

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

МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ**

Н.А.Петров, Л.В.Яшина

Москва 2011

## Содержание

Физические основы метода РФЭС.....	3
Методическое пособие.....	15
Описание спектрометра AXIS Ultra DLD.....	15
Построение параллельных изображений для количественной оценки .....	16
Получение моментальных снимков спектра .....	17
Компенсация заряда.....	18
Основные части спектрометра.....	19
Система линз AXIS .....	23
Анализатор со сферическим зеркалом.....	25
Система обнаружения линии задержки .....	28
Система компенсации заряда.....	31
Подготовка образцов для анализа .....	34
Калибровка энергетической шкалы спектрометра .....	36
Процедура калибровки .....	41
Анализ спектров и интерпретация данных .....	42
Используемая литература и интернет-ресурсы .....	44
Отчет по образцам (Приложение).....	45
Калибровка шкалы энергий. ....	45
Pt_TiO <sub>2</sub> _C.....	57
Клатратные соединения .....	66
LaLu.....	81

## **Физические основы метода РФЭС**

Поверхность твердого тела является частью объема материала, обладающей структурой и свойствами, отличными от таких же характеристик вещества в объемном состоянии по некоторым физико-химическим причинам. Во-первых, данные отличия происходят из-за нескомпенсированности валентных связей атомов, которые находятся на поверхности, а во-вторых, имеет место искажение кристаллической структуры, что также может приводить к повышенной реакционной способности и нахождению на поверхности различных адсорбированных молекул. Такая величина, как толщина поверхностных слоев, обычно составляющая  $3 \div 50 \text{ \AA}$ , не является универсальной и может сильно зависеть от взаимодействий на поверхности и природы материала.

В настоящее время электронно-спектроскопические исследования свойств поверхности являются областью знаний, имеющей большое значение для современного материаловедения, физики наноразмерных и молекулярных структур, физики и химии конденсированного состояния и тонких пленок. Одним из наиболее информативных методов, позволяющих проводить комплексные исследования пленок наноразмерной толщины, является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Высокая поверхностная и элементная чувствительность делают РФЭС незаменимым инструментом исследования пленок, толщина которых не превышает нескольких нанометров, а именно такие пленки наиболее востребованы для использования в современной нанотехнологии и нанoeлектронике. При толщине пленок, не превышающей нескольких монослоев, РФЭС позволяет также исследовать границу раздела пленка-подложка и реакции, которые протекают там во время температурных и радиационных воздействий. Подобные исследования необходимы, например, в нанoeлектронике, где формирование нежелательных соединений на границе раздела существенно влияет на электрические характеристики получаемых структур.

Метод РФЭС применим к веществу в газообразном, жидком и твердом состояниях, и позволяет исследовать как внешние, так и внутренние электронные оболочки атомов и молекул, уровни энергии электронов в твердом теле (в частности, распределение электронов в зоне проводимости). Для молекул энергии связи электронов во внутренних оболочках образующих их атомов зависят от типа химической связи (химические сдвиги), поэтому РФЭС успешно применяется в аналитической химии для определения состава вещества и в физической химии для исследования химической связи.

В химии метод фотоэлектронной спектроскопии известен под названием ЭСХА - электронная спектроскопия для химического анализа (ESCA - electronic spectroscopy for chemical analysis). В качестве основных приложений метода можно назвать следующие:

- Качественный и количественный анализ поверхности (все элементы, начиная с He);
- анализ зарядового и химического состояний обнаруженных элементов;
- изучение зонной структуры твердого тела (возможен анализ валентной зоны);
- исследование распределения химических состояний по глубине (профилирование) и по поверхности (картирование);
- изучение реакций на поверхности, в частности, катализа;
- анализ примесей и дефектов и др.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был предложен шведским физиком Каем Сигбаном в середине 60-х годов прошлого века, работы которого впоследствии (1981г.) были отмечены Нобелевской премией. В основе данного метода лежит явление фотоэффекта (рис. 1), которое заключается в эмиссии фотоэлектронов при падении фотонов на поверхность твердого тела.

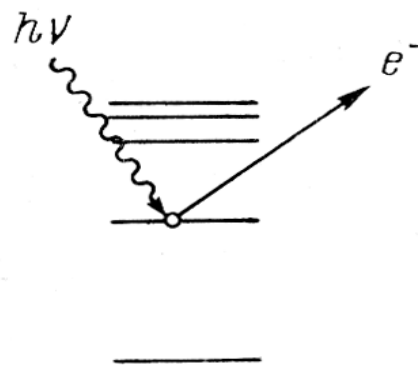
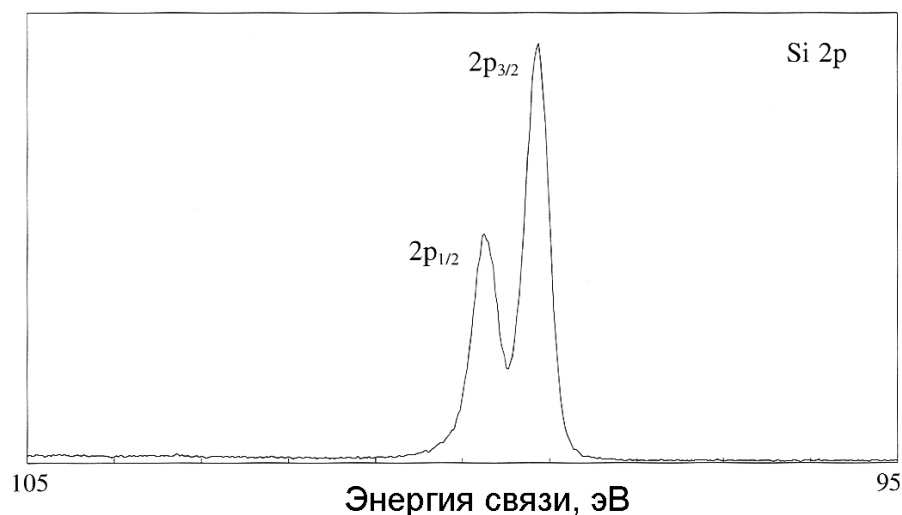


Рисунок 1. Явление фотоэффекта.

Кинетическая энергия фотоэлектронов  $E_{kin}$ , регистрируемых в эксперименте, определяется уравнением:  $h\nu = E_b + E_{kin} + \phi$ .

Энергия связи  $E_b$  может рассматриваться как разность энергий между основным и конечным состоянием атома после того, как фотоэлектрон покинул атом,  $\phi$  – работа выхода спектрометра (в случае проводящего образца). Существует некоторое распределение вероятности возможного конечного состояния атома после ионизации, что приводит к соответствующему распределению в кинетической энергии эмитированных электронов. Разница в сечении ионизации различных уровней отражается в интенсивности линии спектра фотоэлектронов.

При ионизации уровней p, d, f происходит разделение конечного состояния по энергии в зависимости от спин-орбитального момента ( $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$ ,  $f_{7/2}$ ), что приводит к раздвоению соответствующих линий спектра (дублеты). Отношение спин-орбитального расщепления составляет 1:2 для p-уровней, 2:3 для d-уровней и 3:4 для f-уровней. Пример спин-орбитального расщепления приведен на рис. 2.



**Рисунок 2.** Спин-орбитальное расщепление на примере линии Si 2p.

Спектр фотоэлектронов, получаемый в эксперименте, содержит различные группы электронов, образующихся как в результате взаимодействия рентгеновского излучения с атомами вещества, так и в результате взаимодействия фотоэлектронов с энергетической структурой твердого тела в процессе их движения к поверхности. К первой группе относятся характерные линии фотоэлектронов, полученные при ионизации внутренних электронных оболочек атомов и валентной зоны образца, а также образующихся в результате Оже-процессов (по имени французского физика Pierre Auger предложившего модель этого процесса). Оже-процесс – трехступенчатый процесс, возникающий при ионизации одной из внутренних оболочек атома (I-ая ступень), рекомбинации вакансии электроном с более высокоэнергетичной оболочки или из валентной зоны (II-ступень), передачей разницы в энергии третьему электрону, также покидающему атом и регистрируемому в эксперименте (III-ступень). Таким образом, Оже-электрон получает энергию равную разнице энергий между исходным ионом и дважды ионизованным конечным состоянием. На третьей ступени Оже-процесс может завершиться излучением рентгеновского кванта, однако вероятность этого процесса для твердого тела значительно меньше вероятности эмиссии электрона. На второй и третьей ступени Оже-процесса наиболее часто задействуются электроны валентной зоны в связи с чем результирующий вид Оже-спектра представляющий собой свертку распределения электронной плотности участвующих уровней имеет сложную многокомпонентную структуру. Таким образом, фотоионизация создает два эмитированных электрона – фотоэлектрон и Оже-электрон. Сумма кинетических энергий эмитированных электронов не может превышать энергии ионизирующего излучения.

Ко второй группе относятся «плазмоны» и сателлиты встряски. «Плазмоны» - особенности спектра, обусловленные потерями энергии фотоэлектронов на возбуждение коллективных колебаний электронов в зоне проводимости образца. Соответственно, они располагаются на спектре после основной линии со стороны больших энергий связи.

Сателлиты встряски представляют собой результат процессов релаксации атома из состояния возбужденного иона в основное состояние, при котором энергия фотоэлектрона уменьшается на соответствующую величину. Положение и интенсивность сателлитов существенным образом зависит как от сорта атомов, так и от особенностей взаимодействия атомов между собой. Электроны, испытавшие многократное неупругое рассеяние на пути к поверхности, формируют характерный фон, возрастающий ступенчато в сторону увеличения энергии связи после каждой линии спектра. Вероятность взаимодействия электрона с веществом значительно превосходит таковую для фотонов, что приводит к существенной разнице между глубиной проникновения ионизирующего излучения (микроны) и глубиной выхода фотоэлектронов (десятки ангстрем). Таким образом тот факт, что только фотоэлектроны возникшие в тонком слое в несколько десятков Ангстрем имеют ненулевую вероятность покинуть твердое тело без рассеяния, определяет сугубо поверхностную чувствительность РФЭ-спектроскопии.

Важной характеристикой метода РФЭС является глубина отбора аналитической информации. Поскольку глубина проникновения рентгеновского излучения в РФЭС много больше глубины выхода эмитированных электронов, эффективная глубина отбора аналитической информации определяется последним фактором. Критерием в данном случае служит средняя длина свободного пробега (СДСП) фотоэлектрона. По определению, СДСП – это расстояние, при прохождении которого пучком электронов в твердом теле число электронов с данной энергией в данном пучке уменьшается в  $e$  раз. СДСП электрона в твердом теле – сложная функция природы материала, его химического состава и структуры. Для подавляющего большинства материалов в диапазоне энергий 200-1500 эВ (рабочем диапазоне энергий для РФЭС):  $\Lambda = E_{\text{кин}}^{0.5-0.9}$ , где  $\Lambda$  – СДСП фотоэлектрона,  $E_{\text{кин}}$  – кинетическая энергия эмитируемого электрона.

До 99% фотоэлектронов выходит из поверхностного слоя толщиной  $3\Lambda$ . Для «разреженных матриц» (например, полимерных материалов) глубина отбора аналитической информации составляет 5-10 нм, а для «плотных матриц» (например, металлов) – 2-3 нм. Столь малая глубина отбора аналитической информации обуславливает высокую чувствительность метода РФЭС к состоянию поверхности образца: распределению элементов по глубине, наличию загрязнений, шероховатости

поверхности. Интенсивность фотоэлектронной линии в спектре растет с увеличением значения СДСП электрона.

Одной из наиболее важных возможностей метода РФЭС является возможность определения химического состояния атомов на поверхности образца из изменения величины энергии связи линии (химический сдвиг). Существует большое число попыток расчета химического сдвига и абсолютной энергии связи, однако на практике недостаточное знание численных значений большого числа параметров необходимых для расчета приводит к необходимости основываться на экспериментальных данных, полученных на стандартных образцах. Основным экспериментальным фактом можно считать то, что химический сдвиг линии элемента зависит от степени окисления этого элемента в исследуемом соединении, или точнее сказать от того насколько сильно электронная плотность перераспределяется между исследуемым атомом и его соседями (величины заряда на исследуемом атоме). Поскольку энергия связи внутреннего электрона зависит от потенциала создаваемого как всеми электронами данного атома, так и ближайшего окружения, то для величины изменения энергии связи по сравнению со случаем свободного атома можно получить следующее выражение:  $\Delta E_b = (e^2/r)q_a + E_{\text{mad}}$ , где  $q_a$  - эффективный заряд атома,  $E_{\text{mad}}$  - энергия Маделунга, определяющая влияние соседних атомов.

С увеличением степени окисления химический сдвиг, как правило, растет. На распределение электронной плотности и величину заряда на атоме существенное влияние могут оказывать ближайшие соседи атома. При одинаковых степенях окисления положительный сдвиг энергии связи увеличивается с увеличением электроотрицательности ближайших атомов. При этом энергия связи для атомов в функциональных группах мало зависит от химического соединения, куда входит функциональная группа, особенно это касается органических соединений. Таким образом, определение химического состояния исследуемого атома может быть сведено к определению величины химического сдвига и соотнесению его с имеющимися справочными данными для этого атома в последовательном ряду соединений с различной степенью окисления.

Для определения химического состояния атома на поверхности в условиях электростатической зарядки может быть полезно использование Оже-параметра, определяемого как разность положения фотоэлектронной линии и Оже-линии на спектре:

$$\alpha = E_{kA} - E_{kP} = E_{bP} - E_{bA}$$

где  $E_{kA}$  и  $E_{kP}$  - соответственно кинетические энергии Оже-линии и фотоэлектронной линии,  $E_{bP}$  и  $E_{bA}$  - соответственно энергии связи фотоэлектронной и Оже-линии. Поскольку химический сдвиг для Оже-линии проявляется сильнее, чем для фотоэлектронной линии, а электростатический сдвиг вследствие зарядки одинаков, то Оже-параметры могут быть эффективнее малых химических сдвигов.

Для определения относительного количества атомов различного сорта на поверхности используются экспериментальные данные о площади линии и фактора элементной чувствительности. Этот параметр несёт в себе информацию о фотоэлектронном сечении данной атомной орбитали, глубине выхода фотоэлектронов, эффективности процессов фотоионизации для нормальной энергии фотоэлектронов и аппаратной функции. В то время как большинство параметров процесса фотоэмиссии существенным образом зависят от материала, их отношение близко к постоянному значению, поэтому долю атомов данного сорта  $C_x$  в образце можно определить как:

$$C_x = I_x S_x / \sum I_i S_i$$

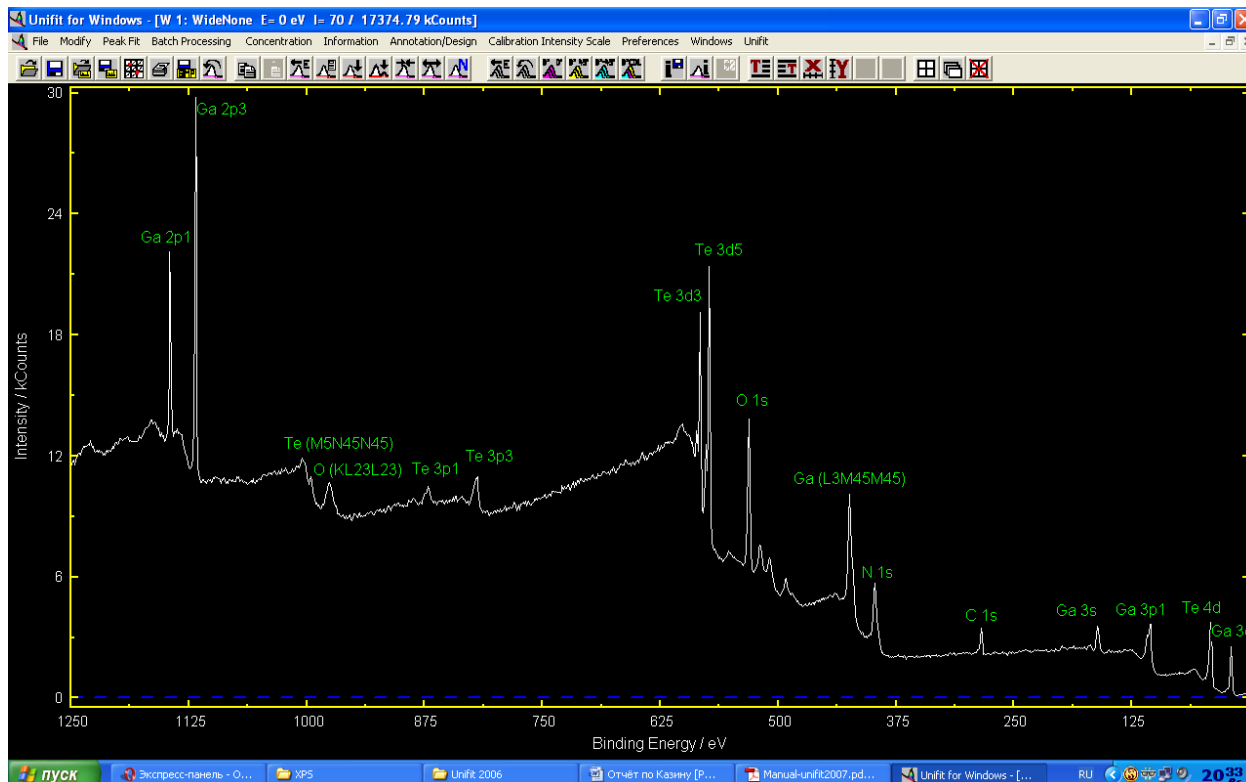
где  $I$  – интенсивность линии,  $S$  – фактор элементной чувствительности. Поскольку последний включает в себя параметры аппаратной функции, то набор факторов элементной чувствительности необходим для каждого источника рентгеновского излучения с различным углом между источником и энергоанализатором.

Необходимо отметить следующие особенности количественного анализа:

- Описанный количественный анализ применим в случае гомогенных образцов. Микроскопические характеристики гетерогенных образцов могут влиять на количественный анализ. Более того, слой поверхностных загрязнений обычно сильнее уменьшает интенсивности линий в области больших энергий связи, поскольку кинетическая энергия фотоэлектронов в этом диапазоне меньше, что способствует более эффективному рассеянию.
- Для переходных металлов характерны заметное изменение и малые значения эффективности фотоионизации, в то время как для остальных элементов той же группы этот параметр постоянен. Поэтому фактор элементной чувствительности, определенный для переходного металла в одном химическом соединении, может заметно отличаться от другого. Этот эффект при расчетах может быть минимизирован включением сателлитов встряски в площадь, используемую для расчетов.
- В случае наложения основных линий могут использоваться менее интенсивные. Соотношение интенсивностей в спиновых дублетах достаточно постоянно (кроме 4p-орбиталей).



Спектры обычно принято представлять в виде зависимости интенсивности от энергии связи  $E_b$ , которая отсчитывается от энергии Ферми принятой за ноль по определению  $E_F=0$ .



**Рисунок 3.** Обзорный спектр, полученный на образце теллурида галлия.

Обычно при анализе образца вначале снимается обзорный спектр (Рис. 3) в широком диапазоне энергий связи (например, от 0 до 1250 эВ при использовании алюминиевого излучения). Можно отметить следующие особенности:

1. Основными и наиболее интенсивными и узкими линиями спектра являются фотоэлектронные линии. Ширина линий определяется сверткой ширины линии ионизирующего излучения, природной шириной линии, определяемой временем жизни вакансии, и аппаратной функции. Фотоэлектронные линии металлов часто имеют асимметричную форму из-за спаривания с электронами проводимости. Менее интенсивные линии при больших энергиях связи обычно на 1-4 эВ шире, чем при меньших энергиях связи. Фотоэлектронные линии непроводящих образцов примерно на 0.5 эВ шире, чем те же линии для проводящего образца. Кроме того, уширение линий изоляторов увеличивается к основанию линии.

2. Имеется четыре основных серии Оже-линий, наблюдаемых в РФЭС. Это – KLL, LMM, MNN и NOO, обозначенные в соответствии с начальной и конечными вакансиями в Оже-переходах. Так, KLL означает, что начальная вакансия образуется в К-оболочке, а

обе конечные в L. Символ V в обозначении Оже-перехода означает финальные вакансии в валентной зоне. Поскольку кинетическая энергия Оже-электрона зависит лишь от разницы начального и дважды ионизованного состояния атома и не зависит от энергии ионизирующего излучения, положение Оже-линий на шкале энергий связи будет меняться в зависимости от энергии ионизирующего излучения, что может быть использовано для идентификации и разделения фотоэлектронных и Оже-линий на спектре.

3. Спектр немонохроматизированного излучения содержит, кроме основной линии, несколько минорных компонент с большей энергией фотонов. Соответственно, на фотоэлектронном спектре будут присутствовать не только основная фотоэлектронная линия, но и все семейство спутников при меньших энергиях связи. Интенсивность и положение этих спутниковых линий определяется природой рентгеновского источника. В Таблице 1 приведено положение и относительная интенсивность спутников для магниевого и алюминиевого излучения.

**Таблица 1.** Положение и интенсивность спутниковых рентгеновских линий.

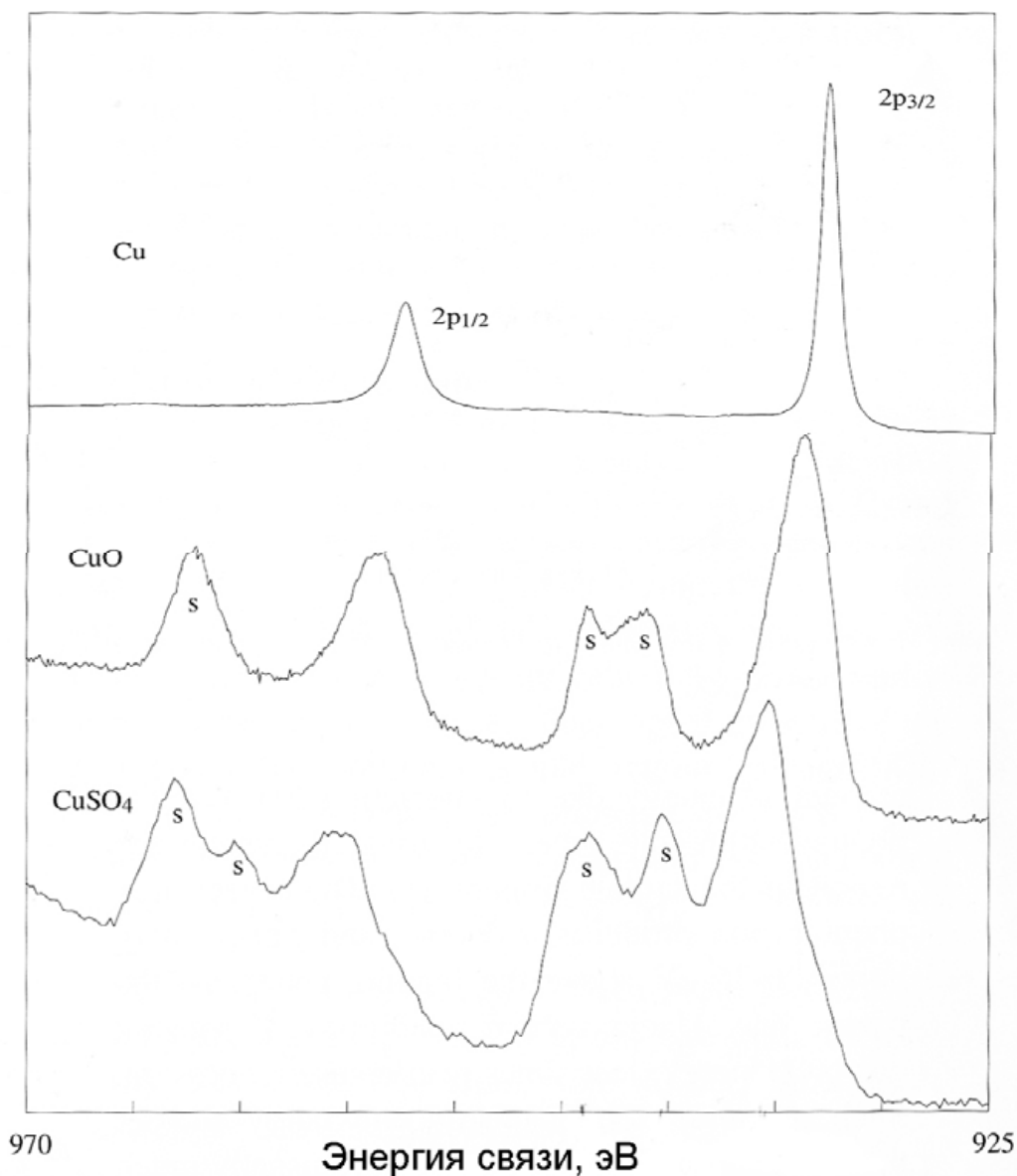
	$\alpha$ 1,2	$\alpha$ 3	$\alpha$ 4	$\alpha$ 5	$\alpha$ 6	$\beta$
Mg сдвиг, эВ	0	8.4	10.1	17.6	20.6	48.7
Относит. интенсивность	100	8.0	4.1	0.6	0.5	0.5
Al сдвиг, эВ	0	9.8	11.8	20.1	23.4	69.7
Относит. интенсивность	100	6.4	3.2	0.4	0.3	0.6

**Таблица 2.** Относительное положение спутниковых линий от анодных загрязнений.

Излучение загрязнения	Материал анода	
	Mg	Al
O ( $K\alpha$ )	728.7	961.7
Cu ( $L\alpha$ )	323.9	556.9
Mg ( $K\alpha$ )	-	233.0
Al ( $K\alpha$ )	-233.0	-

4. Кроме вышеперечисленных спутниковых линий могут возникать особенности спектра, связанные с генерацией рентгеновского излучения материалами, загрязняющими анод рентгеновской трубки (например, излучение из атомов кислорода при окислении анода), магниевых включениях в алюминиевом аноде и, наоборот, медного от материала рентгеновской трубки, материала пленки рентгеновского окна трубки. Указанные спутники возникают на соответствующем расстоянии от основных интенсивных фотоэлектронных линий спектра. Интенсивность таких спутниковых линий мала и может

расти с увеличением времени эксплуатации спектрометра. В Таблице 2 приведено относительное положение наиболее часто встречающихся спутниковых линий.



**Рисунок 4.** Пример появления спутников встряски на спектре Cu 2p в различных химических состояниях меди.

5. Так называемые спутники встряски (Shake-up satellite) возникают в случае, если конечным состоянием иона после фотоионизации является не основное состояние. В этом случае кинетическая энергия фотоэлектрона уменьшается на величину разницы между основным и возбужденным состоянием иона. Соответственно, формируются особенности спектра с большей энергией связи, чем основная фотоэлектронная линия. Для парамагнитных материалов возможны случаи, когда интенсивность спутников встряски сравнима с интенсивностью основной линии (Рис. 4). Наличие или отсутствие описанных

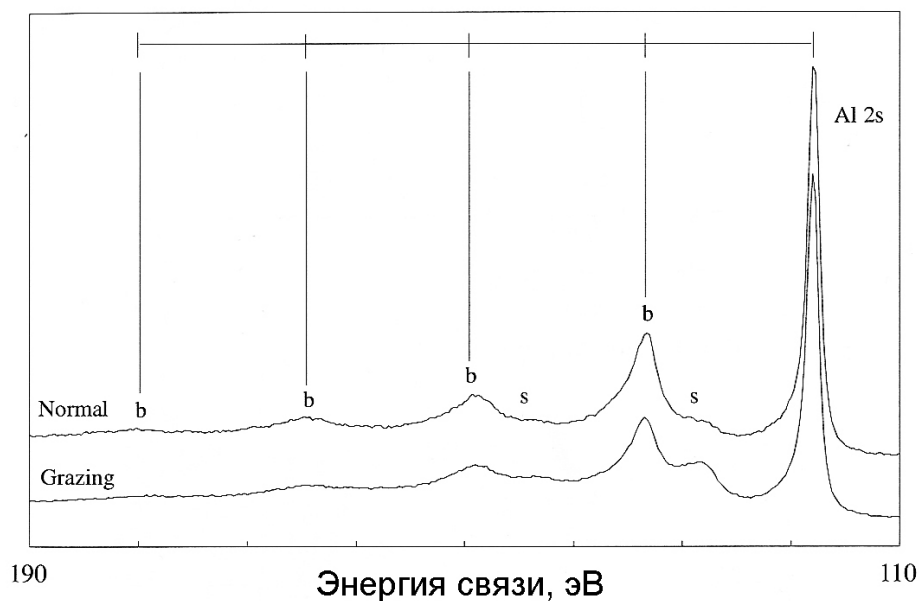
сателлитов бывает крайне полезно для идентификации химического состояния атомов на поверхности образца.

6. Эмиссия электрона с основного уровня атома, который сам имеет спин (неспаренный электрон в валентной зоне), может создавать вакансию в нескольких вариантах с разной энергией. Спаривание нового неспаренного электрона после фотоэмиссии из S-орбитали с неспаренным электроном в атоме может создавать ион в конечном состоянии с различной конфигурацией и соответствующей разницей в энергии связи. Это приводит к асимметричному расщеплению фотоэлектронной линии на несколько компонент. Такое расщепление имеет место и при фотоэмиссии из других уровней с более сложным результатом, наиболее вероятно выражающемся в небольшом изменении расстояния между компонентами спин-орбитального расщепления, а также в уширении компонент. Наиболее ярко проявляется в спектрах соединений Mn, Co, Cr.

7. Линии потерь энергии возникают при неупругом взаимодействии фотоэлектронов с электронной структурой валентных электронов и электронов проводимости в приповерхностной области образца. Так называемые плазмонные потери энергии формируют заметный широкий максимум на расстоянии 20-25 эВ от основного пика в сторону больших энергий связи. Наиболее интенсивные линии плазмонных потерь энергии формируются в спектрах металлов I и II периода (Рис. 5). Расчет частоты плазмонных колебаний в объеме (в рамках модели свободных электронов) проводят по формуле:

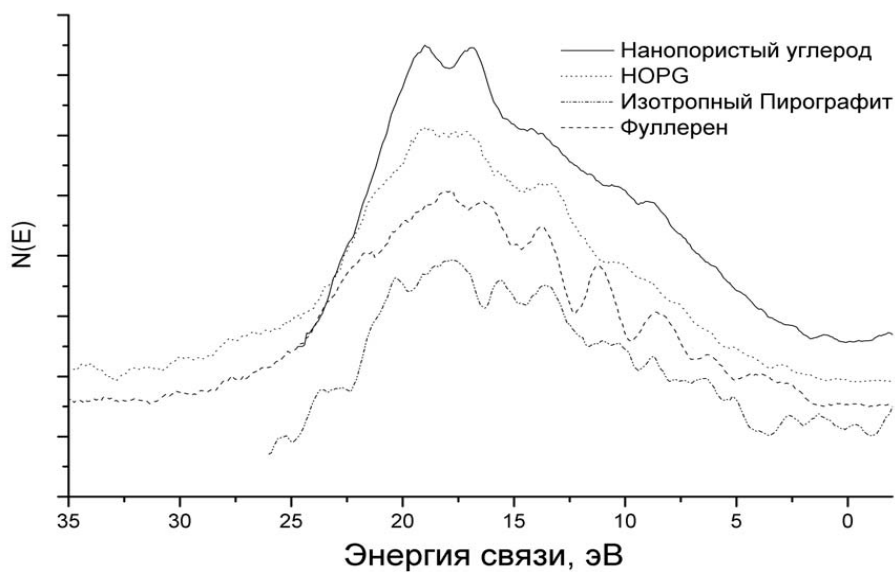
$$\nu_p = \{4\pi N e^2 / m^* (1 + \Delta \epsilon_i)\}^{1/2}$$

где N – число электронов в зоне проводимости,  $\Delta \epsilon_i$  - вклад поляризации остова и межзонных переходов в диэлектрическую проницаемость,  $m^*$  - эффективная масса электрона. Для тонких поверхностных слоев энергию поверхностного плазмона рассчитывают из соотношения  $\nu_s = \nu_p (1 + \epsilon)^{1/2}$ . Плазмонные сателлиты отстоят от основной линии на расстоянии  $\Delta E = (nh\nu_p + kh\nu_s) / 2\pi$ , (где n и k - малые числа).



**Рисунок 5.** Пример спектров, содержащих ярко выраженные плазмонные потери после линии Al 2p для нормального и скользящего угла сбора фотоэлектронов.

8. В области малых значений энергий связи (0-20 эВ) представлены структуры валентной зоны и зоны проводимости металлов. Эти структуры имеют небольшую интенсивность, в виду малости сечения фотоионизации рентгеновскими квантами, однако могут с успехом применяться для идентификации соединений, дающих очень схожие по положению и структуре линии остовных уровней (например, разных модификаций углерода - графит, алмаз, сажа, фуллерены; рисунок 6).



**Рисунок 6.** Валентные зоны углеродных материалов, имеющих разную структуру.

Таким образом, можно выделить следующие основные аналитические характеристики метода РФЭС:

- Толщина анализируемого слоя – 1-3 нм;
- Точность определения концентрации составляет 0.3-1 ат.% (зависит от элемента);
- Предел обнаружения элементов варьируется в пределах 0.1-1 ат.% (зависит от коэффициента элементной чувствительности);
- Определение энергии связи с точностью 0.1-0.2 эВ (зависит от спектрометра);
- Простая форма пиков. Форма фона легко моделируется;
- Типичное время записи спектра 10-30 мин.

## Методическое пособие

### Описание спектрометра AXIS Ultra DLD

В рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) AXIS Ultra DLD объединены запатентованная компанией Kratos магнитная иммерсионная линза и система компенсации заряда, включающая анализатор со сферическим зеркалом и концентрический полусферический анализатор. Спектрометр AXIS Ultra DLD, в комбинации с недавно разработанным детектором линии задержки (DLD) для спектроскопии и визуализации, отличается превосходным качеством.

Полусферический анализатор обеспечивает высокое разрешение по энергии и высокую спектральную чувствительность. Очень маленький размер светового пятна (<15 мкм) достигается за счет ряда апертур, используемых вместе с магнитными и электростатическими линзами.

В режиме параллельной визуализации фотоэлектроны передаются на запатентованный зеркальный анализатор, что позволяет получать снимки химического состояния в режиме реального времени с пространственным разрешением менее 3 мкм.

Детектор линии задержки, включающий многоканальную пластину над анодом, используется для фотоэлектронного определения, как при спектроскопии, так и при визуализации. Детектор DLD имеет более 100 каналов и может использоваться для получения «снимков» малых участков спектра за несколько секунд. Счет импульсов в режиме двумерной визуализации позволяет создавать количественные изображения, позволяющие более подробно изучить поперечное распределение химических элементов на поверхности.

Axis Ultra обеспечивает электронную спектроскопию высочайшего разрешения, превосходное пространственное разрешение и возможность параллельного отображения химического состава в одном приборе.

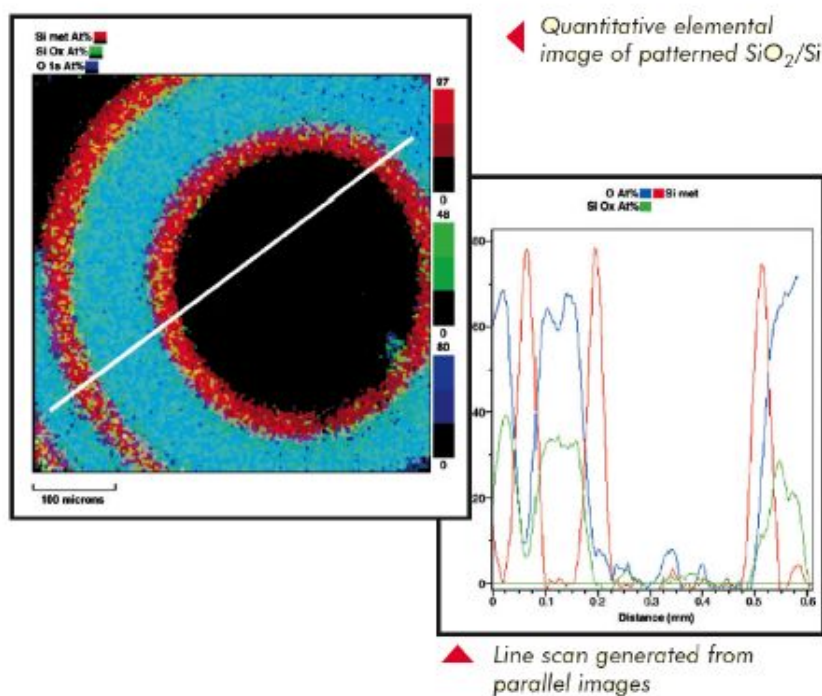
В приборе реализована методика рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС, XPS), которая позволяет изучать:

- Элементный состав поверхности;
- Химические или электронные состояния каждого элемента поверхности;
- Единообразие элементарного состава по всей поверхности;
- Вычленять элементы, которые загрязняют поверхность;
- Получать эмпирические формулы чистых материалов.

Таким образом, Axis Ultra имеет обширное применение в физике поверхности и изучении неорганических соединений, сплавов, полупроводников, полимеров, элементов, катализаторов, стекла, керамики, красок, бумаги, красок, леса, растительных частей, биоматериалов, вязких масел, клеев, ион модифицированных материалов, и много другого.

### Построение параллельных изображений для количественной оценки

Уникальное сочетание анализатора со сферическим зеркалом и детектора DLD, считающего импульсы, позволяет создавать изображения химического состояния поверхности, отображающие относительную атомную концентрацию. Быстрое построение параллельных изображений позволяет получать несколько количественных изображений в течение нескольких минут. Изображение, представленное ниже, получено с шаблона SiO<sub>2</sub>/Si, в центре которого находится фоторезистный материал.



**Рисунок 7.** Изображение элементов для количественной оценки структурированного SiO<sub>2</sub>/Si (слева) и линейное сканирование, полученное с параллельных изображений (справа).

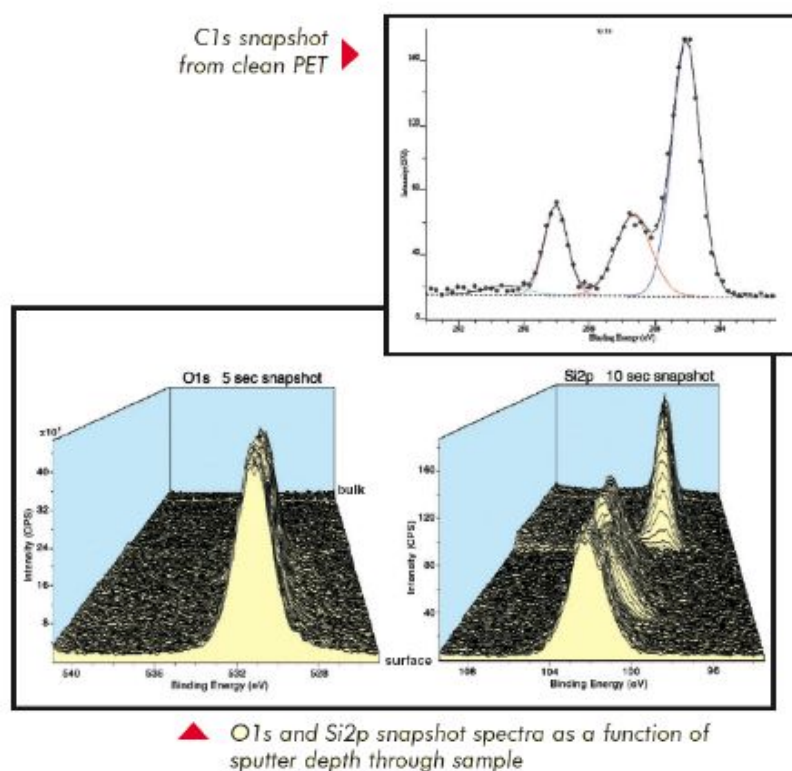
Изображения были получены в течение 16 минут с целью изучения пиков кислорода, диоксида кремния и элементного кремния. При повторной обработке было получено изображение относительной атомной концентрации, которое используется для определения элементного и химического состава поверхности в виде функции положения. Ниже также расположено изображение линейного сканирования с линиями размером 2 пикселя (3 мкм). Подобным образом, используя группу пикселей на области размером в



несколько квадратных микрон для получения информации о небольшом световом пятне, можно создать отчет о количественных показателях.

### Получение моментальных снимков спектра

Детектор линии задержки имеет более 100 энергетических каналов и может быть использован для получения спектра, как в режиме сканирования, так и при получении моментальных снимков. При обычном сканировании энергия входной линзы и анализатора сканируется таким образом, что каждый канал детектора DLD определяет фотоэлектроны на каждом этапе сканирования. При получении моментальных снимков для определения энергии фотоэлектрона используется входная линза. В полусферическом анализаторе энергия фотоэлектронов рассеивается, поэтому получение спектра осуществляется при помощи энергетических каналов детектора DLD без использования входной линзы и анализатора. Получение спектра происходит в течение нескольких секунд.



