

Лекция 10. Обзор методов структурного анализа наноструктур

1. Методы изображения

- Электронная микроскопия
- Зондовая микроскопия
- Оптическая микроскопия

2. Методы структурного анализа

- Дифракция рентгеновских лучей
- Дифракция электронов

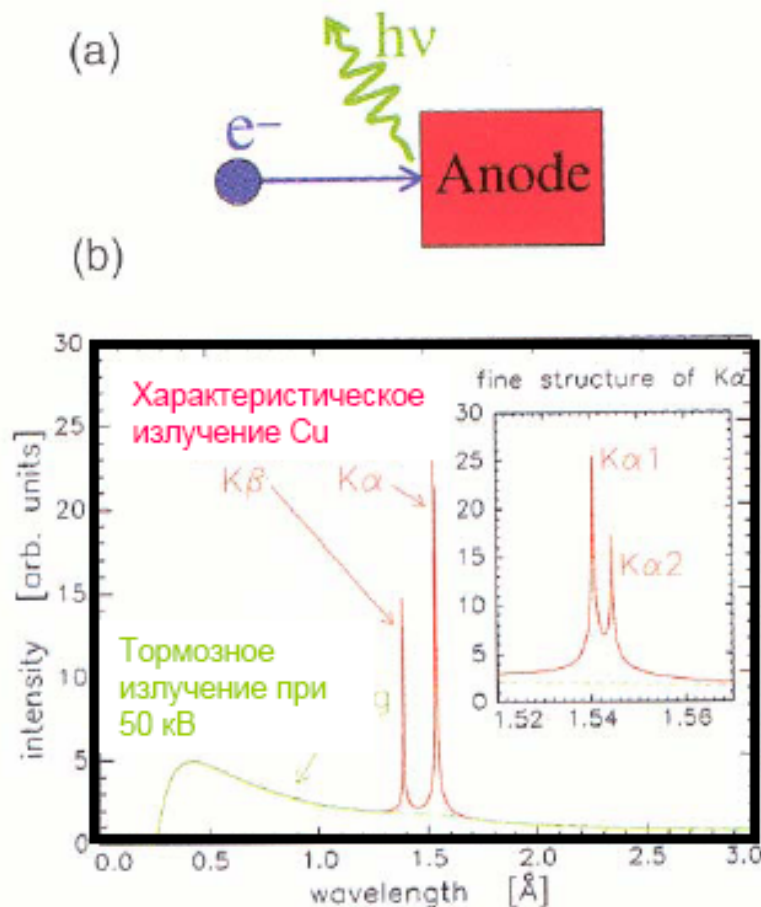
3. Спектроскопия

- Инфракрасная спектроскопия
- Рамановская спектроскопия
- Флуоресцентная и люминесцентная
- Фотоэмиссионная (ФЭС, Оже, ...)
- Магнитная (ЭПР, ЯМР)

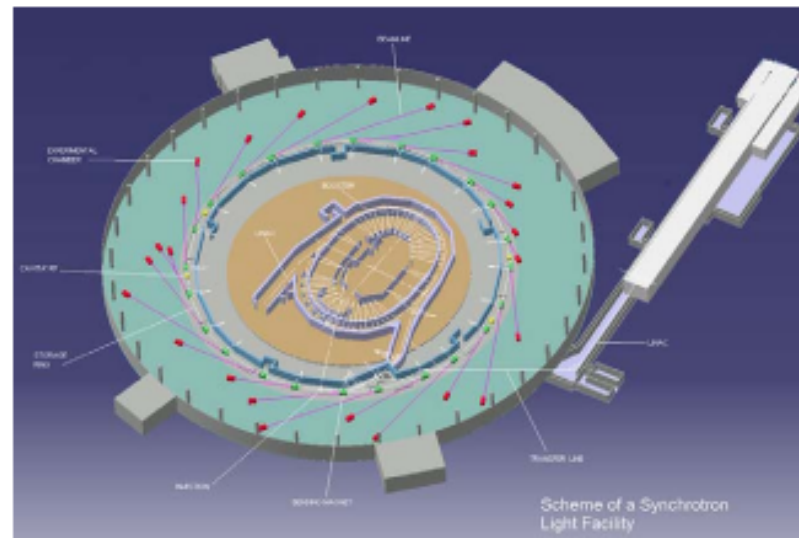
4. Масс спектрометрия

Источники рентгеновского излучения

характеристическое излучение



синхротронное излучение



Elettra, Trieste, Italy

Энергии: ГэВ

- высокая интенсивность
- заданный диапазон энергий
- коллимирование
- поляризация

Применения рентгеновского излучения

- определение атомарной и молекулярной структуры кристаллов, в т.ч. определение степени разупорядочения и параметров поликристалличности
- диагностика многослойных наноструктур (сверхрешетки, периодические квантовые ямы, планарные устройства спинтроники)
- определение типов химических связей, в т.ч. расшифровка структуры органических макромолекул, лекарств, ДНК
- классификация минералов и сложных неорганических кристаллов

Методы

- рентгеноструктурный анализ (XRD)
- малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS и USAXS)
- рентгеноскопия
- рентгеноспектральный анализ

Рентгеновское излучение

Рентгеновское излучение $\lambda < 10$ нм (> 100 эВ)
 100 эВ – 5 кэВ – мягкие рентгеновские лучи
 > 30 кэВ – жесткие рентгеновские лучи

Проблемы: анализ данных, решение обратной задачи

2 вида рентгеновского анализа:

Для монокристаллов – лауэграммы

Для поликристаллов – метод качания

Для порошков - дебаеграммы

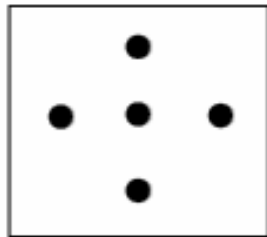


Рис.2.4. Лауэграмма

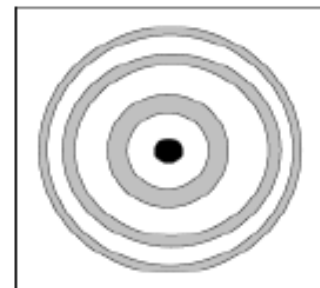
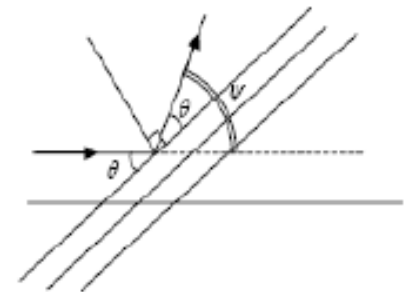
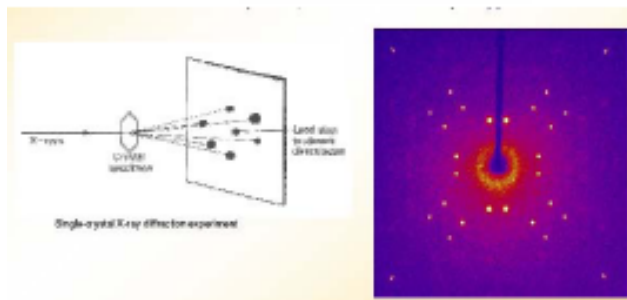


