

УДК 543:42

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Н.В. Алов, К.В. Осолок

(кафедра аналитической химии)

Рассмотрены проблемы и перспективы количественного рентгеноэлектронного анализа химически модифицированных поверхностей твердых тел. Предложены методики быстрой экспериментальной оценки аппаратной функции электронного спектрометра и зависимости средней длины свободного пробега фотоэлектронов от их кинетической энергии для произвольного материала. Вычислена аппаратная функция электронного спектрометра *Leybold LHS-10* (Германия). Показана принципиальная возможность использования электронных спектров, измеренных в режиме постоянного фактора торможения энергоанализатора, для количественного анализа поверхности.

Одной из серьезных проблем практического анализа поверхности твердого тела методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии является систематическая погрешность определения элементов, обусловленная отсутствием достоверной информации об истинных значениях фундаментальных параметров основного уравнения количественного рентгеноэлектронного анализа:

$$I = F \cdot A \cdot \lambda \cdot \sigma \cdot n, \quad (1)$$

где I – интенсивность фотоэлектронной линии, F – поток возбуждающего рентгеновского излучения, A – аппаратная функция спектрометра, λ – средняя длина свободного пробега фотоэлектрона (СДСП), σ – сечение фотоионизации (или коэффициент чувствительности), n – атомная плотность определяемого элемента.

Определение элементов на поверхности твердого тела методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обычно проводят с использованием электронных спектров, измеренных в режиме постоянной энергии пропускания (ПЭП; $\Delta E\text{-const}$) энергоанализатора, по единой формуле во всем рабочем диапазоне кинетических энергий [1]:

$$n_i / \sum_{i=1}^m n_i = \left(\frac{I_i \cdot \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right) / \left(\sum_{i=1}^m \frac{I_i \cdot \sqrt{E_i}}{\sigma_i} \right) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где E – кинетическая энергия фотоэлектрона, i – определяемый элемент, m – общее число элементов.

Такой способ анализа дает правильные результаты лишь при использовании фотоэлектронных линий с близкими значениями энергий, когда влиянием параметров A и λ можно пренебречь. Однако в подавляющем большинстве случаев необходимо точно знать аппаратную функцию спектрометра и зависимость СДСП фотоэлектронов от их кинетической энергии.

Аппаратную функцию электронного спектрометра удобно искать в виде [2]

$$A = \text{const1} \cdot E^k. \quad (3)$$

Показатель степени k зависит от типа, марки и рабочих параметров энергоанализатора и изменяется от -0.1 до -1.0 (режим ПЭП) [2–4]. Зависимость СДСП фотоэлектрона от кинетической энергии имеет вид [5]

$$\lambda = \text{const2} \cdot E^p, \quad (4)$$

где $p = 0.5\text{--}0.9$ (в зависимости от природы материала). Формула (2) выведена в предположении, что $k = -1$ и $p = 0.5$. Рабочий диапазон кинетических энергий $400\text{--}1200$ эВ. Оценки показывают, что относительная погрешность результатов анализа, обусловленная погрешностью расчета СДСП, в ряде случаев может превышать $30\text{--}40\%$, а обусловленная погрешностью расчета аппаратной функции – $100\text{--}200\%$. При этом инструментальная погрешность метода составляет $15\text{--}20\%$.

При анализе химически модифицированных поверхностей (ХМП) необходимо учитывать следующее. Во

первых, химический состав, структура, а также физико-химические свойства таких поверхностей уникальны и не всегда хорошо воспроизводимы. Поэтому особенно важна правильность количественного анализа каждого образца. Существующие методики определения СДСП теоретически корректны, но трудоемки. Кроме того, они рассчитаны на «простые» вещества (главным образом, металлы [5–7]).

Во-вторых, при анализе ХМП приходится работать с электронными спектрами, измеренными в условиях низкого отношения сигнал/шум. При этом нужно часто менять рабочие параметры энергоанализатора, что вызывает необходимость постоянного уточнения аппаратной функции спектрометра. Существующие методики определения аппаратной функции весьма длительны и требуют специального оборудования [3, 4, 8], а получаемые данные не всегда достоверны.

В-третьих, в ряде случаев (определение следов элементов, «легких» элементов в «тяжелых» матрицах и др.) строгий количественный анализ ХМП с использованием ПЭП-спектров невозможен вследствие низкого отношения сигнал/шум. При этом в спектрах, измеренных в режиме постоянного фактора торможения (ПФТ; $\Delta E/E = \text{const}$) энергоанализатора, отношение сигнал/шум в несколько десятков раз выше.

Цель настоящей работы – разработка способов быстрой экспериментальной оценки аппаратной функции спектрометра при работе в режимах ПЭП и ПФТ энергоанализатора и зависимости СДСП фотоэлектронов от их кинетической энергии для произвольного материала, а также изучение принципиальной возможности использования ПФТ-спектров для количественного рентгеноэлектронного анализа.

