

1. АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ

Все виды анализа конденсированных фаз можно разделить на объемный анализ, анализ тонких пленок и анализ поверхности. Анализ называют объемным, если он затрагивает глубину образца порядка 100 нм и более. Анализ тонких пленок – это анализ, предоставляющий информацию о свойствах поверхности образца глубиной порядка 10 нм. В ходе анализа поверхности получают информацию об одном или нескольких атомных слоях поверхности, глубина такого анализа составляет величину порядка 1 нм. Из большого числа методов анализа поверхности будут рассмотрены наиболее применимые в химии.

Основной задачей качественного анализа поверхностей твердых веществ является определение ее элементного состава, степеней окисления отдельных атомов, установление наличия определенных атомных групп, все это позволяют методы рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной спектроскопии (ЭОС), обеспечивающие минимальную глубину анализа не хуже 0,5 нм и не хуже 5 нм, соответственно. Этими же методами можно установить количественный состав поверхностей и тонких пленок. Кроме того, качественное и количественное определение элементного состава тонких пленок и объема образца можно провести с применением метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Морфологию поверхности можно установить с помощью методов зондовой микроскопии: атомносиловой, сканирующей туннельной, электросиловой и ближнепольной.

Для правильной постановки эксперимента по анализу тонких пленок и поверхностей, а также правильного понимания и интерпретации необходимо иметь представление о возможных структурах поверхности, процессах, происходящих на ней, и представлять действие на поверхность падающих в анализе частиц и вызываемые ими изменения.

1.1. Поверхность

В общем случае твердые фазы подразделяются на кристаллические и аморфные. Кристаллами называют твердые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решётку, в связи с чем кристалл обладает свойством анизотропии. Структура кристалла имеет ближний и дальний порядки. Аморфными называют вещества, не имеющие кристаллической структуры, вследствие чего они не имеют дальнего порядка, изотропны и, в отличие от кристаллов, не расщепляются с образованием кристаллических граней.

Для кристаллических структур необходимо различать идеальный и реальный кристаллы. Первый является математической абстракцией, имеющей полную свойственную ему симметрию. Структура и свойства граней такого кристалла идентичны структуре и свойствам его объема. Реальный кристалл всегда содержит различные дефекты внутренней структуры решетки, искажения и

неровности на гранях и имеет пониженную симметрию многогранника вследствие специфики условий роста, неоднородности питающей среды, повреждений и деформаций. Реальный кристалл не обязательно обладает кристаллографическими гранями и правильной формой, но у него сохраняется главное свойство - закономерное положение атомов в кристаллической решётке.

При сколе кристалла наблюдаются процессы реконструкции и релаксации, но в любом случае кромки кристалла сохраняют двумерную периодичность (рис. 1). В случае релаксации верхний слой кромки (или несколько слоев) приближается к следующим за ним слоям. Так, в случае поверхности серебра Ag (110) FFC межатомное расстояние сокращается на 7,6%. Движущими силами описанных процессов являются стремление минимизации энергии и увеличение координации.

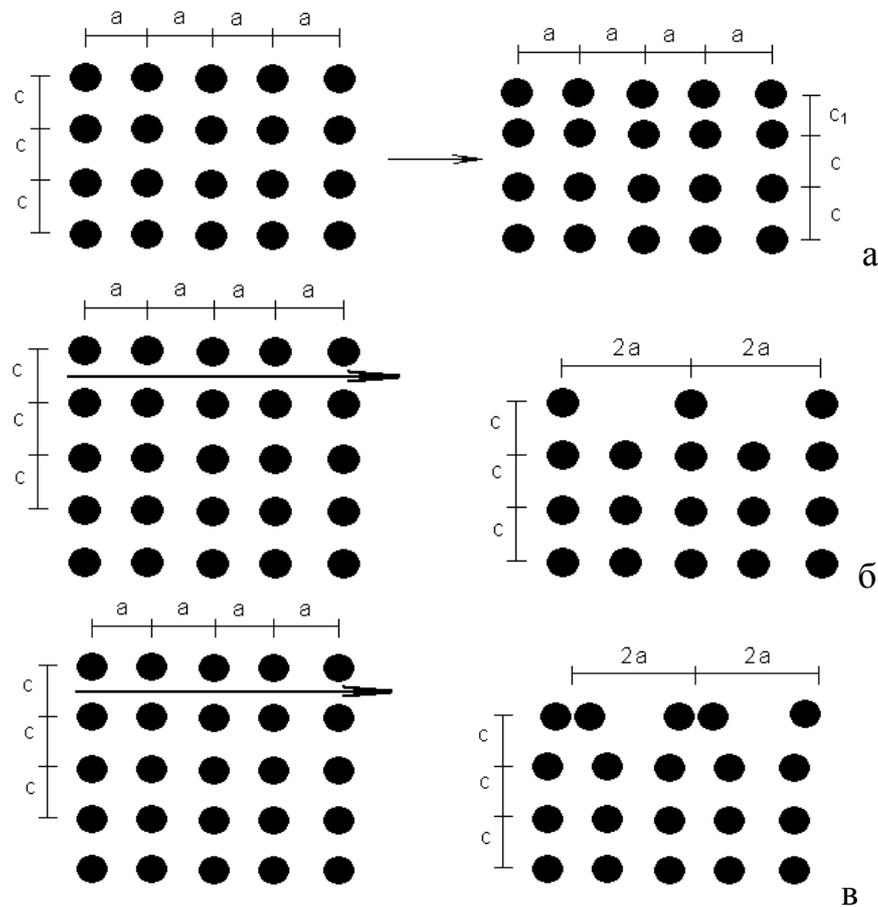


Рис. 1. Процессы, происходящие на поверхности при сколе кристалла:
 а – релаксация; б и в – реконструкция;
 стрелка – направление скола, будущие поверхности

Молекулы адсорбента также могут индуцировать реконструкцию. Такой процесс наблюдается, если энергии взаимодействия адсорбат - субстрат сопоставимы с силами взаимодействия субстрат – субстрат или превосходят их.

1.2. Дефекты поверхности и процессы на поверхности

Любая реальная поверхность содержит дефекты (рис. 2): собственно ровная поверхность, называемая террасой (1); появляющаяся винтовая дислокация (2), пересечение краевой дислокации с террасой (3), адсорбированный атом (адатом) вещества, не принадлежащего поверхности (4), моноатомная ступень (5), вакансия на моноатомных ступенях (6), выступы в ступенях (7), излом на ступени (8), вакансия на террасе (9), адатом того же вещества, что и вещество объема, на террасе (10), вакансия на террасе, в которую захвачен электрон (11). Хорошо подготовленная поверхность имеет от 0,1 до 1% дефектов.

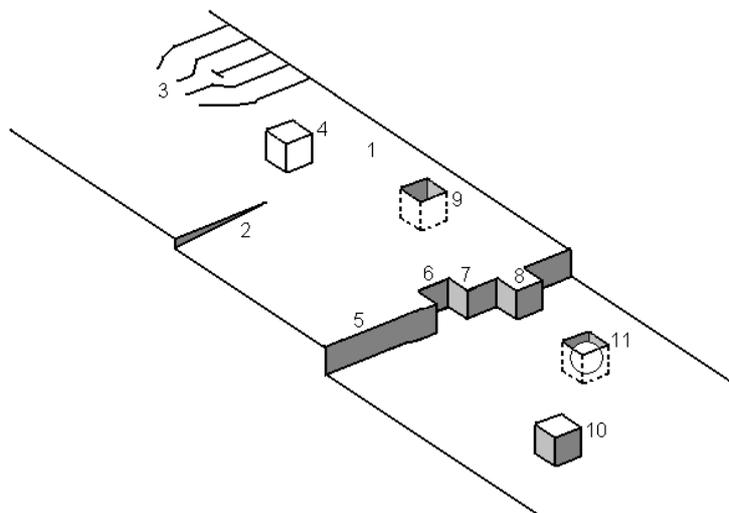


Рис. 2. Дефекты поверхности (обозначения в тексте)

Поверхность не является некоторой застывшей структурой, ее всегда окружает некоторая среда, и поверхность участвует во взаимодействии с этой средой. На поверхности могут происходить такие процессы, как сорбция (адсорбция, абсорбция, хемосорбция), десорбция, поверхностная диффузия, или миграция, встраивание в кристаллическую решетку, агрегация, взаимодиффузия различных компонентов. Также на поверхности могут происходить химические реакции, индуцированные падающими частицами, например, ионами, или излучением, например рентгеновским или ультрафиолетовым. Обычно это реакции деструкции, изомеризации, а также окислительно-восстановительные реакции.

При случайной или умышленной сорбции компонентов из газовой фазы на поверхности кристалла происходит образование слоя адсорбата, которое определяется скоростью столкновения атомов или молекул с подложкой (число частиц в единицу времени в единице объема)

$$v = \frac{P}{\sqrt{2\pi MkT}}, \quad (1)$$

где P – давление паров; M – молекулярная масса частиц; k – константа Больцмана; T – температура источника частиц, К.

Частица, конденсированная из газовой фазы, может сразу же покинуть поверхность подложки или диффундировать по поверхности. Процесс поверхностной диффузии может привести к адсорбции частицы на поверхности подложки или растущей пленки или к процессу поверхностной агрегации,

сопровождающимся образованием на поверхности подложки зародышей новой кристаллической фазы конденсированного материала. Адсорбция отдельных атомов протекает, как правило, на ступеньках роста или других дефектах. Атомный процесс взаимодиффузии, при котором атомы пленки и подложки обмениваются местами, играет важную роль в процессе роста пленок.

На феноменологическом уровне различают три основных типа роста пленок (рис. 3):

1. Послойный рост, или рост Франка - Ван дер Мерве. В данном случае каждый последующий слой пленки начинает формироваться только после завершения роста предыдущего слоя. Послойный рост осуществляется, если взаимодействие между подложкой и строящимся слоем атомов значительно больше, чем между ближайшими атомами в слое.

2. Островковый рост, или рост Вольмера - Вебера. Является противоположностью послойному росту. Вещество с самого начала оседает на поверхности в виде многослойных конгломератов атомов. Условием реализации островкового роста является преобладающее взаимодействие между ближайшими атомами строящегося слоя над взаимодействием их с подложкой.

3. Промежуточный рост, или рост Странски - Крастанова. Первый слой осаждающегося вещества полностью покрывает поверхность подложки, и на этом слое происходит рост трехмерных островков пленки. К этому механизму роста могут привести различные факторы, в частности достаточно большое несоответствие между параметрами кристаллических решеток пленки и подложки.

Иногда выделяют четвертый механизм роста: статистическое осаждение, которой наблюдается, когда осаждаемые атомы располагаются на поверхности, согласно распределению Пуассона, так, как если бы их бросали случайно и они просто прилипали бы на месте падения.

