

Спектроскопия на СИ в мягкой рентгеновской области

Я. В. Зубавичус

Институт Элементоорганических соединений РАН, Москва

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

План лекции

- Особенности и инструменты обеспечения синхротронных исследований в мягкой рентгеновской области
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Спектроскопия NEXAFS
- Рентгенэмиссионная спектроскопия высокого разрешения
- Рентгеновское резонансное неупругое рассеяние (RIXS)

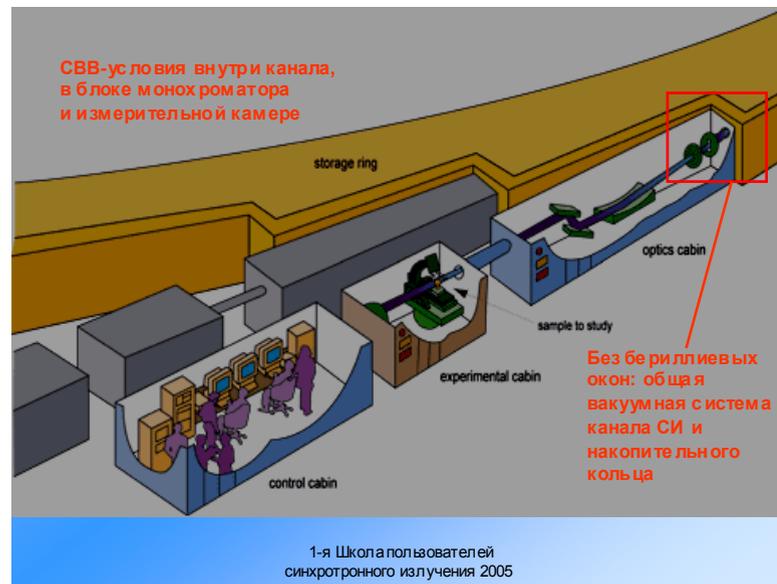
1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Мягкая рентгеновская область

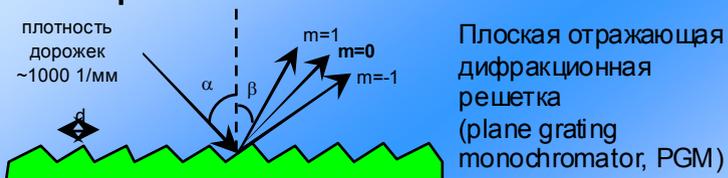
Область энергий 50-1000 эВ

Сильное поглощение в любой среде \Rightarrow
необходимы вакуумные условия

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005



Монохроматоры для мягкой рентгеновской области



Уравнение дифракционной решетки:

$$m\lambda = d(\sin\alpha + \sin\beta)$$

m - порядок отражения

d - период дифракционной решетки

Физически реализуемы отражения с $|m\lambda/d| < 2$

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Плоская дифракционная решетка



Профиль дорожек: треугольный, синусоидальный, прямоугольный

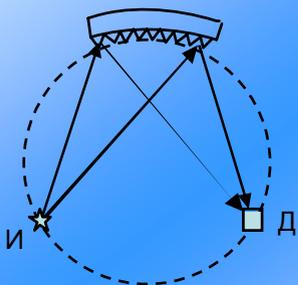
Плотность дорожек: $\rho = 1000-10000 \text{ мм}^{-1}$
($d = 1/\rho = 100-1000 \text{ нм}$)

Углы падения: $20-30^\circ$

Материал: как для рентгеновских зеркал (палладий, родий, никель)

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Фокусирующие дифракционные решетки

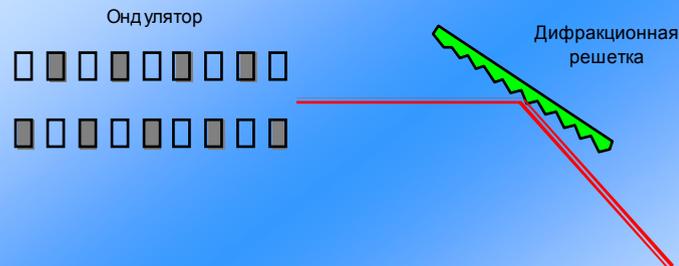


Сферические (SGM)
Тороидальные (TGM)
Эллиптические (EGM)

Дифракционные решетки с переменным периодом (VLSGM)