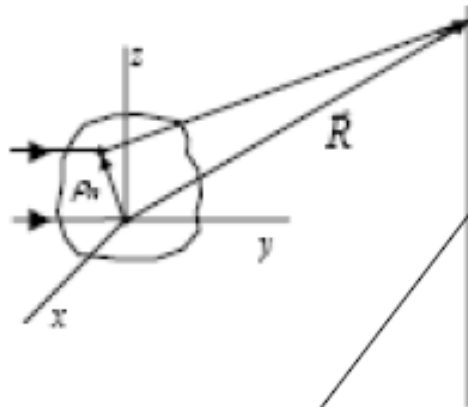
Рис.2.5. Дебаеграмма



$$2d \sin \theta = m\lambda$$



Напряженность электрического поля рассеянной волны



$$E = \frac{cE_0}{R} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{R} - i\omega t) \sum_{n=1}^N \exp[i\vec{\rho}_n (\vec{k} - \vec{k}')]]$$

Для кристалла(периодической структуры) все рассеянные волны могут прийти в точку наблюдения в одной и той же фазе, то есть

$$\vec{\rho}_n (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi m', \quad (m' \in Z)$$

$$\vec{\rho}_n = h\vec{a}_1 + l\vec{a}_2 + m\vec{a}_3, \quad h, l, m \in Z$$

a_1, a_2 и a_3 – элементарные векторы трансляции

$\vec{a}_i \Delta \vec{k} = 2\pi \tilde{h}_i, \quad i=1, 2, 3, \quad \tilde{h}_i \in Z$. -условие Вульфа-Брэгга

Структурный фактор

$$I(\Delta k) \propto |F(\Delta k)|^2 \prod_{j=1}^3 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} N_j \rho_j \Delta k\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2} \rho_j \Delta k\right)}$$

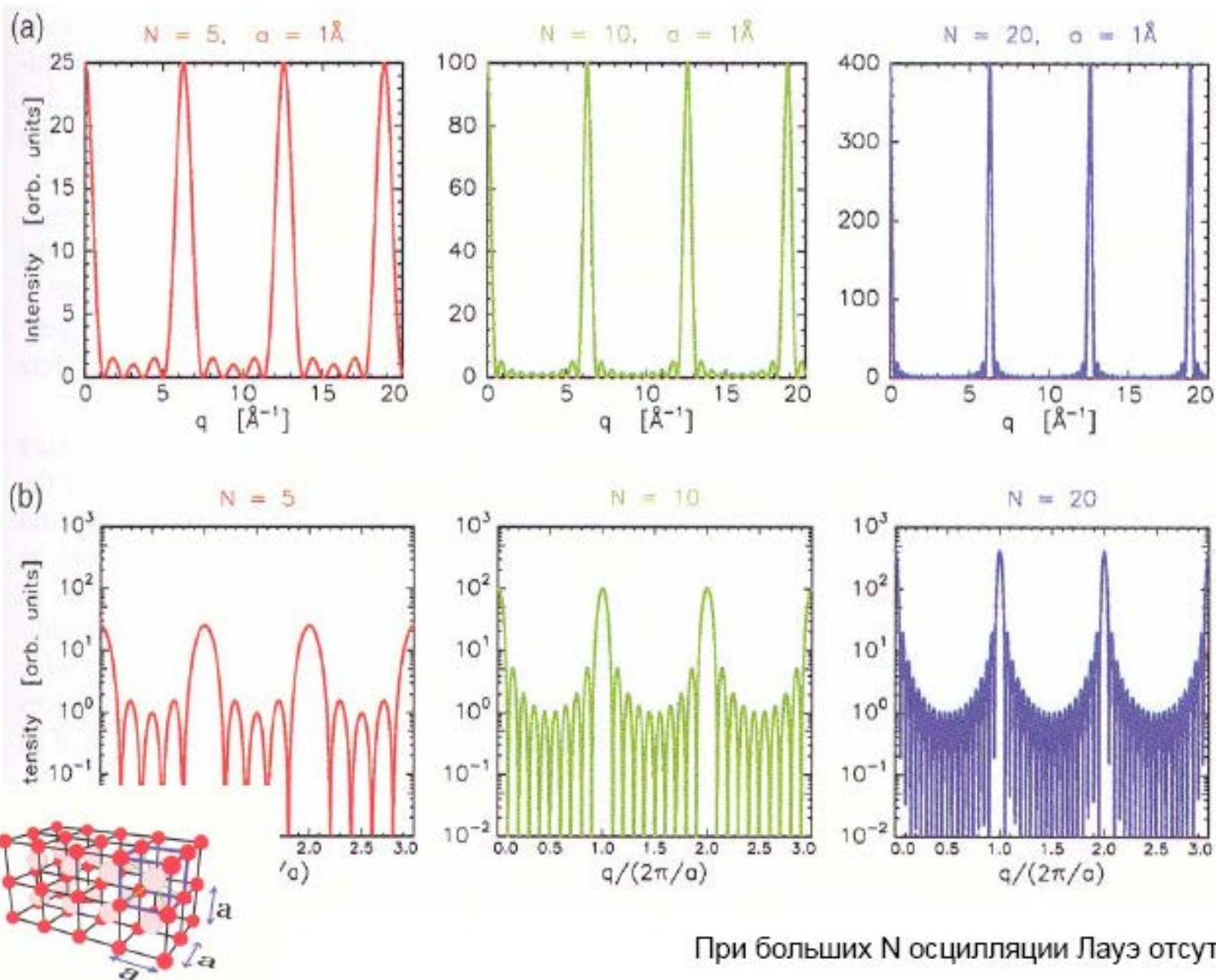
Функция Лауэ

➤ функции Лауэ:

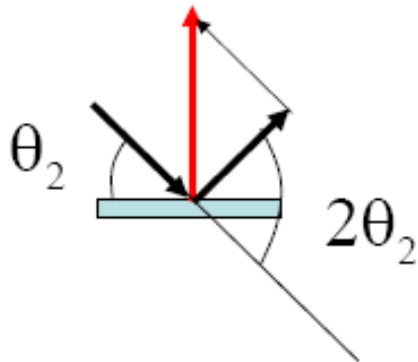
- Определяет размер элементарной ячейки
- Интенсивность и полуширина главных максимумов зависит от N

