

# НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ

Факультет физики

## Лабораторная работа

Работу выполнили студенты 3 курса  
Захаров Сергей Дмитриевич  
и Исаков Александр Валерьевич



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

Москва  
2021

---

# Содержание

<b>1. Постановка цели</b>	<b>2</b>
1.1. Оже-спектроскопия . . . . .	2
1.2. Сканирующая туннельная микроскопия . . . . .	2
<b>2. Оже-спектроскопия</b>	<b>2</b>
2.1. Принцип метода . . . . .	2
2.2. Подготовка образца для внесения в вакуум . . . . .	3
2.3. Анализ оже-спектра . . . . .	3
<b>3. Сканирующая туннельная микроскопия</b>	<b>6</b>
3.1. Принцип метода . . . . .	6
3.2. Измерение высоты ступеньки и получение обзорного СТМ-кадра . . . . .	6
3.3. Наблюдение атомной структуры . . . . .	7
3.4. Зависимость СТМ-изображения атомной структуры от напряжения . . . . .	7
3.5. Наблюдение муара . . . . .	10
<b>4. Выводы</b>	<b>13</b>

---

# 1. Постановка цели

## 1.1. Оже-спектроскопия

В роли исследуемого образца выступает некое сыпучее вещество, спеченное или спрессованное в форму цилиндрической таблетки. Необходимо внести ее в вакуумную камеру после предварительной подготовки, затем получить Оже-спектр, после чего путем его анализа определить, из каких элементов состоит образец.

## 1.2. Сканирующая туннельная микроскопия

В этой части в роли исследуемого образца выступает уже внесенный в вакуум графит. На нем необходимо получить обзорный СТМ-кадр, по которому нужно определить высоту ступеньки.

Затем необходимо получить СТМ-изображение с атомным разрешением и определить меж-атомное расстояние. После этого, путем изменения напряжения, при котором производится сканирование, определить, как при этом меняется профиль изображения.

# 2. Оже-спектроскопия

## 2.1. Принцип метода

Мы пользуемся тем фактом, что энергия связи электронов глубоких оболочек атома чувствительна к природе элемента, что позволяет, измеряя кинетическую энергию эмитированных с поверхности под действием фотонной или электронной бомбардировки, получать информацию об **элементном** составе поверхности. Мы также пользуемся тем, что электроны с кинетической энергией 15-1000 эВ обладают очень маленькими длинами свободного пробега в веществе, что позволяет получать информацию только о поверхности, не затрагивая толщину образца.

При бомбардировке образца электронами с энергией порядка 3000 эВ происходит несколько параллельных процессов. Во-первых, упругое рассеяние электронов на электронных оболочках атомов. Эти электроны покидают образец без изменения энергии. Во-вторых, неупругое рассеяние электронов на электронных оболочках атомов, в частности нас интересует рассеяние на электронах внутренних оболочек атомов.

Мы рассматриваем т.н. оже-пики, которые появляются вследствие т.н. оже-процесса. Схема процесса представлена на рисунке 1 и состоит из трех этапов. Сперва первичный электрон с энергией порядка 2-3 кэВ выбивает электрон с оболочки атома (этот электрон называется вторичным), образуя тем самым вакансию (а). После этого происходит релаксация за счет внутреннего перехода электрона с более высокого уровня на получившуюся вакансию (б). Наконец, испускается оже-электрон, который мы детектируем и кинетическую энергию которого мы измеряем (в).

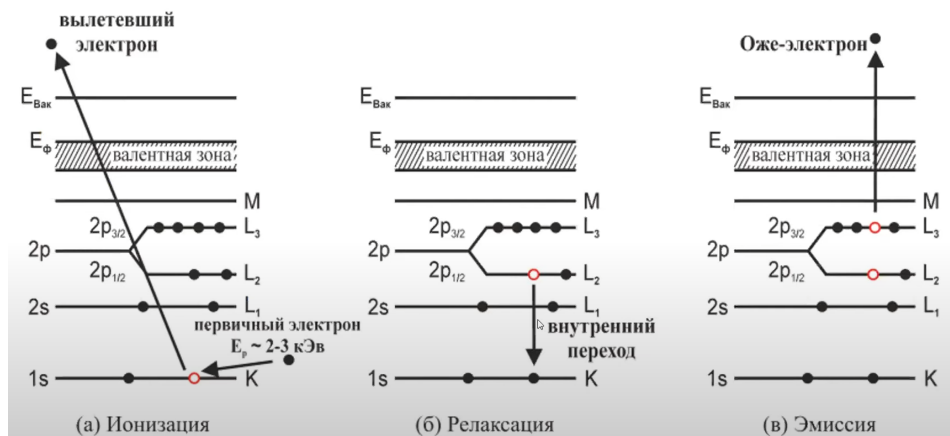


Рис. 1. Схематическая иллюстрация оже-процесса из [5].

## 2.2. Подготовка образца для внесения в вакуум

Первоначально предлагалось закрепить образец на держателе с помощью танталовой нити с использованием контактной сварки, однако спустя несколько неудачных попыток было решено, что данный способ при отсутствии должной практики затруднителен в практическом исполнении, принимая во внимание факт, что образец имеет цилиндрической формы. По этой причине было решено «накрыть» образец танталовой пластиной, предварительно просверлив в ней отверстие достаточного диаметра для получения Оже-спектра и сделав «ножки», с помощью которых образец бы держался между пластинами.

## 2.3. Анализ оже-спектра

Изначально был получен оже-спектр при бомбардировке образца электронами с энергией 3000 эВ с помощью установки, описанной в [2]. С учетом возможности наличия т.н. пиков потерь, которые находятся в той же области, что и оже-пики, было решено проверить их присутствие за счет увеличения энергии бомбардирующих электронов на 500 эВ. В таком случае оже-пики, которые являются характеристикой вещества, должны были бы остаться на месте, а пики потерь — сместиться. Из рисунка 2 видно, что смещения ни одного из пиков не наблюдается, что свидетельствует о том, что все пики являются оже-пиками.