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

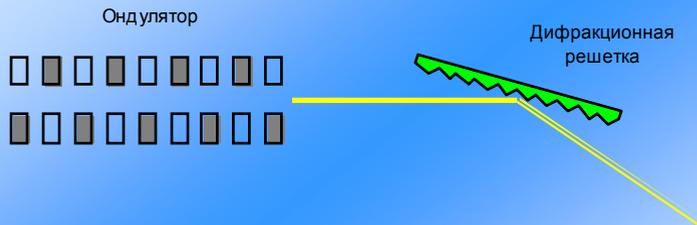
Типичный режим съемки на источниках 3-го поколения



Одновременное сканирование магнитного зазора ондулятора и поворот дифракционной решетки

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

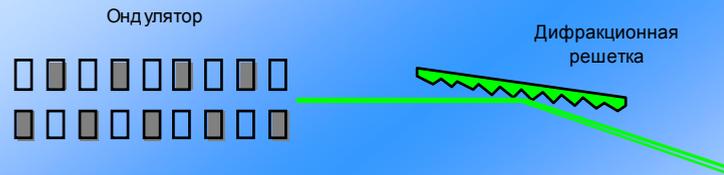
Типичный режим съемки на источниках 3-го поколения



Одновременное сканирование магнитного зазора ондулятора и поворот дифракционной решетки

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

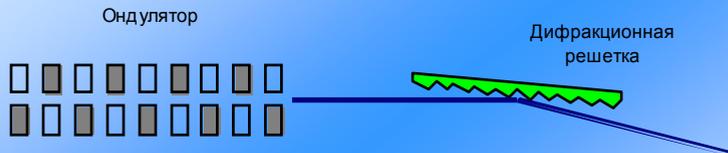
Типичный режим съемки на источниках 3-го поколения



Одновременное сканирование магнитного зазора ондулятора и поворот дифракционной решетки

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Типичный режим съемки на источниках 3-го поколения



Одновременное сканирование магнитного зазора ондулятора и поворот дифракционной решетки

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Центры третьего поколения в области мягкого рентгеновского излучения

ALS (Advanced Light Source),
Беркли, США



BESSY II, Берлин, Германия



Elettra, Триест, Италия

MAX II, Лунд, Швеция

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005



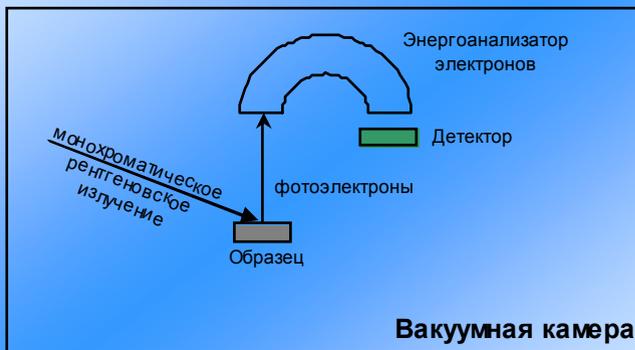
1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Методы исследования

- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy)
- Околокраевая тонкая структура рентгеновского поглощения (NEXAFS)
- Рентгеноэмиссионная спектроскопия высокого разрешения (XES)
- Рентгеновское резонансное неупругое рассеяние (RIXS)

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Устройство полусферического энергоанализатора



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Преимущества синхротронного излучения

Высокая интенсивность

Использование монохроматоров высокого разрешения (малая угловая расходимость рентгеновского пучка)

Использование анализаторов высокого разрешения

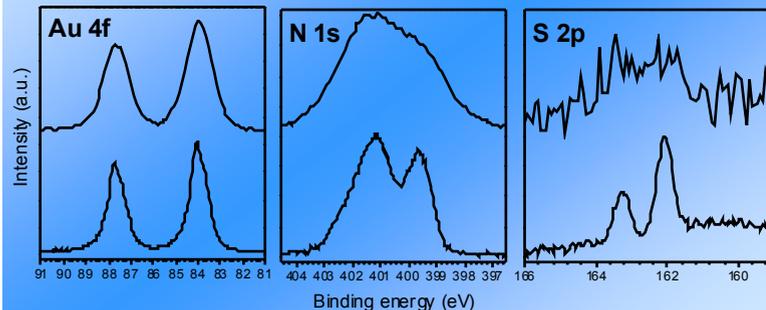
Выбор энергии первичного возбуждения (оптимизация сечения фотоионизации, разделение линий по зависимости сечений от энергии, разделение перекрывающихся фотоэлектронных и Оже-линий, варьирование глубины выхода электронов, использование резонансных эффектов)

