

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ
В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
СОСТОЯНИИ**

к.х.н. ст.преподаватель А.Л.Винокуров,
к.х.н. доцент А.А.Елисеев

Москва 2011

Оглавление

| | |
|--|----|
| Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) | 3 |
| Сканирующая туннельная микроскопия | 4 |
| Атомно-силовая микроскопия | 6 |
| Автоионная микроскопия (АИМ)..... | 12 |
| Методы электронной микроскопии | 14 |
| Формирование изображения | 18 |
| Возможности электронной микроскопии | 22 |
| Спектроскопические методы | 26 |
| Радиоспектроскопия | 27 |
| Микроволновая спектроскопия..... | 27 |
| Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)..... | 27 |
| Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)..... | 30 |
| ИК- и КР- спектроскопия | 32 |
| Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия | 34 |
| Рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS, XANES)..... | 35 |
| Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) | 36 |
| Рентгенофлуоресцентная спектроскопия | 38 |
| Мессбауэровская спектроскопия..... | 38 |
| Дифракционные методы исследования | 39 |
| Основы теории дифракции..... | 39 |
| Дифракция на кристаллических решетках | 42 |
| Дифракция излучения в аморфных веществах | 43 |
| Размерные эффекты в дифракционных картинах наноструктур..... | 44 |
| Использование дифракционных методов для характеристики функциональных свойств наносистем | 48 |

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) был изобретен в 1982 году Г. Биннигом и Г. Рорером, работавшим в Цюрихском отделении фирмы IBM. В 1986 году Бинниг и Рорер получили нобелевскую премию за создание пьезодвигателя, способного перемещать зонд с шагом в доли ангстрема. С появлением СТМ, а в последствии атомно-силового микроскопа и других модификаций сканирующих зондовых микроскопов (СЗМ) стало возможным сделать важный шаг вперед в изучении наномира. Современные методы зондовой микроскопии позволяют обследовать рельеф, состав и структуру поверхности с разрешением в доли ангстрема, «видеть» и перемещать единичные атомы и молекулы. За последнее десятилетие применение зондовой микроскопии позволило значительно расширить познания в различных областях физики, химии и биологии.

Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии является взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью. Отклик системы может быть обусловлен механическими, электрическими или магнитными взаимодействиями зонда с поверхностью образца. Так, для сканирующей туннельной микроскопии откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для атомно-силовой микроскопии – Ван-дер-Ваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае магнитно-силовой микроскопии зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в микроскопии ближнего поля оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов и т.д. В общем случае взаимодействие зонда со сканируемой поверхностью носит сложный характер. Обычно для исследования конкретного образца выбирается какое-либо одно рабочее взаимодействие. Природа этого выбранного взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному типу в рамках семейства зондовых микроскопов.

Процесс сканирования осуществляется с помощью системы пьезодвигателей. Обычно проводится линейная (построчная) развертка прямоугольного или квадратного участка поверхности по координатам X и Y . Положение иглы в каждой точке описывается двумя координатами X_i , Y_j , тогда как измеряемый сигнал коррелирует с положением зонда над образцом с координатой Z_k . В зависимости от принципа измерения сигнала различают два способа исследования поверхности методом СЗМ:

Метод постоянной высоты заключается в измерении величины рабочего взаимодействия в процессе сканирования при постоянном расстоянии между зондом и поверхностью образца (координате Z). В результате получают зависимость интенсивности сигнала $I|_{Z=\text{const}}(X,Y)$ от положения зонда над образцом (по координатам X и Y).

Метод постоянного взаимодействия заключается в измерении координаты зонда Z над образцом в процессе сканирования при постоянной интенсивности рабочего взаимодействия, которое фиксируется через систему обратной связи. В результате получают зависимость расстояния между зондом и поверхностью образца $Z|_{I=\text{const}}(X,Y)$ при постоянной интенсивности сигнала от положения зонда над образцом (по координатам X и Y). Однако полученный этим методом массив данных не отображает реальной картины топографии поверхности. Метод постоянного взаимодействия обычно используется для исследования корреляции топографического контраста с другими типами рабочих взаимодействий (как, например, ориентации магнитных доменов, напряженности электростатического поля над образцом и т.д.).

Сканирующая туннельная микроскопия

В сканирующем туннельном микроскопе пьезодвигатели приближают атомно-острую металлическую иглу к проводящей поверхности образца (см. рис. 1). Между иглой и поверхностью прикладывается напряжение от десятых долей до единиц вольт. На расстоянии порядка 10 ангстрем между атомами иглы и образца начинается протекание туннельного тока. Туннельный ток имеет квантовую природу, а его величина существенно зависит от расстояния между иглой и поверхностью образца: так, при напряжении между иглой и образцом около 1 В и сближении зонда с поверхностью с 15 до 8 ангстрем (примерно в 2 раза) ток изменяется от единиц пикоампер до десятков наноампер (в 10 тысяч раз).

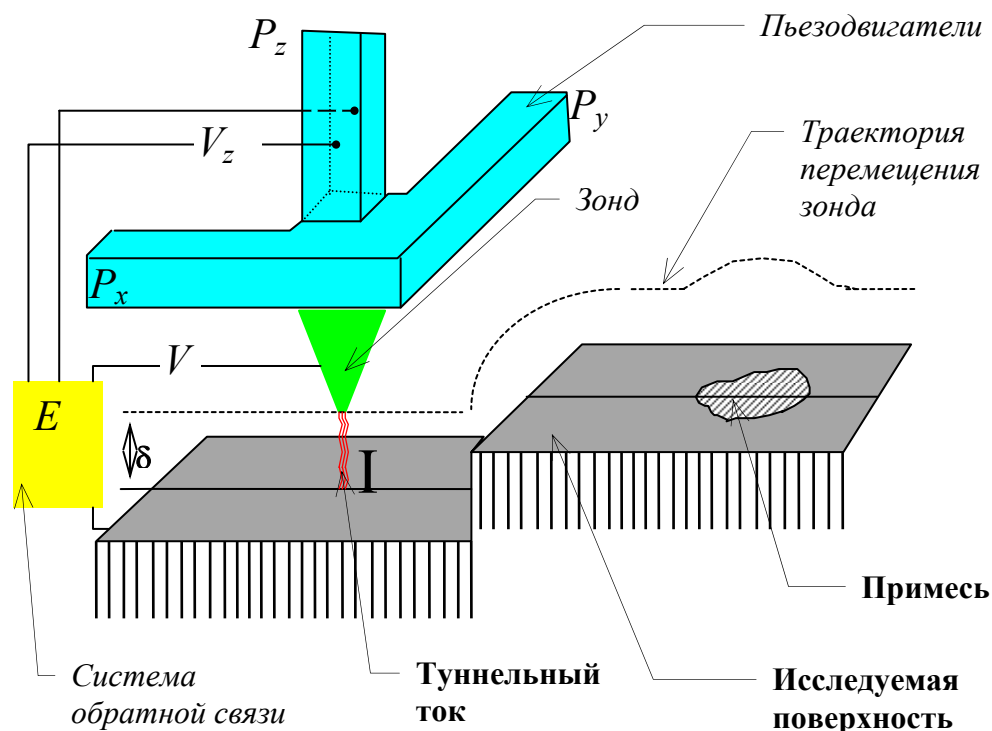


Рис. 1. Принципиальная схема работы сканирующего туннельного микроскопа.

Зависимость величины туннельного тока I от расстояния δ , при напряжении V можно оценить по формуле:

$$I \approx kV e^{-c\delta},$$

где c и k - величины, слабо зависящие от материала образца и иглы, которые можно считать константами, $c \approx 2,1 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-1}$. Следует отметить, что приведенная формула носит приближенный характер в связи со значительным числом факторов, влияющих на величину туннельного тока, как, например, раскрыв конуса потока электронов, форма зонда, поверхностные дефекты, толщина пленки адсорбированных молекул на поверхности (например пленки воды), и т.д. Тем не менее эта зависимость хорошо подтверждается экспериментом, осуществленным в вакууме. К аналогичному выражению можно прийти из решения уравнения Шредингера для задачи трех областей с разным потенциалом.

Коэффициент прохождения сквозь потенциальный барьер: $D = \frac{|A|^2}{|C|^2}$, где A и C -

коэффициенты волновых функций, описывающих падающую и прошедшую волны соответственно. Получив коэффициенты A и C и подставив их в выражение для коэффициента прохождения, легко получить формулу:

$$D \sim \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(U - E_x)} dx \right],$$

где a, b - координаты зонда и поверхности образца (δ), U - потенциальная энергия электрона вне металла, E_x - энергия электрона в металле.

Далее,

$$U = E_F + \varphi(x),$$

где $\varphi(x)$ - высота потенциального барьера,

$$\begin{aligned} \Rightarrow D &\sim \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_a^b \sqrt{2m(E_F + \varphi(x) - E_x)} dx \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow D &\sim \exp \left(-B \sqrt{2m(E_F + \bar{\varphi}(x) - E_x)} \delta \right), \end{aligned}$$

где $\bar{\varphi}(x)$ - средняя высота потенциального барьера, а B - константа для данного материала.

Величину протекающего туннельного тока можно выразить уравнением

$$I = e(N_1 - N_2) \sim \int_0^{E_{\max}} D(E_x) dE_x,$$

где N_1, N_2 - количество частиц, туннелирующих сквозь потенциальный барьер в одну и другую стороны.

Тогда:

$$I = I_0 \left\{ \bar{\varphi} \exp \left[-A \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} \delta \right] - (\bar{\varphi} + eV) \exp \left[-A (\bar{\varphi} + eV)^{\frac{1}{2}} \delta \right] \right\}$$

В приближении для СТМ, $\varphi \gg 1 \text{ eV} \Rightarrow$

$$I = I'_0 \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} V \exp(-A \bar{\varphi}^{\frac{1}{2}} \delta),$$

где I'_0 и I_0 - коэффициенты, зависящие от свойств материалов образца и иглы. Эту формулу легко привести к соотношению $I \approx kV e^{-\alpha \delta}$, совпадающую с эмпирически найденной ранее зависимостью величины туннельного тока от расстояния между иглой и поверхностью образца и от величины напряжения, приложенного к зазору.

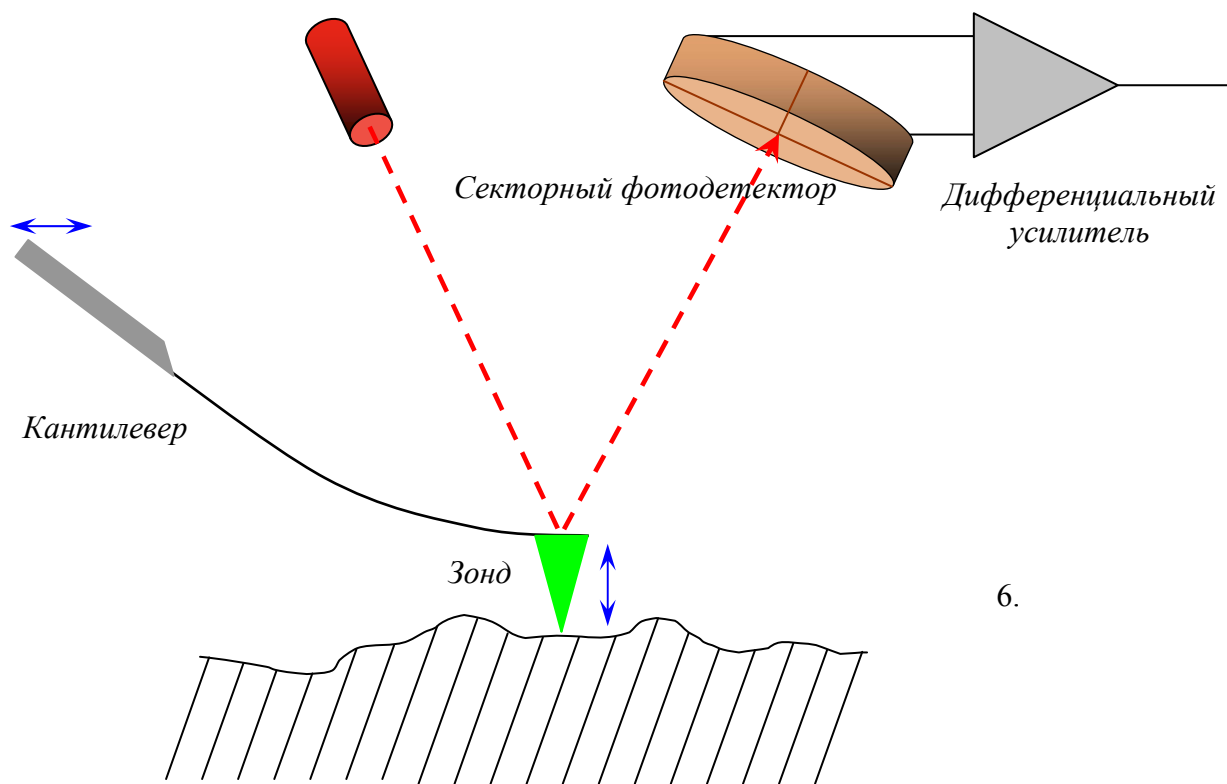
Туннельный ток с помощью предусилителя и аналого-цифрового преобразователя регистрируется компьютером, который в свою очередь позиционирует зонд на высоте, соответствующей протеканию туннельного тока заданной величины. Рабочие значения тока обычно выбираются в пределах нескольких наноампер для металлических и полупроводниковых образцов и порядка 1 - 100 пикоампер для органических пленок (чтобы избежать разрушения структуры образца). Шаг сканирования стандартного сканирующего туннельного микроскопа может достигать до десятых долей ангстрема.

Для устранения возможного контакта иглы с поверхностью образца или ее ухода из области протекания туннельного тока (~ 10 ангстрем) используют систему обратной связи. Эта система постоянно регистрирует туннельный ток и корректирует высоту зависания зонда над образцом в соответствии с заданной величиной туннельного тока в каждой точке сканирования. При этом зонд остается на одном и том же расстоянии от поверхности, что позволяет установить распределение электронной плотности над образцом, при этом траектория зонда отражает рельеф поверхности образца.

Атомно-силовая микроскопия

Одной из наиболее распространенных разновидностей СЗМ является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В 1985 году Г. Бинниг, оценив соотношение межатомных сил отталкивания на поверхности твердого тела и давления со стороны зонда, показал возможность неразрушающего контакта зонда с поверхностью, а в 1986 году Г. Биннигом, Х. Гербером и С. Квайтом был создан первый вариант атомно-силового микроскопа. В этом приборе в качестве зонда использовалась острая игла, закрепленная на конце плоской пружины, а вертикальное перемещение пружины детектировалось с помощью датчика туннельного тока, размещенного над кантилевером (англ. консоль). При этом

чувствительность прибора определялась чувствительностью туннельного микроскопа. Кантилевер изготавливали из тонкой платиновой фольги, к которой приклеивали иглку кристаллического сапфира. В настоящее время иглу изготавливают из алмаза, кремния или



6.

Рис. 2. Принципиальная схема работы атомно-силового микроскопа.

нитрида кремния, используют с покрытия из TiN, W₂C, Pt, Au, магнитных материалов Fe-Ni/Cr, Co/Cr, CoSm/Cr.

При подводе зонда к образцу на расстоянии нескольких ангстрем на иглу действует Ван-дер-Ваальсова сила притяжения, а при дальнейшем приближении зонда к поверхности за счет перекрытия электронных орбиталей атомов возникает сила отталкивания. Когда сила отталкивающего взаимодействия превышает силу притяжения, консоль отклоняется в обратную сторону до тех пор пока давление со стороны зонда (определяемое силой упругости пружины) не окажется больше предела упругой деформации материала образца или иглы.

Перемещаясь над поверхностью, консоль изгибается, отслеживая рельеф поверхности. Угол изгиба консоли несет информацию о рельефе исследуемой поверхности. Для регистрации отклонения кантилевера были предложены системы, основанные на использовании емкостных датчиков, интерферометров, систем отклонения светового луча, пьезоэлектрических датчиков устанавливаемых на консоли и т.д. Современным способом регистрации угла изгиба консоли является применение луча лазера, который отражается от обратной стороны консоли и падает на фотодиодный секторный датчик, чувствительный к

смещению пятна лазерного луча. Система обратной связи отслеживает изменение сигнала на фотодетекторе и управляет пьезоэлектрическим преобразователем, поддерживая, таким образом, высоту, на которой находится игла, постоянной. По информации, полученной с фотодетектора, выстраивается массив данных, по которому восстанавливается изображение поверхности исследуемого образца.

Помимо непосредственного исследования топографии поверхности методом контактной атомно-силовой микроскопии, сегодня СЗМ позволяет регистрировать силы трения, магнитные, электростатические и адгезионные силы, распределения поверхностного потенциала и электрической емкости, и т.д. Краткое описание доступных на сегодняшний день режимов СЗМ приведено в табл. 1. В целом, методы СЗМ разделяют на контактные, полуконтактные и бесконтактные. К контактным модам относят режимы сканирования, при которых электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда перекрываются во время сканирования, то есть атомы на острие зонда постоянно находятся в потенциале сил отталкивания. Разработка методов полуконтактного (кантилевер, колеблющийся на некоторой частоте в полосе резонансных колебаний, входит в состояние контакта только в нижней точке траектории колебания) или бесконтактного (электронные оболочки поверхностных атомов образца и зонда не входят в состояние перекрытия ни в одной точке траектории колебаний) сканирования позволили значительно снизить давление со стороны зонда в процессе измерения топографии, а, следовательно, увеличить разрешение СЗМ. Расширение возможностей СЗМ для исследования потенциальных полей над поверхностью, равно как и электронной или магнитной структуры образцов, во многом оказалось возможным благодаря разработке многопроходных методов сканирования, когда информация о топографии поверхности, полученная при первом сканировании, используется для измерения неаддитивного силового вклада в процессе последующих сканирований. Кроме того, исследование поверхности твердых тел стало возможным проводить не только в высоком вакууме или в газовой фазе, но и в жидкостях, что расширило возможности АСМ для исследования границы «твердое тело - жидкость».

