый микроанализатор на основе растрового электронного микроскопа, позволяющий определить, из какого вещества состоит поверхность изучаемого образца.

Предшественником микроанализа явилась рентгеновская спектроскопия. Идея определения элементного состава при помощи анализа рентгеновского излучения атомов была предложена Мозли в 1913 году. Было замечено, что длина волны излучения строго зависит от атомного номера элемента, поэтому такое излучение стали называть характеристическим. Таким образом, можно проводить анализ состава различных образцов. Как известно, линейчатый спектр излучения атомов обусловлен переходами электронов между энергетическими уровнями. Этот спектр довольно сложен и насчитывает несколько десятков, а то и сотен, линий для каждого элемента. Наиболее простыми для идентификации оказались линии, соответствующие переходам между самыми глубокими (имеющими наибольшую энергию связи) уровнями. Эти оболочки называются соответственно К-, L-, M-оболочками. Электроны, находящиеся на этих уровнях, расположены к ядру ближе остальных, можно сказать, что их движение определяется только зарядом ядра и слабо зависит от электронов атома, которые находятся на внешних оболочках. В

этом смысле структура внутренних оболочек тяжелых атомов напоминает схему (незаполненных) уровней атома водорода с той лишь разницей, что заряд ядра при этом больше. Для грубой оценки подойдет хорошо известная формула для энергии уровней атома водорода. Энергию E таких электронов можно приблизительно оценить:

$$E \sim RZ^2$$

где $R = 13,6$ эВ – энергия Ридберга, а Z – атомный номер. То есть энергия низлежащих уровней напрямую и довольно просто зависит от атомного номера ядра.

Энергодисперсионный детектор преобразует энергию каждого фотона рентгеновского излучения в пропорциональный энергии сигнал напряжения. Этот процесс происходит в три стадии. Падающий на полупроводниковый кристалл-детектор рентген производит ионизацию атомов, в результате чего образуются неравновесные электроны и дырки. Затем с помощью предусилителя

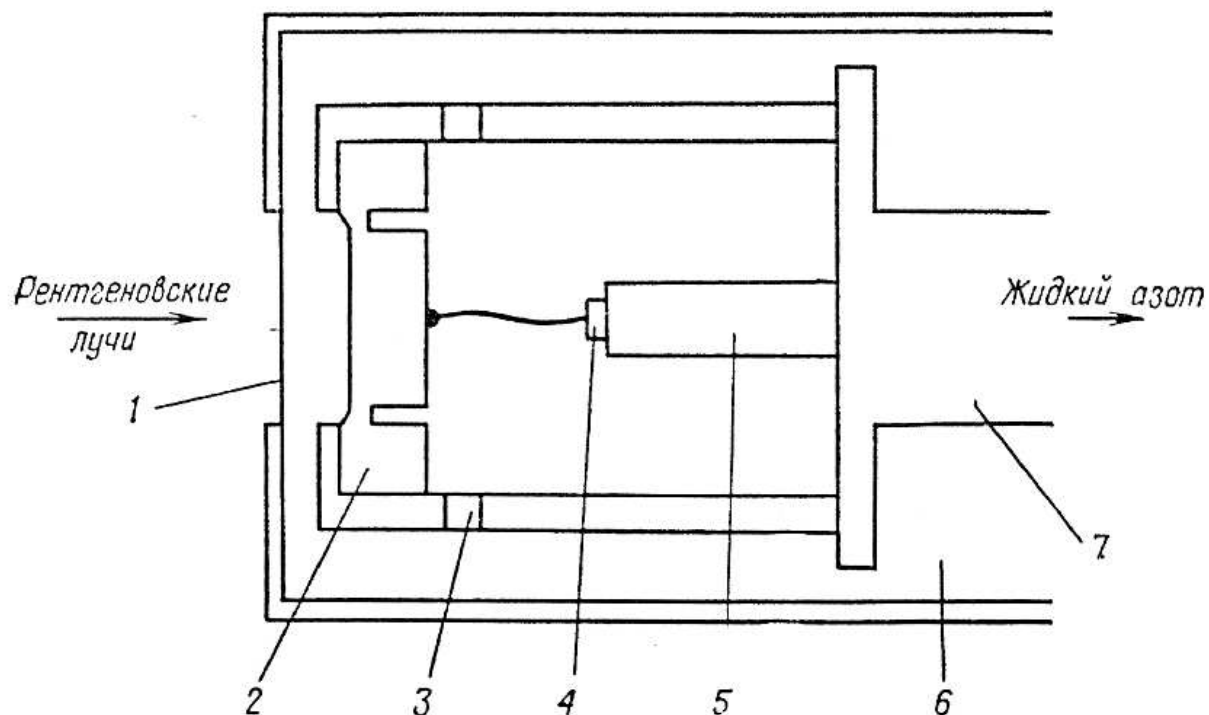


Рис. 1. Схематический вид Si(Li)-детектора с криостатом: 1 – бериллиевое окно; 2 – детектор; 3 – изолятор; 4 – плоскостной полевой транзистор; 5 – держатель; 6 – вакуум; 7 – охлаждаемый медный "холодный палец".