Использование линейной и круговой поляризации

Возможность исследования валентной зоны без использования He (I, II) ламп

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Лабораторные/синхротронные данные



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Недостатки синхротронного излучения

Проблемы, связанные с зарядкой диэлектрических образцов, становятся критическими в случае использования СИ - из-за высокой интенсивности первичного излучения зарядка может составлять > 100 В, что делает съемку спектров невозможной

Способы подавления зарядки

- Приготовление образца в виде тонкой пленки (~100 нм) на проводящей подложке
- Смешивание образца с проводящим порошком, не дающим большого числа паразитных линий (графит)
- Прессование тонкого порошка образца в проводящую матрицу (индий)
- Напыление ультратонкого слоя металла
- Компенсация зарядки пучком медленных электронов (1-2 эВ)

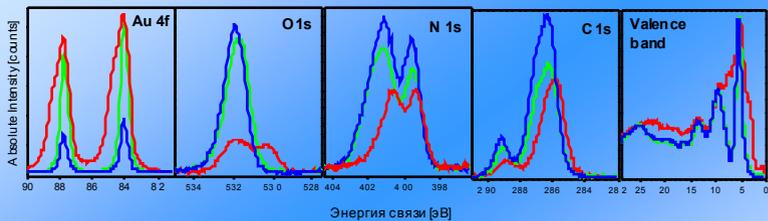
1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Модификации РФЭС, развиваемые в центрах СИ

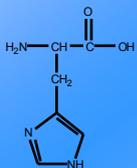
- Фотозлектронная спектроскопия с угловым разрешением
- Фотозлектронная дифракция / фотозлектронная голография
- Фотозлектронно-эмиссионная микроскопия
- Фотозлектронная микроспектроскопия
- Фотозлектронная спектроскопия с разрешением по времени
- Фотозлектронная спектроскопия в жесткой рентгеновской области
- Спектроскопия совпадений (например, фотозлектрон-фотоион - PEPICO)
- Резонансная фотозлектронная/Оже-спектроскопия

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Исследование тонких пленок аминокислоты гистидина на Au(111) (BESSY, Берлин)



Гистидин



	Пленка 1	Пленка 2	Пленка 3
Температура испарителя, °C	105	115	115
Температура субстрата, °C	КТ	КТ	КТ
Время напыления, мин.	40	40	80
Толщина, Å	5.2	18.5	38.8
	монослой	~3 слоя	~6 слоев

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Многослойная пленка цвиттер-ионов



Слабые ван-дер-Ваальсовы взаимодействия

Au

Монослой гистидинат-анионов



Сильное ионно-ковалентное связывание

Au

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

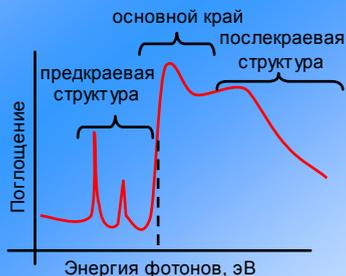
Спектроскопия NEXAFS

NEXAFS: Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure

Околокраевая тонкая структура рентгеновского поглощения

Спектр поглощения - образ вклада орбиталей фотоионизованного атома с учетом дипольных правил отбора в полную плотность незанятых состояний (разрыхляющих орбиталей)

Термин NEXAFS используется для обозначения спектров поглощения в мягкой рентгеновской области, преимущественно для К-краев элементов второго периода (B, C, N, O, F)



1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Узкие резонансные линии в предкраевой области:

1s → атомно-подобные ридберговские состояния (в газах)

1s → π*

1s → σ*(A-H) A = C, N, O

1s → σ*(C-F)

(находятся до порога ионизации)