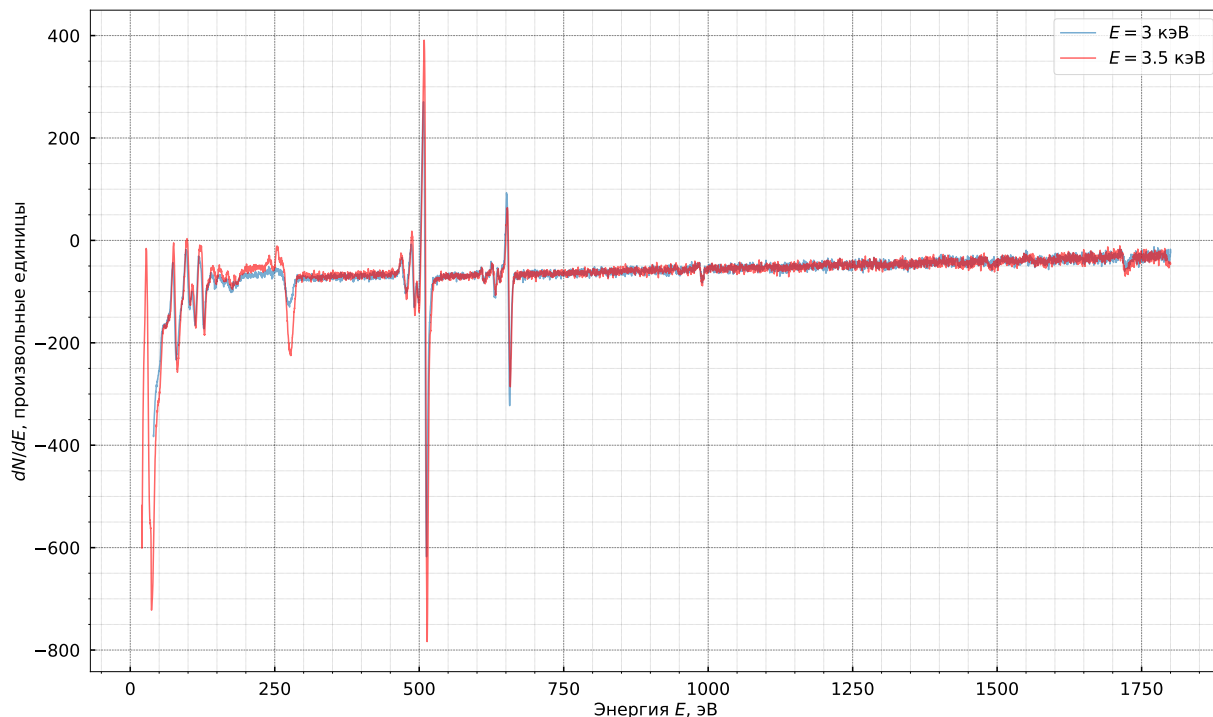


Рис. 2. Сравнение Оже-спектров, полученных при 3000 эВ и 3500 эВ.

После того, как стало ясно, что все пики являются оже-пиками, можно приступить к анализу полученных спектров. Каталожными обычно являются спектры, снятые при 3000 эВ и 5000 эВ. Из-за ограничений, накладываемых на нас имеющейся установкой, мы можем получить только спектры 3000 эВ и 3500 эВ, поскольку большая энергия электронов на недоступна. Тем не менее, даже спектра 3500 эВ оказалось достаточно, чтобы внести некоторую ясность в структуру полученных данных. Проанализированный спектр 3000 эВ представлен на рисунке 3.

Как было сказано, спектр 3500 эВ оказался полезен в «дальней» части спектра: с его помощью был выявлено наличие еще одного пика, предположительно, тулия. Кроме того, благодаря тому, что это сканирование мы запустили с меньшего нижнего порога по энергиям, на нем также виден пик натрия в самом начале спектра. Расшифрованный оже-спектр представлен на рисунке 4.

В качестве каталожных спектров были взяты спектры из [1].