➤ Структурный фактор электронную плотность внутри элементарной ячейки

Функция Лауэ для различного числа N



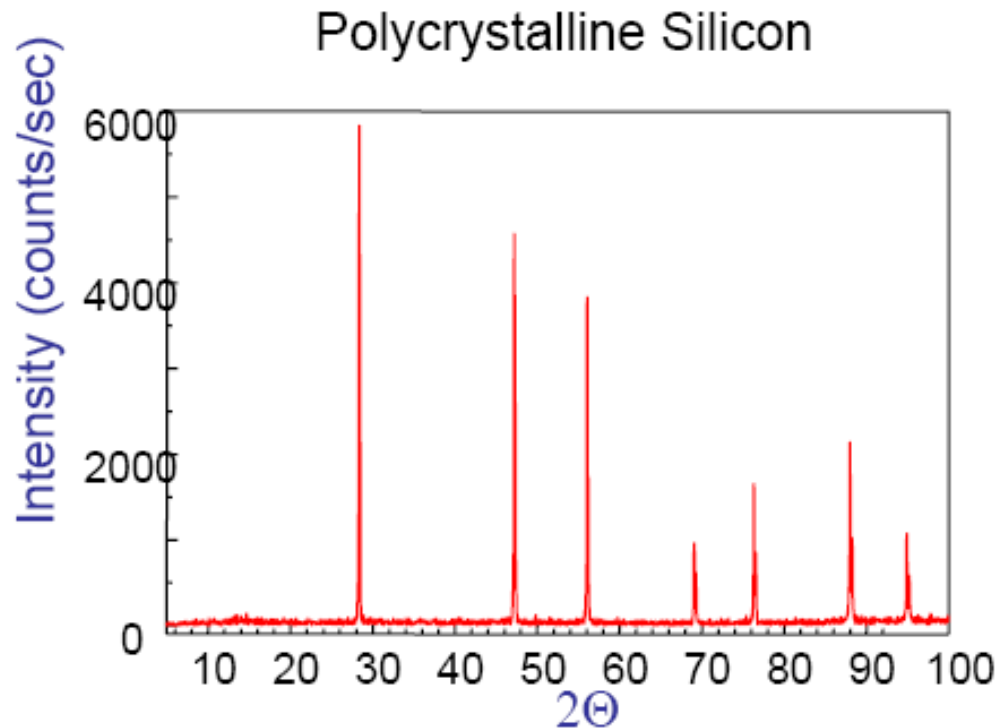
Метод вращающегося (качающегося) кристалла (2Theta Scan)



Чтобы изменить угол скольжения на угол θ , надо повернуть образец на угол 2θ

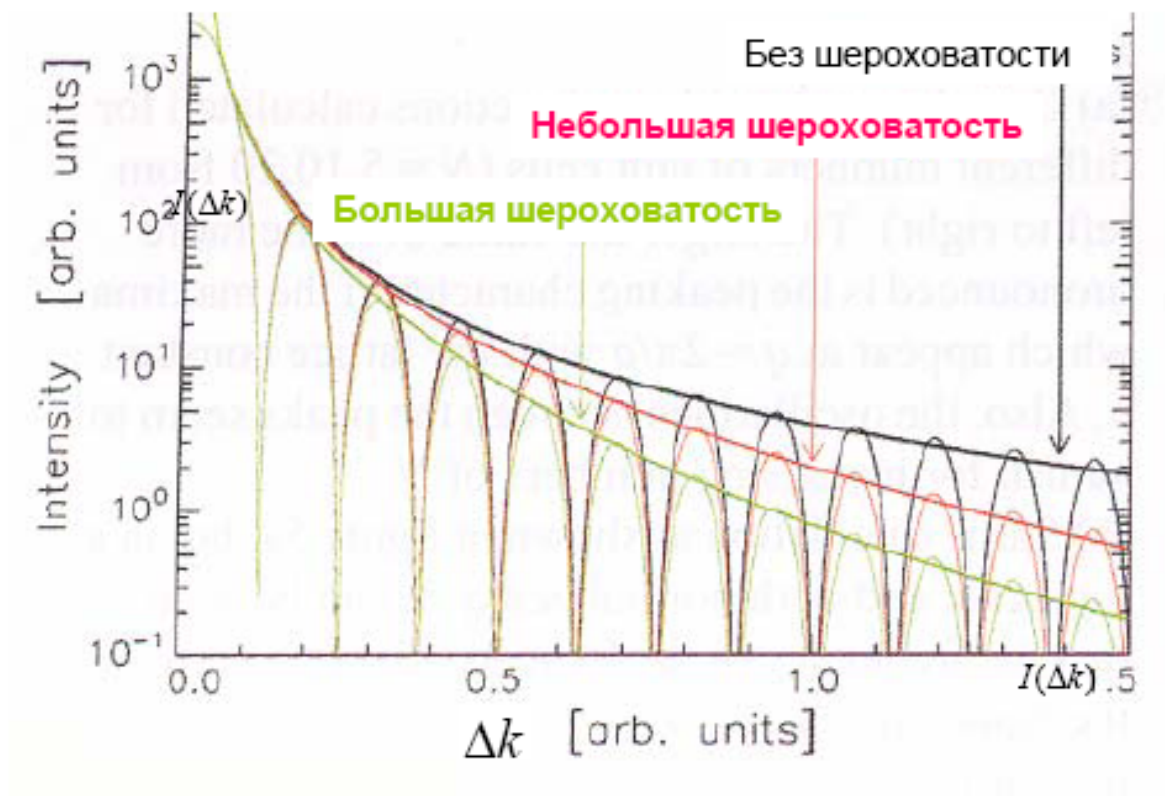
Detects periodicity of planes parallel to surface

Получим ориентацию кристаллитов в плоскости поверхности



- положение пиков (наличие различных фаз)
- амплитуда пиков (концентрация фаз)
- ширина пиков (размер кристаллитов и степень деформации)
- фон (наличие аморфной компоненты)

$$I(\Delta k)$$

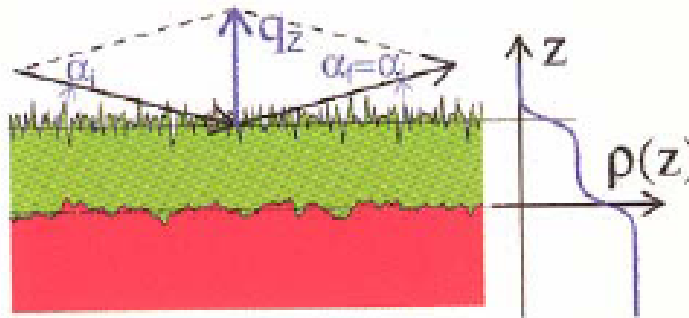


Пленка 50 слоев с различной степенью шероховатости

Пропадает также информация о электронной плотности в плоскости пленки ($\Delta k_x, \Delta k_y = 0$)