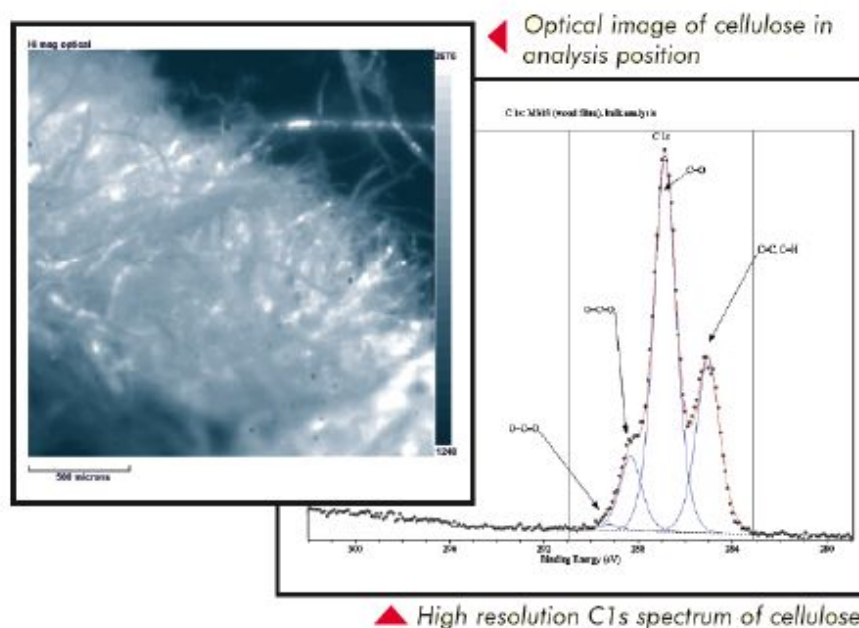
**Рисунок 8.** Моментальный снимок C1s, полученный с ПЭТ, (сверху) и моментальное изображение спектра O1s и Si2p в виде функции профилирования глубины образца (снизу).

На рисунке 8 изображен моментальный снимок спектра C1s, полученного с области чистого ПЭТ размером 15 микрон. Высокая скорость получения спектра при создании моментальных снимков также способствует повышению эффективности обработки полученных данных во время профилирования по глубине методом ионного травления.

Получение спектра осуществляется в каждой элементной зоне в течение нескольких секунд, без сканирования анализатора. Благодаря этому сокращается продолжительность цикла, что в свою очередь, приводит к более быстрому профилированию по глубине. Снизу на рис. 8 расположен моментальный снимок спектра, полученного при профилировании по глубине полимолекулярных слоев органических и неорганических соединений.

### Компенсация заряда

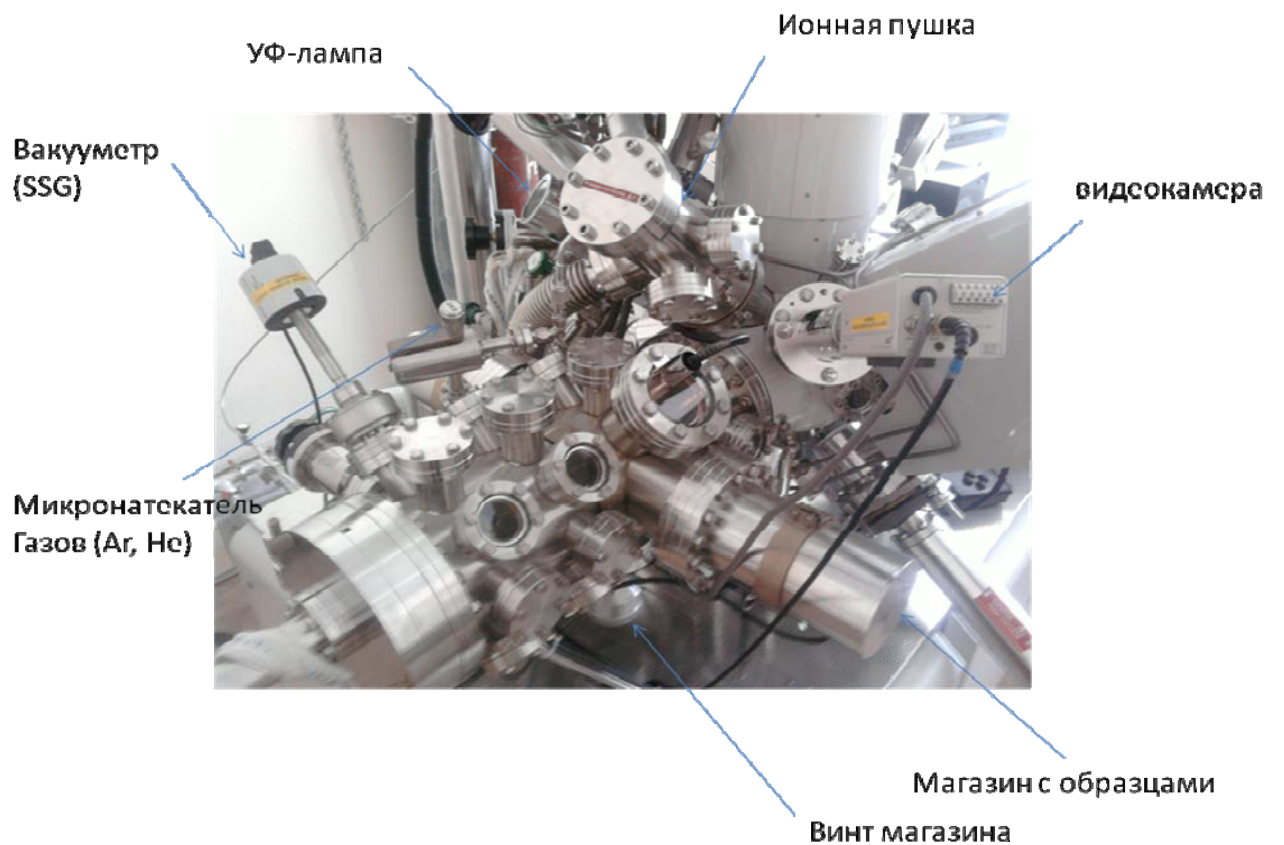
Запатентованная компанией AXIS система компенсации заряда обеспечивает компенсацию заряда изоляционных материалов всех типов, что является особенно важным при использовании монохроматического источника рентгеновского излучения. Электроны малой энергии компенсируют заряд, не повреждая поверхность образца. Благодаря простоте операции по получению спектра при смене образцов не требуется производить настройку рабочих параметров устройства компенсации заряда, поэтому получение снимков образцов может выполняться автоматически.

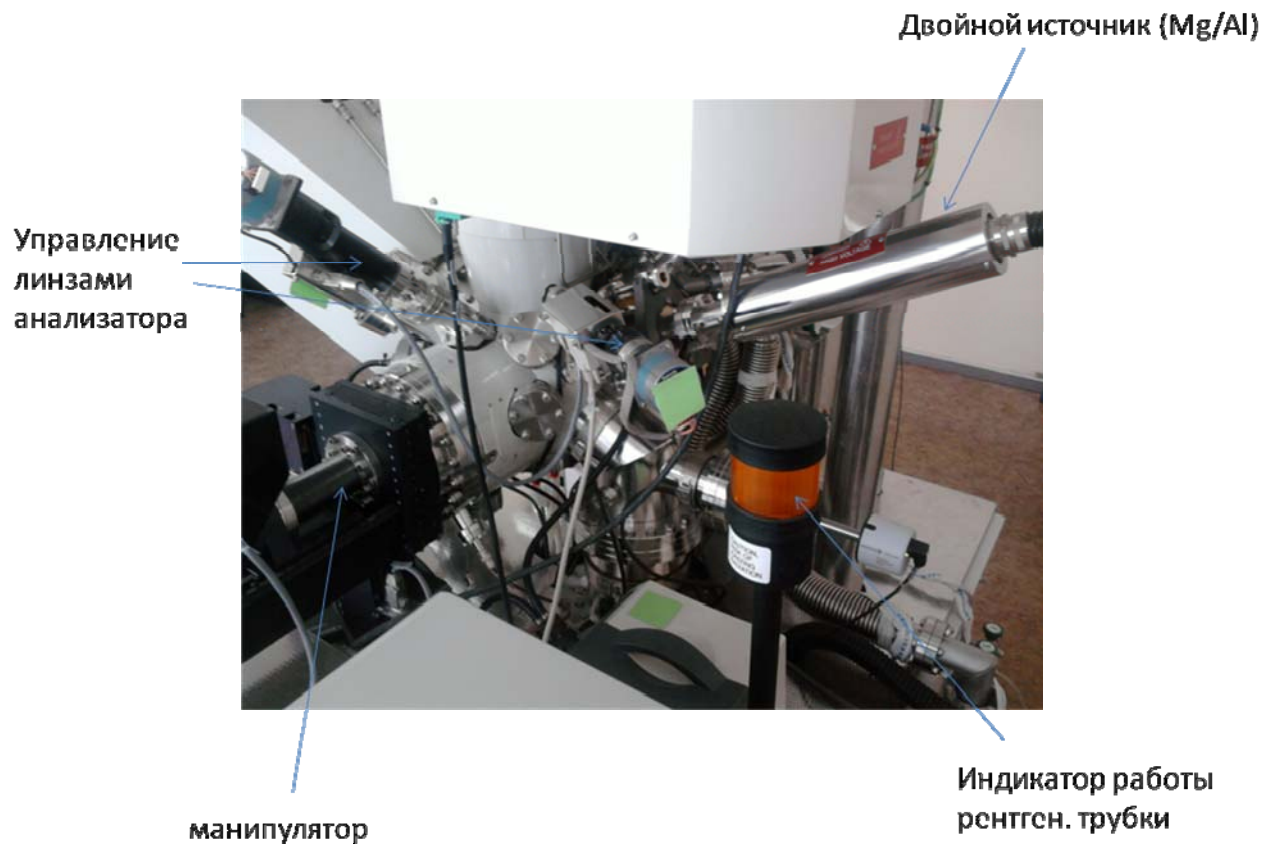


**Рисунок 9.** Оптическое изображение целлюлозных волокон, подготовленных к анализу, (слева) и спектр C1s с высоким разрешением по энергии целлюлозных волокон (справа).

В качестве примера используется оптический снимок пучка целлюлозных волокон, подготовленных для анализа в детекторе Ultra DLD, и изображение спектра C1s высокого разрешения по энергии. Высокое разрешение по энергии и значения длительности импульса на уровне половины амплитуды различных элементов, расположенных под углеродным слоем, свидетельствуют о превосходной компенсации заряда данного образца сложной топографии.

## Основные части спектрометра

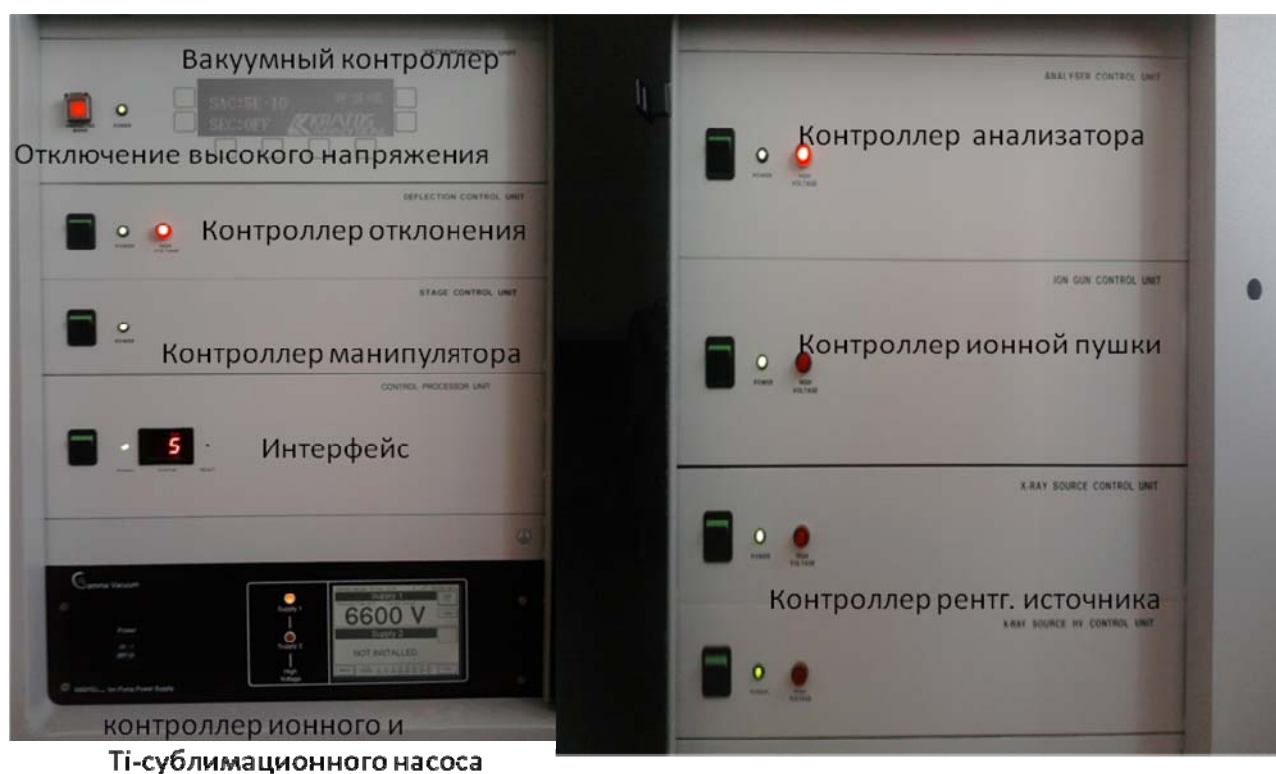






Блок питания для освещения

Турбомолекулярный насос



Блок управления

## ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА

### Камера для анализа образцов (SAC):

- Из нержавеющей стали с двойным слоем из мю-металла;
- Сферическая, диаметр 267 мм, 23 отверстия (15 лучей обзора);
- Ионный насос с низкотемпературным корпусом (220 л/с);

### Камера обработки образцов (STC):

- Разнообразие возможностей делает систему универсальной:
- Простой загрузочный шлюз и камера для подготовки к сканированию;
- Препарационная камера с дополнительным шлюзом для быстрого ввода;
- Камера для ускорения реакции;
- Камера радиального распределения;
- Турбомолекулярный насос (250 л/с) (безмасляный).

## ИСТОЧНИКИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

- Двойной анод (источник Mg и Al K $\alpha$ );
- Al-монокроматор с большой мощностью;
- Круг Роуланда 500 мм;
- Кварцевая тороидальная объединительная плата.

## АНАЛИЗАТОР ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНА

- Полусферический анализатор 180°;
- Средний радиус 165 мм;
- Анализатор со сферическим зеркалом.

## АНАЛИЗ ВЫБРАННОЙ ОБЛАСТИ НЕБОЛЬШОГО РАЗМЕРА

- при помощи вставки апертуры в колонку линзы;
- области исследования размером 110 микрон, 55 микрон, 27 микрон и 15 микрон;
- положение виртуального зонда отклоняется над поверхностью образца сканирующими пластинами (положение образца остается неизменным).

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ ДЕТЕКТОР

- Многоканальные пластины и детектор линии задержки;
- Режимы сканирования и получения моментальных снимков;
- Режим получения двумерных изображений.

## КОМПЕНСАЦИЯ ЗАРЯДА

- Полностью автоматизирована;
- Коаксиальный источник электронов малой энергии.

## АВТОМАТИЗАЦИЯ

Программное и аппаратное обеспечение для автоматического режима, 4 оси;

Программное и аппаратное обеспечение для автоматического режима, 5 осей;

Дополнительная возможность выбора размера светового пятна от 15 мкм и больше.

## МУЛЬТИТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ

SAM: Сканирующая Оже-микроскопия;

Источник электростатической эмиссии Шоттки;

ISS: Спектроскопия рассеяния ионов;

SIMS: Вторично-ионная масс-спектрометрия (квадрупольная линза);

UPS: Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия.

### Система линз AXIS

Система линз переноса изображения в фотоэлектронных спектрометрах AXIS сочетает в себе многоэлементную электростатическую линзу, которая используется в сочетании с магнитной иммерсионной линзой. Магнитная линза используется для получения большого пространственного угла фотоэлектронов, что значительно увеличивает эффективность сбора.

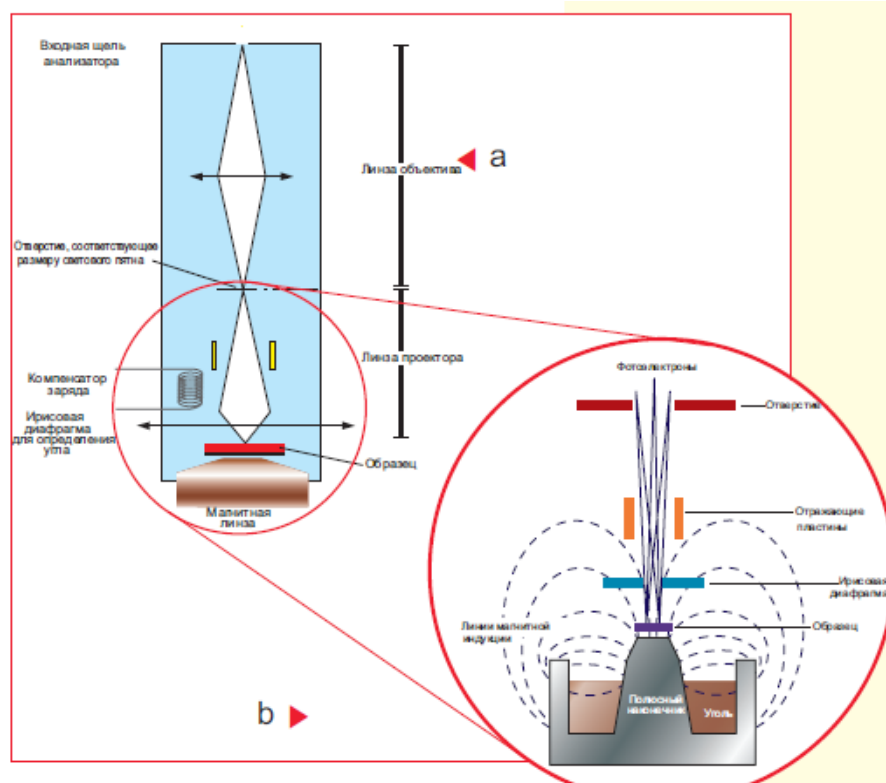


Рисунок 11. Схематическое изображение системы линз AXIS.

На рисунке 11a представлена принципиальная схема системы линз, используемой в спектрометрах AXIS. Нижняя часть линз образует «объектив», для упрощения предполагается, что она не передает полной задержки кинетической энергии фотоэлектронов. При использовании магнитных линз и компонентов, расположенных в нижней части электростатических линз, фотоэлектроны переносятся с поверхности образца к отверстию в определенной области. Возможность изменения диаметра ирисовой диафрагмы, расположенной снизу электростатической линзы, помогает определить угол захвата линз объектива перед регулировкой отверстия.

Верхняя секция электростатической линзы над отверстием на выбранной области называется линза «проектора». Данная линза используется для переноса электронов от отверстия на выбранной области к входной щели анализатора, а также для удержания кинетической энергии фотоэлектронов и энергии пропускания анализатора.

При изменении размера отверстия в линзах изменяется и область исследования поверхности образца, что позволяет анализировать области диаметром до  $<10$  мкм. В современных спектрометрах AXIS возможна автоматизация работы отверстия и ирисовой диафрагмы для простоты использования и работы без обслуживающего персонала. Использование отверстия в колонке электростатических линз обеспечивает возможность спектроскопии небольших областей поверхности. Колонка линз в спектрометре AXIS также включает в себя электростатическую отклоняющую систему, которая используется для отклонения области от зоны, в которой скапливаются фотоэлектроны. Отражательные заслонки расположены над ирисовой диафрагмой, как показано на рисунке 11b.

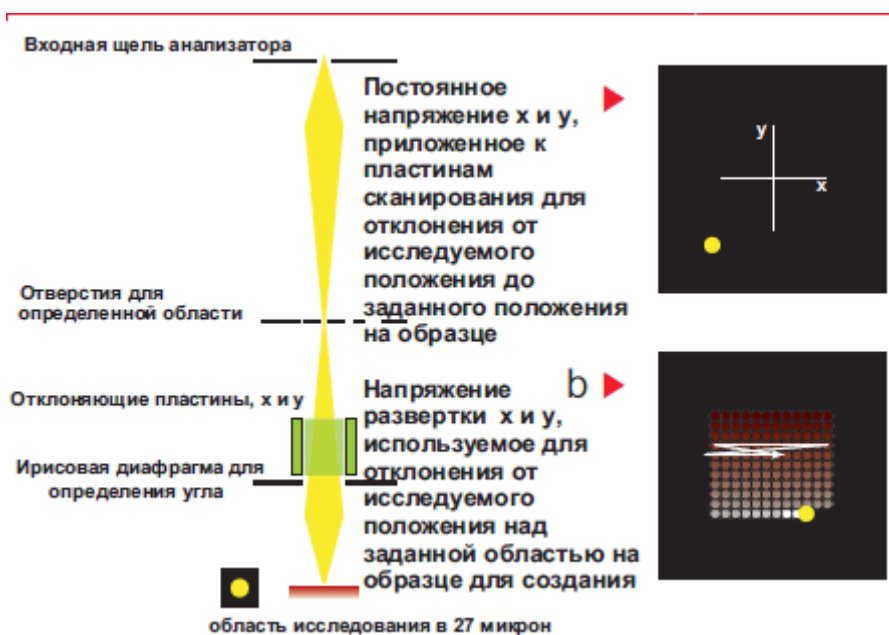


Рисунок 12. Использование отклоняющих пластин для спектроскопии.

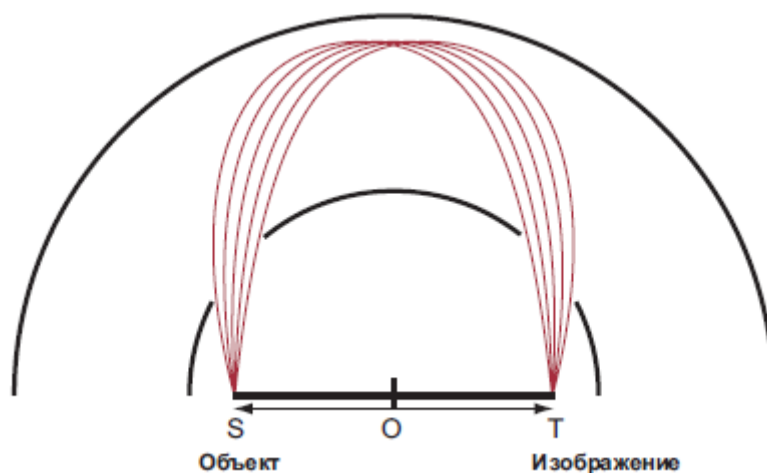


Отражательные заслонки могут использоваться при постоянном напряжении для отклонения от небольших областей исследования к определенной точке на поверхности, как показано на рисунке 12а. При использовании вместе с параллельной визуализацией, небольшая область исследования может быть указана щелчком мыши на изображении. Данный метод означает, что специалисты, используя систему AXIS, могут точно определить положение исследуемой области, поскольку механические отклонения, имеющие место быть при передвижении платформы (альтернативный подход), в данном случае не влияют на расположение исследуемой области.

Используя растровое напряжение на сканирующих пластинах, можно получить сканированное отображение поверхности, как показано на рисунке 12b. Очевидно, что в таком случае разрешение по плоскости ограничивается областью исследования, определенной при помощи сочетания отверстий и ирисовой диафрагмы, однако данный подход имеет преимущество, поскольку отображение может быть получено с области размером в несколько квадратных миллиметров.

### **Анализатор со сферическим зеркалом**

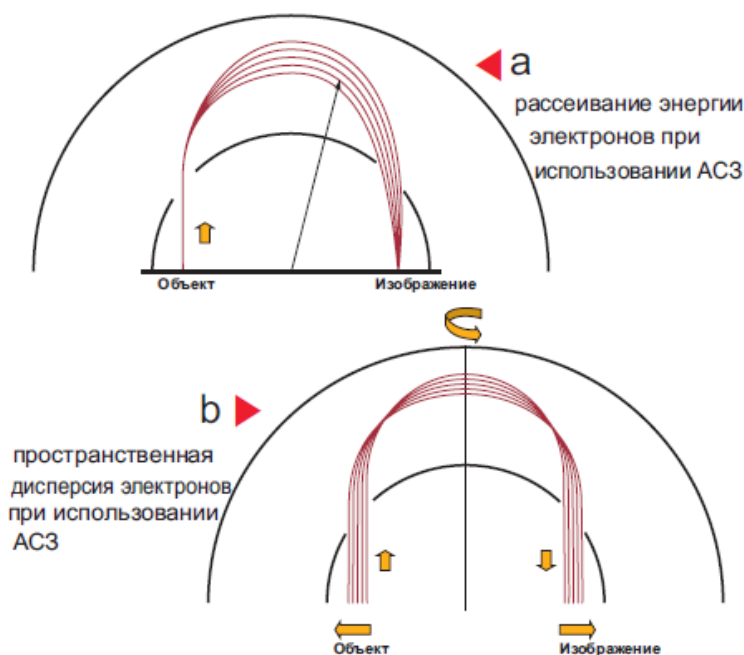
Основным требованием к анализатору системы визуализации является способность с минимальным искажением переносить рассеянные в пространстве фотоэлектроны от входных линз и одновременно с этим обеспечивать высокое пространственное и энергетическое разрешение с широким полем зрения. Анализатор со сферическим зеркалом (АСЗ), впервые представленный компанией Sar-EI, отвечает данному требованию благодаря своим основным характеристикам.



**Рисунок 13.** Точки объекта и изображения в АСЗ.

Электроны через систему линз попадают во входную щель анализатора S, как показано на рисунке 13. Симметричность анализатора обеспечивает схождение всех

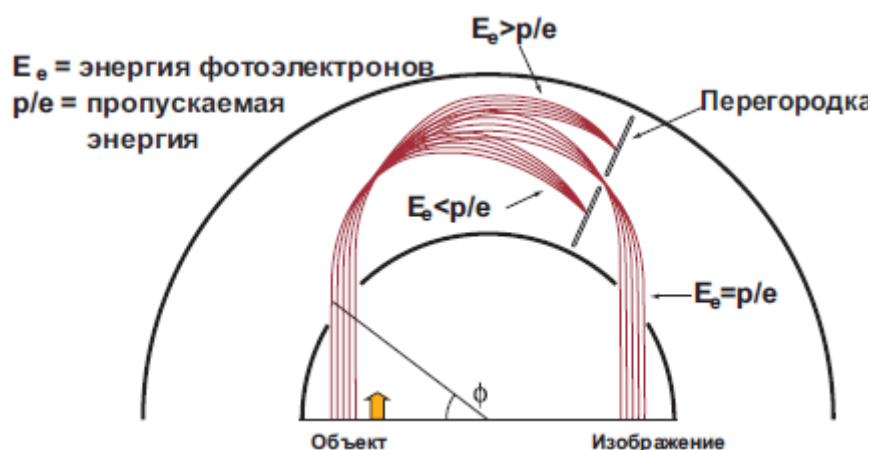
электронов в точке выхода Т с идеальной фокусировкой и полным отсутствием сферической аберрации. Таким образом, изображение, созданное в точке входа в анализатор, передается к точке выхода анализатора с увеличением разрешения и нулевым искажением, что является первым основным критерием для системы визуализации.



**Рисунок 14.** Рассеивание энергии и пространственная дисперсия фотоэлектронов в АСЗ.

Характеристики построения изображения анализатора АСЗ полностью соответствуют требованиям. Однако для функционирования в качестве анализатора для фотоэлектронных рентгеновских спектрометров система должна выполнять анализ по выбору энергии. На рисунке 14а изображено рассеивание энергии фотоэлектронов с разбросом по энергии, равным  $E_0 \pm 4\%$ , вызванное точечным источником на входе АСЗ. Рассеивание энергии исчезает на плоскости изображения, что обеспечивает сохранение качества изображения без разброса по энергии. На рисунке 14б изображен процесс того, как пространственное изображение параллельного пучка электронов при входе в АСЗ имеет две области с небольшой зависимостью от радиального положения на входе. Разрешение изображения увеличивается, симметрия по оси означает процесс передачи двумерного изображения.

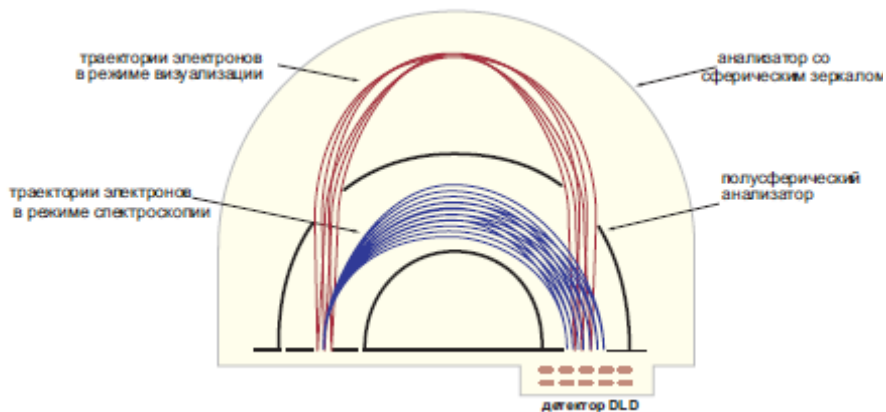
На рисунке 3 изображены траектории электронов в АСЗ в параллельном пучке электронов с энергией  $E_0 \pm 4\%$ .



**Рисунок 15.** Траектория электронов в АСЗ.

Точка, в которой рассеивание энергии достигает максимального значения, совпадает с точкой минимального значения пространственного распределения. При использовании в данном месте перегородки электроны с энергией, равной пропускаемой энергии, могут перемещаться, тогда как электроны с энергией, превышающей пропускаемую энергию, не перемещаются. Это не оказывает большого влияния на пространственное разрешение изображения, созданного на плоскости выхода анализатора, поэтому очевидно, что свойства анализатора АСЗ соответствуют во всех отношениях требованиям к анализатору РФЭ-спектрометра для построения изображений.

Двумерный детектор, расположенный на плоскости изображения анализатора, обнаруживает двумерные изображения РФЭС с разрешением по энергии. Изначально в анализаторе использовался детектор с многоканальной пластиной и системой обнаружения, включающей люминесцентный диск и камеру на приборе с зарядовой связью, но позднее эта система была заменена детектором линии задержки (DLD) с функцией подсчета импульсов, которая обеспечивала подсчет прямых импульсов параллельных изображений.



**Рисунок 16.** Объединение АСЗ и ПА для визуализации и спектроскопии в РФЭС.

Анализаторы АСЗ встроены в спектрометры РФЭС для построения изображений, как схематически описано на рисунке 16. Внешняя полусфера классического полусферического анализатора работает так же, как и внутренняя полусфера АСЗ. В режиме визуализации РФЭС электроны проходят через полусферический анализатор, после чего в АСЗ исследуется их энергия. Анализатор АСЗ работает в установленном режиме передачи, поэтому разрешение по энергии  $\Delta E$  является постоянной величиной для энергии связи  $E$ . Постоянное значение разрешения по энергии для любой энергии связи является основным требованием к анализаторам РФЭС, необходимым для получения изображений химического состояния исследуемого образца.

### **Система обнаружения линии задержки**

Детектор линии задержки (DLD) представляет собой новое поколение фотоэлектронных детекторов для рентгеновских фотоэлектронных спектрометров. Детектор DLD состоит из многоканальной пластины, установленной над анодом линии задержки, соединяется с электронным блоком управления и является основным компонентом спектрометров серии AXIS, существующих на сегодняшний день.

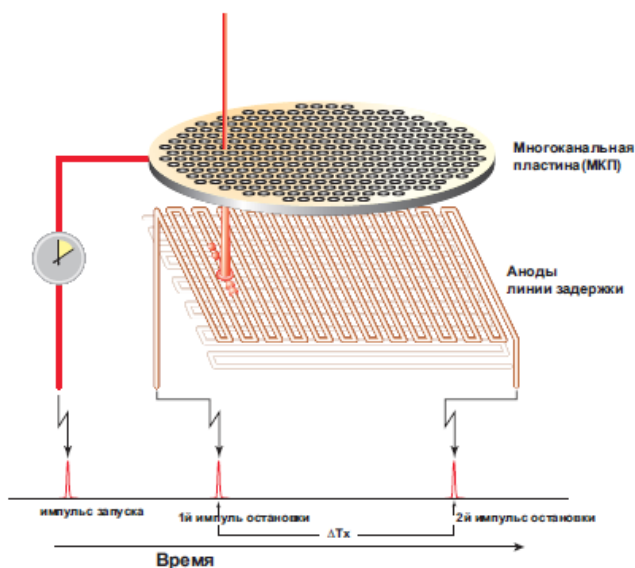
В предусилителе и управляющем процессоре для преобразования импульса заряда на линии задержки анода в цифровой сигнал используются преобразователи типа «время – цифровой код» (ПВЦК). Цифровые сигналы обрабатываются и используются для создания спектров или изображений.

Существует три режима работы детектора DLD:

1. Режим сканированной спектроскопии с высоким разрешением по энергии.
2. Режим получения не сканированных моментальных снимков для очень быстрой спектроскопии.
3. Режим получения двумерных изображений с высоким пространственным разрешением.

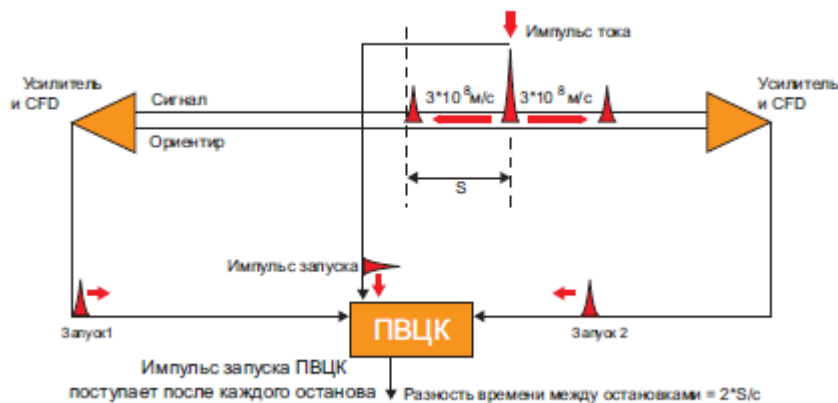
Детекторная головка состоит из трех многоканальных пластин (МКП), расположенных над изгибами линии задержки, ее схематическое изображение представлено на рисунке 17. Принцип работы детектора DLD заключается в подсчете всплесков электронов и основывается на схеме синхронизации для определения положения падающих фотоэлектронов на линии задержки анода. Импульс запуска при попадании фотоэлектрона поступает на первую МКП, и с данного момента начинается отсчет времени. Электронное облако с пластины воздействует на анод линии задержки, в

результате чего возникает импульс заряда, который поступает на оба конца провода линии задержки.



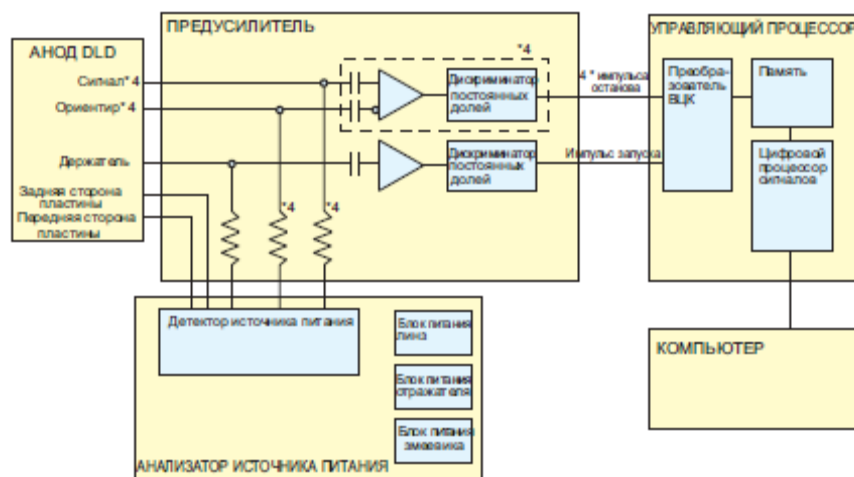
**Рисунок 17.** Принципиальная схема детектора линии задержки.

В вакуумном пространстве импульсы движутся со скоростью света, так, например, за 1 нс импульс пройдет расстояние 30 см по линии задержки. Время поступления импульса на каждый конец анода тщательно измеряется при помощи преобразователя «время – цифровой код» высокого разрешения, который получает цифровое значение пропорционально времени между моментами поступления импульсов. Принцип действия детектора изображен на рисунке 18.



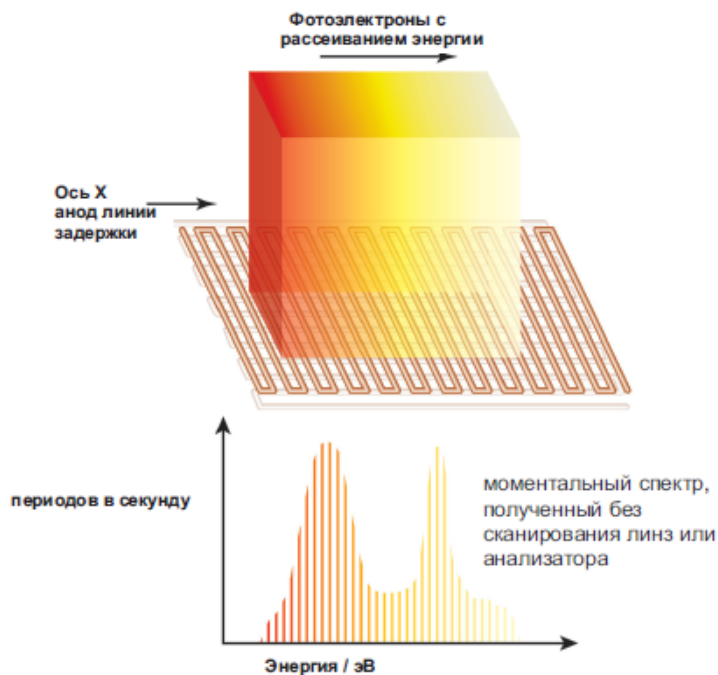
**Рисунок 18.** Движение импульса заряда в детекторе DLD.

Для подсчета обнаруженных электронов требуется не менее 3 импульсов заряда (1 импульс запуска и 2 импульса остановки), которые должны поступить во время перерыва в работе преобразователя. Детектор DLD имеет высокую помехоустойчивость, так как острые импульсы поступают одновременно на три входных устройства и могут быть погашены. На рисунке 19 изображена система управления детектора.



**Рисунок 19.** Система управления детектора DLD.

Результаты, полученные преобразователем, обрабатываются и отправляются на 128 дискретных детекторных каналов. Для режима спектроскопии положение электрона, воздействующего на линию задержки по оси X, используется для определения точного значения энергии падающего фотоэлектрона. Спектр создается путем суммирования сигналов, полученных с оси X каналов DLD по мере сканирования энергии анализатора/линз. В качестве альтернативы, возможно получить моментальный спектр без сканирования энергии анализатора/линз, используя рассеивание энергии по поверхности детектора, как показано на рисунке 20.



**Рисунок 20.** Ось X детектора DLD, используемая для спектроскопии с получением моментальных изображений.

Такой режим работы позволяет получать спектральную информацию в течение нескольких секунд. Такая скорость получения спектра очень полезна для эффективного сбора данных во время профилирования по глубине, поскольку исчезает необходимость выхода развертки за пределы изображения в начале и конце каждой зоны, что значительно сокращает продолжительность эксперимента. При работе в режиме построения параллельных изображений импульс заряда получается со второй оси Y анода линии задержки, который вращается на 90 градусов относительно оси X. Положение падающего фотоэлектрона определяется при помощи координат XY. Сбор импульсов в течение нескольких секунд позволяет получить параллельные изображения для количественной оценки.

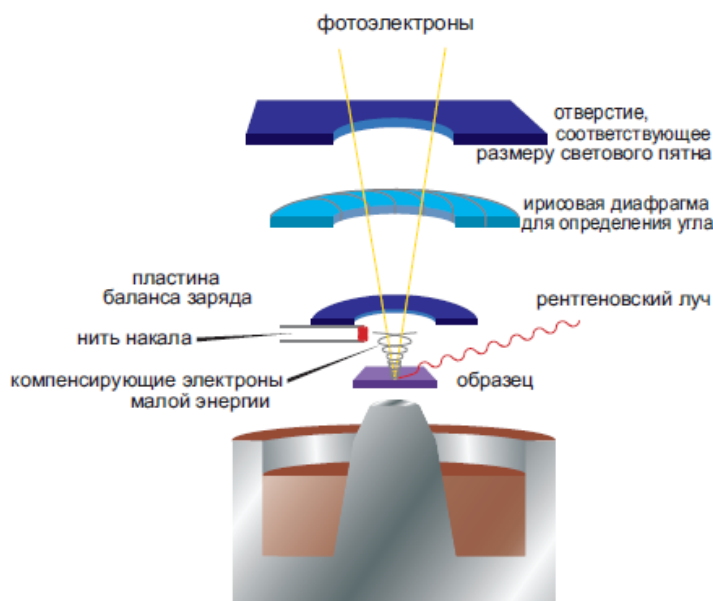
Характеристики детектора DLD:

- до 128 каналов детектора в режиме спектроскопии;
- создание изображений с разрешением 64000 пикселей;
- визуализация с подсчетом импульсов для создания параллельных изображений для количественной оценки;
- один детектор для режима спектроскопии и визуализации;
- очень высокая помехоустойчивость;
- может использоваться для улучшения люминесцентного/8-канального экрана системы обнаружения.