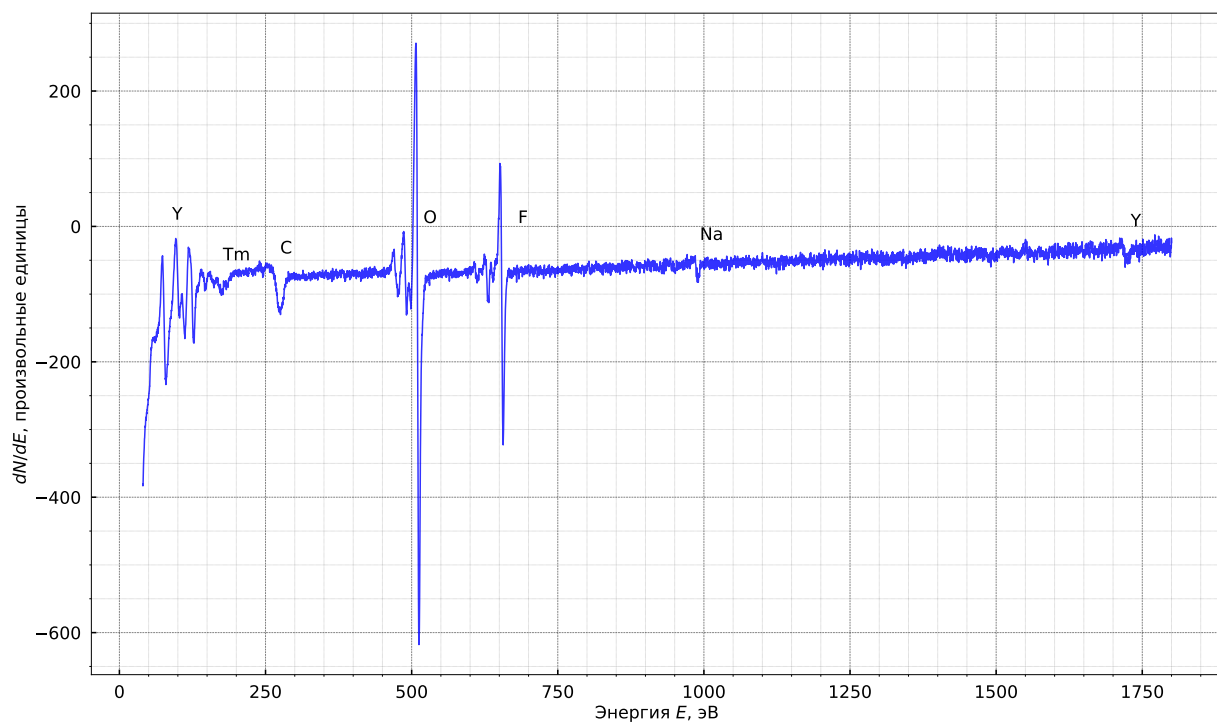


Рис. 3. Полученный Оже-спектр 3000 эВ с нанесенными названиями элементов, дающих пики.

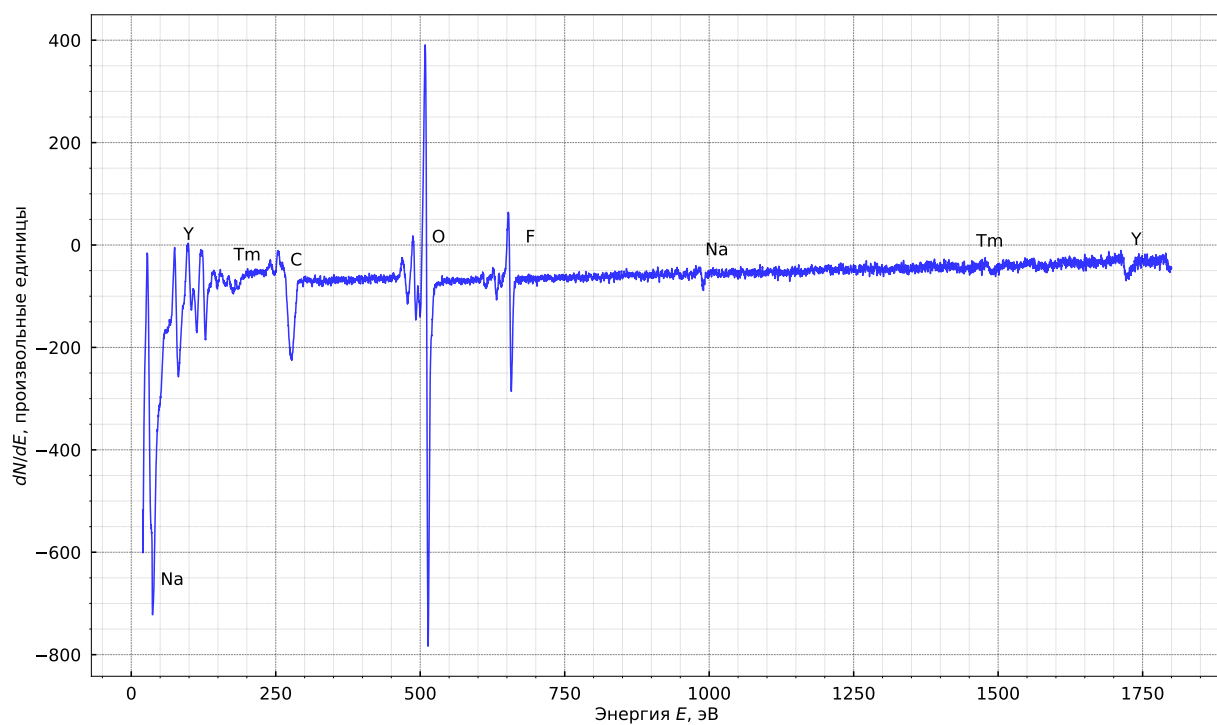


Рис. 4. Полученный Оже-спектр 3500 эВ с нанесенными названиями элементов, дающих пики.

## 3. Сканирующая туннельная микроскопия

### 3.1. Принцип метода

Сканирование осуществляется с помощью специальным образом изготовленной металлической иглы, кончик которой в идеальном случае должен состоять из одного атома. Если достаточно близко приблизить образец к игле и подать напряжение, то возникнет туннельный ток, направление которого может меняться (с образца на иглу, или наоборот) в зависимости от полярности напряжения. По зависимости величины тока от напряжения можно получить информацию о расстоянии между зондом и атомами поверхности образца, таким образом построив топографическую карту поверхности. Вероятность туннельного эффекта зависит экспоненциально от расстояния, что и обеспечивает высокое разрешение данного метода.

Более полное описание микроскопа GPI-300, на котором проводилось сканирование, представлено в [6]. Для сканирования, как было указано выше, был выбран графитовый образец.

### 3.2. Измерение высоты ступеньки и получение обзорного СТМ-кадра

С помощью последовательного сканирования различных областей была найдена область с несколькими ступенями. Полученное изображение представлено на рисунке 5. График перепада высот на исследованной ступеньке указан на рисунке 6. Из последнего видно, что высота ступени определяется как  $3.5 \text{ \AA}$ , что в целом соответствует данным, представленным, например, в [4].