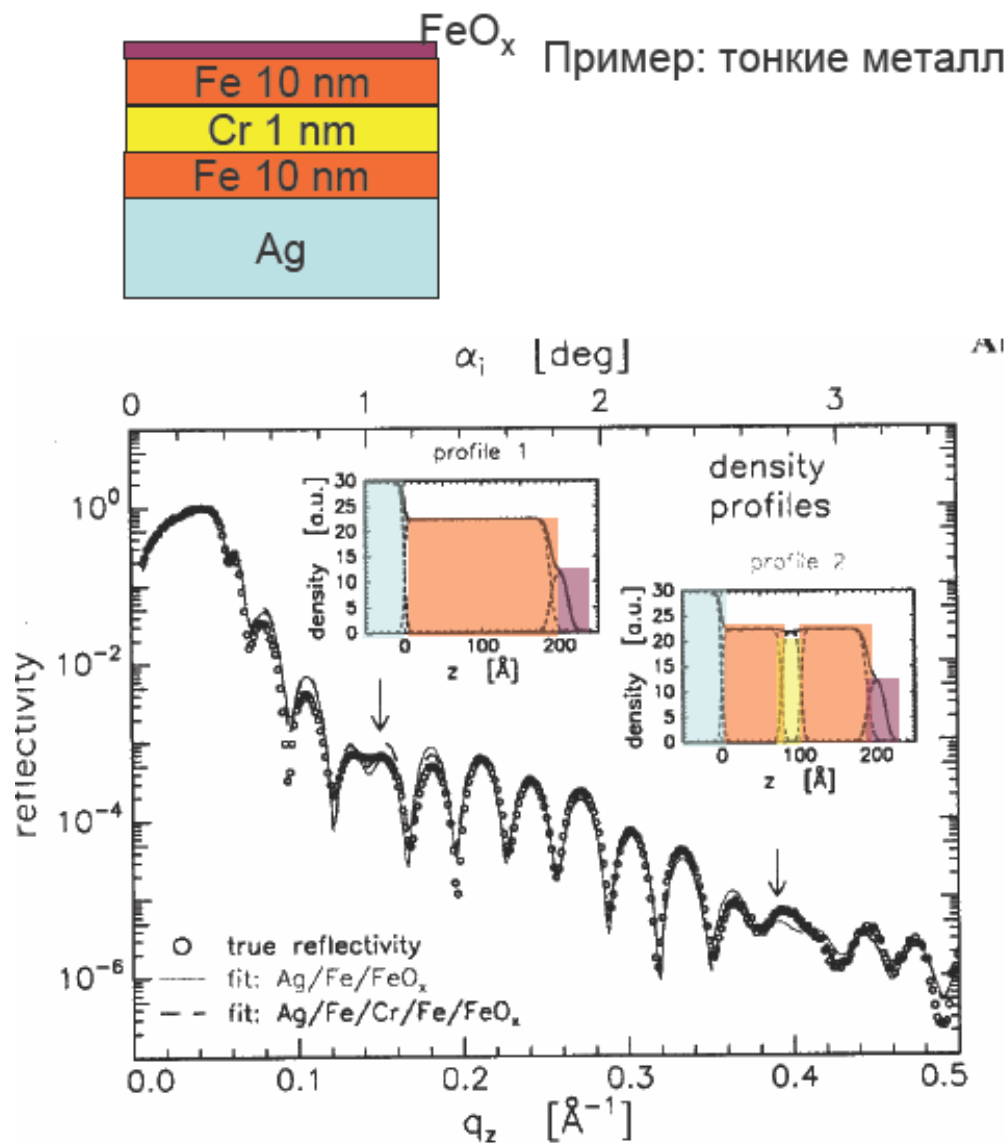
Высокая чувствительность к электронной плотности в z направлении

$$I(\Delta k_z) \propto \frac{1}{(\Delta k_z)^4} \left| \int \frac{d\rho(z)}{dz} \exp(i\Delta k_z z) dz \right|^2$$



- 2 монослоя с шероховатой поверхностью
- $\Delta \mathbf{k} = \{0, 0, \Delta k_z\}$
- Справа: электронная плотность в z направлении

Лекция 10



Подгоночные параметры:

$\rho(z)$, толщины слоев,
шероховатость границ
раздела

Cr можно выделить только
на основании подгонки
(теоретической аппроксимации)

1. Методы изображения

- Электронная микроскопия
- Зондовая микроскопия
- Оптическая микроскопия

2. Методы структурного анализа

- Дифракция рентгеновских лучей
- **Дифракция электронов**

3. Спектроскопия

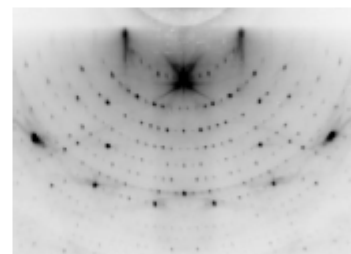
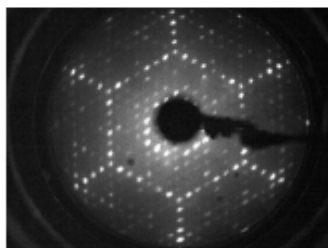
- Инфракрасная спектроскопия
- Рамановская спектроскопия
- Флуоресцентная и люминесцентная
- Фотоэмиссионная (ФЭС, Оже, ...)
- Магнитная (ЭПР, ЯМР)

4. Масс спектрометрия

Методы электронной дифракции

- LEED = Low Energy Electron Diffraction **ДМЭ**
 - Падающий электронный пучок (< 100 eV) перпендикулярен поверхности образца. (в ДМЭ энергия сравнима по абсолютной величине с энергией внешних оболочек атомов, длина свободного пробега $0.5\text{--}1\text{ нм}$)
 - Невозмущенная обратная элементарная ячейка, но невозможность получать real-time данные.
- RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction **ДОБЭ**
 - Падающий электронный пучок ($\sim \text{keV}$) падает под скользящим углом к поверхности
 - Получение real-time данных, однако ячейка возмущена

LEED
Si 7x7



RHEED
Si 7x7

Реальное vs. (обратное, дифракционное, или k) пространство

Реальное пространство (в котором расстояние между атомами измеряется в нм)



k -пространство (расстояние между дифракционными максимумами измеряется в нм^{-1})