Условие, разграничивающее реализацию того или иного механизма роста, можно получить из анализа соотношений между коэффициентами поверхностного натяжения между подложкой и вакуумом σ_s , между пленкой и вакуумом σ_F , и между подложкой и пленкой $\sigma_{S/F}$ (рис. 4).

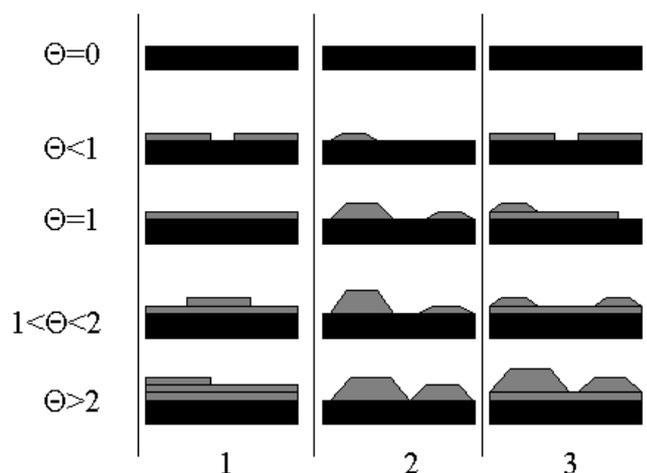


Рис. 3. Типы роста пленок

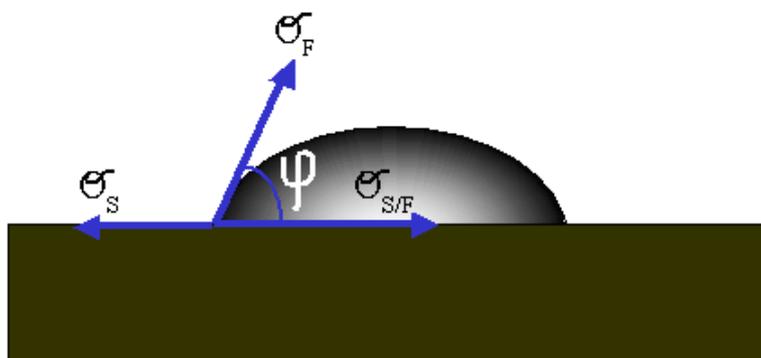


Рис. 4. Пленка новой фазы на подложке

Коэффициент поверхностного натяжения (поверхности) равен свободной энергии единицы поверхности. Этот коэффициент определяет силу поверхностного натяжения, действующую на единицу элемента длины границы раздела. Согласно этому определению, сила dF , действующая на бесконечно малый элемент dl границы раздела двух сред, задается как

$$dF = \sigma dl. \quad (2)$$

Из условия равновесия для любого элемента длины линии соприкосновения подложки, трехмерного островка пленки и вакуума получим

$$\sigma_s = \sigma_{S/F} + \sigma_F \cos \varphi, \quad (3)$$

где φ – краевой угол, т.е. угол, образованный касательной к поверхности островка пленки и поверхностью подложки. Зная σ , можно рассчитать φ .

Если краевой угол равен нулю, то островок растекается тонким слоем по поверхности подложки, что соответствует послойному механизму роста. Это условие приводит к следующему соотношению между коэффициентами поверхностного натяжения

$$\sigma_s \geq \sigma_{S/F} + \sigma_F \text{ (послойный рост)}. \quad (4)$$

Если $\varphi > 0$, реализуется механизм роста островков, условие которого:

$$\sigma_s < \sigma_{S/F} + \sigma_F \text{ (рост островков)}. \quad (5)$$

1.3. Аппаратное оформление методов РФЭС, ЭОС, РФА

Современный электронный спектрометр для проведения РФЭС и ЭОС исследований содержит в своем составе (рис. 5):

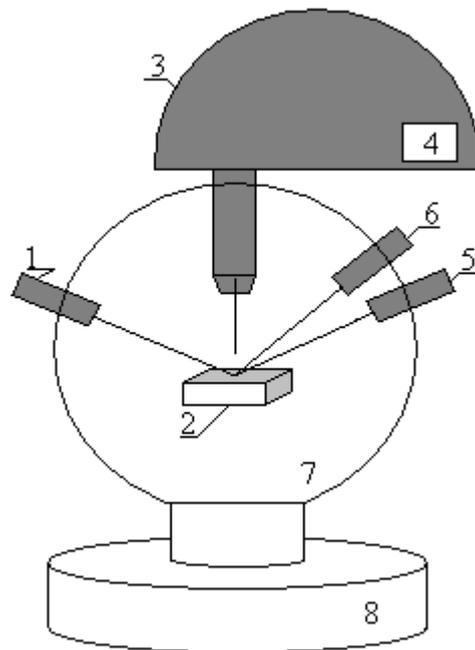
- 1) источник рентгеновского излучения (РФЭС) или источник высокоэнергетических электронов (ЭОС);
- 2) исследуемый образец;
- 3) анализатор энергий электронов;
- 4) детектор (вторичный электронный умножитель);
- 5) низкоэнергетическую электронную пушку для компенсации зарядки;
- 6) ионную пушку, используемую для очистки поверхности и профилирования по глубине;
- 7) вакуумную камеру из μ -металла;
- 8) систему вакуумных насосов.

Прибор для проведения рентгенофлуоресцентного анализа приведен на рис. 6. Эксперимент по анализу образца методами РФЭС и ЭОС заключается в следующем: образец, помещенный в вакуум, освещается рентгеновскими лучами известной энергии из источника рентгеновского излучения (РФЭС) или высокоэнергетическими электронами известной энергии (ЭОС), под действием которых происходит выбивание электронов из образца и возникновение оже-электронов. Электроны, покинувшие образец, собираются линзовой системой анализатора и разделяются им по энергиям, поступая затем в детектор, роль которого выполняет вторичный электронный умножитель. Сигнал с детектора поступает на компьютер и обрабатывается. Общее управление процессом анализа на современных приборах осуществляется компьютером.

Эксперимент по анализу образца методом РФА заключается в следующем: образец освещается тормозным и характеристическим рентгеновским излучением из рентгеновской трубки, после возбуждения элемента в образце набор длин волн, характеристичных для элемента, покидает образец. Это вторичное излучение проходит через коллиматор падает на кристалл, который служит анализатором спектра. Кванты рентгеновского излучения, порожденные образцом и отвечающие условиям дифракции на кристалле при заданном угле, попадают на детектор. Изменяя угол падения рентгеновского излучения из образца на кристалл, можно проанализировать весь спектр энергий рентгеновских квантов, испущенных образцом. Задание угла поворота кристалла и общее управление процессом осуществляет компьютер.

1.3.1. Вакуумная система

Требования сверхвысокого вакуума основываются на двух причинах. Во-первых, поскольку анализу подвергаются электроны, выбитые из образца, то очевидно, что выбитый электрон должен преодолеть расстояние от образца до детектора, не испытав при этом взаимодействий с молекулами газа, в противном случае он будет утрачен для анализа. Таким образом, длина свободного пробега электронов должна быть намного больше размеров спектрометра. Это требование само по себе не накладывает строгих ограничений на рабочий вакуум, так как оно удовлетворяется уже при 10^{-3} - 10^{-4} Па.



а



б

Рис. 5. Принципиальный вид установки для анализа поверхности методами РФЭС и ЭОС а – принципиальная схема установки; б – станция анализа поверхности AXIS ULTRA

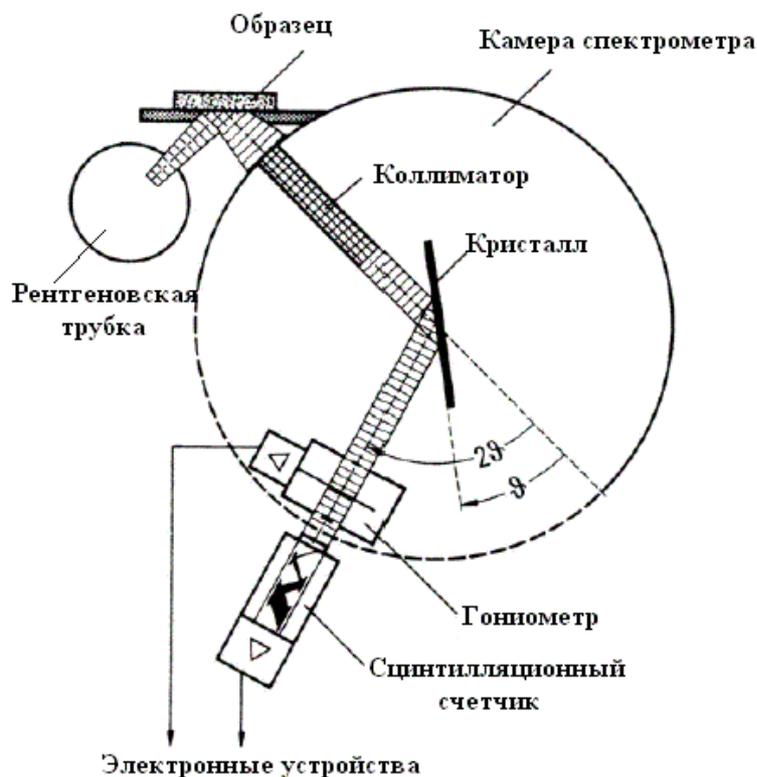


Рис. 6. Принципиальная схема рентгенофлуоресцентного анализатора

Вторая причина обуславливается спецификой объекта анализа. Методы РФЭС и ЭОС предназначены специально для анализа поверхности с глубиной зондирования порядка нескольких атомных слоев, а чувствительность метода составляет около 0,1% атомного слоя. Это означает, что приведенные методы очень чувствительны к поверхностным загрязнениям любого рода, а сам эксперимент можно начинать, только будучи уверенными в постоянстве состава поверхности.

Обычно источником загрязнения в вакууме служит остаточный газ, а для рутинных экспериментов достаточным можно признать вакуум порядка 10^{-7} - 10^{-8} Па. Такое давление соответствует условиям сверхвысокого вакуума (рис. 7). Для достижения такого вакуума за достаточно короткий промежуток времени вакуумную систему подвергают прогреву, одновременно откачивая остаточные газы вакуумными насосами. При прогреве скорость диффузии и десорбции веществ, адсорбированных на внутренних поверхностях прибора, возрастает. Обычное время прогрева вакуумной системы зависит от степени ее загрязнения и составляет от 3 часов до нескольких суток.

Вакуумная система прибора состоит из рабочих камер, выполненных из немагнитных сортов стали, и системы насосов, которая обычно включает три ступени. Первая ступень представлена роторным насосом, обеспечивающим вакуум порядка 1 Па. Вторая ступень включает турбомолекулярные насосы или диффузионные насосы, снабженные азотными ловушками. Такие насосы обеспечивают достижение высокого вакуума, порядка 10^{-6} Па. При этом насосы первой и второй ступеней подключены последовательно. Третью ступень

составляют ионные и титановые сублимационные насосы, позволяющие достичь сверхвысокого вакуума (10^{-8} - 10^{-9} Па).