Еще одной модификацией СЗМ явилась ближнепольная оптическая микроскопия, основанная на взаимодействии оптического излучения с электронной структурой образца зонда. В качестве зонда в этом методе используют остро заточенное оптоволокно, которое в процессе сканирования перемещается вдоль поверхности в соответствии с топографией образца. При этом синхронно регистрируются как топография поверхности, так и ее оптические свойства: отражение и пропускание света, люминесценция, спектральные характеристики излучения, что позволяет говорить о качественном составе поверхности (моды ближнепольной оптической микроскопии также приведены в табл. 1). Разрешение

метода определяется не длиной волны оптического излучения, а радиусом кривизны острия зонда и может достигать 10 нм.

Следует отметить, что высокое разрешение позиционирования зонда в СЗМ дало возможность применения зондовой микроскопии для приложений нанолитографии. При этом воздействие на поверхность может выражаться приложением внешнего давления со стороны зонда в некотором диапазоне сил для создания поверхностных напряжений и дефектов, контролируемым перемещением молекул по поверхности подложки или электрическим воздействием, позволяющим локально проводить электрохимические процессы. Различают моды векторной и растровой литографии: в векторном режиме производятся двухбитные воздействия по некоторой заданной траектории, а во втором – по заданному образцу с 16 разрядным разрешением.

Таблица 1. Моды сканирующей зондовой микроскопии

| <i>Контактные моды</i> | <i>Особенности измерений</i> |
|---|---|
| контактная топография | поддерживается постоянная сила взаимодействия между зондом и образцом |
| топография латеральных сил | регистрируется боковое отклонение зонда при постоянном давлении приложенном по нормали к поверхности |
| мода производной силы по расстоянию | регистрируется амплитуда и фаза колебания зонда относительно амплитуды и фазы возбуждающего колебания при поддержании постоянной средней силы в процессе вынужденных колебаний образца. |
| мода измерения адгезионных сил | регистрируется угол изгиба кантилевера в момент отрыва зонда от поверхности; измерения проводятся поточечно, с постоянным временем контакта в каждой точке |
| мода теплопередачи | с помощью специального кантилевера с термпарой регистрируется теплопередача в системе «нагреваемый зонд-поверхность» |
| СТМ топография | поддерживается постоянный ток между зондом и поверхностью образца (по цепи обратной связи) |
| СТМ моды производной тока по расстоянию или по напряжению | регистрируются производные $\left(\frac{\partial I}{\partial Z}\right)_{I=const}$, $\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)_{I=const}$ |
| мода измерения токов | регистрируются при постоянной силе прижима зонда к |

| | |
|--|--|
| растекания | поверхности в процессе сканирования |
| мода измерения электрической емкости | в качестве дополнительного внешнего модуля используется емкостной датчик |
| <i>Полуконтактные моды</i> | |
| полуконтактная топография | регистрируется относительное перемещение образца и зонда по нормали к поверхности образца, при постоянной амплитуде (или частоте) колебания зонда |
| мода амплитудно-фазовых характеристик | регистрируется при постоянной амплитуде колебания зонда |
| мода фазового сдвига | регистрируется отклонение фазы колебания кантилевера относительно фазы возбуждающего сигнала |
| мода измерения ангармонизма колебаний | регистрируется сигнал на кратных гармониках |
| микроскопия боковых сил (Shear force топография) | исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде (как правило), фазе или амплитудно-фазовых характеристиках колебаний; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму полуконтактного сканирования |
| <i>Бесконтактные моды</i> | |
| бесконтактная топография | регистрируется угол наклона кантилевера относительно нормали к поверхности образца; сканирование происходит без возбуждения колебаний кантилевера |
| бесконтактная топография латеральных сил | регистрируется изменение угла торсионной закрутки кантилевера. (контраст обусловлен контактом адсорбционных слоев) |
| бесконтактная резонансная топография | колебания кантилевера возбуждаются в полосе его резонансных колебаний; топография регистрируется при постоянной амплитуде, фазе или амплитудно-фазовых характеристиках. Мода используется для регистрации топографии адсорбционных слоев |
| бесконтактная резонансная | топография регистрируется при поддержании через обратную |

| | |
|---|---|
| топография (режим динамических сил) | связь постоянной величины частотного сдвига полосы резонансного возбуждения кантилевера (сдвиг обусловлен Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями зонда и поверхности); регистрируется напряжение на пьезокерамическом сканере, необходимое для поддержания сдвига частоты постоянным; в этой моде удастся наблюдать истинное атомное разрешение при специальной подготовке игл кантилеверов в сверхвысоком вакууме |
| бесконтактная микроскопия боковых сил (Shear force топография) | исследуют топографию образца в режиме регистрации боковых сил зондом, колеблющимся в плоскости образца при постоянной амплитуде (как правило), фазе или амплитудно-фазовых характеристиках колебаний; для регистрации колебаний используют кварцевые резонансные датчики в виде камертона; колебания зонда происходят на резонансной частоте датчика; установки обратной связи соответствуют режиму бесконтактного сканирования |
| Кельвин мода (мода распределения поверхностного потенциала) | регистрируется напряжение U_0 , необходимое для подавления колебаний кантилевера инициируемых электродинамической силой, $F_{EDz}(\omega) = -[(U_0 - \varphi(x, y)) \cdot U_1 \cdot \sin(\omega t)] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$, на частоте возбуждения, выбираемой для увеличения чувствительности в полосе резонансных колебаний кантилевера |
| бесконтактная емкостная мода (мода распределения подповерхностной емкости) | измеряется электродинамическая сила $F_{EDz}(2\omega) = \left[\frac{1}{4} \cdot U_1^2 \cdot \cos(2\omega t) \right] \cdot \frac{\partial C}{\partial Z}$, инициирующая колебания кантилевера на второй гармонике возбуждающего переменного напряжения $U_1 \cdot \cos(\omega) \cdot t$; регистрацию контраста можно производить по амплитуде, фазе или амплитудно-фазовым характеристикам |
| магнитно-силовая микроскопия (МСМ) | исследуется магнитная структура поверхности с использованием кантилевера с магнитно-чувствительным покрытием зонда; компенсация вкладов других взаимодействий производится методом многопроходного сканирования; контраст регистрируется по изменению угла |

| | |
|---|---|
| | отклонения кантилевера в процессе повторного сканирования на заданном расстоянии от поверхности по траектории, измеренной во время первого сканирования, или в режиме резонансного бесконтактного сканирования с регистрацией изменения амплитуды, фазы или амплитудно-фазовых характеристик |
| спин-поляризационная сканирующая туннельная микроскопия (СПСТМ) | исследуется локальная магнитная структура поверхности с использованием проводящего кантилевера с ферромагнитным покрытием и ориентацией магнитного момента в плоскости, перпендикулярной основной оси зонда; регистрируется туннельный ток через зонд во внешнем магнитном поле; измерения производятся аналогично методу МСМ |
| микроскопия электростатических сил | исследуется распределение зарядов на поверхности образца с использованием проводящего кантилевера с диэлектрическим покрытием; измерения производятся аналогично методу МСМ |
| <i>Моды ближкопольной оптической микроскопии</i> | |
| сканирование на отражение | сканирование может быть реализовано в трех режимах: 1. излучение вводится в зазор оптоволоконный зонд – поверхность образца внешним источником, собирается зондом 2. излучение вводится в зазор и собирается через зонд 3. излучение вводится в зазор через зонд, собирается объективом |
| сканирование на просвет | излучение вводится со стороны прозрачного образца и собирается зондом |
| режим нарушенного полного внутреннего отражения | световая волна, отраженная от внутренней поверхности прозрачного образца в режиме полного внутреннего отражения, туннелирует в оптоволоконный зонд |

Автоионная микроскопия (АИМ)

Еще одним методом микроскопии, позволяющим достичь атомного разрешения, и соответственно, изучать атомную структуру твердого тела, является метод автоионной микроскопии, который был разработан в 1951 году немецким ученым Э. Мюллером. Этот метод основан на проецировании структуры поверхности проводящего образца на

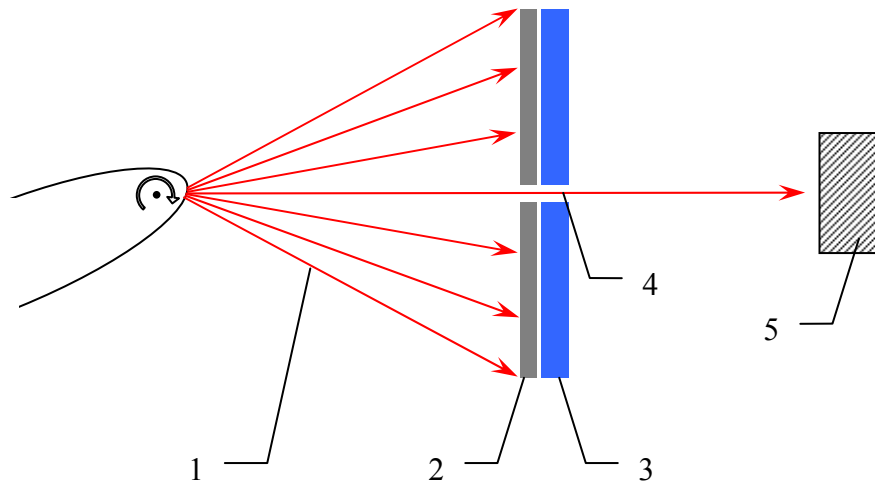


Рис. 3. Принципиальная схема атомного зонда.

- 1 – траектории ионов изображающего газа (в случае АИМ) или атомов исследуемого образца в случае испарения их полем,
- 2 – усилитель яркости на основе микроканальных пластин,
- 3 – люминофорный экран, на котором формируется АИМ-изображение,
- 4 – зондовое отверстие,
- 5 – детектор единичных частиц.

флуоресцентный экран ионами изображающего газа в электрическом поле. Современной модификацией этого метода является так называемый атомный зонд (АЗ), представляющий собой комбинацию автоионного микроскопа и масс-спектрометра с чувствительностью на уровне регистрации единичных ионов.

В АИМ образец исследуемого материала изготавливают в виде иглы с радиусом кривизны 50 – 100 нм и крепят на некотором расстоянии (~ 50 мм) от экрана (рис. 3). Образец поддерживается при температуре 10-77 К и крепится на изоляторе, так что к нему может быть приложен высокий положительный потенциал (3 - 30 кВ). В камеру микроскопа напускается так называемый изображающий газ (обычно He или Ne). При увеличении потенциала, прикладываемого к образцу, атомы изображающего газа поляризуются в сильном электрическом поле вблизи острия и притягиваются к поверхности. Затем они сталкиваются с поверхностью образца, теряя кинетическую энергию, и адсорбируются на выступающих атомах поверхности. Далее происходит автоионизация атомов газа, а положительные ионы газа приобретают под действием поля радиальное (перпендикулярное поверхности острия) ускорение, и летят по направлению к люминесцентному экрану, формируя на нем увеличенное изображение поверхности образца. Масштаб увеличения равен отношению радиуса экрана к радиусу кривизны острия. Изображение также может быть получено путем испарения полем ионов с поверхности образца. Экран имеет небольшое зондовое отверстие, ведущее в камеру масспектрометра, что позволяет изучать не только атомарную структуру образца, но и локальный химический состав поверхности.

Разрешение автоионного микроскопа зависит от многих параметров. Кроме характеристик острия на разрешение оказывают существенное влияние размер области ионизации над данным поверхностным атомом и поперечная составляющая скорости ионов изображающего газа. При охлаждении образца до температуры в несколько десятков градусов Кельвина можно достигнуть разрешения до 0,1 нм. С помощью АИМ можно исследовать точечные дефекты, дислокации, дефекты упаковки, межфазные границы, пористую структуру образцов.

Методы электронной микроскопии

История электронной микроскопии, ставшей на сегодняшний день основным инструментом исследования наноматериалов, берет свое начало еще с 19 столетия, когда У. Р. Гамильтоном были установлены аналогии между прохождением световых лучей в оптически неоднородных средах и траекториями частиц в силовых полях, а позднее Луи де Бройлем была создана корпускулярно-волновая теория. Предпосылками к изобретению электронных микроскопов стала чрезвычайно малая длина волны де Бройля электронов, что позволило на несколько порядков превысить разрешение и информационный предел, характерный для оптических микроскопов. Так, длина волны электрона, ускоренного в электромагнитных полях (10-300 кВ), составляет 1-100 пм по сравнению с длиной волны видимого света 400-700 нм. Физические основы электронно-лучевых оптических приборов были заложены Х. Бушем в 1926 г., разработавшим первую электромагнитную линзу и исследовавшим фокусирующие свойства осесимметричных полей. В 1928 немецкими учеными М. Кноллем и Э. Руской был начат проект по созданию первого просвечивающего электронного микроскопа и спустя три года было получено первое изображение объекта, сформированное в электронном пучке. Через 10 лет (1937 г.) М. фон Арденне был разработан первый растровый электронный микроскоп, работающий по принципу последовательного сканирования образца тонким электронным пучком. К середине 1960-х гг. электронные микроскопы достигли высокого технического совершенства, что определило их широкое применение в научных исследованиях.

При взаимодействии электронного пучка с веществом возникает несколько видов излучений (рис. 5) — вторичные и отраженные электроны; электроны, прошедшие сквозь объект (если он тонкий); рентгеновское тормозное и характеристическое излучение; световое излучение и т. д. Каждый тип излучения определяется тем или иным типом взаимодействия электрона с атомной решеткой.

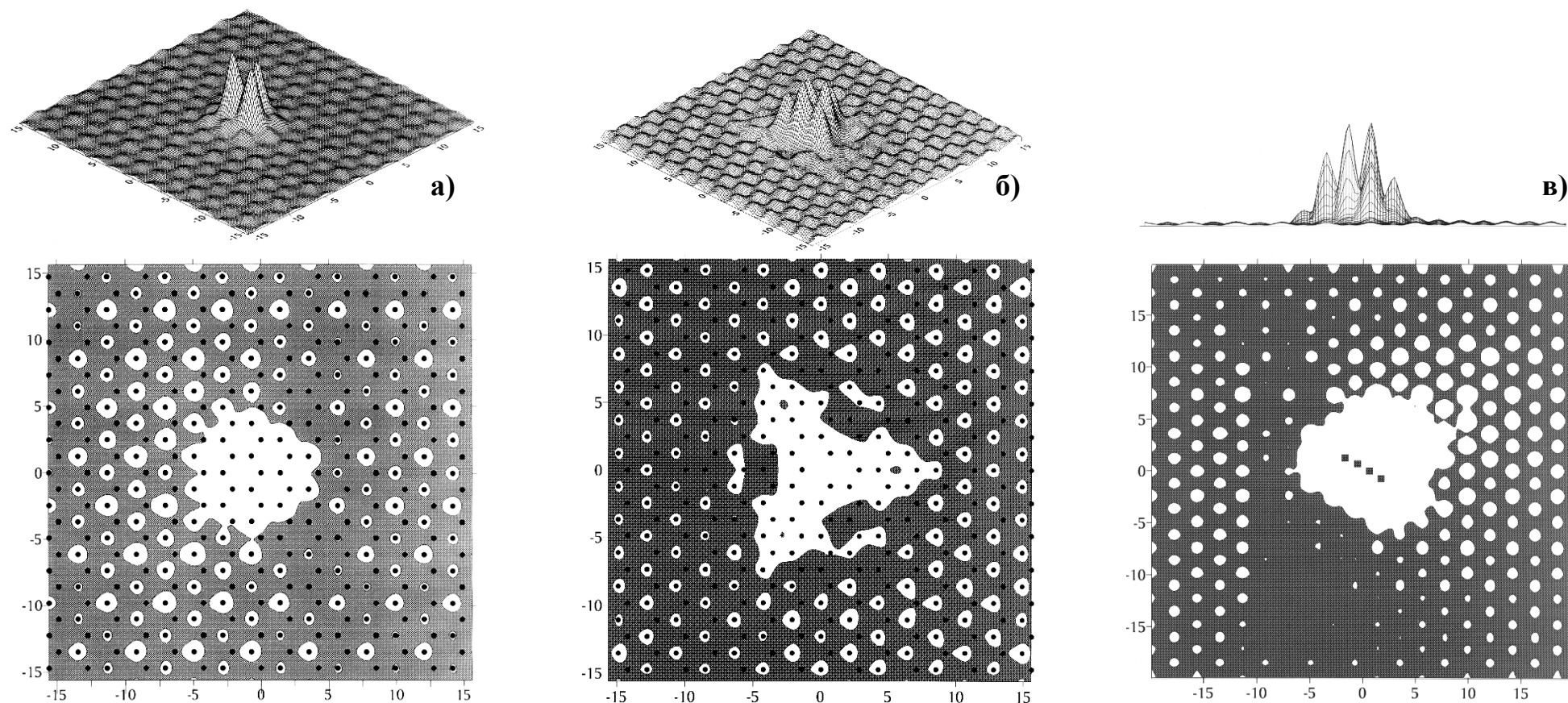


Рис. 4. Плотность туннельного тока как функция координат (x,y); а) вблизи единичного междоузельного атома под первым поверхностным атомным слоем ВОПГ (черные точки указывают положения атомов углерода), б) вблизи единичной вакансии в поверхностном атомном слое ВОПГ (черные точки указывают положения атомов углерода), в) вблизи кластера из четырех междоузельных атомов под первым поверхностным атомным слоем ВОПГ (их положения указаны квадратиками). Во всех случаях в верхней части рисунка приведены 3-мерные, а в нижней - 2-мерные картины расчетных СТМ-изображений.

Размер изображения в случае а) и б): $3,0 \times 3,0 \text{ нм}^2$, перепад высот 0,4 нм, в случае в): $4,0 \times 4,0 \text{ нм}^2$, перепад высот 0,4 нм.