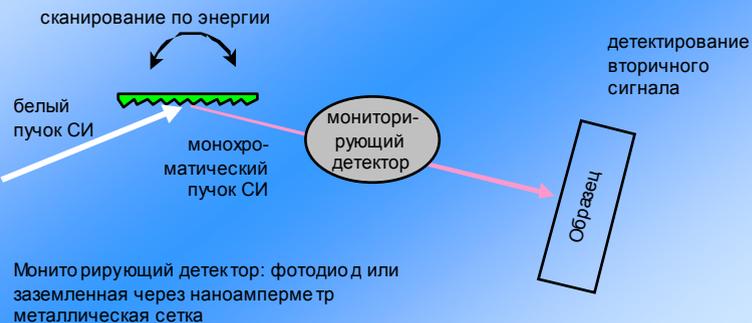
Основной край: потенциал ионизации

Широкие послекраевые особенности:

1s → σ* (короткоживущие квази-связанные возбужденные состояния, захват низкоэнергетического фотоэлектрона в межатомную потенциальную яму, многократное рассеяние) первые EXAFS-подобные осцилляции

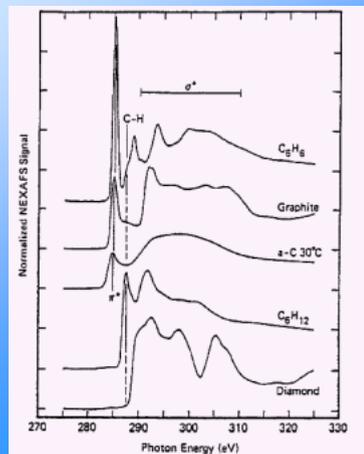
1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Схема съемки спектров



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

Спектры NEXAFS углеродных материалов

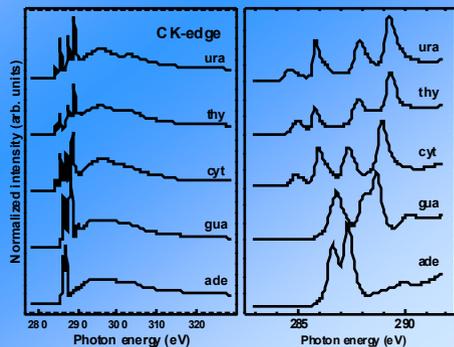


- Возможные переходы:
- C 1s → π*
 - C 1s → σ*(C-H)
 - C 1s → σ*(C-C)

J.G.Chen *Surf. Sci. Rep.* 30 1 (1997)

1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

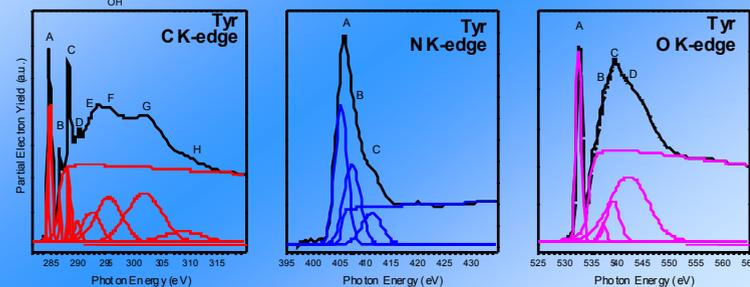
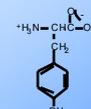
Спектры нуклеиновых оснований (гетероциклические ароматические молекулы с делокализованными π-системами)



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

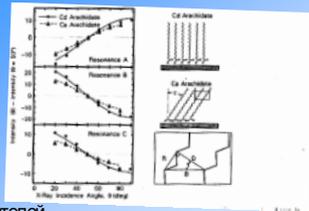
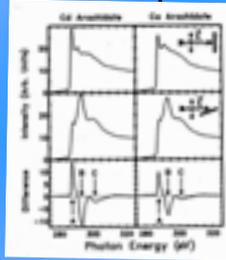
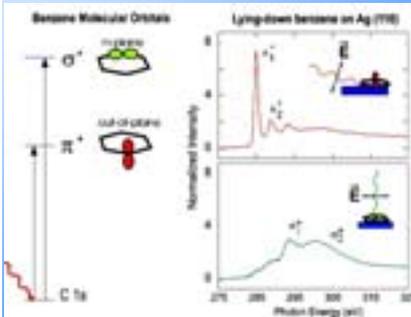
Методы количественной обработки: моделирование пробными функциями

Tyrosine (Tyr)