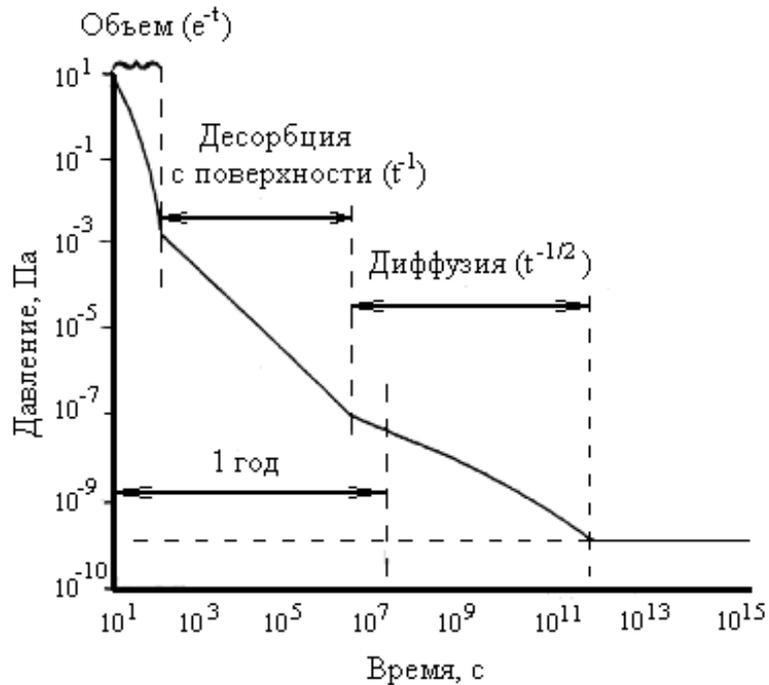


Рис. 7. Время достижения сверхвысокого вакуума без прогрева прибора

Диффузионные насосы неприхотливы, одинаково откачивают газы независимо от их молекулярной массы, однако не приспособлены для откачивания газов-окислителей, таких как кислород. В своей работе требуют водяного охлаждения и сорбционных ловушек с охлаждением жидким азотом. Турбомолекулярные насосы не требуют водяного охлаждения и не нуждаются в жидком азоте, однако скорость откачки газов зависит от их молекулярной массы: чем меньше, тем ниже скорость откачки. Поэтому в остаточных газах при откачке турбомолекулярными насосами остаются низкомолекулярные газы. Сублимационные насосы нуждаются в охлаждении жидким азотом, а в качестве остаточных газов, как и в случае ионных насосов, преобладают инертные газы.

1.3.2. Источник рентгеновского излучения для РФЭС

Принцип получения мягкого рентгеновского излучения заключается в том, что электроны, испускаемые катодом, бомбардируют покрытие анода источника рентгеновских лучей, находящееся под высоким положительным потенциалом. В результате торможения ускоренных положительным потенциалом анода электронов в материале покрытия анода возникают рентгеновские лучи, характерные для данного материала. Во избежание оплавления анода из-за сильного разогрева он охлаждается водой. Устройство магний-алюминиевого двойного источника представлено на рис. 8.

Все современные источники мягкого рентгеновского излучения для РФЭС исследований подразделяются на монохроматические и немонахроматические. Возможные материалы анода источника приведены в табл. 1.

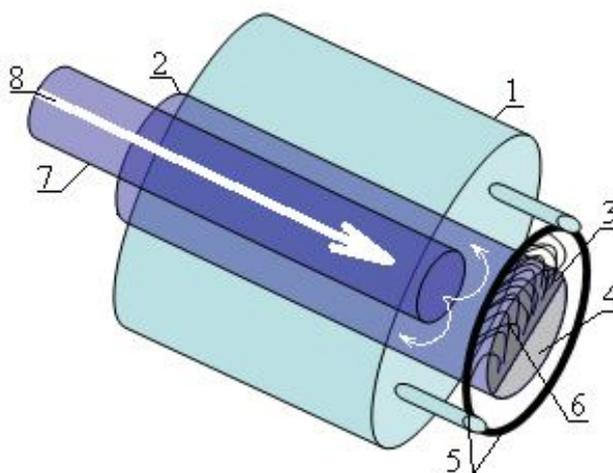


Рис. 8. Устройство немонохроматического источника рентгеновских лучей типа твин-анод (покрытие Mg и Al): 1– корпус источника; 2– анод; 3– магниевое покрытие; 4 – алюминиевое покрытие; 5 – катоды; 6 – пучок электронов направленный от катода к аноду; 7 – охлаждение анода; 8 – направление потока воды

Самыми распространенными источниками на данный момент являются немонохроматические источники с магнием или алюминием в качестве материалов покрытия анода и монохроматические источники с алюминием в качестве покрытия материала анода.

Таблица 1. Возможные материалы анода для РФЭС

Элемент	Линия	Энергия, эВ	Полная ширина на половине высоты, эВ
Y	Mζ	132,3	0,47
Zr	Mζ	151,4	0,77
Mg	Kα _{1,2}	1253,6	0,7
Al	Kα _{1,2}	1486,6	0,9
Si	Kα	1739,6	1,0
Zr	Lα	2042,4	1,7
Ag	Lα	2984,4	2,6
Ti	Kα	4510,9	2,0
Cr	Kα	5417,0	2,1

Монохроматические пучки рентгеновских лучей получают за счет дисперсии рентгеновских лучей при дифракции на кристалле, которая описывается уравнением Брэгга

$$n\lambda=2d \sin\theta. \quad (6)$$

Для первого порядка дифракции Kα-линии алюминия подходит кристалл кварца, который помещают на поверхность фокусирующей сферы, известной как сфера Роуланда, изгибая его по направлениям сферы. Анод, облучаемый сфокусированным пучком электронов, и исследуемый образец также лежат на

сфере таким образом, что $K\alpha$ -излучение диспергируется благодаря дифракции на кристалле и фокусируется на образце. Если необходимо выделить $K\alpha_1$ -компоненту $K\alpha$ -линии алюминия, то угол между падающим и дифрагированным пучками (2θ) должен быть равен 23° (рис. 9).

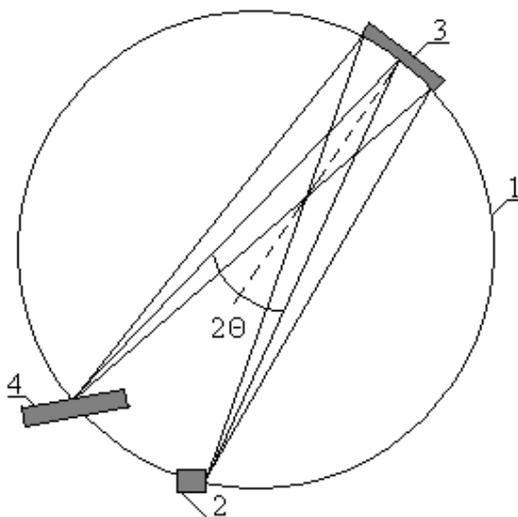


Рис. 9. Принцип монохроматизации рентгеновского излучения:
1 – круг Роуланда; 2 – источник рентгеновского излучения; 3 – кристалл-монохроматор; 4 – исследуемый образец; 2θ – угол между падающим и дифрагированным лучами

Спектры поверхности меди, полученные с помощью немонахроматических источников с линиями $Al\ K\alpha_{1,2}$ и $Mg\ K\alpha_{1,2}$, представлены на рис. 10. Из приведенных спектров видно, что позиции фотоэлектронных пиков меди при смене источника излучения сохраняют свои значения (ось X – «энергия связи»), в то время как оже-линии изменяют свою позицию на 233 эВ, что отвечает разности энергий характеристических линий рентгеновского излучения $Al\ K\alpha_{1,2}$ и $Mg\ K\alpha_{1,2}$. Спектр от немонахроматического источника характеризуется наличием сателлитов, расположенных на определенных расстояниях со стороны меньших энергий связи от основного пика (рис. 11).