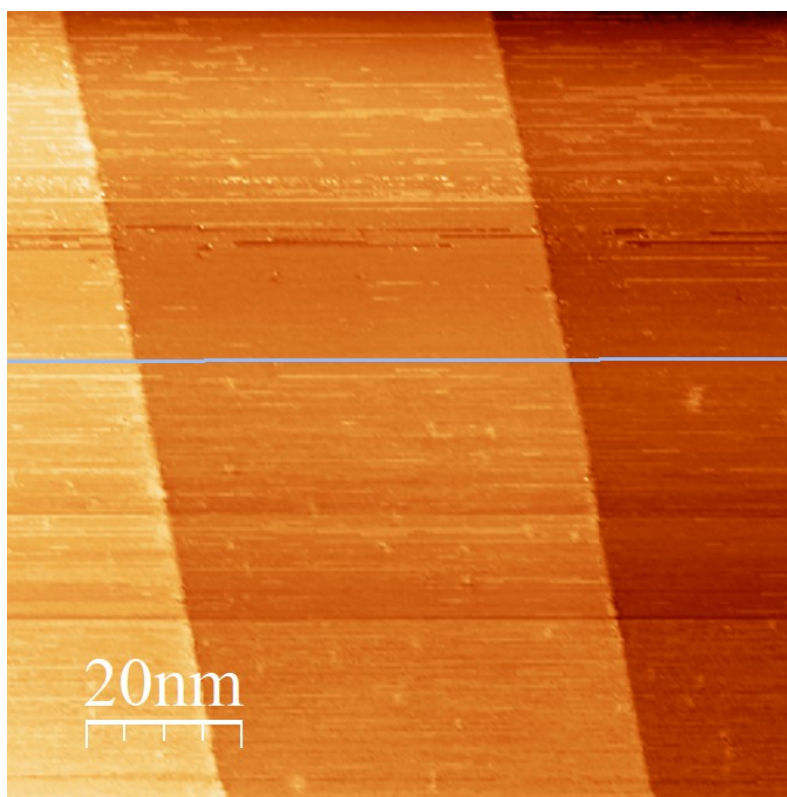


Рис. 5. Обзорный СТМ-кадр поверхности графита. Размер кадра  $100 \times 100 \text{ нм}$ , ток  $0.5 \text{ нА}$ , напряжение  $375 \text{ мВ}$ .

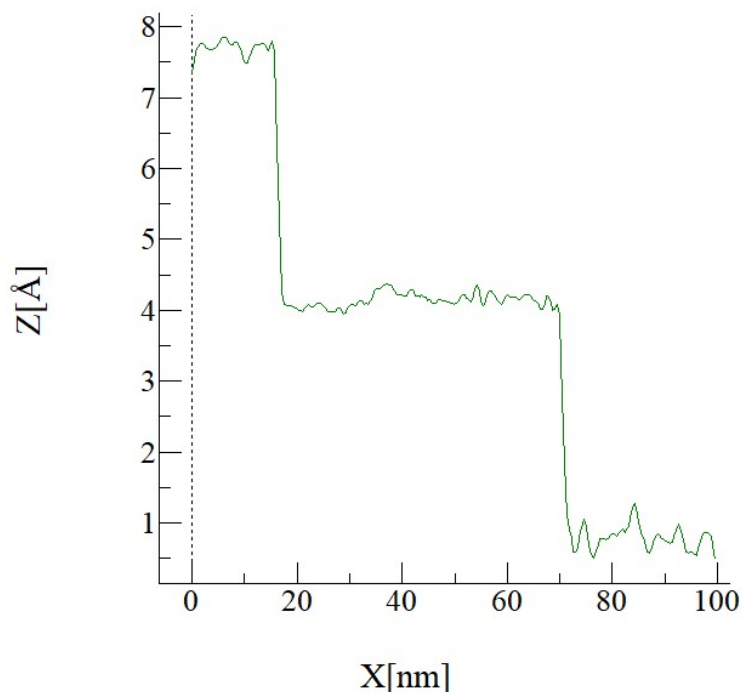


Рис. 6. Профиль ступеньки графита, из которого видна высота ступеньки —  $3.5 \text{ \AA}$ .

### 3.3. Наблюдение атомной структуры

На рисунке 7 представлено полученное СТМ-изображение поверхности графита с атомной модуляцией. Мы видим отчетливую гексагональную структуру решетки, которая образуется двумя атомными слоями графита, смещенными друг относительно друга. Наблюдаемый нами гексагон — точки с максимальной электронной плотностью, т.е. те места, где узлы двух слоев (синего и зеленого) совпадают (см. схему на рисунке 7). Зная, что мы должны наблюдать правильный гексагон (экспериментально это можно было бы подтвердить, например, с помощью дифракции медленных электронов), мы можем по теореме косинусов определить реальное расстояние между атомами одного слоя, зная расстояние между соседними наблюдаемыми модуляциями. Межатомное расстояние, посчитанное таким образом, оказывается равным  $1.4 \text{ \AA}$ .

### 3.4. Зависимость СТМ-изображения атомной структуры от напряжения

На одном и том же участке было проведено несколько последовательных сканирований при различных напряжениях с целью найти зависимость профиля изображения от напряжения. Полученные кадры представлены на рисунке 9, а профили одного из рядов на каждом из них — на рисунке 10. Из последнего видно, что с увеличением напряжения «глубина» профиля становится все меньше. Это наблюдение подтверждается в [7].