на полевом транзисторе порожденный рентгеном неравновесный заряд преобразуется в сигнал напряжения (рис. 1). На рисунке 2 изображен выходной сигнал предусилителя, на котором показаны скачки напряжения, возникающие в результате поглощения очередного кванта рентгеновского излучения в кристалле-детекторе. Далее, этот сигнал для измерения поступает на вход импульсного процессора. Полупроводниковый кристалл-детектор обычно изготавливают из кремния с добавлением примесей лития, ионы которого имеют малый радиус (0,06 нм) и легко диффундируют в кремний. Важно также, что для ионизации лития необходима энергия всего лишь 0,033 эВ, то есть литий является эффективным донором электронов. Также в качестве материала для кристалла-детектора может служить высокочистый германий (high purity germanium – HpGe), который позволяет достичь большего быстродействия при регистрации характеристического излучения высоких энергий.

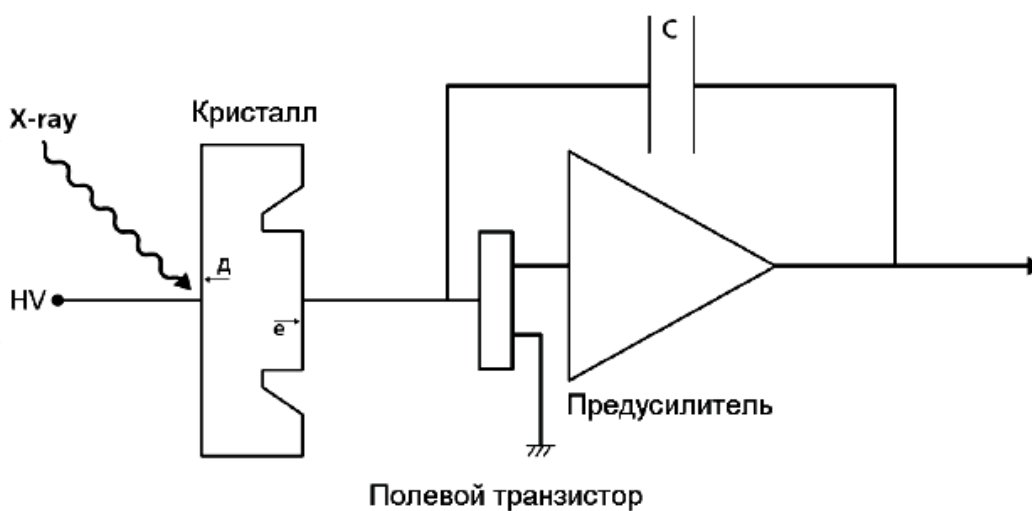
Схематический вид Si(Li) детектора приведен на рисунке 6.30. Детектор и предусилитель с полевым транзистором монтируют на медном стержне, второй конец которого погружен в жидкий азот, находящийся при температуре 77 К ($-195,8^{\circ}\text{C}$). В рабочем режиме детектор приходится постоянно держать в охлажденном состоянии, так как при включенном напряжении смещения увеличение температуры детектора приведет к миграции атомов лития и серьезному ухудшению качества работы системы. В криостате, в котором размещен детектор, постоянно сохраняют вакуум 10^{-6} торр, так как поверхность детектора крайне чувствительна к загрязнению. Рентгеновский пучок входит в объем криостата через ультратонкое окно толщиной около 1 мкм из полимеров, практически не поглощающих рентгеновское излучение. Число электрон-дырочных пар, созданных в детекторе рентгеновскими квантами определенной энергии подвержено статическим флуктуациям. Результирующее распределение импульсов по амплитудам является строго гауссовым, если используется достаточно хороший детектор и правильно отрегулирована электроника. Источниками шумов являются флуктуации токов утечки в детекторе, тепловой шум в полевым транзисторе и связанных с ним цепях. В итоге спектральное (энергетическое) разрешение энергодисперсионного детектора

существенно уступает волновому (типичное значение 125-130 эВ), но на порядки превосходит по скорости получения спектра.

На интенсивность пиков характеристического рентгеновского излучения влияют:

1. *Угол падения первичного электронного пучка на образец.* В связи с этим для приведения всех результатов к единообразному виду необходимо использовать плоские образцы, а электронный луч направлять по нормали к исследуемой поверхности.