Методическая часть

Определение аппаратной функции (методика 1) [8].

Для проведения работы необходимы два стандартных поликристаллических образца металлов ($st1, st2$) с известной зависимостью $\lambda(E)$. Рентгеновская трубка спектрометра должна содержать два анода ($an1, an2$). Разность энергий линий возбуждения спектра должна превышать 200–300 эВ. Методика основана на измерении наиболее интенсивных фотоэлектронных линий стандартных образцов ($E_{an1}(st1) - E_{an1}(st2) > 200 - 300$ эВ) при возбуждении спектра различным характеристическим излучением и постоянной мощности рентгеновской трубки.

$$\frac{I_{an1}(st1)}{I_{an2}(st1)} = C \cdot \frac{A_{an1}(st1)}{A_{an2}(st1)} \cdot \frac{\lambda_{an1}(st1)}{\lambda_{an2}(st1)} \cdot \frac{\sigma_{an1}(st1)}{\sigma_{an2}(st1)}$$

$$\frac{I_{an1}(st2)}{I_{an2}(st2)} = C \cdot \frac{A_{an1}(st2)}{A_{an2}(st2)} \cdot \frac{\lambda_{an1}(st2)}{\lambda_{an2}(st2)} \cdot \frac{\sigma_{an1}(st2)}{\sigma_{an2}(st2)}$$

$$C \equiv F_{an1} / F_{an2}$$

Нахождение отношения интенсивностей фотоэлектронной линии, измеренной при возбуждении различным характеристическим излучением, позволяет исключить из рассмотрения атомную плотность материала, учесть различие площадей и структуры поверхности образцов, нивелировать неопределенность, связанную с отличием величины фотоэмиссии от максимальной. Выражая постоянную C , приравнявая правые части равенств и логарифмируя выражение, получаем:

$$k = \ln(I_r \cdot \lambda_r \cdot \sigma_r) / \ln E_r, \quad (4)$$

где

$$I_r = (I_{an1}(st1) / I_{an2}(st1)) \cdot (I_{an2}(st2) / I_{an1}(st2))$$

$$\lambda_r = (\lambda_{an2}(st1) / \lambda_{an1}(st1)) \cdot (\lambda_{an1}(st2) / \lambda_{an2}(st2))$$

$$\sigma_r = (\sigma_{an2}(st1) / \sigma_{an1}(st1)) \cdot (\sigma_{an1}(st2) / \sigma_{an2}(st2))$$

$$E_r = (E_{an1}(st1) / E_{an2}(st1)) \cdot (E_{an2}(st2) / E_{an1}(st2))$$

Адекватность методики 1 проверяли по модифицированному нами алгоритму [9], основанному на сопоставлении интенсивности фонового сигнала до (I_0) и после ($I_{\Delta V}$) приложения к поверхности образца отрицательного потенциала ($\Delta V \sim 30 - 50$ эВ), приводящего к сдвигу электронного спектра как целого в направлении больших кинетических энергий на ΔV эВ. Отсюда:

$$I_{\Delta V}(E_i + \Delta V) / I_0(E_i) = A(E_i + \Delta V) / A(E_i)$$

$$dA/dE \approx (A(E_i + \Delta V) - A(E_i)) / \Delta V$$

$$(1/A(E_i)) \cdot (dA/dE)_i \approx (I_{\Delta V}(E_i + \Delta V) -$$

$$-I_0(E_i)) / I_0(E_i) \cdot \Delta V = k/E_i$$

Повторяя расчеты согласно данному алгоритму через каждые ΔV эВ, можно получить набор точек, аппроксимация которых гиперболой позволяет определить показатель степени k .

Определение зависимости СДСП фотоэлектронов от их кинетической энергии (методика 2). Данная методика позволяет оценить усредненную по анализируемой поверхности зависимость $\lambda(E)$ для произволь-

ного материала (x). Для выполнения работы необходим стандартный поликристаллический образец металла (st) с известной в рабочем диапазоне энергий зависимостью $\lambda(E)$. Прочие условия аналогичны условиям методики 1. Аппаратная функция спектрометра должна быть предварительно определена. Алгоритм расчета аналогичен алгоритму методики 1.

$$p = \ln(I_{r,x} \cdot \sigma_{r,x} \cdot E_{r,x}^k \cdot \frac{\lambda_{an2}(st)}{\lambda_{an1}(st)}) / \ln(\frac{E_{an2}(x)}{E_{an1}(x)}), \quad (6)$$