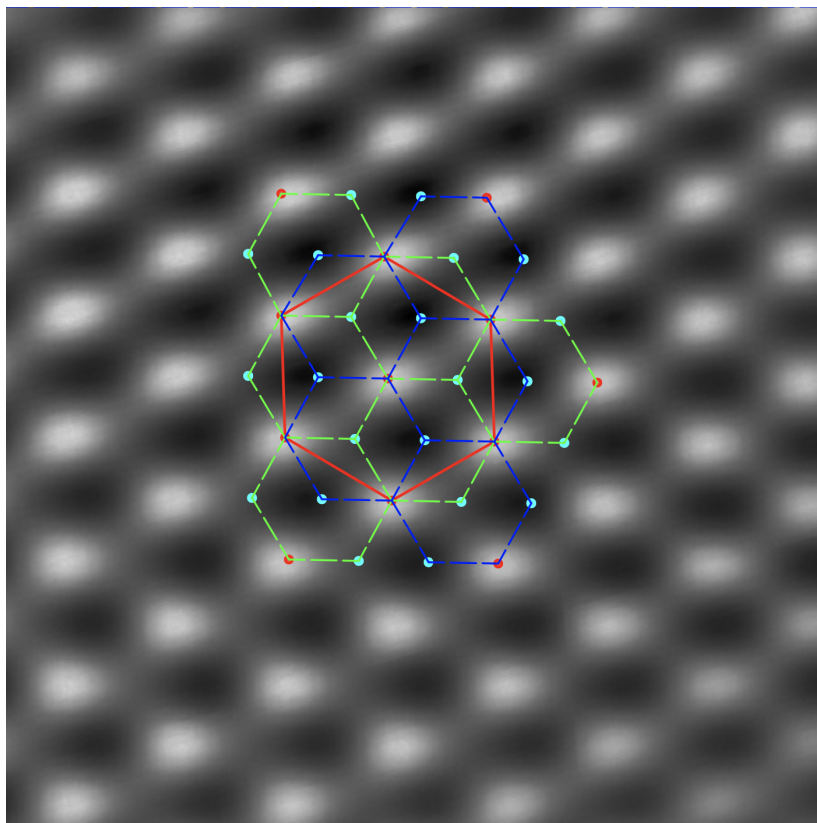


Рис. 7. Атомная структура поверхности графита, размер кадра  $2.6 \times 2.6$  нм, ток 0.4 нА, напряжение 25.6 мВ, расстояние между двумя модуляциями  $2.33 \text{ \AA}$ . На кадр нанесены две решетки слоев графита (синяя и зеленая), сдвинутых друг относительно друга, перекрытие которых дает наблюдаемую атомную модуляцию (красная).

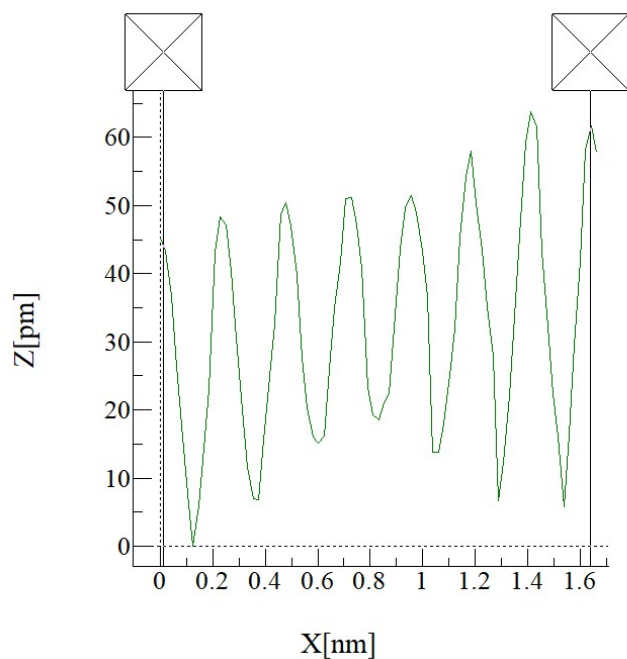


Рис. 8. Профиль изображения 7, из которого получается расстояние между модуляциями  $2.33 \text{ \AA}$ . Измерено расстояние между несколькими модуляциями для накопления большей статистики.