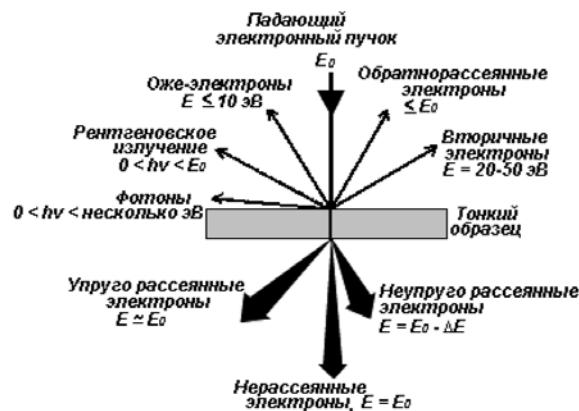


Рис. 5. Взаимодействие электронного пучка с веществом.

Для малых толщин образцов ($< 100 \text{ нм}$), например, в случае просвечивающей электронной микроскопии, большинство электронов проходят его, не попадая в максимумы электронной плотности, и отклоняясь лишь на крайне малые углы. Различают упругое и неупругое рассеяние. Однако, поскольку рассеяние никогда не бывает истинно упругим (электрон испускает тормозное излучение в поле ядра), то разделение на упругое и неупругое рассеяние – достаточно условно. При упругих столкновениях изменяется направление движения электрона, тогда как его энергия остается постоянной. В зависимости от природы рассеяния различают рассеяние на изолированном атоме и рассеяние на периодическом потенциале кристаллической решетки. Для одиночного акта рассеяния отклонение траектории электрона на малые углы связывают с рассеянием на электронной плотности, а на большие углы – на ядрах. Рассеяние на периодическом потенциале решетки определяет возможность наблюдения дифракционных картин в просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, проникновение электромагнитной волны в кристаллическое вещество вызывает коллективные колебания валентных электронов (образование плазмона, $1-25 \text{ эВ}$ в зависимости от размера кристаллита) или атомных ядер (фононов, $\sim 0,1 \text{ эВ}$), что, в принципе, позволяет исследовать кристаллическую и электронную структуру материалов. Однако, на в настоящее время методики исследования коллективных взаимодействий в веществе даже в современных микроскопах с коррекцией сферических aberrаций ограничиваются лишь возможностью детектирования плазмонной части спектра энергетических потерь электронов.

Процессы неупругого рассеяния определяются взаимодействием пучка с электронами исследуемого вещества, включая “выбивание” электронов из валентной зоны и зоны проводимости (медленные вторичные электроны, $< 50 \text{ эВ}$) или с глубоких внутренних уровней (быстрые вторичные электроны, до 200 кэВ), а также генерацию Оже-электронов и рентгеновского излучения. Любое из этих явлений может быть использовано для регистрации соответствующим типом датчика, что определяет одно из основных достоинств

электронной микроскопии – высокую информативность метода, связанную с возможностью получения изображений, используя сигналы различных детекторов. Так, анализ неупругих процессов лежит в основе спектроскопии энергетических потерь электронов (EELS, electron energy-loss spectroscopy) результаты которой позволяют определять качественный и количественный химический состав образца.

Испускание рентгеновского излучения образцом при облучении электронным пучком, положило начало одному из наиболее популярных методов растровой электронной микроскопии – рентгеноспектральному микроанализу. Характеристическое рентгеновское излучение может быть зарегистрировано энергодисперсионным датчиком (полупроводниковым детектором) или проанализировано с помощью рентгеновского кристаллического спектрометра. В спектрометре рентгеновские кванты определенной энергии выделяются с помощью набора кристаллов с различными межплоскостными расстояниями, и детектируются пропорциональным счетчиком, что позволяет увеличить чувствительность метода и соотношение “сигнал/шум” более чем на порядок. Применение современных спектрометров дает возможность непосредственно строить картины распределения химического состава образца, практически полностью перекрывая весь диапазон химических элементов, с разрешением, соответствующим размеру эмитирующей зоны.

Основные составные элементы электронного микроскопа включают источник электронов, оптическую систему, апертурные диафрагмы и детекторы электронов или характеристического излучения образца на основе сцинтиляционных счетчиков или полупроводниковых детекторов. В качестве источников электронов в ЭМ используются катоды с термоэлектронной эмиссией на основе вольфрама и LaB_6 или полевой эмиссией (field emission gun). Катоды с полевой эмиссией превосходят термоэлектронные источники по интенсивности (10^{10} по сравнению с 10^6 А/м²), яркости (10^{13} по сравнению с 10^{10} А/м²стеррад) и монохроматичности (0,3 по сравнению с 1,5 эВ), но уступают им по общей интенсивности эмиссии и обладают несколько меньшей стабильностью пучка.

Оптическая система электронного микроскопа представлена электромагнитными линзами, основным недостатком которых является неоднородность создаваемого поля, проявляющаяся в малой числовой апертуре (порядка 0,1 по сравнению с 0,95 для хорошего оптического объектива). Малая апертура приводит к возникновению сферических aberrаций и падению максимального разрешения метода до ~ 50 длин волн электронов, по сравнению с $1,5\lambda$ для современного оптического микроскопа. Однако, даже со столь слабыми линзами электронная микроскопия позволяет получить разрешение до 0,1 нм, и таким образом, различать отдельные атомы в кристаллах. Поиск эффективных методов коррекции aberrаций

определяет дальнейшее развитие электронной микроскопии. Сегодня появились первые электронные микроскопы с CS-корректорами на основе секторных электромагнитных линз, что позволило не только перешагнуть предел разрешения в 1 \AA , но и непосредственно «увидеть» легкие атомы, такие как кислород, углерод и даже литий.

Термин «разрешение» впервые был введен для случая классических объектов Релеем в 1874 г, и первоначально связывался со способностью четкого разделения близкорасположенных объектов (в случае ПЭМ высокого разрешения ими являются дискретные сигналы, отвечающие атомам или атомным колонкам). Последующее рассмотрение вкладов шума и когерентности излучения потребовало уточнения этого определения. Разрешение может быть рассмотрено в терминах значимых точек на изображении – чем лучше микроскоп может изобразить в реальном пространстве электронную волну, несущую информацию о структуре образца, тем выше его разрешение. Высокое разрешение не только позволяет разделять близкие объекты, но и обнаруживать более слабые сигналы, что дает возможность отображать легкие атомы в присутствии тяжелых. Улучшение разрешения приводит к более точным измерениям физических свойств и определяет возможность поиска новых эффектов. В последние три десятилетия совершенствование методов электронной микроскопии позволило исследователям продвинуться от общего рассмотрения крупномасштабных дефектов (границ зерен, дислокаций) до детального изучения элементарной ячейки кристалла. Причем современные приборы (с коррекцией aberrаций) дают возможность отображать как все атомы внутри ячейки, так и неперiodические дефекты на атомном уровне.

Формирование изображения

Для полного понимания возможностей электронного микроскопа необходимо обратиться к теории формирования изображения. В HRTEM интенсивность изображения $I(x)$ в каждой точке является квадратом комплексной амплитуды электронной волны $\psi(x)$ в плоскости изображения:

$$I(x) = \psi(x) \cdot \psi^*(x).$$

Фурье-преобразование этого выражения позволяет выразить спектр интенсивностей изображения как автокорреляционную функцию амплитудного спектра $\Psi(u)$:

$$I(u) = \Psi^*(-u) \otimes \Psi(u),$$

где \otimes означает свертку. Свертка может быть записана как сумма всех попарных произведений компонент амплитудного спектра $\Psi(u)$, которые дают вклад в изображение в виде:

$$I(u) = \sum_{u'} \Psi(u') \cdot \Psi^*(u' - u),$$

где каждое произведение отражает вклад интерференции компонент дифрагировавшего луча с комплексной амплитудой $\Psi(u')$ с другими компонентами с комплексной амплитудой $\Psi(u' - u)$.

При прохождении луча через линзу происходит изменение фазы, которое накладывается на исходящую электронную волну (exit-surface wave) $\Psi_e(u)$, покидающую поверхность образца, и дает амплитудный спектр изображения $\Psi(u)$. Изменение фазы описывается как функция фазы линзы $\chi(u)$, так что

$$\Psi(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp(-i\chi(u)).$$

В этом случае спектр интенсивностей изображения выражается уравнением

$$I(u) = \sum_{u'} \Psi_E(u') \cdot \exp[-i\chi(u')] \cdot \Psi_E^*(u' - u) \cdot \exp[+i\chi(u' - u)].$$

Для образцов со слабым рассеянием, например для тонких образцов и наночастиц, основной вклад в спектр интенсивностей дают члены, обусловленные интерференцией дифрагированного пучка с центральным (000) лучом. Интерференция между двумя дифрагированными пучками (интерференция второго порядка или нелинейная интерференция) для подобного образца вносит лишь незначительный вклад. В данных условиях можно пренебречь нелинейной интерференцией и рассматривать только линейный вклад. Далее можно показать, что каждая пространственная частота в спектре интенсивностей изображения определяется вкладом лишь одной пары дифрагирующих лучей, с определенным коэффициентом проектируемого потенциала образца (1992 г.).

После исключения нелинейных членов в приведенном выше выражении, u -ая компонента линейного спектра содержит лишь члены, отвечающие интерференции u и $-u$ дифрагированных пучков с нулевым пучком:

$$I_L(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp[-i\chi(u)] \Psi_E^*(0) + \Psi_E(0) \Psi_E^*(-u) \cdot \exp[+i\chi(-u)]$$

Для слаборассеивающих образцов вклад $\Psi_E(0)$ близок к единице. Так как он присутствует во всех членах и может быть устранен нормировкой, то

$$I_L(u) = \Psi_E(u) \cdot \exp[-i\chi(u)] + \Psi_E^*(-u) \cdot \exp[+i\chi(-u)]$$

Электронная волна на выходе из образца является функцией его структуры, причем основной эффект упругого рассеяния электронов в образце отражается на фазе электронной волны. Таким образом, информация о пространственном распределении потенциала образца, спроектированного на направление электронного пучка, $\phi_p(x)$ и толщине образца H заключена в фазе электронной волны, которую можно выразить соотношением

$$\psi_E(x) = \exp[-i\sigma\phi_p(x)H],$$

где σ – параметр взаимодействия, слабо зависящий от энергии электронов.

Для рассматриваемого слабо рассеивающего образца большинство упруго рассеянных электронов будут претерпевать кинематическое (одиночное) рассеяние. Пренебрегая динамической дифракцией, волновую функцию электрона, выходящего из образца, можно выразить уравнением

$$\psi_E(x) = 1 - i\sigma\phi_p(x)H,$$

которое в Фурье-пространстве дает соотношение

$$\Psi_E(u) = \delta(u) - i\sigma V(u)H,$$

где $V(u)$ – комплексная Фурье-компонента проекции потенциала $\phi_p(x)$ при пространственной частоте u .

С учетом этого получаем следующий вид спектра в обратном пространстве:

$$I_L(u) = \delta(u) - i\sigma V(u)H \cdot \exp[i\chi(u)] + i\sigma V^*(-u)H \cdot \exp[-i\chi(-u)].$$

Так как для действительного потенциала $V^*(-u) = V(u)$, то приведенное выше выражение можно преобразовать к виду

$$I_L(u) = \delta(u) + 2\sigma V(u)H \sin \chi(u).$$

Следовательно, величина u -го члена в спектре интенсивностей прямо пропорциональна функции $V(u)$, являющейся u -ым Фурье-коэффициентом проектируемого потенциала, и $\sin \chi(u)$ – значению фазово-контрастной функции переноса при соответствующем значении $|u|$. Выбирая значение дефокуса, при котором $\sin \chi(u) \approx -1$ (Шереровский дефокус), каждый член спектра интенсивностей окажется пропорциональным (с обратным знаком) соответствующему Фурье-коэффициенту проекции потенциала. Обратное Фурье-преобразование в прямое пространство приводит к интенсивности изображения, пропорциональной отрицательному значению проекции потенциала:

$$I_L(x) = 1 - 2\sigma\phi_p(x)H.$$

Таким образом, пики в позициях атомов должны давать провалы в интенсивности изображения, и атомы будут «черными».

Теория изображения в электронной микроскопии использует несколько комплексных функций, а, следовательно, требует рассмотрения нескольких фаз. Как было показано выше, основная информация о структуре содержится в фазе покидающего образец электрона, в прямом пространстве, на которую накладываются фазы, являющиеся компонентами функций прямого пространства в обратном пространстве. Важно различать роль этих фаз в описании процесса рассеяния электрона и их влияние на формируемое изображение.

Фаза структурного фактора. Фаза электронной волны в прямом пространстве на выходе из образца несет информацию о его структуре в форме пространственного распределения фазового контраста, о потенциале образца $\varphi_p(x)$ в обратном пространстве. Она задается набором структурных факторов $V(u)$, значения которых определяют относительный вес минимумов в распределении потенциала, а фазы задают их позиции, поскольку сдвиг фазы в Фурье-пространстве означает изменение положения минимума в прямом пространстве. В расшифровке структуры сложность в определении этих фаз называют «проблемой фаз».

Фаза электронной волны. Относительное изменение фазы электронной волны при прохождении через образец равно $\sigma\varphi_p(x)H$, где σ определяет параметр взаимодействия, а H – толщину образца. Это означает, что фаза электронной волны линейно зависит от толщины образца (и числа атомов, находящихся в направлении электронного пучка), а ее пространственное распределение показывает позиции атомных колонок и относительную рассеивающую силу атомов в каждом ряду.

Фаза линзы объектива. Электронная волна, покидающая образец, проходит через линзу объектива. Дифрагированные пучки при этом претерпевают смену фазы. Величина этого изменения описывается функцией $\chi(u)$ и зависит от многих параметров линзы, основными из которых являются дефокус и сферические aberrации волны.

Фаза спектра интенсивности изображения. Спектр интенсивности изображения получается Фурье-преобразованием изображения записанной электронной волны. Интенсивности компонентов можно увидеть на дифрактограмме изображения. Фазы компонентов определяют относительные позиции максимумов и минимумов на изображении, а следовательно и точность в представлении структуры образца.

Поскольку увеличение дефокуса приводит к появлению более мелких деталей, для уточнения структуры расчетным путем возможно построение модели структуры и последующее сравнение ее с экспериментом. Для полной реконструкции структуры используют информацию с нескольких изображений, полученных при разных значениях дефокуса (т.н. фокальные

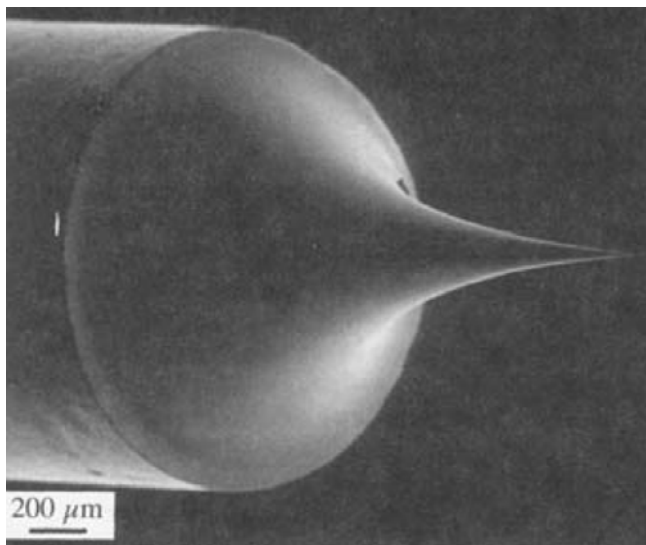


Рис. 6. Катод с полевой эмиссией (FEG).

серии), сочетая элементы изображения, полученные при разных значениях пространственных частот.

Возможности электронной микроскопии

Разрешение $|d|$ требует наличия соответствующей пространственной частоты $1/|d|$ в дифрактограмме изображения (в спектре интенсивностей или в энергетическом спектре). Однако, только лишь присутствия частоты $1/|d|$ недостаточно для получения соответствующего разрешения. Для максимальной информативности изображения и высокого пространственного разрешения микроскоп должен иметь высокий информационный предел, являющийся функцией диапазона изменения фокуса, а также общей энергии, переносимой первичным пучком электронов. Хотя пространственная когерентность не вносит вклад в информационный предел, она ограничивает качество любого изображения. Немаловажным фактором является яркость пучка, позволяющая снизить время накопления сигнала и, таким образом, избежать возможного дрейфа образца в



Рис. 7. Электронный микроскоп FEI Titan 80-300 и изображение одностенных углеродных нанотрубок, заполненных одномерным нанокристаллом CuI. На незаполненных трубках различимы отдельные атомы углерода.

процессе съемки. Максимальная яркость достигается с использованием катодов с полевой эмиссией, представляющих собой тонкую вольфрамовую иглу (рис. 6). В качестве перспектив развития полевых эмиттеров рассматриваются углеродные нанотрубки, атомно-острое окончание которых позволяет достигать крайне высокой яркости пучка.

Наибольшая разрешающая способность (около $0,7 \text{ \AA}$) реализуется в современных просвечивающих микроскопах (FEI Titan 80-300, рис. 7), работающих в режиме сканирующей просвечивающей микроскопии (ПРЭМ). Магнитные линзы фокусируют электронный луч до диаметра $\sim 2 \text{ \AA}$, а высокоточные магнитные отклоняющие катушки развертывают электронный зонд по заданной площади на объекте. Высокое разрешение оказывается достижимым только в случае высокой монохроматичности и малой фокусной разности электромагнитных линз возникающей ввиду сферических аберраций. Для уменьшения сферических аберраций в современных микроскопах используют гекса- и октапольные электромагниты, позволяющие выровнять электронный пучок тонкой подстройкой линз. Прошедший через образец электронный пучок, частично рассеиваясь на образце, попадает на центральный и кольцевой детекторы, и формирует светлопольное (в нерассеянных электронах) и темнопольное (в рассеянных электронах) изображение. Изображение проектируется на фотолюминесцентном экране или CCD камере.