### **Система компенсации заряда**

Работа современных РФЭ-спектрометров зависит, главным образом, от монохроматизированных рентгеновских лучей алюминия, которые являются первичным источником возбуждения. Источники монохроматического излучения имеют множество преимуществ, таких как повышенное спектральное разрешение, возможность удаления пиков сателлита и тормозного излучения, а также улучшенное отношение «сигнал-шум». Однако у источника монохроматического излучения существует один недостаток – заряд изолирующих образцов. Когда фотоэлектроны выходят из изолирующего образца, заряд увеличивается, а на поверхности образца возникает положительный электростатический заряд. Этот заряд может быть полностью рассеян вторичными электронами, произведенными немонахроматическим источником (обычно Al и Mg), однако проблема состоит в том, что на данный момент не создано подобного устройства для монохроматического возбуждения рентгеновских лучей. Вторичный источник электронов

малой энергии встроен во все спектрометры AXIS, что обеспечивает полностью автоматическую компенсацию заряда на всех типах изолирующих образцов.



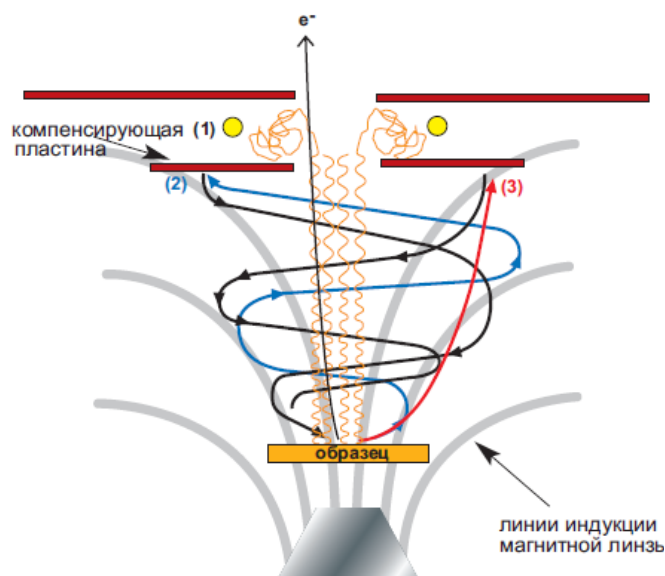
**Рисунок 21.** Положение компенсатора заряда в спектрометре AXIS.

Система компенсации заряда AXIS схематически изображена на рисунке 1. В систему входит нить накала, расположенная соосно с электростатической и магнитной линзами, и компенсирующая пластина, которая создает градиент потенциала между компенсатором заряда и образцом. Компенсирующая пластина также защищает образец от освещения прямым светом от нити накала, что крайне важно, поскольку многие изолирующие образцы представляют собой хрупкие материалы. Соосность системы означает ее эффективность при работе с образцами, которые имеют неровную поверхность или в случаях, когда образцы могут быть наклонены к линзам под углом, необходимым для проведения эксперимента с использованием РФЭ-спектрометров.

Траектории электронов системы компенсации детально изображены на рисунке 22. Первичным источником компенсации электронов является нить накала (1), электроны извлекаются из нити накала и направляются в магнитное поле, которое опускает электроны на образец. По мере движения через магнитное поле на электроны действует сила, направленная перпендикулярно направлению движения, что приводит к компенсации электронов малой энергии по круговой траектории. Данное явление означает, что компенсирующие электроны воздействуют на образец со всех сторон, в отличие от коллимированного источника электронов, в котором электроны имеют только один угол падения. Пластина компенсации заряда играет дополнительную роль, функционируя в качестве электрода низкого потенциала, который отражает вторичные



электроны низкой энергии и направляет их обратно на образец для улучшения компенсирующего эффекта (2). Третьим источником компенсирующих электронов являются фотоэлектроны с высокой кинетической энергией, которые находятся в фокусе и воздействуют на компенсирующую пластину. Они создают каскады вторичных электронов, которые, в свою очередь, направляются обратно вниз на образец (3). Использование всех трех источников компенсации электронов низкой энергии обычно обеспечивает несколько микроампер компенсированных электронов, максимальный поток, вызванный движением фотоэлектронов от образца, которые измеряются в наноамперах.



**Рисунок 22.** Источники компенсации заряда электронов.

Система компенсации заряда является очень надежной и в настоящее время используется в более чем двухстах видах спектрометров. Данная система относительно проста, она является саморегулирующейся и работает автоматически без дополнительных настроек для работы с образцами большинства видов, такими как полимеры, порошки, оксидные слои и волокна. При необходимости регулировку можно выполнить непосредственно при помощи программы обеспечения системы управления путем изменения тока или напряжения накала компенсирующей пластины. Магнитная линза направляет компенсирующие электроны в положительно заряженную область пучка рентгеновских лучей на поверхности образца, поэтому нет необходимости использовать дополнительный ионный источник, как это приходится делать в других системах компенсации. Использование только электронного источника дает дополнительное преимущество достижения более низкого внешнего давления в камере для проведения исследования и представляет возможность выбора в качестве первичного насоса ионного

или турбомолекулярного насоса. К тому же, отсутствие подачи аргона в системе AXIS означает меньшее количество параметров, требующих регулировки, что значительно облегчает автоматический анализ образцов.

### **Подготовка образцов для анализа**

Поскольку РФЭС является поверхностно чувствительным методом, к подготовке поверхности образца для анализа необходимо уделять особое внимание. Подавляющее число материалов обладают адгезией, достаточной для формирования нескольких монослоев углеводородов, а также CO, CO<sub>2</sub> и т.д. при нахождении на атмосфере. В случае, если адсорбция указанных материалов не является частью исследования, необходимо предпринять специальные меры для минимизации поверхностных загрязнений, особенно в случае металлов, поверхностные загрязнения на поверхности которых могут в значительной мере снижать интенсивность линий исследуемого вещества. Для уменьшения поверхностных загрязнений могут применяться различные органические растворители совместно с использованием ультразвуковой ванны. Различные методы механической очистки поверхности имеет смысл проводить в специальных боксах с атмосферой инертных газов, поскольку свежая поверхность особо подвержена окислению и активно адсорбирует загрязнения из атмосферы.

Для очистки поверхности в вакуумных условиях, непосредственно перед проведением анализа может применяться прогрев образца. Обычно для удаления адсорбированных газов и воды достаточно прогрева при температуре 200 °С в течение нескольких часов. Углеводородные загрязнения при прогреве могут разлагаться, образуя графитизированный углерод, не удаляемый вплоть до температур, превышающих 600 °С, что особенно активно происходит на металлических поверхностях.

Основным методом получения чистых поверхностей монокристаллов является скалывание в вакууме, осуществляемое при помощи специальных устройств. При этом исследуемый образец должен обладать следующими «особенностями»: предпочтительное скалывание по определенным кристаллографическим плоскостям, хрупкость объекта, а также его монокристалличность.

Очистка поверхности при помощи распыления ионами инертных газов (в основном, аргоном) позволяет легко избавиться от поверхностных загрязнений даже при использовании ионов с энергиями ~ 1 кэВ. В случае использования источников ионов (ионных пушек) с дифференциальной откачкой, формирующих направленный пучок ионов, данный метод эффективен только на поверхностях без существенного

поверхностного рельефа, который может формировать теневые области, недоступные для ионной бомбардировки. Для образцов с развитым поверхностным рельефом и порошковых образцов пригодны лишь ионные источники без дифференциальной откачки, формирующие объемный газовый разряд. Для предотвращения воздействия разряда на электронную оптику анализатора этот тип ионных источников применяется в отдельных вакуумных камерах подготовки образцов.

Очистка поверхности образца ионным травлением имеет существенный недостаток – она является разрушающим методом. Кроме изменения химического состояния атомов поверхности при развале молекул, под действием ионной бомбардировки обычно происходит селективное вытравливание атомов, имеющих наибольшее сечение взаимодействия, и, таким образом, изменяется стехиометрический состав поверхности образца. Поэтому после ионного травления обычно производят отжиг образца, необходимый для восстановления структуры поверхности и удаления летучих слабосвязанных частиц.

Размещение образца для анализа должно обеспечивать надежный электрический контакт между образцом и металлическими конструкциями энергоанализатора, поскольку при этом обеспечивается выравнивание уровней Ферми образца и анализатора, от которого происходит отсчет энергии связи.

Закрепление образца производится при помощи медного, алюминиевого или стального держателя с конструкцией, зависящей от конкретной исследовательской задачи. Для исследования порошков необходимо прессовать таблетки и закреплять их в держателе, при этом тонкий слой порошка впрессовывается в металлический In, находящийся непосредственно в держателе. Таблетки могут быть прикреплены к держателю механически или при помощи проводящего клея на полимерной основе. При закреплении в держателе кристаллов они вплавляются в In или сплав Вуда. Также используются специальные крепления из Al-фольги и графитовый скотч для закрепления как таблеток, так и монокристаллов.

Еще одним методом получения чистых поверхностей является непосредственное нанесение пленок в том же спектрометре, в котором далее будет производиться анализ.

## Калибровка энергетической шкалы спектрометра

### Фон

Для элементного анализа методом РФЭС положение основных пиков должно быть определено на шкале энергий связей с точностью в 3 эВ. Однако для определения химического состояния измерения требуется проводить с точностью в 0.2 эВ или даже меньше.

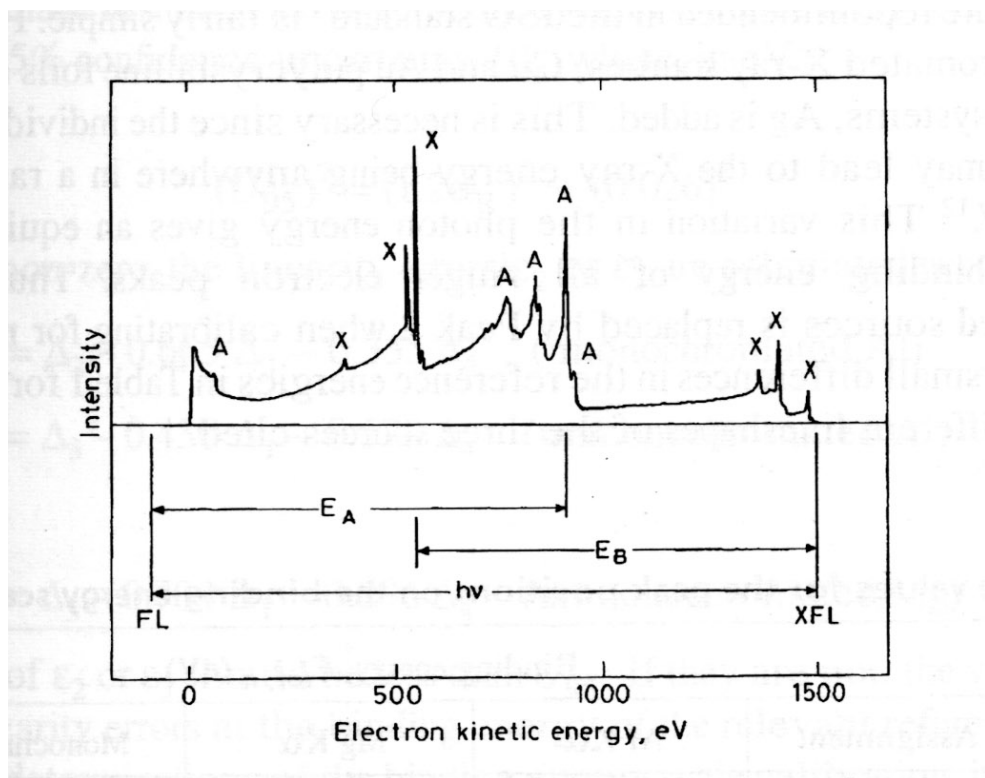
Можно обозначить 2 основных режима работы – это режим постоянного  $\Delta E/E$  и режим постоянного  $\Delta E$ . В этих выражениях  $E$  относится к анализируемой кинетической энергии электронов (иногда называемой просто энергией электронов), а  $\Delta E$  – энергетическое разрешение спектрометра. Для режима постоянного  $\Delta E/E$  разрешение ухудшается с увеличением кинетической энергии, тогда как для режима постоянного  $\Delta E$  разрешение вовсе не зависит от анализируемой энергии электронов.

В режиме постоянного  $\Delta E/E$  электродные потенциалы выставляются таким образом, чтобы сфокусировать пучок электронов на детектор при одной энергии и затем, в порядке сканирования других энергий электронов, все электродные потенциалы меняются с постоянными относительными показателями. С одной стороны, в режиме постоянного  $\Delta E$  энергия рассеивающей части спектрометра выставляется таким образом, чтобы пропускать только электроны с энергией  $E_p$  (PE), при этом электроны, испускаемые образцом, замедляются до этой энергии. С точки зрения энергии, это является важным отличием данных режимов, которое возникает через релятивистское изменение массы электрона с изменением его скорости. Это приводит к следующему соотношению:

$$(1) E^R = EN^R + (E^{NR}/HR_p)^2,$$

где  $E^R$  – истинное, релятивистское значение энергии,  $EN^R$  – энергия, которую следует задать, если бы не было изменения массы электрона, а  $R_p$  – коэффициент замедления (отношение  $E$  к  $E_p$ ). Константа  $H$  зависит от типа спектрометра. Для концентрического полусферического анализатора  $H$  равна 1011 эВ, а для цилиндрического анализатора типа «зеркало» - 1535 эВ. При возникновении из соотношения (1) нелинейного эффекта меньше, чем 0.1 эВ, должно выполняться  $R \geq 4$ . По этой причине, а также для того, чтобы сделать разрешение спектрометра  $\Delta E$  еще меньше, для всех спектрометров для определения химического состояния используется замедление электронов и, как здесь предполагалось, имеются шкалы энергий, линейные от контролируемого напряжения на спектрометре.

## Калибровка энергий связи



**Рисунок 23.** РФЭ-спектр для Cu в режиме постоянного  $\Delta E/E$ , как функция кинетических энергий, представленных в виде уровней вакуума прибора. Фотоэлектронные пики отмечены X, Оже-пики как A. Указаны положения уровня Ферми металла (FL), которое, как правило, ниже уровня вакуума на 4-5 эВ (здесь фактически показано преувеличенное расстояние), и фотоэмитированного уровня Ферми (XFL) электронов.

На рисунке 23 показаны пики типичного РФЭ-спектра металла. Энергия уровня Ферми всех проводников, связанной с поверхностью, принимается равной нулю. Кинетическая энергия электронов, возбужденных энергией рентгеновского излучения,  $h\nu$ , дает эквивалентное положение нулевого уровня на шкале энергий связи, обозначенной XFL на рис. 1. Различие между энергией пика X и энергией XFL на рис. 1 дает энергию связи для этого пика. В интерлабораторных испытаниях 1979 и 1984 г. было показано, что используемые спектрометры дают значения энергии пика Cu2p, разбросанные в интервале 2 эВ. Нет причины полагать, что сегодня неоткалиброванные спектрометры в этом плане выглядят гораздо лучше. Поэтому очень важно систематически проверять калибровку спектрометра и перекалибровывать его или же отмечать по порядку сдвиги энергий, чтобы вручную внести поправки в любые измеренные данные.

**Таблица 3.** Значения положений пиков на шкале энергий связи.

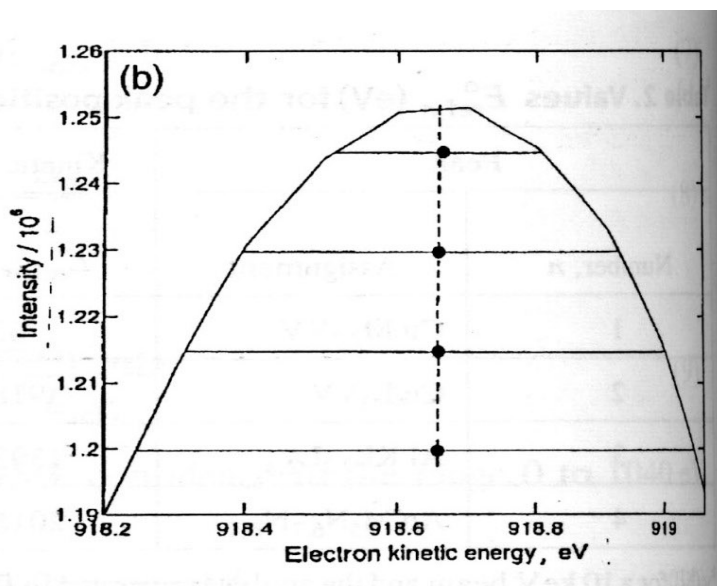
Пик	Энергия связи, $E_{ref,n}$ (эВ)			
	Обозначение	Al K $\alpha$	Mg K $\alpha$	Моно Al K $\alpha$
1	Au 4f <sub>7/2</sub>	83.95	83.95	83.96
2	Ag 3d <sub>5/2</sub>	-	-	368.21
3	Cu L <sub>3</sub> VV	567.93	334.90	-
4	Cu 2p <sub>3/2</sub>	932.63	932.62	932.62

В результате точной калибровки, положения пиков Cu, Ag и Au на шкале энергий связи приведены в табл. 3. Эти значения верны только для углов эмиссии  $\theta$  в интервале  $0^\circ \leq \theta \leq 56^\circ$ . Вне этого интервала существенную роль играет тот факт, что эффекты на поверхности имеют сдвиг относительно объемного состояния. Атомы на поверхности этих металлов имеют основное состояние с меньшими энергиями связи, чем в объеме, поэтому абсолютное положение пиков постепенно сдвигается в область меньших энергий связи с увеличением угла эмиссии  $\theta$ . К счастью, использование напыленных поликристаллических пленок с рекомендованной чистотой  $> 99.8\%$  уменьшает этот эффект, по сравнению с отожженным чистым низкой симметрии монокристаллом, полученным Citrin и др. Для спектрометров с разрешением лучше 1.5 эВ этот эффект сдвига уровней не выходит за пределы  $\pm 0.026$  эВ для всего интервала  $\theta$ .

Методика, рекомендованная Международной организацией по стандартизации, довольно-таки проста. Для РФЭС-систем с использованием немонохроматического рентгеновского источника, применяются поликристаллические пленки Cu и Au. Для монохроматических систем также используют пленки Ag. Это необходимо, так как индивидуальные настройки монохроматора могут привести к тому, что энергия рентгеновского излучения будет где-нибудь покрывать интервал энергий в 0.25 эВ. Это варьирование энергий фотонов дает равнозначное изменение энергий связи всех Оже-пиков, что является очевидным. Таким образом, пик №3 для немонохроматического источника заменяется пиком №2, когда калибровка ведется с монохроматическим источником. Для каждого пика в табл. 1 можно заметить небольшое различие в сравнительных энергиях. Это происходит из-за различия в форме пиков для 3 приведенных источников.

Все пленки металлов были подвергнуты очистке ионным распылением, а энергии связи были установлены по вершинам пиков. Это не то же самое, что и при использовании алгоритмов для описания пиков, но выбрано потому, что данный подход имеет меньшую ассоциированную неопределенность. Cumpson, Seah и Spencer приводят простой алгоритм

для определения энергии вершины пика. В качестве альтернативы, для определения этой энергии выравненная по методу наименьших квадратов парабола может сделать вершину как 13% или меньше площади пика, или геометрическое построение хорд, как показано на рис. 2, может быть использовано для вершины 16% площади пика.



**Рисунок 84.** Геометрическое построение хорд для определения положения пика при калибровке шкалы энергий.

Используя эту методику, были проведены по 7 измерений пиков с номерами 1, 4 и 2 (или 3) по табл. 1, при этом каждый раз изменялось положение образца. Самое большое стандартное среднеквадратичное отклонение для этих 3 наборов данных обозначалось  $\sigma_R$ , как воспроизводимость пиков. Шкала энергий связи калибровалась, используя пики 1 и 4, и тот или иной параметр настройки спектрометра изменялся таким образом, чтобы сделать появление измеренных пиков заметным при данных энергиях, или были установлены отклонения,  $\Delta_n$ , и внесены поправки после получения данных:

$$(2) \quad \Delta_n + E_{\text{meas},n} - E_{\text{ref},n}$$

Для энергий связи в интервале от 0 до 1040 эВ, была внесена линейная поправка, рассмотренная ниже. Пики 2 и 3 используются для вычисления линейности шкалы энергий связи. Оже-пик №3 избавляет от подготовки третьего образца, но он не может быть использован для монохроматических систем, так как энергия монохроматического рентгеновского излучения может варьироваться в интервале 0.25 эВ. Это изменение энергии служит причиной того, что эквивалентное значение энергии связи Оже-пика также варьируется в этом диапазоне.

Если отклонения  $\Delta_1$  и  $\Delta_4$  изначально заданы нулем, то система линейна. Если  $\Delta_2$  или  $\Delta_3$  оказались равны нулю с 95%-точностью, то доверительный интервал  $U_{95}^1$ , в эВ, выражается как:

$$(3) \quad (U_{95}^1)^2 = (1.2\sigma_R)^2 + (0.026)^2$$

Если отклонения  $\Delta_1$  и  $\Delta_4$  не равны нулю, то линейность погрешностей  $\varepsilon_2$  или  $\varepsilon_3$  рассчитывается следующим образом:

$$(4) \quad \varepsilon_2 = \Delta_2 - 0.665 \Delta_1 - 0.335 \Delta_4 \text{ (для моно Al K}\alpha\text{)}$$

$$(5) \quad \varepsilon_3 = \Delta_3 - 0.430 \Delta_1 - 0.570 \Delta_4 \text{ (для немоно Al K}\alpha\text{) или}$$

$$(6) \quad \varepsilon_3 = \Delta_3 - 0.704 \Delta_1 - 0.296 \Delta_4 \text{ (для немоно Mg K}\alpha\text{)}$$

Значения погрешностей  $\varepsilon_2$  или  $\varepsilon_3$  должны быть меньше величины  $U_{95}^1$ . Если это не так, то значения  $\varepsilon_2$  или  $\varepsilon_3$  представляются в виде линейных погрешностей энергий связи для основных пиков.

Для правильного определения калибровки шкалы энергий связи, предполагается, что значения  $\sigma_R$  и  $\varepsilon_2$  или  $\varepsilon_3$  остаются такими же, как после первоначального определения. Затем, скажем, через интервалы в 4 месяца проводятся несложные калибровки с одним или двумя вычислениями пиков Cu  $2p_{3/2}$  и Au  $4f_{7/2}$ .

Если отклонения  $\Delta_1$  и  $\Delta_4$  не равны нулю, то уточненная энергия связи с измеренным значением  $E_{meas}$  высчитывается как:

$$(7) \quad E_{corr} = (1 + a)E_{meas} + b$$

где  $a = (\Delta_1 - \Delta_4)/(E_{ref 4} - E_{ref 1})$  (8) и  $b = (\Delta_4 E_{ref 1} - \Delta_1 E_{ref 4})/(E_{ref 4} - E_{ref 1})$  (9).

Неопределенность такой калибровки, в 95%-доверительном интервале от 0 до 1040 эВ энергий связи, можно рассчитать как  $U_{95}$ , где

$$(10) \quad (U_{95})^2 = (C\sigma_R)^2 + [1.2(\varepsilon_2 \text{ или } \varepsilon_3)]^2$$

где коэффициент  $C$  равен 3.7, если было проведено 1 определение положения калибровочных пиков Cu и Au, и равен 2.6, если были проведены 2 определения для каждой систематической (например, через 4 месяца) калибровки. Если пауза между калибровками составляет 4 месяца, помимо величины  $U_{95}$  добавляется отклонение, связанное со спектрометром. Это приводит к определенным измерениям изначально через малые промежутки времени (меньше, чем 4 месяца), по порядку устанавливая влияние окружающей среды на измерения и тип использования данного спектрометра. Из этих данных могут быть установлены допустимые пределы  $\pm\delta$  для практического использования спектрометра. Если эти пределы будут меньше, чем  $\pm 0.2$  эВ, то возможно сокращение паузы между калибровками до 1 месяца. Тем не менее, это очень сильно зависит от качества прибора.



## Процедура калибровки

Для монохроматического источника (если используется гибридный ахроматический источник).

- Перед началом отменить значение 0.025 эВ.
- Ввести 0.25 в поле VME и нажать кнопку ON.
- Снять спектры Cu 2p и Au 4f.
- Измерить расстояние (в эВ) между данными пиками. Если разница отличается более, чем на 0.025 эВ, то изменить значение на вольтметре RV2 на 50 мВ.
- Установить значение 0.025 эВ в поле VME, нажав кнопку OFF.
- Повторить те же самые действия, но уже со значением в 25 мВ на вольтметре RV2.

Для пика Ag 3d<sub>5/2</sub> значение энергии 885.38 эВ (на Mg-источнике) и 1118.39 эВ (на Al-источнике) должно отличаться на 223.01 эВ.

- Снять спектры Ag 3d на магниевом и алюминиевом источнике.
- Измерить расстояние между пиками.
- Проверить, чтобы разница составила  $223.01 \pm 0.025$  эВ. Если разница выходит за этот предел, то изменить значение на вольтметре RV2 на 25 мВ и добиться, чтобы разница укладывалась в указанный диапазон.

Для гибридного анода.

- Снять спектр Au 4f на магниевом аноде при энергии пропускания 10 эВ. Значение энергии связи золота должно быть  $83.95 \pm 0.025$  эВ.
- Рассчитать разницу и изменить рабочую функцию так, чтобы пик находился на своём месте.
- Используя монохроматор и энергию пропускания 10 эВ, снять спектр CuL3VV.
- Если позиция пика отличается от  $918.7 \pm 0.025$  эВ, изменить рабочую функцию, чтобы получилось данное значение.
- Проверить, чтобы значение линии золота осталось на прежнем месте при этой процедуре.

## Анализ спектров и интерпретация данных

При идентификации линий обзорного спектра можно предложить следующую последовательность действий с использованием справочных таблиц фотоэлектронных линий и каталогов спектров:

1. Определить наличие линий C1s, O1s, C(KLL), O(KLL). Эти линии обычно присутствуют и хорошо различимы на обзорном спектре. Также определяются при этом рентгеновские сателлиты (удалить их, если используемое программное обеспечение имеет соответствующую возможность) и плазмонные потери энергии.
2. Идентифицировать остальные наиболее интенсивные линии спектра, определив каким элементам они соответствуют. Отметить остальные менее интенсивные линии из набора, характерного для определенных элементов.
3. Идентифицировать оставшиеся линии малой интенсивности, рассматривая их как основные линии неизвестных элементов. Рассмотреть возможность возникновения сателлитов анодных загрязнений от наиболее интенсивных линий спектра.
4. Проверить выводы, используя справочную информацию о спин-орбитальном расщеплении (разница энергий и соотношение интенсивностей). Для Р-линий, особенно 4p, соотношение компонент может быть меньше чем 1:2.

Использование программы Unifit 2006 для анализа спектров:

1. Запустить программу. С помощью команды «Open» загрузить файл с расширением \*.vms (VAMAS). В меню «Select spectra» выбрать нужные спектры и нажать «Ok».
2. Вычитание фоновой составляющей спектра является важным этапом обработки спектров, так как при его неправильном проведении данные могут быть сильно искажены. Для вычитания фона можно использовать линейные или нелинейные функции, первые из которых позволяют произвести лишь грубое устранение фона. Среди нелинейных методов следует отметить вычитание полиномиального фона, использование методов Ширли и Тугарда, а также более сложные методы, основанные на сочетании нелинейных и линейных функций.

С помощью команды «Peak fit → Fit Background» произвести вычитание фона.

3. Вычитание рентгеновского сателлита проводится при обработке дублета фотоэлектронного пика (в случае, если значение спин-орбитального расщепления составляет примерно 10 эВ), так как при этом сателлит от одного компонента дублета будет накладываться на второй, что затруднит корректную интерпретацию спектра.

С помощью команды «Modify → Subtract Satellite» произвести вычитание сателлита. После этого повторить процедуру вычитания фона.

4. Провести анализ характеристических пиков в спектре. С помощью команды «Peak fit → Manual Input of Start Parameters» указать количество синглетных пиков (Singulet Peaks) или дублетов (Doublet Peaks) и примерные значения параметров пика (Intensity, GP-FWHM/eV, Energy/eV, LP-FWHM/eV, Asymmetry) с возможностью зафиксировать (поставить галочку в окне «Fit» напротив любого из параметров) значение параметра. Указать число циклов (Number of Cycles = 2) и количество итераций в одном цикле (Number of Iterations per Cycle = 20) и нажать «Ok».

### **Используемая литература и интернет-ресурсы**

1. Бриггс Д., Сих М.П., Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, М.: Мир, 1987.
2. J.F. Watts, J. Wolstenholme, An introduction to surface analysis by XPS and AES, Wiley, 2003.
3. Ригс В., Паркер М., Анализ поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – в кн. Методы анализа поверхности, М.: Мир, 1978, с. 142-149.
4. R. Hesse, Unifit for Windows, Spectrum processing, analysis and presentation software for Core Level Photoelectron Spectra, Leipzig, 2007.
5. Нефедов В.И., Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия, М.: Знание, 1983.
6. AXIS ULTRA DLD Operating Manual, Kratos Analytical Ltd. 2005, Ref: 39-306.
7. <http://www.kratos.com/>

## Отчет по образцам (Приложение)

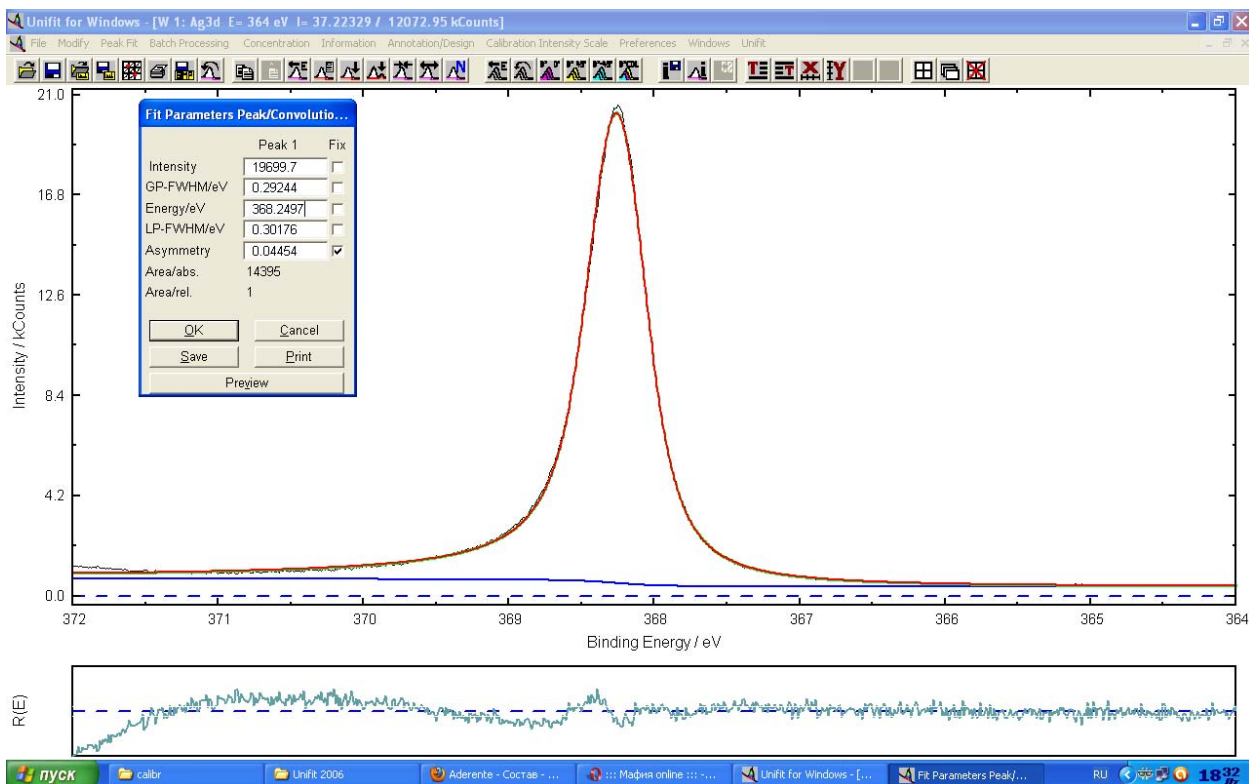
### Калибровка шкалы энергий.

Источник – монохроматический Al K $\alpha$  (1486.69 eV).

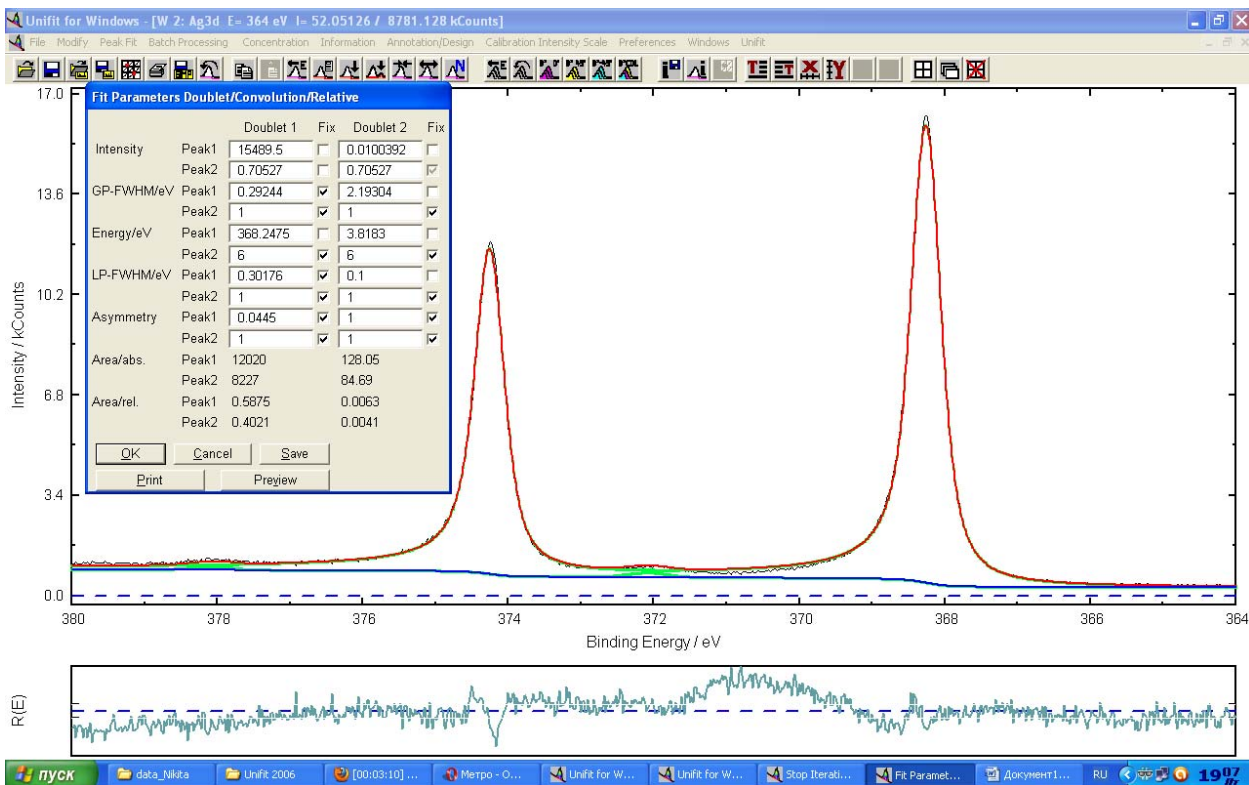
Пик	Условия съемки		Энергия связи	E <sub>meas</sub>	$\sigma$ (среднеквадр. отклонение)
	PE, эВ	Step, мэВ	E <sub>meas</sub> , эВ	Средн. знач.	
Au 4f	5	10	83.9546	83.9752	0.0235
	10	10	83.9555		
	20	10	83.9621		
	40	10	83.9891		
	40	50	84.0149		
Ag 3d	5	10	368.2497	368.2611	0.0130
	5	20	368.2475		
	10	20	368.2468		
	20	20	368.2657		
	40	20	368.2846		
	5	20	368.2632		
	5	100	368.2702		
Cu 2p	5	10	932.6328	932.6378	0.0164
	10	10	932.6363		
	20	10	932.6439		
	40	10	932.6484		
	40	100	932.6350		
	20	100	932.6269		
	40	100	932.6093		
	80	100	932.6698		

## Ag 3d

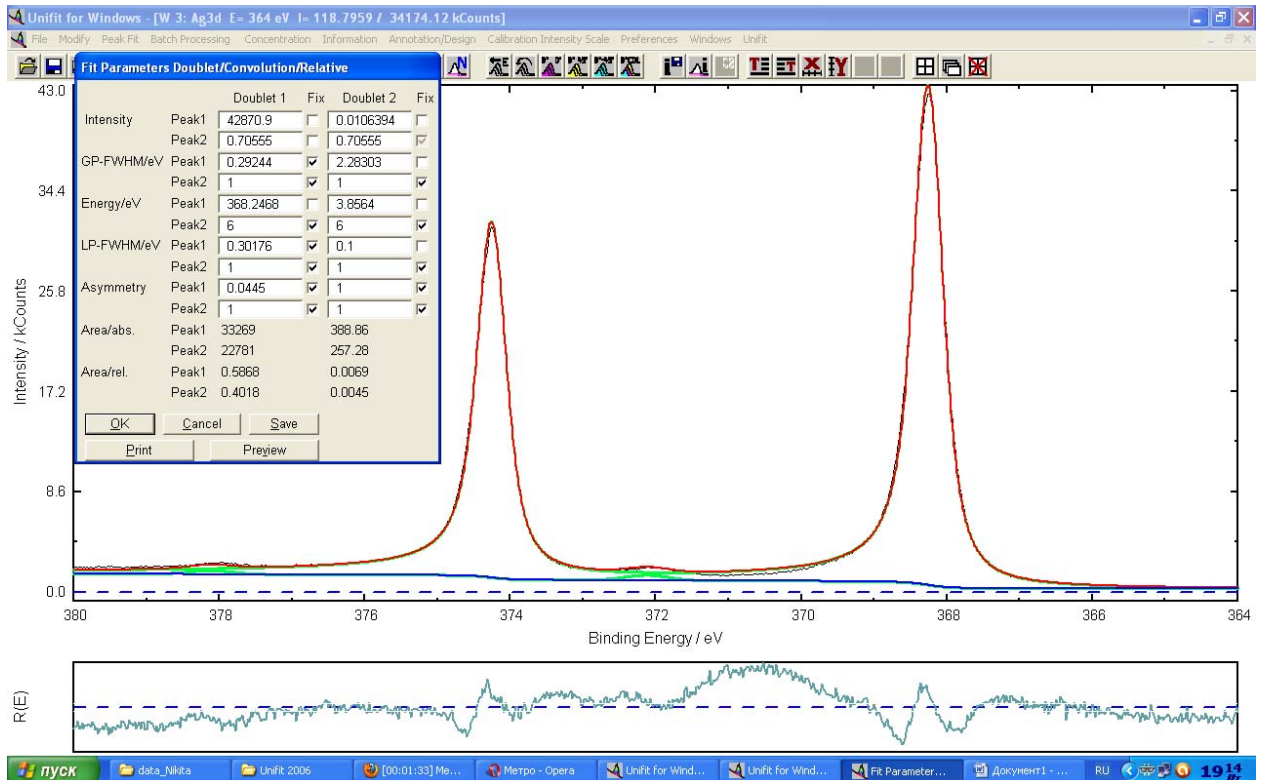
1. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 5eV, step 10meV.