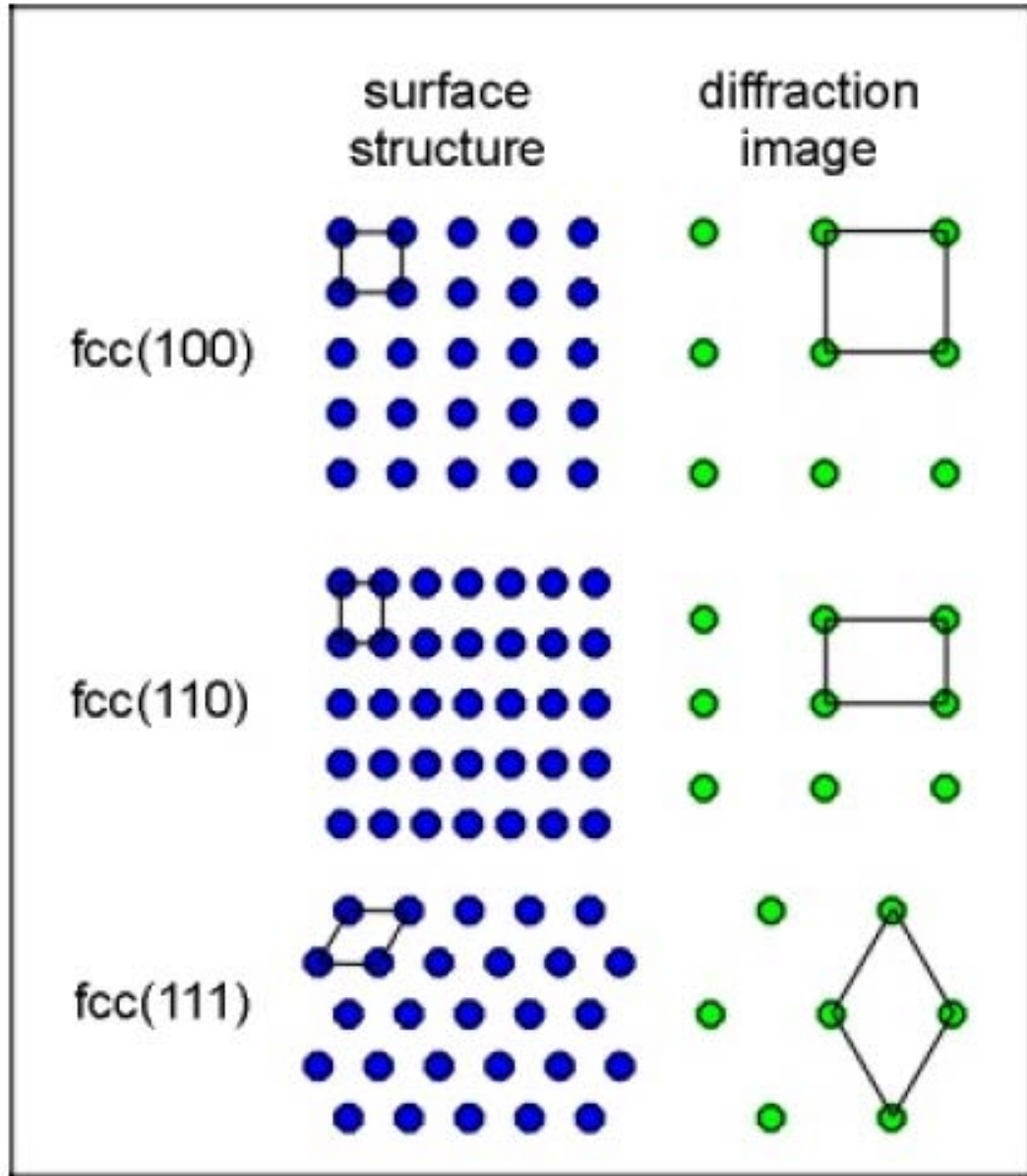
$$G = \frac{2\pi}{a}$$

вектор обратной решетки

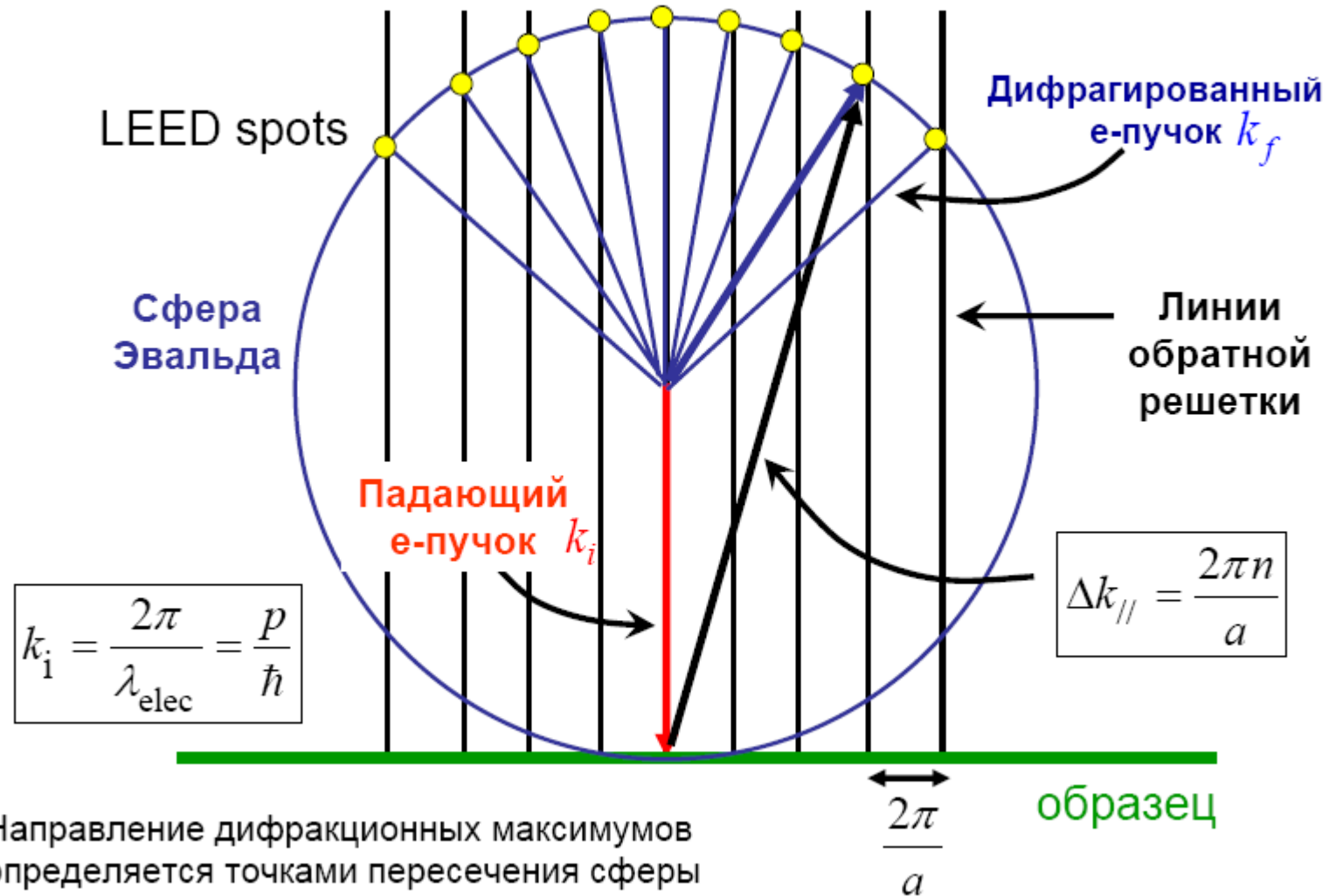
larger real-space



smaller k -space

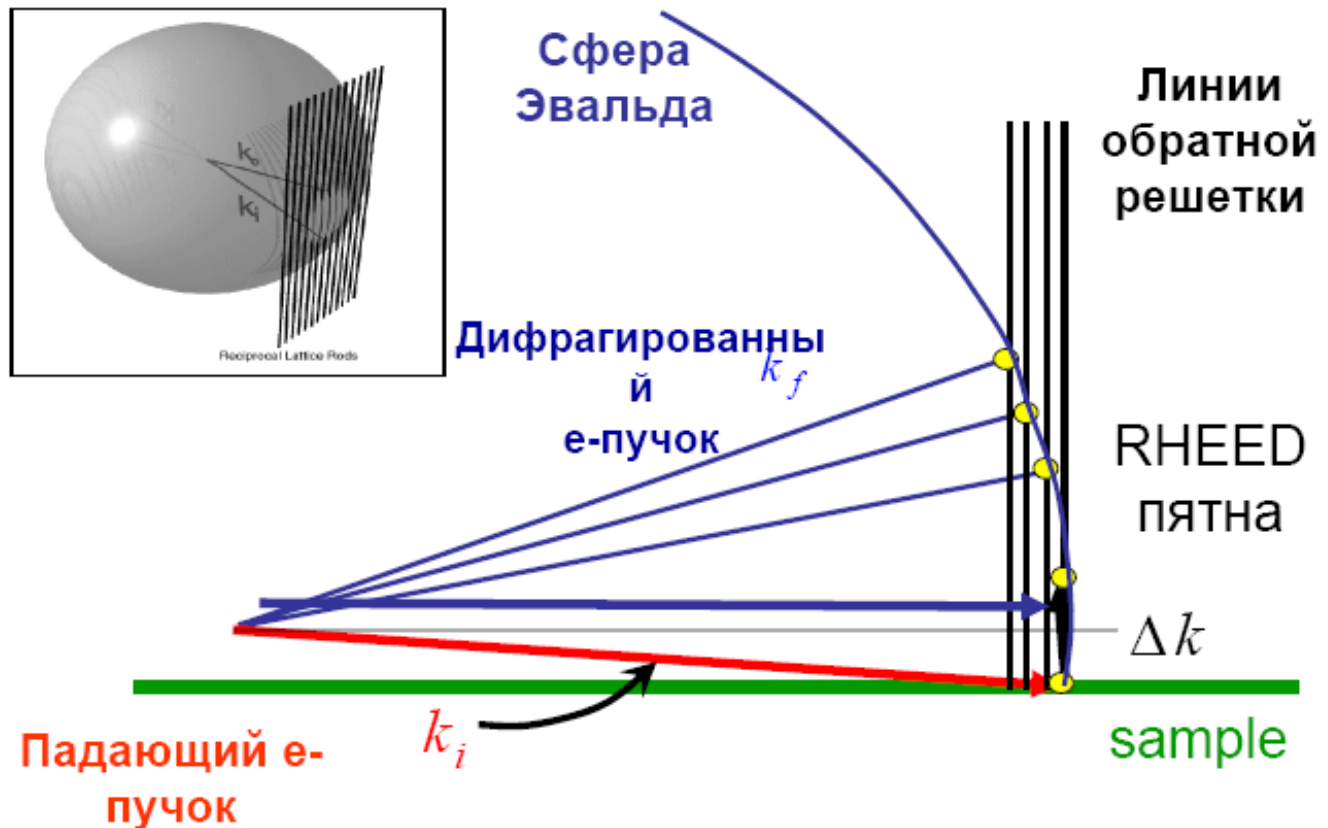


K-пространство: Сфера Эвальда для LEED



Направление дифракционных максимумов определяется точками пересечения сферы Эвальда радиусом k_i с линиями обратной решетки

k-пространство: Сфера Эвальда для RHEED



Для медленных электронов (150 эВ) длина волны $\sim 1 \text{ \AA}$.

