



***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ
ГЛАЗАМИ ХИМИКА-ТЕОРЕТИКА***

КРАТКИЙ ПЕРЕЧЕНЬ МЕТОДОВ



| Acronym | Technique |
|------------------------------|---|
| <u>AEAPS</u> | Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy |
| <u>AES</u> | Auger Electron Spectroscopy |
| <u>AFM</u> | Atomic Force Microscopy |
| <u>APECS</u> | Auger Photoelectron Coincidence Spectroscopy |
| <u>APFIM</u> | Atom Probe Field Ion Microscopy |
| <u>APS</u> | Appearance Potential Spectroscopy |
| <u>ARPES</u> | Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy |
| <u>ARUPS</u> | Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy |
| <u>ATR</u> | Attenuated Total Reflection |
| <u>BEEM</u> | Ballistic Electron Emission Microscopy |
| <u>BIS</u> | Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy |
| <u>CFM</u> | Chemical Force Microscopy |
| <u>CHA</u> | Concentric Hemispherical Analyser |
| <u>CMA</u> | Cylindrical Mirror Analyser |
| <u>CPD</u> | Contact Potential Difference |

| | |
|--|--|
| <u>CVD</u> | Chemical Vapour Deposition |
| <u>DAFS</u> | Diffraction Anomalous Fine Structure |
| <u>DAPS</u> | Disappearance Potential Spectroscopy |
| <u>DRIFT</u> | Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform |
| <u>EAPFS</u> | Extended Appearance Potential Fine Structure |
| <u>EDX</u> | Energy Dispersive X-ray Analysis |
| <u>EELS</u> | Electron Energy Loss Spectroscopy |
| | Ellipsometry, see <u>RDS</u> |
| <u>EMS</u> | Electron Momentum Spectroscopy |
| <u>EPMA</u> | Electron Probe Micro-Analysis |
| <u>ESCA</u> | Electron Spectroscopy for Chemical Analysis |
| <u>ESD</u> | Electron Stimulated Desorption |
| <u>ESDIA</u> <u>D</u> | Electron Stimulated Desorption Ion Angle Distributions |
| <u>EXAF</u> <u>S</u> | Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| <u>FEM</u> | Field Emission Microscopy |
| <u>FIM</u> | Field Ion Microscopy |

ПРОДОЛЖЕНИЕ КРАТКОГО ПЕРЕЧНЯ МЕТОДОВ



| | |
|---------------------------------|--|
| <u>FTIR</u> | Fourier Transform Infra Red |
| <u>FT RA-IR</u> | Fourier Transform Reflectance-Absorbtion Infra Red |
| <u>HAS</u> | Helium Atom Scattering |
| <u>HDA</u> | Hemispherical Deflection Analyser |
| <u>HEIS</u> | High Energy Ion Scattering |
| <u>HREE LS</u> | High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy |
| <u>IETS</u> | Inelastic electron tunneling spectroscopy |
| <u>KRIPE S</u> | k-Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy |
| <u>ILS</u> | Ionisation Loss Spectroscopy |
| <u>INS</u> | Ion Neutralisation Spectroscopy |
| <u>IPES</u> | Inverse Photoemission Spectroscopy |
| <u>IRAS</u> | Infra-Red Absorbtion Spectroscopy |
| <u>ISS</u> | Ion Scattering Spectroscopy |
| <u>LEED</u> | Low Energy Electron Diffraction |
| <u>LEEM</u> | Low Energy Electron Microscopy |
| <u>LEIS</u> | Low Energy Ion Scattering |
| <u>LFM</u> | Lateral Force Microscopy |

| | |
|-------------------------------|---|
| <u>MBE</u> | Molecular Beam Epitaxy |
| <u>MBS</u> | Molecular Beam Scattering |
| <u>MCXD</u> | Magnetic Circular X-ray Dichroism |
| <u>MEIS</u> | Medium Energy Ion Scattering |
| <u>MFM</u> | Magnetic Force Microscopy |
| <u>MIES</u> | Metastable Impact Electron Spectroscopy |
| <u>MIR</u> | Multiple Internal Reflection |
| <u>MOCVD</u> | Metal Organic Chemical Vapour Deposition |
| <u>MOKE</u> | Magneto-Optic Kerr Effect |
| <u>NIXSW</u> | Normal Incidence X-ray Standing Wave |
| <u>NEXAFS</u> | Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure |
| <u>NSOM</u> | Near Field Scanning Optical Microscopy |
| <u>PAES</u> | Positron annihilation Auger Electron Spectroscopy |
| <u>PECVD</u> | Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition |
| <u>PEEM</u> | Photo Emission Electron Microscopy |
| <u>Ph.D.</u> | Photoelectron Diffraction |

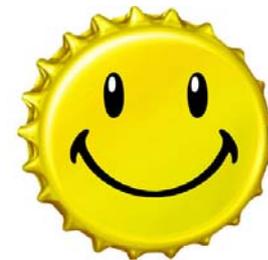
ДАЛЬНЕЙШЕЕ ПРОДОЛЖЕНИЕ КРАТКОГО ПЕРЕЧНЯ МЕТОДОВ



| | |
|------------------------------------|---|
| <u>PIXE</u> | Proton Induced X-ray Emission |
| <u>PSD</u> | Photon Stimulated Desorption |
| <u>RAIRS</u> | Reflection Absorbtion Infra-Red Spectroscopy |
| <u>RAS</u> | Reflectance Anisotropy Spectroscopy |
| <u>RBS</u> | Rutherford Back Scattering |
| <u>RDS</u> | Reflectance Difference Spectroscopy |
| <u>REFL EXAF S</u> | Reflection Extended X-ray Absorption Fine Structure |
| <u>RFA</u> | Retarding Field Analyser |
| <u>RHEE D</u> | Reflection High Energy Electron Diffraction |
| <u>RIFS</u> | Reflectometric Interference Spectroscopy |
| <u>SAM</u> | Scanning Auger Microscopy |
| <u>SEM</u> | Scanning Electron Microscopy |
| <u>SEMP A</u> | Scanning Electron Microscopy with Polarisation Analysis |
| <u>SERS</u> | Surface Enhanced Raman Scattering |
| <u>SEXA FS</u> | Surface Extended X-ray Absorption Spectroscopy |

| | |
|--------------------------------|---|
| <u>SHG</u> | Second Harmonic Generation |
| <u>SH-MOKE</u> | Second Harmonic Magneto-Optic Kerr Effect |
| <u>SIMS</u> | Secondary Ion Mass Spectrometry |
| <u>SKS</u> | Scanning Kinetic Spectroscopy |
| <u>SMOKE</u> | Surface Magneto-Optic Kerr Effect |
| <u>SNMS</u> | Sputtered Neutral Mass Spectrometry |
| <u>SNOM</u> | Scanning Near Field Optical Microscopy |
| <u>SPIES</u> | Spin Polarised Inverse Photoemission Spectroscopy |
| <u>SPEEL S</u> | Spin Polarised Electron Energy Loss Spectroscopy |
| <u>SPLEE D</u> | Spin Polarised Low Energy Electron Diffraction |
| <u>SPM</u> | Scanning Probe Microscopy |
| <u>SPR</u> | Surface Plasmon Resonance |
| <u>SPUPS</u> | Spin Polarised Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy |
| <u>SPXPS</u> | Spin Polarised X-ray Photoelectron Spectroscopy |
| <u>STM</u> | Scanning Tunnelling Microscopy |

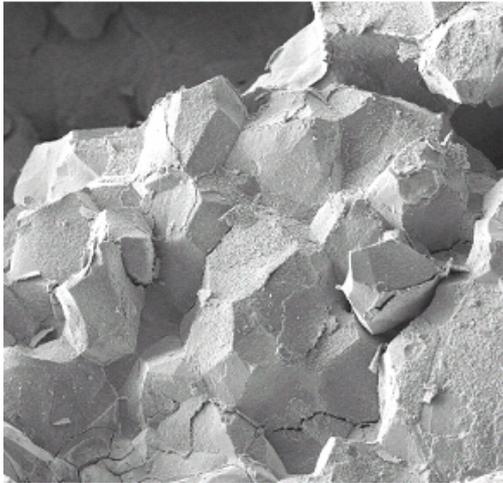
ОКОНЧАНИЕ КРАТКОГО ПЕРЕЧНЯ МЕТОДОВ



| | |
|------------------------------|--|
| <u>SXAPS</u> | Soft X-ray Appearance Potential Spectroscopy |
| <u>SXRD</u> | Surface X-ray Diffraction |
| <u>TDS</u> | Thermal Desorption Spectroscopy |
| <u>TEAS</u> | Thermal Energy Atom Scattering |
| <u>TIRF</u> | Total Internal Reflectance Fluorescence |
| <u>TPD</u> | Temperature Programmed Desorption |
| <u>TPRS</u> | Temperature Programmed Reaction Spectroscopy |
| <u>TXRF</u> | Total Reflection X-ray Fluorescence |
| <u>UHV</u> | Ultra High Vacuum |
| <u>UPS</u> | Ultraviolet Photoemission Spectroscopy |
| <u>XANES</u> | X-ray Absorption Near-Edge Structure |
| <u>XPD</u> | X-ray Photoelectron Diffraction |
| <u>XPS</u> | X-ray Photoemission Spectroscopy |
| <u>XRR</u> | X-ray Reflectometry |
| <u>XSW</u> | X-ray Standing Wave |

ИТОГО - 109

ЧИСТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ КАК ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

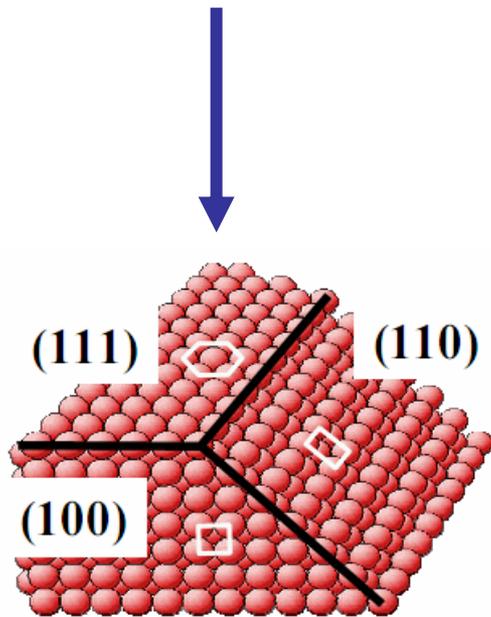


Поликристалл Cu; СТМ

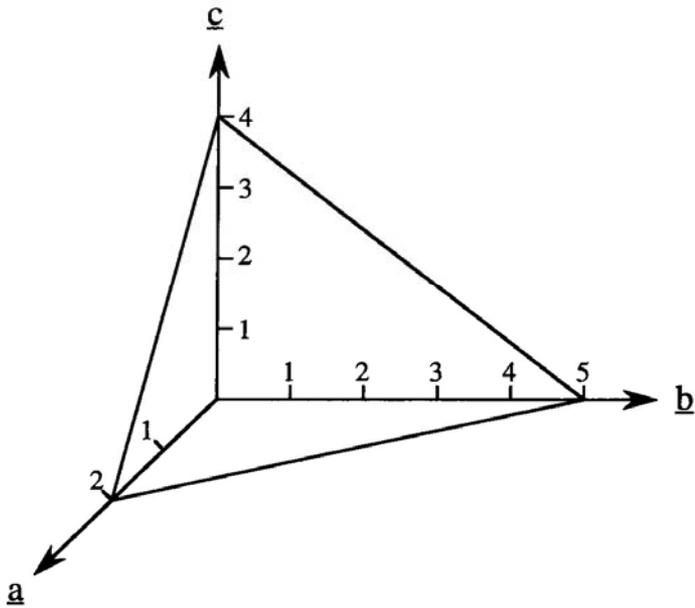
Естественная поверхность как объект исследования малоинформативна