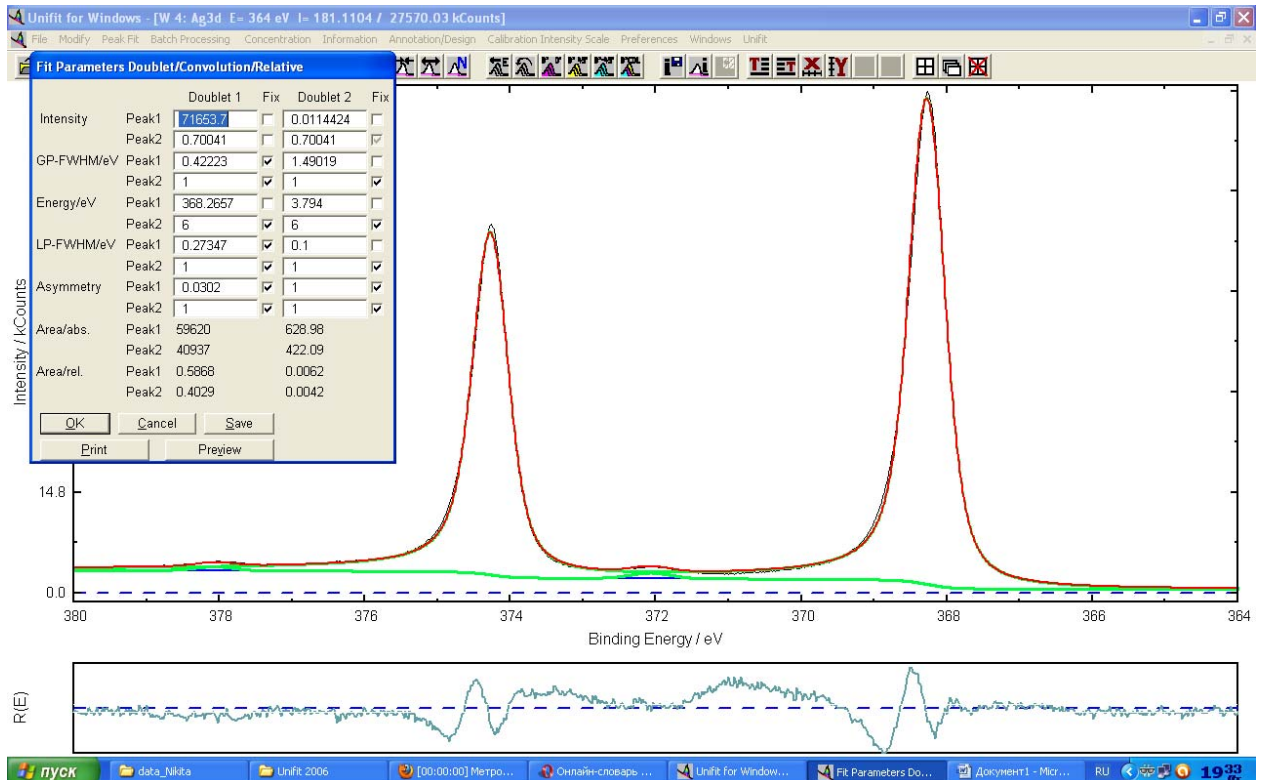
2. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 5eV, step 20meV.



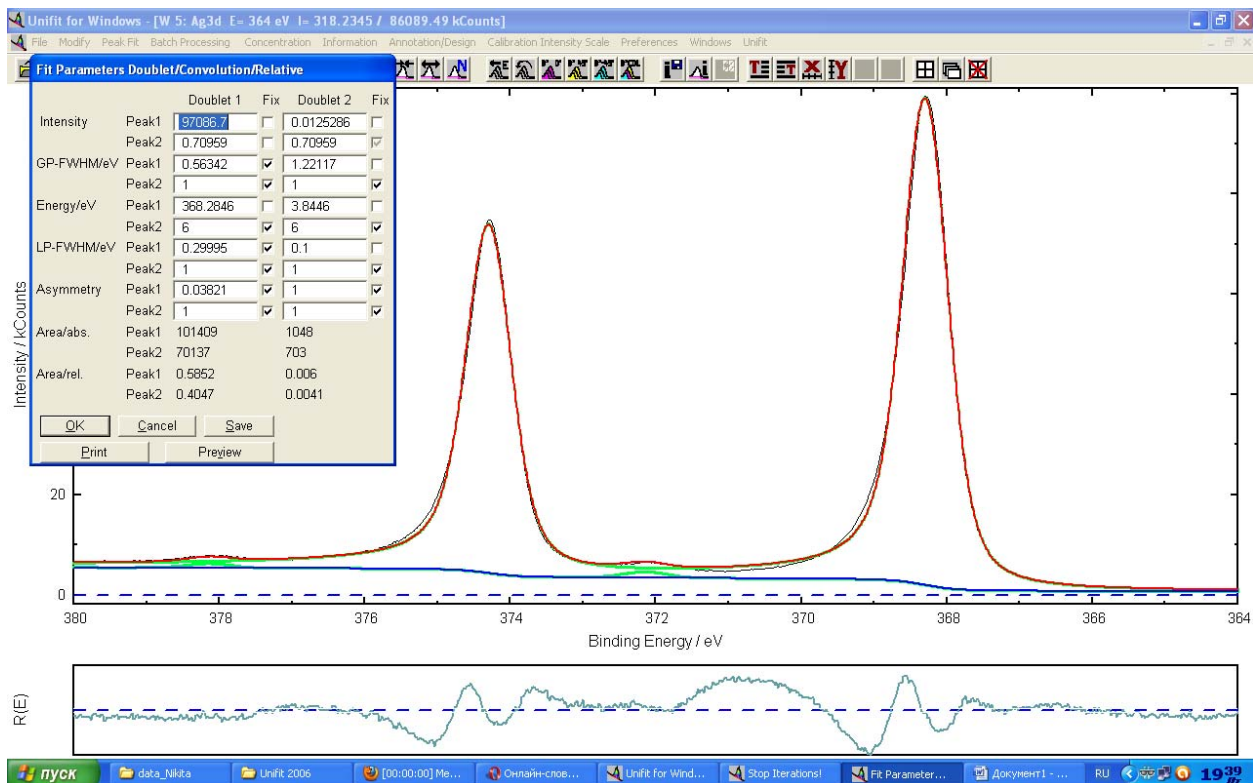
3. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 10eV, step 20meV.



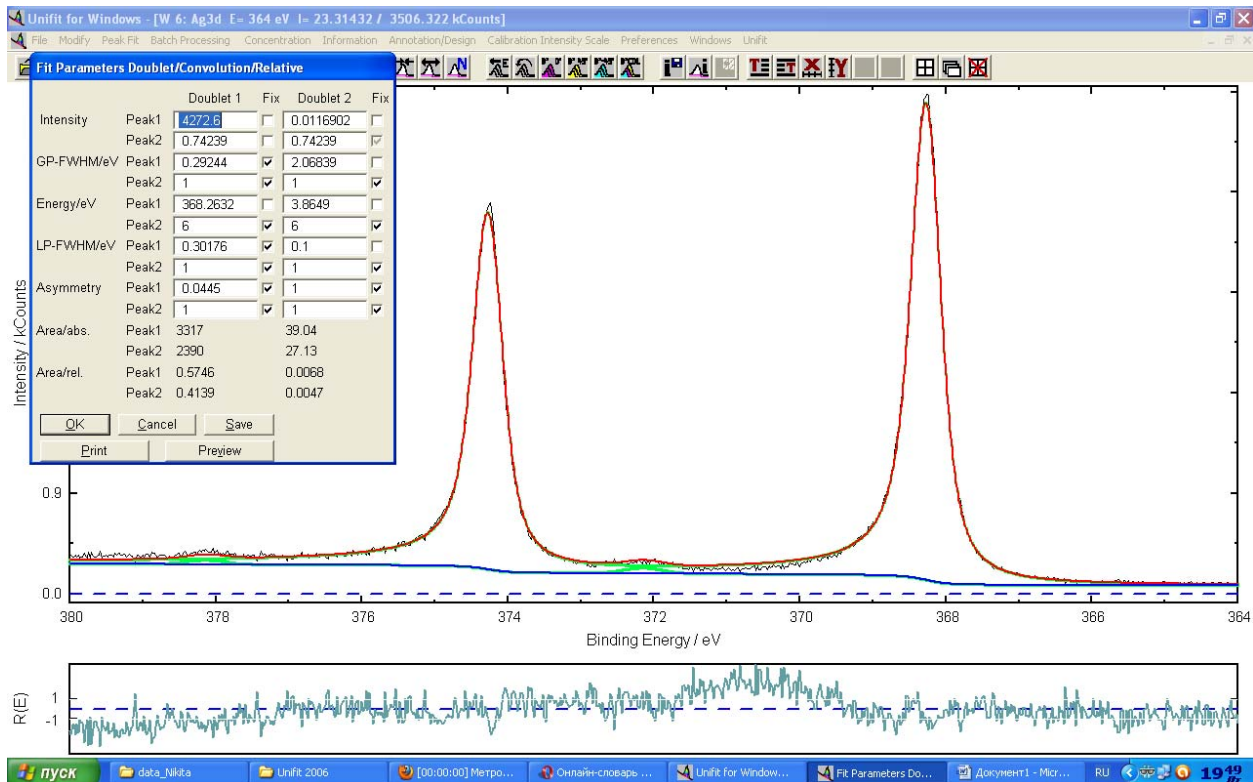
4. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 20eV, step 20meV.



5. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 20meV.

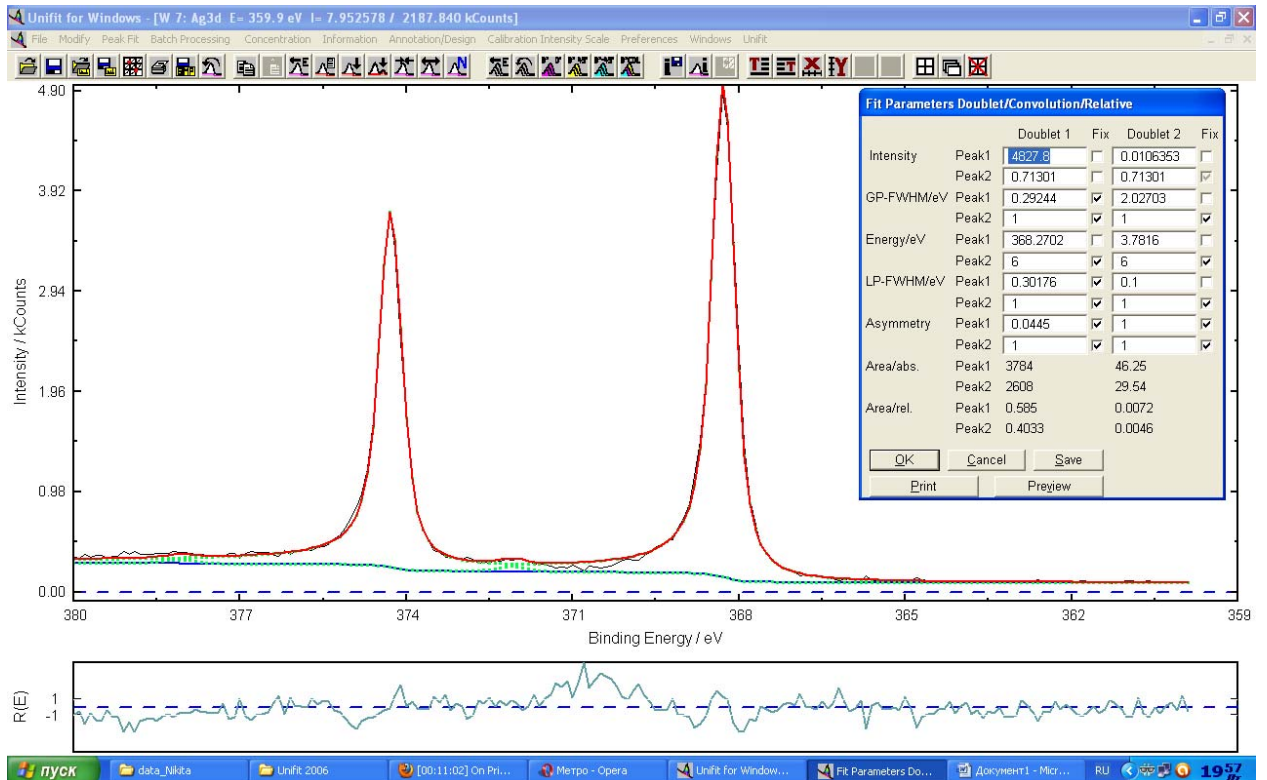


6. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 5eV, step 20meV.



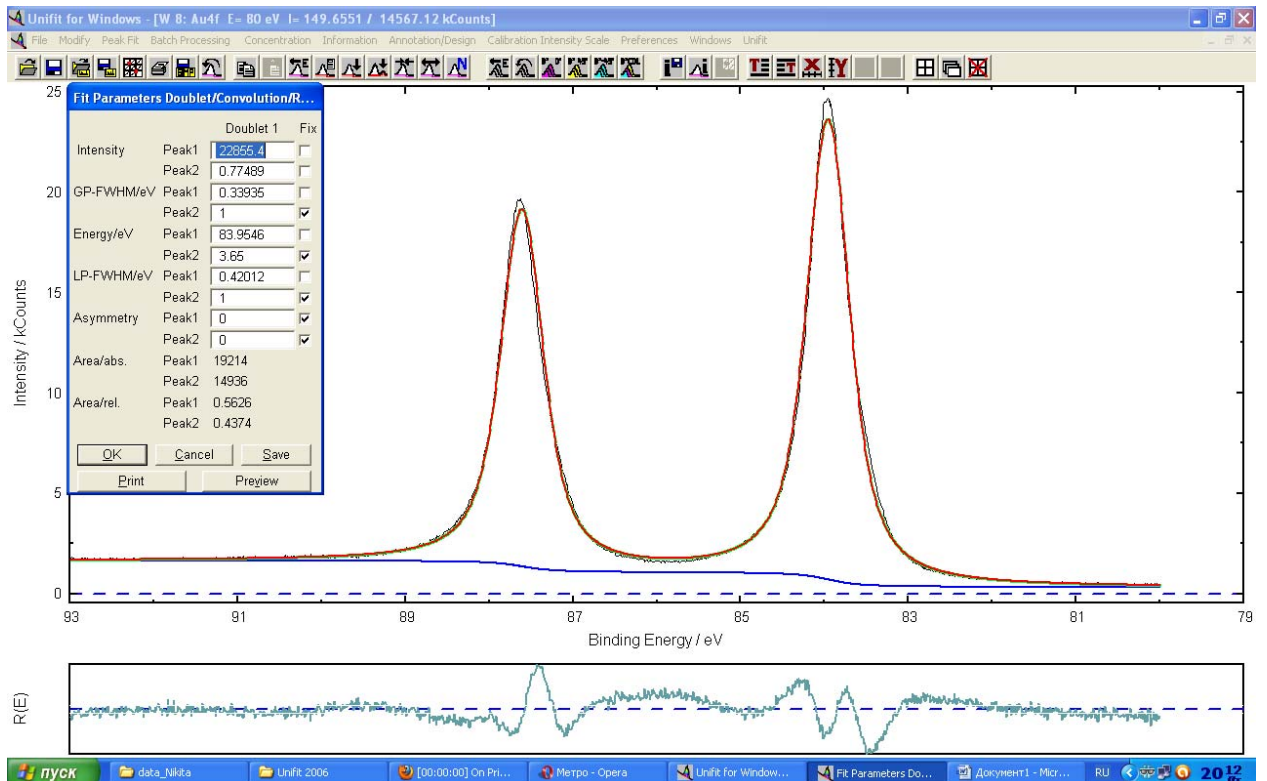


## 7. Al K $\alpha$ (1486.69 eV), PE 5eV, step 100meV.

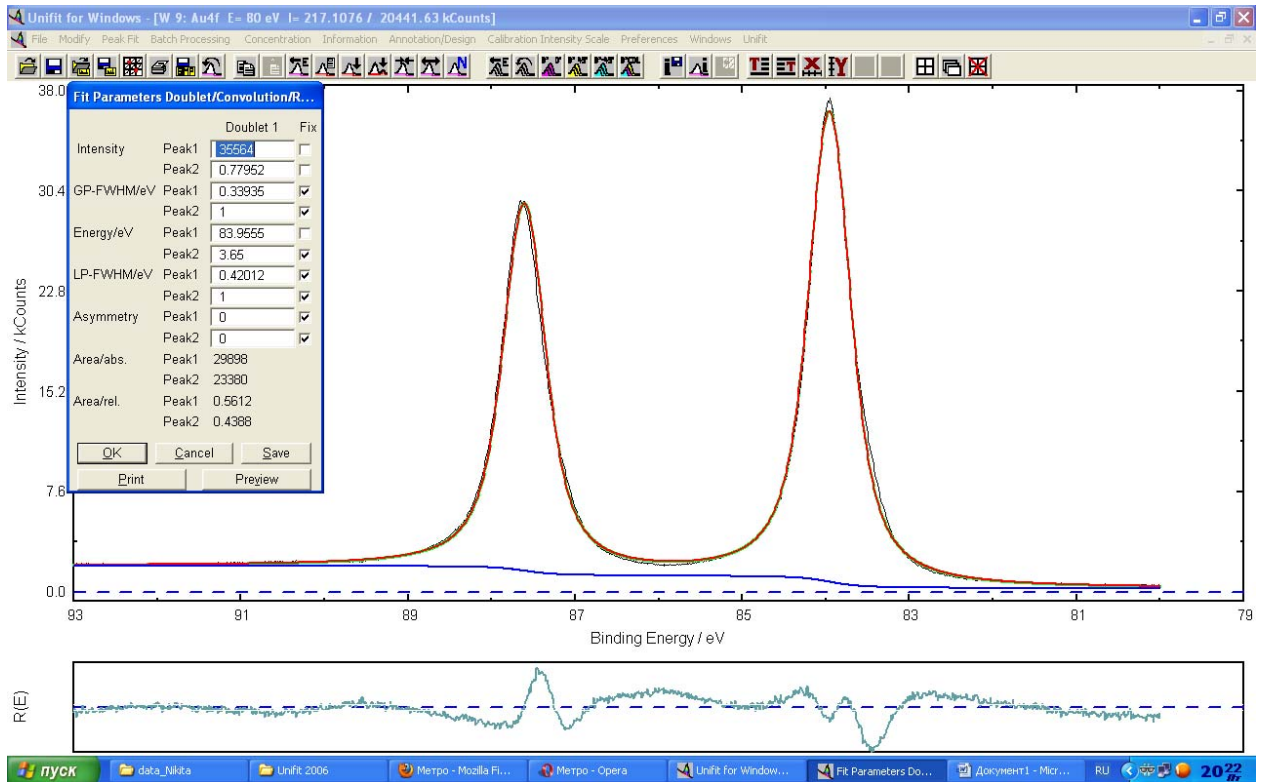


## Au 4f

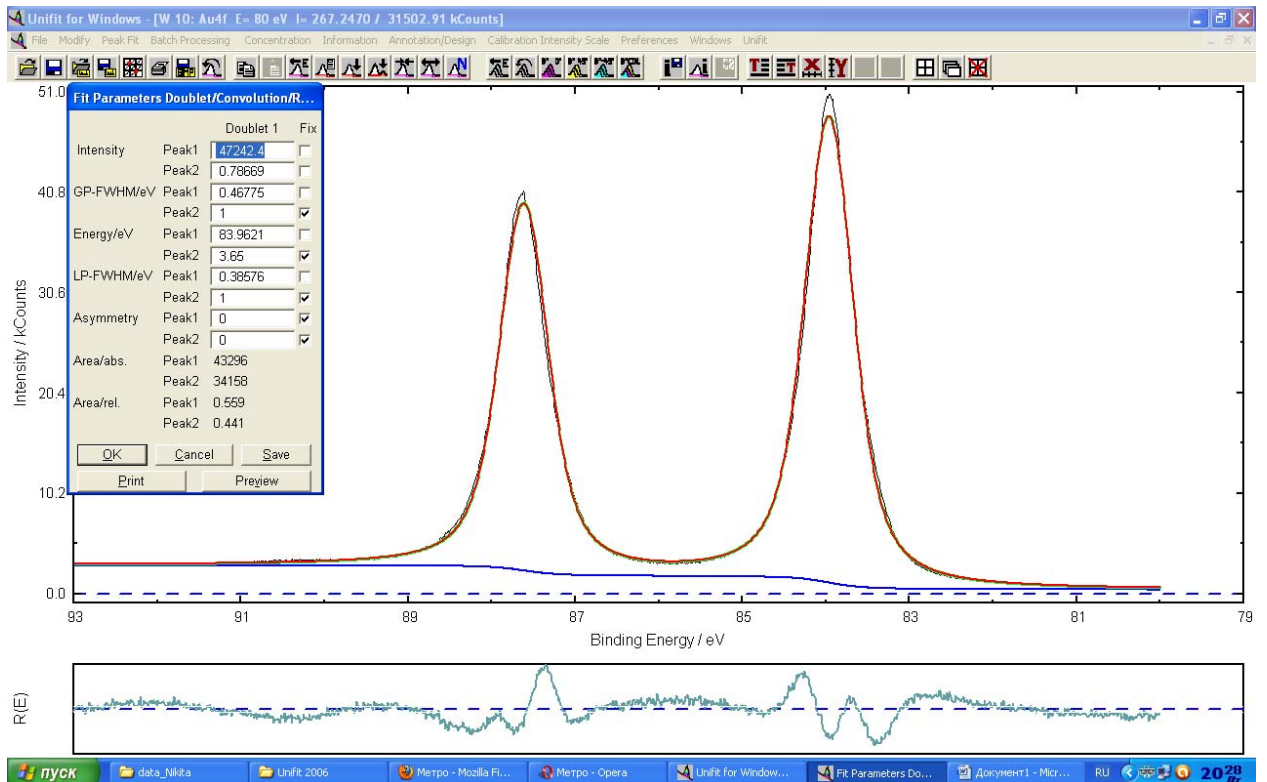
### 1. Al K $\alpha$ (1486.69 eV), PE 5eV, step 10meV.



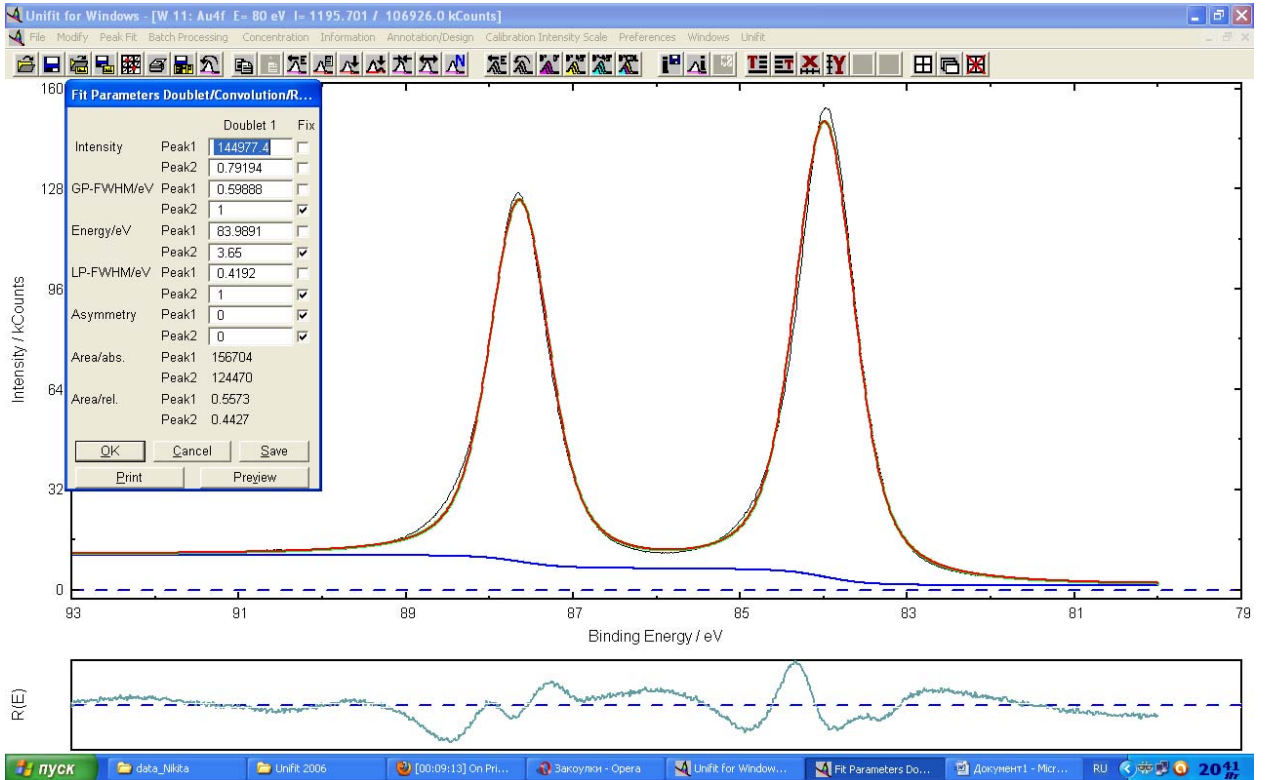
2. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 10eV, step 10meV.



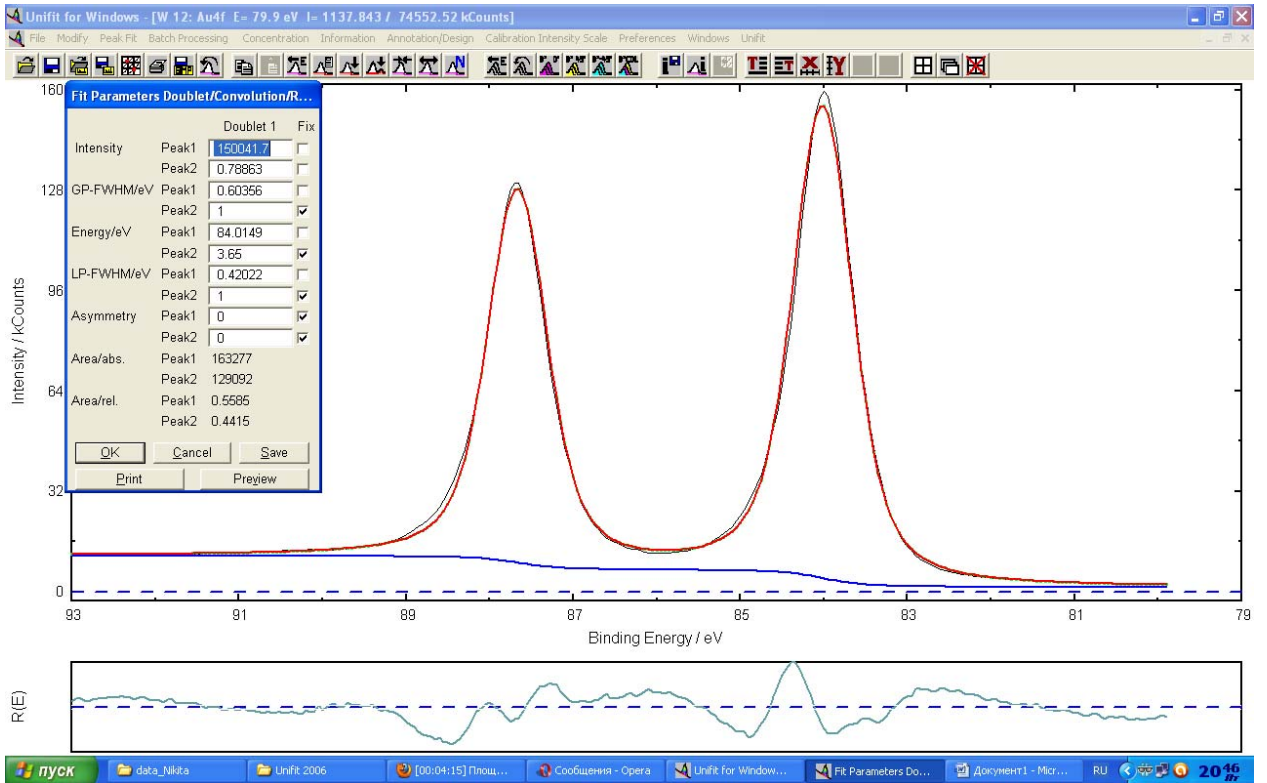
3. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 20eV, step 10meV.



4. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 10meV.

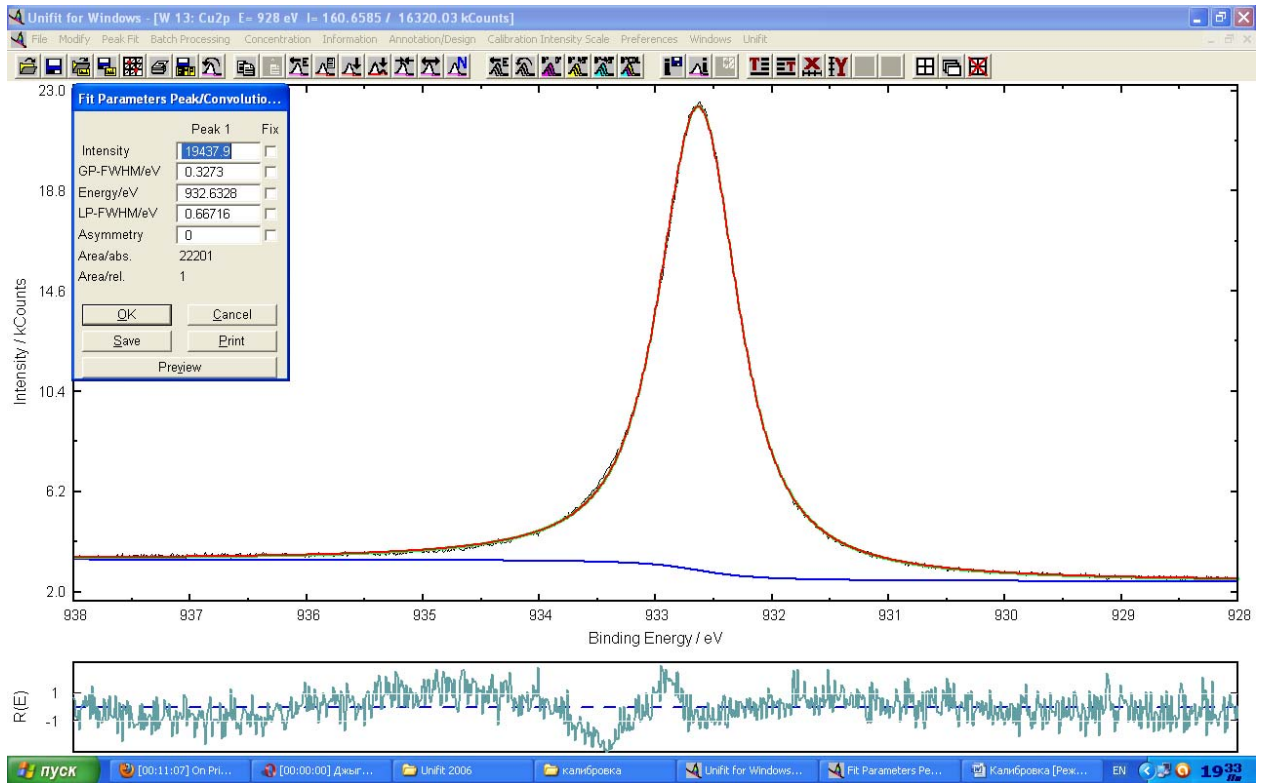


5. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 50meV.

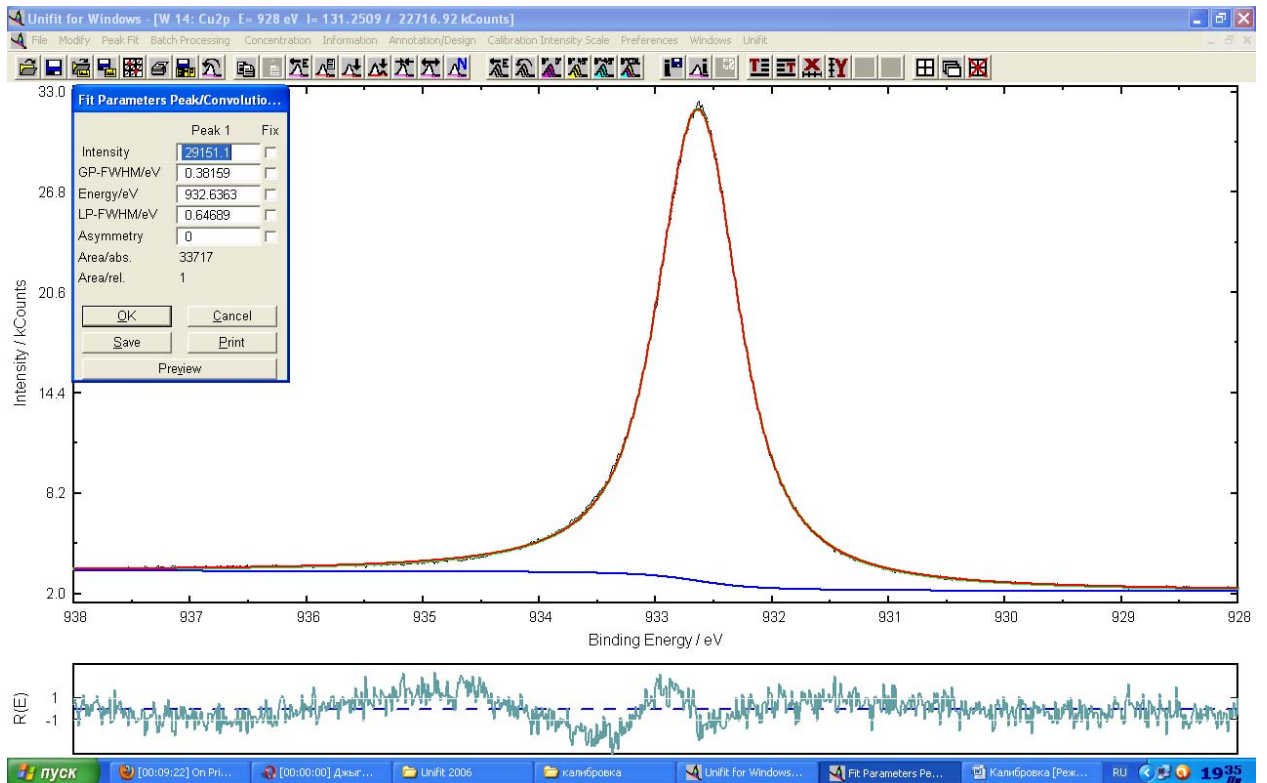


## Cu 2p

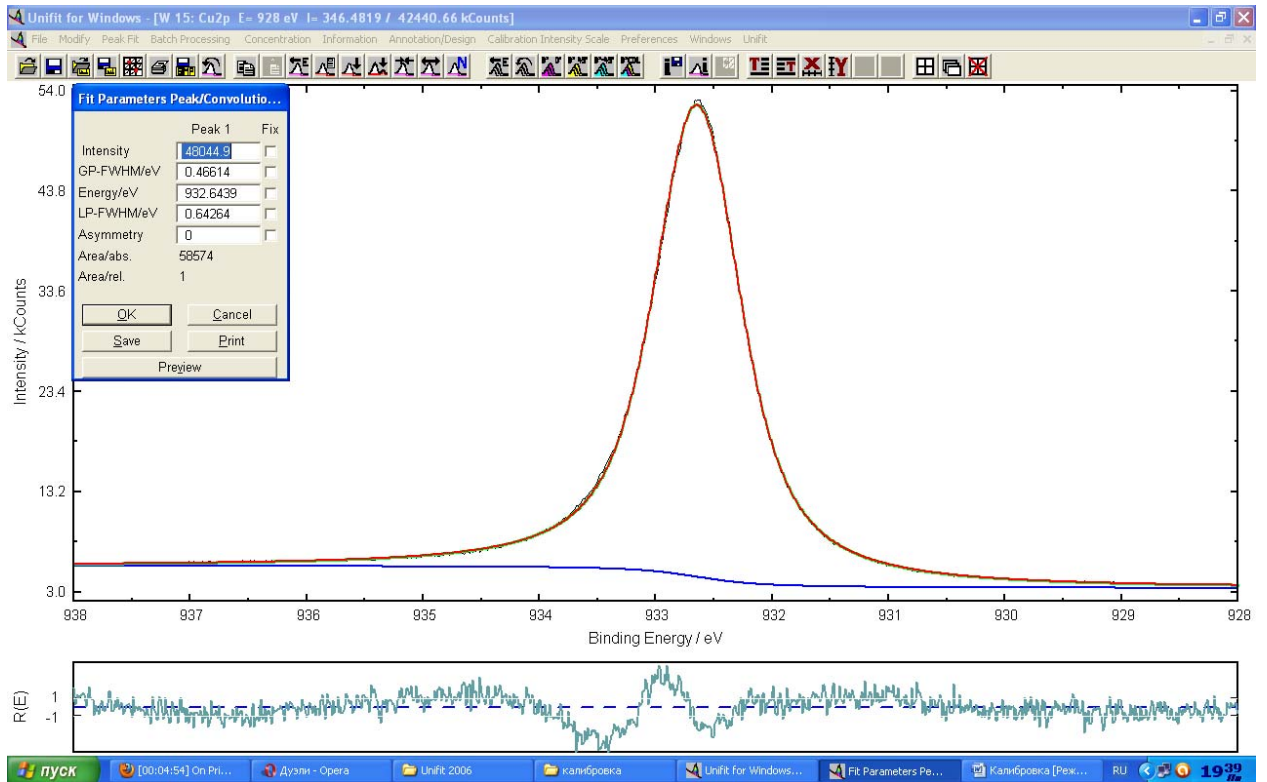
1. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 5eV, step 10meV.



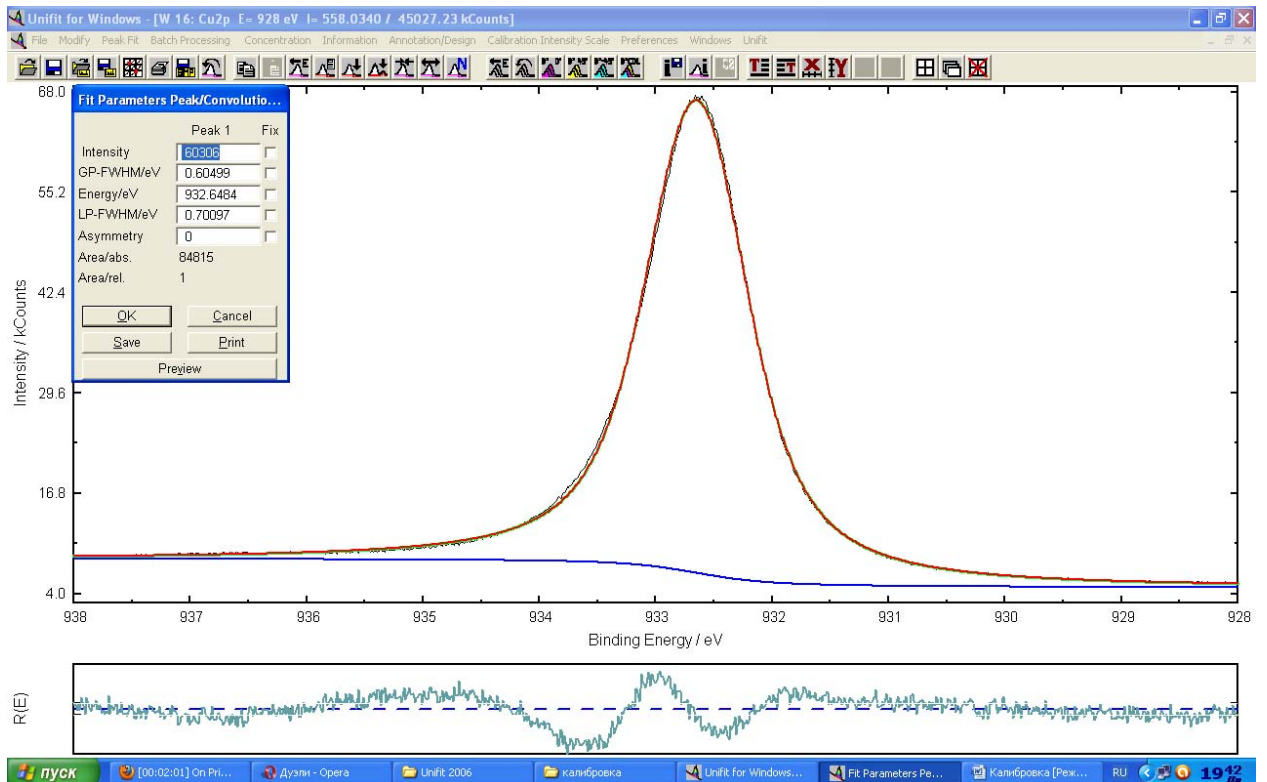
2. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 10eV, step 10meV.



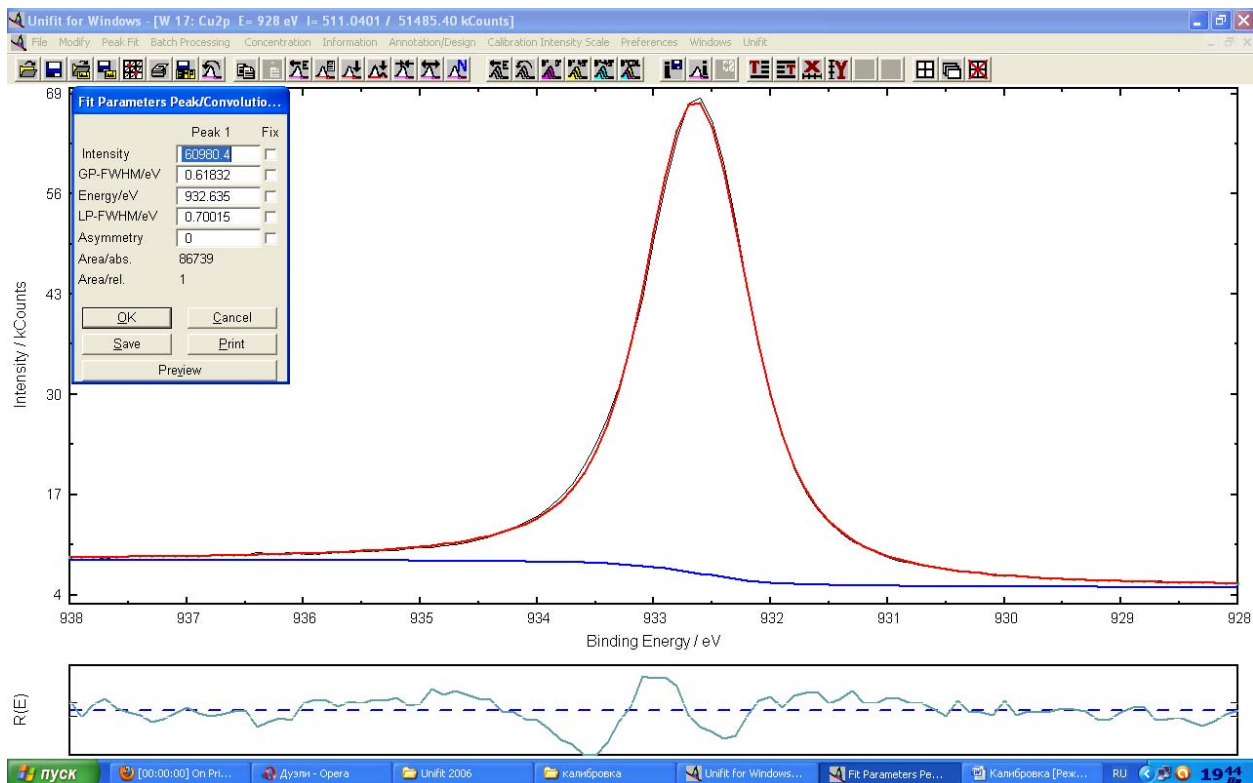
### 3. Al K $\alpha$ (1486.69 eV), PE 20eV, step 10meV.