Для быстрых электронов ($\sim 15\,000 \text{ эВ}$) длина волны $\sim 0,1 \text{ \AA}$.

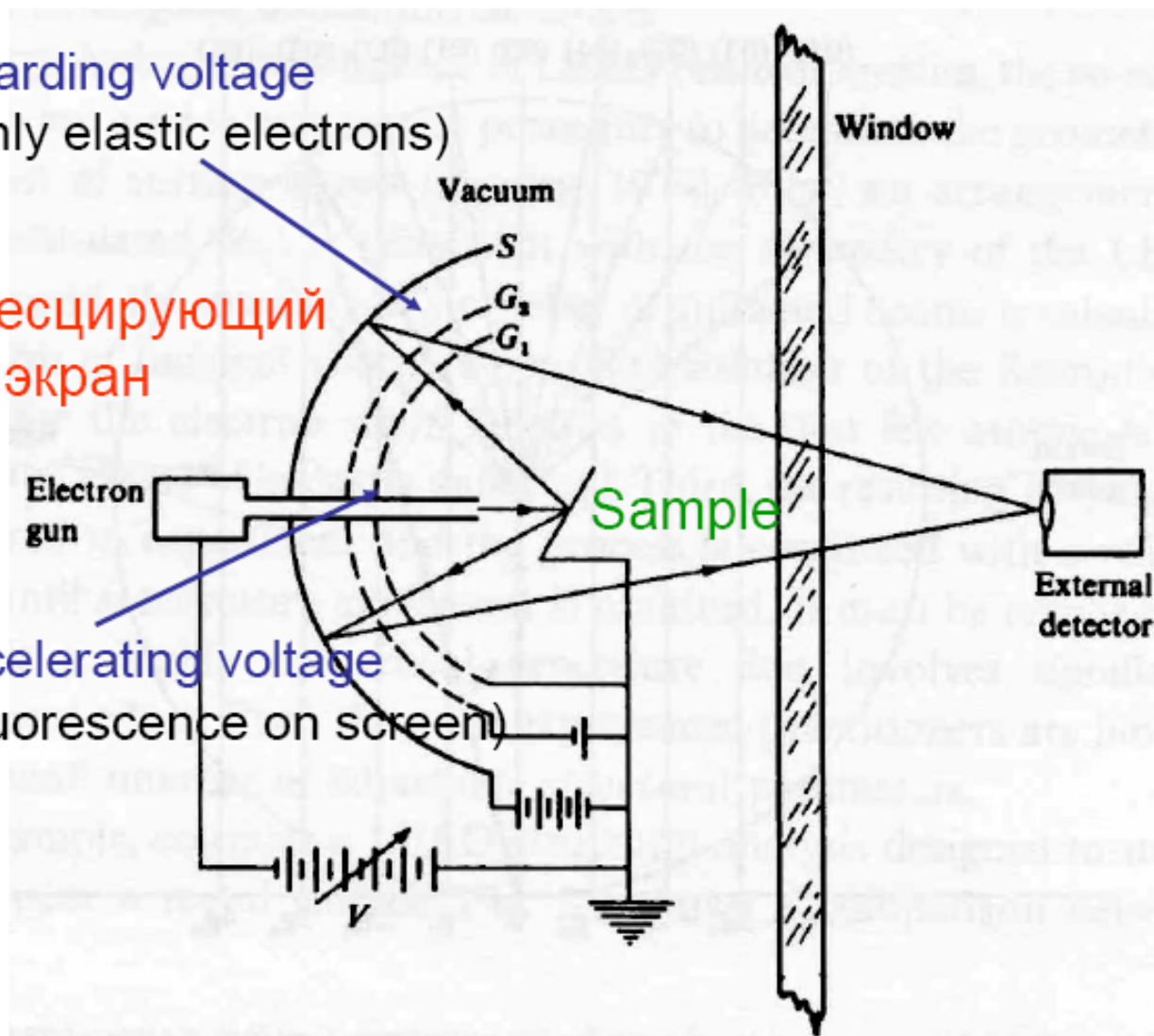
Поэтому сфера Эвальда для быстрых электронов очень велика по отношению к расстоянию между линиями обратной решетки. Сфера Эвальда в этом случае пересекает стержни обратной решетки не в отдельных точках, а в виде полосы (сливающихся точек). По этой причине картины ДОБЭ представляются не отдельными дифракционными пятнами, а виде дифракционных полос.