Принцип растровой электронной микроскопии полностью аналогичен ПРЭМ с той лишь разницей, что в качестве детектируемого сигнала вместо прошедших и рассеянных электронов используются отраженные или вторичные электроны, а также исходящее электромагнитное излучение. С помощью РЭМ можно исследовать микрорельеф, распределение химического состава и электронной плотности, производить рентгеноспектральный анализ и т.д. Разрешение метода определяется диаметром эмиттирующей зоны, который зависит как от диаметра и энергии первичного электронного пучка, так и от электронной структуры исследуемого объекта. Высокая разрешающая способность (до 6 \AA при 5 кВ , JEOL JSM-7700F, рис. 8) реализуется при



Рис. 8. Растровый электронный микроскоп JEOL JSM-7700F с C_s и C_c коррекцией.

формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах. Интенсивность сигнала зависит от топографии образца, наличия локальных электрических и магнитных микрополей, эффективности вторичной электронной эмиссии и т.д. При большой глубине проникновения первичных электронов вторичные процессы, увеличивают диаметр эмитирующей зоны, что отрицательно сказывается на разрешающей способности (так для JEOL JSM-7700F разрешение падает до 10 Å при 15 кВ). Возможно также наблюдение изображения, получаемого «в отраженных электронах», однако в этом случае разрешение оказывается еще ниже (иногда на порядок). Кроме того, ввиду неидеальности топографии образца, возможно затенение отдельных участков поверхности. Описание и основные характеристики методов электронной микроскопии приведены в таблице 2.

Таблица 2. Основные характеристики методов электронной микроскопии.

| Тип электронной микроскопии | Регистрируемое излучение | Описание метода |
|--|--|--|
| Растровая электронная микроскопия (РЭМ, SEM) | Отраженные электроны, вторичные электроны, характеристическое рентгеновское излучение, тормозное излучение, световое излучение | Обычно используемые ускоряющие напряжения – 1-30 кВ. Развертка сфокусированным электронным пучком осуществляется с использованием электромагнитных линз. Высокая информативность с использованием различных регистрируемых излучений. Разрешающая способность определяется видом излучения и размером эмитирующей зоны. Высокая разрешающая способность (до 6 Å) реализуется при формировании изображения с использованием вторичных электронов на проводящих образцах. При увеличении глубины проникновения первичных электронов вторичные процессы, увеличивают диаметр эмитирующей зоны. Проблема стока заряда с непроводящих образцов. |
| Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, TEM) | Нерассеянные электроны | Обычно используемые ускоряющие напряжения от 80 до 300 кВ. Высокая стабильность ускоряющего напряжения. Контраст обусловлен рассеянием электронов на образце. Рассеянные электроны задерживаются апертурной диафрагмой. Нерассеянные электроны проходят через отверстие диафрагмы и фокусируются электромагнитными линзами. Максимальная разрешающая способность (до 1 Å) в современных ПЭМ с коррекцией сферических аберраций. |

| | | |
|--|--|---|
| Просвечивающая растровая электронная микроскопия (ПРЭМ, STEM) | Нерассеянные, упруго и неупруго рассеянные электроны | Обычно используемые ускоряющие напряжения – 80-300 кВ. Развертка осуществляется сфокусированным электронным пучком ($\sim 2 \text{ \AA}$). Нерассеянные электроны формируют светлопольное изображение (центральный детектор), рассеянные – темнопольное изображение (кольцевой детектор). Рассеянные электроны делятся на энергодисперсионном детекторе. Возможен элементный контраст в рассеянных электронах. Максимальная разрешающая способность (до $0,7 \text{ \AA}$) в современных ПРЭМ с коррекцией сферических aberrаций (3 электромагнитные линзы). |
| Сверхвысоковольтная электронная микроскопия (СВЭМ) | Нерассеянные электроны. | Обычно используемые ускоряющие напряжения от 0,5 до 10 МВ. Высота колонны составляет от 5 до 15 м. Предназначен для исследования объектов толщиной до 10 мкм. Высокая разрешающая способность для толстых образцов (до 2 \AA). Занижение разрешения ввиду немонахроматичности и значительных сферических aberrаций пучка. Высокий информационный предел. |
| Эмиссионная электронная микроскопия | Электроны, эмитируемые объектом при внешнем воздействии | Изображение формируется электронами испускаемыми самим объектом при нагревании, бомбардировке электронным пучком, освещении, в сильных электрических полях. Используется для исследования химического состава по энергии испускаемых электронов (аналогично спектроскопии энергетических потерь электронов). На современных растровых микроскопах используются детекторы вторичных электронов. |
| Зеркальная электронная микроскопия | Электроны, отраженные «электронным зеркалом» в непосредственной близости от поверхности объекта, на котором приложено отрицательное напряжение | Используется для визуализации электростатического «потенциального рельефа» и магнитных микрополей на поверхности объекта. Низкая разрешающая способность. Малое распространение. |

Сегодня фактически ни одна работа в области наноматериалов и нанотехнологий не обходится без микрофотографий, полученных с помощью просвечивающей или сканирующей электронной микроскопии. При этом равное внимание уделяется как исследованию структуры наночастиц, так и их организации и распределению в нанокompозитах.

Применение электронной микроскопии высокого разрешения для исследования нанообъектов подробно рассматривается в ряде работ (S. Kujawa, B. Freitag, D. Hubert. An Aberration Corrected (S)TEM Microscope for Nanoresearch. *Microscopy Today*, 13, 4, 2005). Только в настоящей книге треть всего иллюстративного материала отводится микрофотографиям различных наноструктур. В настоящей главе в качестве примера далеко не предельных возможностей современной электронной микроскопии можно привести наблюдение процессов формирования нанокластеров тяжелых элементов на атомно-гладких подложках (рис. 9, 10), или исследование структуры отдельного кластера золота с помощью ПРЭМ с C_s -коррекцией.

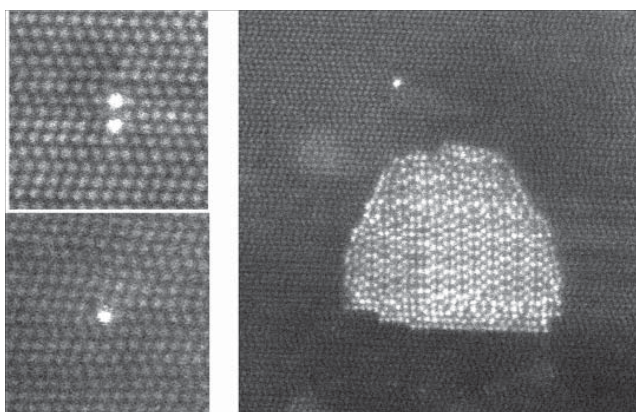


Рис. 9. Процесс формирования кластера эрбия в силициде кремния.

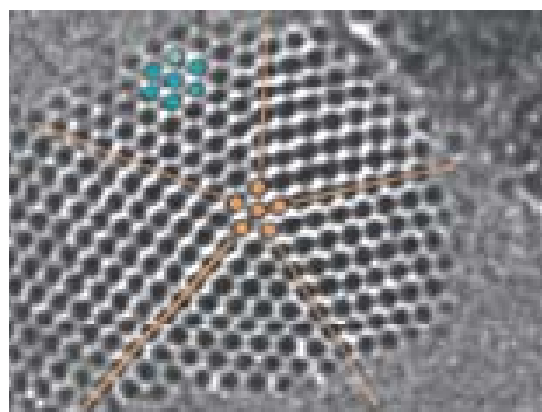


Рис. 10. Плоскости двойникования в икосаэдрическом нанокластере золота.

Спектроскопические методы

Спектроскопические методы позволяют исследовать энергетическое строение атомов, молекул, образованных из них макроскопических систем, а также квантовые переходы между энергетическими уровнями, что дает важную информацию о строении и свойствах вещества. Основным достоинством спектроскопии является отсутствие разрушающих воздействий на образец в процессе измерения, а часто и отсутствие необходимости пробоподготовки. Классификацию спектроскопических методов проводят по диапазонам длин электромагнитных волн (или частот) используемого излучения. Таким образом, выделяют следующие виды спектроскопии:

1. Радиоспектроскопия;

2. ИК- и КР-спектроскопия;
3. Спектроскопия видимого излучения;
4. УФ- и фотоэлектронная спектроскопия;
5. Рентгеновская спектроскопия;
6. Спектроскопия гамма-излучения.

Радиоспектроскопия

Радиоспектроскопические методы исследования строения вещества и протекающих в нем процессов, основаны на резонансном поглощении радиоволн (электромагнитных волн с длиной волны > 500 мкм (частотой $< 6 \cdot 10^{12}$ Гц)). Радиоспектроскопия отличается от оптической, ИК и мессбауэровской γ -спектроскопии малыми энергиями поглощаемых квантов, что позволяет изучать тонкие взаимодействия в веществе, вызывающие малые расщепления энергетических уровней. Кроме того, простота одновременного возбуждения системы радиоволнами различных частот позволяет изменять относительную заселенность энергетических уровней и исследовать запрещенные переходы. В радиоспектроскопии выделяют несколько направлений.

Микроволновая спектроскопия

Микроволновая спектроскопия исследует переходы между колебательными уровнями, обусловленными инверсными или вращательными движениями в молекулах с постоянным дипольным моментом или тонкой структурой, связанной с взаимодействием квадрупольных моментов ядер с неоднородными молекулярными электрическими полями. Так как в жидкостях и твердых телах свободное вращение молекул затруднено, объектом исследования микроволновой спектрометрии чаще всего являются газообразные вещества. Резонансное поглощение обычно наблюдается в диапазоне частот 10^{10} — 10^{11} Гц. Измерение частот вращательных спектров молекул позволяет с большой степенью точности определить конфигурацию молекул, длины связей и углы между ними. Использование метода микроволновой спектроскопии в области наноматериалов определяется задачами исследования структуры лигандных оболочек нанокластеров и «core-shell» наноструктур

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР)

Эффект ЯМР основан на резонансном поглощении электромагнитной энергии веществом, связанном с переориентацией магнитных моментов атомных ядер. Метод ЯМР применим исключительно для ядер с ненулевым спином, например ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{35}P и т.д. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H в настоящее время наиболее развита и получила название протонного магнитного резонанса (ПМР).

ЯМР наблюдается в сильном постоянном магнитном поле H_0 , на которое накладывается слабое радиочастотное магнитное поле $H \perp H_0$. Резонансный характер явления определяется свойствами ядер, обладающих моментом количества движения $J = \hbar I$ и магнитным моментом $\mu = \gamma I$ (здесь I — спин ядра, γ — гиромагнитное отношение, \hbar — постоянная Планка. Частота, на которой наблюдается ЯМР равна $\omega_0 = \gamma H_0$.

ЯМР можно описать классической моделью гироскопа: в постоянном магнитном поле H_0 пара сил, обусловленная магнитным моментом μ , вызывает прецессию магнитного и механического моментов; магнитный момент μ прецессирует вокруг направления H_0 с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$, при этом угол прецессии ϑ остается неизменным (рис. 11). В результате воздействия радиочастотного поля H_1 резонансной частоты ω_0 угол ϑ изменяется со скоростью γH_1 рад/сек, что приводит к значительным изменениям проекции μ на направление поля H_0 даже в слабом поле H_1 . С квантовой точки зрения, ЯМР обусловлен переходами между уровнями энергии взаимодействия магнитных дипольных моментов ядра с полем H_0 . В простейшем случае изолированных ядерных спинов, условие $\xi = -\gamma \hbar H_0 m$ ($m = I, I-1, \dots, \dots, -I$) определяет систему $(2I + 1)$ эквидистантных уровней энергии ядра в поле H_0 . Частота ω_0 соответствует переходу между двумя соседними уровнями.

Взаимодействие ядерных спинов с электронной оболочкой ядра и, соответственно с окружением атома (кристаллической решеткой) приводит к возможности протекания релаксационных процессов. Релаксационные процессы характеризуются изменениями продольной и поперечной составляющих ядерной намагниченности. Изменение первой связано с изменением энергии системы ядерных спинов в поле H_0 (спин-решеточная релаксация). Изменения поперечной составляющей определяются в основном внутренними взаимодействиями в самой системе спинов (спин-спиновая релаксация). Времена релаксации связаны со структурой и характером теплового движения молекул вещества.

Положение и форма линий резонансного поглощения определяется целым набором факторов. Первый, так называемый химический сдвиг, — результат взаимодействия окружающих ядро электронов с полем H_0 . Возмущение состояний электронов вызывает уменьшение постоянной составляющей поля, действующего на ядра, пропорционально H_0 .

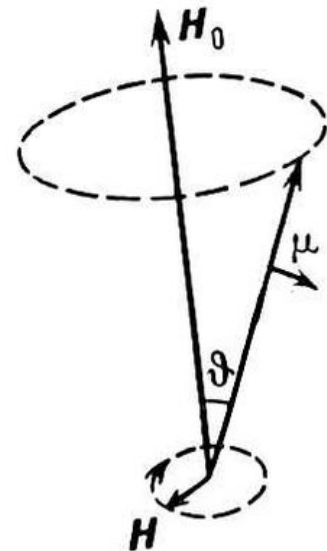


Рис. 11. Прецессия магнитного момента μ ядра в поле H_0 ; ϑ — угол прецессии.

Величина химического сдвига зависит от структуры электронных оболочек и, таким образом, от характера химических связей, что позволяет судить о локальной структуре вещества. Большое влияние на времена релаксации, ширину и форму линий ЯМР оказывает взаимодействие электрического квадрупольного момента ядер Q с локальным электрическим полем в веществе. В кристаллах квадрупольное взаимодействие часто дает расщепление ядерных уровней $\sim \mu H_0$. Ширина линий в кристаллах определяется магнитным полем соседних ядер. Для многих кристаллов спин-спиновое взаимодействие ядер настолько велико, что приводит к расщеплению резонансной линии. Возможно и не прямое спин-спиновое взаимодействие, которое обусловлено поляризацией электронных оболочек полем ядерных моментов. Величина расщеплений в этом случае не зависит от H_0 .

Наблюдение спектров ЯМР осуществляется путем медленного изменения частоты поля H_1 или напряженности поля H_0 . Наибольшее распространение получили методы импульсной спектроскопии (метод спинового эха, Фурье-ЯМР), основанной на фурье-преобразованиях полученного сигнала. Поскольку ЭДС индукции пропорциональна H_0^2 , то обычно эксперименты выполняют в сильном магнитном поле. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля. Основным элементом радиочастотной аппаратуры, применяемой для наблюдения ЯМР, является настроенный на частоту прецессии контур, в катушку индуктивности которого помещается исследуемое вещество. Катушка выполняет две функции: создает действующее на исследуемое вещество радиочастотное магнитное поле H_1 и воспринимает ЭДС, наведенную прецессией ядерных моментов.

Характер ядерных переходов и принцип метода ЯМР-спектроскопии определяет следующие правила, используемые для анализа спектров:

- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы (с определенной координацией атомов), лежат в строго определенных участках спектра
- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов
- ядра, лежащие через 1-4 связи, способны давать мультиплетные сигналы в результате расщепления друг на друга.

Таким образом метод ЯМР дает уникальную информацию об структуре вещества и окружении атомов с ненулевым спином. Он однозначно различает примесные ионы, изоморфно входящие в решетку, от микровключений. При этом получается полная информация о данном ионе в кристалле: координация, локальная симметрия, степень ионности связи и т.д. Именно эти свойства широко используются для характеристики наноструктур, и, в особенности, нанокомпозитных материалов.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

Аналогом метода ЯМР в некоторой степени является метод электронного парамагнитного резонанса, основанный на резонансном поглощении электромагнитной энергии в сантиметровом или миллиметровом диапазоне длин волн веществами, содержащими парамагнитные частицы. Парамагнитными могут быть атомы или молекулы с нечетным числом электронов, свободные радикалы, ионы с частично заполненными внутренними электронными оболочками, примесные атомы, электроны проводимости в металлах и полупроводниках.

Классическое рассмотрение ЭПР оказывается удобным лишь для анализа релаксационных процессов, тогда как описание спектров ЭПР требует приложения квантового подхода, согласно которому поглощение электромагнитной энергии происходит в том случае, когда квант электромагнитной энергии $h\nu$ равен разности энергий ΔE между зеемановскими подуровнями, образующимися в результате расщепления энергетических уровней парамагнитной частицы в постоянном магнитном поле H . Для свободного иона с результирующим моментом количества движения J снятие вырождения в магнитном поле приводит к возникновению $2J+1$ уровней, положение которых описывается выражением: $E = g_s \beta H m$, (где $m = +J, +J-1, \dots, -J$) (рис. 12).

Квантовые переходы между этими уровнями возбуждаются полем $H_1 \perp H$. Тогда условие резонанса записывается в виде: $h\nu = \Delta E = g_s \beta H$. Переход электронов между уровнями сопровождается изменением направления спина.

Переходы на более высокие уровни сопровождаются поглощением электромагнитной энергии, а при обратном переходе энергия излучается. Вероятность этих процессов

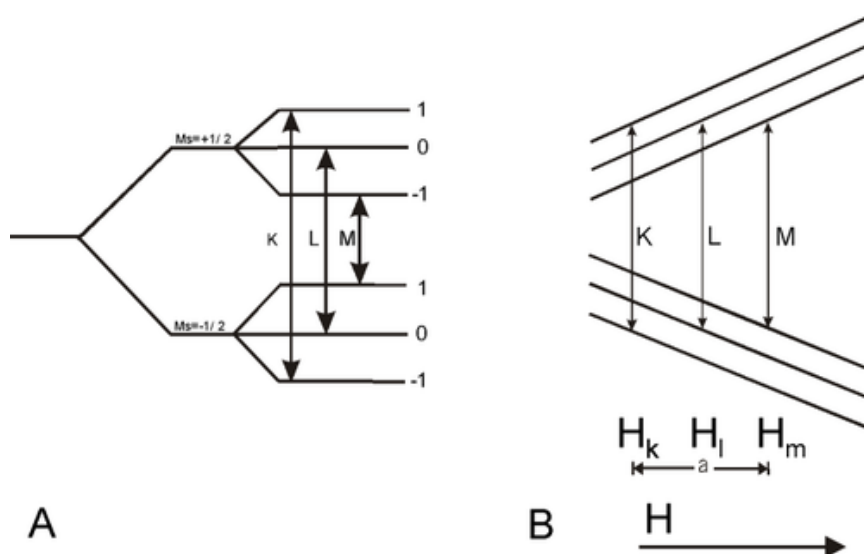


Рис. 12. Энергетические уровни и разрешенные переходы для атома с ядерным спином 1 в постоянном (А) и переменном (В) поле.