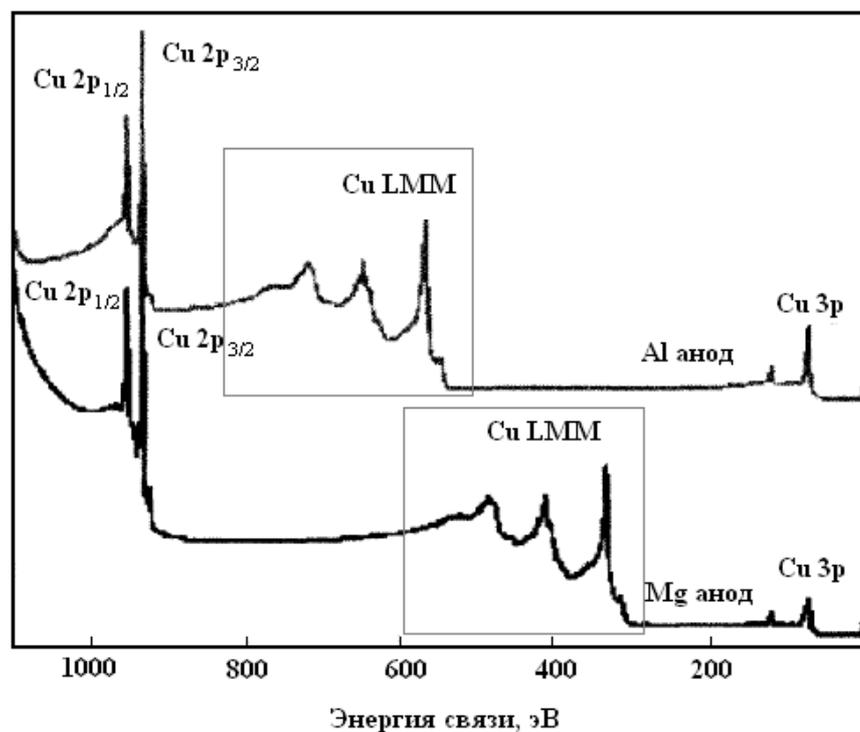


Рис. 10. Спектры поверхности меди

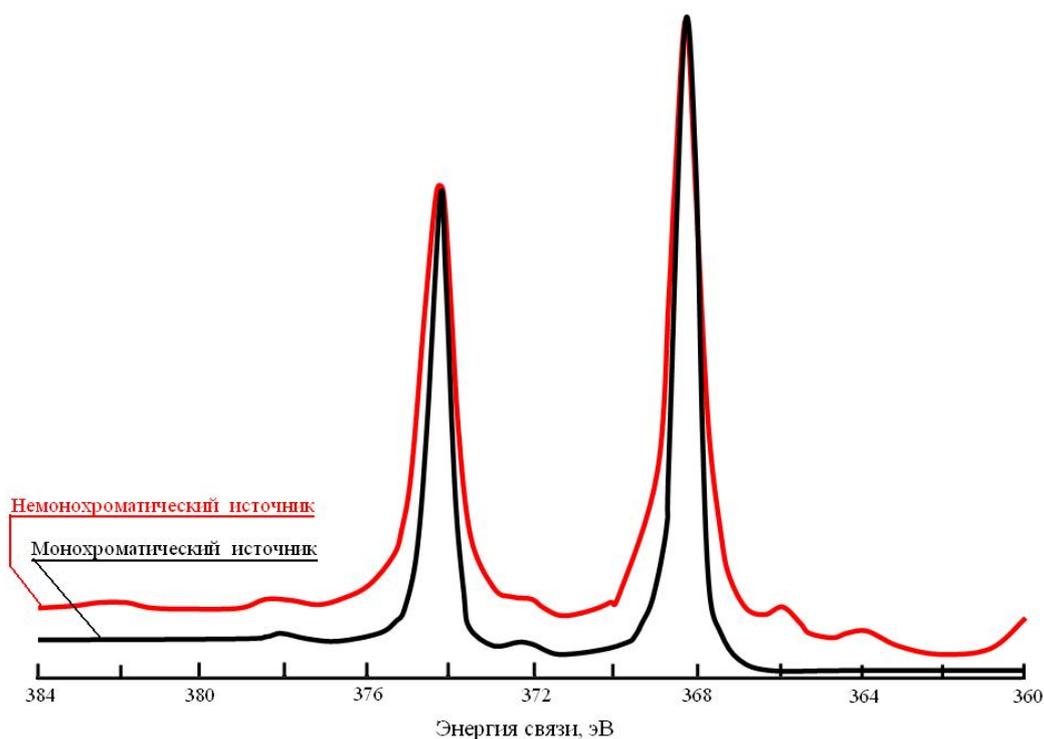


Рис. 11. Спектры высокого разрешения подуровня Ag 3d

1.3.3. Источник рентгеновского излучения для РФА

Принципиально конструкция источника рентгеновских лучей для РФА сходна с конструкцией источников для РФЭС. Однако на поверхность анода, бомбардируемую электронами, наносят не магний или алюминий, а хром, молибден, родий, палладий, серебро, рений или золото. Спектральный состав излучения трубки зависит от выбора материала анода. Для большинства задач подходит родиевое покрытие, хотя другие материалы, например молибден,

хром или золото, могут быть предпочтительнее в определенных случаях. Толщина покрытия обычно не превышает 0,03 мм. Выход из рентгеновского источника обычно закрывается тонким бериллиевым окошком для предотвращения потока обратно рассеянных электронов на образец.

1.3.4. Высокоэнергетическая электронная пушка для ЭОС

В ЭОС используются два типа электронных источников: термоэмиссионные и автоэмиссионные, причем термоэмиссионные встречаются чаще. В случае термоэмиссии материал источника просто нагревается до температуры, достаточно высокой для того, чтобы часть электронов этого материала приобрела энергию, необходимую для прохождения над потенциальным барьером, которым является работа выхода в вакуум. Чем выше температура, тем больше термоэмиссия. Обычно применяемые материалы - вольфрам или борид лантана.

Автоэмиссия имеет совершенно иной механизм. Электронам в вакууме не сообщается дополнительная энергия, как в случае термоэмиссии, однако создание сильного внешнего положительного электрического поля у поверхности материала – источника электронов, изготовленного в виде иглы, - уменьшает потенциальный барьер, удерживающий электроны в веществе, и обеспечивает возможность туннелирования электронов в вакуум.

Полученные тем или иным способом электроны ускоряются и фокусируются линзовыми системами на образце.

1.3.5. Анализаторы энергий в РФЭС и ЭОС

Наиболее распространенными анализаторами энергий являются анализатор типа цилиндрического зеркала, чаще применяемый в ЭОС (рис. 12) и полусферический анализатор энергий, обычно применяемый в РФЭС (рис. 13).

Анализатор типа цилиндрическое зеркало, или цилиндр Венальда, состоит из двух коаксиально расположенных цилиндров, при этом внутренний цилиндр заземлен, а внешний находится под потенциалом V . Электроны, выбитые из образца, расположенного на оси цилиндров, проходят во входную апертуру и отклоняются потенциалом внешнего цилиндра. При этом электроны определенной энергии попадают в выходную апертуру и фокусируются на детекторе. Таким образом, изменением потенциала внешнего цилиндра можно выбирать для анализа электроны различных энергий. Постепенно изменяя потенциал V , можно провести сканирование всего спектра электронов, покидающих образец. Двухпролетный цилиндрический анализатор представляет собой два последовательно расположенных анализатора, детектор располагается на выходе из второго анализатора.

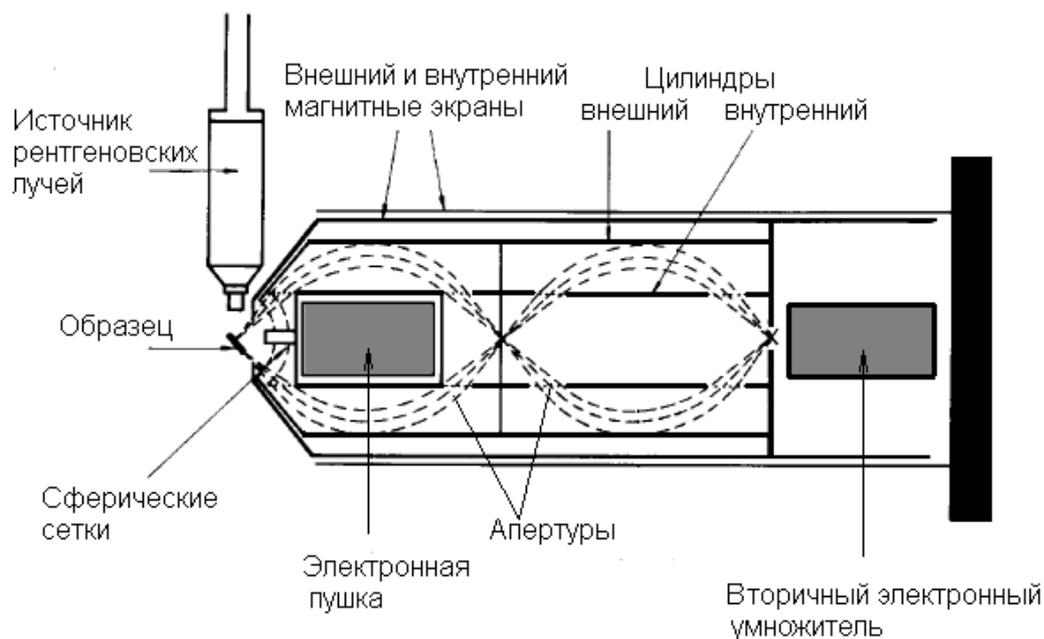


Рис. 12. Двухпролетный анализатор типа цилиндрическое зеркало

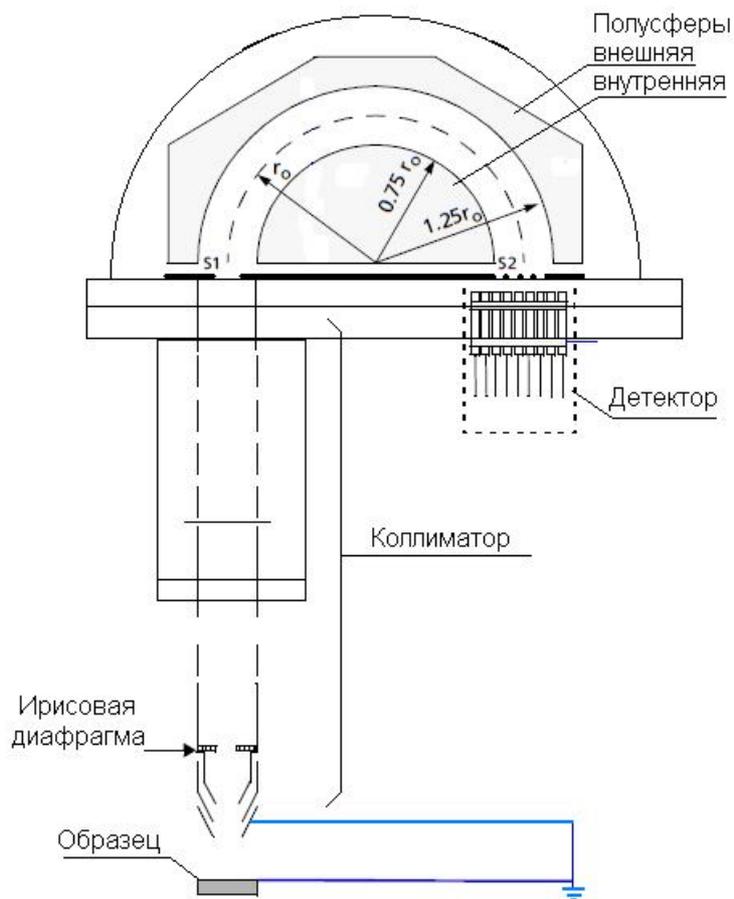


Рис. 13. Полусферический анализатор энергий
 S1 – входная апертура; S2 – выходная апертура

Полусферический анализатор энергий состоит из коллиматора, в котором электронный пучок собирается и фокусируется, и полусферического конденсатора. Анализ энергий электронов в таком анализаторе может осуществляться в двух режимах:

1) постоянного задерживающего потенциала, создаваемого в коллиматоре;

2) постоянного потенциала полусферических электродов.

В обоих анализаторах имеются входная и выходная апертуры, представляющие собой щели. Изменение ширины этих щелей позволяет регулировать разрешение анализатора по энергии и интенсивность потока электронов, поступающих на анализ. Чем больше ширина щели, тем хуже разрешение, что отражается в уширении пиков, и тем больше поток электронов (светосила), то есть лучше чувствительность и соотношение сигнал/шум.

Цилиндрический анализатор обладает большей светосилой, по сравнению с полусферическим анализатором, но меньшей разрешающей способностью.

1.3.6. Детекторы для РФЭС и ЭОС

Для регистрации электронов используют вторичные электронные умножители. Такой умножитель представляет собой каналотрон - изогнутую трубку, внутренние стенки которой покрыты веществом с высоким коэффициентом выхода вторичных электронов. При попадании электрона на внутреннюю поверхность стенки детектора в месте удара выбивается несколько электронов, которые продолжают путь по трубке, вновь сталкиваются с ней и выбивают новые электроны. Так рождается электронная лавина, формирующая импульс тока, который регистрируется электронной схемой.

В современных приборах для РФЭС и ЭОС используют мультиканальные детекторы, то есть детекторы, представляющие собой сборку из нескольких каналотронов, что позволяет увеличить отношение сигнал/шум и уменьшить время анализа.