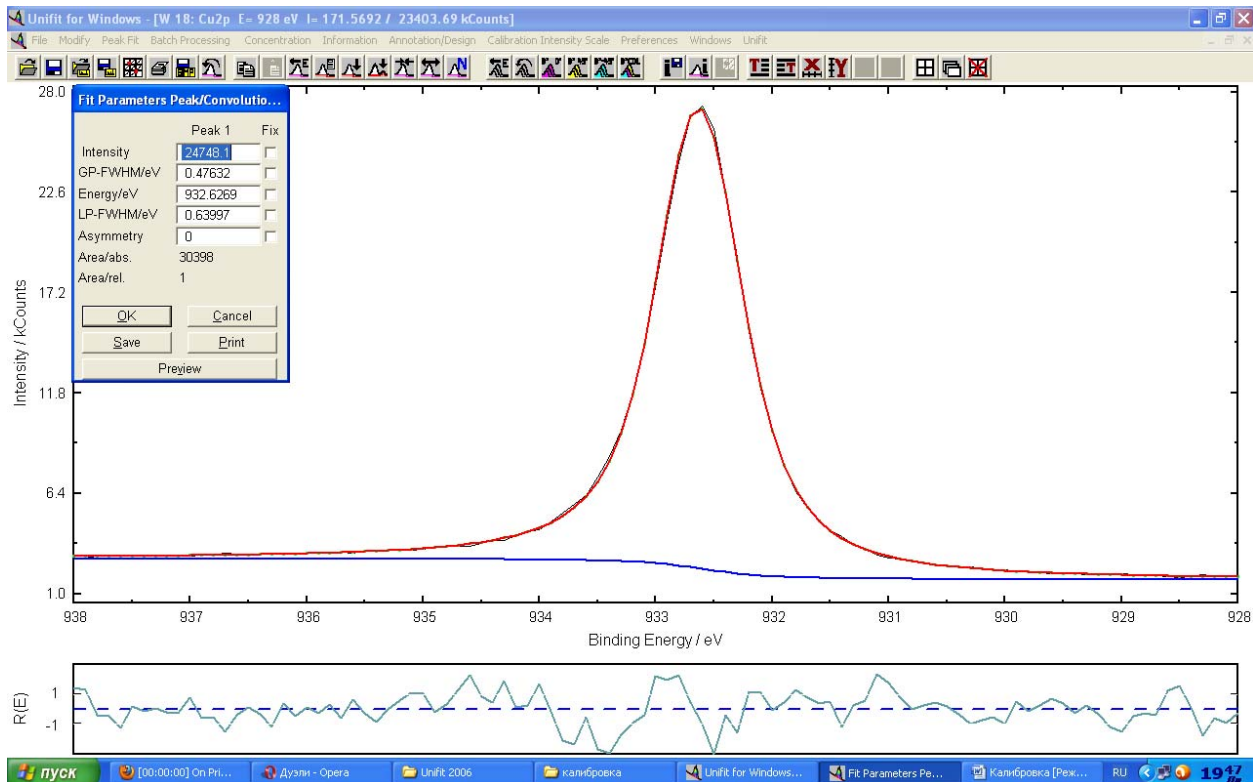
### 4. Al K $\alpha$ (1486.69 eV), PE 40eV, step 10meV.



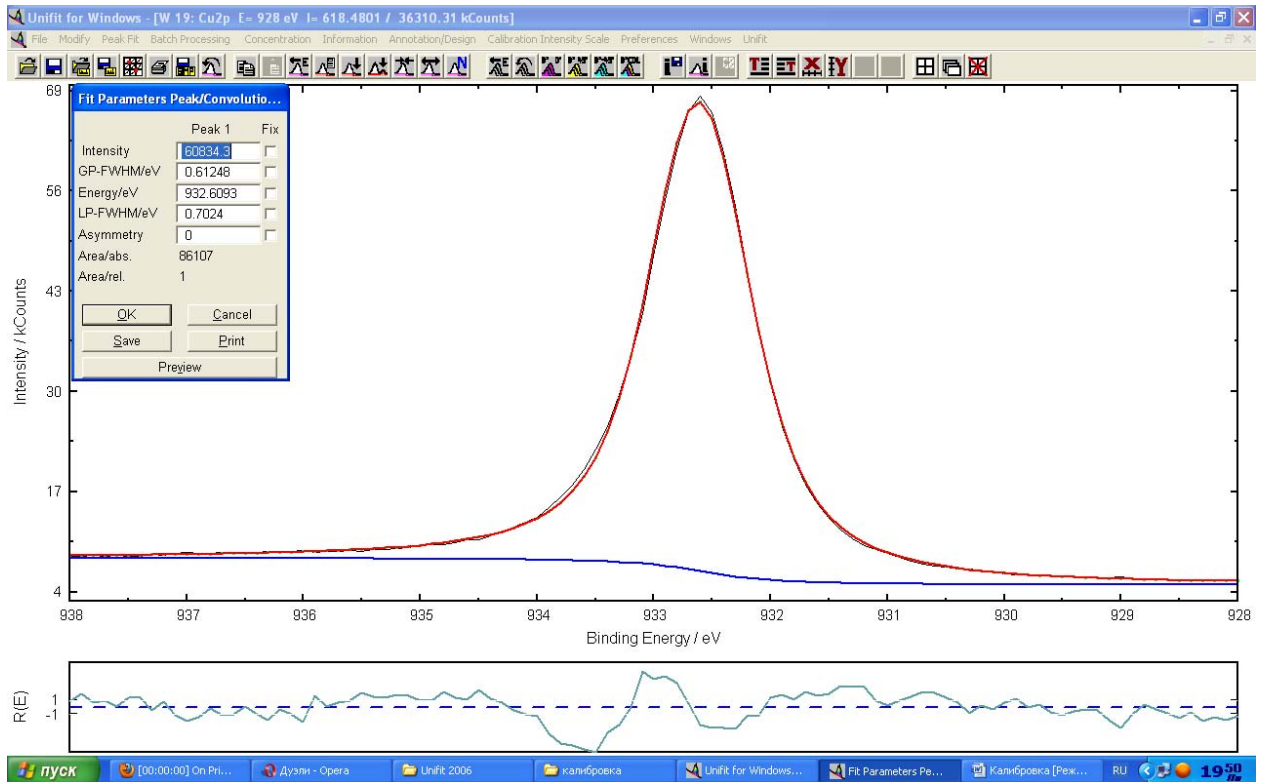
5. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 100meV.



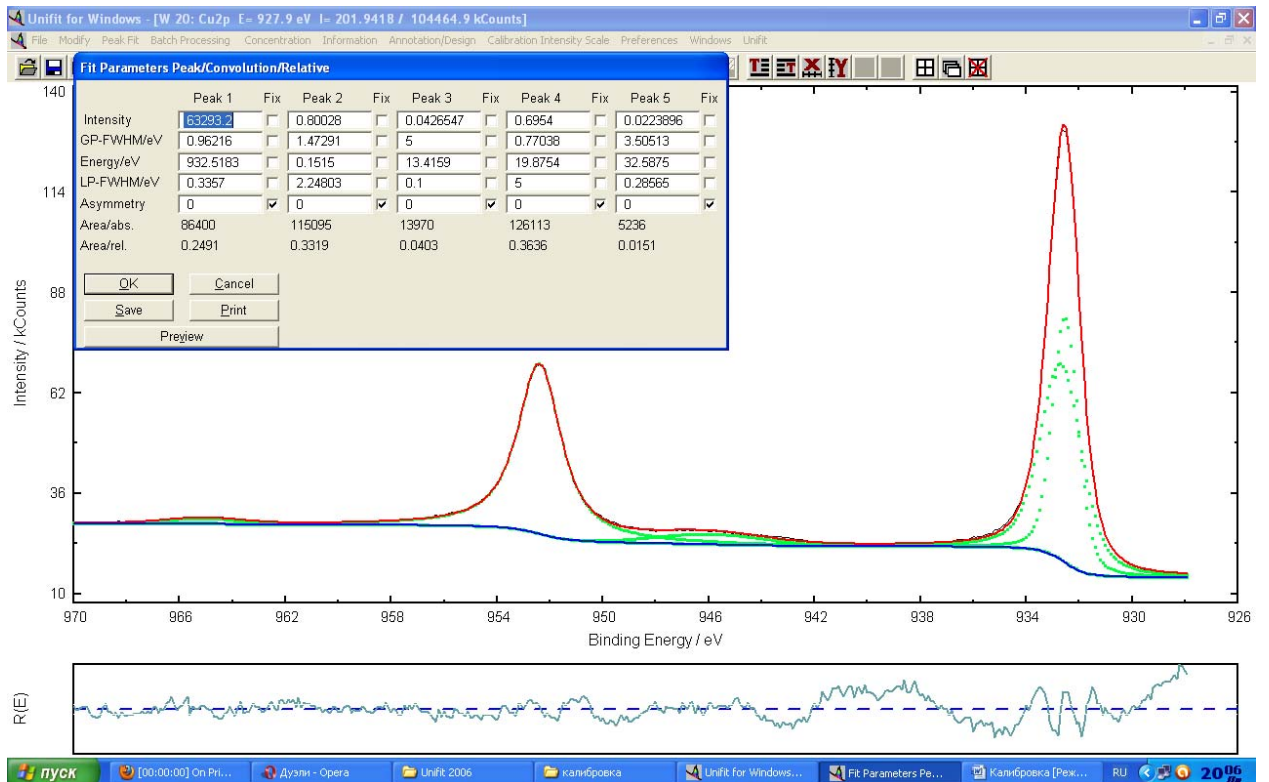
6. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 20eV, step 100meV.



7. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 100meV.

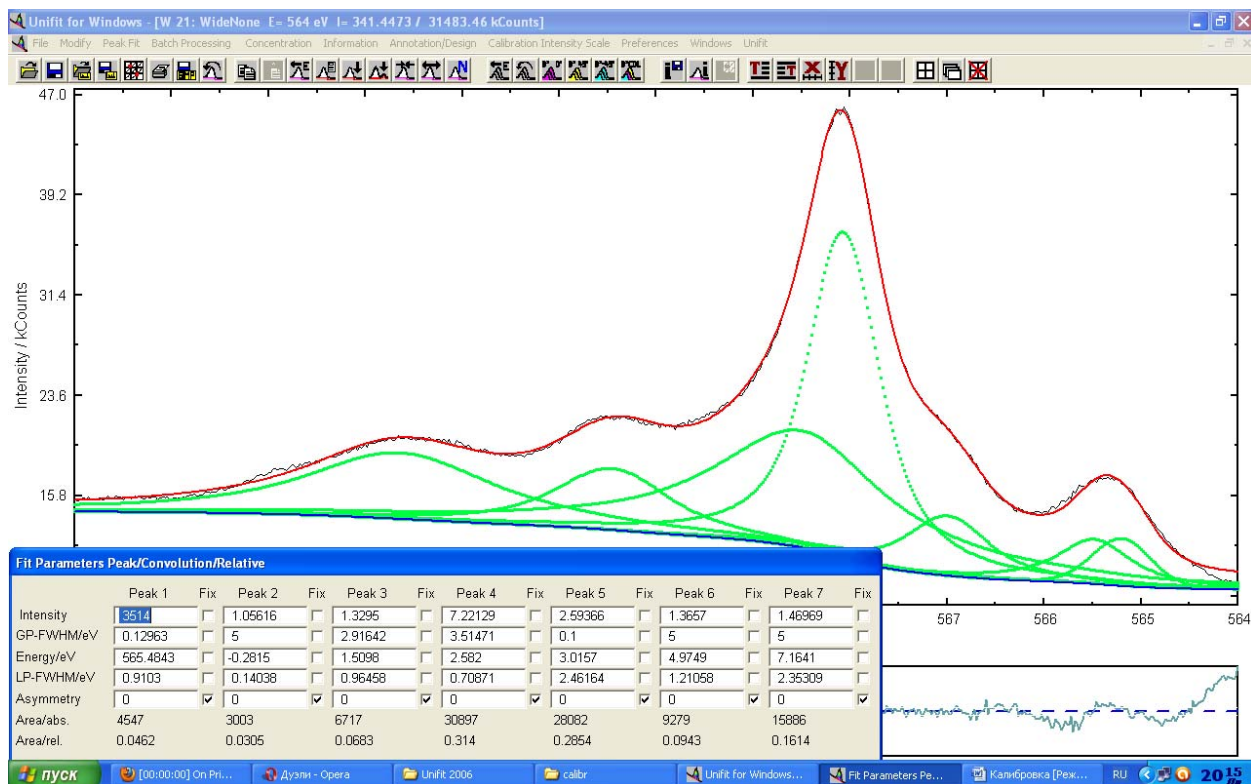


8. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 40eV, step 100meV.



9. Al K $\alpha$  (1486.69 eV), PE 20eV, step 20meV.

Cu\_KLL





## Pt\_TiO<sub>2</sub>\_C

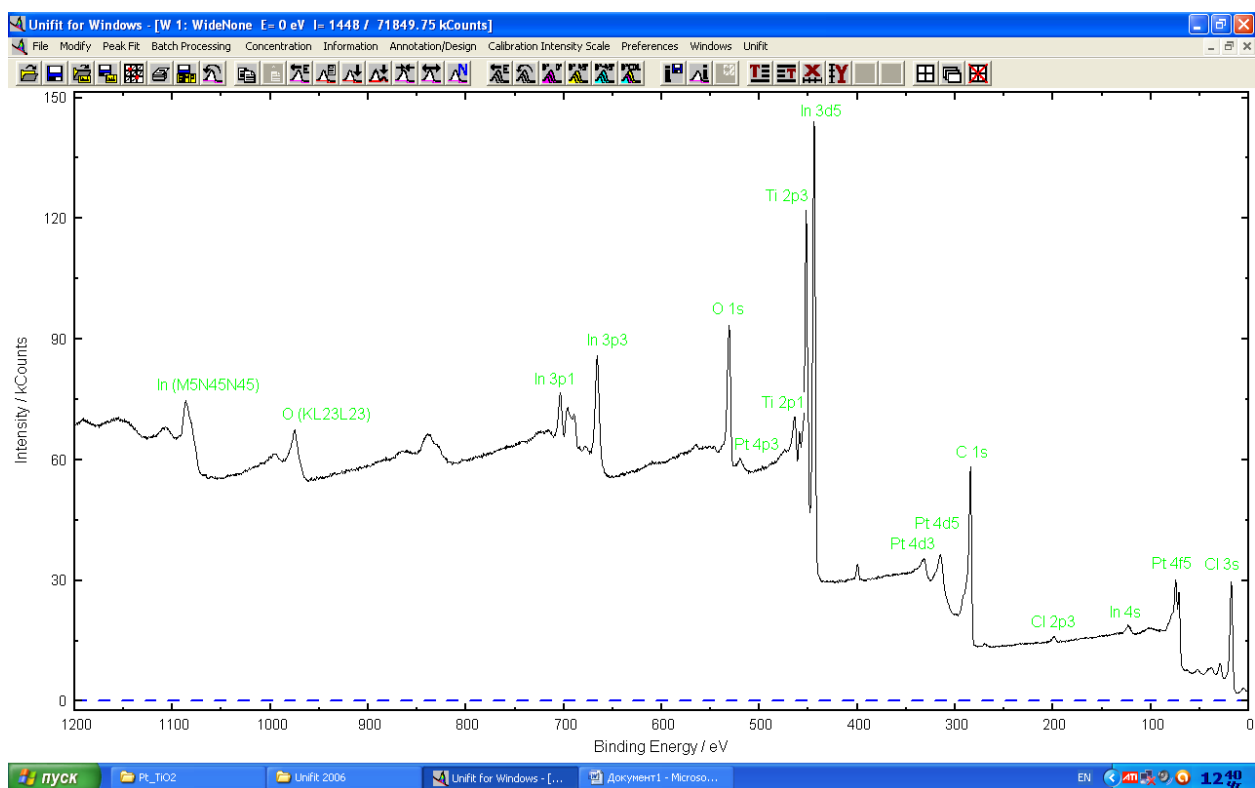
Описание образца: Pt\_TiO<sub>2</sub>\_C\_A3.

Приготовление образца: углеродные нанотрубки приклеивались на поверхность In, закрывали всю поверхность.

Условия съемки спектров:

- Прибор AXIS ULTRA DLD, Al K $\alpha$  – излучение (1486.69eV)
- Условия съемки PE 10 и 40eV (для количественного анализа), ток эмиссии 10 mA
- Глубина анализа ~ 10 атомных слоев
- Площадь анализируемой поверхности ~ 1 см<sup>2</sup>
- Обзорный спектр; C1s, Ti2p<sub>3/2</sub>, In3d, Pt4f (при PE 10 и 40eV); O1s, Cl2p (при PE 40eV), Pt4f (металлич., при PE 10eV) – для определения асимметрии и др. параметров пика Pt

## Обзорный спектр



### Спектральные характеристики – положение линий:

C 1s, eV	O 1s, eV	Pt 4f, eV	Ti 2p <sub>3/2</sub> , eV	In 3d, eV	Cl 2p, eV
284.3 (30%) Графит, 285.2 (40%) -CH <sub>2</sub> -группы, 287.6 (17%) -C*OОН окисленного графита, 292.2 (13%)	530.6 (35%) оксидный, 532.0 (65%) -COOH окисленного графита	70.9 (73%) Наночастицы металл. Pt, 71.7 (11%) Кластеры Pt, 78.0 (16%) Частицы Pt, не имеющие контакта с нанотрубками	459.2 в форме TiO <sub>2</sub> (анатаз или рутил)	443.8 (39%) металл. In, 444.8 (61%) в форме In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	198.9 (58%), 200.7 (42%)

### Состав поверхности:

ат. %	C	O	Pt	Ti	In	Pt/Ti
PE = 40 eV	72.5 %	16.15 %	3.35 %	0.9 %	7.1 %	3.8
PE = 10 eV	88.7 %	-	4.25 %	1.2 %	5.85 %	3.6

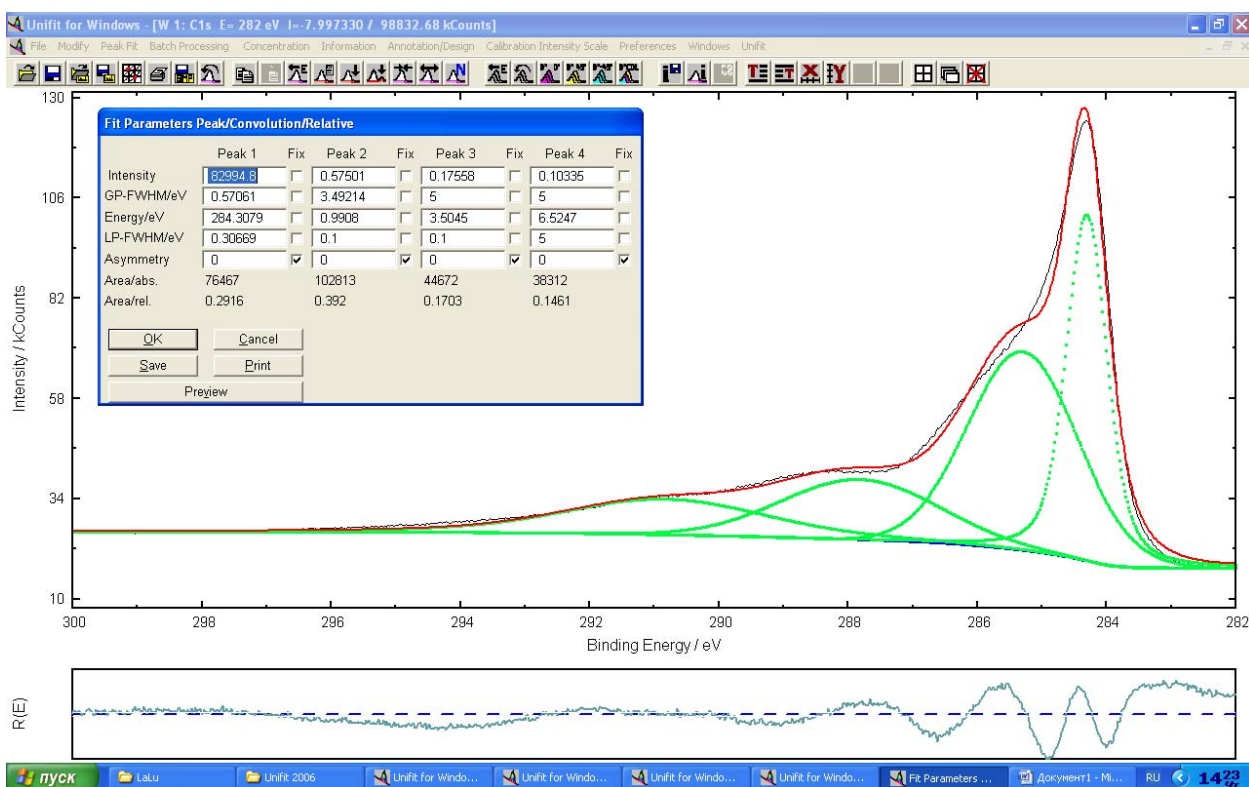
Отношение Pt/Ti приблизительно равно 3.5-4, C/Pt ≈ 21-22.

### Выводы:

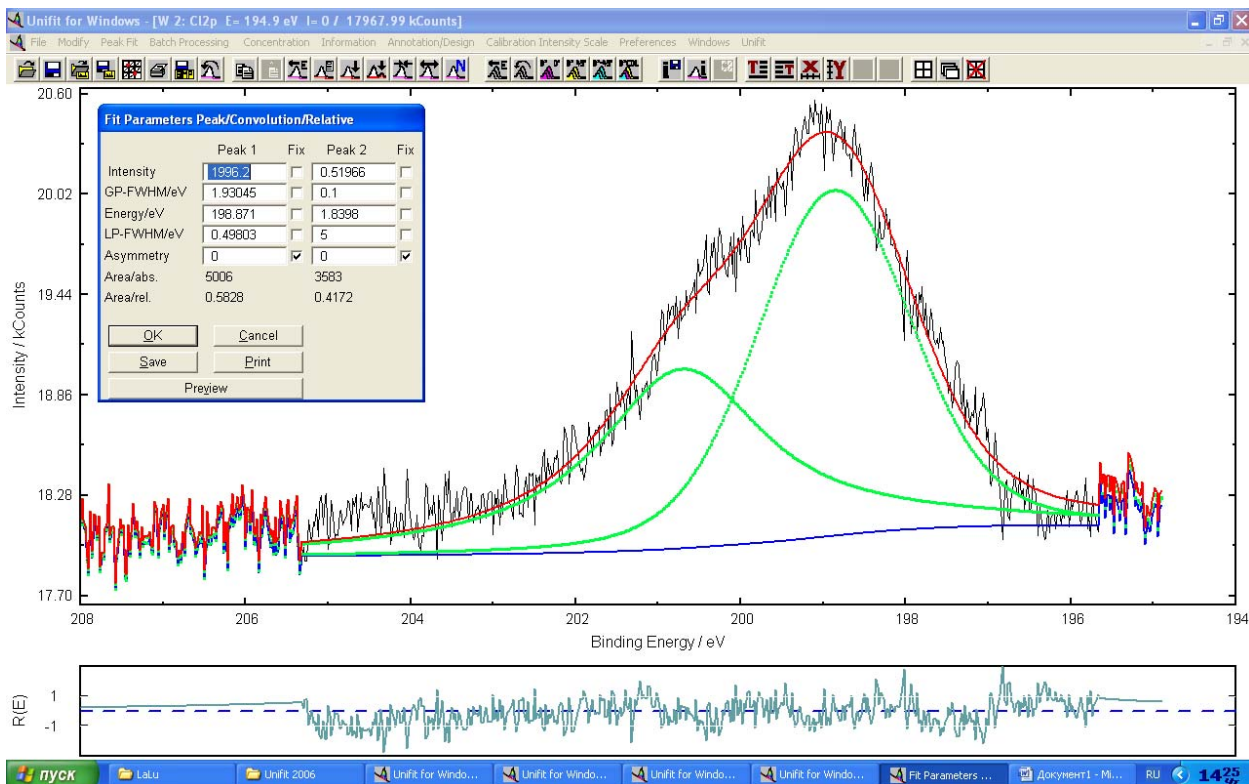
- В исследуемом образце Pt\_TiO<sub>2</sub>\_C\_A3 платина находится в 3 различных состояниях: 73% (наночастицы Pt) и 11% (кластеры Pt) непосредственно контактируют с углеродными нанотрубками, а 16% составляют частицы Pt, не имеющие контакта с нанотрубками;
- Титан в образце находится в форме диоксида Ti (анатаз или рутил), отношение Pt/Ti приблизительно равно 3.5-4;
- Спектры C1s и O1s свидетельствуют о том, что часть углеродных нанотрубок находится в окисленном состоянии (-COOH группы окисленного графита);
- Отношение C/Pt в исследуемом образце приблизительно равно 21-22.

Pass Energy = 40 eV.

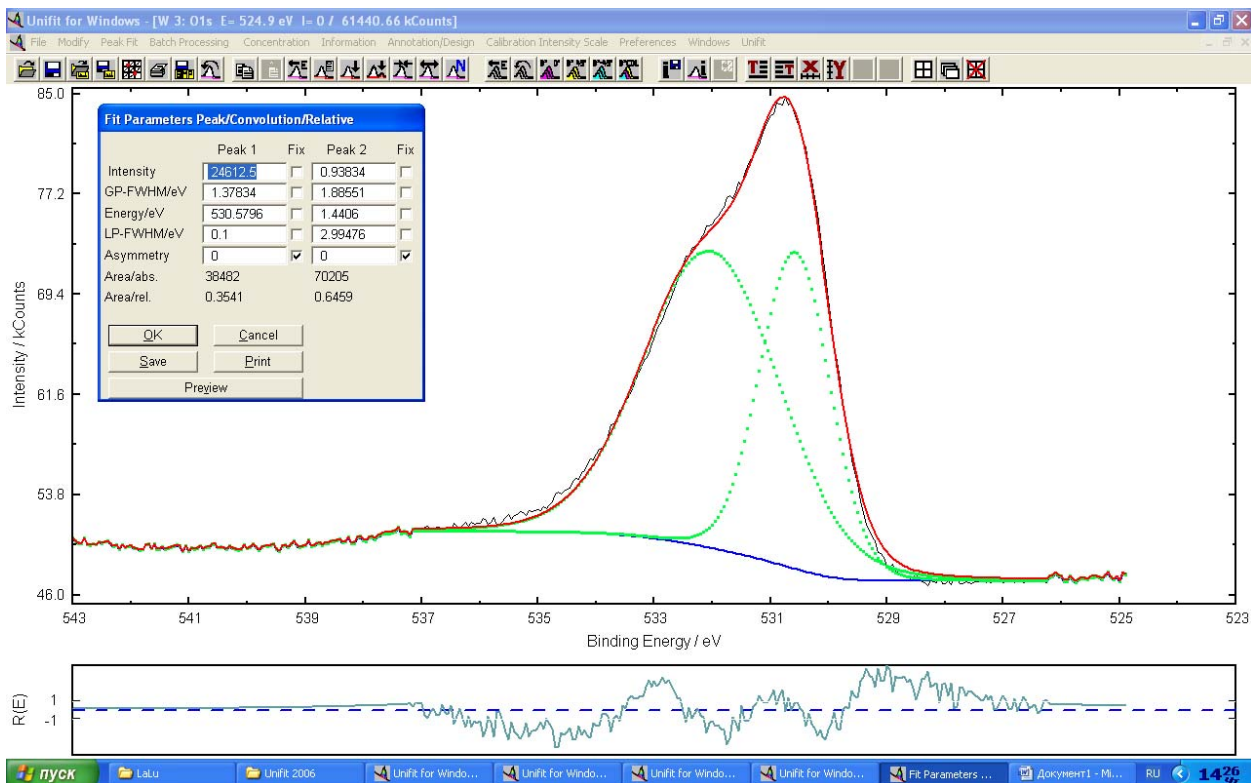
C 1s:



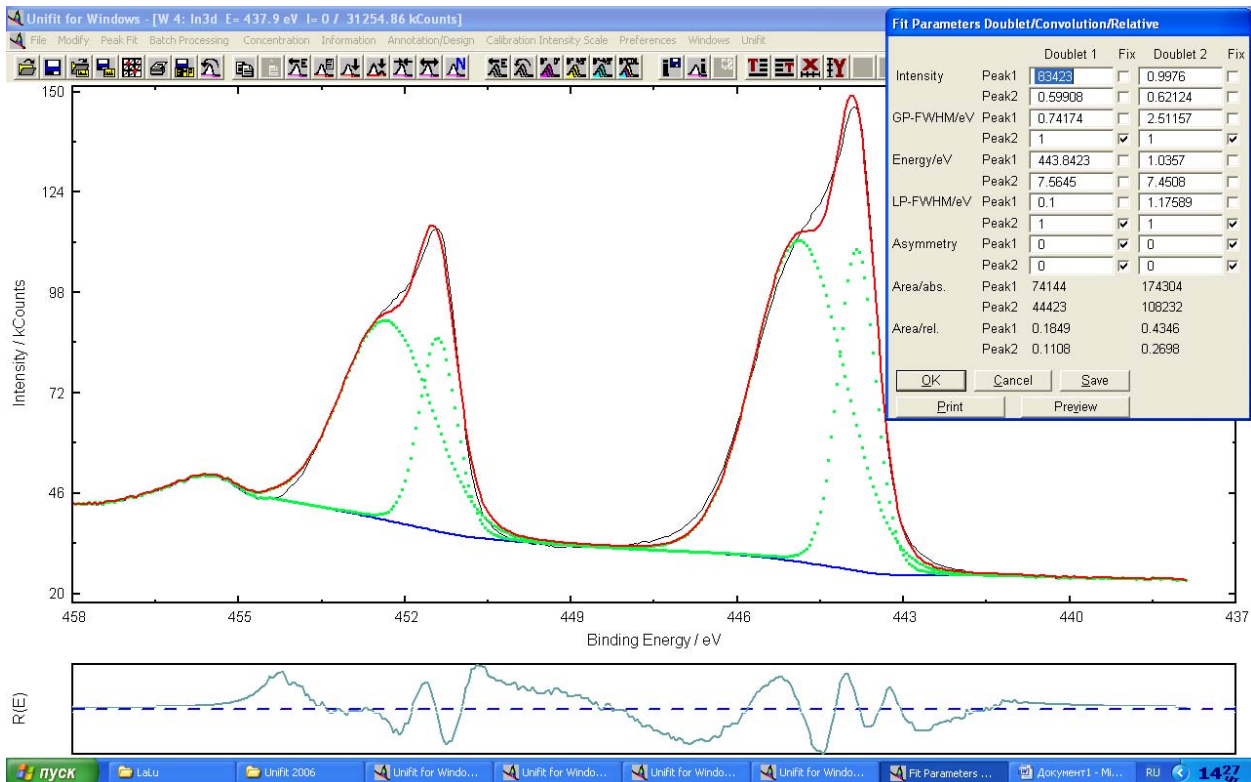
Cl 2p:



O 1s:

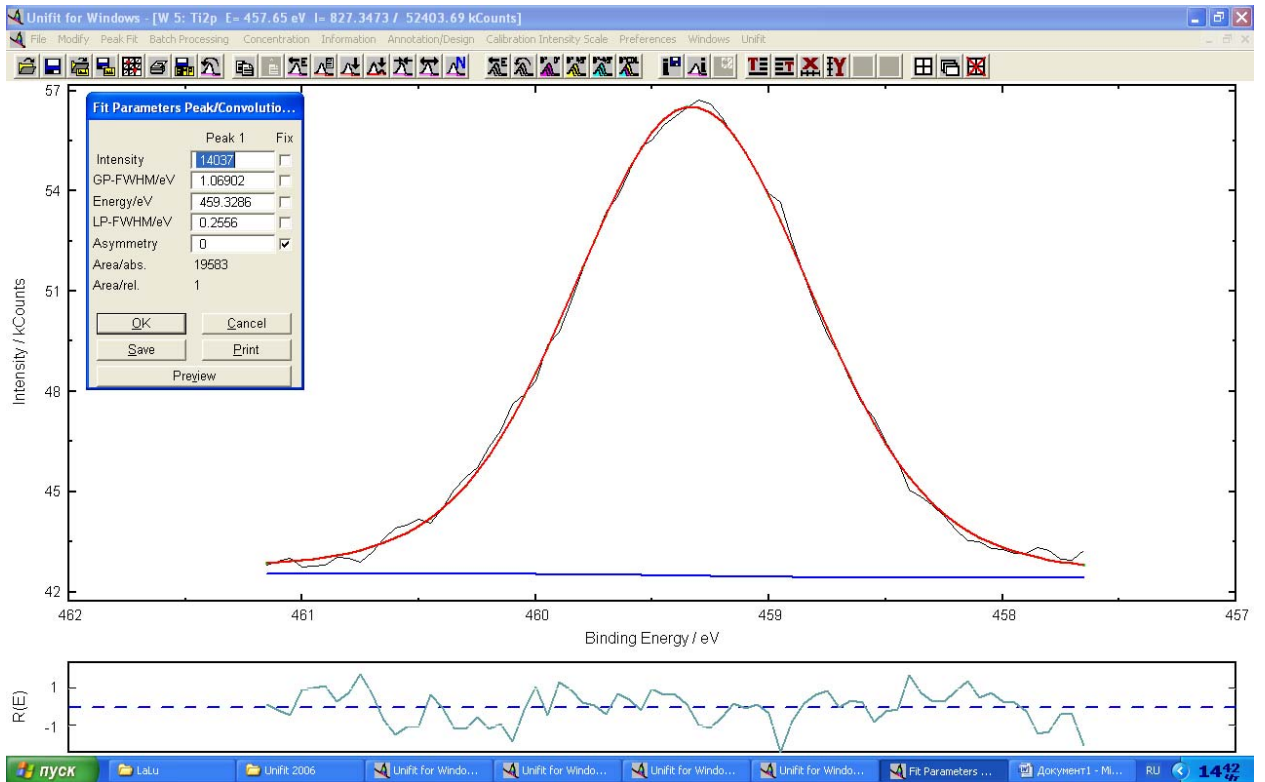


In 3d:



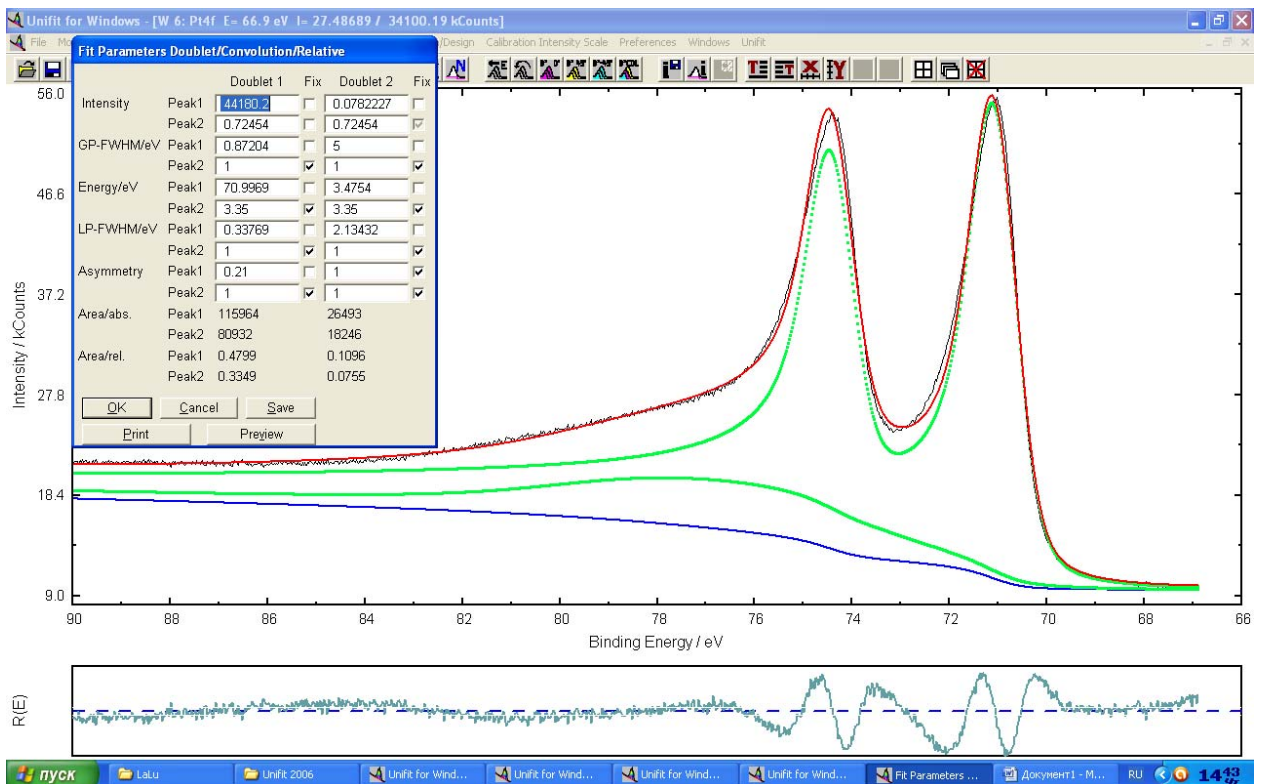
In – в форме металлического In ( $B_E = 443.8 \text{ eV}$ ) и  $\text{In}_2\text{O}_3$  ( $B_E = 444.8 \text{ eV}$ )

Ti 2p<sub>3/2</sub>:



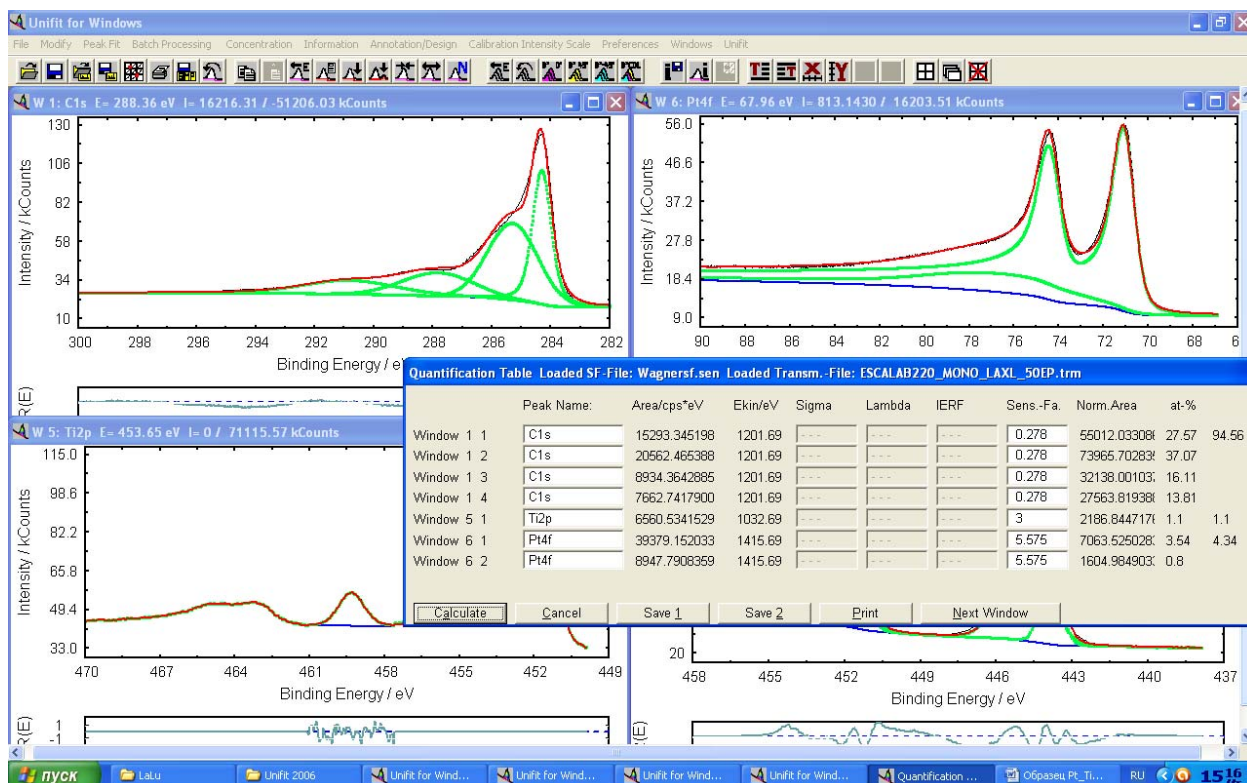
$E_B = 459.2$  eV. Ti – в форме TiO<sub>2</sub> (анатаз или рутил).