LEED: принципиальная схема

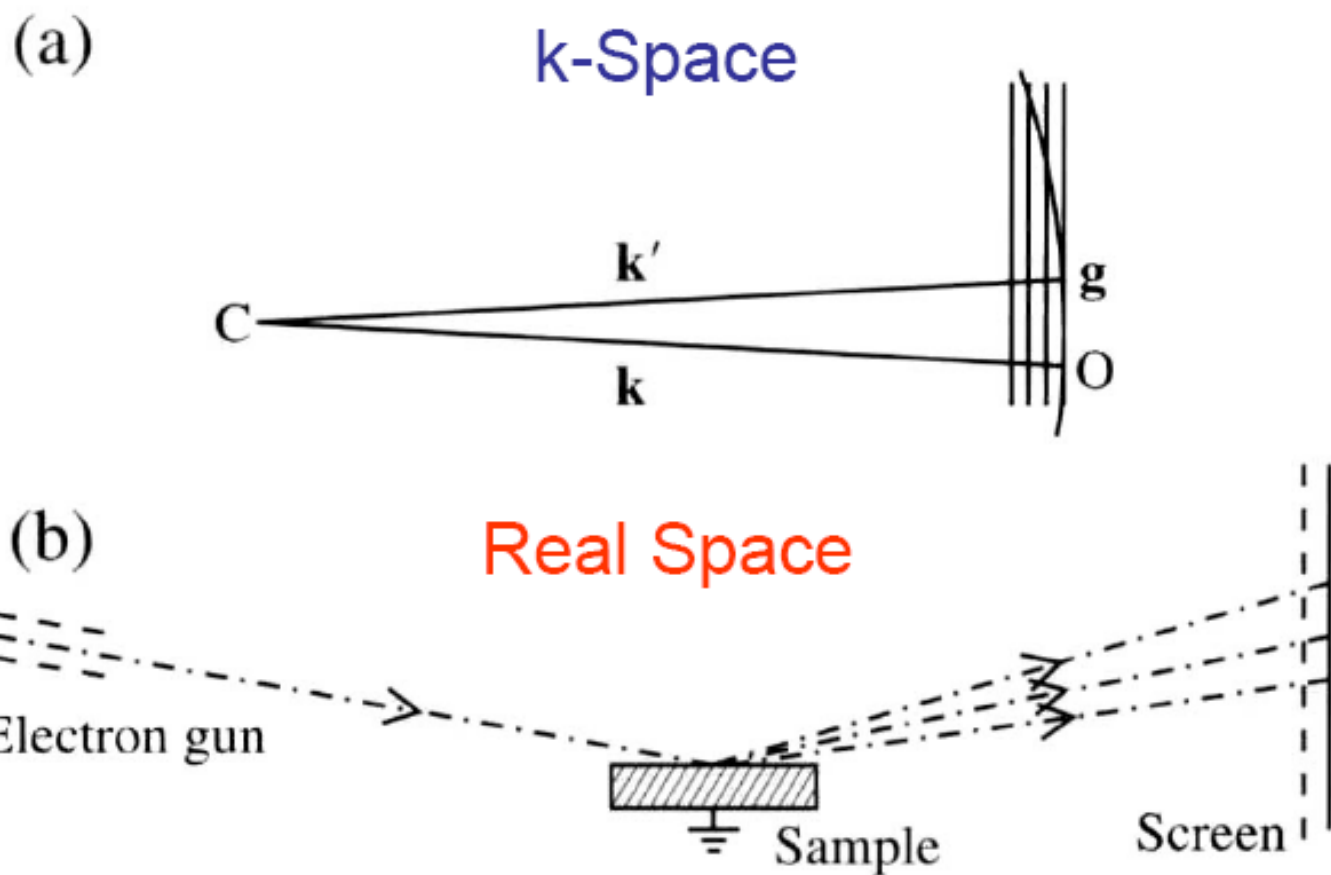
Grid 1: retarding voltage
(selects only elastic electrons)

Флуоресцирующий
экран

Grid 2: accelerating voltage
(creates fluorescence on screen)



RHEED: Принципиальная схема



- RHEED has higher energy (keV) and lower angle (2°) vs. LEED.
- Real-time data acquisition possible, but diffraction pattern is distorted.

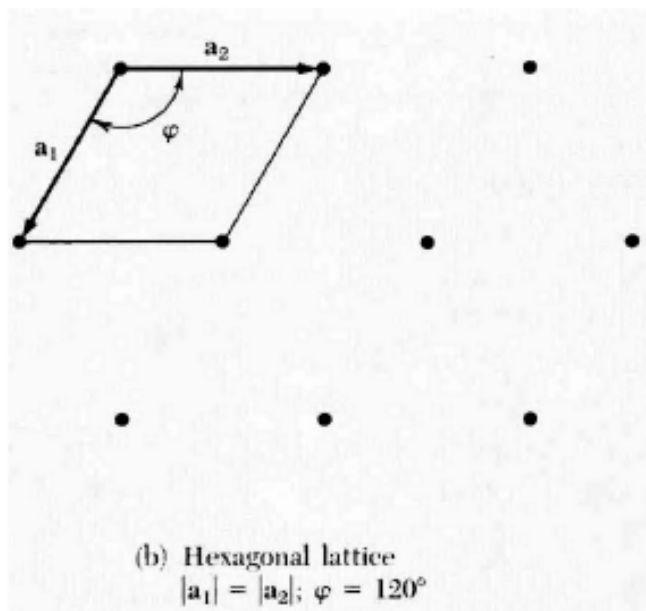
Реконструкция поверхности – образование на чистой поверхности монокристалла структуры, элементарная ячейка которой имеет период, отличающийся от периода в объеме кристалла.

В общем случае реконструированная ячейка имеет размер $(n \times m)\theta$ (θ - угол между поверхностными векторами трансляций, n и m – коэффициенты пропорциональности между объемными и поверхностными векторами трансляций)

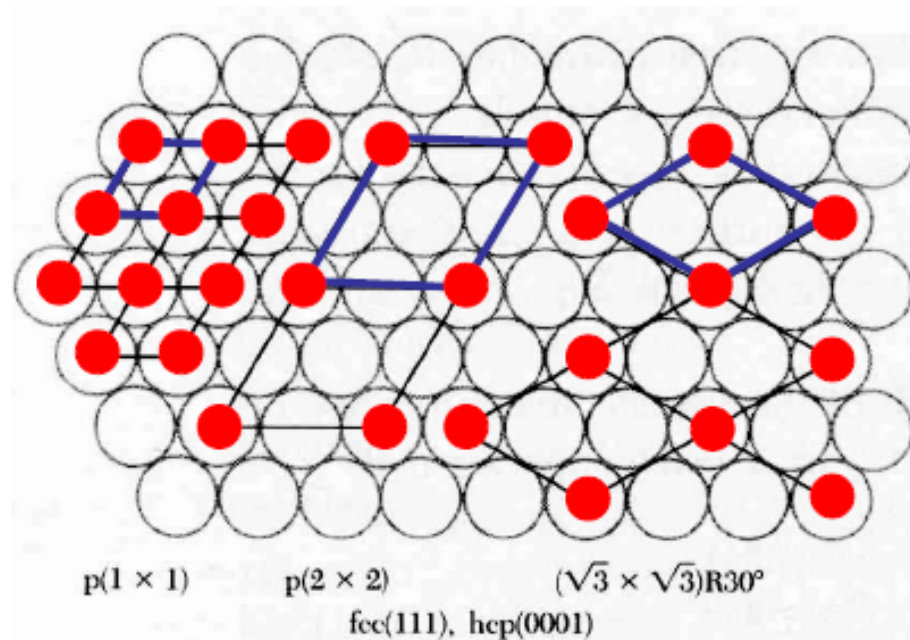
Реконструкция поверхности возникает вследствие наличия на сколе кристалла ненасыщенных (оборванных) ковалентных связей, которые замыкаются при перемещении атомов на поверхности.