1.3.7. Детекторы для РФА

При регистрации рентгеновских лучей используется их способность ионизировать атомы и молекулы, то есть посредством передачи энергии удалять из них электроны. В ряде материалов, используемых для детектирования рентгеновского излучения, под воздействием рентгеновских лучей возникают импульсы. Амплитуда этих импульсов пропорциональна энергии воздействующих рентгеновских квантов. Регистрируя амплитуду импульсов, получают информацию об энергии рентгеновских квантов. Число рентгеновских квантов за время измерения (импульсы в секунду) называется интенсивностью излучения и содержит, в первом приближении, информацию о концентрации излучающего элемента в пробе. В современных волнодисперсионных рентгенофлуоресцентных спектрометрах в основном применяются два типа детекторов: газопропорциональный счетчик и сцинтилляционный счетчики.

Газопропорциональный счетчик (рис. 14) состоит из цилиндрической металлической трубки, по оси которой натянута тонкая вольфрамовая или стальная нить – счетный провод. Эта трубка заполнена подходящим газом (например, $\text{Ar} + 10\% \text{CH}_4$). К счетному проводу приложено высокое

положительное напряжение. Сбоку на трубке имеется отверстие или окно, закрытое материалом, проницаемым для рентгеновского излучения. Рентгеновские лучи, попадающие в полость трубки, ионизуют находящийся в ней газ. Образующиеся при этом электроны, имеют высокую энергию, которую могут потратить на ионизацию других молекул газа, и на счетный провод попадает поток электронов, пропорциональный энергии рентгеновского излучения, попавшего в полость трубки.

Сцинтилляционный счетчик, применяемый в РФА, состоит из кристалла иодида натрия, легированного примесью таллия. Толщина кристалла достаточно высока, чтобы поглотить все высокоэнергетические кванты, используемые в РФА. Энергия проникших в кристалл рентгеновских квантов постепенно передается атомам кристалла, которые, в свою очередь, излучают свет (люминесценция). Совокупность таких квантов света создает световую вспышку. Световая энергия этих световых вспышек – это энергия, которая пропорциональна энергии рентгеновского кванта, отданной кристаллу. Образовавшееся световое излучение достигает фотокатода, с поверхности которого эмитируются электроны. Эти электроны попадают во вторично-электронный умножитель или фотоумножитель, принцип которого описан выше. На выходе умножителя в результате лавинообразного процесса вырабатывается измеряемый сигнал (рис. 15). Амплитуда образовавшихся импульсов напряжения, как и в случае газопропорционального счетчика, пропорциональна энергии детектируемого рентгеновского кванта.

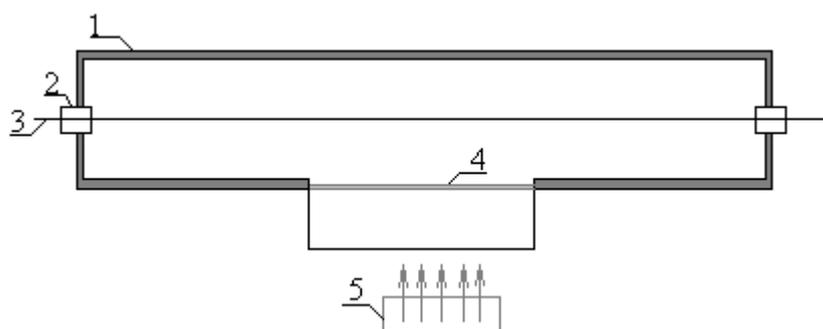


Рис. 14. Газопропорциональный счетчик: 1– корпус; 2– керамический изолятор; 3 – счетный провод; 4 – тонкостенное окно; 5 – поток рентгеновских лучей

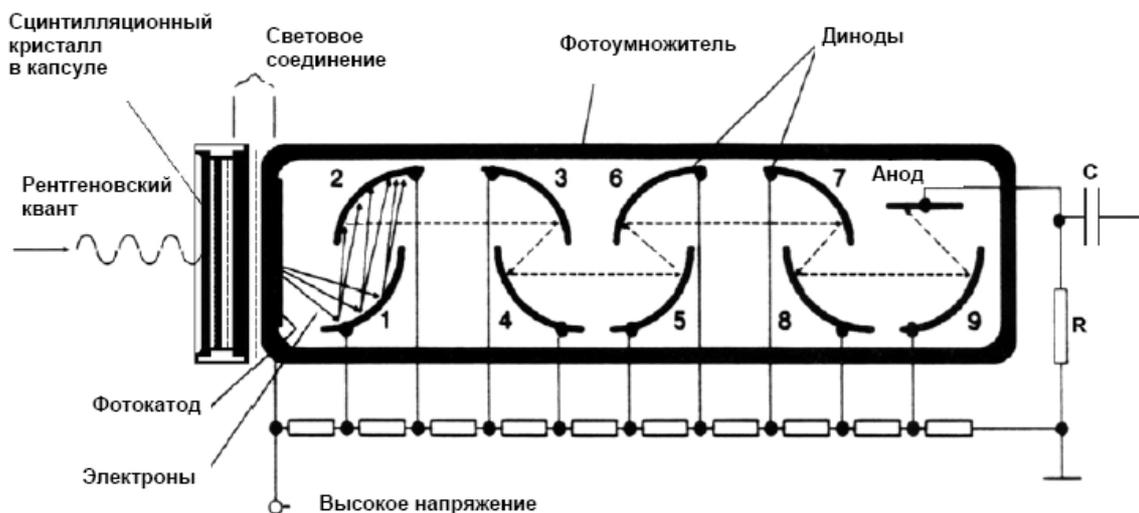


Рис. 15. Сцинтилляционный счетчик и фотоумножитель

1.4. Первичный и вторичный фотоэффекты. Теоретические основы методов РФЭС, ЭОС и РФА

1.4.1. Терминология

Поскольку электрон является заряженной частицей, при его движении вокруг ядра возникает магнитное поле, величина и направление которого зависят соответственно от скорости электрона и радиуса его орбиты. Две последние величины можно охарактеризовать и помощью углового момента, называемого орбитальным моментом (l), который квантован и может принимать значения $0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Другим свойством электрона является его спин, с которым, в свою очередь, связан спиновый момент количества движения, характеризуемый спиновым квантовым числом s , которое может принимать значения $+1/2$ или $-1/2$. Таким образом, полный угловой момент электрона является комбинацией орбитального углового и спинового моментов, то есть их векторной суммой. Векторное суммирование можно проводить двумя способами, которые соответствуют так называемым jj -связи и LS -связи (связь Рассел - Саундерса).

1.4.1.1. jj -связь

Полный угловой момент изолированного электрона получают путем векторного суммирования его спинового и углового моментов. Тогда для каждого отдельного электрона полный угловой момент можно охарактеризовать квантовым числом j , где $j = l + s$, j может принимать значения $1/2, 3/2, 5/2$ и т.д.

Для получения полного углового момента всего атома необходимо провести суммирование по всем электронам; результатом такого суммирования является полный угловой момент атома $J = \sum j$. Такое правило суммирования известно как jj -связь, которая является наилучшим способом описания электронного взаимодействия для элементов с $Z > 75$. Однако основанная на этой связи терминология фактически использовалась для описания как оже-спектров, так и других пиков для всех элементов

периодической системы. Это не существенно в случае спектров, возникающих при образовании фотоэлектронов, поскольку в этом случае атом оказывается в однократно ионизованном конечном состоянии. Однако для оже-процессов, при которых конечное состояние является дважды ионизованным, взаимодействие между двумя дырками в конечном состоянии может привести к ситуации, когда jj -связь непригодна.

В схеме jj -связи обозначения основаны на использовании главного квантового числа n и электронных квантовых чисел l и j , упоминавшихся ранее. В исторически сложившихся рентгеновских обозначениях состояния с $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ обозначаются соответственно K, L, M, N, \dots , в то время как состояния с различными комбинациями $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ и $j = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$ имеют условный индекс $1, 2, 3, 4, \dots$ (табл. 2). Рентгеновские обозначения почти всегда используются для оже-переходов, так, например, jj -связь предсказывает шесть KLL-переходов: $KL_1L_1, KL_1L_2, KL_1L_3, KL_2L_2, KL_2L_3, KL_3L_3$. Эти обозначения до сих пор наиболее часто используются в ЭОС.

Спектроскопические обозначения однозначно соответствуют рентгеновским обозначениям, и в них непосредственно используются различные квантовые числа. В этих обозначениях главное квантовое число стоит на первом месте, далее состояния с $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются соответственно буквами s, p, d, f, которые стоят после первого числа, и, наконец, значение j добавляется в виде индекса (табл. 2).

Таблица 2. Рентгеновские и спектроскопические обозначения

Квантовые числа			Рентгеновский индекс	Рентгеновский уровень	Спектроскопический уровень
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	2s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	2p _{1/2}
2	1	3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
3	2	3/2	4	M ₄	3d _{3/2}
3	2	5/2	5	M ₅	3d _{5/2}
и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.	и т.д.

Таким образом, записанное в рентгеновских обозначениях состояние L₃, для которого $n = 2, l = 1$ и $j = 3/2$, в спектроскопических обозначениях будет записываться как 2p_{3/2}. В табл. 2 спектроскопические обозначения приведены после эквивалентных им рентгеновских обозначений. Принято связывать фотоэлектронные пики в спектрах со спектроскопическим названием атомного уровня, с которого был эмитирован данный фотоэлектрон.

1.4.1.2. LS-связь

Сначала суммируются угловые моменты всех электронов, а затем спиновые моменты всех электронов. Эти суммарные моменты описываются двумя квантовыми числами: квантовым числом L полного орбитального углового момента атома, которое равно Σl , и суммарным спиновым квантовым числом S атома, которое равно Σs . Связь этих двух полных моментов дает полный угловой момент атома $J = |L \pm S|$. Так как L и S могут принимать значения $0, 1, 2, 3, \dots$, то J может быть равно любому целому числу между $|L - S|$ и $|L + S|$.

LS-связь пригодна для элементов с малым атомным номером, то есть с $Z < 20$. Для описания распределения электронов в конечном состоянии в этой схеме связи используются обозначения, которые представляют собой символы термов вида $(2S + 1)L$. Аналогично спектроскопическим обозначениям в таблице 2 состояния с $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначаются заглавными буквами S, P, D, F, \dots , в то время как квантовое число полного спина S указывается в виде индекса $(2S + 1)$. (Состояние S , соответствующее $L = 0$, не нужно путать с квантовым числом полного спина S).

1.4.2. Взаимодействие вещества с излучением

На рис. 16а показана схема энергетических уровней твердого тела. Энергия отсчитывается вниз от уровня Ферми, принятого за уровень нулевой энергии. Формально за нуль следует принимать энергию уровня вакуума на бесконечно большом удалении от поверхности твердого тела, однако как в РФЭС, так и в ЭОС энергии связи измеряются относительно уровня Ферми.