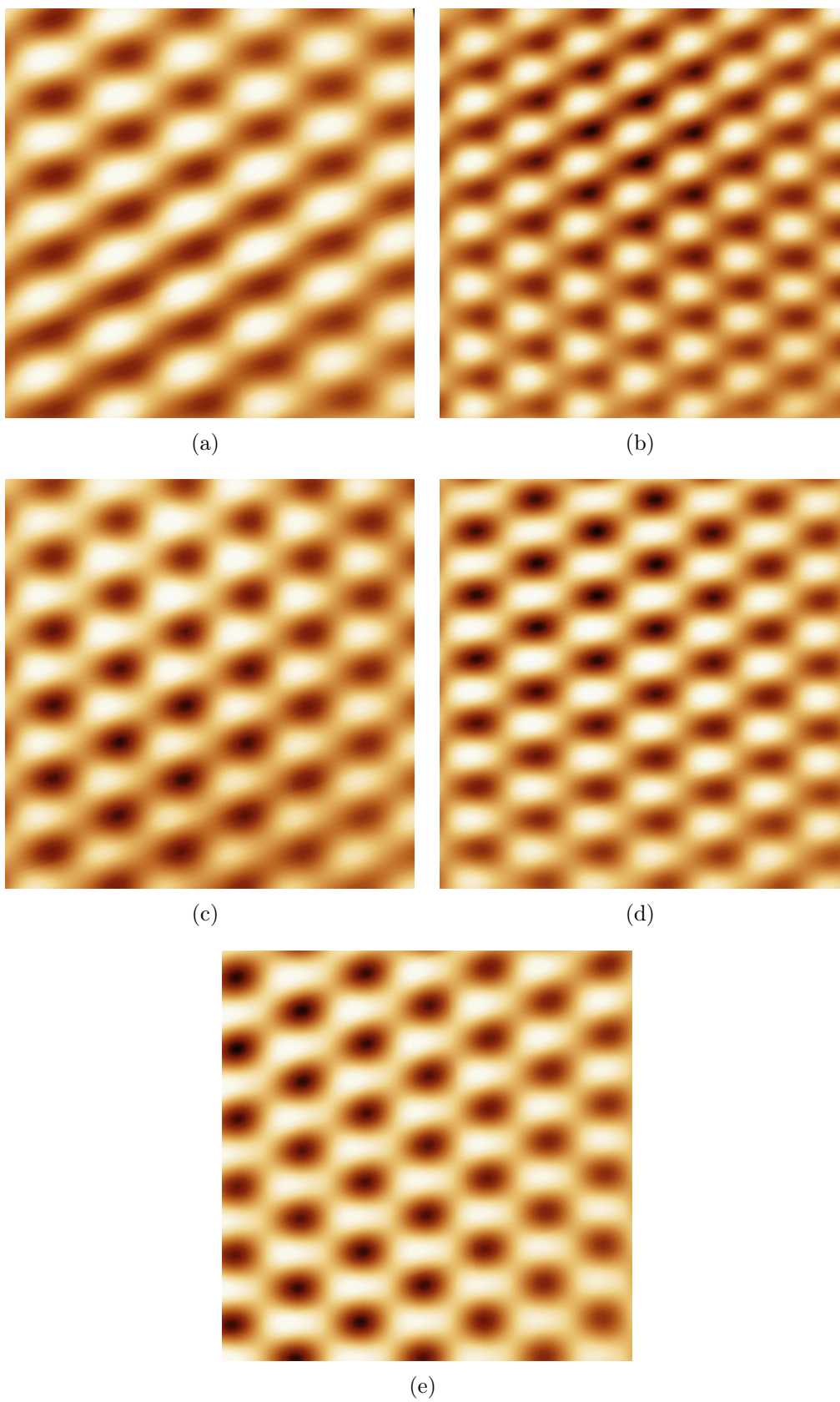


Рис. 9. СТМ-изображение атомной структуры при различных напряжениях. Слева направо и сверху вниз при напряжении, соответственно: 25.6 мВ, 64.4 мВ, 93.3 мВ, 150.1 мВ, 200 мВ. Размеры всех изображений составляют  $2.6 \times 2.6$  нм, ток — 0.4 нА.

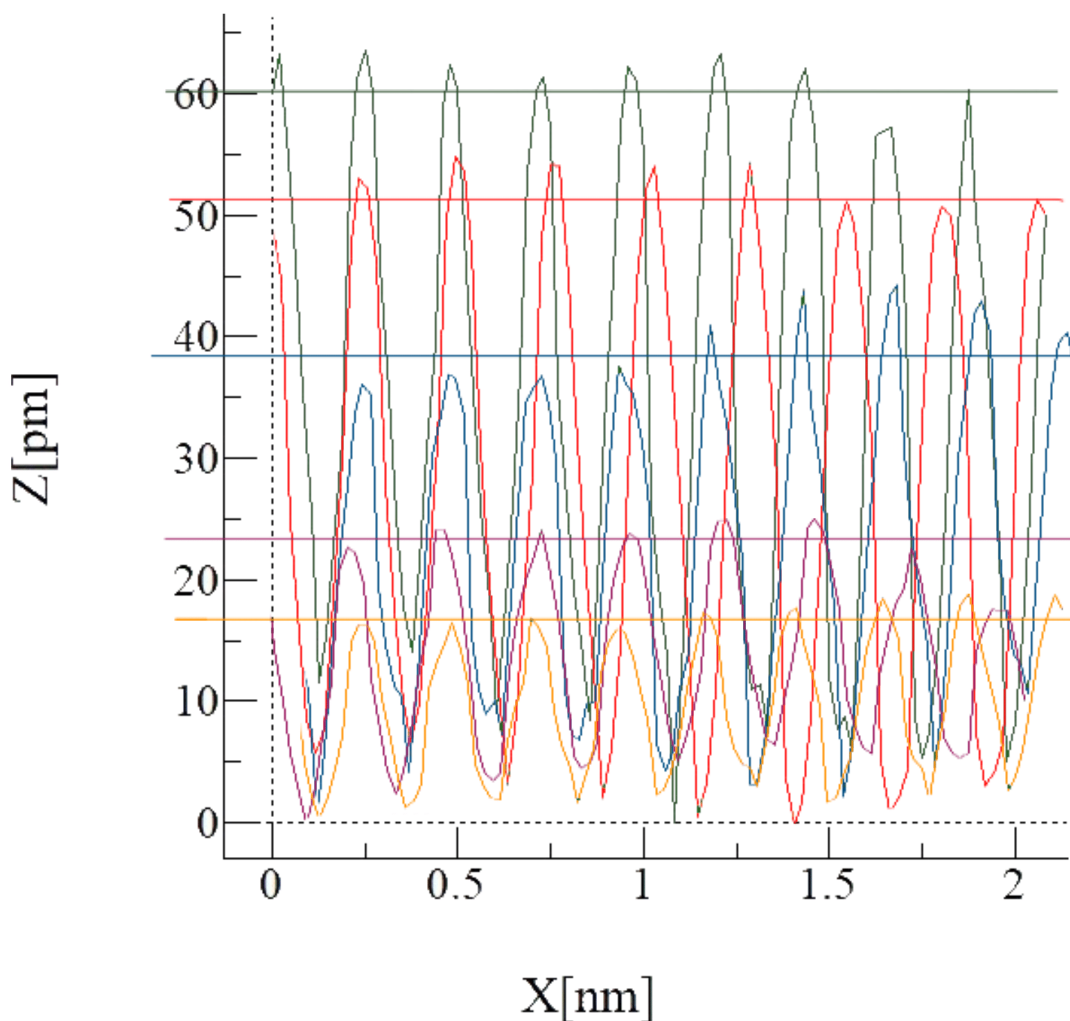


Рис. 10. Профили атомного изображения при одинаковых токах (0.4 нА), но при различных напряжениях: зеленый — 25.6 мВ, красный — 64.4 мВ, синий — 93.3 мВ, фиолетовый — 150.1 мВ, оранжевый — 200 мВ.

### 3.5. Наблюдение муара

В ходе выполнения сканирования было выявлено, что на поверхности графита присутствует муаровый узор. В связи с этим было принято решение провести дополнительное изучение этого эффекта.