Это возвращает к идее Лэнгмюра:

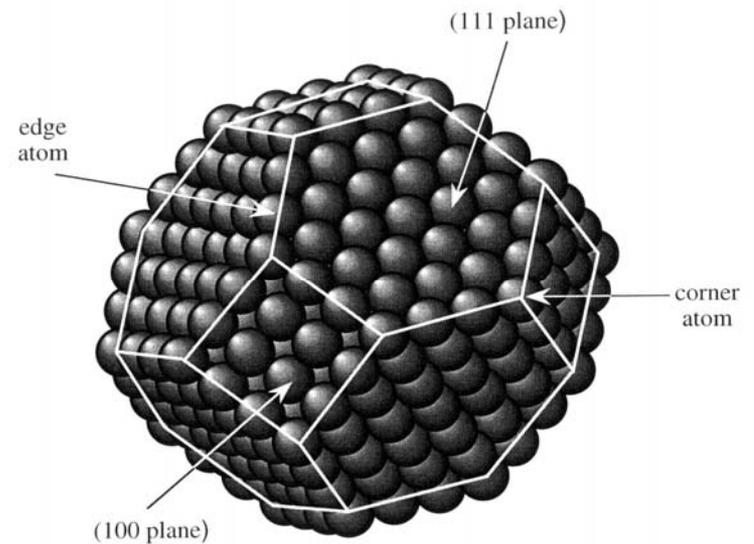
"Most finely divided catalysts must have structures of great complexity. In order to simplify our theoretical consideration of reactions at surfaces, let us confine our attention to reactions on plane surfaces. If the principles in this case are well understood, it should then be possible to extend the theory to the case of porous bodies." (1922)



Миллеровские индексы



1. Точки пересечения: 2, 5, 4
2. Обратные значения: $1/2, 1/5, 1/4$
3. $\times 20$: (10, 4, 5)



Частица металла

В приближении идеального газа:

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

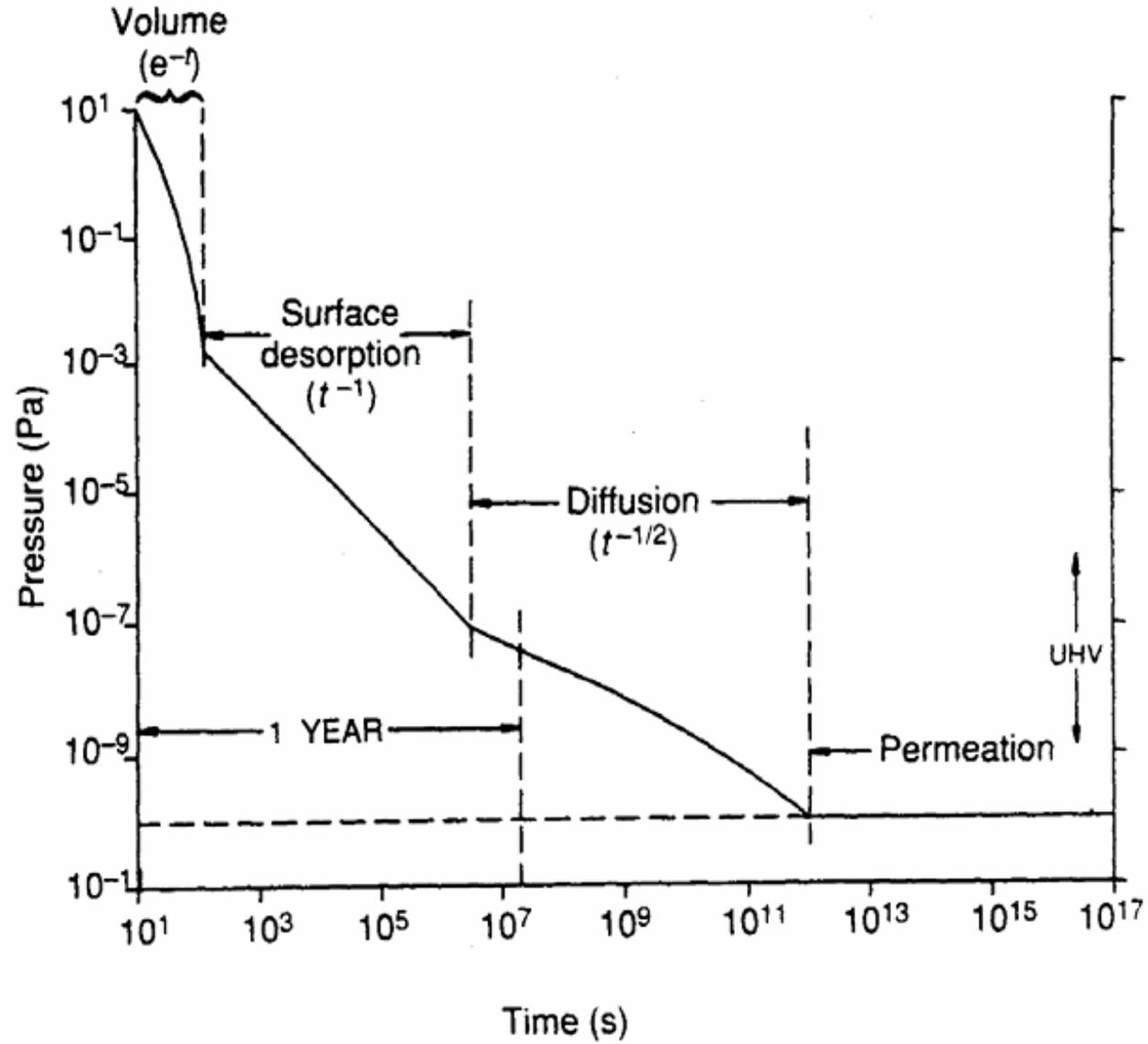
При $T=300$ К и $p=1$ атм $Z \sim 10^9$ с⁻¹

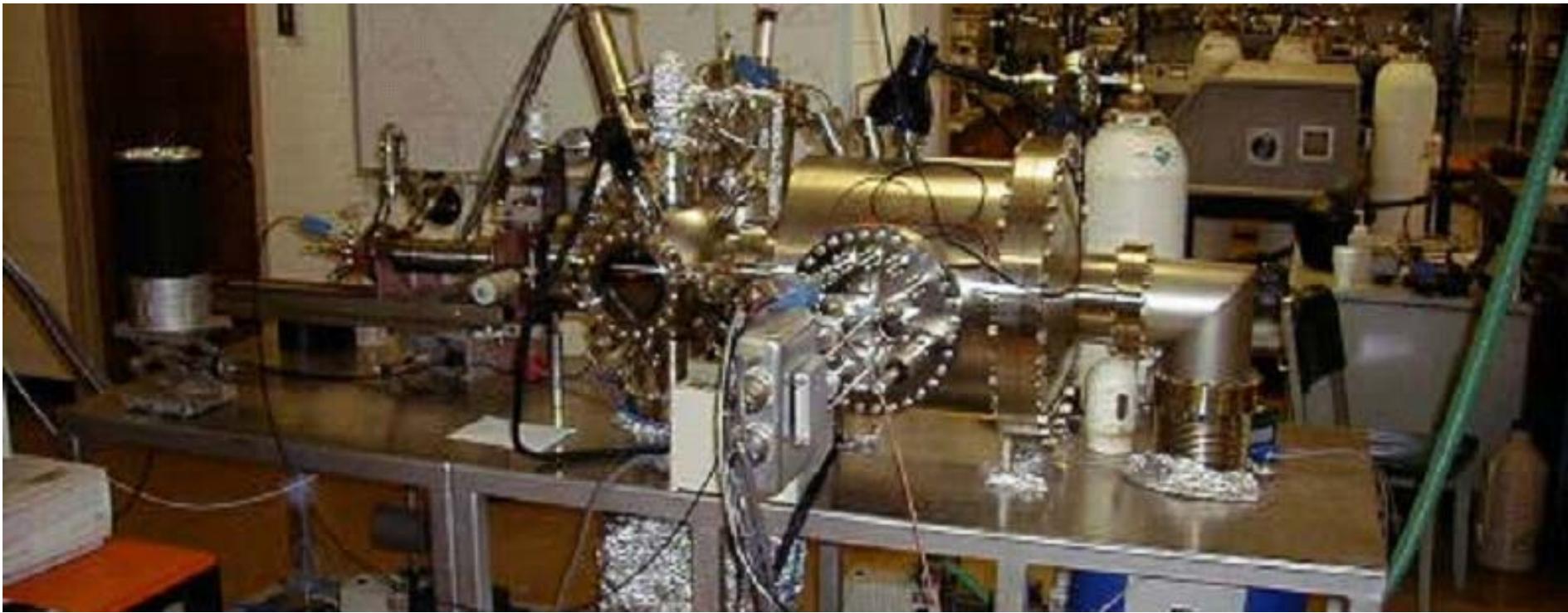
Отсюда можно оценить время жизни чистой поверхности:

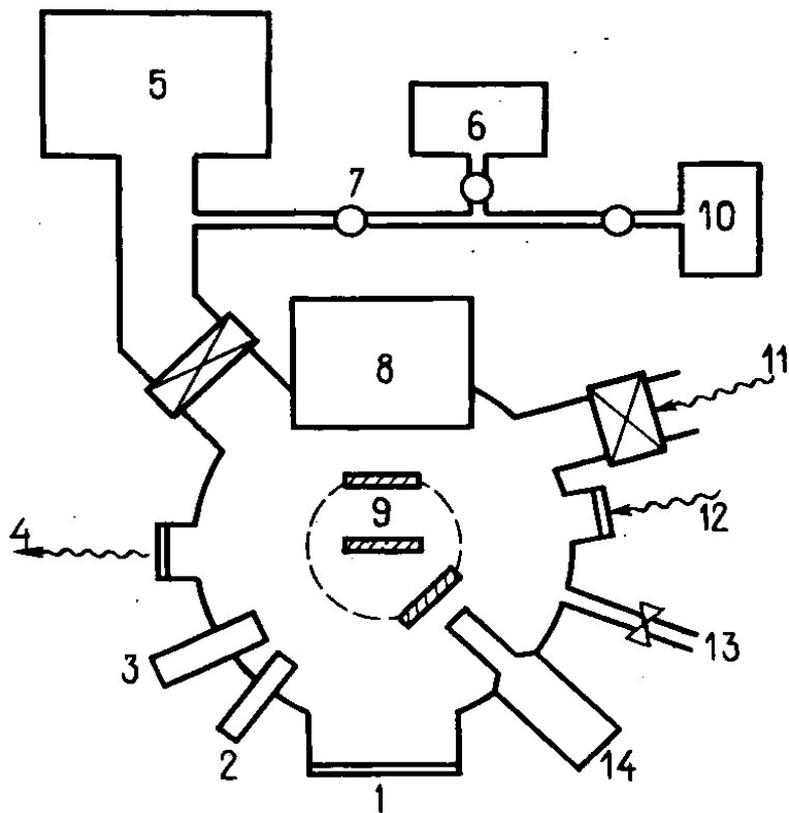
| p (атм) | t (с) |
|------------|-----------|
| 1 | 10^{-9} |
| 10^{-6} | 10^{-3} |
| 10^{-12} | 10^3 |