Поверхность исследуемого образца подвергается облучению высокоэнергетическими электронами (ЭОС) или рентгеновским излучением (РФЭС, РФА) известной энергии (рис. 16б). Если энергия излучения превышает энергию связи электрона в атоме, то такой электрон может быть выбит и задетектирован. Описанный процесс представляет собой первичный фотоэффект, принцип которого положен в основу метода РФЭС. В результате получается атом с дыркой на одном из нижних электронных слоев. Рассмотрим такой процесс для уровня К (1s).

После образования дырки на уровне К атом релаксирует, заполняя эту дырку, вследствие перехода электрона с внешнего уровня, в данном примере с уровня L_1 (рис. 16в). В результате этого перехода возникает избыточная энергия, равная разности энергий ($E_K - E_{L1}$), которая может быть использована атомом любым из следующих двух способов: может перейти в энергию фотона характеристического рентгеновского излучения (рис. 16г), или может быть передана другому электрону, находящемуся на том же или более высоком уровне, вследствие чего этот второй электрон покинет атом (рис. 16д и 16е). Первый процесс является рентгеновской флуоресценцией и лежит в основе метода РФА, а второй - оже-эмиссией, также известной как вторичный фотоэффект, и лежит в основе метода ЭОС.

Рентгеновская флуоресценция и оже-эмиссия конкурируют друг с другом. Однако, как это показано на рис. 17, при ионизации К-оболочки вероятность релаксации в результате оже-эмиссии превышает вероятность рентгеновской флуоресценции для относительно неглубоких основных уровней, то есть уровней с энергией ниже примерно 2 кэВ. Это же утверждение верно для атомных уровней L, M, N и т.д.

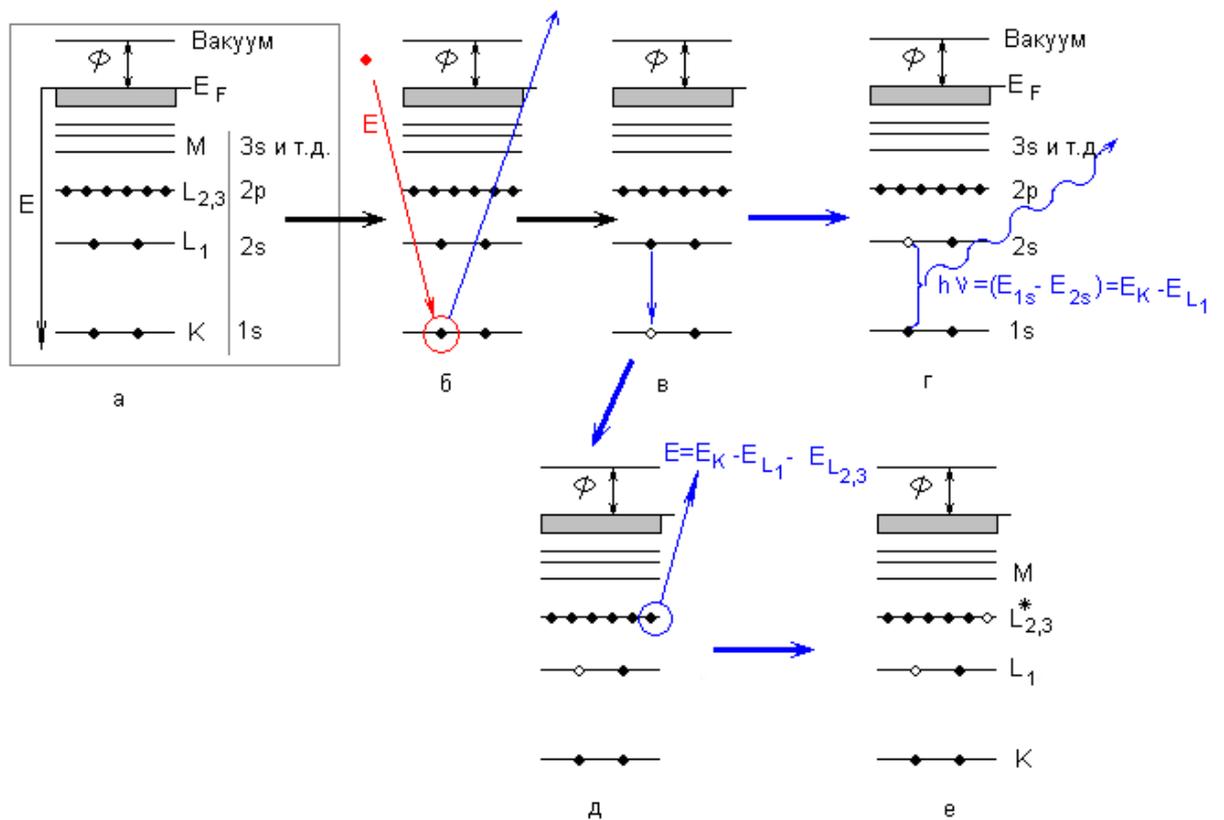


Рис. 16. Схема процессов взаимодействия вещества с излучением (обозначения в тексте)

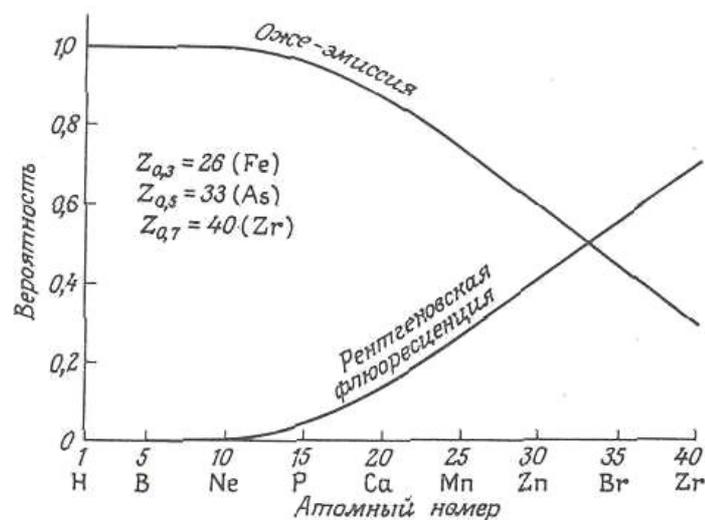


Рис. 17. Относительные вероятности релаксации после образования дырки на К-оболочке путем эмиссии оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией

Оже-переход, изображенный на рис. 16, согласно обычно используемой jj -связи, обозначается как $KL_1L_{2,3}$. Очевидно, эти же обозначения можно использовать для других переходов в атоме, представленных на том же рисунке, например KL_1L_1 , $KL_{2,3}L_{2,3}$ и т.д. Если электрон, участвующий в оже-процессе, находится в валентной зоне, то его обозначают V , например, как $KL_{2,3}V$, если участвует один электрон из валентной зоны, и, например, как KVV , если оба электрона принадлежат валентной зоне.

Длина волны испускаемого фотона связана с энергией формулой

$$E = E_1 - E_2 = hc/\lambda, \quad (7)$$

где E_1 и E_2 - энергии орбиталей, между которыми произошел переход электрона; h - постоянная Планка; c - скорость света; λ - длина волны испускаемого фотона. Таким образом, длина волны флуоресценции является индивидуальной характеристикой каждого элемента и называется характеристической флуоресценцией. Обозначения рентгеновских квантов приведены на рис. 18. В то же время интенсивность (число фотонов, поступающих за единицу времени) пропорциональна концентрации (количеству атомов) соответствующего элемента. Это дает возможность элементного анализа вещества: определение количества атомов каждого элемента, входящего в состав образца. Необходимо помнить, что в рассматриваемых методах анализа отклик в виде электронов или рентгеновских квантов получается одновременно от всех присутствующих в анализируемом образце компонентов, которые способны участвовать в описанных выше процессах при данных значениях энергии ионизирующего излучения.

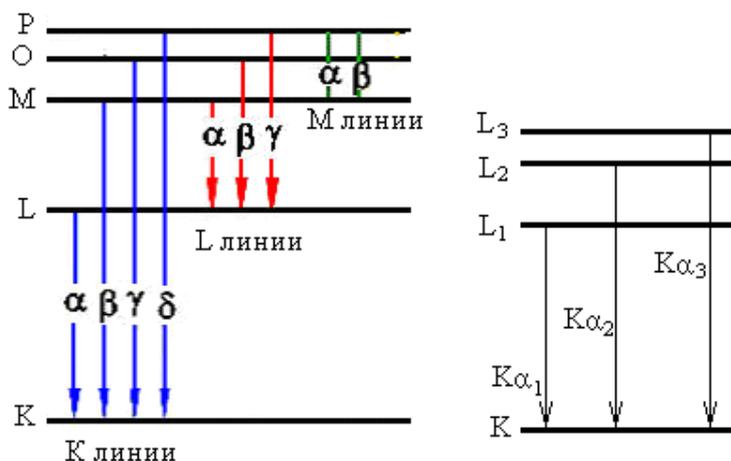


Рис. 18. Обозначения рентгеновских квантов

1.4.3. Энергии фотоэлектронов и оже-переходов

Приближенное значение энергии E_{ABC} оже-перехода ABC в атоме с атомным номером Z , которое оказалось достаточно точным для большинства практических приложений, было получено эмпирически Чангом и Дженкинсом

$$E_{ABC}(Z) = E_A(Z) - 1/2 [E_B(Z) + E_B(Z+1)] - 1/2 [E_C(Z) + E_C(Z+1)]. \quad (8)$$

Здесь $E_i(Z)$ - энергии связи i -х уровней в элементе с атомным номером Z , а $E_i(Z+1)$ - энергии связи тех же уровней для следующего элемента в периодической системе.

Более приемлемым с физической точки зрения выражением для энергии оже-перехода является

$$E_{ABC} = E_A - E_B - E_C - E(BC: \mathbf{x}) + R_{\mathbf{x}}^{\text{внутр}} + R_{\mathbf{x}}^{\text{внеш}} \quad (9)$$

где $E(BC: \mathbf{x})$ - энергия взаимодействия между дырками В и С в конечном атомном состоянии и $R_{\mathbf{x}}$ - энергии релаксации. Она возникает вследствие дополнительного экранирования атомного остова, которое необходимо учитывать при наличии дырки на основном уровне, и обусловлена притяжением или "релаксацией" внешних электронных орбиталей к этому остову.