Pt4f:



Pt – в форме металлической Pt (3.54 ат.%) и атомов, отвечающих за подзарядку (0.8 ат.%)

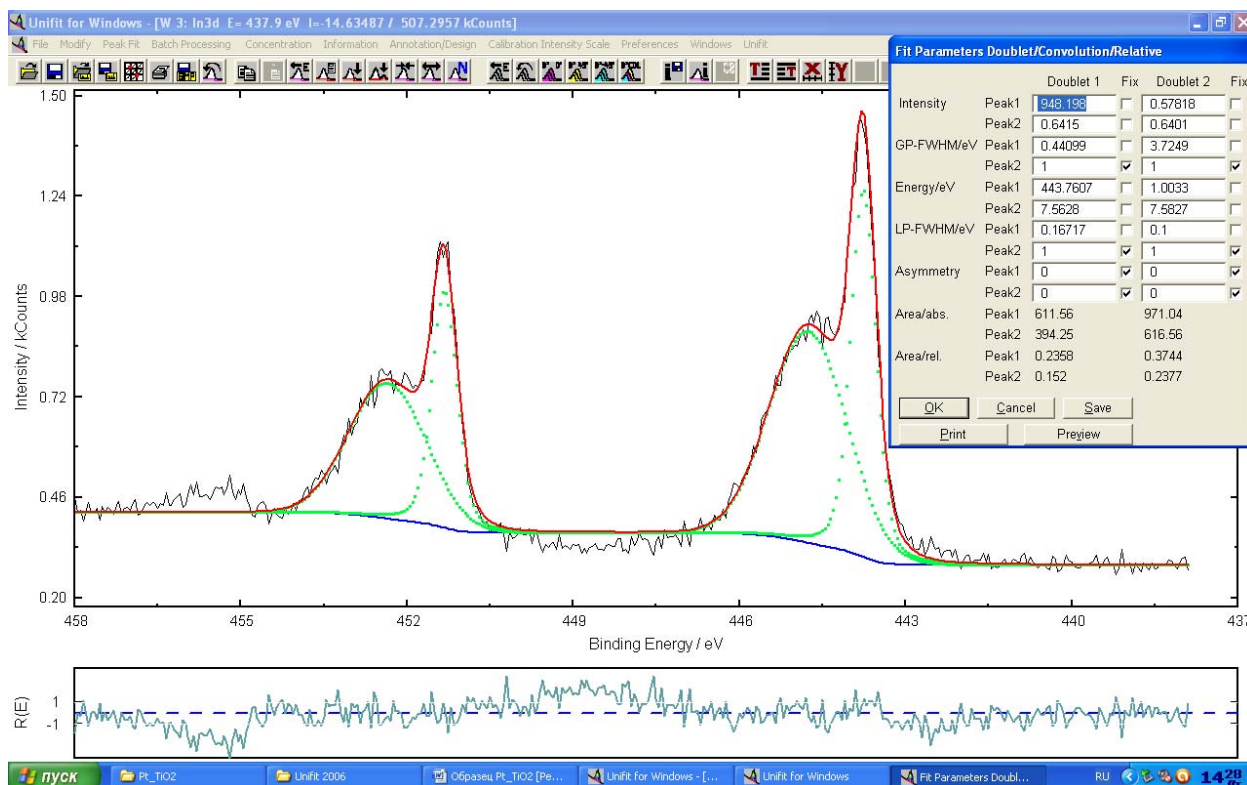
## Соотношение элементов:



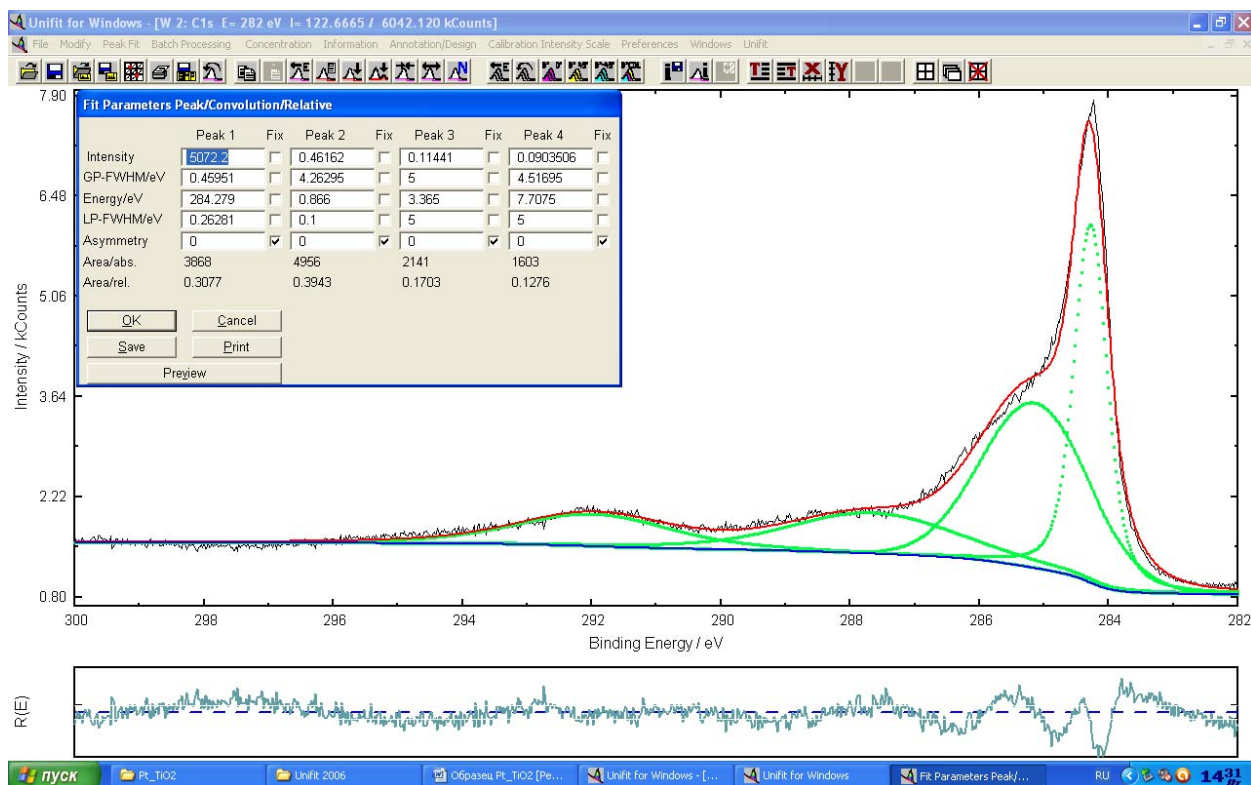
Отношение Pt/Ti = 4, C/Pt = 22.

Pass Energy = 10 eV.

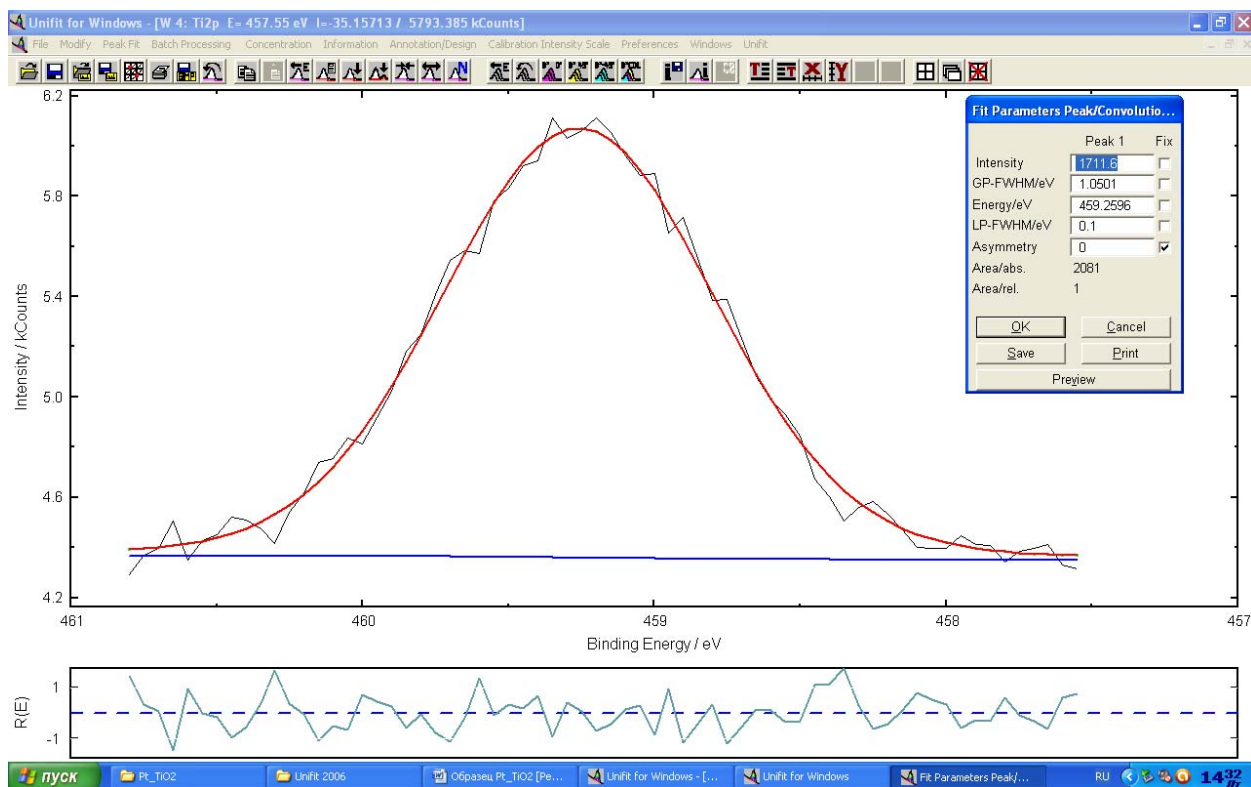
In 3d:



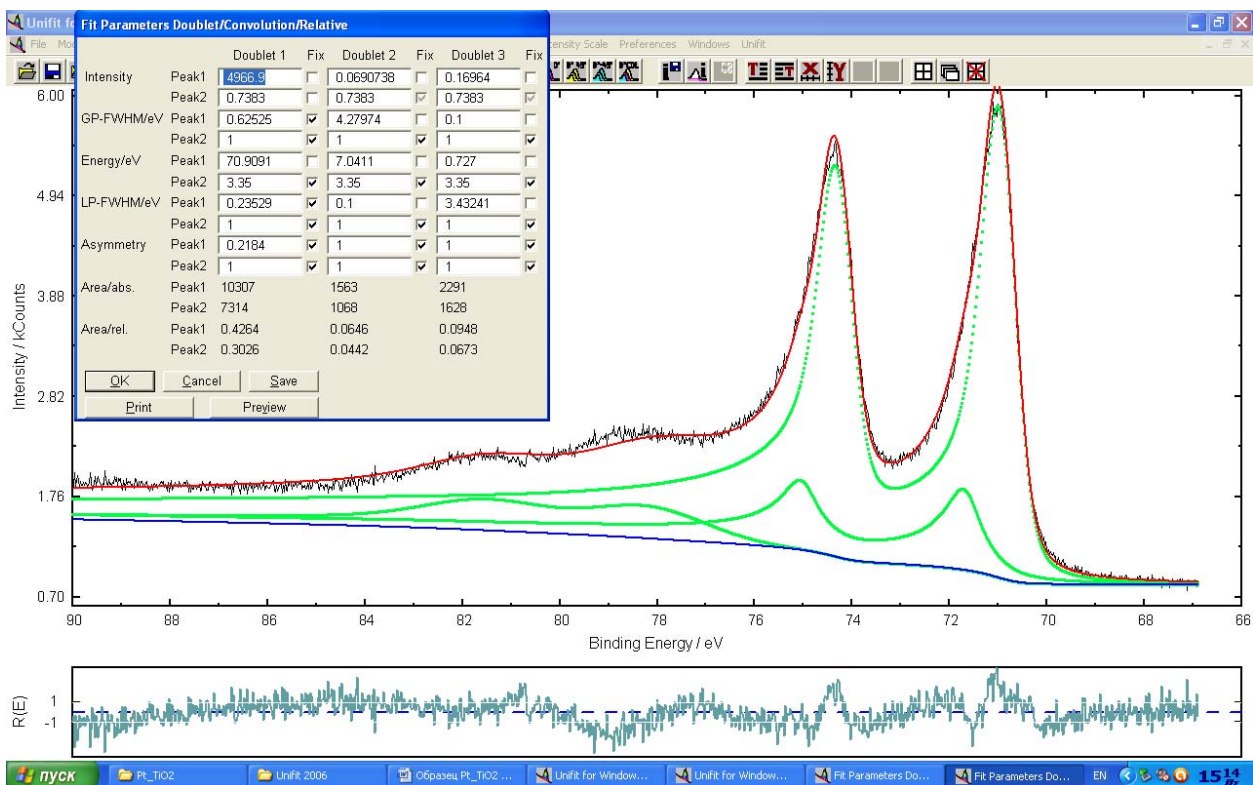
## C 1s:



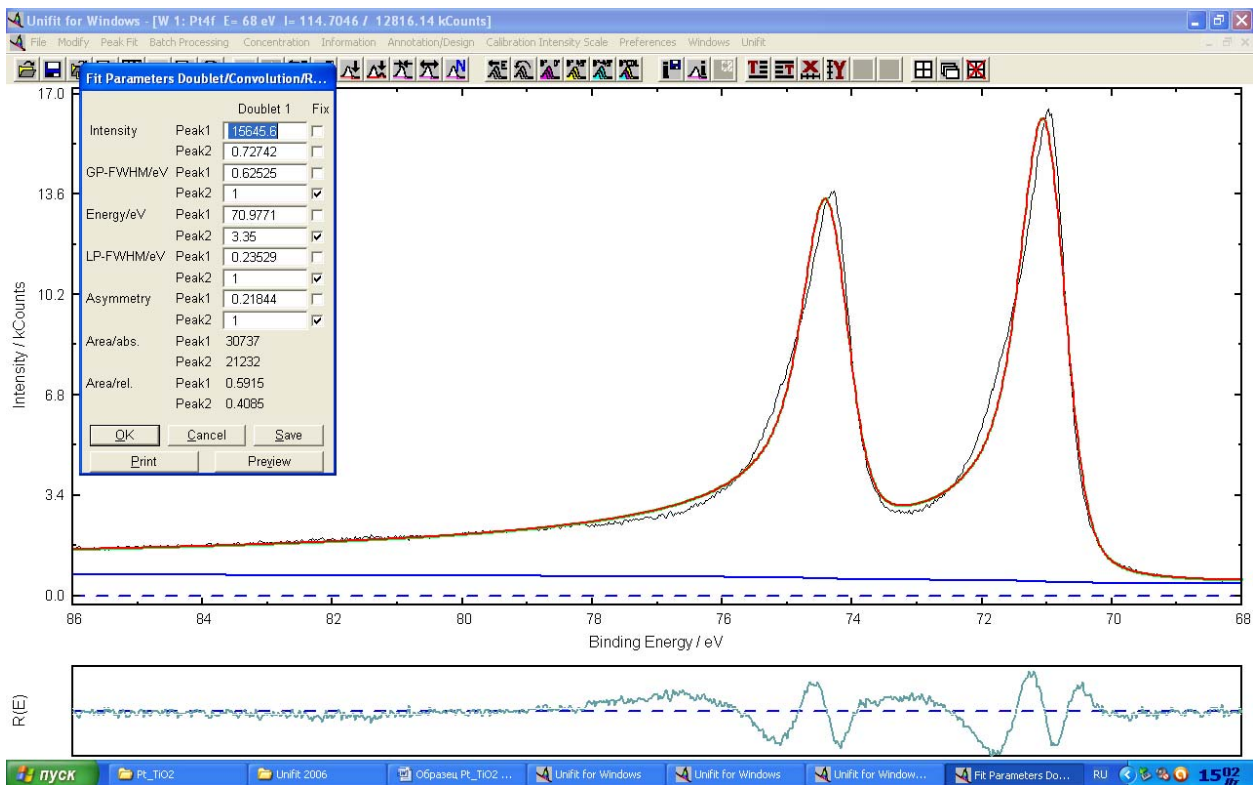
## Ti 2p:



Pt 4f:

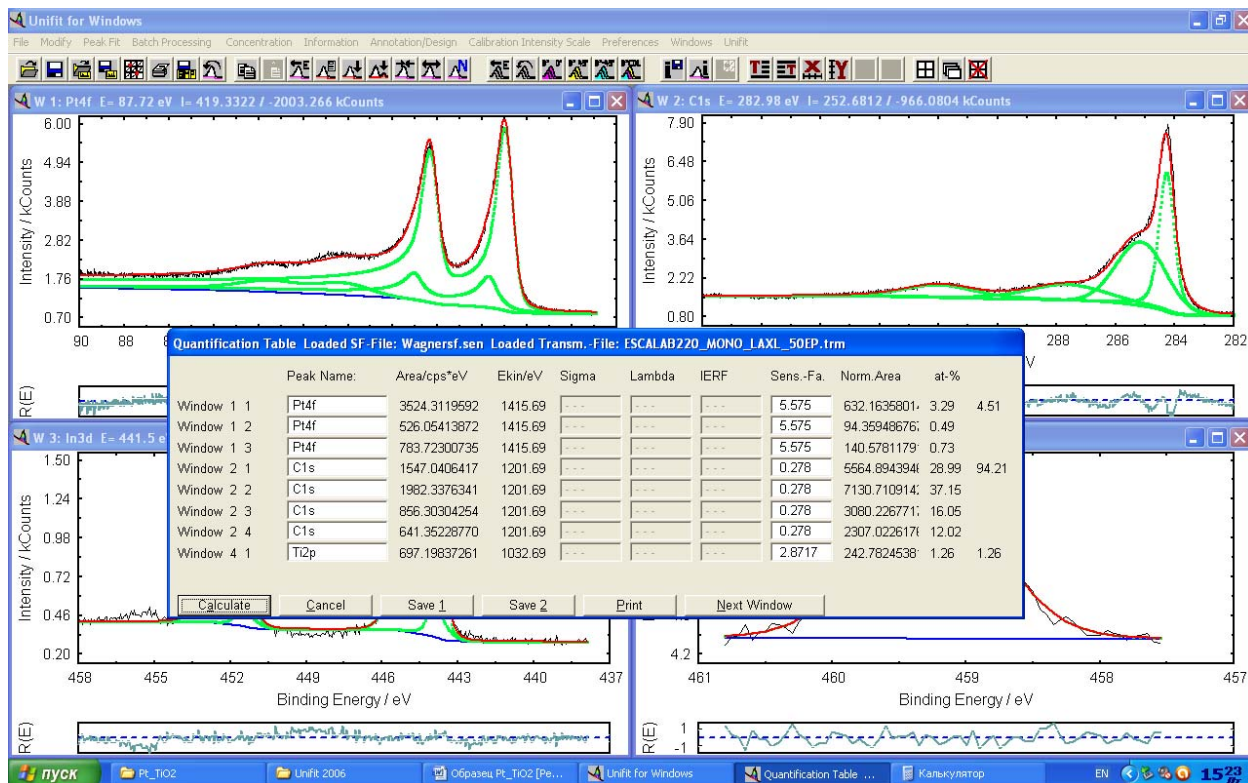


Pt 4f (металлич.) PE=10eV:





## Соотношение элементов:



## Клатратные соединения

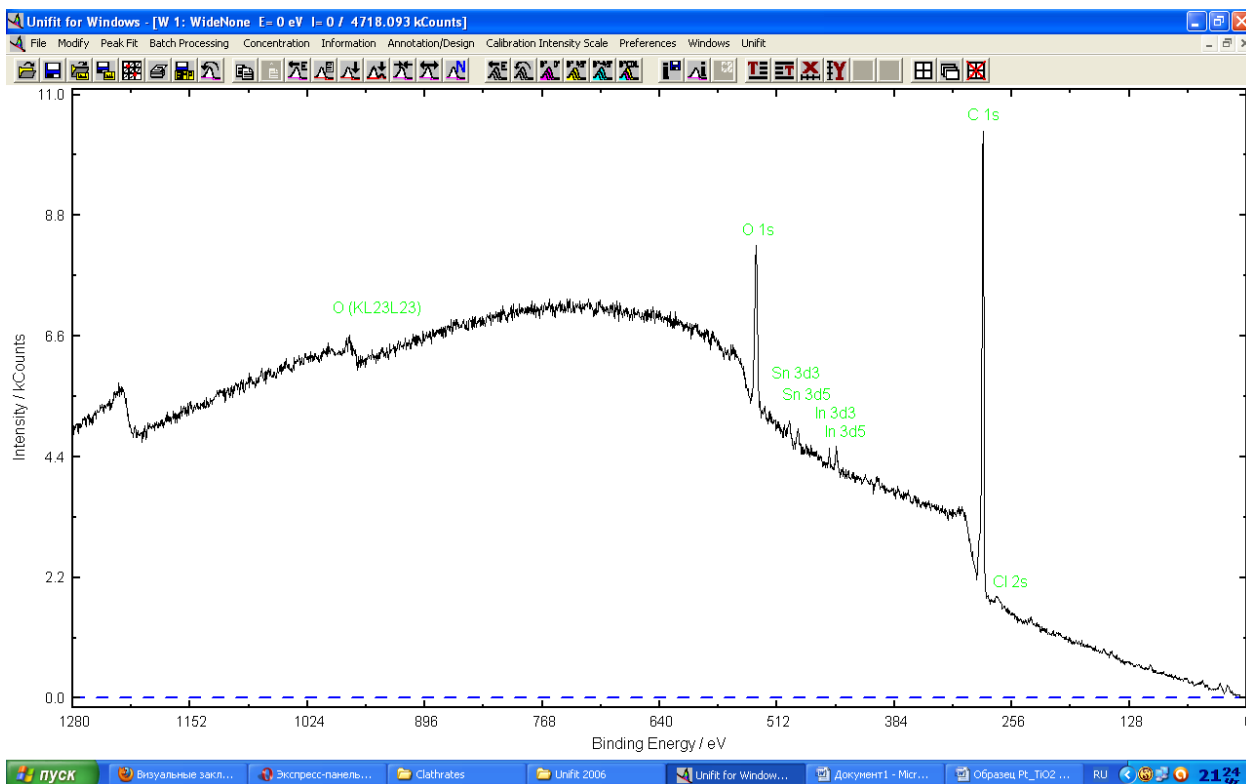
**Описание образцов:** InSnSi<sub>7</sub>, InSnTe<sub>7</sub>, InSnTe<sub>7\_2h10m</sub>, InSnTe<sub>7\_10d</sub>.

### Условия съемки спектров:

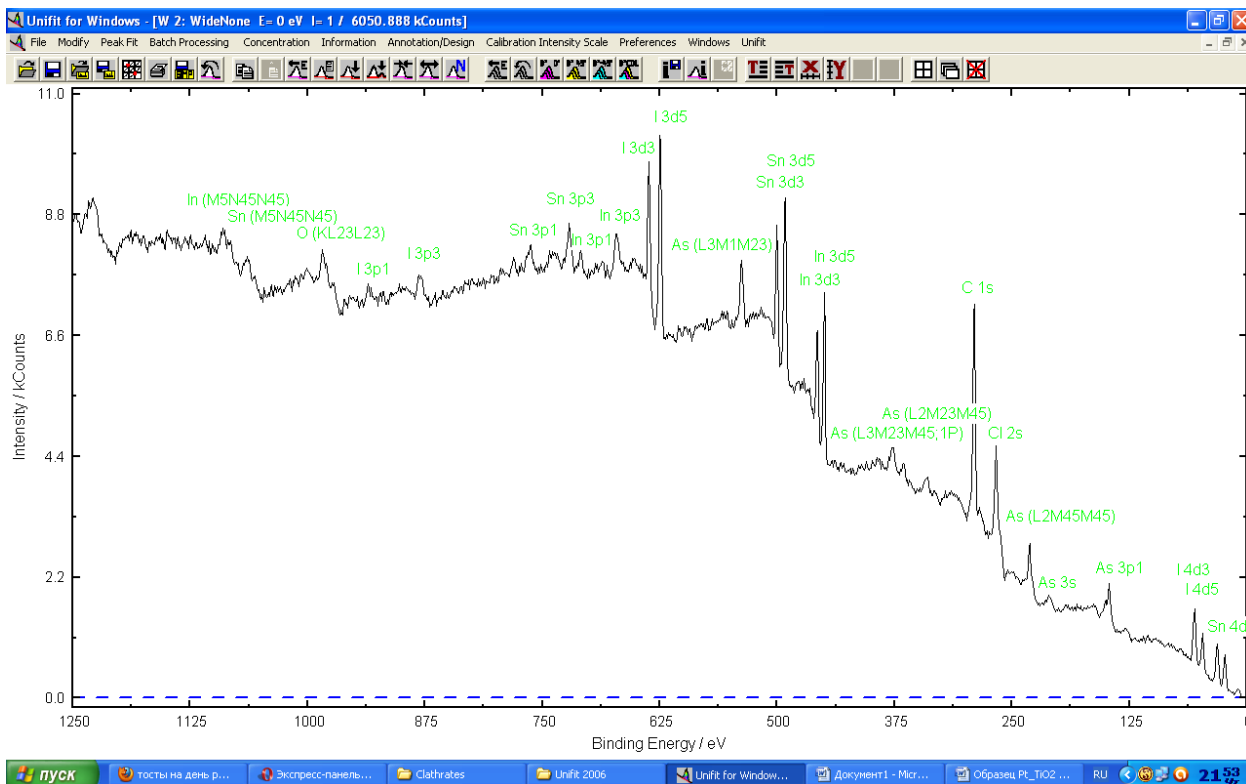
- Прибор AXIS ULTRA DLD  
Al K $\alpha$  – излучение (1486.69eV) для InSnTe<sub>7</sub>,  
Mg K $\alpha$  – излучение (1253.6eV) для InSnTe<sub>7\_2h10m</sub>, InSnTe<sub>7\_10d</sub>.
- Условия съемки PE 20 eV, ток эмиссии 10 mA.
- Глубина анализа ~ 10 атомных слоев.
- Площадь анализируемой поверхности ~ 1 см<sup>2</sup>
- Обзорные спектры InSnSi<sub>7</sub>, InSnTe<sub>7</sub>, InSnTe<sub>7\_2h10m</sub>, InSnTe<sub>7\_10d</sub>.; C1s, O1s, In3d, Sn3d, I3d, As3d.

# Обзорные спектры

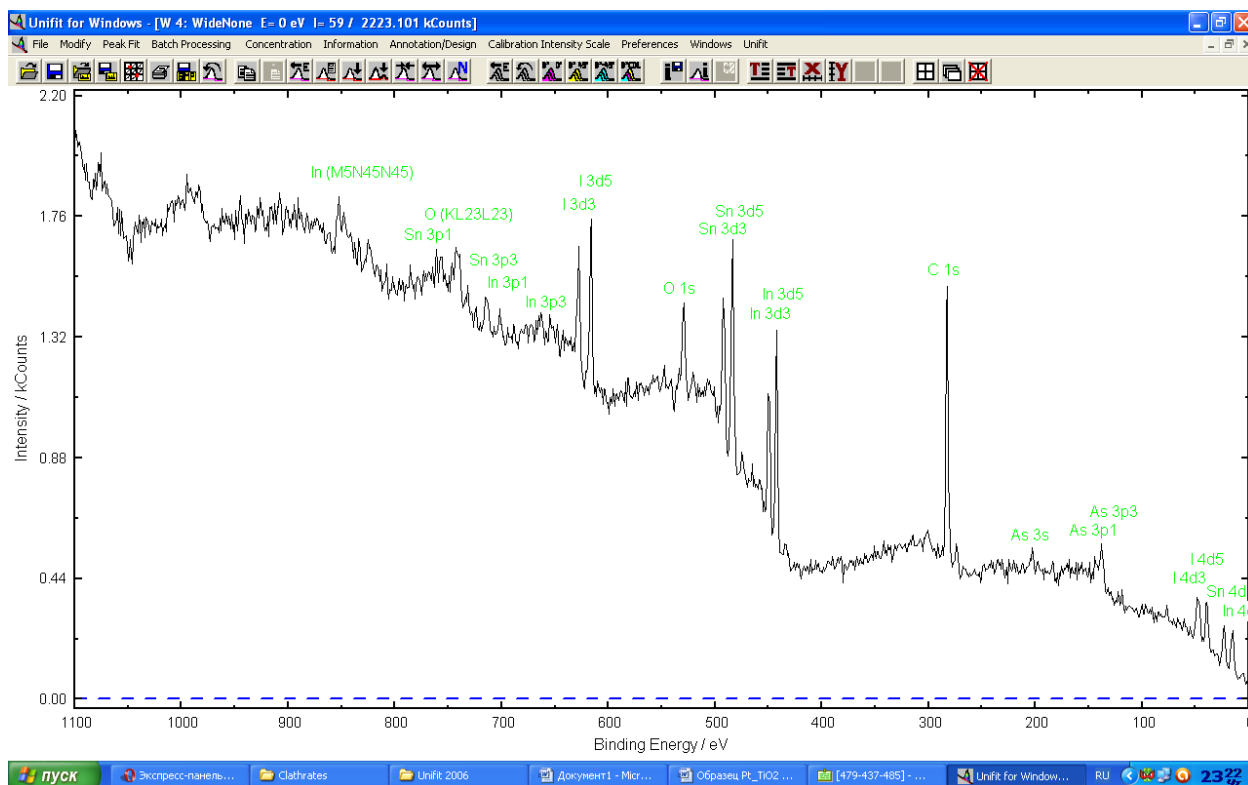
## InSnSi<sub>7</sub>



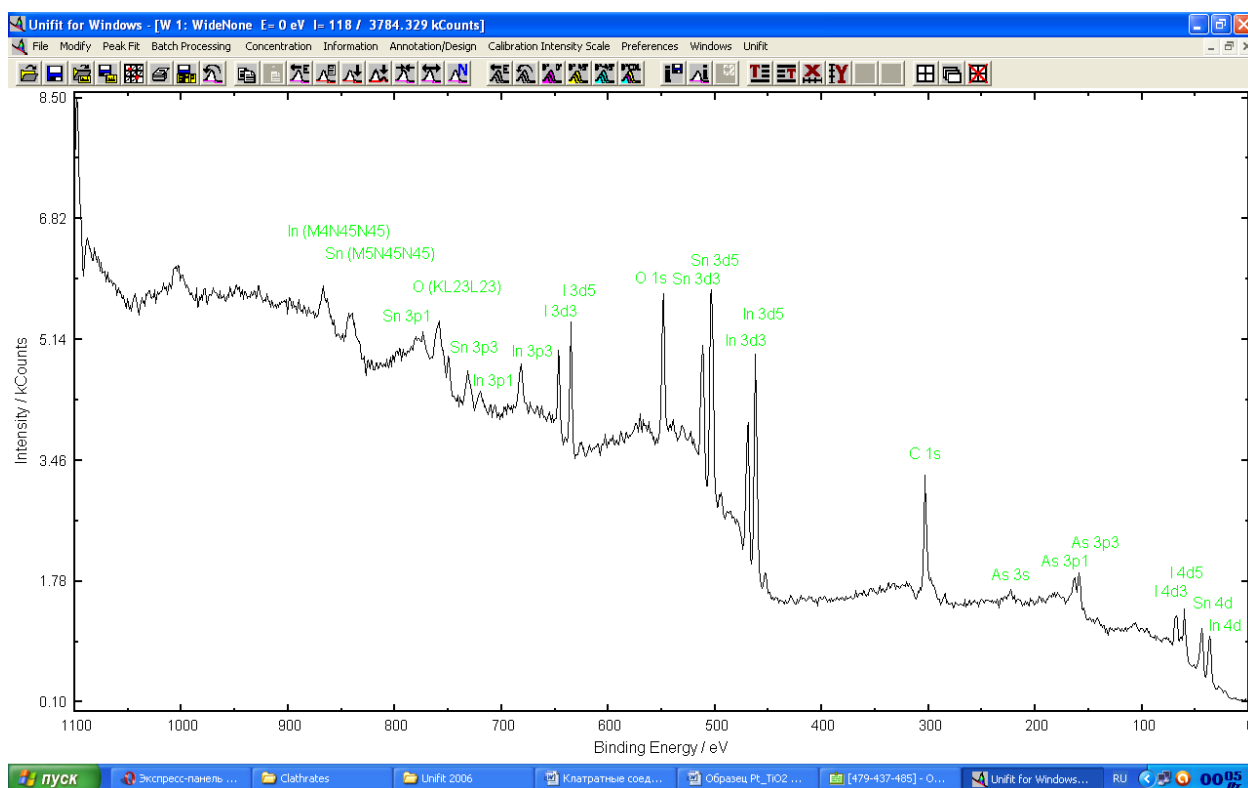
## InSnTe<sub>7</sub>



# InSnTe<sub>7</sub>\_2h10m



# InSnTe<sub>7</sub>\_10d



### Спектральные характеристики – положение линий:

Образец	C 1s, eV	O 1s, eV	In 3d, eV	Sn 3d, eV	I 3d, eV	As 3d, eV
InSnTe <sub>7</sub>	283.0 -CH <sub>2</sub> -группы	530.4	441.7 (9%) Металл. In, 442.4 (69%) в форме In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , 443.3 (22%) в форме InI <sub>3</sub>	483.5 (50%) в форме SnTe, 484.2 (50%) в форме SnO	617.2 в форме Γ	39.7 в форме As
InSnTe <sub>7</sub> _2h10m	282.8(50%) -CH <sub>2</sub> - группы, 284.0(50%)	530.0	441.7 (15%) Металл. In, 442.5 (55%) в форме In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , 443.3 (30%) в форме InI <sub>3</sub>	483.8(42%) в форме SnTe, 484.2 (58%) в форме SnO	617.0 в форме Γ	39.6(95%) в форме As, 42.4(5%) в форме As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
InSnTe <sub>7</sub> _10d	282.5(95%) -CH <sub>2</sub> - группы, 286.6(5%) карбонатный	528.4(23%) оксидный, 529.4(61%) в форме CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , 530.9(16%) в форме H <sub>2</sub> O	441.7 (40%) Металл. In, 442.8 (52%) в форме In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , 445.1 (22%) в форме InI <sub>3</sub>	483.1 (55%) в форме SnTe, 484.5(45%) в форме SnO	616.3 в форме Γ	38.4(20%) в форме InAs, 39.1(50%) в форме As, 42.4(30%) в форме As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### Состав поверхности:

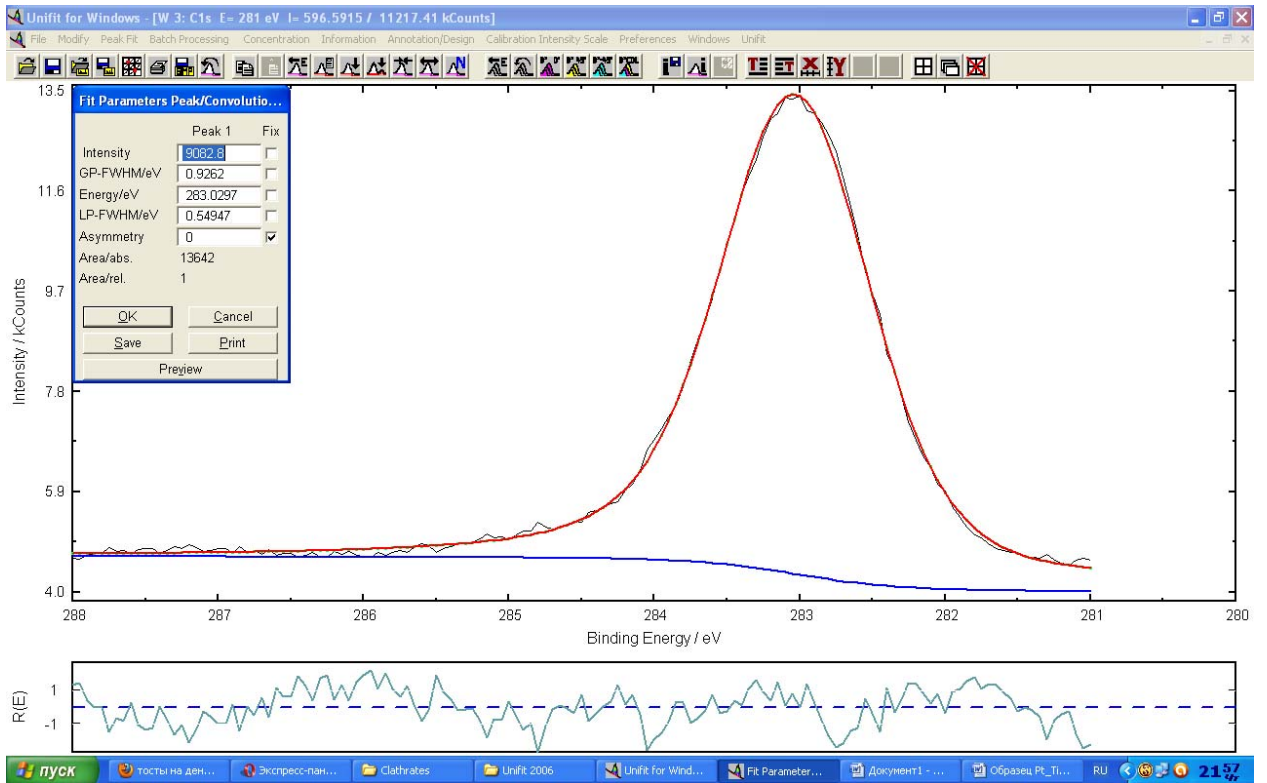
Образец	C	O	In	Sn	I
InSnTe <sub>7</sub>	73.0 %	12.0 %	4.5 %	5.8 %	4.7 %
InSnTe <sub>7</sub> _2h10m	64.3 %	22.2 %	5.1 %	4.9 %	3.5 %
InSnTe <sub>7</sub> _10d	59 %	25.8 %	6.9 %	5.9 %	2.4 %

### Выводы:

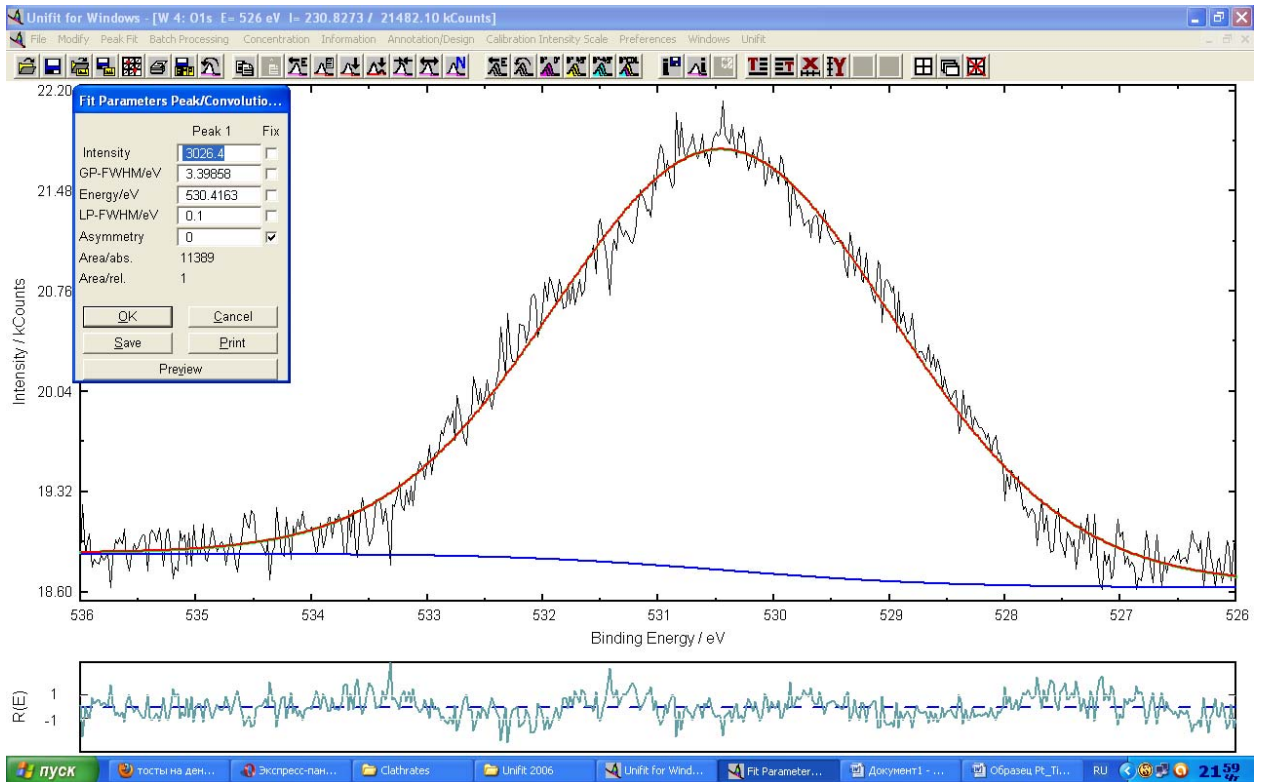
- В исследуемых образцах соотношение In/Sn приблизительно равно 1, что соответствует номинальному составу исходного кластерного соединения;
- При увеличении продолжительности нахождения образца на воздухе содержание атомов C и I в поверхностном слое уменьшается, атомов O и In увеличивается, а атомов Sn остается постоянным;
- Увеличение содержания In и присутствие формы InAs для соединения InSnTe<sub>7</sub>\_10d свидетельствует о преимущественном расположении атомов In в поверхностном слое, нежели атомов Sn.