Это и определяет требования к уровню вакуума: $p < 10^{-11}$ атм
(ультравысокий вакуум)

Ультравысокий вакуум достигается ступенчато с помощью системы насосов







Вакуумная система:

- Ротационный насос – 10
- Сорбционный насос – 6
- Ионный насос – 5
- Вентили – 7
- Вакуумметр – 2

Источники:

- УФ – 11
- ИК – 12
- аргоновая ионная пушка – 3
- газа - 13

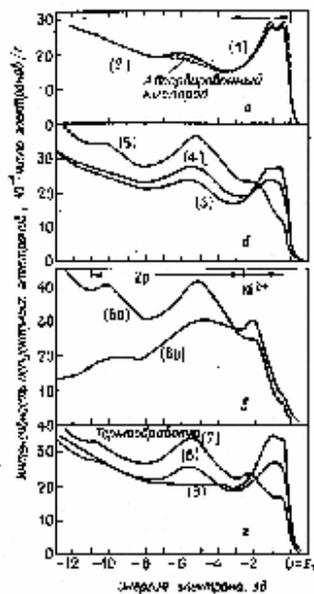
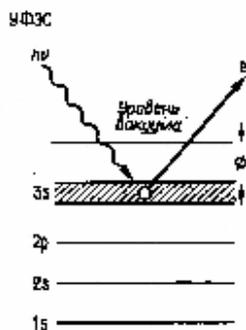
Методы:

- ИК - 4
- ДМЭ, ОЭС, УФЭС – 8

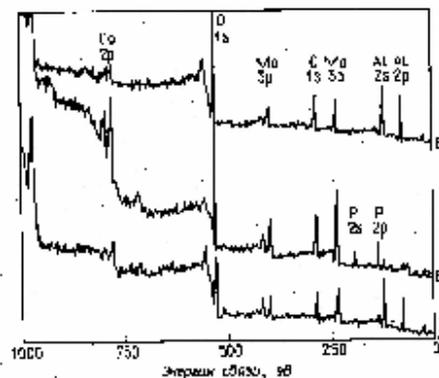
Что измеряют?

- Химический состав поверхности
- Геометрия поверхности + колебательные состояния
- Электронные состояния поверхности

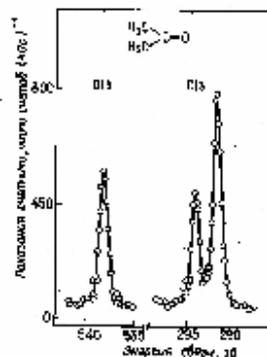
ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



УФЭ-спектр поверхности Ni с адсорбированным кислородом



РФЭ-спектры поверхности молибдата кобальта на оксиде алюминия

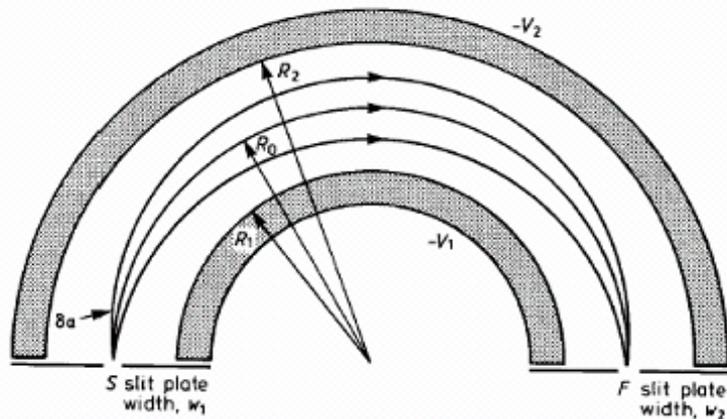


Химический сдвиг в РФЭ спектре ацетона

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Требуется:

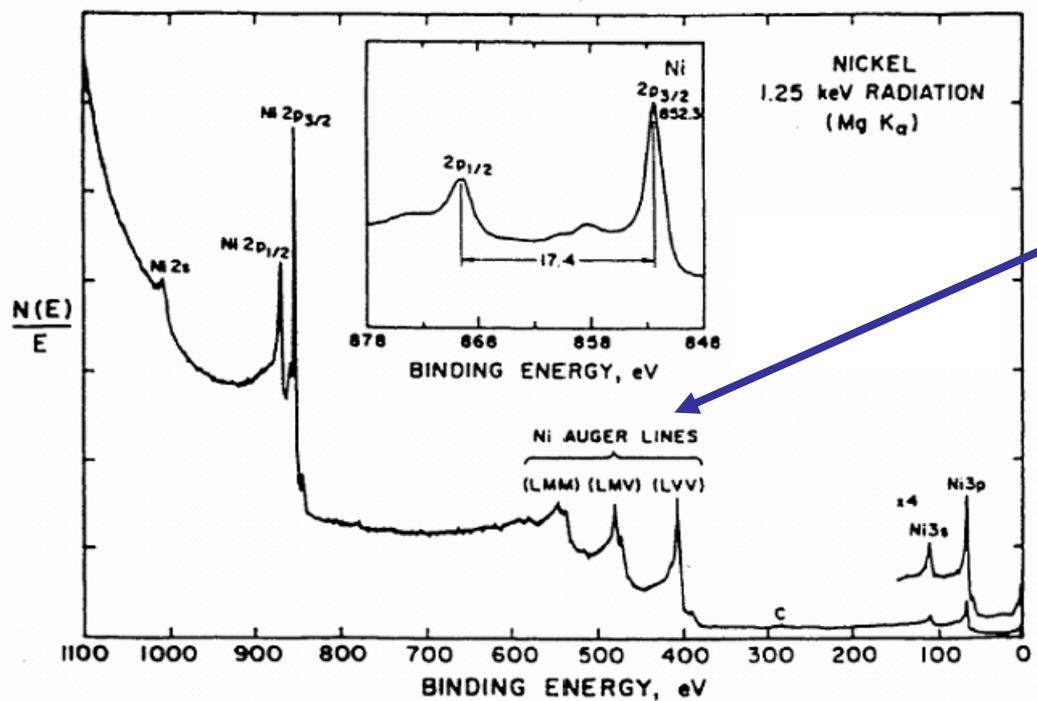
- Монохроматическое рентгеновское излучение $1.2 \text{ keV} < h\nu < 1.4 \text{ keV}$
 - Линия Al K_{α} ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) или Mg K_{α} ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$)
 - Синхротронное излучение: плавная настройка в широком диапазоне энергий.
- Чувствительные анализаторы с большим углом охвата



Первичный спектр позволяет определить химический состав по энергиям связи выбитых электронов:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi$$

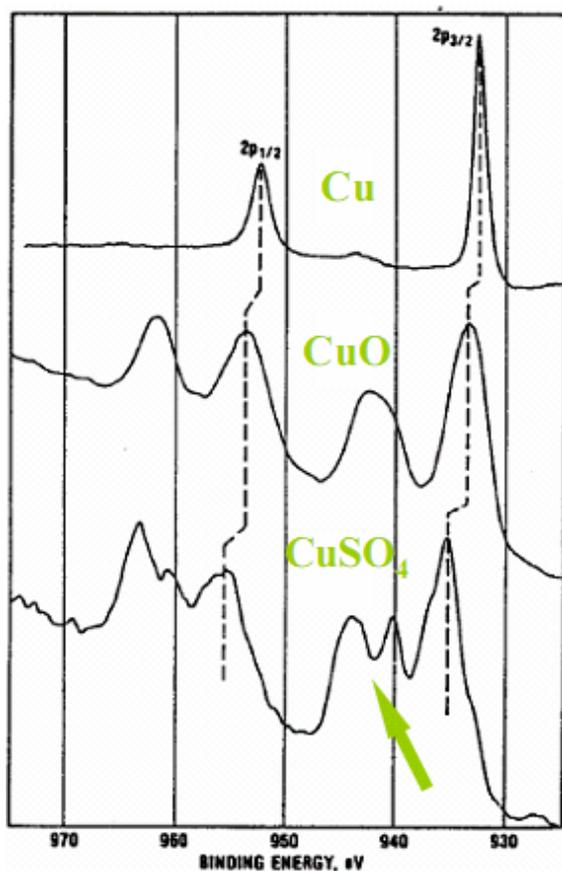
Если энергия облучения меньше работы выхода Φ , эмиссия электронов не происходит, что позволяет определить работу выхода.



Помимо основных линий, в спектре регистрируются линии, не зависящие от $h\nu$ - Оже-линии

Вторичная структура спектра.

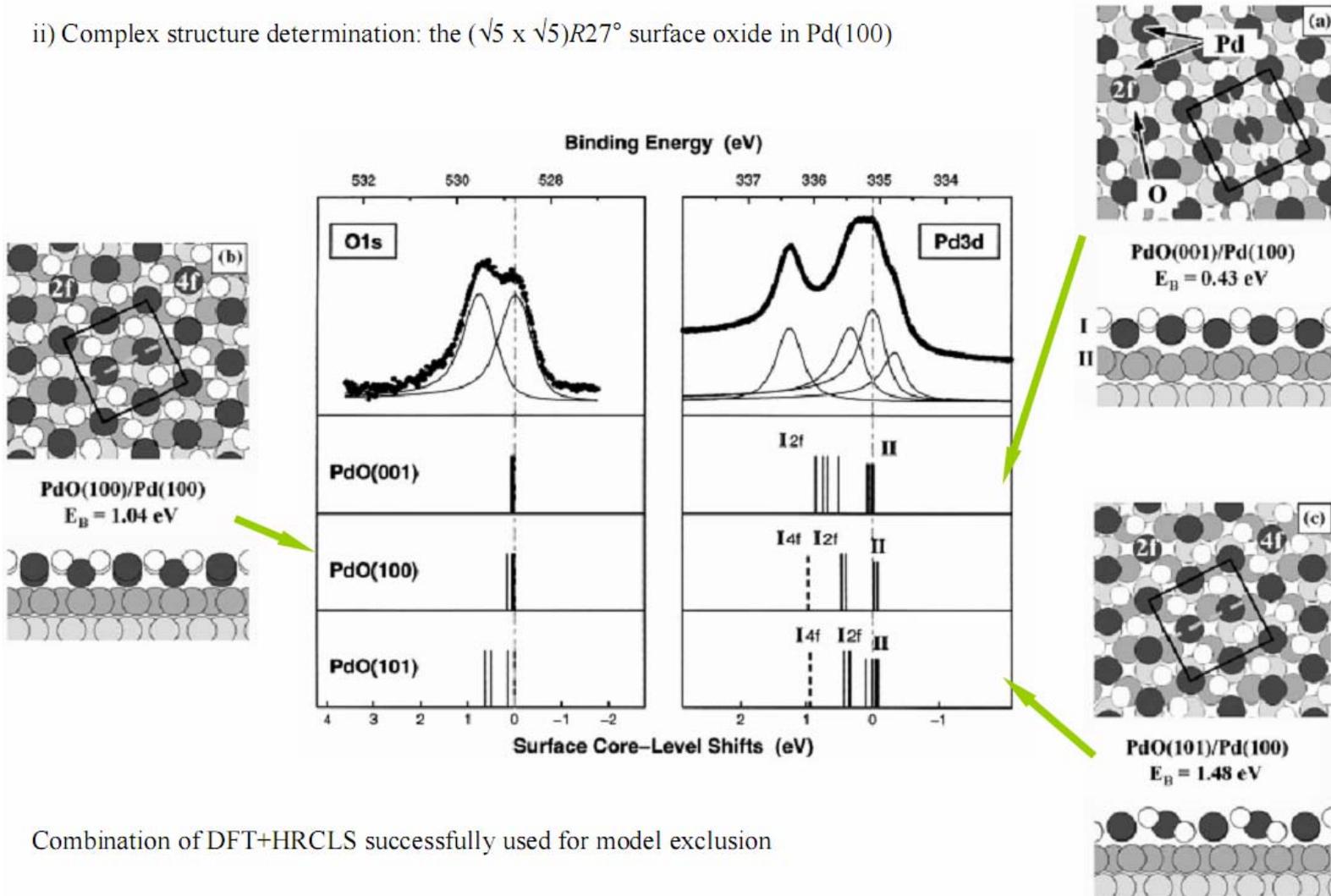
В спектре помимо основных линий могут содержаться сателлиты. Они позволяют судить об окружении атома.