При расчетах энергий оже-переходов с использованием уравнения (8) обычно привлекаются экспериментальные данные по энергиям связи E_i и расчетные данные для других членов, так что такой подход является полуэмпирическим. Для расчетов энергии фотоэлектронных пиков используются уравнения

$$\text{для твердых веществ} \quad E_{\text{кин}} = h\nu - E_{\text{св}} - \phi, \quad (10)$$

$$\text{для газов} \quad E_{\text{кин}} = h\nu - I_p, \quad (11)$$

где $h\nu$ – энергия падающего фотона рентгеновского излучения; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия электрона выбитого в процессе фотоионизации; $E_{\text{св}}$ – энергия связи электрона, выбитого в процессе фотоэмиссии; I_p – потенциал ионизации молекулы газа; ϕ – рабочая функция спектрометра.

Таким образом, облучая образец вещества рентгеновскими квантами известной энергии, регистрируя при этом кинетические энергии выбитых электронов и зная рабочую функцию спектрометра, можно определить энергии связи этих электронов.

1.4.4. Глубина анализа

Глубина анализа как ЭОС, так и РФЭС зависит от кинетической энергии электронов, на которые направлен анализ. Электроны различной энергии имеют различную длину свободного пробега (λ) в изучаемом веществе. В общем случае

$$\lambda = \frac{538a_A}{E_A^2} + 0.41a_A(a_A E_A)^{0.5}, \quad (12)$$

где E_A - энергия электрона в эВ; a_A^3 – объем атома в нм; λ – длина свободного пробега электрона в веществе в нм.

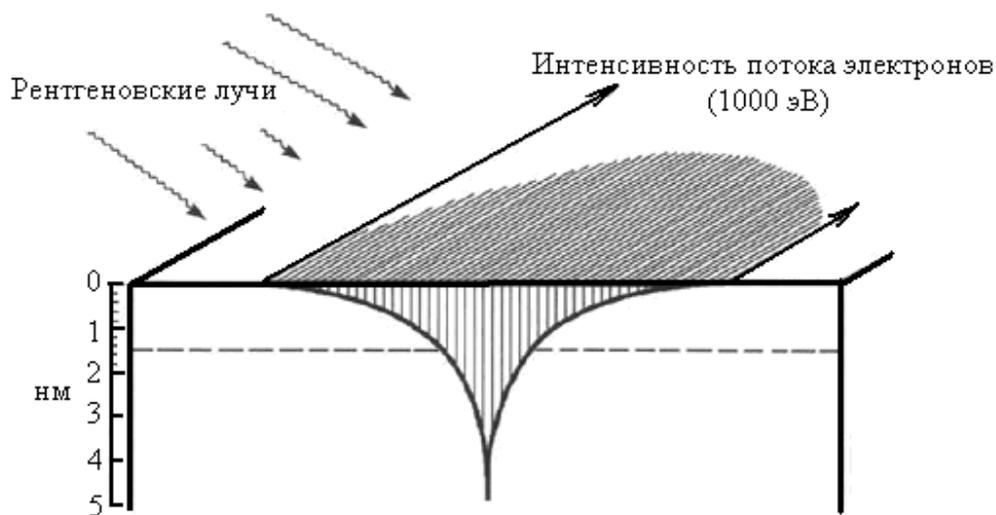
Интенсивность потока электронов, эмитированных с глубины менее чем d , по нормали к поверхности, задается законом Бееера-Ламберта

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda). \quad (13)$$

Для электронов, эмитированных под углом θ к нормали к поверхности

$$I = I_0 \exp(-d/\lambda \cos \theta). \quad (14)$$

Схематично зависимость интенсивности эмиссии электронов от длины пробега в веществе представлена на рис. 19.



___ - Длина свободного пробега
 Рис. 19. Зависимость интенсивности эмиссии электронов от длины их пробега в веществе

1.5. Структура спектров

Рассмотрим структуру оже- и фотоэлектронных спектров на примере спектров алюминиевой фольги, выдержанной на воздухе.

Обычно оже-спектры представляют, откладывая по оси абсцисс кинетическую энергию оже-электрона, а по оси ординат - число электронов, задетектированных в секунду для интегрального режима записи или первую производную этой величины для представления спектра в дифференциальном виде. В случае РФЭС по оси абсцисс принято откладывать энергию связи электронов, а по оси ординат число - электронов, задетектированных в секунду.

Общий вид спектра, вызываемый электронным ударом, представлен на рис. 20. При энергии первичных электронов наблюдается большой узкий пик, интенсивность которого соответствует тем электронам, которые отразились от поверхности без потери энергии, то есть упруго рассеянными электронами 1. Если поверхность является поверхностью монокристалла, то эти электроны несут информацию о структуре кристалла благодаря дифракции на упорядоченной атомной решетке, что фактически используется в методах дифракции медленных электронов и дифракции быстрых электронов. Вблизи упругого пика при более низких энергиях расположена серия меньших и более широких пиков, интенсивность которых уменьшается при удалении от упругого пика, эти пики соответствуют плазмонным потерям 2. На другом конце энергетического распределения можно наблюдать второй интенсивный очень широкий пик, максимум которого лежит при значении энергии в несколько электрон-вольт и который распространяется на многие десятки электрон-вольт вверх по шкале энергий 5. Этот пик создают так называемые "истинные" вторичные электроны; конечно, все электроны, эмитируемые поверхностью при облучении первичными электронами, являются вторичными, однако общепринятая терминология выделяет

истинные вторичные электроны из всех других электронов главным образом по историческим причинам. Многие исследования, опубликованные под заголовком "вторичная электронная эмиссия" имели дело с низкоэнергетичными вторичными электронами, которые возникают благодаря каскадным процессам.

Между пиками упругих и истинных вторичных электронов и часто на крыле последнего расположены другие особенности, одни из которых легко различимы как пики, а другие – нет, и которые связаны в основном с оже-эмиссией 4. Те немногие особенности, которые не являются оже-пиками, относятся к пикам плазмонных или ионизационных потерь 3.

Характерный, изогнутый вид фона обусловлен двумя составляющими: неупругим рассеянием электронов 6 и возникновением истинно вторичных электронов 7.

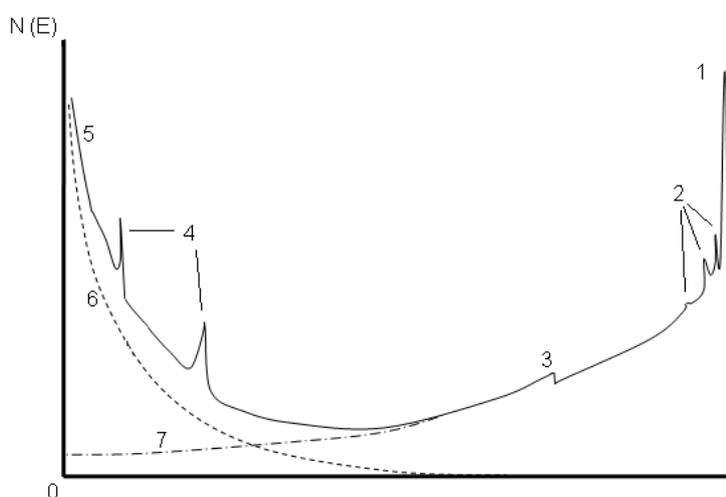


Рис. 20. Общий вид спектра электронов, вызываемый электронным ударом

Часто оже-спектры представляют в дифференциальном виде, что облегчает идентификацию небольших оже-пиков. За положение пика на шкале энергий в этом случае принимают положение высокоэнергетического минимума, как показано на рис. 21.

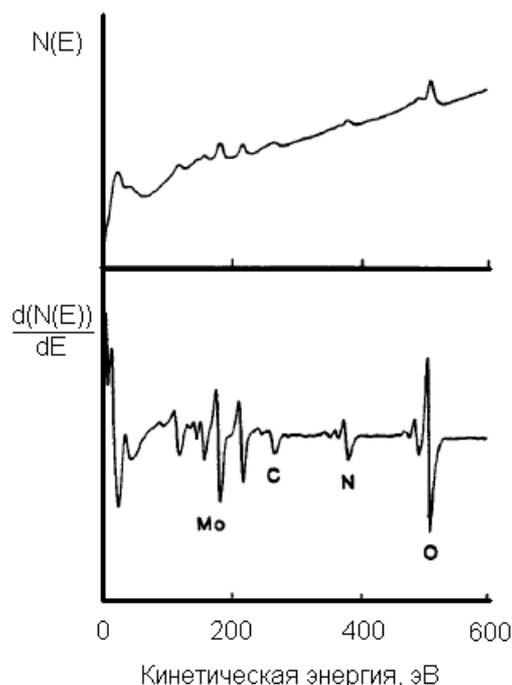


Рис. 21. Вид оже-спектра в интегральном и дифференциальном виде

Типичный вид спектра, вызываемого рентгеновским излучением, представлен на рис. 22. Для него характерно наличие фотоэлектронных и оже-пиков. Фон в областях низких энергий связи обусловлен наличием тормозного излучения, а увеличение фона после каждого пика обусловлено неупругим рассеянием электронов в анализируемом веществе, что приводит к потере кинетической энергии электроном и, следовательно, кажущемуся увеличению его энергии связи. Учитывая, что такие потери не квантованы, их распределение происходит равномерно.

РФЭ-спектр от немонахроматического источника осложнен присутствием пиков от рентгеновских сателлитов и рентгеновских «духов». Они возникают по двум причинам.

Стандартные рентгеновские источники немонахроматичны. Наряду с тормозным излучением и основной $K\alpha_{1,2}$ -линией, магниевые и алюминиевые аноды дают также ряд линий низкой интенсивности, называемых рентгеновскими сателлитами. Переходами, которые приводят к появлению $K\alpha_{1,2}$ -линии (неразрешенный дублет), являются $2p_{3/2, 1/2} \rightarrow 1s$. Сателлиты возникают от менее вероятных переходов (например, $K\beta$; валентная зона $\rightarrow 1s$) или переходов в многократно ионизованном атоме (например, $K\alpha_{3,4}$). Наблюдаемые положения линий и их интенсивности приведены в табл. 3. Пример РФЭ спектра высокого разрешения от немонахроматического источника приведен на рис. 23.