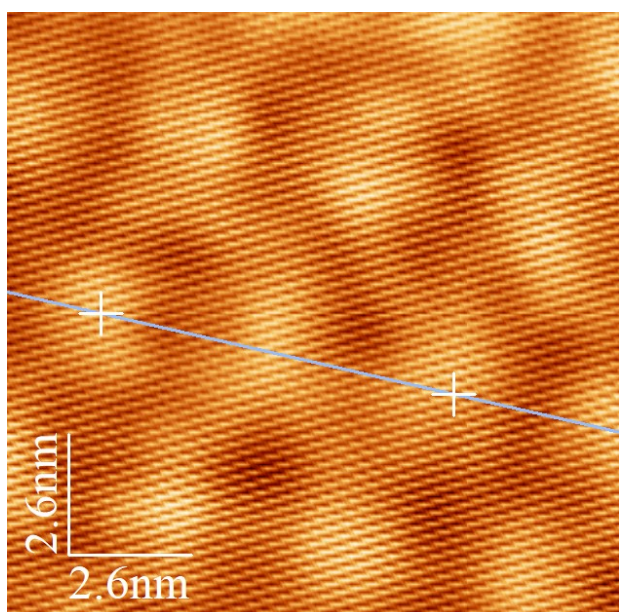
Увиденный нами муар представлен на рисунке 11(а). Наблюдаются атомные модуляции, а также модуляция сверхструктуры. Это подтверждает и Фурье-образ изображения (см. рисунок 11(б)), на котором также видно две структуры: атомный гексагон (внутренний, маленький) и гексагон сверхструктуры (внешний, большой).

В силу того, что графит имеет слоистую структуру, а в нашем образце отсутствуют примеси, которые могли бы вносить какие-то изменения в его структуру, единственным возможным способом появления муара является наличие двух повернутых относительно друг друга «слоев» графита («слои» здесь подразумевают не один атомный слой, а объединение двух, см. пункт про атомную структуру). Чтобы подтвердить это предположение, мы решили смоделировать эти два повернутых «слоя». Для этого было вычислено расстояние между двумя соседними элементами сверхструктуры (см. рисунок 11(с)), которое оказалось равным 3.82 нм. Реально было

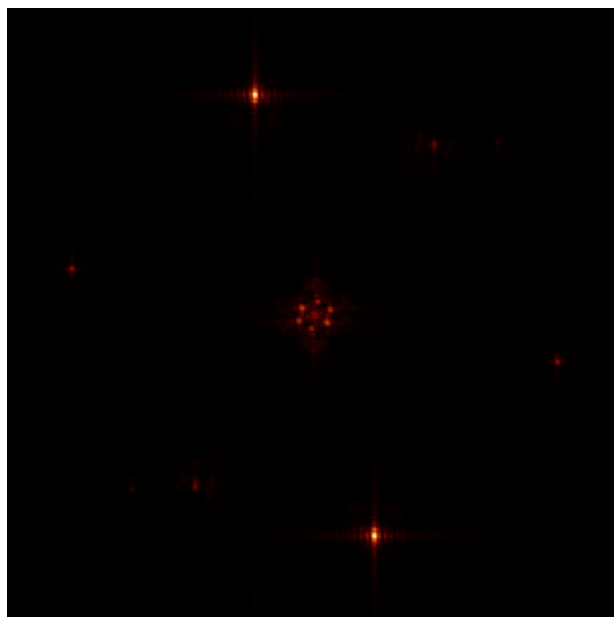
---

измерено расстояние не между двумя соседними элементами, а между элементами, находящимися через один, чтобы накопить большую статистику. Уже этого, зная устройство «слоев», должно быть достаточно для построения модели. В качестве некоторой контрольной точки мы также измерили угол поворота решетки сверхструктуры относительно верхнего «слоя» из фурье-изображения 11(b), который оказался равен

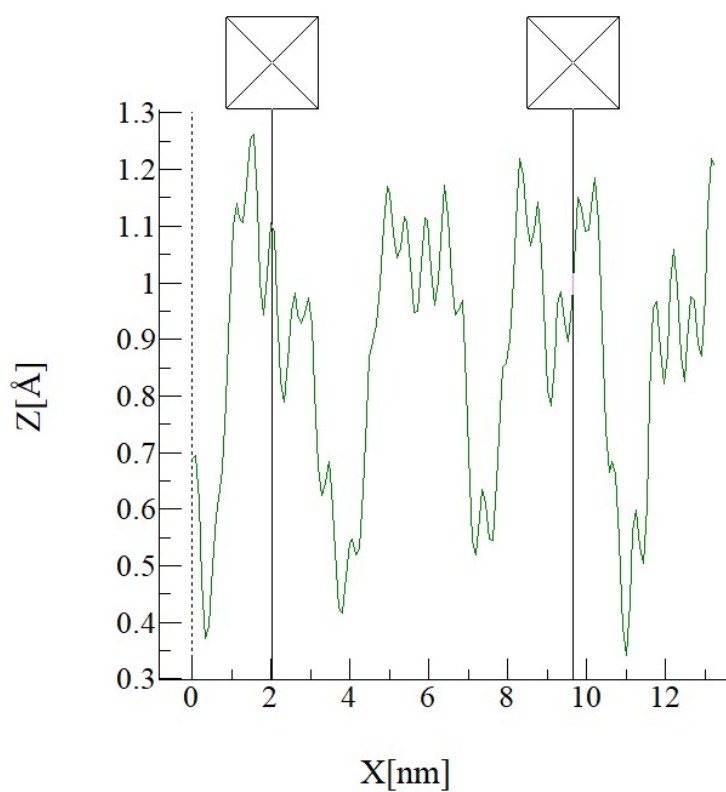
После моделирования мы выяснили, что для достижения указанного периода сверхструктуры необходимо, чтобы «слои» были повернуты друг относительно друга на  $6.2^\circ$ . При этом угол между верхним «слоем» графита и муром также оказался равен. Полученная нами модель представлена на рисунке 12.



(a)



(b)



(c)

Рис. 11. СТМ-кадр графита с наблюдающимся муаром, размер изображения  $13 \times 13$  нм, ток 0.3 нА, напряжение 297 мВ (а), его Фурье-образ (b), профиль для определения расстояния между элементами сверхструктуры, оказавшегося равным 3.82 нм (с).