Если добавляется пространственное разрешение (сканирование), то говорят о **фотоэлектронной эмиссионной микроскопии**

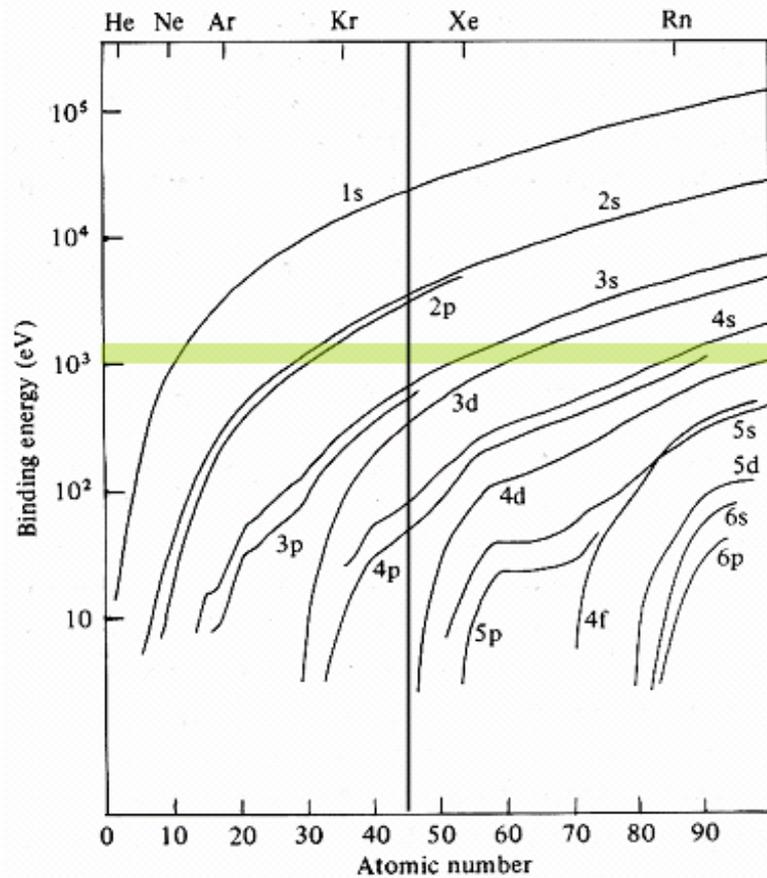
Гораздо более высокий уровень обработки результатов

ii) Complex structure determination: the $(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R27^\circ$ surface oxide in Pd(100)

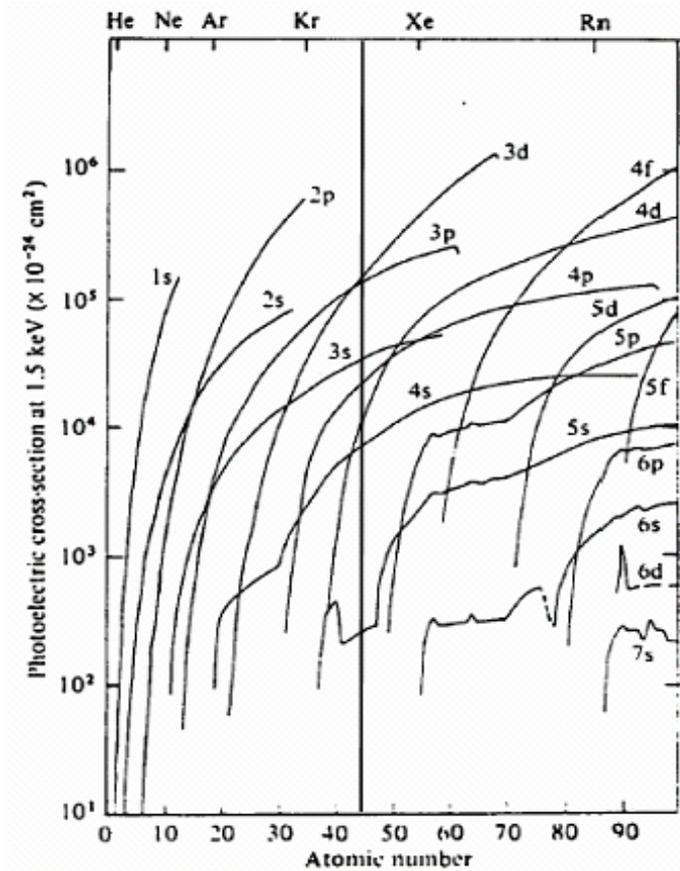


Combination of DFT+HRCLS successfully used for model exclusion

Еще два существенных фактора



Энергии связи остовных электронов

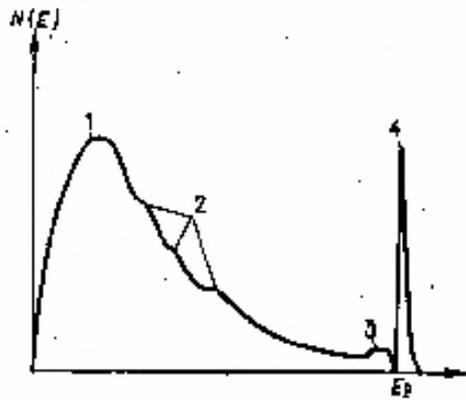
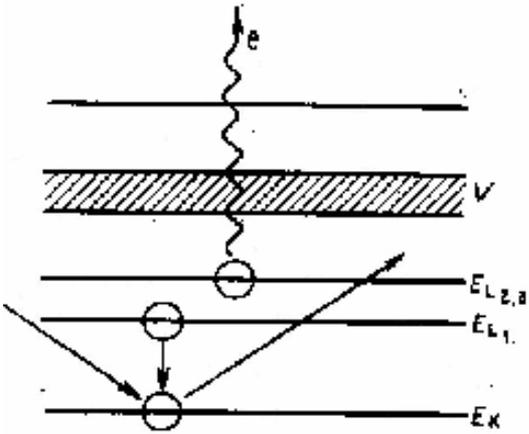


Пересечение энергий подболочек

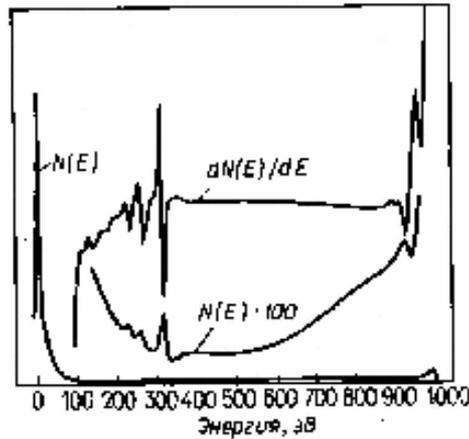
ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

- + Прямое количественное определение химического состава
 - + Высокая чувствительность для многих элементов
 - + Информация о химическом окружении атома
 - + Возможность работать при высоких давлениях
 - + Возможность определять сложные структуры
-
- Сложное дорогостоящее оборудование
 - Низкая чувствительность по отношению к H и He
 - Глубина проникновения зависит от энергии падающего излучения
 - Количественное определение основывается на использовании эмпирических таблиц
 - Поверхности изоляторов приобретают заряд
 - Для высокого разрешения требуется синхротронное излучение
 - Спектры бывают сильно осложнены линиями-спутниками

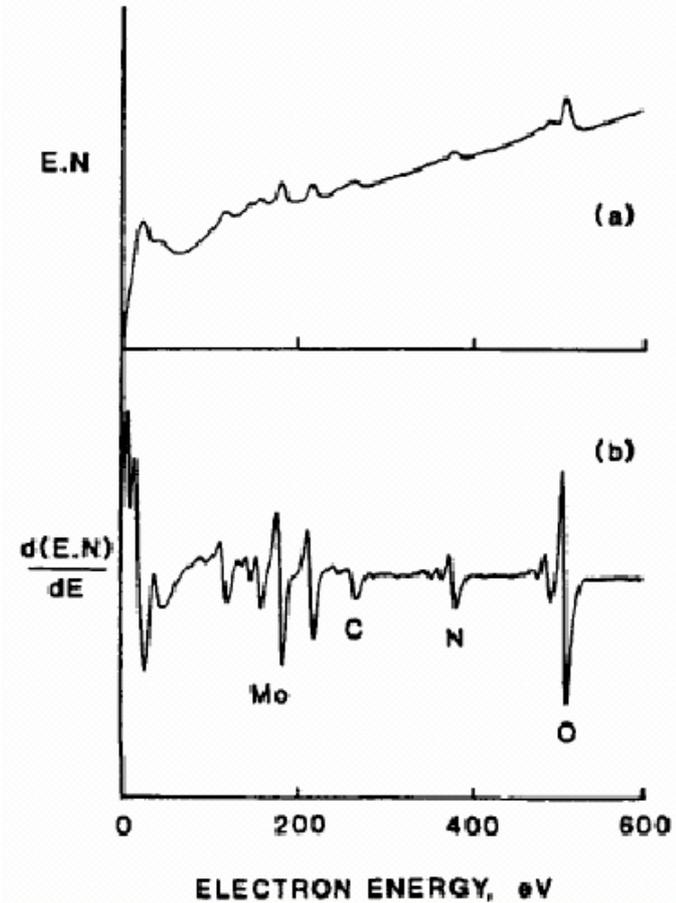
ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ



1. вторичные электроны
2. оже-электроны
3. потери
4. упругое рассеяние



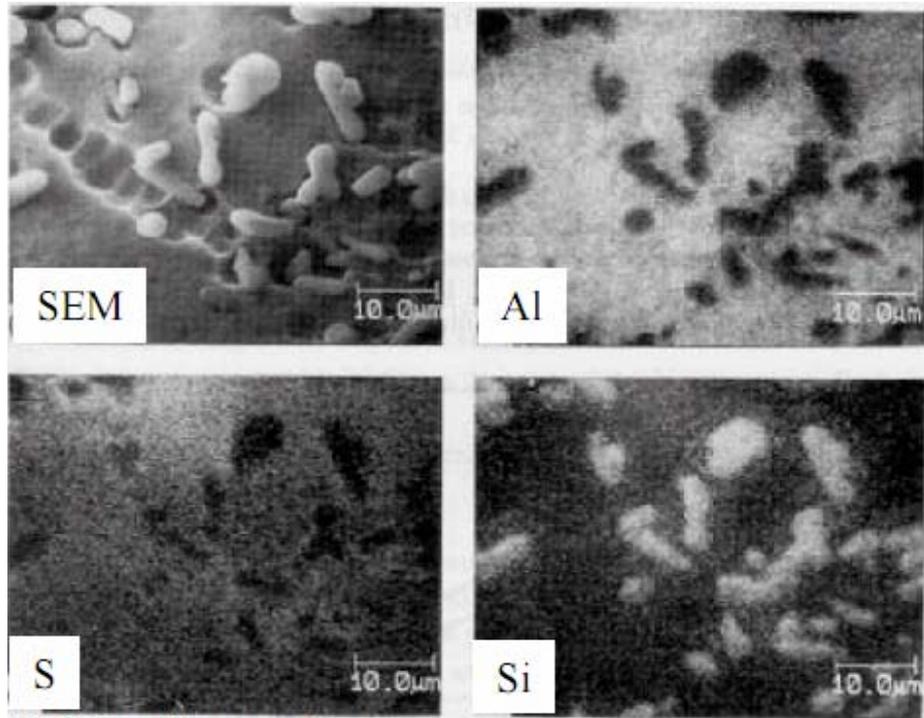
$L_{3M_{2,3}M_{4,5}}$



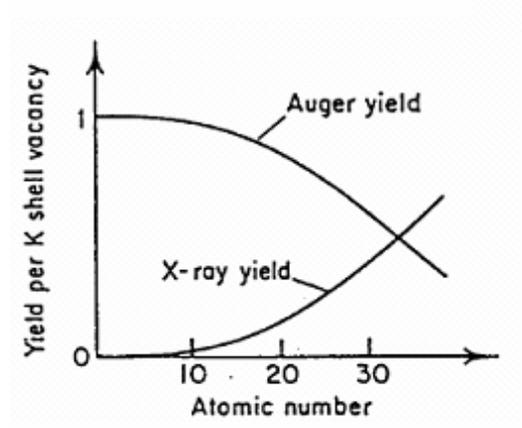
ELECTRON ENERGY, eV

ОСОБЕННОСТИ, ДОСТОИНСТВА, НЕДОСТАТКИ

- + **ОЖЕ-СПЕКТР НЕ ЗАВИСИТ ОТ ЭНЕРГИИ ЗОНДИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ**
- + В качестве зондирующего излучения часто используют электроны – дешевле
- + Сканирование обеспечивает пространственное разрешение $\sim 1\mu\text{m}$
- Чувствительность ниже, чем у РФС: 1% ML
- Не видит H, He и Li
- Калибровочные константы менее точны



AlSiMg alloy surface



Широко используется как относительно недорогой количественный метод

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Принцип действия такой же, как и рентгеновской.

Но регистрирует валентные электроны

Важная особенность: сохраняются и энергия и импульс.

Но в простом методе можно зарегистрировать только $k_{||}$

ARUPS = Angular resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy

Метод с разрешением по углам вылета электронов дает возможность определить k_{\perp} .

И тем самым получить представление о поверхностных уровнях.

INVERSE PHOTOEMISSION PROCESSES

Эта информация существенно дополняется обращенной спектроскопией: электрон направляется на поверхность и занимает вакантную орбиталь, и в результате вылетает фотон, энергия которого регистрируется. Есть два варианта метода

BIS = Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy

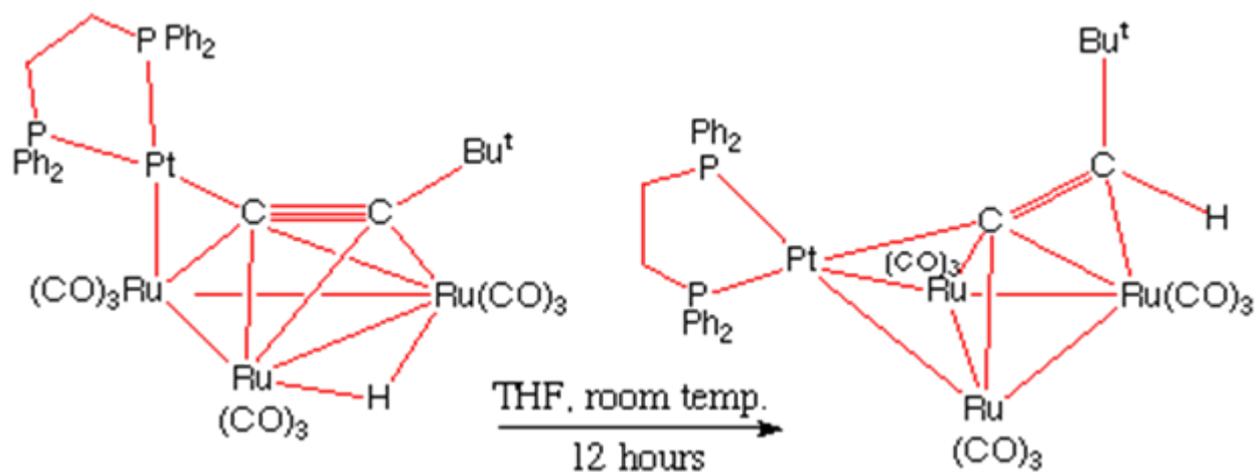
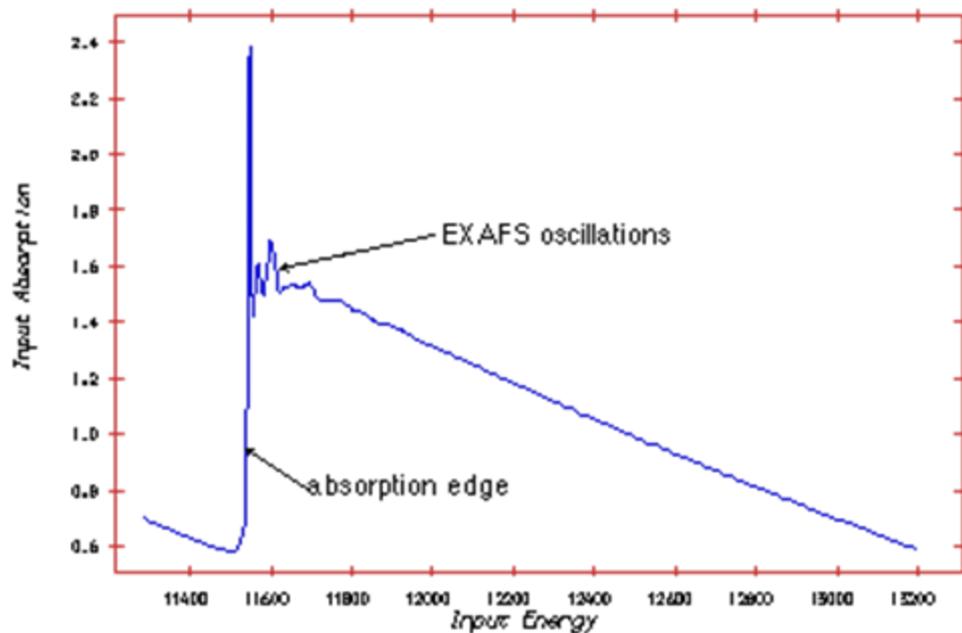
Энергия электронов меняется; фотоны регистрируются при одном значении энергии

KRIPES = k-Resolved Inverse Photoemission Spectroscopy

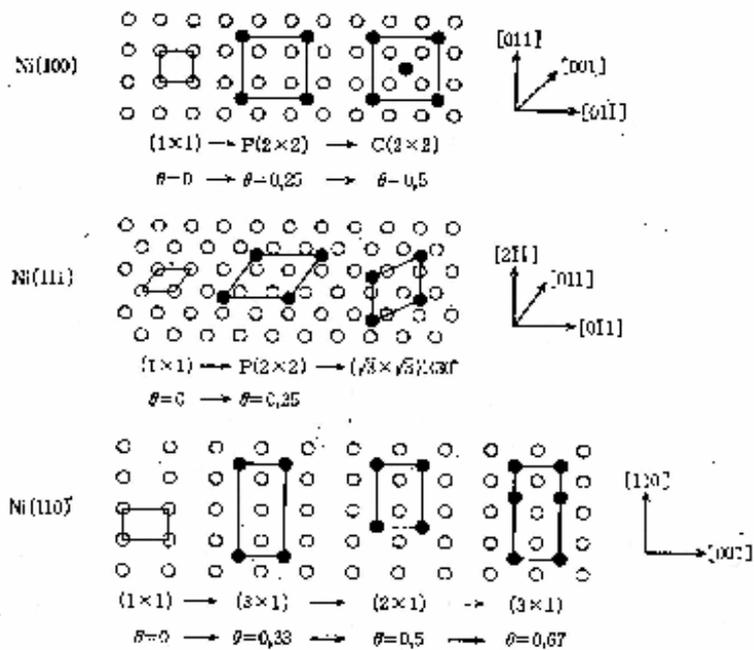
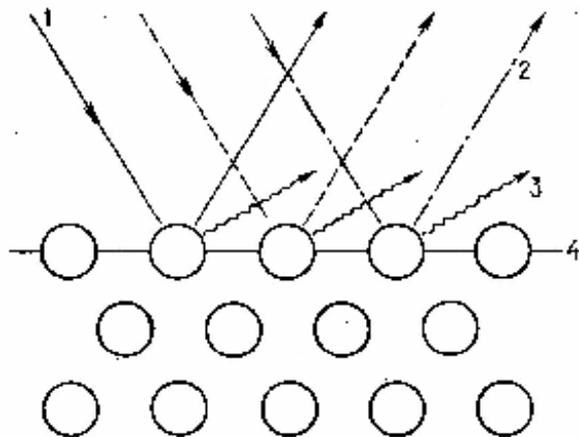
Используются моноэнергетические электроны и регистрируют энергии вылетающих фотонов.

Комбинация прямого и обратного методов дает представление о **поверхностных состояниях**.