1-я Школа пользователей
синхротронного излучения 2005

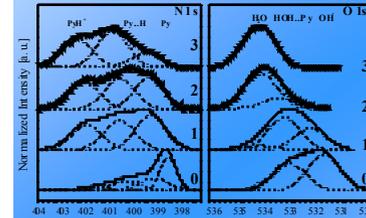
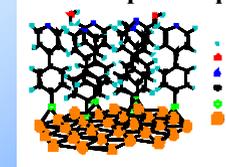
Использование поляризации



J. Stöhr, *NEXAFS spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, 1992

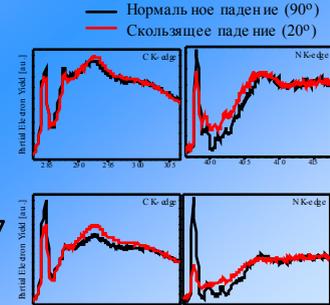
1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Адсорбция воды на самоорганизованных монослоях 4-(4-меркаптофенил)перидина на золоте



Образование сильных водородных связей и частичный перенос протонов

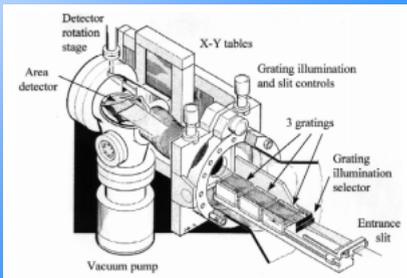
1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005



Ориентационное разупорядочение

Рентгеноэмиссионная спектроскопия (XES)

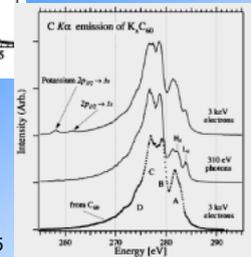
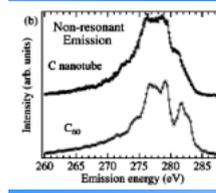
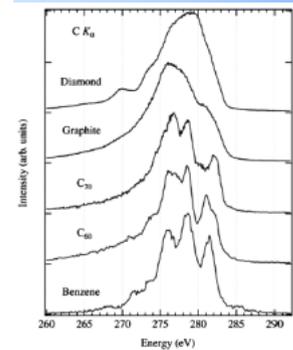
Фотоионизация атомов образца рентгеновским излучением \Rightarrow Заполнение дырки электронами с валентной оболочки \Rightarrow Спектральный анализ из рентгенофлуоресцентного излучения: точные положения особенностей, форма пиков, относительные интенсивности особенностей



1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

С K_{α} -эмиссионная спектроскопия углеродных материалов

Int. J. of Nanotechnology, Vol. 1, No. 1/2, 2004
 Synchrotron radiation, soft-X-ray spectroscopy and nanomaterials
 Jinghua Guo

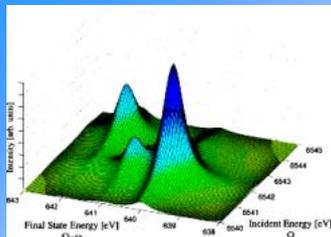


1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Резонансное неупругое рентгеновское рассеяние

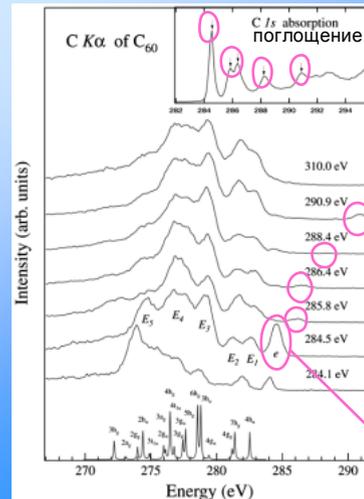
Рентгеновская эмиссия в условиях резонансного возбуждения, т.е. энергия поглощаемого фотона близка к краю поглощения и, как правило, совпадает с какой-либо особенностью спектра поглощения.