одинакова, а следовательно, структура получаемого спектра зависит от заселенности уровней. Возможность контролируемого изменения заселенности уровней под действием электромагнитного поля положена в основу работы парамагнитных квантовых усилителей.

В реальных системах парамагнетизм частиц обусловлен суммарным вкладом орбитального и спинового моментов нескольких электронов. Кроме того, в кристаллах поведение электронов во многом обусловлено кристаллическим полем. Поэтому описание структуры спектров ЭПР является сложной задачей. Для расчета спектров используют полуэмпирический метод спинового гамильтониана. При ЭПР происходят переходы между близлежащими уровнями. Расчет уровней энергии в магнитном поле упрощается, если ввести эффективный спин S , абсолютная величина которого определяется числом n близлежащих уровней: $n = 2S + 1$. Энергии вычисляют в предположении, что магнитный момент частицы обусловлен величиной S . Тогда энергия уровня $E = g\beta M_s H$, где M_s принимает $(2S + 1)$ значений: $S, (S-1), \dots, -(S-1), -S$. Величина g -фактора может существенно отличаться от величины g -фактора свободного электрона g_s . Между уровнями, отличающимися на величину $\Delta M_s = \pm 1$, возможны дипольные переходы. Если $S > 1/2$, то уровни энергии с разными $|M_s|$ могут расщепиться при $H = 0$, и в спектре ЭПР появляется несколько линий поглощения (тонкая структура спектра ЭПР).

Взаимодействие электронов с магнитным моментом ядра парамагнитного атома приводит к появлению в спектре ЭПР сверхтонкой структуры. Количество сверхтонких компонент равно $2I + 1$ (где I – спин ядра), что соответствует условию перехода $\Delta M_I = 0$, где M_I — ядерное магнитное квантовое число. Взаимодействие электронов парамагнитной частицы с магнитными моментами ядер окружающих ионов также расщепляет линию ЭПР (суперсверхтонкая структура). Изучение сверхтонкого и суперсверхтонкого взаимодействия дает возможность определить локализацию неспаренных электронов.

ЭПР наблюдается в диапазоне СВЧ. Интенсивность поглощения энергии увеличивается с ростом частоты, так как при этом увеличивается различие в населенности уровней. Достаточно высокая чувствительность метода достигается на частоте $\nu = 9000$ МГц, что соответствует $H = 3200$ Э. Использование сверхпроводящих соленоидов позволяет работать на частотах вплоть до $\nu = 150000$ МГц (длина волны $\lambda = 2$ мм).

Метод ЭПР дает уникальную информацию о парамагнитных центрах. При этом оказывается возможным получить полную информацию о ионе в кристалле: валентность, координацию, локальную симметрию, гибридизация электронов, положение ионов в структуре, концентрации парамагнитных центров в разном структурном положении, ориентацию осей кристаллического поля, особенности распределения электронной плотности и т.д. Парамагнитные ионы часто используют в качестве своеобразных зондов,

позволяющих определить структурные и электронные параметры диамагнетиков, вводя примесные центры в диамагнитные вещества.

В кристаллах делокализованные электроны и дырки могут захватываться дефектами и примесями, практически неизбежными в кристаллической решетке. Метод ЭПР позволяет по расположению неспаренных электронов определить природу и локализацию центров окраски. В полупроводниках удастся наблюдать ЭПР, вызываемый электронами, связанными на донорах.

В металлах и полупроводниках наряду с циклотронным резонансом, обусловленным изменением орбитального движения электронов проводимости под действием переменного электрического поля СВЧ, возможен ЭПР, связанный с изменением ориентации спинов электронов проводимости. Циклотронный резонанс наблюдается при совпадении частоты волны с циклотронной частотой носителей тока. Он обусловлен переходами между орбитальными уровнями электронов проводимости, образованных взаимодействием с полем H . Спектр циклотронного резонанса в металлах определяется энергетическим спектром электронов проводимости в полупроводниках, зонной структурой, концентрацией, подвижностью и эффективной массой электронов и дырок. Однако, наблюдение ЭПР на электронах проводимости часто весьма затруднено, так как доля неспаренных электронов проводимости достаточно мала ($\sim kT/E_F$, где E_F — Ферми энергия), а глубина проникновения электромагнитного поля в диапазоне СВЧ чрезвычайно мала из-за скин-эффекта ($\sim 10^{-3}—10^{-6}$ см).

В магнитоупорядоченных средах наблюдается резонансное поглощение радиоволн, связанное с коллективным движением магнитных моментов электронов (ферромагнитный резонанс, ферримагнитный резонанс и антиферромагнитный резонанс). В этом случае спектр определяется взаимодействием электронов с внешним магнитным полем, анизотропией и размагничивающими факторами, а в антиферромагнетиках также обменным взаимодействием. Резонансные частоты обычно лежат в диапазоне $10^{10}—10^{13}$ Гц.

Изучение локализованных неспаренных электронов исключительно важно для исследования механизмов повреждения биологической ткани, образования промежуточных молекулярных форм в ферментативном катализе. Поэтому метод ЭПР интенсивно используется в биологии, где с его помощью изучаются ферменты, свободные радикалы в биологических системах и металлоорганические соединения.

ИК- и КР- спектроскопия

В инфракрасной области спектра расположено большинство колебательных и вращательных спектров молекул. Наибольшее распространение получило исследование ИК-

спектров поглощения, наблюдаемое на частотах, совпадающих с собственными частотами колебаний атомов в молекулах вещества, вращательными колебаниями или с частотами колебаний кристаллической решетки. Количественная связь между интенсивностью I прошедшего через вещество излучения, интенсивностью падающего излучения I_0 и величинами, характеризующими поглощающее вещество, выражается законом Бугера–Ламберта–Бера. На практике обычно ИК-спектр поглощения представляют графически в виде зависимости от частоты ν (или длины волны λ) ряда величин, характеризующих поглощающее вещество: коэффициента пропускания $T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$; коэффициента поглощения $A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$; оптической плотности $D(\nu) = \ln[1/T(\nu)] = \chi(\nu)cl$, где $\chi(\nu)$ — показатель поглощения, c — концентрация поглощающего вещества, l — толщина поглощающего слоя вещества. Поскольку $D(\nu)$ пропорциональна $\chi(\nu)$ и c , она обычно применяется для количественного анализа по спектрам поглощения.

Основные характеристики спектра ИК-поглощения: число полос поглощения в спектре, их положение, определяемое частотой ν (или длиной волны λ), ширина и форма полос, величина поглощения — определяются природой (структурой и химическим составом) поглощающего вещества, а также зависят от агрегатного состояния вещества, температуры, давления и др. Изучение колебательно-вращательных и чисто вращательных спектров методами ИКС позволяет определять структуру молекул, их химический состав, моменты инерции молекул, величины сил, действующих между атомами в молекуле, и др. Вследствие однозначности связи между строением молекулы и ее молекулярным спектром ИКС широко используется для качественного и количественного анализа смесей различных веществ (например, моторного топлива). Изменения параметров ИК-спектров (смещение полос поглощения, изменение их ширины, формы, величины поглощения), происходящие при переходе из одного агрегатного состояния в другое, растворении, изменении температуры и давления, позволяют судить о величине и характере межмолекулярных взаимодействий.

ИКС находит применение в исследовании строения полупроводниковых материалов, полимеров, биологических объектов и непосредственно живых клеток. Быстродействующие спектрометры позволяют получать спектры поглощения за доли секунды и используются при изучении быстропротекающих химических реакций. С помощью специальных зеркальных микроприставок можно получать спектры поглощения очень малых объектов, что представляет интерес для биологии и минералогии. ИКС играет большую роль в создании и изучении молекулярных оптических квантовых генераторов, излучение которых лежит в инфракрасной области спектра. Методами ИКС наиболее широко исследуются ближняя и средняя области ИК-спектра, для чего изготавливается большое число

разнообразных (главным образом двухлучевых) спектрометров. Далекая ИК-область освоена несколько меньше, но исследование ИК-спектров в этой области также представляет большой интерес, так как в ней, кроме чисто вращательных спектров молекул, расположены спектры частот колебаний кристаллических решеток полупроводников, межмолекулярных колебаний и др.

Рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия

В отличие от спектроскопии видимой области, рентгеновская спектроскопия изучает электронные переходы с участием остовных энергетических уровней. При взаимодействии рентгеновского излучения с атомами возможны следующие процессы (рис.13):

- 1) Фотоионизация – процесс поглощения рентгеновского кванта с выбиванием электрона с остовного уровня (метод РФЭС).
- 2) Флуоресценция – переход электронов с внешних уровней на внутренние с излучением квантов рентгеновского диапазона (метод рентгеновской флуоресценции).
- 3) Оже-процесс – безизлучательный двухэлектронный переход, в результате которого один электрон переходит на более низкий уровень, а второй покидает ядро.

Флуоресценция и оже-ионизация

могут происходить только в фотоионизированных атомах, поскольку каждый из них подразумевает отсутствие электрона на одном из остовных уровней. Оба эти процесса могут носить каскадный характер, поскольку переход электрона на глубокий подуровень сопровождается образованием дырки на более высоком по энергии уровне. Таким образом реализуется постепенное понижение энергии возбужденного состояния иона.

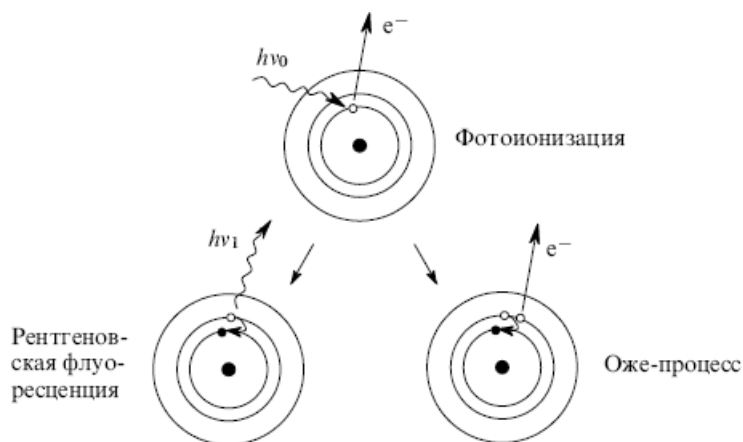


Рис. 13. Излучательные процессы, протекающие в результате взаимодействия рентгеновского излучения с атомом

Большая энергия рентгеновских квантов может вызывать не только электронные переходы, но и переходы атомных ядер в возбужденное состояние. На основе этого эффекта реализован такой метод исследования как мессбауэровская спектроскопия.

Рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS, XANES)

Аналогично методу спектрофотометрии в видимой области, метод рентгеновской спектроскопии основан на изменении коэффициента поглощения рентгеновского излучения атомами в зависимости от энергии квантов. Сам метод подразумевает использование широкодиапазонных источников рентгеновского излучения, например источников СИ (синхротронного излучения). Поскольку в качестве аналитического сигнала выступает изменение интенсивности излучения при взаимодействии с образцом, для определения коэффициента поглощения материала необходимо использовать двулучевые спектроскопические схемы.

Типичный спектр поглощения в рентгеновской области представлен на рис. 14. Зависимость коэффициента поглощения от энергии рентгеновских квантов в общем случае определяется соотношением:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t}.$$

При достижении рентгеновскими квантами определенной энергии наблюдается значительное увеличение степени поглощения, что соответствует фотоионизации атомов определенного элемента при энергиях излучения,

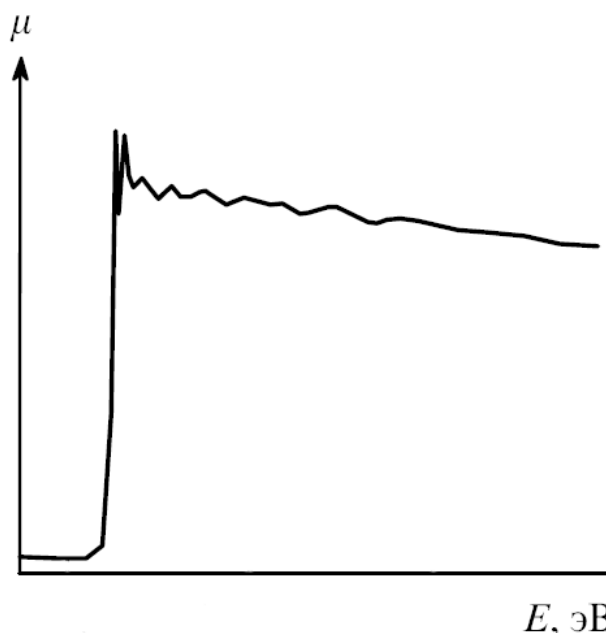


Рис. 14. Типичный спектр поглощения элемента в рентгеновской области.

приблизительно равных энергии выхода электрона. Абсолютное положение края полосы поглощения дает возможность определить элементный состав образца и степень окисления элементов. Существенным преимуществом рентгеновской спектроскопии является возможность анализа тонкой структуры спектра вблизи края полосы поглощения. Обычно в спектре поглощения выделяют два участка – околосреднюю тонкую структуру (XANES - X-ray absorption near-edge structure) и протяженную осцилляционную структуру EXAFS (extended X-ray absorption fine structure).

Околосредняя структура XANES располагается от 50 эВ перед и до 150 эВ после края полосы поглощения. В этом диапазоне помимо общего увеличения коэффициента поглощения могут наблюдаться узкие полосы, соответствующие переходу электрона на более высокие свободные уровни. Метод позволяет исследовать электронное строение вещества выше уровня Ферми, симметрию и энергию вакантных зон.

Значительную информацию о структуре вещества можно получить при анализе протяженной осцилляционной структуры (EXAFS). Появление тонкой структуры за краем полосы поглощения связано с интерференцией фотоэлектронных волн, возникающих при облучении вещества рентгеновскими квантами, превосходящими энергию фотоионизации на 100-1000 эВ. Фурье-преобразование осциллирующей части коэффициента поглощения дает возможность построить функцию радиального распределения атомов, что в свою очередь позволяет исследовать окружение атомов в диапазоне до 10 Å, в частности, тип и число ближайших соседей, межатомные расстояния, валентные углы. Метод EXAFS позволяет надежно оценить такие параметры, как структура, средний диаметр частиц, структурное разупорядочение. Современная оптика и использование особых индикативных методов, позволяет изучать очень малые образцы с высоким уровнем сигнала. EXAFS в сочетании с более интенсивным источником и приставкой для низкотемпературных измерений дает возможность получить дополнительную структурную информацию в области $k > 16 \text{ Å}^{-1}$. Эта информация о структуре может как дополнять дифракционные измерения, так и заменять при исследовании малых объектов, таких как кластеры, малые наночастицы и локальные элементы структуры объектов, не имеющих регулярной решетки атомов (аморфных веществ).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, ЭСХА, XPS) основана на регистрации кинетической энергии остовных электронов, образующихся при поглощении атомами рентгеновского излучения с известной длиной волны. Метод основан на уравнении фотоэффекта:

$$E_{\text{кин}} = h\nu - E - \varphi$$

где $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия фотоэлектронов, $h\nu$ – энергия рентгеновского кванта, поглощаемого образцом, $E_{\text{св}}$ – энергия электронного уровня, φ – работа выхода фотоэлектрона. В качестве источников рентгеновского излучения используются либо рентгеновские трубки (обычно, на основе Mg – 1486,6 или Al – 1253,6 эВ) либо синхротронное излучение с длиной волны, определяемой настройкой монохроматоров. Для разделения электронов с различной кинетической энергией служит электростатический анализатор – специальная камера, состоящая из двух полусферических электродов радиусами R_1 и R_2 (рис. 15) с контролируемой разностью потенциалов между ними и детектора, расположенного за «щелью». Таким образом, на детектор попадают только те электроны, энергия которых равна:

$$E \approx e\Delta U / (R_2/R_1 - R_1/R_2),$$

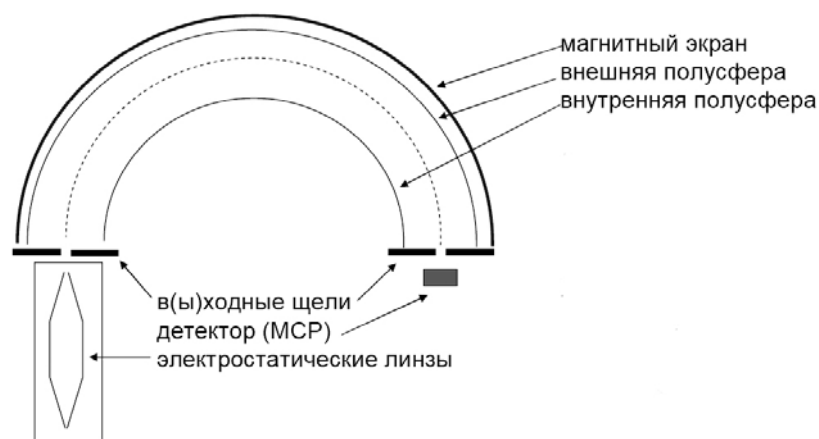


Рис. 15. Электростатический анализатор для разделения электронов с разной кинетической энергией

где ΔU – разность потенциалов между полусферами. Электроны с энергиями, значительно отличающимися от энергии, определяемой приведенным выше соотношением, попадают на проводящий электрод и не регистрируются детектором.

Обычно данные РФЭС представляют в виде зависимости интенсивности фотоэлектронного пучка от энергии связи электрона. Использование РФЭС позволяет обнаруживать большинство элементов - от лития до урана (предел обнаружения ~ 0.1 ат. %) и определять концентрацию этого элемента в образце (точность ± 5 %). Кроме того, с помощью этого метода возможно определить состояния элемента по химическим сдвигам, наблюдаемых в спектре, и оценить соотношение атомов элемента, находящихся в различных степенях окисления.