EXAFS = Extended X-ray Absorption Fine Structure



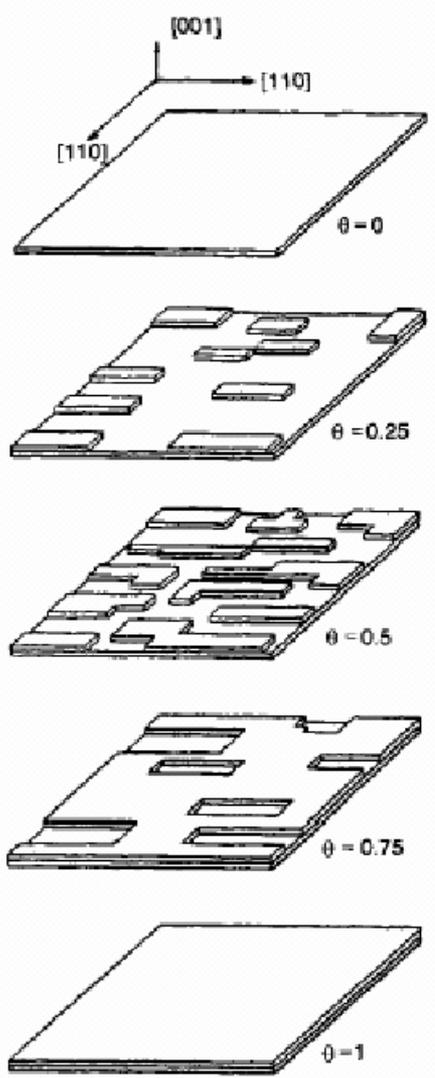
ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ



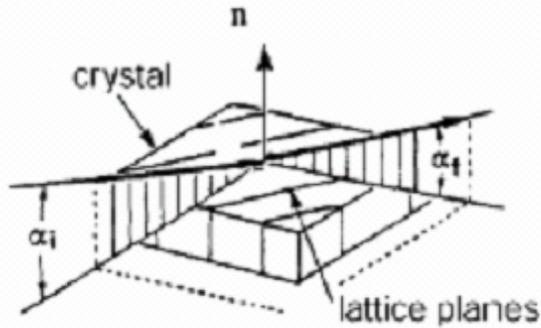
Перестройка структуры поверхностей Ni

RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction; дифракция быстрых электронов

Метод очень чувствителен к шероховатости поверхности. Используется при изучении роста тонких пленок



SXRD = Surface X-Ray Diffraction; дифракция рентгеновских лучей на поверхности



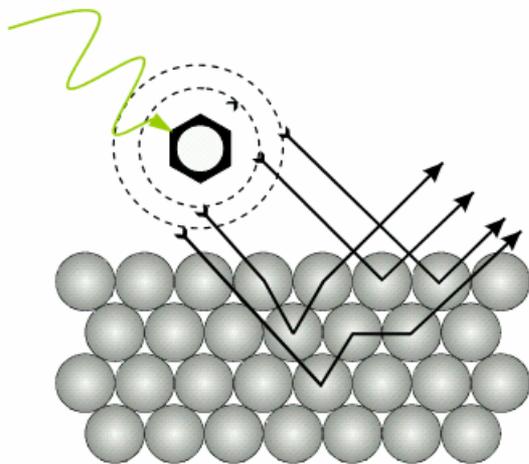
Моноэнергетический высокоэнергетический пучок направляется на поверхность под небольшим углом $\alpha < 1^\circ$

Особенности, достоинства и недостатки:

- + Данные содержат разнообразную информацию о структуре поверхности: симметрия поверхности и адсорбционных слоев, ступеньки, шероховатости:
- + Относительная простота теории рассеяния
- + Метод работает в любых условиях, в т.ч. при высоких давлениях
- + Пригоден как для проводников, так и для изоляторов
- + **Может использоваться для изучения внутренних границ раздела фаз**
- Высокая стоимость: синхротрон + дифрактометр
- Точность меньше, чем LEED

LEED и SXRD взаимодополняют друг друга

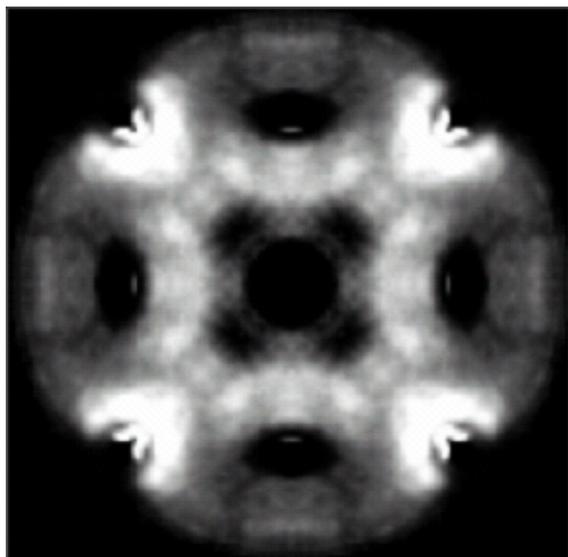
XPD (PED) = X-ray Photoelectron Diffraction



На поверхность направляется пучок рентгеновских лучей.

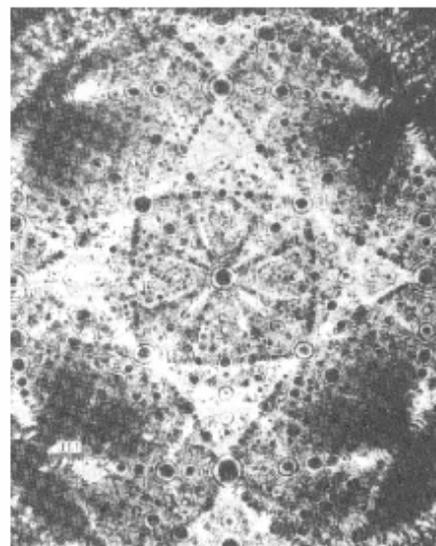
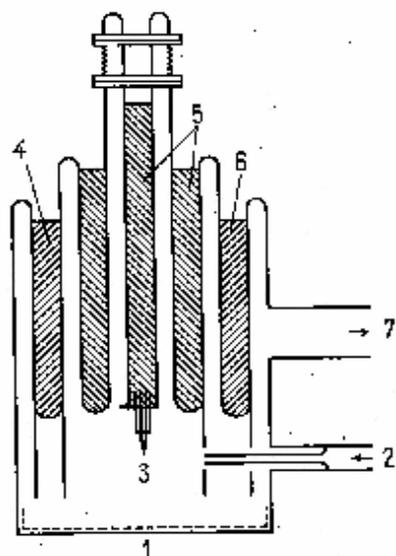
Он выбивает фотоэлектроны из атомов

Регистрируется дифракция этих электронов («внутренний» LEED)



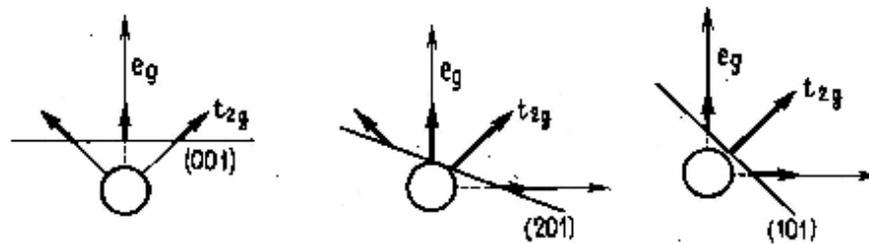
Имеет определенные преимущества при изучении адсорбционных слоев

АВТОИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ



1. Флуоресцентный экран
2. Система подачи газа
3. Острие образца
4. Охлаждение жидким азотом
5. Охлаждение жидким водородом
6. Охлаждение жидким азотом
7. Вакуумная система

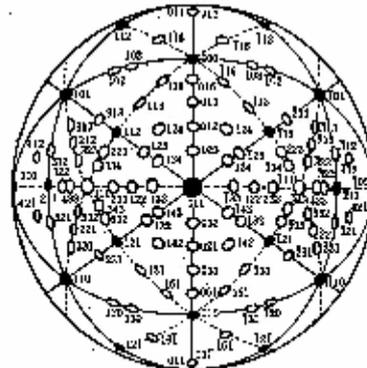
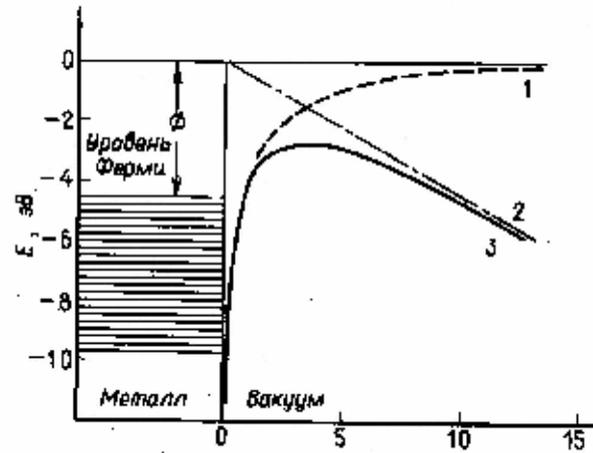
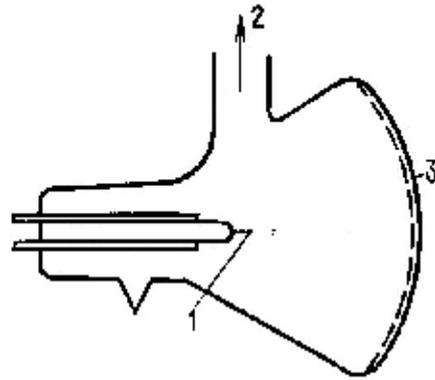
Изображение платинового острия



t_{2g} - направление связи к ближайшему атому

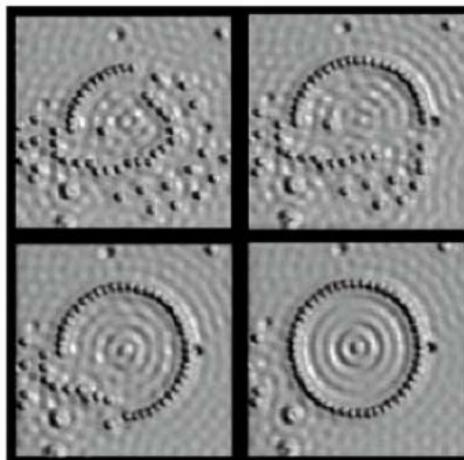
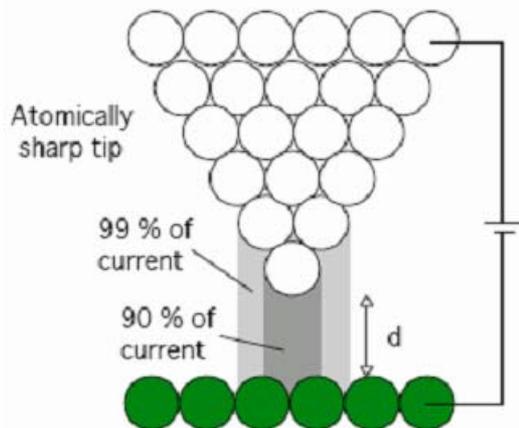
e_g - к следующему за ближайшим