RIXS - распределение вероятностей переходов в пространстве двух параметров:
 первичная энергия поглощенных фотонов (Ω) - энергия эмиссии (ω)
 или
 первичная энергия поглощенных фотонов - разность $\Omega - \omega$



1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Наиболее распространенное представление спектров RIXS



Последовательность эмиссионных спектров с закономерно убывающей возбуждающей энергией

Как правило, эмиссионный спектр снимается с помощью координатного детектора сразу в определенном интервале энергий, а для сканирования возбуждающей энергии необходимо вращать монохроматор

Пик упругого рассеяния

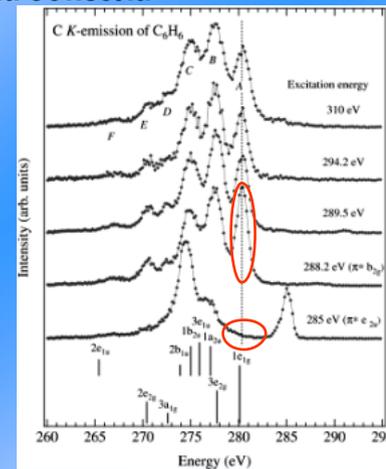
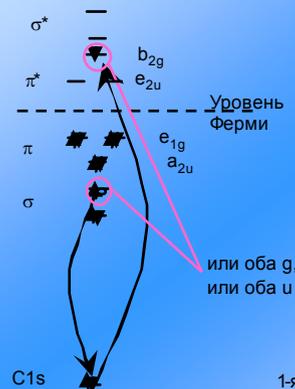
1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Преимущества RIXS

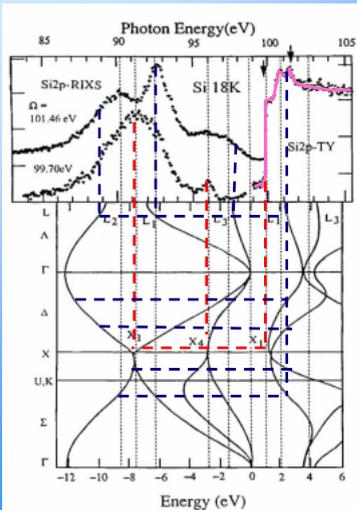
- Максимизация коэффициента поглощения \Rightarrow интенсивности эмиссии (сразу за краем поглощения)
- Селективное возбуждение \Rightarrow генерация определенного возбужденного состояния (исключение неэквивалентных функциональных групп)
- Дополнительные правила отбора из-за взаимодействия каналов поглощения и эмиссии

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Дополнительные правила отбора в RIXS: молекула бензола



1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005



Кремний Si 2p3s RIXS



Квазиимпульсы (волновые вектора) электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне:

$$k_e \text{ 3П} = k_h \text{ ВЗ}$$

REVIEWS OF MODERN PHYSICS, VOLUME 73, JANUARY 2001
Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids
Akio Kotani and Shik Shin

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Полное разделение атомных вкладов в валентные молекулярные орбитали для глицина, адсорбированного на Cu(110)

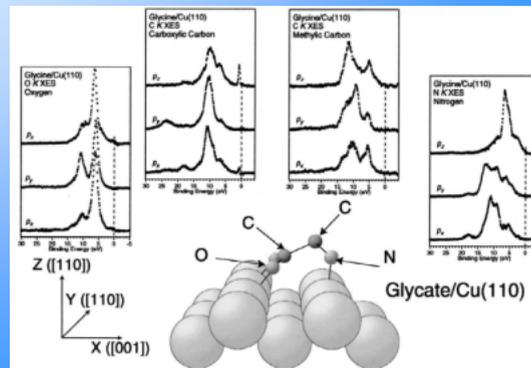


Fig. 34. p_x , $2p_y$, and $2p_z$ symmetry resolved X-ray emission spectra for glycine adsorbed on Cu(110). Inserted is a structural model of the adsorption complex. The spectra are measured at the O atom, the C atom in the (COO) group, the C atom in the (CH₂) group and at the N atom.

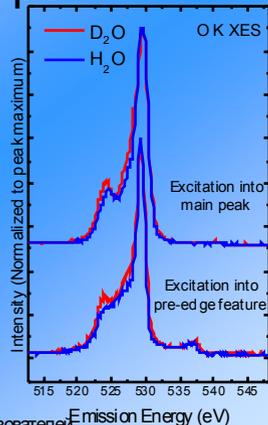
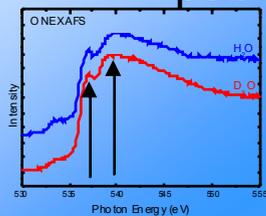
Applications of core level spectroscopy to adsorbates

Anders Nilsson^{1,2,*}

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 126(2002)3-42

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005

Исследование жидкой воды и растворов



Мембрана из Si₃N₄ (~100 нм)

1-я Школа пользователей синхротронного излучения 2005