Существенным ограничением метода РФЭС является малая длина пробега электрона в материале, что позволяет исследовать только приповерхностный слой образца. В зависимости от энергии фотоэлектрона толщина этого слоя может составлять от 0,5-2,5 нм для металлов до нескольких десятков нанометров для органических соединений и полимеров.

Возможность определения соотношения элементов, находящихся в различных состояниях в приповерхностном слое, делает этот метод уникальным для исследования тонких пленок, гетероструктур и наноструктур (двумерные массивы наночастиц, квантовые точки, квантовые нити и т.д.), а также процессов, происходящих на поверхности материалов (напр. сорбция, окисление, гетерогенный катализ).

Несмотря на принципиальное физическое различие процессов, происходящих при фотоионизации и Оже-переходах, схемы методов, а также характер данных, получаемых в результате исследования, остаются одинаковыми.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

В отличие от РФЭС в рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) регистрируется не фотоэлектроны, а излучение, испускаемое в процессе переходов электронов с внешних заполненных уровней на основные уровни (с которых был выбит электрон). Преимуществом данного метода является отсутствие требования к монохроматичности возбуждающего излучения, что позволяет проводить эксперимент как на компактных источниках рентгеновского излучения, так и на «белом» синхротронном излучении. Анализ спектра, получаемого при использовании РФС (зависимость интенсивности от энергии испускаемых квантов) позволяет с высокой чувствительностью определять элементный состав (предел определения элементов от 0.1 ppm) и исследовать электронное строение наносистем ниже уровня Ферми.

Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия (спектроскопия ядерного гамма-резонанса) значительно отличается от приведенных выше спектроскопических методов исследования веществ, поскольку она основана не на взаимодействиях с электронными оболочками атомов, а непосредственно с ядрами. В основе метода лежит изучение переходов с изменением спина ядра. Для мессбауэровской спектроскопии используется излучение γ -квантов, генерируемое в процессе распада радиоактивных изотопов. Изменение энергии кванта происходит за счет эффекта Доплера при движении источника. Существенным ограничением метода является малое количество пар элементов (исследуемый элемент – источник излучения), на которых наблюдается эффект Мессбауэра.

Данные мессбауэровской спектроскопии представляют собой зависимость поглощения излучения от энергии γ -квантов, анализ такого спектра позволяет получить информацию о структуре ближайших координационных сфер. Так сдвиг полосы резонансного поглощения (химический или изомерный сдвиг) дает информацию о степени окисления мессбауэровских атомов, их координационном числе и типе химической связи. Помимо сдвига полосы поглощения возможно наблюдение расщепления пиков, что свидетельствует о нарушении симметрии заряда на ядре (квадрупольное расщепление) или сверхтонком магнитном расщеплении Зеемана (магнитное расщепление). Квадрупольное расщепление, так же как и химический сдвиг, является следствием влияния ближайшего окружения и степени окисления атома. В отличие от других эффектов, магнитное расщепление дает информацию о некоторых магнитных свойствах, в частности о типе магнитного упорядочения.

Дифракционные методы исследования

Дифракционные методы – совокупность методов исследования атомного строения вещества, основанных на явлениях интерференции и дифракции фотонов, рентгеновского, синхротронного и γ -излучения, электронов или нейтронов, упруго рассеиваемых исследуемым объектом. Обычно, в дифракционных методах исследуют зависимость интенсивности рассеянного излучения от направления, то есть функцию $I(\varphi, \theta)$. Для получения информации о структуре материала дифракционные методы оперируют обратным векторным пространством. Теория, описывающая связь картины упругого рассеяния с пространственным расположением рассеивающих центров, одинакова для всех излучений, однако из-за различной природы взаимодействия излучений разного рода с веществом, конкретный вид и особенности дифракционной картины определяются разными характеристиками атомов. Методы РФА (рентгенофазового анализа), РСА (рентгеноструктурного анализа), электроно- и нейтронографии, МУРРИ (малоуглового рассеяния рентгеновского излучения), МУРН (малоуглового рассеяния нейтронов), относящиеся к этой категории методов, применимы к относительно большим количествам образца до $\sim \text{мм}^3$. Также известен метод мессбауэрографии, в котором используется дифракция γ -квантов. Краткая характеристика дифракционных методов исследования вещества приведена в таблице 3.

В основе дифракционных методов лежит простое соотношение для длины волны и расстояния между рассеивающими атомами. Все они основаны на упругом рассеянии излучения, а следовательно, требуют достаточно монохроматического и коллимированного исходного пучка. В настоящее время синхротронные и нейтронные источники, характеризующиеся высокой интенсивностью и яркостью сигнала, сплошным энергетическим спектром в сочетании с эффективной и гибкой оптической системой (зеркала, монохроматоры, щели) обеспечивают достаточно монохроматические пучки рентгеновских лучей или нейтронов, позволяющие к тому же варьировать их энергию.

Основы теории дифракции

Плоскую монохроматическую волну с длиной волны λ и волновым вектором k_0 , где $|k_0| = 2\pi/\lambda$, можно рассматривать как пучок частиц с импульсом p , где $|p| = h/\lambda$. Амплитуда F волны (с волновым вектором k), рассеянной совокупностью из n атомов, определяется уравнением:

$$F(s) = \sum_{j=1}^n f_j(s) \exp[2\pi i(sr_j)],$$

Таблица 3. Краткие характеристики дифракционных методов исследования.

| Метод исследования | Принцип действия | Получаемая информация | Объекты исследования | Размер образца |
|---|---|---|--|--------------------|
| Рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА) Дифракция синхротронного излучения | Упругое рассеяние рентгеновских лучей на электронной плотности | Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов в трёхмерном пространстве кристаллических веществ, распределение электронной плотности | Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм | $> \text{мм}^3$ |
| Дифракция нейтронов | Упругое рассеяние нейтронов на атомных ядрах | Усредненная информация о структуре материалов с дальним порядком, некристаллографическое атомное упорядочение в образце, координаты атомов в трёхмерном пространстве кристаллических веществ, упорядочение магнитных моментов | Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм | $\sim \text{см}^3$ |
| Электронография | Упругое или неупругое рассеяние электронов на электронной плотности | Геометрия свободных молекул в газах, распределение электронной плотности, межатомные расстояния | Молекулярные соединения, нанокластеры | $\sim \text{мм}^3$ |
| Нейтронोगрафия | Упругое или неупругое рассеяние нейтронов на ядрах | Сведения об атомной и магнитной структуре материала, тепловые колебания атомов в молекулах и кристаллах (неупругое рассеяние) | Кристаллические вещества, нанокластеры и наночастицы диаметром от 2 нм | $\sim \text{см}^3$ |
| Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРРИ) | Упругое рассеяние рентгеновских лучей при малых углах | Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур | Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц размером до 1 мкм | $\sim \text{см}^3$ |
| Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) | Упругое рассеяние нейтронов при малых углах | Размер и форма наночастиц, размер доменов, параметры упаковки для организованных наноструктур, упорядочение магнитных моментов | Макромолекулы, белковые структуры, коллоидные растворы и сверхрешетки наночастиц до 1 мкм | $\sim \text{см}^3$ |

где вектор $s = (k - k_0)/2\pi = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ - угол рассеяния, $f_j(s)$ - фактор атомного рассеяния, определяющий амплитуду рассеяния изолированным j -м атомом или ионом с радиус-вектором r_j . Аналогичное выражение можно записать, если считать, что объект объемом V обладает непрерывной рассеивающей плотностью $\rho(r)$:

$$F(s) = \int_V \rho(r) \exp[2\pi i(sr_j)] dV.$$

Фактор атомного рассеяния рассчитывают по аналогичной формуле с $\rho(r)$, описывающей распределение рассеивающей плотности внутри атома. Значения атомного фактора специфичны для каждого вида излучения. Рентгеновские лучи рассеиваются электронными оболочками атомов. Фактор атомного рассеяния рентгеновского излучения f_r при $\theta = 0$ пропорционален числу электронов в атоме. С увеличением угла рассеяния величина f_r уменьшается. Рассеяние электронов определяется электростатическим потенциалом атома $\phi(r)$, где r - расстояние от центра атома. Атомный фактор рассеяния электронов f_e связан с f_r соотношением:

$$f_e(s) = \frac{8\pi^2 m e^2}{h^2} \cdot \frac{Z - f_r(s)}{s^2},$$

где e - заряд электрона и m - масса электрона. Абсолютные значения f_e ($\sim 10^{-10}$ м) значительно больше, чем f_r ($\sim 10^{-13}$ м), т. е. атом рассеивает электроны сильнее, чем рентгеновские лучи. Кроме того, зависимость f_e от Z слабее, чем f_r (рис. 16).

Рассеяние нейтронов происходит на ядрах атомов (фактор f_n), а также в результате взаимодействия магнитного момента нейтронов магнитным моментом атомов (фактор f_{nm}). Так как радиус действия ядерных сил очень мал ($\sim 10^{-6}$ нм), f_n практически не зависит от θ . Кроме того, f_n немонотонно зависит от Z и, в отличие от f_r и f_e , может принимать отрицательные значения. Абсолютная величина f_n составляет $\sim 10^{-14}$ м.

Для γ -излучения помимо рассеяния на электронных оболочках атомов существенную роль может играть резонансное рассеяние на ядрах, для которых наблюдается эффект Мессбауэра (например, ^{57}Fe), что и используют

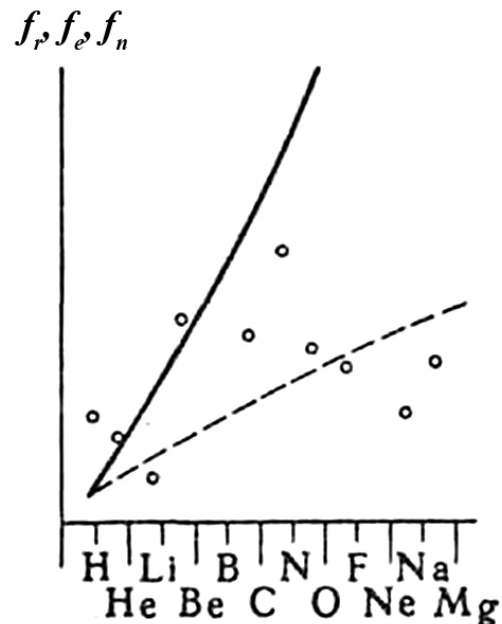


Рис. 16. Относительная зависимость усредненных по θ факторов атомного рассеяния рентгеновских лучей (сплошная линия), электронов (штриховая) и нейтронов (точки) от атомного номера Z .

в структурном анализе. Фактор рассеяния f_γ зависит от волновых векторов и векторов поляризации падающей и рассеянной волн.

Интенсивность $I(s)$ рассеяния излучения объектом пропорциональна квадрату модуля амплитуды: $I(s) \sim |F(s)|^2$. Однако, для построения функции рассеивающей плотности $\rho(r)$ в полного восстановления структуры объекта, также необходимо определение фаз $\varphi(s)$ для каждого значения s .

Дифракция на кристаллических решетках

Дифракция излучения на упорядоченной решетке кристалла дает дискретные рассеянные пучки, для которых вектор рассеяния s равен вектору обратной решетки H_{hkl} :

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*,$$

где $\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\Omega}$, $\vec{b}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{c}}{\Omega}$, $\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\Omega}$, \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} – базисные вектора элементарной ячейки кристалла, Ω – ее объем, а h , k , l – индексы Миллера для отражающей плоскости. Распределение рассеивающей плотности в элементарной ячейке представляется в виде ряда Фурье:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{\Omega} \sum_{h,k,l} F_{hkl} \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)],$$

где $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\varphi_{hkl}]$ – соответствующая структурная амплитуда рассеянного излучения для отражающей плоскости, φ_{hkl} – ее фаза.

Для построения функции $\rho(x, y, z)$ по экспериментально определяемым из спектра интенсивностей дифракционной картины величинам $|F_{hkl}|$, применяют различные расчетные и аналитические методы, включая построение и анализ функции межатомных расстояний, метод изоморфных замещений, прямые методы определения фаз.

При точных расчетах, а также при изучении динамики колебаний рассматривают отклонения распределения электронной плотности или потенциала атомов от сферической симметрии и так называемый температурный фактор, учитывающий влияние тепловых колебаний атомов на рассеяние. Для уточнения структуры сложных веществ вводят поправки на поглощение излучения атомами. Для неорганических кристаллов удается восстановить функцию $\rho(r)$ с разрешением до 0,05 нм и определять расстояния между атомами с точностью $\sim 10^{-4}$ нм.

Прецизионный структурный анализ позволяет определять анизотропию тепловых колебаний атомов и особенности распределения электронной плотности, обусловленные химической связью. С помощью структурного анализа удастся расшифровывать атомные структуры кристаллов белков и макромолекул. Дифракция рентгеновских лучей также

используется для изучения дефектов в кристаллах (в рентгеновской топографии), исследования приповерхностных слоев (в рентгеновской спектрометрии), качественного и количественного определения фазового состава кристаллических материалов (РФА) и т.д.

Ввиду большей эффективности рассеяния электронов в веществе по сравнению с рентгеновским излучением электронография широко применяется для исследования тонкодисперсных и нанокристаллических объектов, а также для изучения разного рода текстур (пленки, гетероструктуры и т. п.). Дифракция электронов низких энергий (10-300 эВ, $\lambda = 0,1 - 0,4$ нм) эффективно используется для исследования поверхностей кристаллов: расположения атомов, характера их тепловых колебаний и т. д.

Нейтроннография используется, как правило, для уточнения и дополнения рентгеноструктурных данных. Отсутствие монотонной зависимости f_n от атомного номера позволяет достаточно точно определять положение легких атомов. Кроме того, различие f_n изотопов одного в того же элемента, дает возможность изучать распределение изотопов и получать дополнительные сведения о структуре путем изотопного замещения. Исследование магнитных взаимодействий нейтронов с магнитными моментами атомов дает информацию о направлении магнитных моментов атомов в кристаллах и наноструктурах и широко используется в физике магнетизма.

Мессбауэровское γ -излучение отличается чрезвычайно малой шириной линии - около 10^{-8} эВ (тогда как ширина линии характеристического излучения рентгеновских трубок составляет ~ 1 эВ), что обуславливает высокую временную и пространственную согласованность резонансного ядерного рассеяния, что позволяет, в частности, изучать магнитное поле и градиент электрического поля на ядрах. Основными недостатками метода являются ограничения связанные с малой мощностью мессбауэровских источников и обязательное присутствие в исследуемом кристалле ядер, для которых наблюдается эффект Мессбауэра.

Дифракция излучения в аморфных веществах

Отдельные молекулы в газах, жидкостях и твердых аморфных телах по-разному ориентированы в пространстве. Поэтому определить фазы рассеянных волн, как правило, невозможно. Интенсивность рассеяния обычно представляют с помощью межатомных векторов r_{jk} , соединяющих пары различных атомов (j и k) в молекулах: $r_{jk} = r_j - r_k$. Картина рассеяния усредняется по всем ориентациям:

$$I(s) = \sum_{j=1}^n f_j^2 + \frac{d}{n} \sum_{j \neq k}^{n(n-1)} f_j f_k \frac{\sin 2\pi s r_{jk}}{s r_{jk}},$$

где $r_{jk} = |r_j - r_k|$. Фактор Дебая-Валлера, d , компенсирует интерференционные эффекты и выражает, таким образом, степень разупорядочения в образце, определяется дефектами упаковки (статическое разупорядочение) или возникает из-за температурных колебаний атомов (динамическое разупорядочение). Простейшая модель предполагает случайное и изотропное смещение атомов около равновесного положения. В этом случае

$$D = \exp(-(2\pi\Delta x)^2),$$

где Δx – среднеквадратичное атомное смещение из равновесного положения вдоль одной из координатных осей.

Первый член уравнения $I(s)$ описывает атомную составляющую рассеяния $I_a(s)$, второй – молекулярную (или кластерную) составляющую $I_m(s)$. Именно молекулярное рассеяние позволяет определить функцию радиального распределения (спектр межатомных расстояний), по которой рассчитывают геометрическую модель молекулы. Выражение $I(s)$ лежит в основе газовой электронографии используемой для определения строения свободных молекул и кластеров в газовой фазе.

По сути, выражение $I(s)$ представляет собой трехмерное Фурье-преобразование для массивов сферически-симметричных частиц. Анализ упрощенной модели (одномерное Фурье-преобразование) позволяет выделить некоторые особенности характерные для всех порошковых дифрактограмм. Во-первых, при малых значениях s можно ожидать обнаружения низко-частотных компонент в рассеивающей структуре. Это малоугловая область рассеяния, в которой сосредоточена информация о размере частиц и их внешней форме. За пределами малоугловой области флуктуации интенсивности возникают в результате интерференции на деталях структуры наночастиц или доменной структуре. Размер доменов и фактический размер частиц не обязательно одинаковы, поэтому данные малоугловой дифракции и “традиционной” дифракции на больших углах могут считаться взаимно дополняющими источниками информации.

При изучении различных наноструктур, белков и макромолекул анализ малоуглового рассеяния позволяет определять такие характеристики веществ, как средние размеры пор, кластеров, их распределение по размерам. При исследовании разбавленных растворов коллоидных наночастиц или биополимеров, интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей, что позволяет определять геометрические параметры исследуемых структур.

Размерные эффекты в дифракционных картинах наноструктур

Обычно для образцов нанопорошков и нанокомпозитов характерны исключительно малые количества веществ, составляющих предельно малые объемы. Как следствие,

большинство экспериментальных методов исследования этих образцов ограничены в своем применении в связи с низкой интенсивностью детектируемого сигнала. Для методов, использующих рентгеновское излучение, этот фактор является критическим, и применение современных синхротронных источников становится практически необходимым требованием для получения качественных данных о наноструктурированных объектах.