Реконструкция поверхности. Пример гексагональной решетки

Объемная
элементарная
ячейка

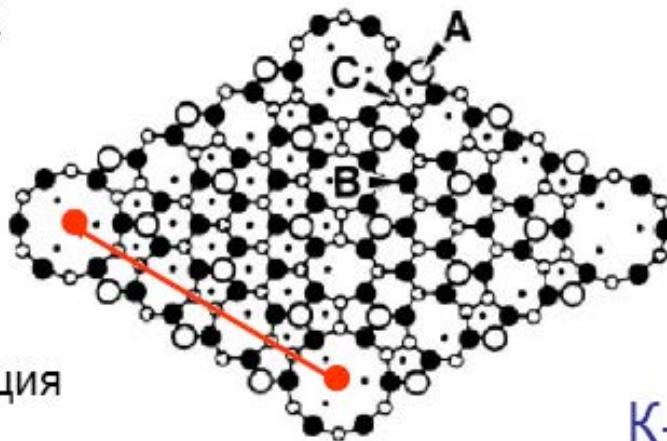


1x1, 2x2, $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$
Реконструкция



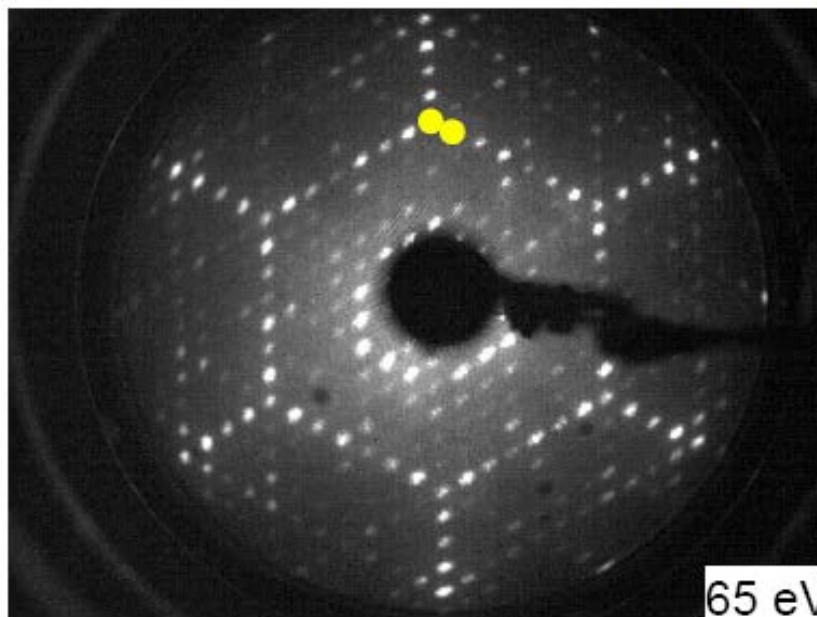
ДМЭ: Si(111)7x7

Реальное пространство:
Поверхностные атомы Si



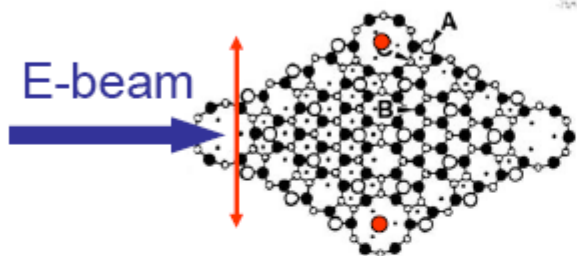
7×7 реконструкция

К-пространство

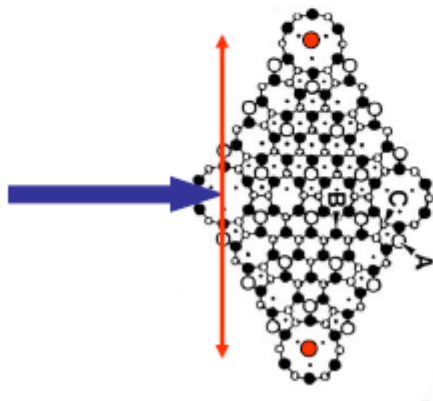


65 eV

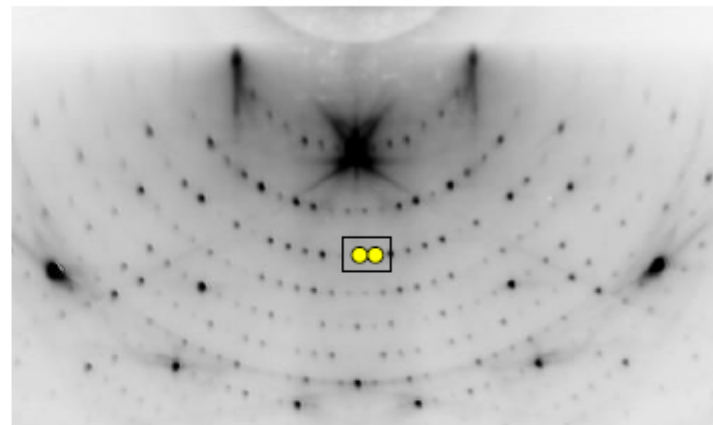
RHEED: Si(111)-7x7



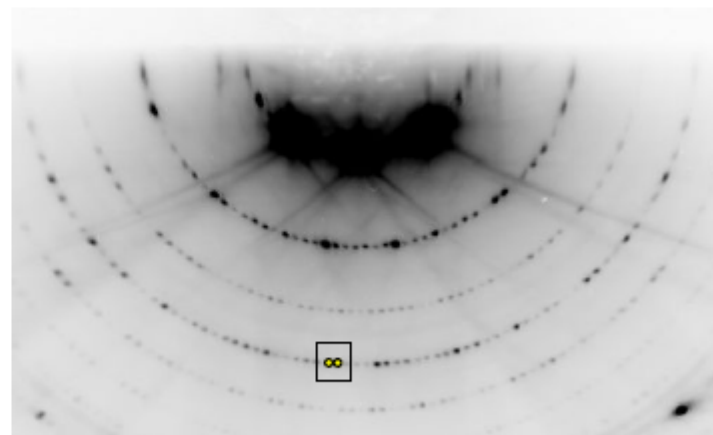
Real Space: Smaller period \perp e-beam



Real Space: Larger period \perp e-beam



k-Space: Larger period \perp e-beam



k-Space: Smaller period \perp e-beam