2. *Распределение элементов по поверхности.* Если образец состоит, к примеру, из гранул разного сорта, то взаимное влияние



а



Рис. 9 Иллюстрация работы энергодисперсионного детектора: а - принципиальная электрическая схема; б - типичный вид выходного сигнала предусилителя, вызванного падающим характеристическим излучением $MnK\alpha$

гранул будет исключено, если их размер меньше, чем область взаимодействия пучка с приповерхностным слоем. Для рентгена размер этой области составляет единицы микрон, что затрудняет анализ разнородных наноструктурированных материалов.

3. *Расположение детектора относительно образца в камере РЭМ.* Рекомендуется выбрать такое положение образца по вертикали, для которого интенсивность излучения достигает максимума.

4. *Энергия бомбардирующего электронного пучка.* Влияние этого фактора на сечение ионизации рассмотрено ранее; также от энергии первичного пучка зависит глубина проникновения электронов и, соответственно, глубина генерации рентгена.

5. *Ток бомбардирующего электронного пучка.* Количество ионизаций, происходящее в образце, прямо пропорционально потоку частиц, вызывающих ионизацию. Следовательно, интенсивность генерируемого рентгена также будет зависеть от тока пучка линейно. В большинстве катодов РЭМ существуют неконтролируемые скачки тока (или дрейф тока), поэтому в течение всего эксперимента происходит снятие тока, поглощенного образцом. Далее интенсивность нормируется на некоторый фиксированный ток пучка.

6. *Длительность снятия спектра.* Генерация рентгеновского излучения является статистическим процессом, поэтому относительная флуктуация числа зарегистрированных частиц имеет порядок N .

Следовательно, для проведения количественного микроанализа подходят образцы с ровной однородной поверхностью; часть параметров РЭМ (положение столика с образцом, ускоряющее напряжение) задаются в ходе эксперимента, часть подвергается контролю в течение эксперимента (ток первичного пучка).

«Мертвое время» энергодисперсионного детектора будет определяться временем, затрачиваемым прибором на регистрацию рентгеновских квантов одной энергии, а также временем, затрачиваемым на приведение кристалла в начальное положение, когда потенциал между его противоположными сторонами приводится к некоторому нулевому значению. Соответственно разрешение спектрометра будет тем лучше, чем длиннее время измерения количества рентгеновских квантов одной энергии (Рис. 8.22). Требование к образцу для проведения энергодисперсионного

анализа гораздо мягче случая волнового микроанализа. Интенсивности пучка электронов требуются на 1-2 порядка ниже, можно осуществлять анализ шероховатых образцов, положение образца по высоте может варьироваться в пределах нескольких миллиметров. Энергодисперсионный спектрометр позволяет проводить элементный анализ гораздо быстрее, т.к. одновременно фиксируется весь спектр, а не интенсивность отдельной линии. Существенный проигрыш энергодисперсионного анализа по сравнению с волновым лишь в одном - в энергетическом разрешении спектра. Этот единственный недостаток выливается в существенные ограничения энергодисперсионного анализа образцов, содержащих элементы с близкими по энергиям переходами.

Литература для самоподготовки:

1. Баранов А.В., Виноградова Г.Н., Воронин Ю.М., Ермолаева Г.М., Парфенов П.С., Шилов В.Б. Техника физического эксперимента в системах с пониженной размерностью: Учебное пособие. - СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. - 186 с. <http://window.edu.ru/resource/305/64305>
2. Ягодкин Ю.Д. Методы и приборы для структурного анализа функциональных наноматериалов: учебно-методический комплекс: в 2 т.: Т.1. /—М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – 104 с. <http://nano.fcior.edu.ru/card/28261/umk-metody-i-pribory-dlya-strukturnogo-analiza-funkcionalnyh-nanomaterialov.html>
3. Электронная микроскопия в нанодиагностике [Текст] : учебное пособие / А. В. Заблоцкий [и др.]. - Москва : МФТИ, 2011. - 143 с. - ISBN 987-5-8493-0230-0
4. П. Чижов, Э. Левин, А. Митяев, А. Тимофеев Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. М.: Можайский полиграфический комбинат, 2011. - 152 с.
5. Кларк, Эшли Р. Микроскопические методы исследования материалов [Текст] / Э. Р. Кларк, К. Н. Эберхардт; пер. с англ. С. А. Баженова; РАН, Ин-т синтез. полимер. материалов им. Н. С. Ениколопов. – М.: Техносфера, 2007. – 371 с.: ил. – (Мир материалов и технологий).