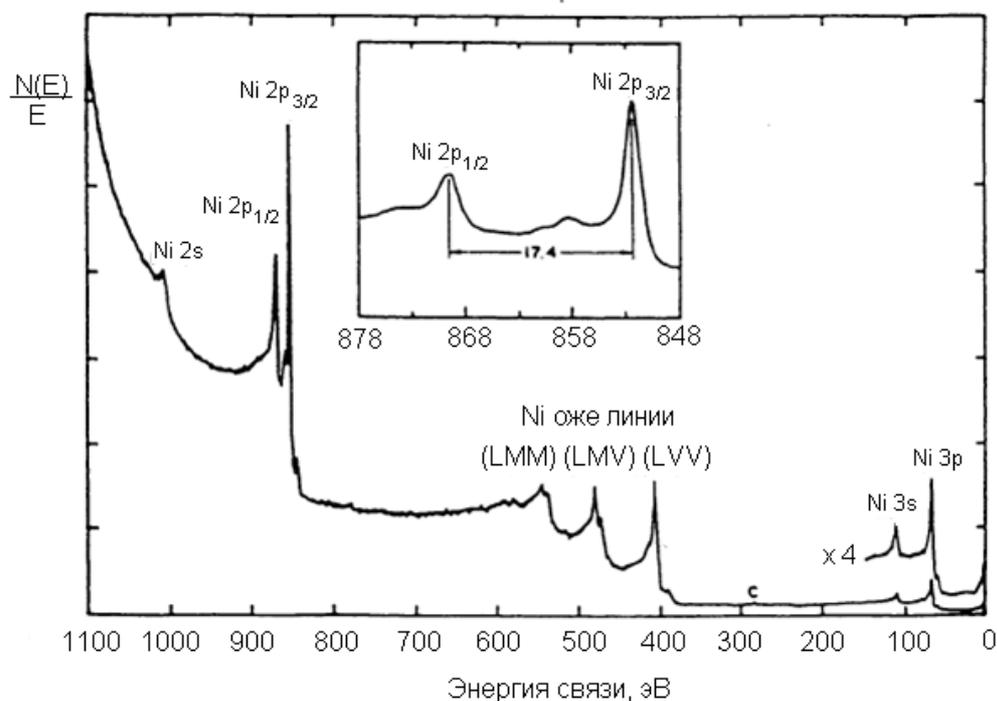


Рис. 22. Вид обзорного РФЭ спектра

Рентгеновские «духи» возникают вследствие возбуждений, причиной которых являются примесные элементы в рентгеновском источнике. Самыми распространенными «духами» в источнике MgK α являются AlK $\alpha_{1,2}$. Они возникают вследствие того, что вторичные электроны, образующиеся в источнике, бомбардируют тонкое алюминиевое окно (которое установлено для того, чтобы предотвратить бомбардировку образца этими же электронами).

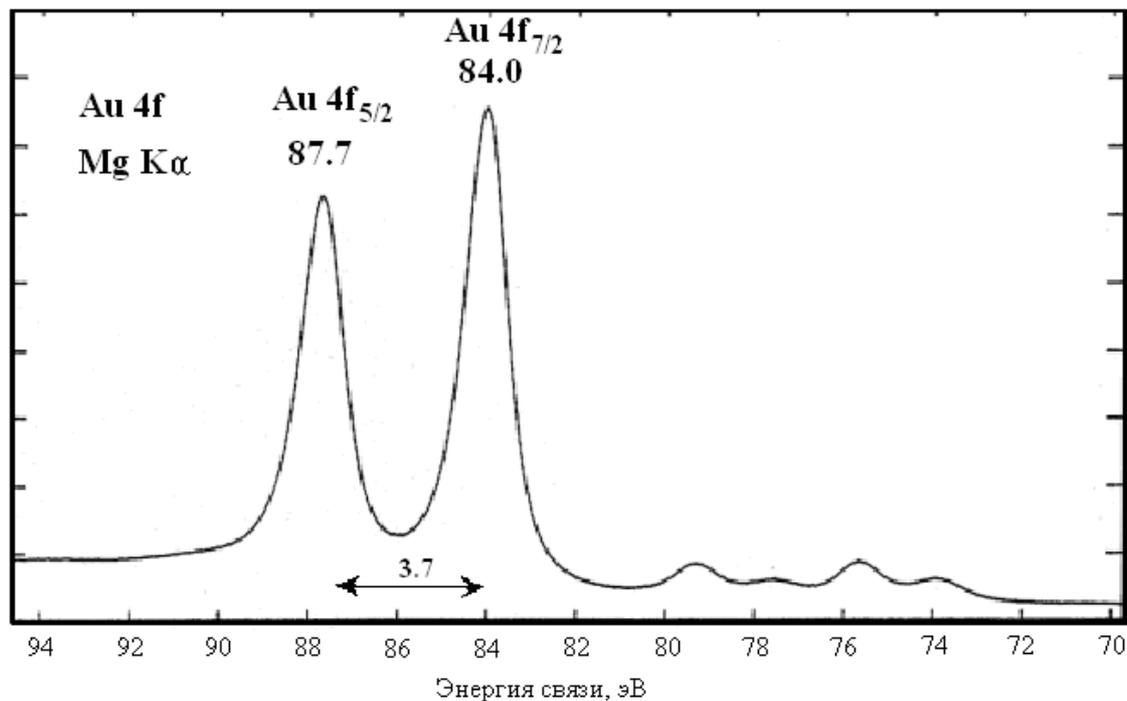


Рис. 23. Спектр высокого разрешения подуровня 4f золота

Таблица 3. Высокоэнергетичные спутные линии от анодов

с магниевым и алюминиевым покрытием

Рентгеновская линия	Расстояние от $K\alpha_{1,2}$ (эВ) и относительно интенсивности ($K\alpha_{1,2} = 100$)	
	Mg	Al
$K\alpha$	4,5 (1,0)	5,6 (1,0)
$K\alpha_3$	8,4 (9,2)	9,6 (7,8)
$K\alpha_4$	10,0 (5,1)	11,5 (3,3)
$K\alpha_5$	17,3 (0,8)	19,8 (0,4)
$K\alpha_6$	20,5 (0,5)	23,4 (0,3)
$K\alpha_\beta$	48,0 (2,0)	70,0 (2,0)

Поэтому это излучение будет создавать слабые пики «духов» на расстоянии 233,0 эВ в сторону более высоких кинетических энергий от пиков, возбуждаемых основной $MgK\alpha_{1,2}$ -линией. Старые или поврежденные антикатоды могут давать «духи», возбуждаемые излучением основной $CuL\alpha$ -линией от незащищенного медного основания антикатада. Эти «духи» появляются при более низкой кинетической энергии на расстоянии 323,9 эВ (555,9 эВ) от пиков, возбуждаемых $MgK\alpha_{1,2}(AlK\alpha_{1,2})$. В рентгеновских источниках с двойным анодом, в которых обычно один из анодов может давать высокоэнергетичное рентгеновское излучение (например, цирконий, серебро или титан), разъюстировка внутри источника может приводить к перекрестному взаимодействию между нитями и анодами, что является еще одним источником «духов».

Окисные пленки на поверхности алюминиевого и магниевого анодов являются источником $OK\alpha$ -духов. $OK\alpha$ -пики появляются на расстоянии 728,7 эВ (961,7 эВ) от пиков, возбуждаемых $MgK\alpha_{1,2}(AlK\alpha_{1,2})$ в сторону более низких кинетических энергий.

1.5.1. Оже-спектры

1.5.1.1. Характеристические серии оже-пиков

Зависимость сечения ионизации электронным ударом от энергии первичного электрона выражается уравнением

$$\sigma = B \frac{C \left(\frac{E_i}{E_A} \right)}{E_A^2}, \quad (15)$$

где σ – сечение ионизации; E_i – энергия первичного электронного пучка; E_A – энергия связи основной дырки; B и C – константы.

Сечение ионизации подуровня A проходит через максимум при значении энергии, в 4-5 раз превышающем энергию связи на этом подуровне, и поскольку используемые пучки имеют типичную энергию 3-30 кэВ, то практическое использование оже-переходов при ионизации K -оболочки возможно в случае элементов Периодической системы от лития (в твердом состоянии) до кремния; при ионизации L_3 -оболочки - от магния до рубидия, при ионизации M_5 -оболочки - от галлия до осмия и т.д. Следствием этих

ограничений является то, что в каждой части Периодической системы имеется характеристический набор или серии наиболее заметных при обычных экспериментальных условиях оже-переходов (рис. 24).

Оже-спектры имеют также многочисленные небольшие пики, в основном связанные с малоинтенсивными оже-переходам, а в сплавах, смесях и других многокомпонентных материалах, очевидно, всегда имеется вероятность перекрытия оже-линий одного или нескольких элементов. Если, как в случае переходных 3d-металлов, имеется несколько заметных переходов, то всегда можно найти среди них один переход, свободный от наложений, однако проблемы могут возникнуть в том случае, когда происходит совпадение положений единственного оже-пика легкого элемента и интенсивного пика, принадлежащего тяжелому элементу.

Примеры такого наложения дают хлор и аргон с молибденом, бор с ниобием, сера с цирконием и углерод с рутением. Если возникают сомнения, лучше всего использовать методы вычитания спектров, при которых стандартный "чистый" спектр вычитается из сомнительного спектра.

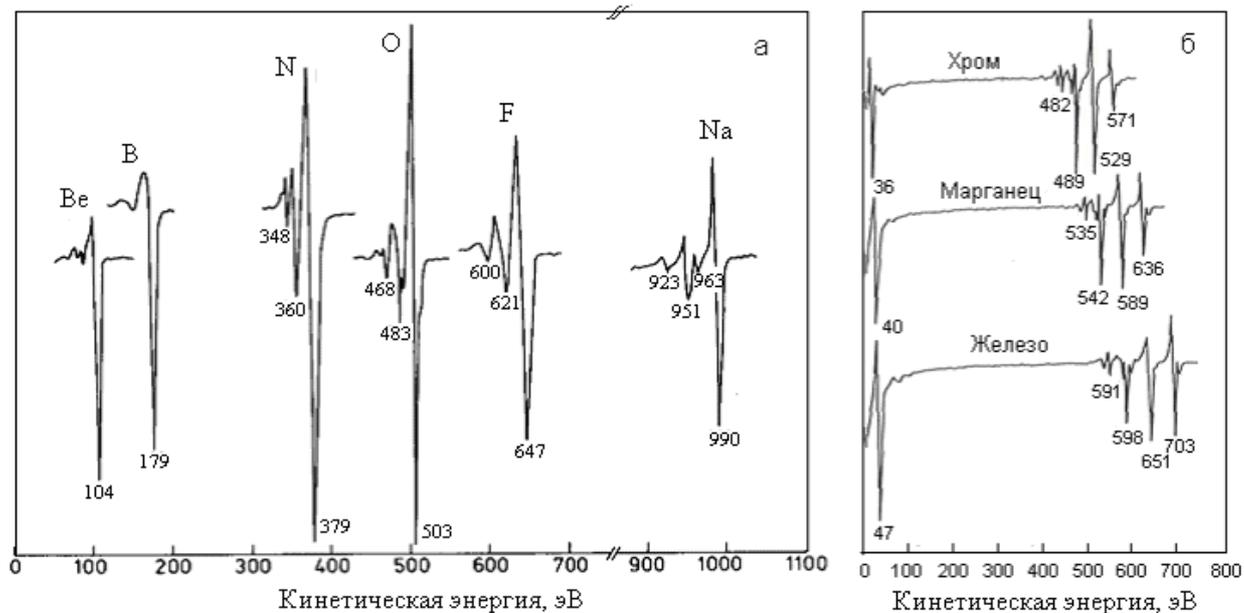


Рис. 24. Дифференциальные оже-спектры а - KLL серии; б - LMM серии