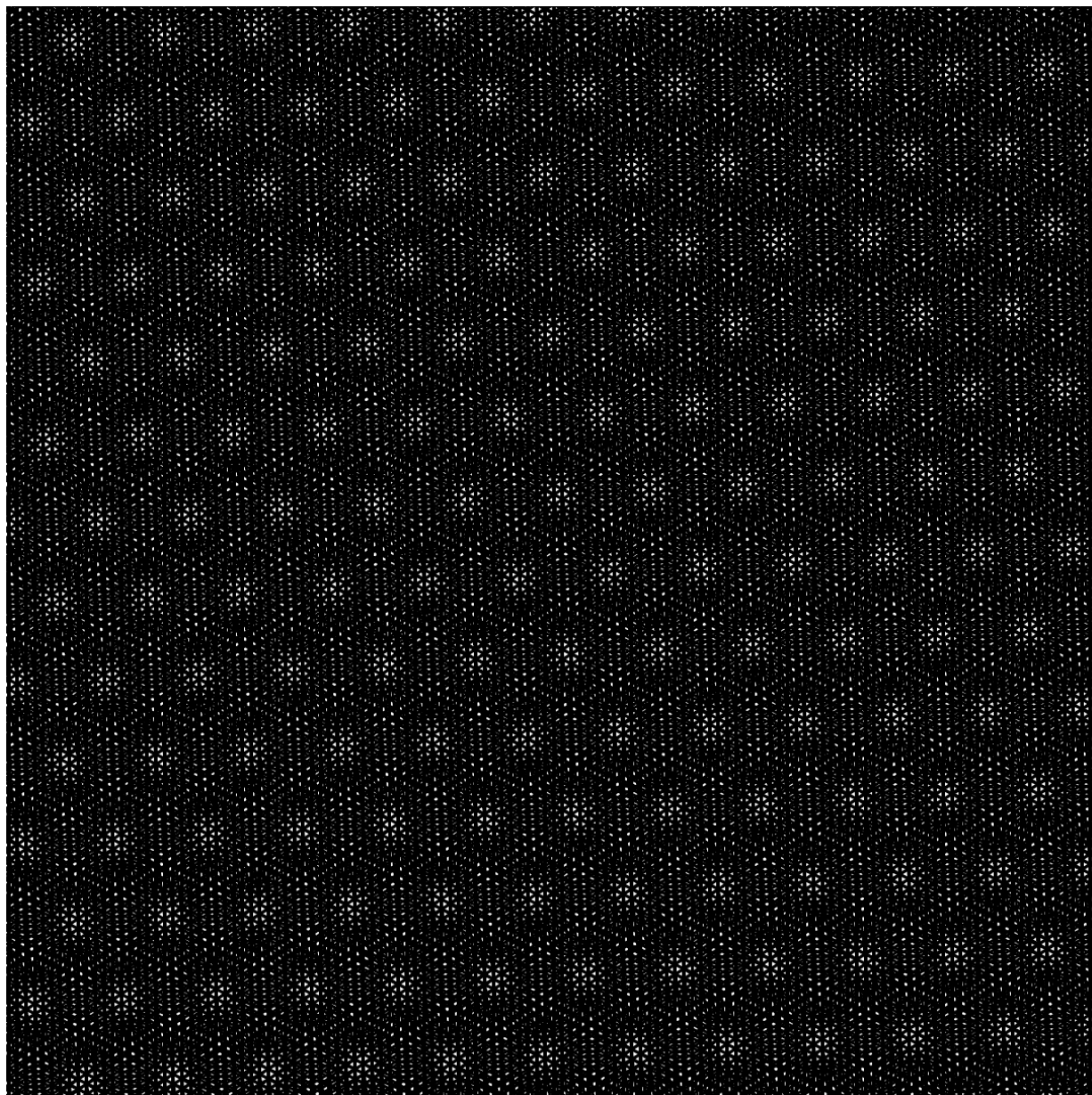


Рис. 12. Компьютерное моделирование сверхструктуры.

## 4. Выводы

В результате проведения лабораторной работы:

- 1) Расшифрован оже-спектр неизвестного образца. Из полученного спектра следует, что образец состоит из натрия, фтора, тулия и иттрия. Пики углерода и кислорода на оже-спектре происходят из остатков газа в вакуумной камере.
- 2) Получен обзорный СТМ-кадр с моноатомной ступенькой. Измерена ее высота, которая оказалась равной  $3.5 \text{ \AA}$ , что согласуется с указанным в [4].
- 3) Получен СТМ-кадр атомной структуры, из которого получено межатомное расстояние в решетке графита:  $1.4 \text{ \AA}$ .

- 
- 4) Проведен эксперимент по поиску зависимости СТМ-изображения атомной структуры от напряжения, в ходе которого установлено, что с ростом напряжения «глубина» кадра уменьшается, что качественно подтверждается в [7].
  - 5) При сканировании обнаружен муар вызванный поворотом двух (или более) «слоев» решетки относительно друг друга. Было выяснено, что для получения такого рисунка муара «слои» должны быть повернуты друг относительно друга на  $6.2^\circ$ .

---

## Список литературы

- [1] Handbook of Auger Electron Spectroscopy. / Lawrence E. Davis, Noel C. MacDonald, Paul W. Palmberg, Greald E. Riach, Roland E. Wever — Physical Electronics Industries, Inc., February 1976.
- [2] Описание работы оже-спектрометра. / ??
- [3] Общее описание СТМ GPI-300. / ??
- [4] Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of the electronic local density of states of graphite surfaces near monoatomic step edges. / Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, and Hiroshi Fukuyama — Tokyo, Japan : Department of Physics, University of Tokyo, February 24, 2006.
- [5] Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Бриггса Д., Сиха М.М.
- [6] Сверхвысоковакуумный сканирующий туннельный микроскоп GPI-300. / Ельцов К.Н. , А.Н. Климов, А.Н. Косяков, О.В. Объедков, В.Ю. Юров, В.М. Шевлюга — Москва : Труды института общей физики им. А.М. Прохорова, 2003.
- [7] Binnig, Gerd, and Heinrich Rohrer. "Scanning tunneling microscopy." IBM Journal of research and development 44.1/2 (2000): 279.