Если размеры изучаемых наноструктур очень малы (<1 нм), то дифракционная картина подобна таковой для аморфного материала, ввиду отсутствия дальнего порядка в системе, в то время как аморфная фаза в действительности может отсутствовать. В связи с этим проблема точности описания структуры наночастиц является ключевой задачей при рассмотрении дифракционных данных. Трудности определения структуры наноматериалов дифракционными методами, во многом, обусловлены двумя свойствами таких систем: малым размером структурных доменов и наличием высоко симметричной, и в то же время, некристаллической структуры.

Размерно-зависимые и структурно-чувствительные особенности в дифракционных картинах наноструктур могут быть достаточно яркими. Согласно теоретическим расчетам малые монокристаллические частицы имеют точные дифракционные картины как функции размера и структурного типа. В целом, независимо от структуры наночастиц происходит плавное изменение дифракционного профиля: с ростом размера частиц особенности дифракционной картины проявляются более детально. Эти наблюдения формируют основу для прямого анализа дифракционной картины при получении структурной информации из экспериментальных дифракционных данных.

Основные особенности дифракционных картин монокристаллических наночастиц включают небольшие сдвиги положения и значительные уширения брэгговских пиков, а также необычные соотношения интенсивностей дифракционных максимумов. На рис. 17. представлены расчетные дифракционные картины трех типов нанокластеров золота с гранецентрированной кубической решеткой и диаметром от 1,6 до 2,8 нм, которые содержат от 147 до 561 атомов соответственно. Для сравнения на рис. 17 обозначены также положения дифракционных максимумов объемного золота.

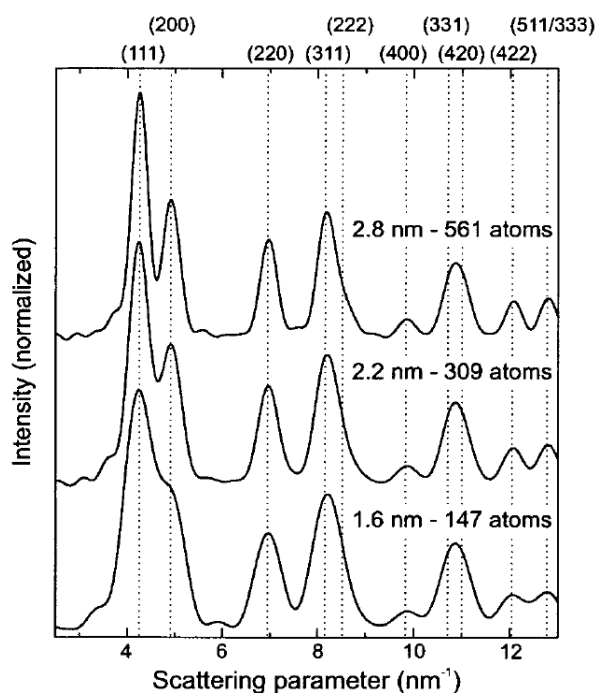


Рис. 17. Расчетные дифракционные картины для кубооктаэдрических наночастиц (ГЦК) разного диаметра.

Сравнение расчетных картин позволяет сделать несколько важных выводов о дифракции излучения на нанокластерах:

- в связи со значительными уширениями дифракционных максимумов, разрешение дифракционных картин может быть недостаточным для определения точного положения перекрывающихся рефлексов;
- разрешенные рефлексы могут располагаться при значениях q , отличных от аналогичных значений у объемного вещества;
- формы пиков, их интенсивности и ширина могут отличаться от экстраполированных значений у объемного вещества;
- минимумы рассеяния могут достигать нулевого значения;
- на дифракционной картине появляются дополнительные размерно-зависимые особенности.

Анализ уширения дифракционных пиков наноструктур позволил связать размер области когерентного рассеяния с полушириной дифракционного максимума уравнением

$$\Delta_D(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta_0},$$

где $\Delta_D(2\theta)$ – уширение (полуширина) рефлекса ввиду размерного эффекта, λ - длина волны используемого излучения, θ_0 - угол рассеяния и D – размер области когерентного рассеяния. Это уравнение получило название формулы Шеррера, и в настоящее время широко используется для оценки размеров монокристаллических частиц размером от 5 нм до нескольких микрон.

Очевидно, что извлечение количественной информации о структуре наночастиц и нанокластеров сопряжено с рядом трудностей. Во-первых, в некоторых случаях ошибка оценки размера наночастиц с использованием уравнения Шеррера может достигать 50%. Кроме того, избыточная поверхностная энергия и неполная координация поверхностных атомов приводят к возникновению напряжений в нанокристалле, что также проявляется в сдвиге и уширении дифракционных максимумов:

$$\Delta_S(2\theta) = \eta \tan \theta_0,$$

где $\Delta_S(2\theta)$ - уширение (полуширина) рефлекса, обусловленного напряжениями в нанокристалле, η - тензор напряжений, θ_0 - угол рассеяния. Истинное уширение рефлексов описывается как сумма уширений, возникающих благодаря этим эффектам:

$$\Delta(2\theta) = \Delta_D(2\theta) + \Delta_S(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta_0} + \eta \tan \theta_0.$$

Кроме того, для нанокластеров могут наблюдаться особые структуры, не характерные для объемных кристаллических веществ. Для большинства металлов с ГЦК решеткой предпочтительные структуры достаточно малых частиц имеют оси симметрии пятого

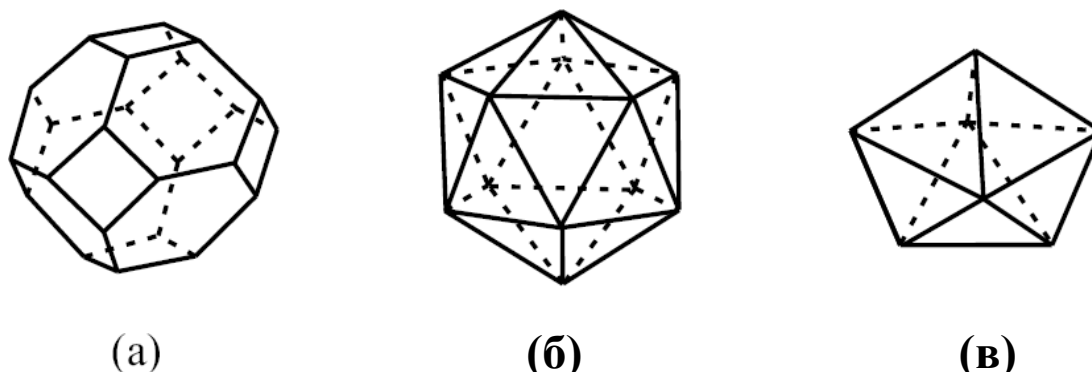


Рис. 18. Схематическое представление трех возможных структур металлических наночастиц: а) кубооктаэдр, сформированный ГЦК кристаллом с усеченными (100) и (111) атомными плоскостями; б) икосаэдр; в) декаэдр.

порядка (например, структуры б и в на рис. 18), запрещенные в кристаллах. Такие структуры были впервые обнаружены в кластерах золота и позднее подтверждены на ряде других металлов. Хотя все представленные типы кластеров дают точную дифракционную картину, интерпретация дифракционных данных не может быть осуществлена с использованием обычных методов анализа, из-за отсутствия дальнего порядка и различия расстояний между отдельными атомами во внешних и внутренних оболочках. Более того, нередко экспериментальные образцы представляют собой смесь нанокластеров с различной структурой. Это сильно усложняет проблему определения их структуры, так как в целом исчезает возможность описания экспериментальных дифракционных данных в приближении однородных наночастиц.

На рис. 19 и 20 представлены результаты теоретических расчетов дифрактограмм икосаэдрических и декаэдрических нанокластеров золота различного размера. Осцилляционные особенности икосаэдрических и декаэдрических кластеров вблизи 3 нм^{-1} и 6 нм^{-1} (рис. 19 и 20) являются размерно-зависимыми и возрастают по частоте с ростом размера частицы. Интересно, что с увеличением размера нанокристалла в зависимости от природы рефлекса максимумы могут сдвигаться как в области меньших, так и в области больших q . Эти размерные эффекты наиболее наглядны для дифракционных профилей икосаэдрических и декаэдрических кластеров и характерны для всех структурных типов. В целом очень важно учитывать неоднородность распределения частиц по размерам в образце (что практически неизбежно на практике) при интерпретации дифракционных данных.

Сравнение дифракционных профилей нанокластеров с положением рефлексов объемного материала иллюстрирует сложность выделения икосаэдрической компоненты,

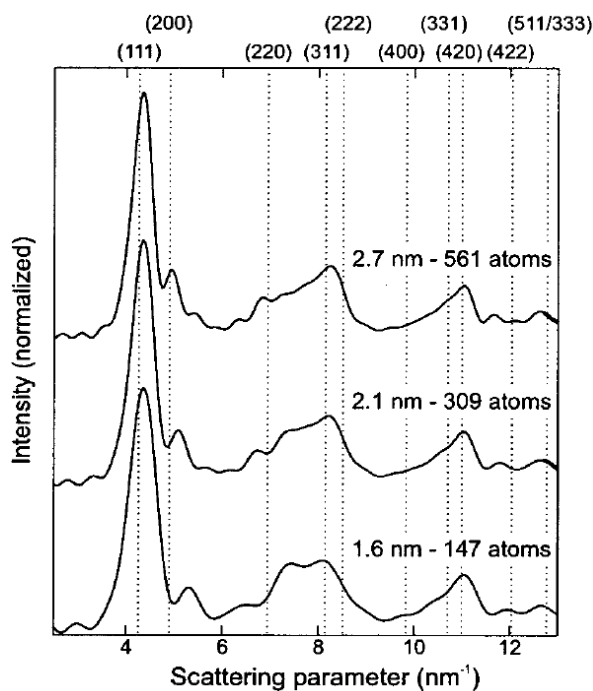


Рис. 19. Дифракционные картины икосаэдрических нанокластеров.

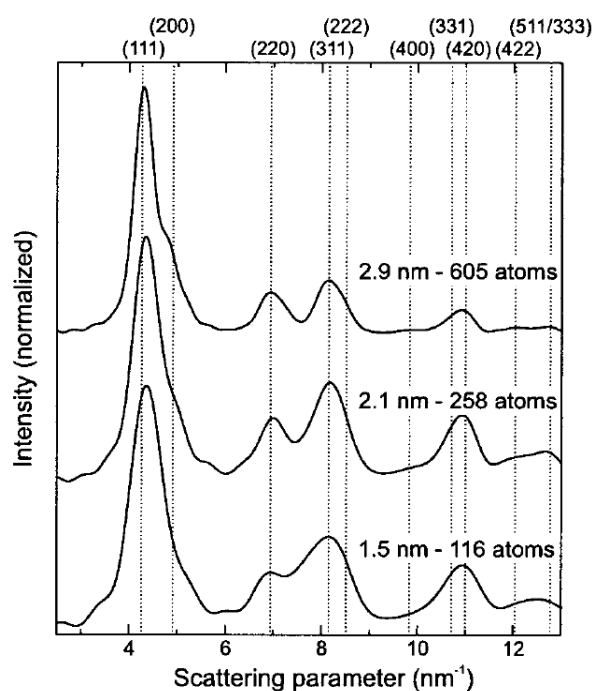


Рис. 20. Дифракционные картины декаэдрических нанокластеров усеченных плоскостями (100).

поскольку ее вклад в интенсивность дифракционного профиля наиболее существенен в области характерной для рефлексов объемной ГЦК фазы золота. Это затруднение еще более усугубляется неоднородностью распределения частиц по размерам.

Все особенности, перечисленные для кубооктаэдрических и икосаэдрических нанокластеров (рис. 18а и 18б) также применимы и к декаэдрическим структурам (рис. 18в). В данном случае отличия дифракционных картин от профиля рассеяния на кубооктаэдрических кластерах не так велики, как в случае икосаэдрических частиц, что объясняется меньшим искажением тетраэдров при переходе от ГЦК к орторомбической структуре.

Использование дифракционных методов для характеристики функциональных свойств наносистем

В последнее время дифракционные методы нашли применение не только при исследовании структуры материалов, но и для характеристики их функциональных свойств. Например, «чувствительность» нейтронов к магнитной структуре материала определило целые направления исследований такие как хиральный и флустрированный магнетизм, исследования антиферромагнитного сопряжения в различных подрешетках антиферро- и ферримагнитных кристаллах и т.д.

Необходимо отметить, что непосредственное определение магнитных взаимодействий по экспериментальным характеристикам кривых перемагничивания или по данным мессбауэровской спектроскопии часто затруднено по ряду причин. Во-первых, теоретическое описание одних и тех же экспериментальных зависимостей перемагничивания для системы взаимодействующих наночастиц может быть выполнено с использованием достаточно широкого набора магнитных характеристик, а следовательно такое описание не является достаточно точным. Во-вторых, поскольку магнитный отклик системы является суперпозицией откликов элементарных частей макросистемы, прямые измерения намагниченности оказываются подвержены влиянию всякого рода магнитных примесей и неоднородностей в образцах. Эта проблема могла быть решена с помощью количественного измерения намагниченности посредством зондовой магнитно-силовой микроскопии миниатюрными датчиками Холла или SQUID-зондами (рис. 21). К сожалению лишь немногие тонкопленочные системы обеспечивают достаточную гладкость поверхности образца для проведения измерений в пределах разрешения современной МСМ. Другой колоссальный недостаток силовой микроскопии связан с локальностью метода и невозможностью измерения взвешенных магнитных характеристик по всему образцу. Метод фарадеевского вращения плоскости поляризации также не дает необходимого результата в связи с тем, что обычно используемые длины волн лазеров во много раз превышают характерный размер наноструктур. В связи с этим большую значимость приобретает необходимость развития новых методов экспериментального исследования магнитных взаимодействий на наноуровне.

С другой стороны уже многие годы известно, что направление и степень упорядочения магнитных моментов в веществе может быть определена с использованием поляризованных нейтронов. В то же время пространственно-упорядоченная структура

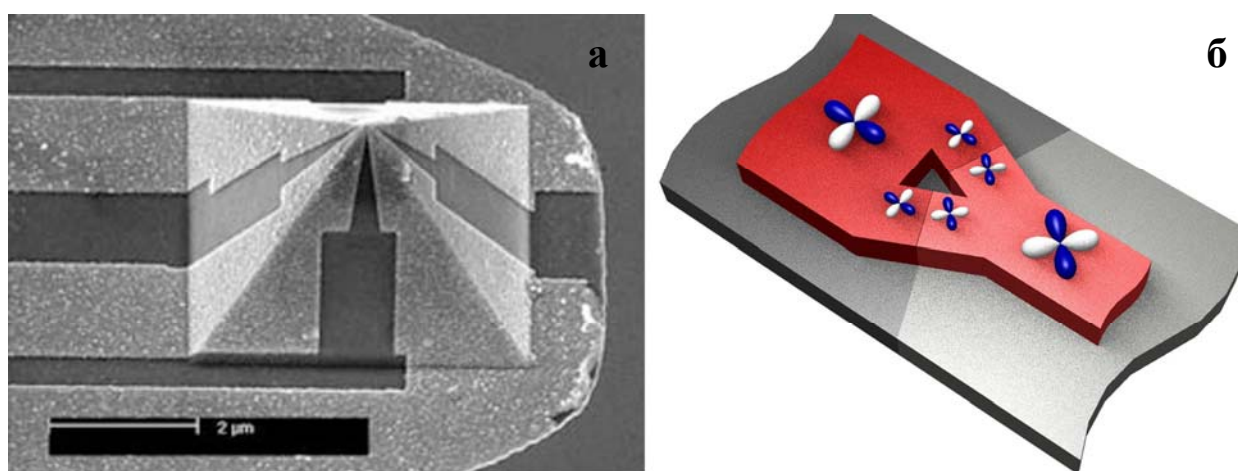


Рис. 21. Микрофотография зонда на основе датчика Холла (а) и схема SQUID-зонда для количественной магнитно-силовой микроскопии (б).

массивов магнитных наночастиц определяет возможность наблюдения дифракционной картины от плотнейшей упаковки нанокристаллов. Если принять период повторяемости рассеяния прошедшего излучения, а соответственно, магнитная структура таких наносистем может быть исследована с помощью существующих методов малоуглового рассеяния (поляризованных) нейтронов, доступных в ряде научно-исследовательских институтов ядерной физики и центрах ядерной физики по всему миру (рис. 22). Основываясь на этих предпосылках совсем недавно на основе методов малоуглового рассеяния нейтронов С.В. Григорьевым, Н.А. Григорьевой (СпбГУ) и А.А. Елисеевым (МГУ) был разработан новый метод исследования пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур.