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

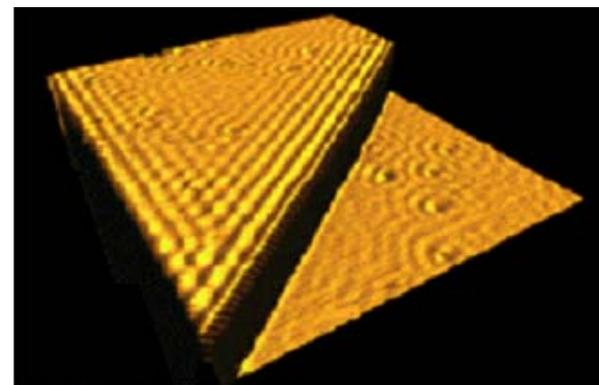


Изображение поверхности острия вольфрама и соответствующие кристаллографические плоскости

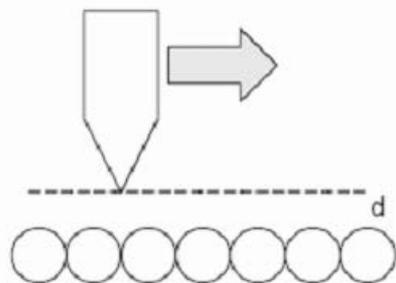
STM = Scanning Tunneling Microscopy; сканирующая туннельная микроскопия



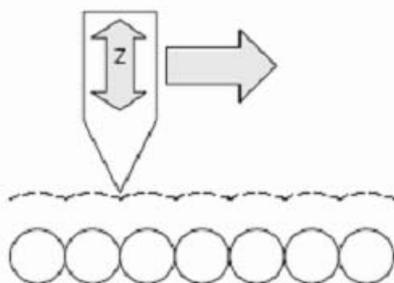
Fe on Cu(111), "quantum corral"



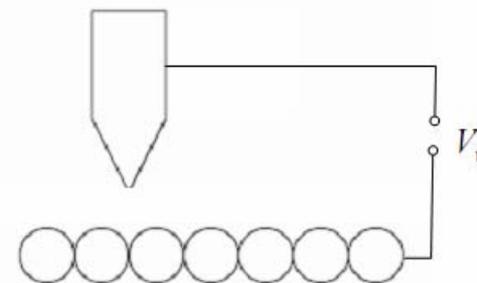
STM image of electron standing waves at a Ag step



Constant height (CH)

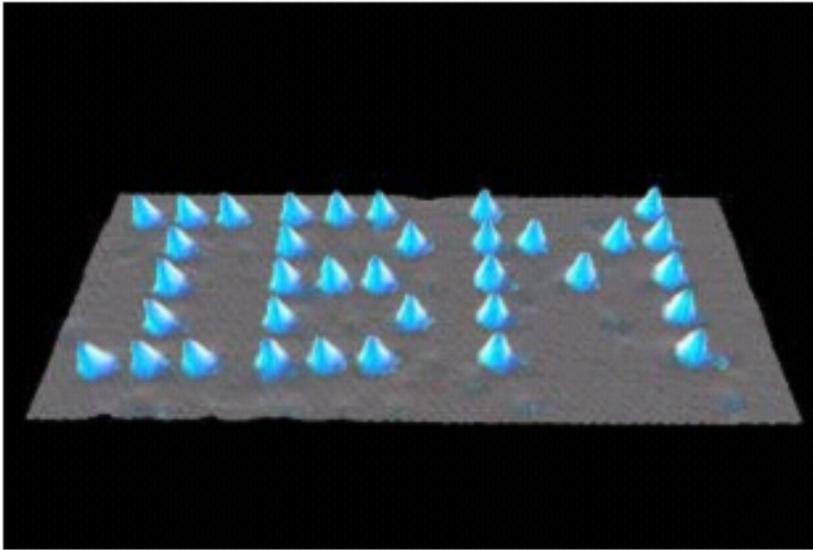


Constant current (CC)

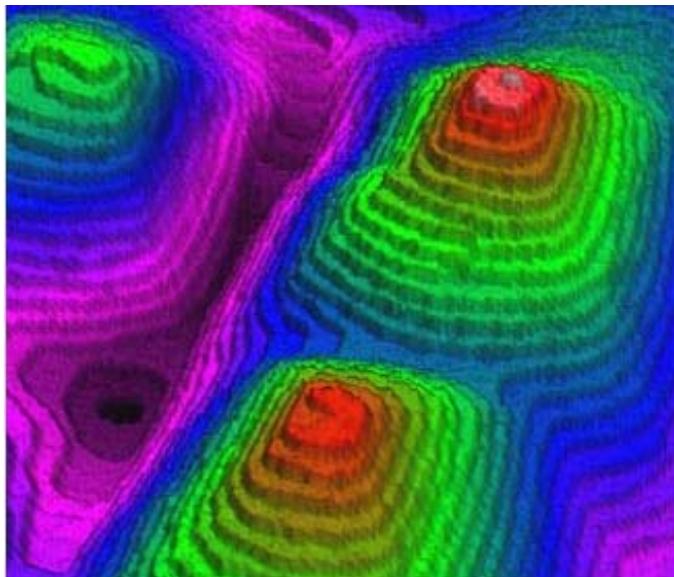


Spectroscopy (STS)

Режим спектроскопии дает «пространственное разрешение» электронных поверхностных состояний



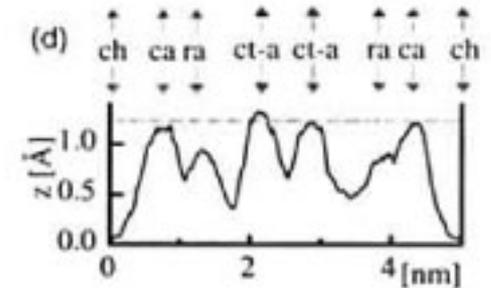
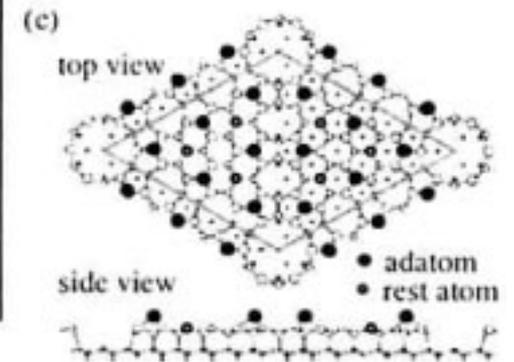
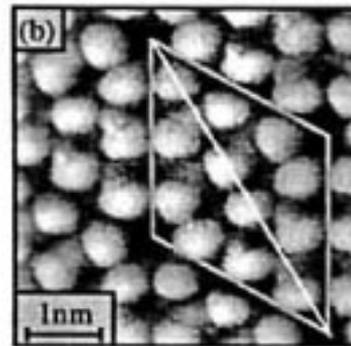
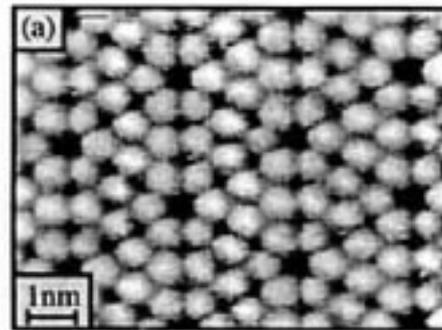
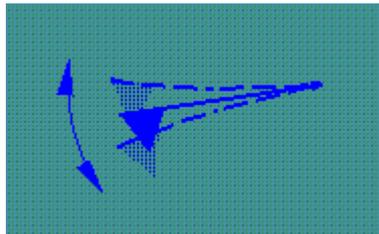
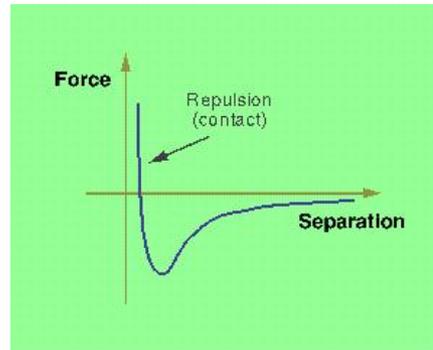
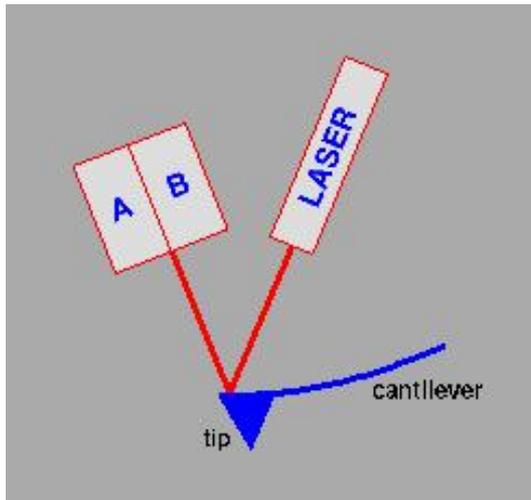
STM image of “atomic” script



STM image of GaSb screw dislocations
(10 μm x 10 μm)

- + Высокое разрешение ($\circ < 0.1 \text{ \AA}$; $\parallel < 1 \text{ \AA}$)
- + Газовая фаза / жидкая фаза / вакуум
- + Возможность манипулировать атомами
- + Спектральная информация
- Зависимость от качества иглы
- Высокая чувствительность к шумам (вибрация и т.д.)
- Только металлы и полупроводники

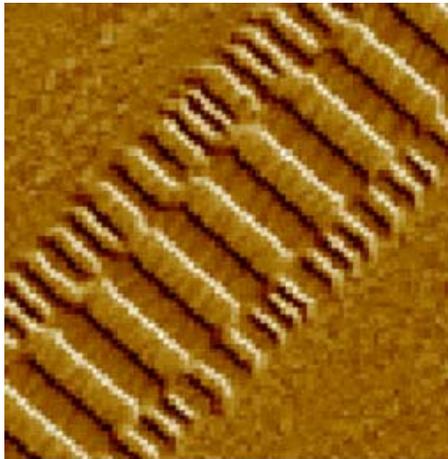
AFM = Atomic Force Microscopy. Атомная силовая микроскопия





ДНК на слюде

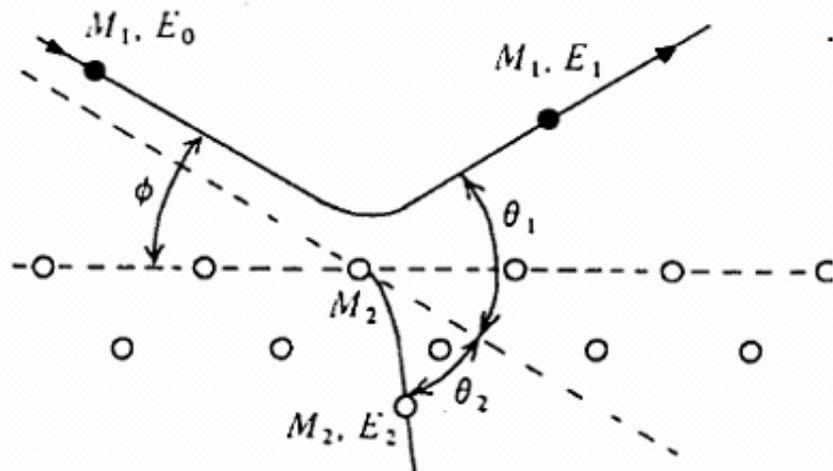
- + Реальная топография
- + Любые образцы
- + Газ / жидкость / вакуум
- + Аналоги можно адаптировать для измерения магнитных свойств, гидрофобности, и т.д.