где

$$I_{r,x} = (I_{an1}(st) / I_{an2}(st)) \cdot (I_{an2}(x) / I_{an1}(x)),$$

$$\sigma_{r,x} = (\sigma_{an2}(st) / \sigma_{an1}(st)) \cdot (\sigma_{an1}(x) / \sigma_{an2}(x)),$$

$$E_{r,x} = (E_{an2}(st) / E_{an1}(st)) \cdot (E_{an1}(x) / E_{an2}(x)).$$

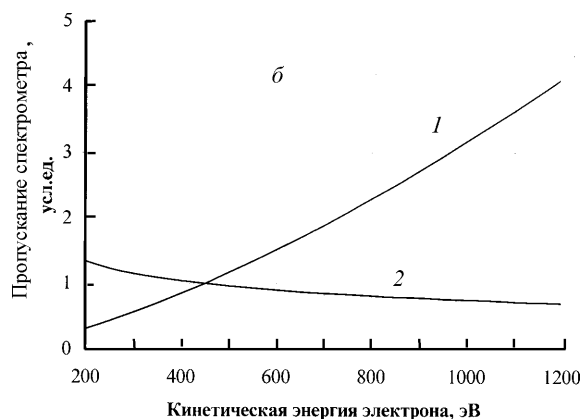
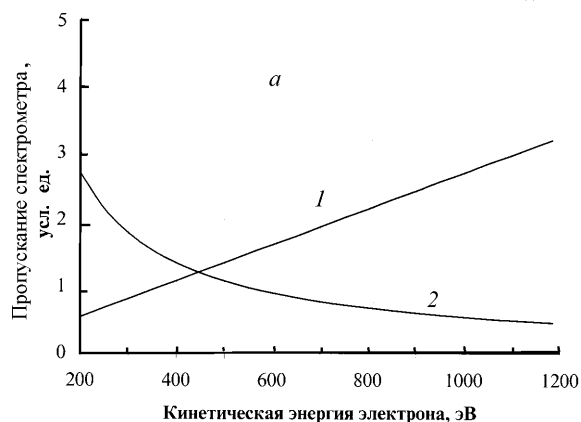
Экспериментальная часть

Качество и соответствие предлагаемых методик было апробировано на серийном электронном спектрометре *Leybold LHS-10* (Германия). На спектрометре установлен электростатический полусферический энергоанализатор (ПСА) с предварительной системой электронных линз. В данной модели спектрометра реализованы два режима работы энергоанализатора – ПЭП и ПФТ. Энергия пропускания в режиме ПЭП составляет

50 эВ, фактор торможения в режиме ПФТ – 3. В рентгеновской трубке спектрометра установлены магниевый ($h\nu(MgK_\alpha) = 1253.6$ эВ) и алюминиевый ($h\nu(AlK_\alpha) = 1486.6$ эВ) аноды. Для проведения работы были использованы стандартные образцы золота и серебра. Перед началом измерения поверхность стандартных образцов была очищена бомбардировкой ионами аргона в условиях сверхвысокого вакуума в течение 30 мин. Степень очистки поверхности контролировали по резкому уменьшению интенсивностей линий C 1s и O 1s.

Результаты и их обсуждение

Известно, что аппаратная функция может быть теоретически рассчитана с высокой точностью исключительно для электронных спектрометров, на которых установлен энергоанализатор без системы электронных линз (такие спектрометры выпускали в 70-е годы) [8]. Однако все современные серийные электронные спектрометры комплектуются энергоанализаторами, снабженными системой электронных линз. При этом практически все фирмы, выпускающие спектрометры, с электростатическим ПСА, работающим в двух режимах, в руководстве по использованию спектрометра утверждают, что аппаратная функция пропорциональна $E_{кин}^{-1}$ (режим ПЭП) и $E_{кин}^{-1}$ (режим ПФТ). Однако существует большое количество публикаций, опровергающих это утверждение [2–4, 8]. При этом данные об определении аппаратной функции спектрометров фирмы *Leybold* в литературе



Аппаратная функция серийного электронного спектрометра *Leybold LHS-10* (Германия): а – по данным фирмы-производителя, б – рассчитанная в настоящей работе (энергия пропускания энергоанализатора в режиме ПЭП составляет 50 эВ, фактор торможения в режиме ПФТ – 3); 1 – режим ПФТ, 2 – режим ПЭП