Сечение рассеяния поляризованных нейтронов состоит из ядерного и магнитного вкладов, а также ядерно-магнитной интерференции:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |W_n|^2 F_n(\vec{q}) + |W_m|^2 m_{\perp}^2 F_m(\vec{q}) + 2\vec{P}_0 \vec{m}_{\perp} (W_n W_m \operatorname{Re} F_{nm}(\vec{q})),$$

где $W_n = bN_0$ плотность ядерного рассеяния ($b > 0.4 \times 10^{-12}$ см – характеристическая длина ядерного рассеяния, N_0 – средняя атомная плотность), $W_m = rN_0$ ($r = 0.54 \times 10^{-12}$ см) плотность магнитного рассеяния, $m_{\perp} = \vec{m} - (\vec{m}\vec{e})\vec{e}$ – составляющая намагниченности в направлении перпендикулярном вектору рассеяния (\vec{m} – единичный вектор намагниченности и $\vec{e} = \vec{q}/q$); \vec{P}_0 – вектор поляризации, $F_{n(m)}(\vec{q}) = |\Phi_{n(m)}|^2$ – автокорреляционная функция ядерной (магнитной) плотности с $F_{n(m)}(\vec{q})$, рассматриваемым как Фурье-образ соответствующих корреляционных функций плотности состояний и $F_{n(m)}(\vec{q}) = \langle \Phi_n^*(q) \Phi_m(q) \rangle$ – кросс-корреляционная функция ядерно-магнитной плотности флуктуаций. Выражение для кросс-корреляции может быть представлено уравнением

$$F_n(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \langle W_n(r) W_n(0) \rangle d\vec{r}$$

для автокорреляционной функции флуктуаций ядерной плотности и уравнением

$$F_m(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) S_z^2 \langle W_m(r) W_m(0) \rangle d\vec{r}$$

для автокорреляционной функции флуктуаций спиновой плотности. В последних двух выражениях функция $W_n(r)$ описывает вероятность флуктуаций ядерной плотности, функция $W_m(r)$ – вероятность того, что спин в позиции \vec{r} параллелен вектору напряженности магнитного поля (или z-оси), а S_z обозначает z-компоненту атомного спина. Кросс-коррелятор флуктуаций ядерно-магнитной плотности записывается как:

$$F_{nm}(\vec{q}) = \int \exp(i\vec{q}\vec{r}) \langle W_n(r) W_m(0) \rangle \langle S_z \rangle d\vec{r}.$$

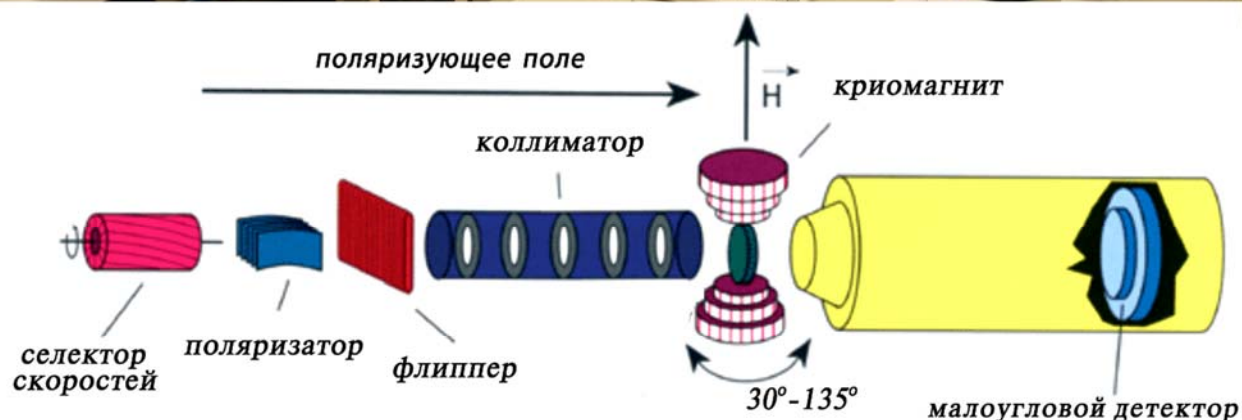


Рис. 22. Станция и схема линии малоуглового рассеяния нейтронов SANS-2 на нейтронном реакторе FRG-1.

Очевидно, что амплитуда магнитных флуктуаций W_m намного меньше амплитуды ядерных флуктуаций W_n , а следовательно, магнитный вклад в рассеяние нейтронов (пропорциональный W_m^2) весьма мал по сравнению с ядерным вкладом. Однако, третий член уравнения, описывающий интерференцию ядерной и магнитной составляющих, имеет линейную зависимость от амплитуды магнитного рассеяния и может значительно влиять на параметры результирующих спектров.

Хотя уравнение, описывающее полное сечение рассеяния, выглядит достаточно сложным, ситуация значительно упрощается при возможности смены вектора поляризации: обычно, спектры рассеяния измеряются при антипараллельных ориентациях вектора поляризации, что дает возможность извлечь сумму термов ядерного и магнитного рассеяния (первый и второй члены уравнения) сложением полученных спектров или индивидуальный интерференционный терм (третий терм в уравнении) их вычитанием.

В то же время, поскольку магнитное рассеяние пропорционально \vec{m} и является функцией вектора рассеяния \vec{q} , отвечающего определенной шкале размеров, то сечение

рассеяния может быть использовано для исследования и характеристики корреляций (параллельности) магнитных моментов соседних наночастиц в пространственно-упорядоченном массиве. При этом ядерное рассеяние не зависит от напряженности магнитного поля, а магнитное рассеяние полностью определяется внешним полем, что позволяет выделить магнитное рассеяние как $I_H(q) = I(q, H) - I(q, 0)$ (рис. 23). Аналогичным образом, этот метод можно использовать для определения температурных зависимостей “сонаправленности” магнитных моментов частиц на конкретной шкале размеров: $I_T(q) = I(q, T) - I(q, 300\text{K})$.

Интерференционный терм, представленный векторным произведением векторов поляризации и магнитного момента, отражает намагниченность элементов системы определенного размера, соответствующего $|\vec{q}|$. Как и в случае сечения рассеяния, для пространственно-периодических структур возможно выделить эффекты, относящиеся к конкретной шкале линейных размеров (т.е. расстоянию между ближайшими частицами или параметрам решетки плотноупакованных частиц), и напрямую получить информацию о магнитной структуре массивов наночастиц и процессах перемагничивания. Таким образом метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов дает нам уникальную возможность непосредственно определять магнитные характеристики и магнитную структуру пространственно-упорядоченных магнитных фаз на наноуровне.

Такие эксперименты впервые были представлены для массивов магнитных нанонитей, сформированных в матрицах мезопористого оксида кремния и пористого оксида алюминия

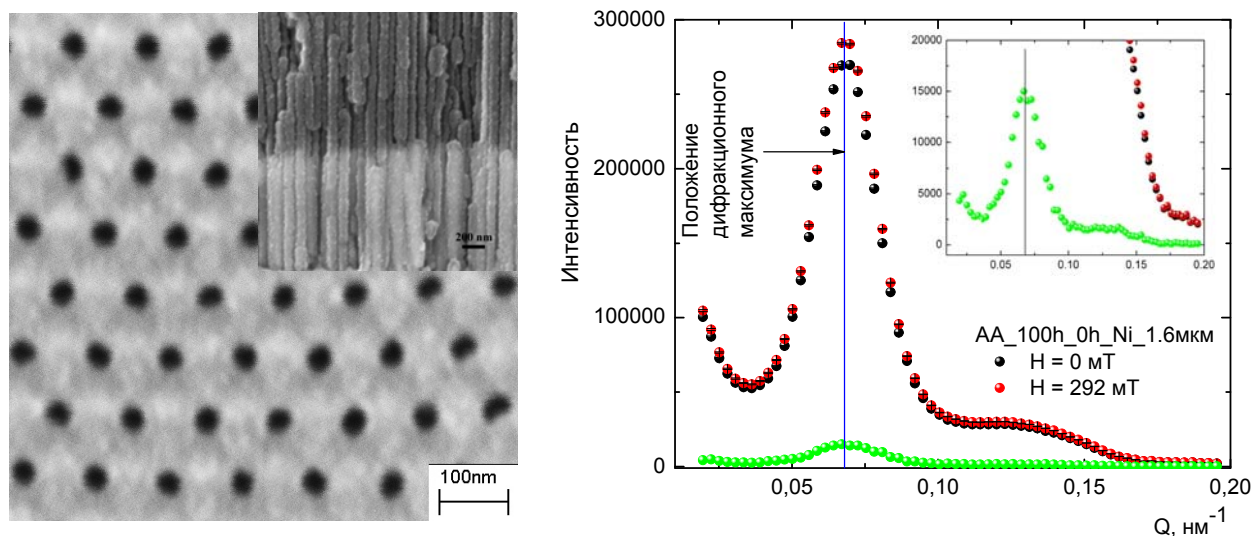


Рис. 23. Микрофотография и спектры рассеяния нейтронов на массивах нанонитей никеля в матрице пористого оксида алюминия в полях 0 и 2920 Э. Разностный спектр иллюстрирует наличие магнитного рассеяния от упорядоченной решетки нанонитей в положении дифракционного максимума.

(рис. 23). При приложении внешнего магнитного поля было обнаружено дополнительное рассеивание при q , соответствующем дифракционному максимуму пористой структуры (рис. 24), свидетельствующее о присутствии пространственного упорядочения магнитных моментов в композите с периодом, равным периоду структуры композита.

В соответствии с теоретическими расчетами интенсивность дифракционного максимума зависит от величины внешнего магнитного поля, что позволяет непосредственно изучать процессы перемангничивания в

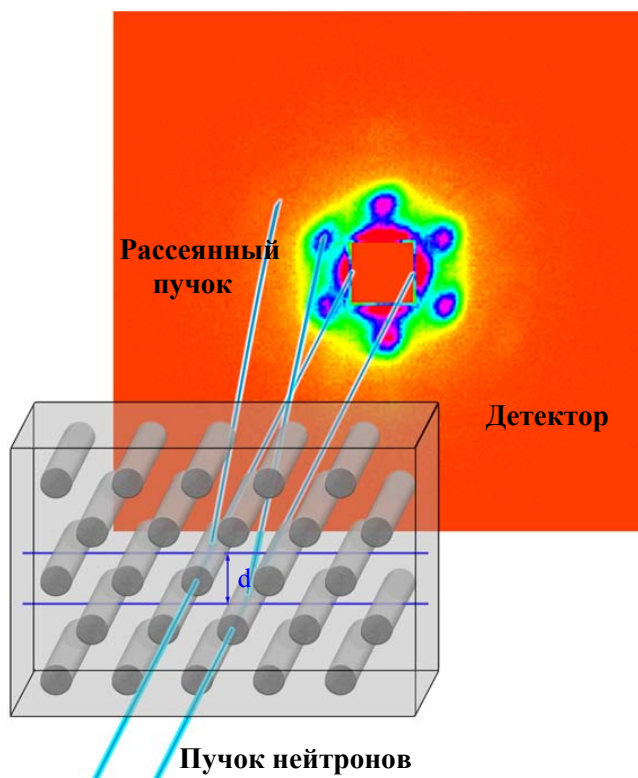


Рис. 24. Схема рассеяния нейтронов на пространственно-упорядоченной решетке нанонитей.

пространственно-периодических структурах. Типичные картины рассеяния в параллельной и в перпендикулярной ориентации магнитного поля к длинной оси наночастиц показаны на рис. 25а, г. Вклады магнитного рассеяния и интерференционного терма были извлечены из спектров сечения рассеяния (или интерференции) математической аппроксимацией дифракционного максимума суммой Породовского рассеяния (Porod scattering, $\sim 1/q^4$) и функцией нормального распределения. Результирующие зависимости суммарной интенсивности интегрального сечения рассеяния и ядерно-магнитной интерференции в области дифракционного максимума от величины внешнего магнитного поля приведены на рис. 25б, в, д, е. Полученные данные выявили значительный гистерезис интерференционного вклада (и, соответственно, магнитной восприимчивости) образца, намагничиваемого вдоль длинной оси нанонитей, тогда как в перпендикулярной геометрии гистерезиса не наблюдалось, что хорошо согласуется с теоретической моделью процесса перемангничивания для вытянутого цилиндра (рис. 25б, д). Необходимо отметить, что во втором случае намагниченность насыщения достигается при больших внешних полях (3000-4000 Э), что также соответствует модели намагничивания одномерной частицы ($2\pi M_s = 3050$ Э).

В то же время, магнитно-зависимая часть интегрального сечения рассеяния для параллельной геометрии (рис. 25в) иллюстрирует разупорядочение магнитных моментов в полях $H = 500-1000$ Э, определяющее поле перемангничивания нанонитей (~ 880 Э).

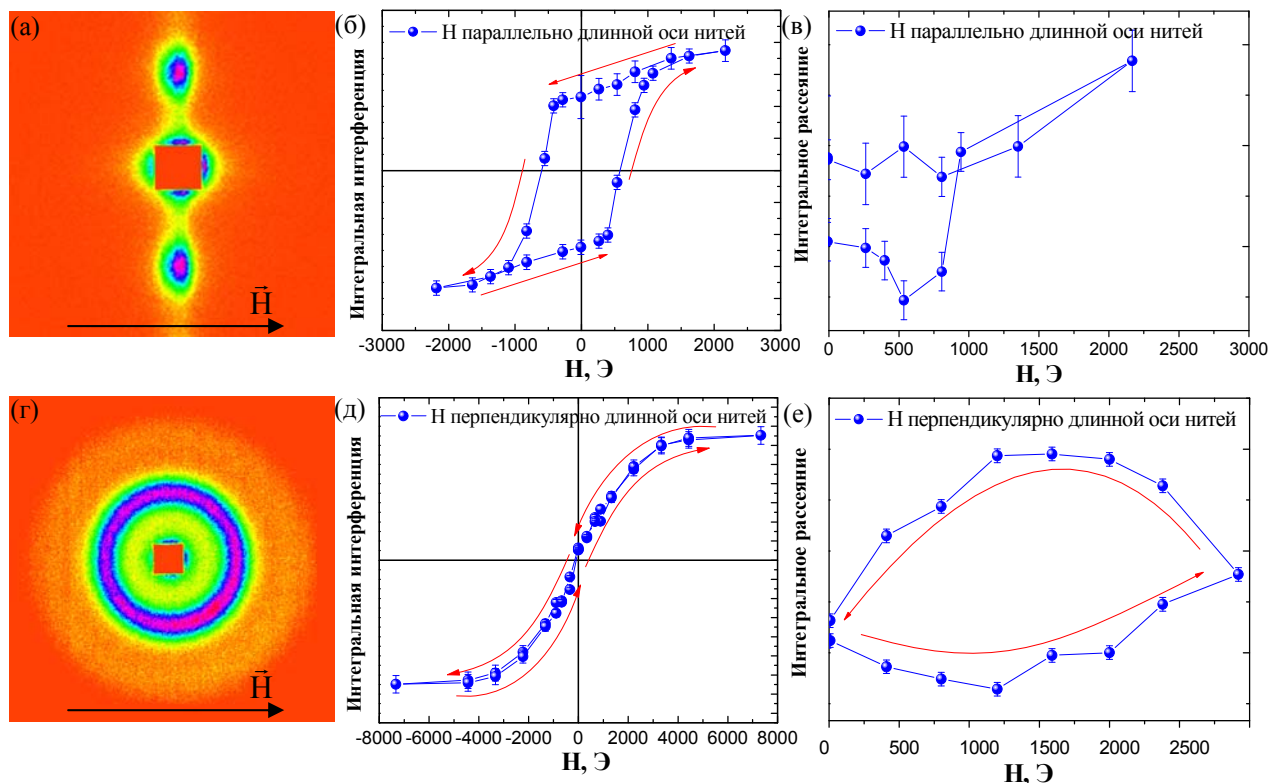


Рис. 25. Типичная картина рассеяния нейтронов на массивах нанонитей никеля расположенных перпендикулярно (а) и параллельно (г) нейтронному пучку; интегральная интерференция (б, д) и сечения рассеяния нейтронов (в, е) как функция внешнего поля.

Незначительное обратимое увеличение магнитного вклада в больших полях может быть приписано преодолению дальнедействующих обменных взаимодействий между нанокристаллами в пределах одной нити и роли дефектов структуры.

Напротив, в перпендикулярной геометрии наблюдается большой гистерезис магнитного рассеяния (рис. 25е), связанный с протеканием нескольких процессов, проявляющихся в ходе намагничивания массивов нанонитей. В нулевом поле моменты нанонитей направлены вдоль длинной оси нитей, но случайно распределены между двумя возможными ориентациями. Приложение магнитного поля перпендикулярно нитям приводит к отклонению магнитных моментов от длинной оси и изменению намагниченности по некогерентному механизму (разупорядочение магнитных моментов на первой стадии). Дальнейшее увеличение поля «заставляет» моменты нитей ориентироваться вдоль поля с увеличением степени когерентности, и ведет к росту магнитного вклада в рассеяние в дифракционном максимуме. Таким образом, локальный минимум на результирующей кривой (рис. 25е) при $H \approx 1000$ Э должен быть приписан изменению механизма перемагничивания от «свертки» к когерентному вращению. Полученные данные находятся в хорошем согласии с теоретической моделью перемагничивания анизотропных частиц. Дополнительное рассеяние, появляющееся при уменьшении величины внешнего магнитного поля от максимального значения (2900 Э, обратный ход петли) появляется из-за последовательного разворота моментов от направления трудного намагничивания к легкой

оси, что уменьшает тепловые колебания магнитных моментов, и таким образом увеличивает когерентность рассеяния (рис. 25е). Наконец, уменьшение магнитного упорядочения в области низких магнитных полей может быть приписано эффекту размагничивания, играющему роль дезориентирующей силы, что также вызывает формирование доменной структуры в массиве нанонитей.

Таким образом, метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в переменном магнитном поле является уникальным инструментом для исследования магнитной структуры и процессов перемагничивания в пространственно-упорядоченных магнитных наносистемах, давая возможность изучать магнитные свойства наноструктур в конкретном интервале размеров, полностью исключая эффекты неоднородности и дефекты микроструктуры образца.

Другое преимущество метода определяется ориентационно-зависимым вкладом периодических наноструктур в интенсивность рассеяния, что позволяет количественно характеризовать даже порошковые образцы. Поскольку дифракционный вклад в рассеяние определяется частицами, ориентированными согласно условию брэгговского отражения, в то время как порошок состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллитов, можно утверждать что метод обеспечивает исследование частиц исключительно с заданной ориентацией кристаллитов даже в случае порошковых образцов, что крайне важно при использовании векторных внешних полей. Так для пространственно-упорядоченных массивов одномерных наночастиц, основной вклад в рассеяние дают кристаллиты с нанонитями, ориентированными параллельно нейтронному пучку (с шестью рефlekсами для плотнейшей гексагональной упаковки нанонитей), а частицы с ориентацией нитей, перпендикулярной нейтронному пучку, дают только 2 рефlekса, тогда как остальные частицы вообще не вносят вклад в дифракционный максимум из-за отсутствия четкой периодичности наноструктур для этих ориентаций. Указанный эффект был предсказан и экспериментально подтвержден при исследовании магнитных нанокомпозитов на основе пленок пористого оксида алюминия.