AFM image of magnetic hard drive (25 μm x 25 μm). Wires are about 2000 atoms wide

- Зависимость от качества иглы
- Латеральное разрешение $\sim 50 \text{ \AA}$ (постоянно совершенствуется)
- Высокая чувствительность к шуму (вибрации)
- Присутствие влаги может разрушить картинку за счет капиллярных эффектов

Рассеяние ионов



Зондирующее излучение:

моноэнергетический поток He^+ / Ne^+ / Ar^+ ;

$E_0 = 0.5 \div 3 \text{ keV}$

Вторичное излучение:

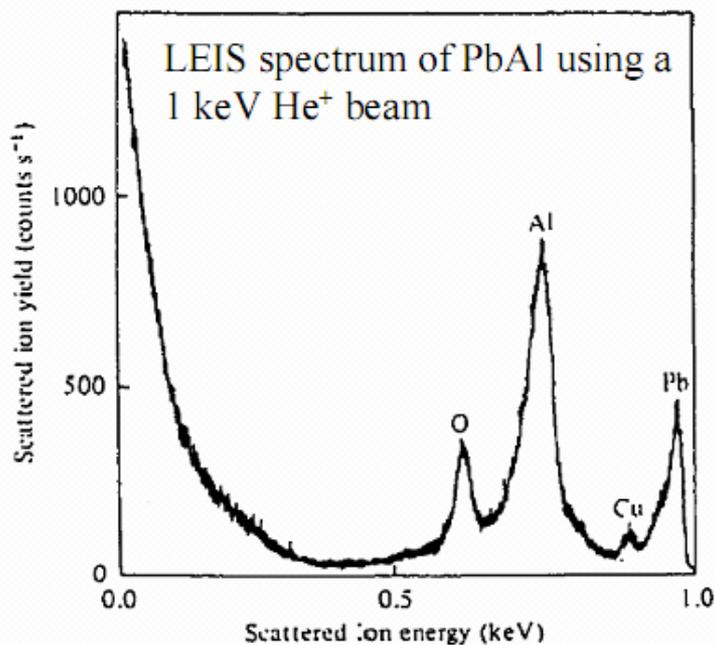
Анализируется по энергиям при фиксированном угле (обычно 90°)

Теория:

Классическая механика; сохранение энергии и импульса

Информация:

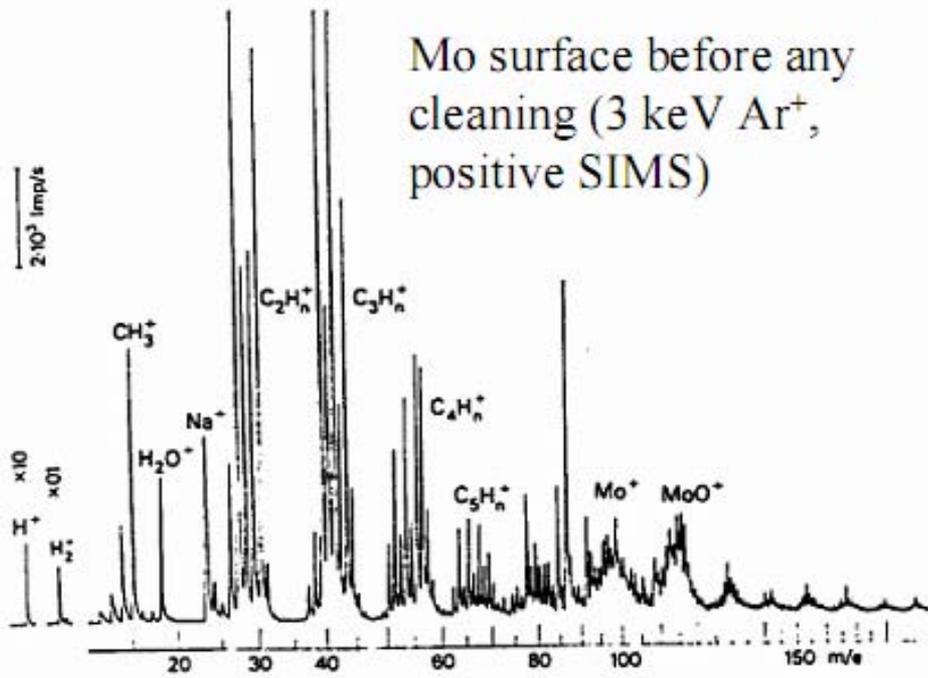
Полуколичественное представление о химическом составе и структурных фрагментах поверхности



SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry; Масс-спектрометрия вторичных ионов

Техника:

- Поверхность бомбардируется массивными ионами с энергией 10-100 кеВ;
- Рассеянные частицы детектируются масс-спектрометрически; + и/или-; точность ~ 1%;
- Нейтральные частицы ионизируются (~ 99%)

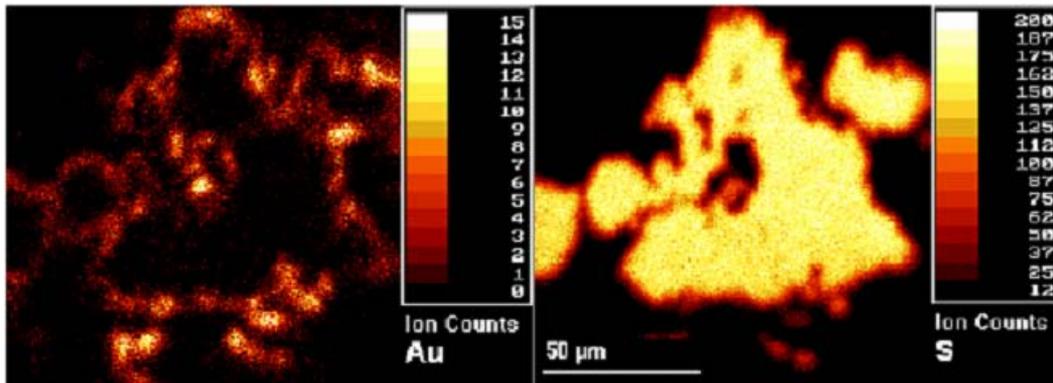


Результаты:

- Неразрушающая SIMS
 - полуколичественный химический состав;
 - структурная информация о молекулах на поверхности (по фрагментам)
 - сканирование с пространственным разрешением ~ 100 нм
- Разрушающая SIMS
 - очистка поверхности;
 - изучение профиля поверхности вглубь (в сочетании с другими методами)

ОСОБЕННОСТИ, ДОСТОИНСТВА, НЕДОСТАТКИ

- + Высокая чувствительность к примесям (< 1% ML)
 - + Простая расшифровка результатов
 - + Возможны неразрушающий и разрушающий режимы
 - + Метод пригоден и для проводников и для изоляторов
-
- Даже при небольших энергиях вызывает перемешивание верхних слоев
 - При большом числе пиков трудно поддаются интерпретации
 - Количественная интерпретация спектров затруднена, т.к. неизвестны ион-атомные потенциалы взаимодействия
 - Методы работают только в вакууме



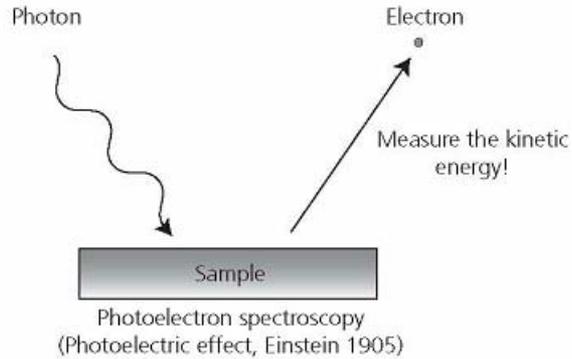
Золотая руда, загрязненная пиритом FeS₂

Пока не рассматриваем:

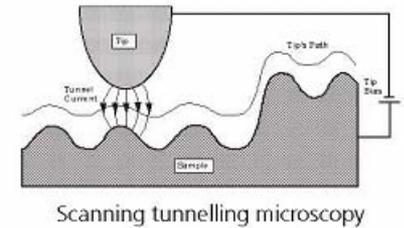
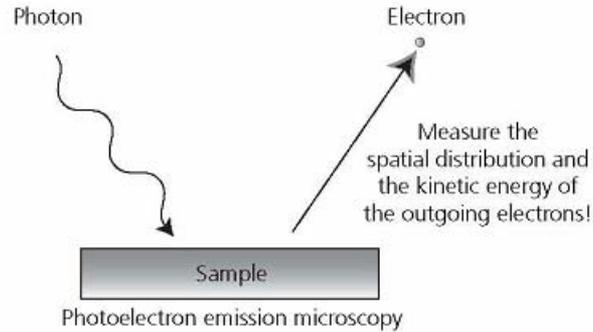
Программируемую термодесорбцию

Колебательную спектроскопию

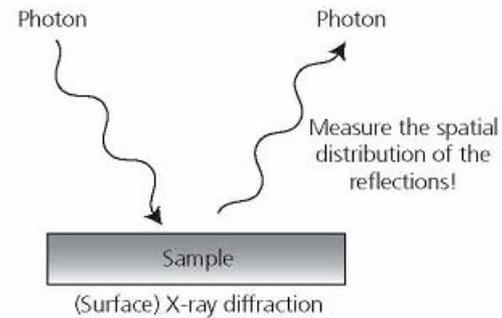
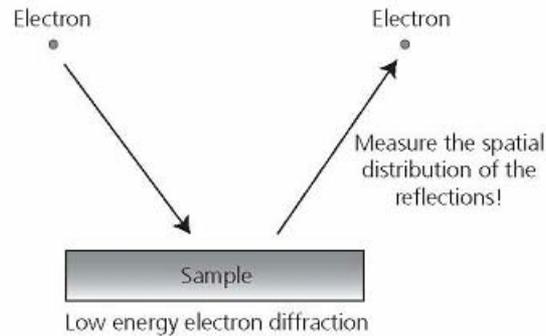
Spectroscopy



Microscopy



Diffraction



Наиболее часто используемые комбинации:

| <u>Зондирующие частицы</u> | <u>Вторичные частицы</u> | <u>Наиболее распространенные методы</u> |
|----------------------------|--------------------------|---|
| электроны | электроны | LEED, RHEED, AES, HREELS |
| фотоны | фотоны | SXRD, IRAS/RAIRAS, |
| фотоны | электроны | XPS, UPS |
| ионы | ионы | ISS/LEIS, SIMS |
| | Микроскопы: | STM/STS, AFM, TPD |

LEED = Low Energy Electron Diffraction

RHEED = Reflection High Energy Electron Diffraction

AES = Auger Electron Spectroscopy

HREELS = High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy

SXRD = Surface X-ray Diffraction

IRAS = Infra-Red Absorption Spectroscopy

REIRAS = Reflection Extended Infra-Red Absorption Spectroscopy

XPS = X-ray Photoemission Spectroscopy

UPS = Ultraviolet Photoemission Spectroscopy

ISS = Ion Scattering Spectroscopy

LEIS = Low Energy Ion Scattering

SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometry

STM = Scanning Tunneling Microscopy

STS = Scanning Tunneling Spectroscopy

AFM = Atomic Force Microscopy

TPD = Temperature Programmed Diffusion