практически отсутствуют. В настоящей работе было установлено:

$$A(\text{ПЭП}) \sim E_{\text{кин}}^{-0.36 \pm 0.09},$$

$$A(\text{ПФТ}) \sim E_{\text{кин}}^{1.44 \pm 0.09}.$$

В отличие от режима ПЭП, при котором энергоанализатор пропускает электроны только определенной энергии и инструментальное разрешение остается постоянным во всем рабочем диапазоне энергий, разрешение в спектрах, измеренных в режиме ПФТ, резко ухудшается с ростом энергии электронов, что исключает возможность проведения фазового анализа. Однако с ростом энергии повышается чувствительность метода, что заметно расширяет область его применения для элементного анализа поверхности (рисунок) [8, 10]. Использование обзорных спектров, измеренных в режиме ПФТ, позволяет также повысить экспрессность анализа. При этом вместо площадей фотоэлектронных линий следует измерять их высоты. Поэтому в окончательной формуле для количественного анализа необходимо учесть пропускание энергоанализатора - составляющую аппаратной функции спектрометра, приводящую к уширению линий. Для этого необходимо выполнить расчеты по методике 1, измерив линии в узком энергетическом диапазоне в режиме ПФТ: сначала используя площади линий (находим k_1), а затем - их высоты (находим k_2). Функция пропускания энергоанализатора пропорциональна $E^{\Delta k}$, где $\Delta k = k_1 - k_2$. Естественно, что обзорные спектры, измеренные в режиме ПФТ, можно использовать лишь для анализа однофазных систем с использованием синглетных линий, либо дублетных линий с большим спин-дублетным расщеплением (>20 эВ).

Скорректированные формулы для количественного рентгеноэлектронного анализа могут быть записаны следующим образом [10]:

$$n_i \cong I_i / (E_i^{k+p} \cdot \sigma_i), \tag{7}$$

$$n_i \cong h_i / (E_i^{k-\Delta k+p} \cdot \sigma_i), \tag{8}$$

где I – площадь линии, h – высота линии. Формула (7) предназначена для количественного анализа с использованием линий, измеренных в узких энергетических диапазонах в режимах ПЭП и ПФТ, а формула (8) – с использованием обзорных ПФТ-спектров. Результаты расчета зависимости $\lambda(E)$ для ряда материалов хорошо согласуются с литературными данными (табл. 1), что свидетельствует об адекватности

Таблица 1

Результаты определения зависимости СДСП фотоэлектронов от их кинетической энергии для некоторых материалов

Материал	Показатель степени p зависимости $\lambda(E)$	
	по литературным данным [11]	рассчитанный по методике 2
Cu	0.70	0.67
Pb	0.78	0.80
Стеклоуглерод	0.76	0.79

методики 2. Для изучения возможности использования ПФТ-спектров для количественного анализа ХМП в настоящей работе были использованы плазменно-модифицированная газоразделительная полимерная мембрана, углеситалловый электрод, электрохимически модифицированный соосаждением меди и свинца, и металлический сплав, модифицированный бомбардировкой

Таблица 2

Сравнение результатов количественного анализа ХМП некоторых материалов с использованием ПЭП- и ПФТ-спектров

Объект анализа	Отношение содержаний элементов	Узкий энергетический диапазон		Широкий энергетический диапазон (обзорные спектры)
		ПЭП	ПФТ	
Полимерная мембрана	C/O	7.62	7.78	7.83
Графитовый электрод	Pb/Cu	4.31	4.36	4.19
Металлический сплав	Zn/Ni	2.49	2.58	2.61

ионами аргона в условиях сверхвысокого вакуума. Расхождение результатов анализа с использованием ПЭП- и ПФТ-спектров не превышает инструментальной погрешности метода (табл. 2).

В настоящей работе предложены методики экспериментальной оценки аппаратной функции электронного спектрометра и зависимости средней длины свободного пробега фотоэлектронов от их кинетической энер-

гии для произвольных материалов. Определена аппаратная функция серийного электронного спектрометра *Leibold LHS-10* (Германия). Показана принципиальная возможность применения и преимущества режима постоянного фактора торможения энергоанализатора для количественного элементного рентгеноэлектронного анализа химически модифицированных поверхностей твердых тел.

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы “Фундаментальная спектроскопия” (проект 09.02.60).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Нефедов В.И., Черепин В.Т.* Физические методы исследования поверхности твердого тела. М., 1983.
2. *Seach M.P.* // Surf. Interface Anal. 1980. **2**. P. 222.
3. *Scharli M., Brunner J.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1983. **31**. P. 323.
4. *Cross Y.M., Castle J.E.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1981. **22**. P. 53.
5. *Powell G.J.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1988. **47**. P. 197.
6. *Tracy J.C.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. **11**. P. 280.
7. *Tanuma S., Powell G.J., Penn D.R.* // Surf. Interface Anal. 1988. **11**. P. 577.
8. *Alov N.V., Oskolok K.V.* / Proc. Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, Russia, June 15-21, 1997. **2**. L-69.
9. *Ebel H., Zuba G., Ebel M.F.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1983. **31**. P. 123.
10. *Алов Н.В., Осолок К.В.* / Материалы Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, РСНЭ-97. Россия, Москва–Дубна, 25-29 мая 1997 г. С. 493.
11. *Ebel H., Ebel M.F., Baldomf P., Jablonskii A.* // Surf. Interface Anal. 1987. **12**. P. 172.

Поступила в редакцию 03.07.97