# InSnTe<sub>7</sub>

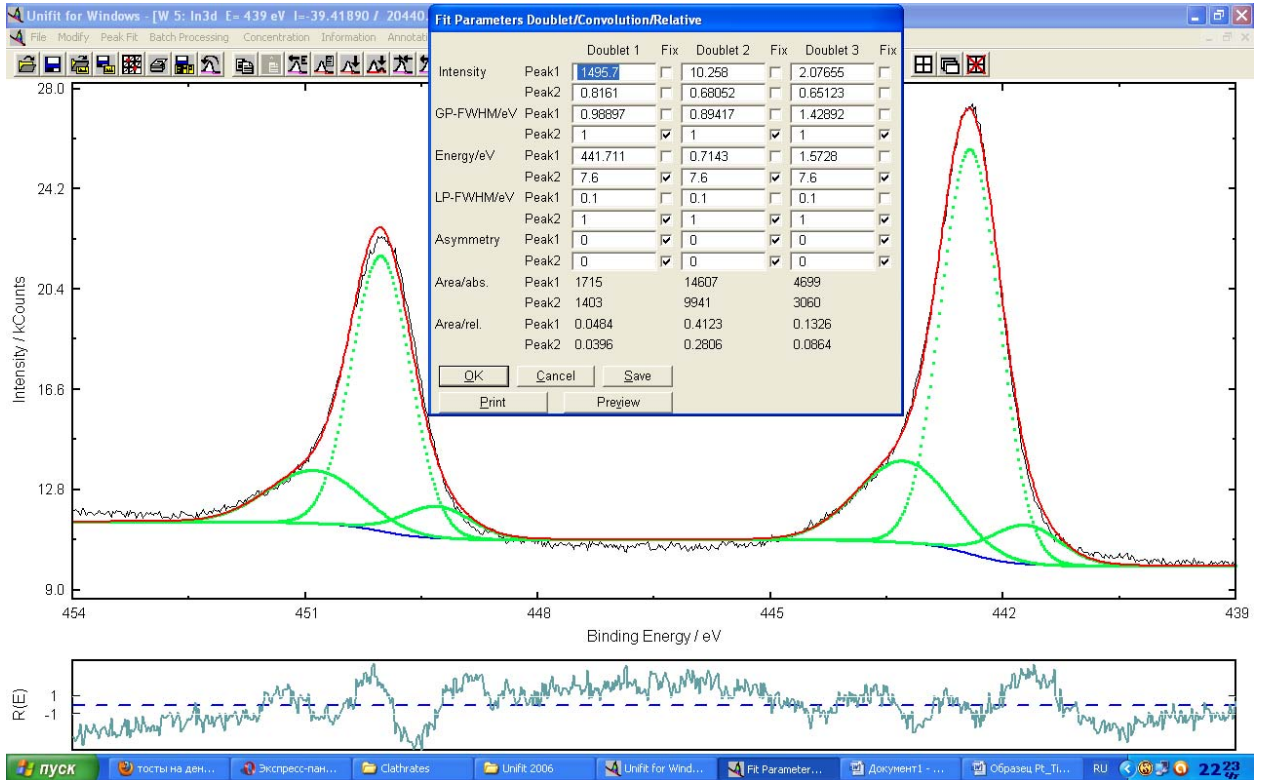
## C1s:



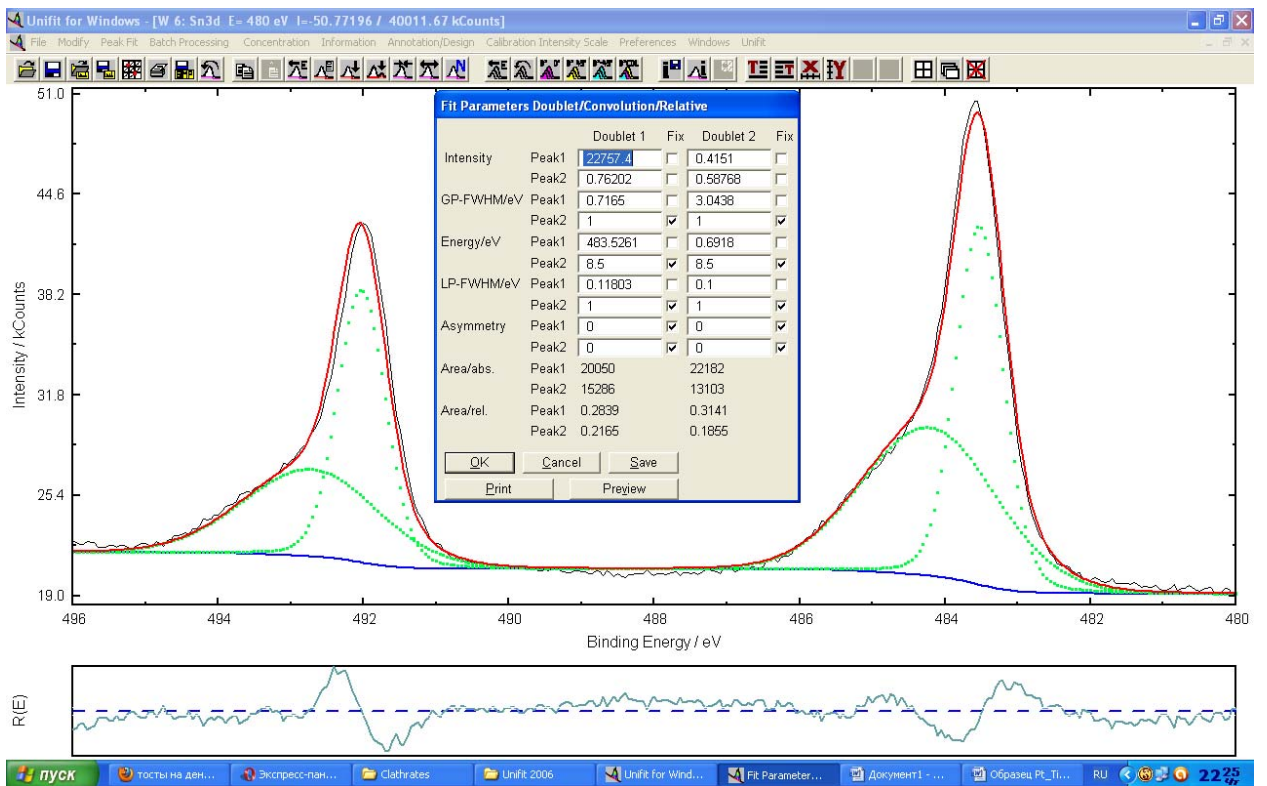
## O1s:



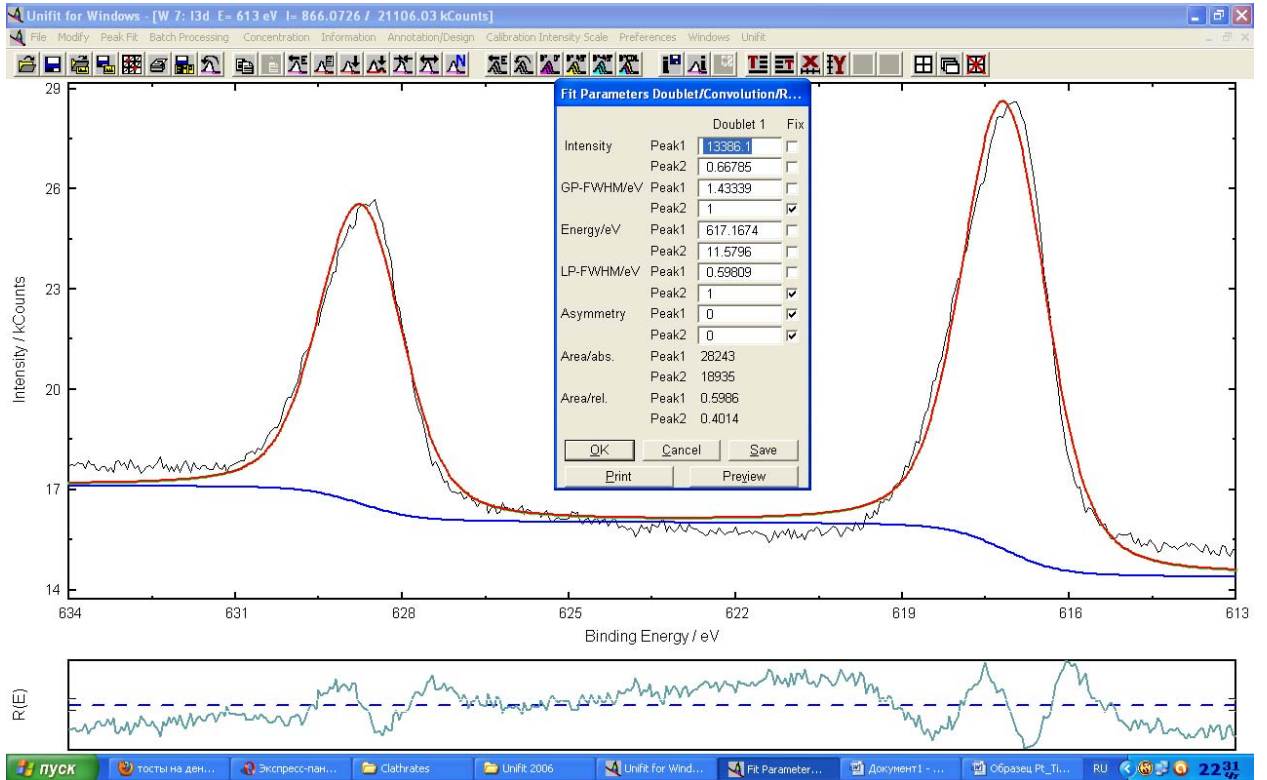
### In3d:



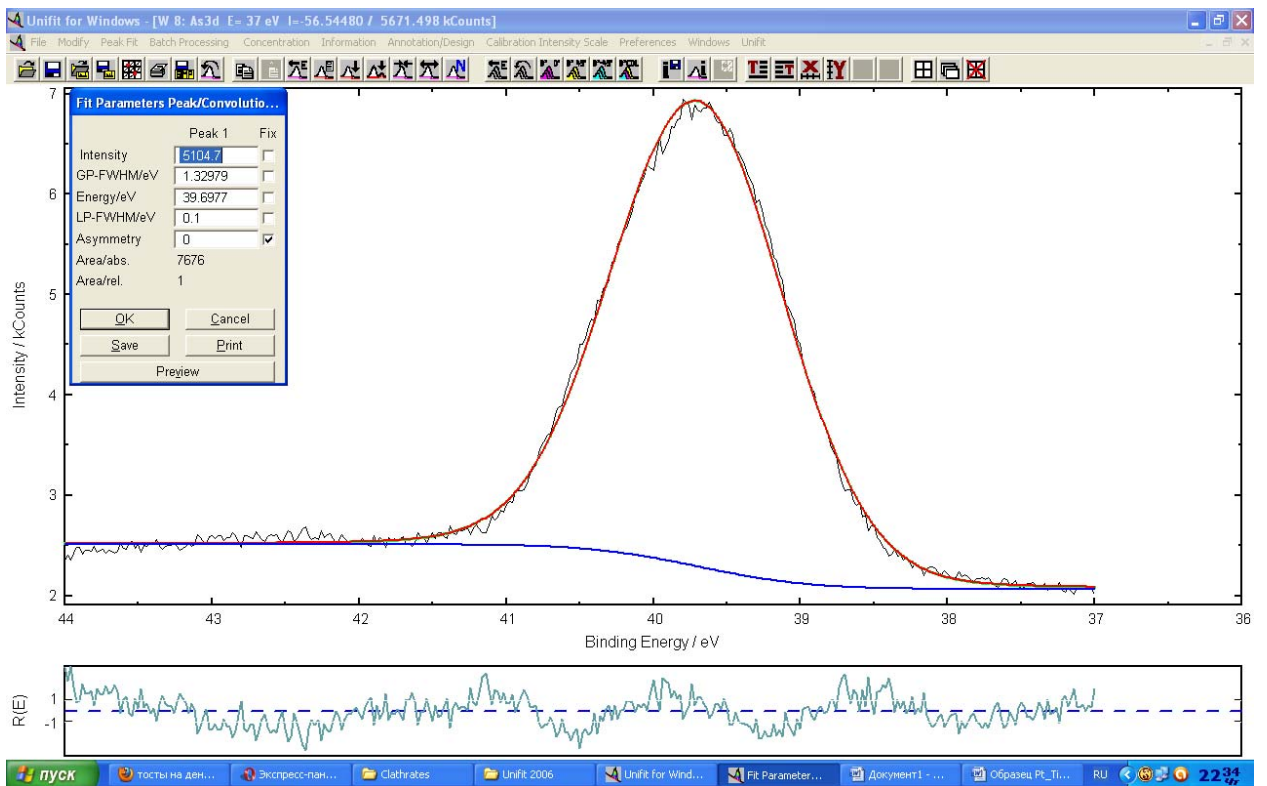
### Sn3d:



I3d:

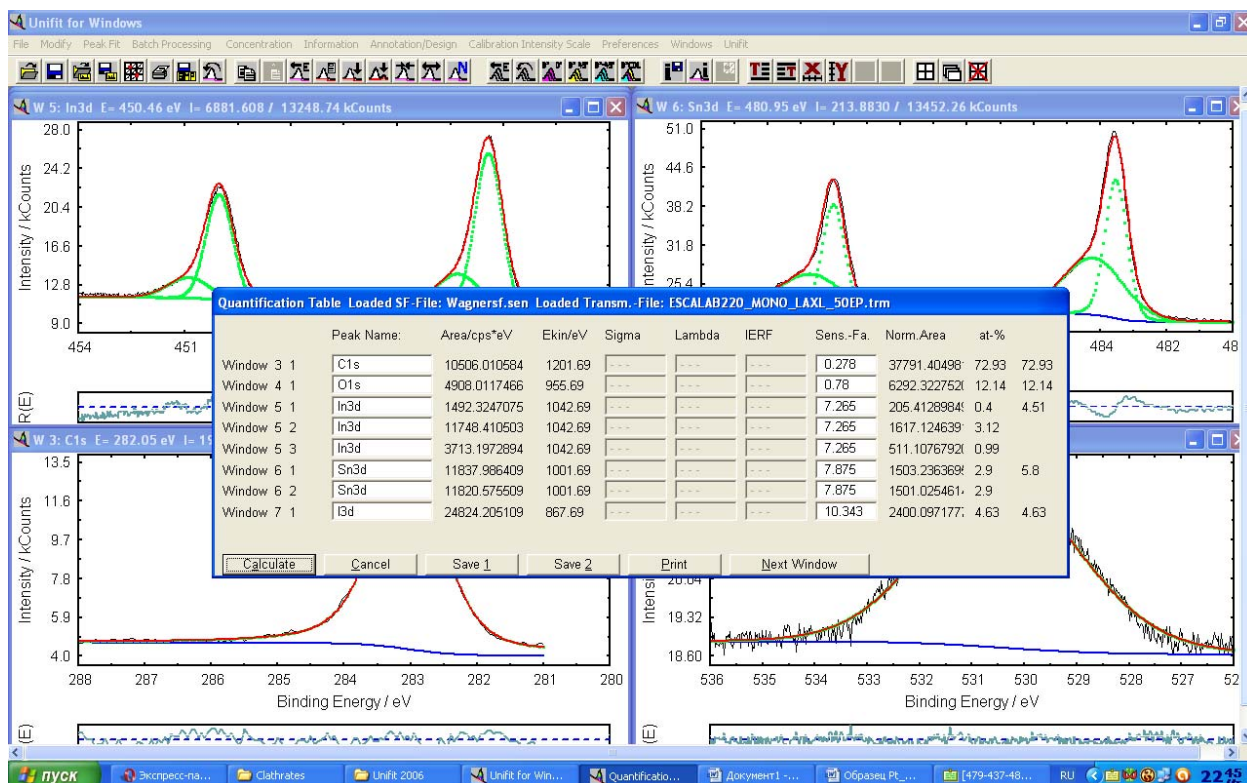


As3d:



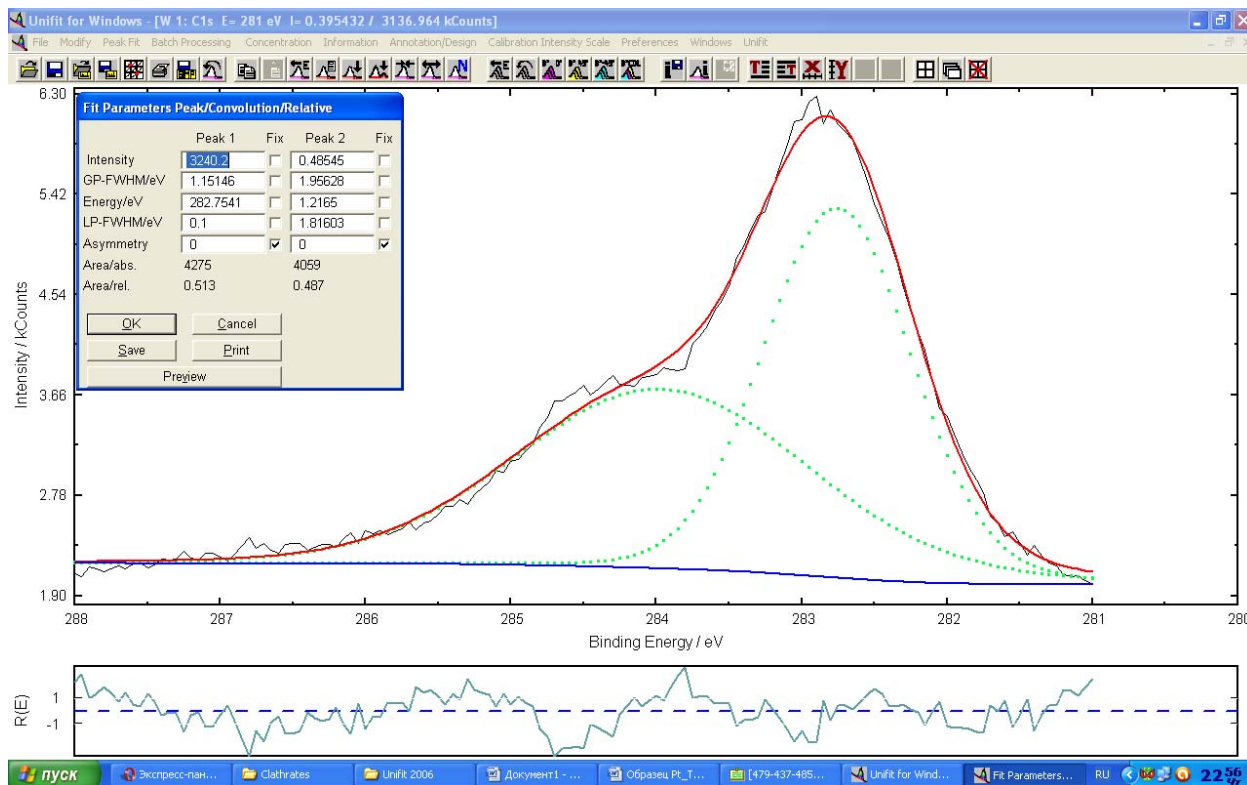


## Соотношение элементов:

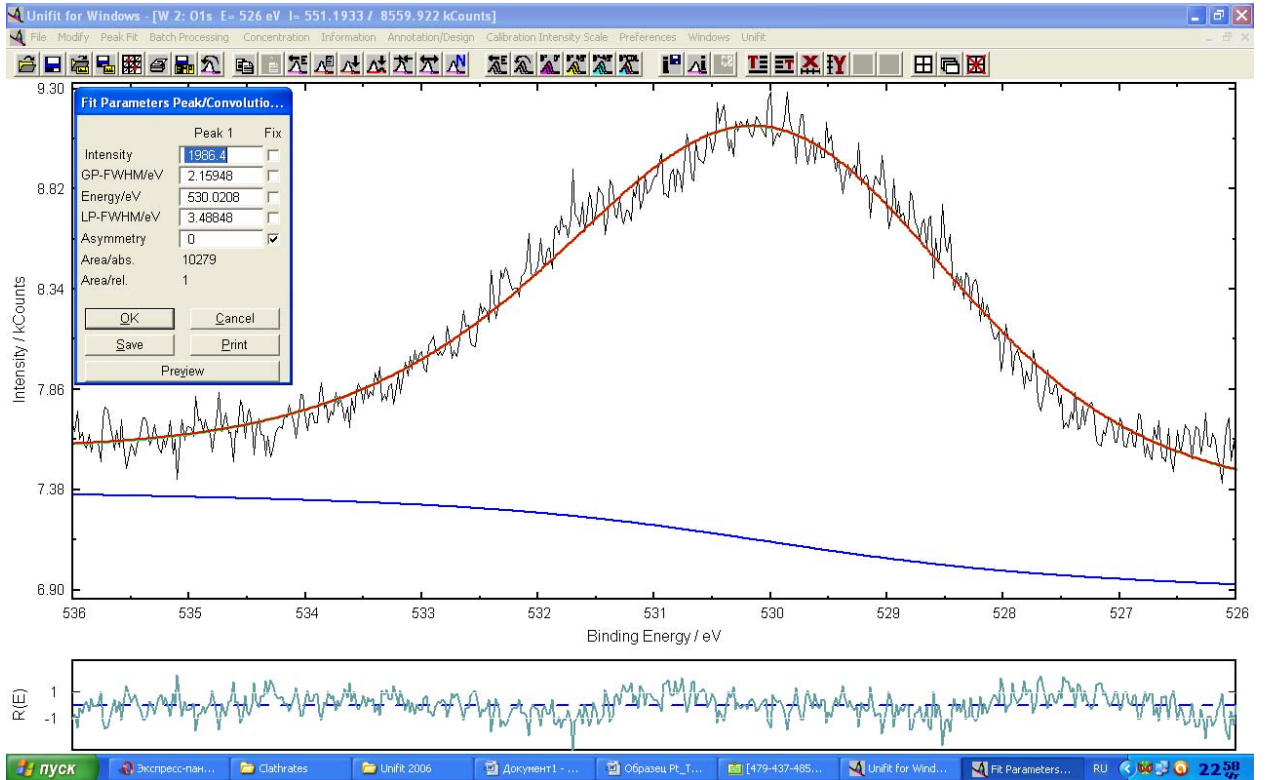


InSnTe<sub>7</sub>\_2h10m

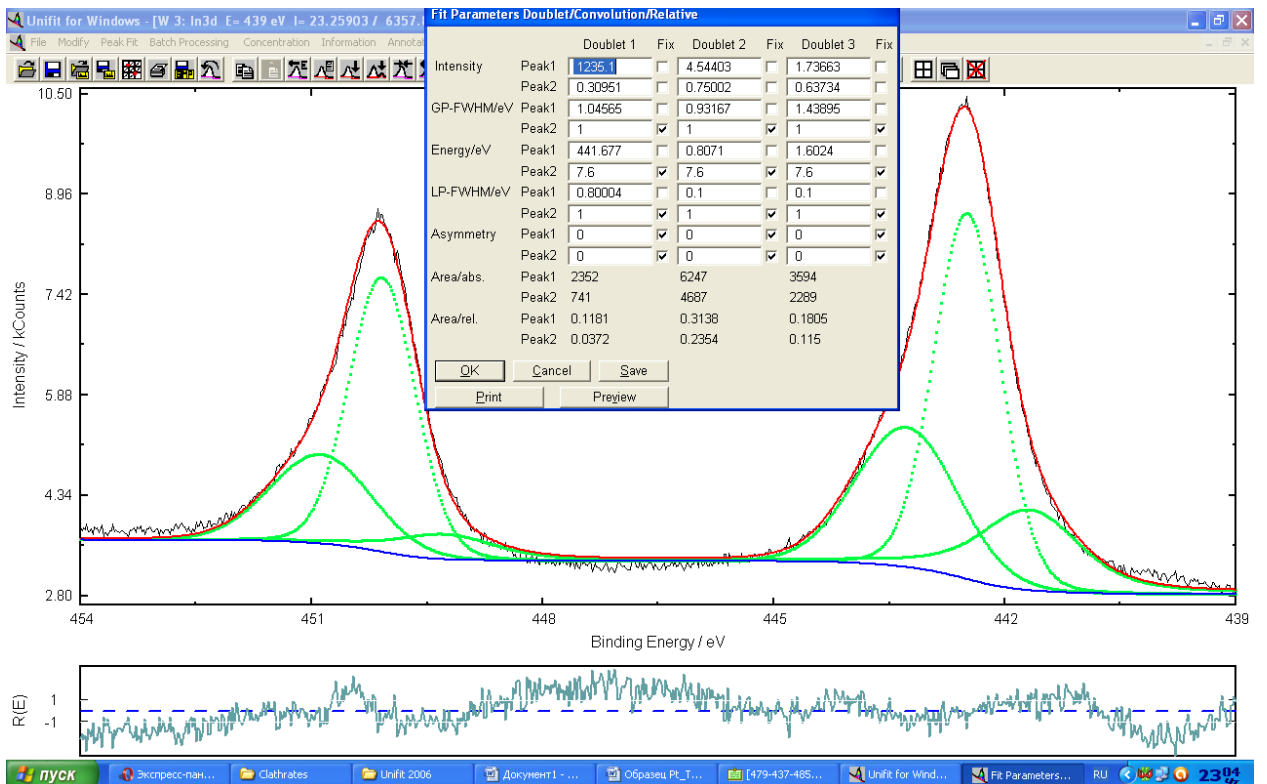
C1s:



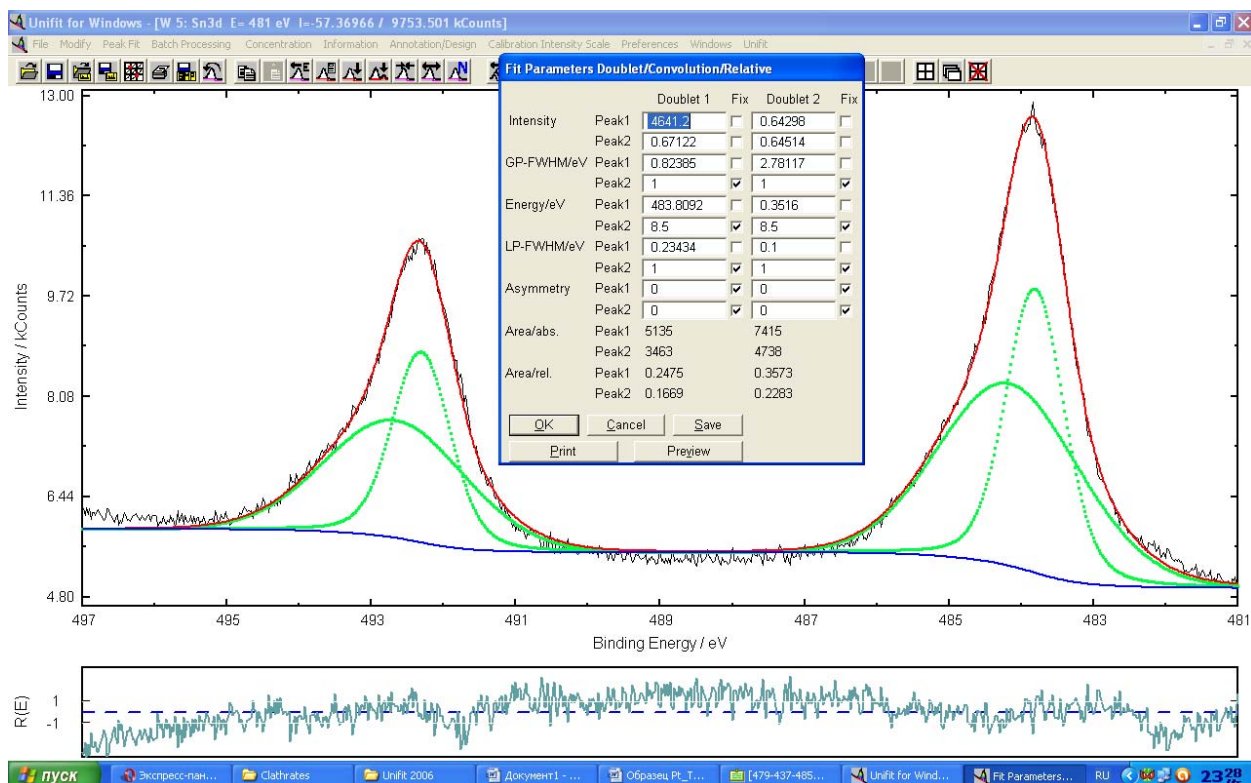
## O1s:



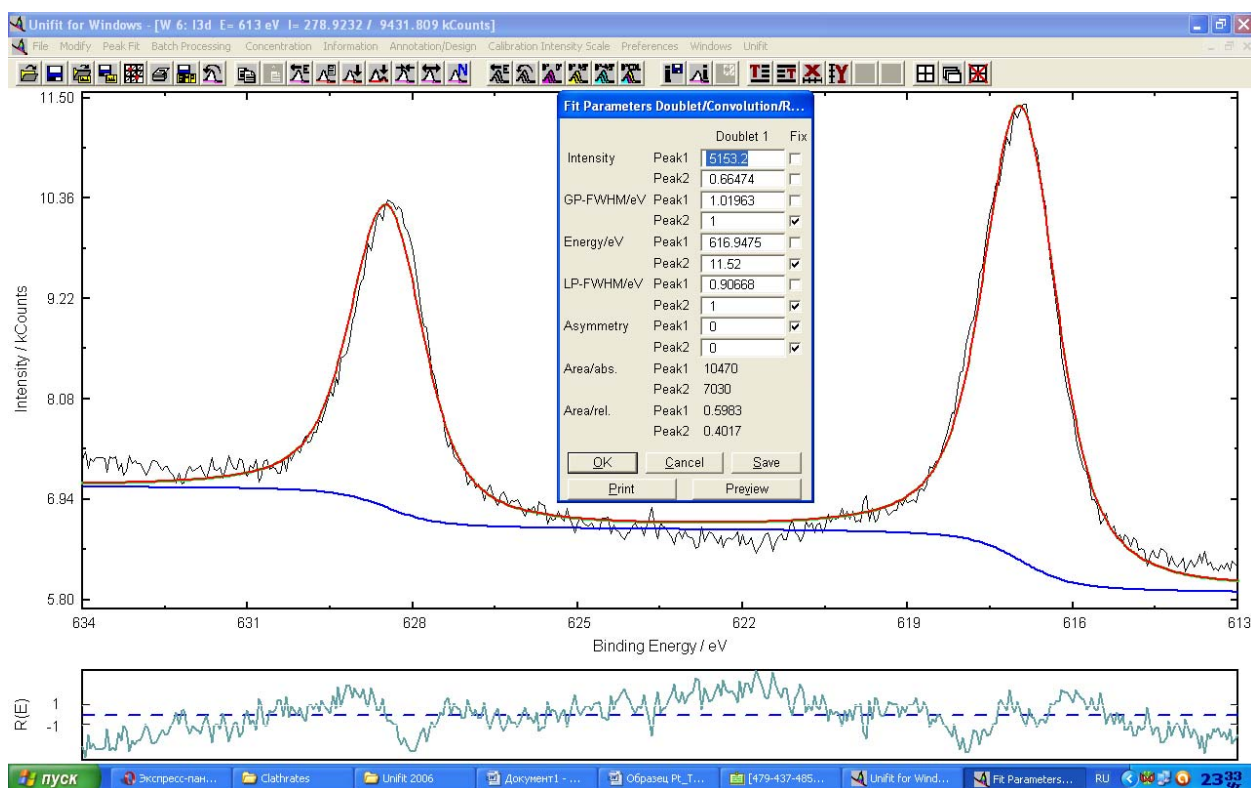
## In3d:



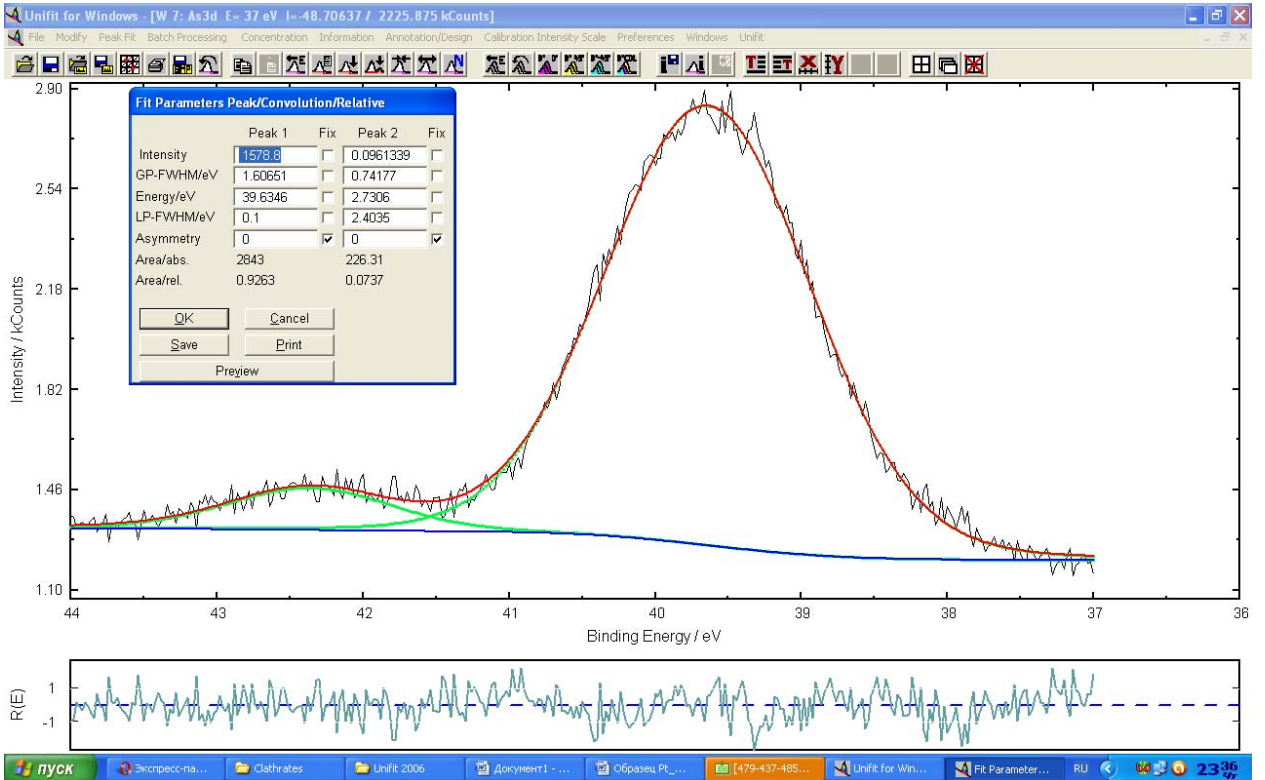
### Sn3d:



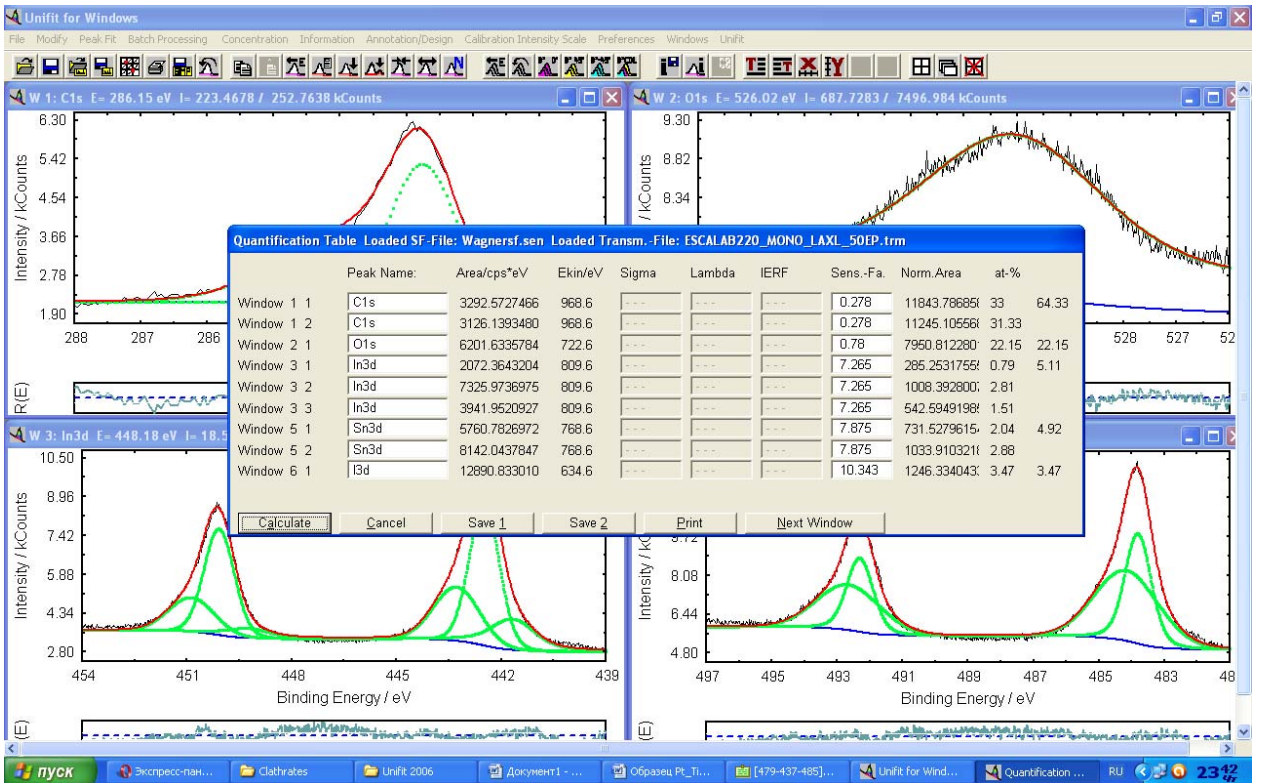
### I3d:



### As3d:

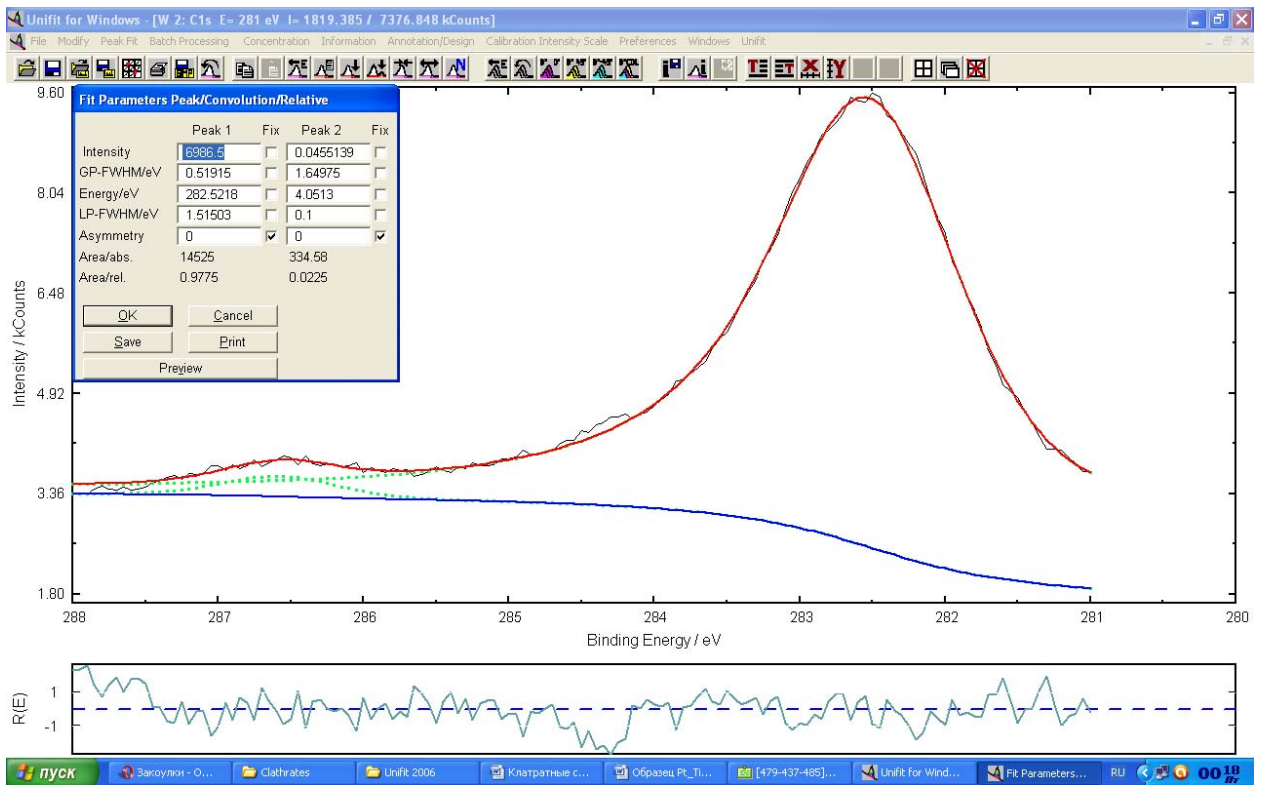


### Соотношение элементов:

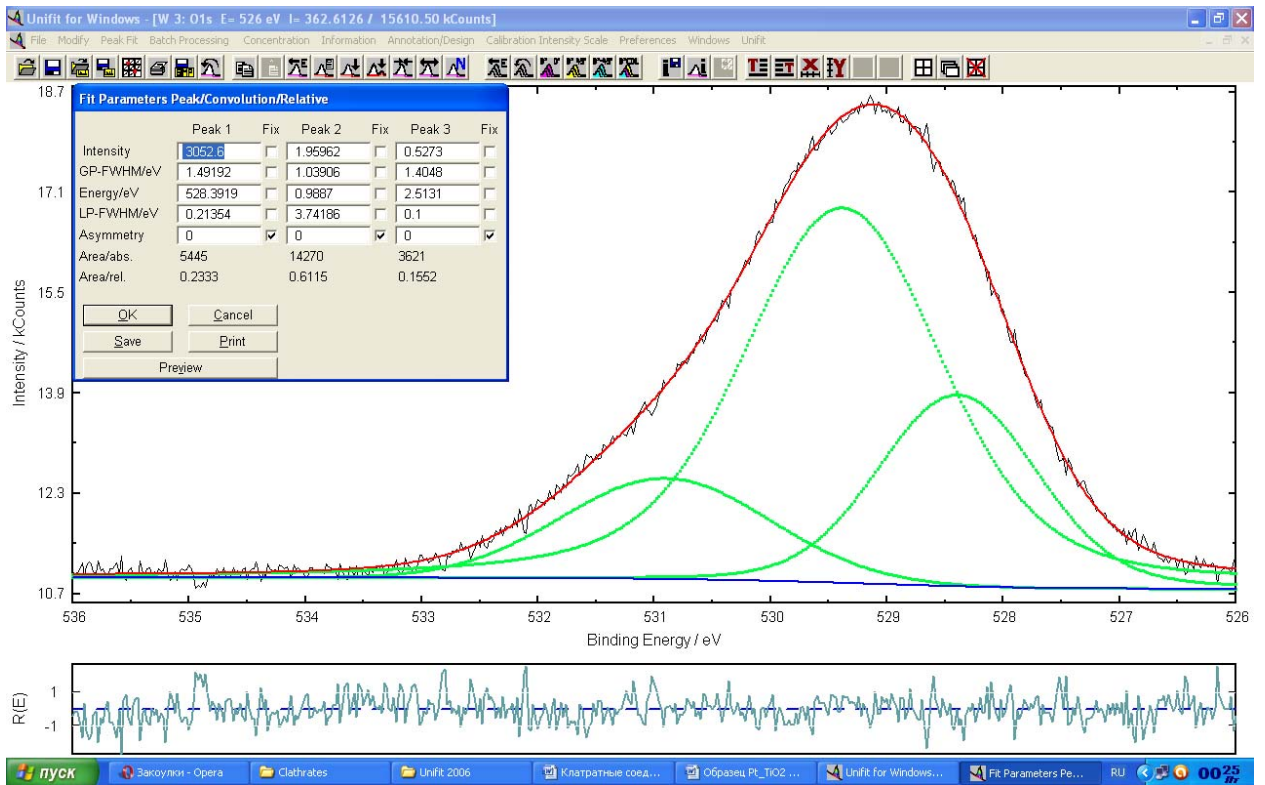


# InSnTe<sub>7</sub>\_10d

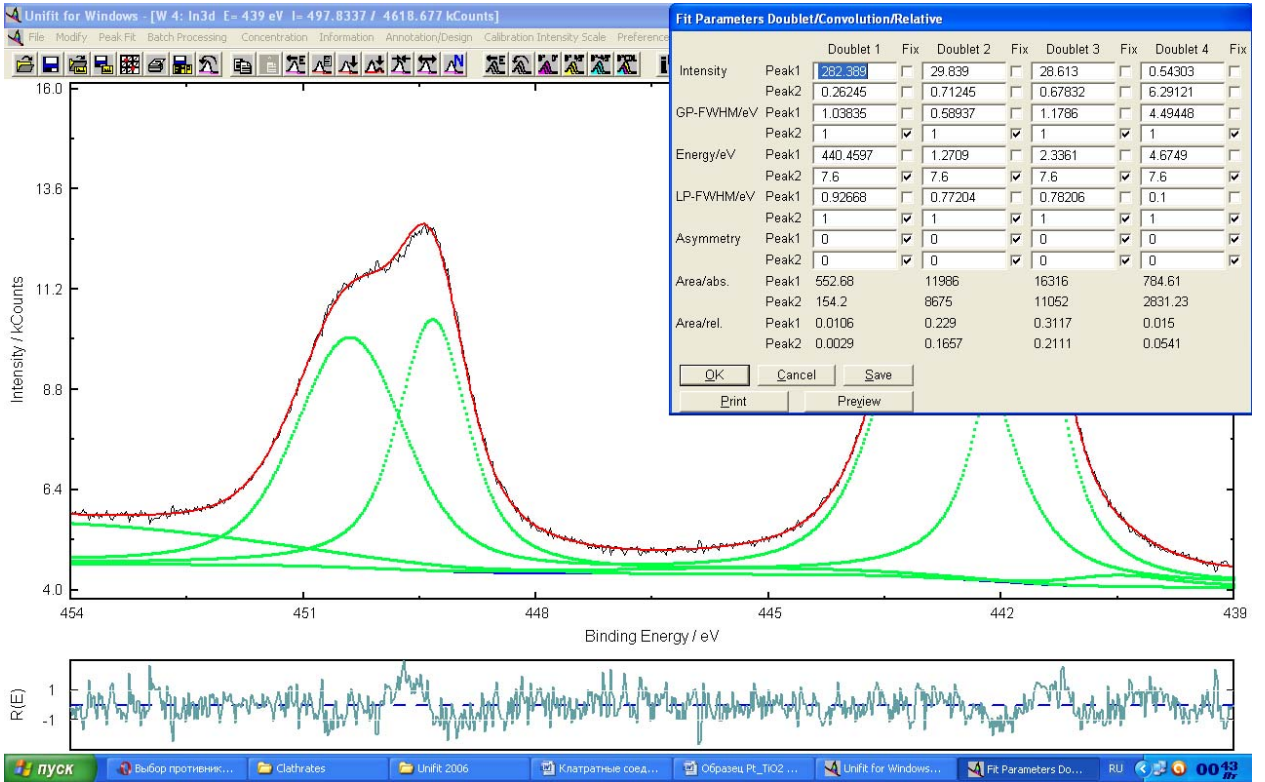
## C1s:



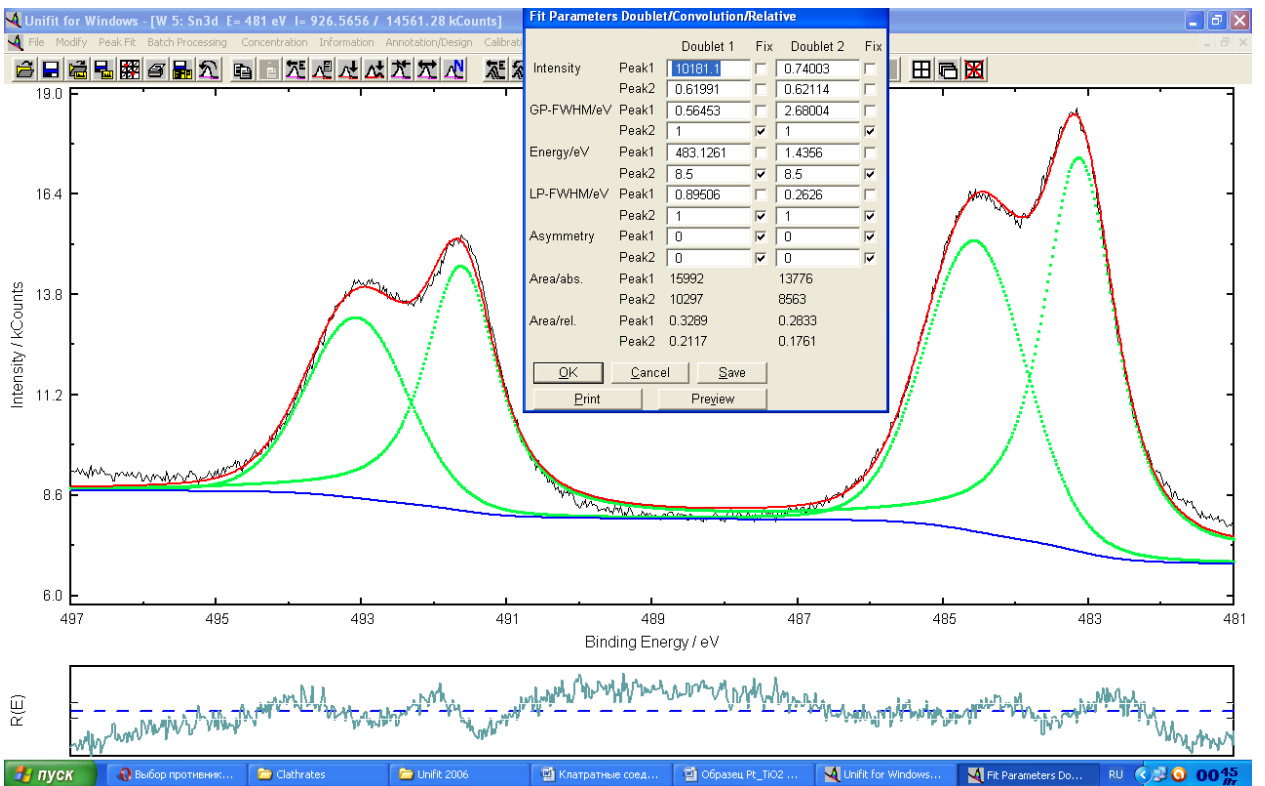
## O1s:



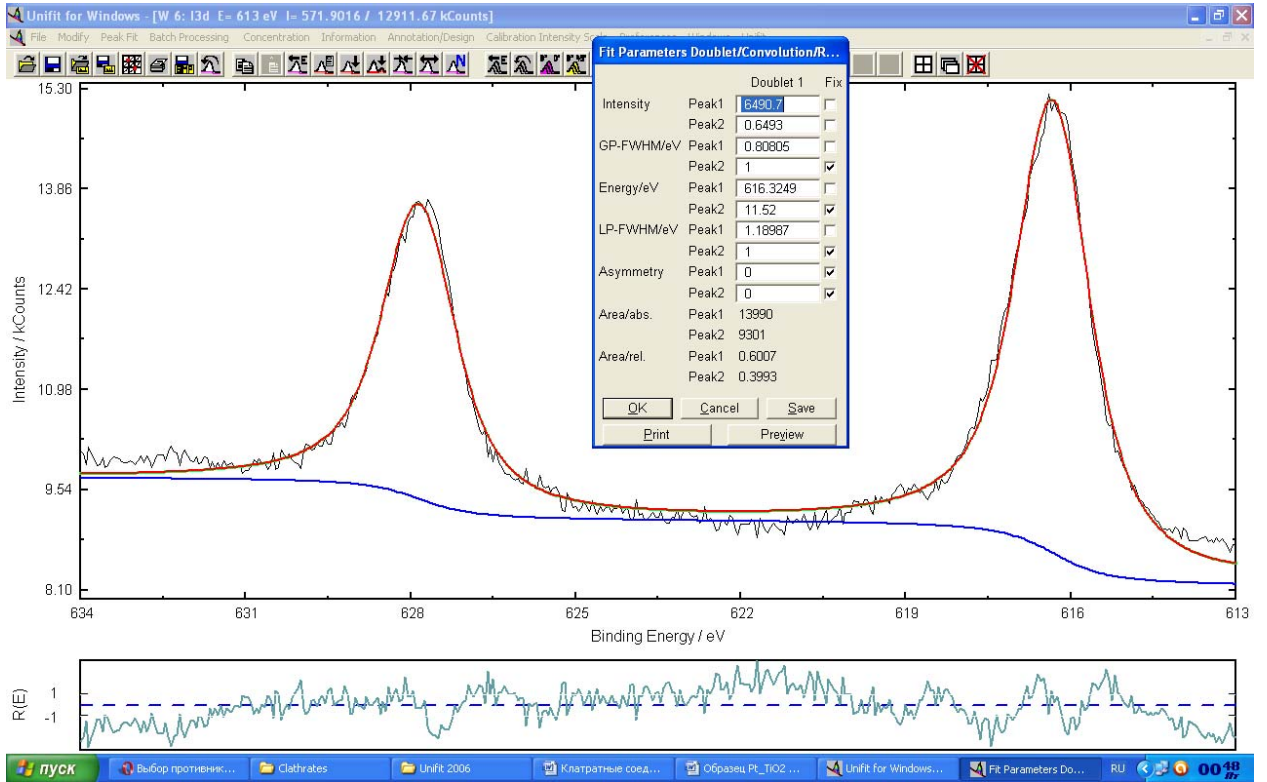
### In3d:



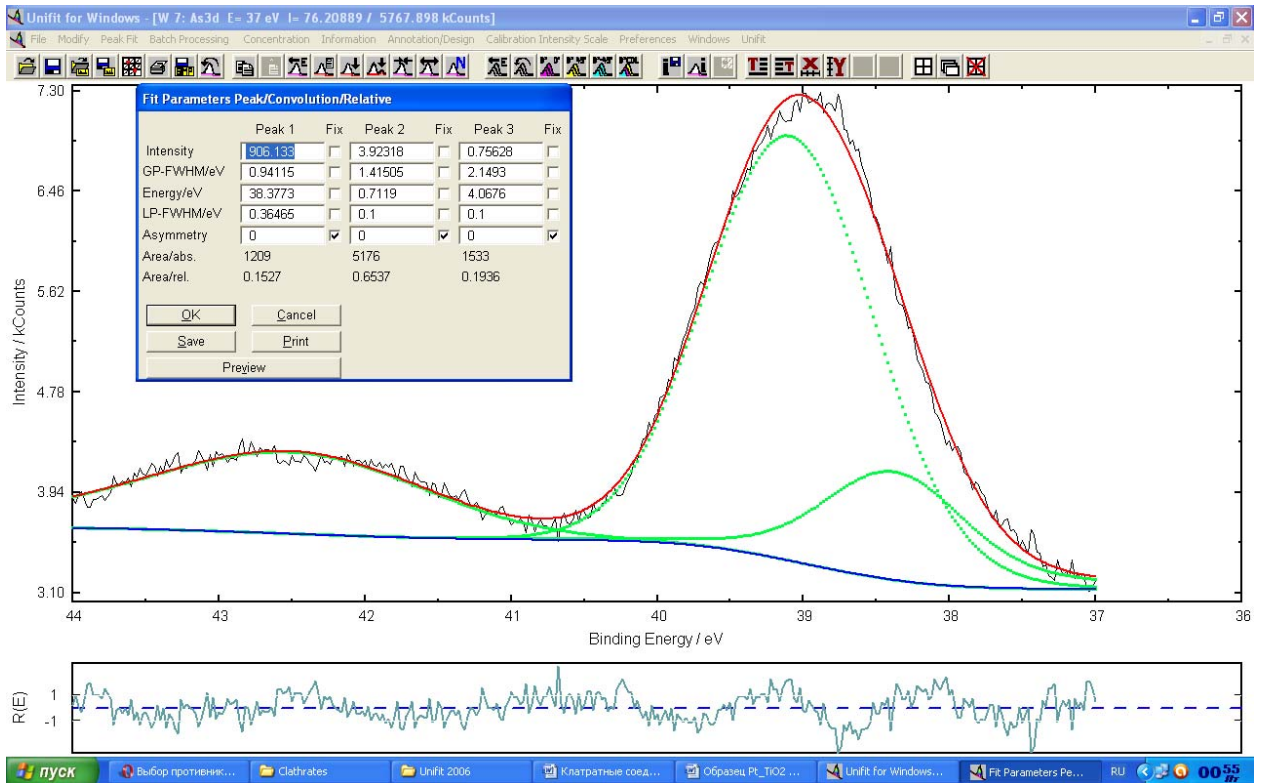
### Sn3d:



I3d:



As3d:



## Соотношение элементов:





## LaLu

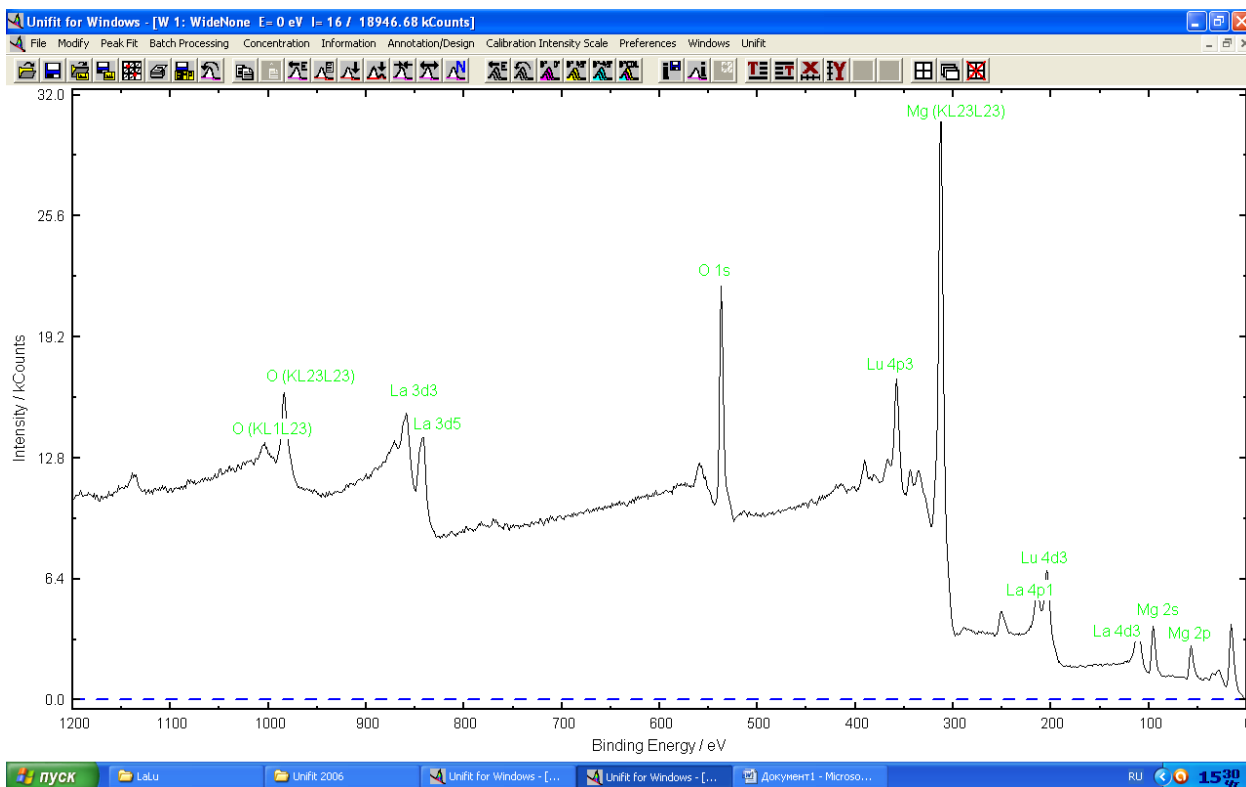
**Описание образцов:** LaLu81\_MgO, LaLuPm\_Si.

### **Условия съемки спектров:**

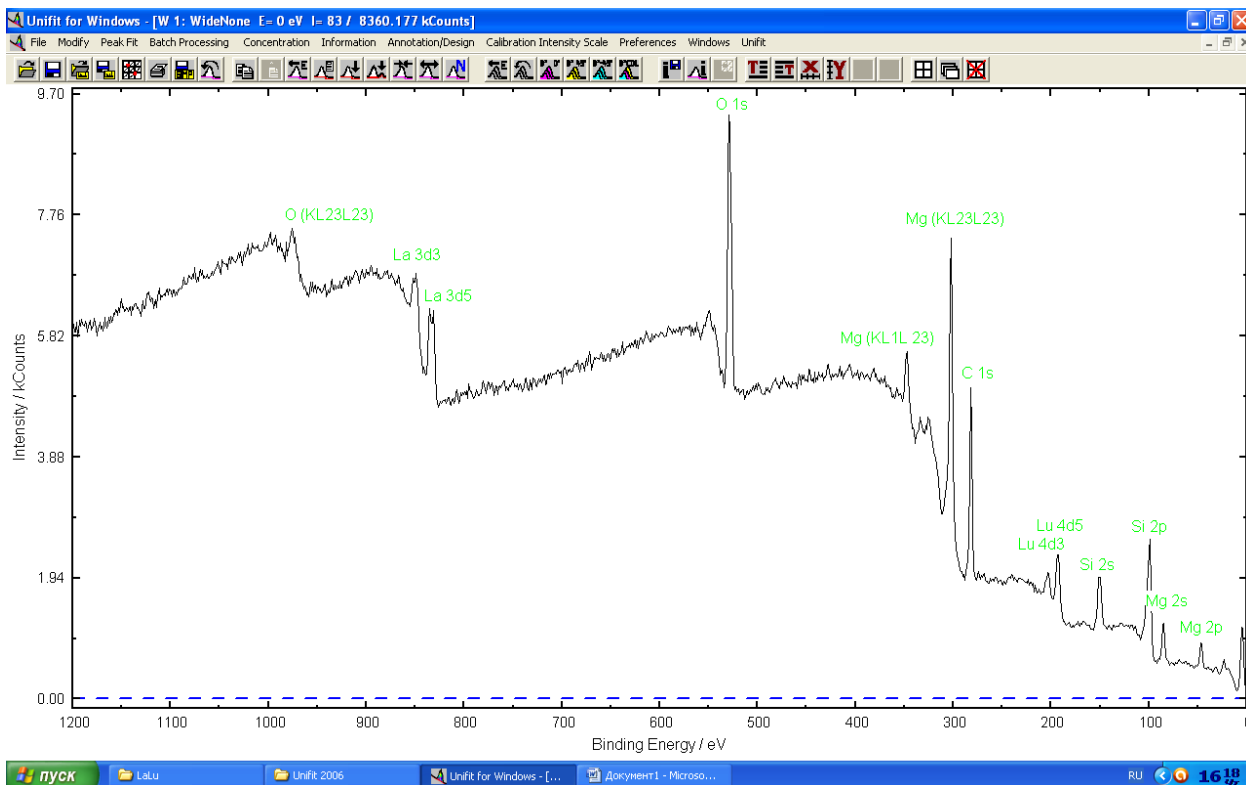
- Прибор AXIS ULTRA DLD  
Al K $\alpha$  – излучение (1486.69eV) для LaLu81\_MgO,  
Mg K $\alpha$  – излучение (1253.6eV) для LaLuPm\_Si.
- Условия съемки PE 40 eV, ток эмиссии 10 mA.
- Глубина анализа ~ 10 атомных слоев.
- Площадь анализируемой поверхности ~ 1 см<sup>2</sup>.
- Обзорные спектры LaLu81\_MgO, LaLuPm\_Si;  
C1s, O1s, La3d, Lu4d, Mg1s (для LaLu81\_MgO), S2p (для LaLuPm\_Si).

# Обзорные спектры

## LaLu81\_MgO



## LaLuPm\_Si



### Спектральные характеристики – положение линий:

Образец	C 1s, eV	O 1s, eV	Mg 1s, eV	S 2p, eV	Lu 4d, eV	La 3d, eV
LaLu81_ MgO	281.3 графит	527.2(45%) в форме La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 528.5(55%) в форме MgO	1300.9(37%), 1301.7(63%) в форме MgO	-	193.4(55%) металл. Lu, 195.7(45%) в форме Lu <sup>3+</sup>	831.4(30%) в форме La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 833.3(10%) металл. La, 835.9(50%) в форме La <sup>3+</sup> , 844.9(10%)
LaLuPm _Si	285.7(90%) -CH <sub>2</sub> - группы, 289.5(10%) карбонатн ый	530.0(48%) оксидный, 532.7(52%) В форме CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-	167.9(5%) Сульфитн ый, 170.1(95%) сульфатн ый	187.3(20%), 195.3(15%) металл. Lu, 196.8(65%) в форме Lu <sup>3+</sup>	826.6(10%) 830.3(5%), 835.0(45%) в форме La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 838.8(40%) в форме La <sup>3+</sup>

### Состав поверхности:

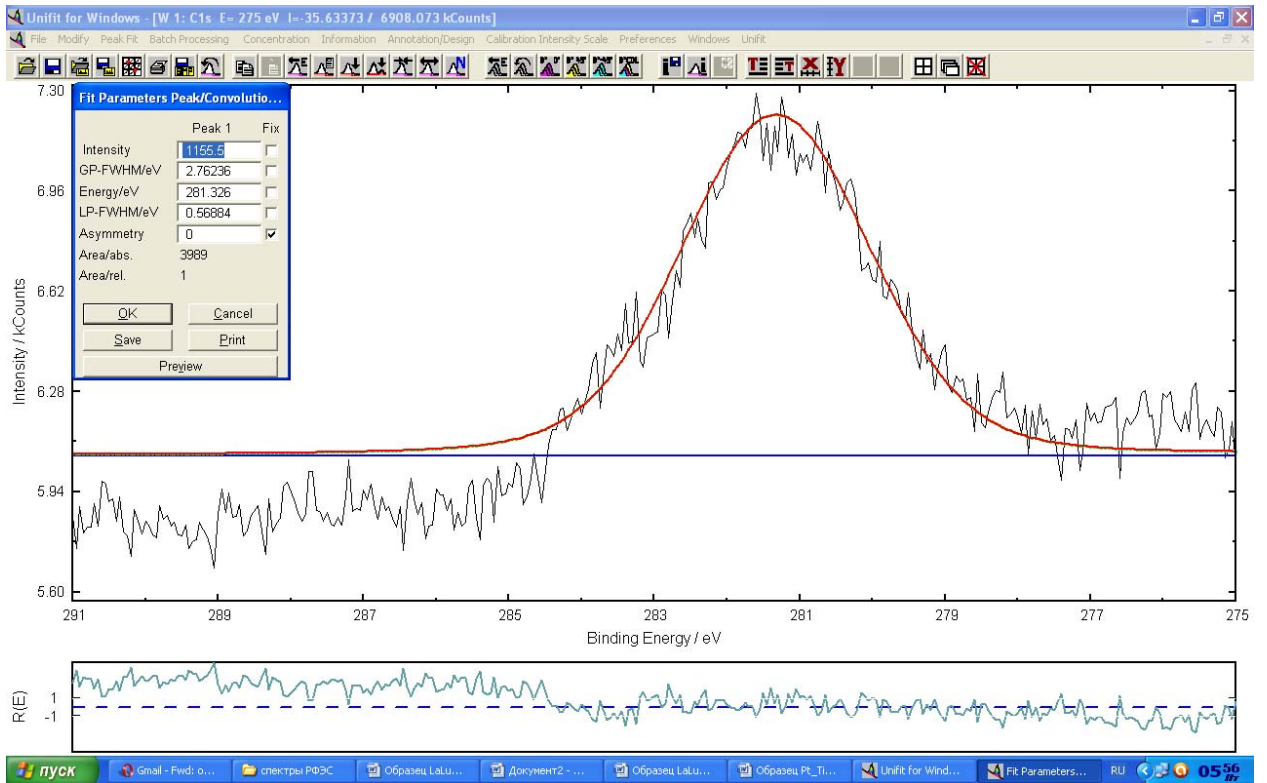
Образец	C	O	Lu	La
LaLu81_MgO	7.0 %	65.0 %	15.5 %	12.5 %
LaLuPm_Si	40.0 %	36.5 %	18.0 %	5.5 %

### Выводы:

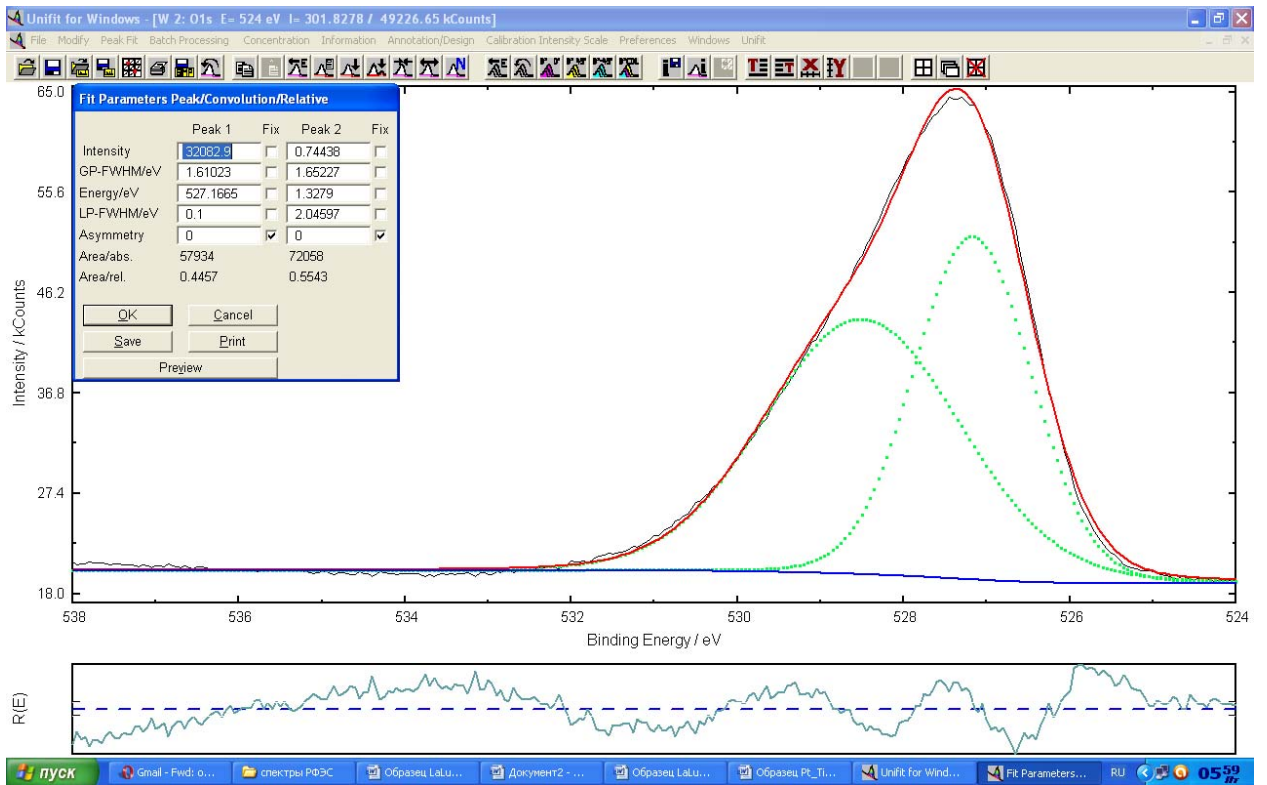
- В поверхностном слое исследуемых образцов лутеций находится в форме металла Lu<sup>0</sup> и Lu<sup>3+</sup>, а лантан в форме металлического La<sup>0</sup>, La<sup>3+</sup>, а также в виде оксида La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- В образце LaLu81\_MgO отношение La/Lu приблизительно равно 1;
- Поверхностный слой образца LaLuPm\_Si содержит в 3 раза больше атомов Lu, чем La.

# LaLu81\_MgO

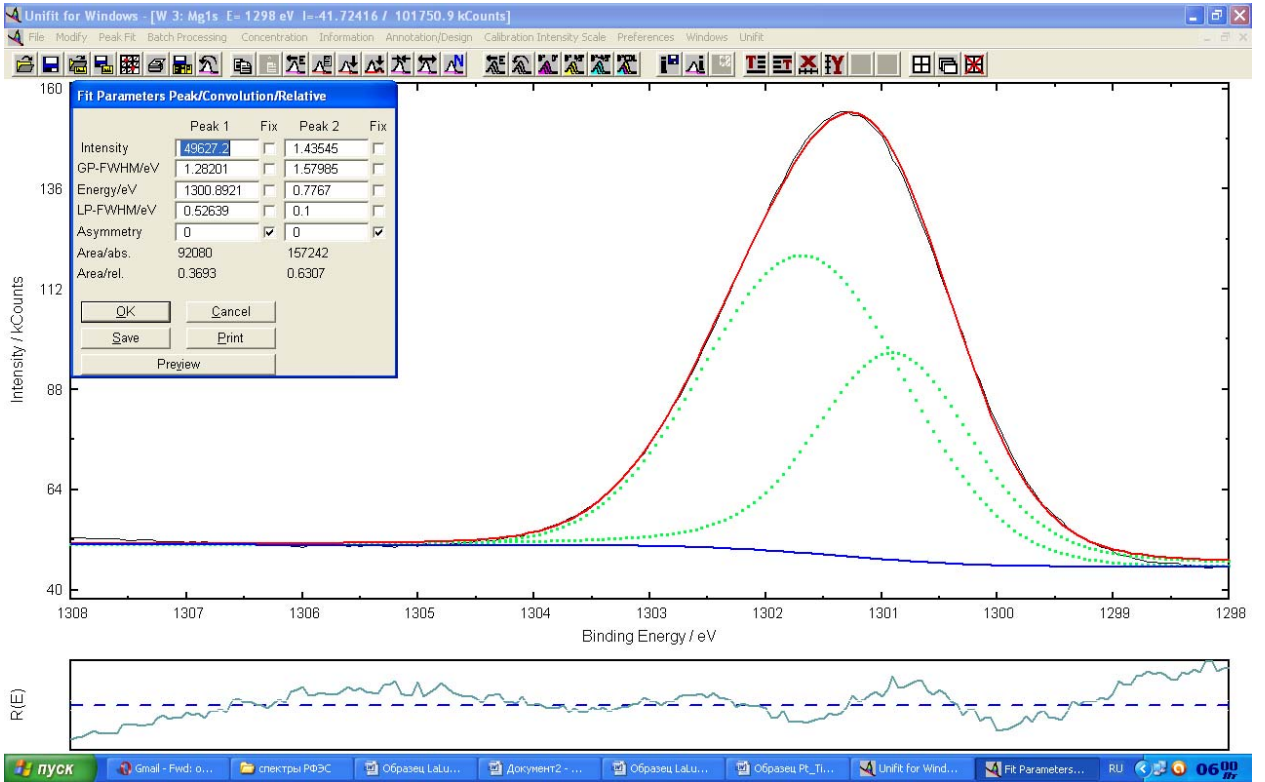
## C1s:



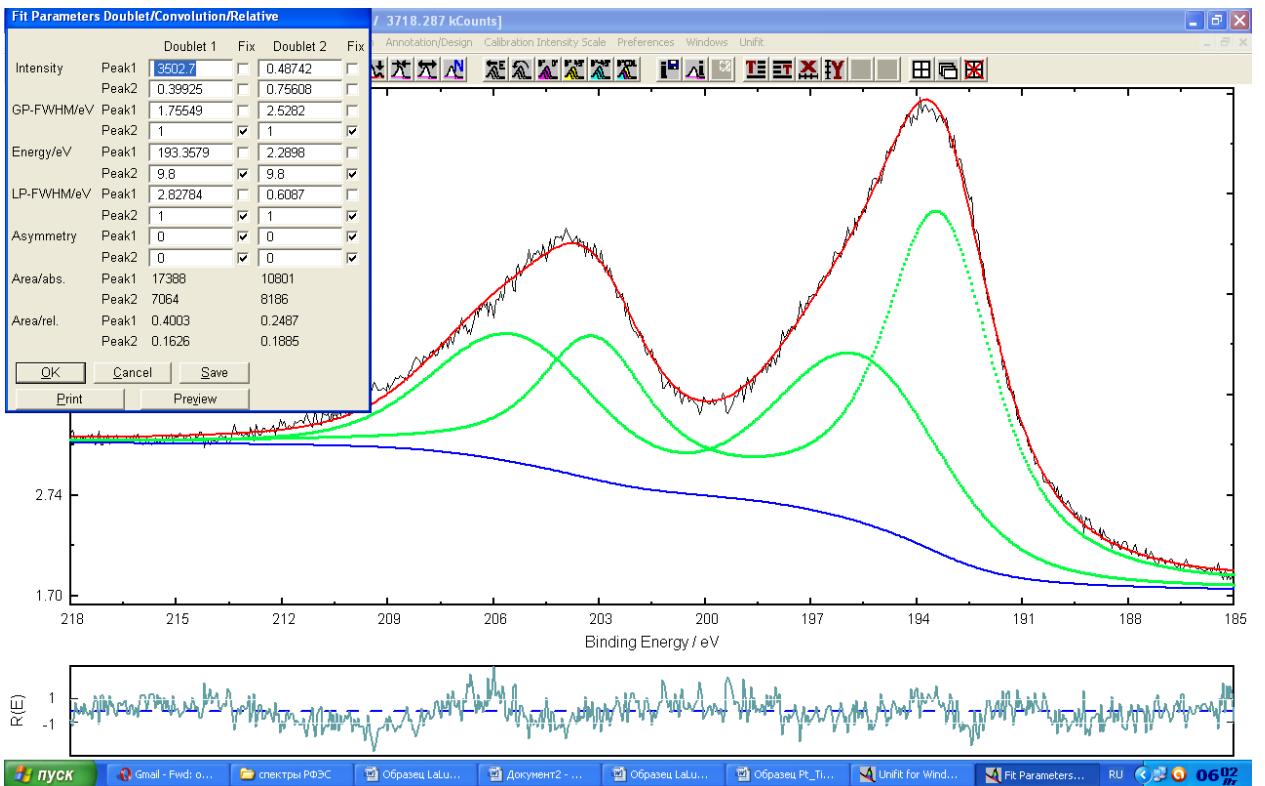
## O1s:



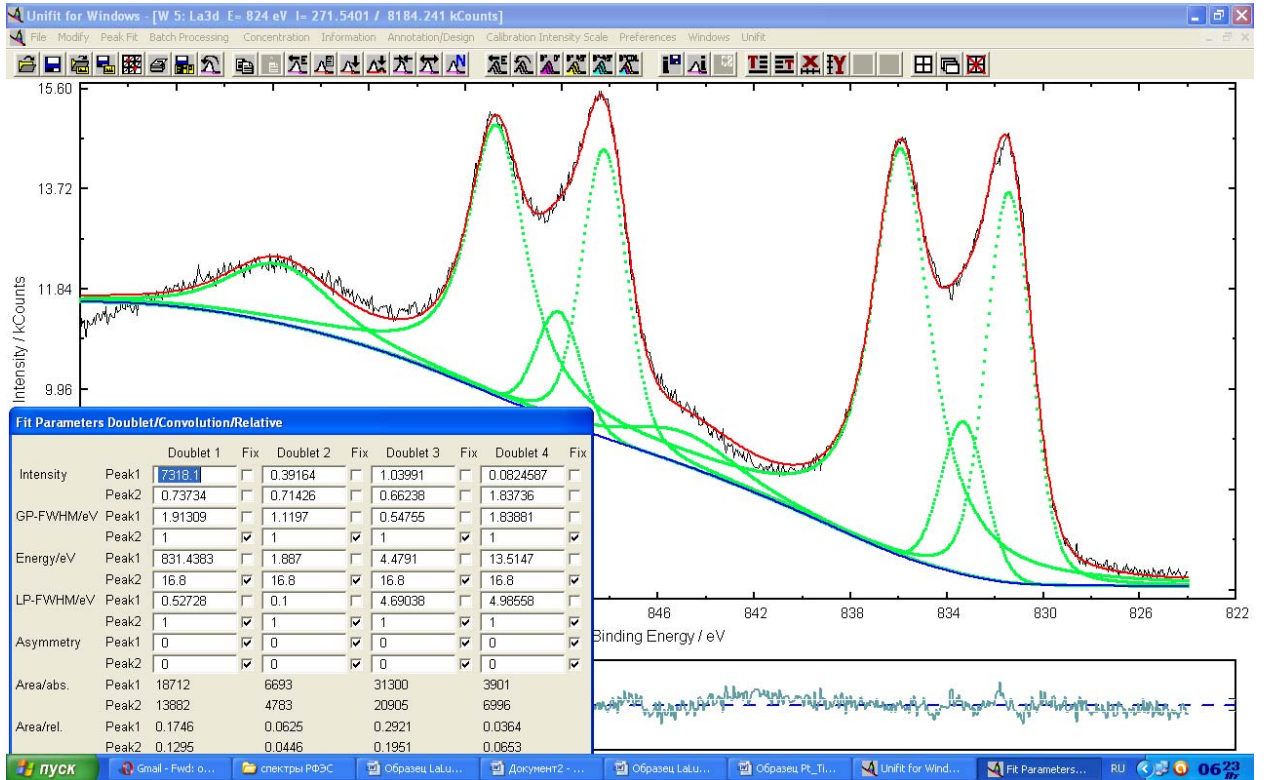
## Mg1s:



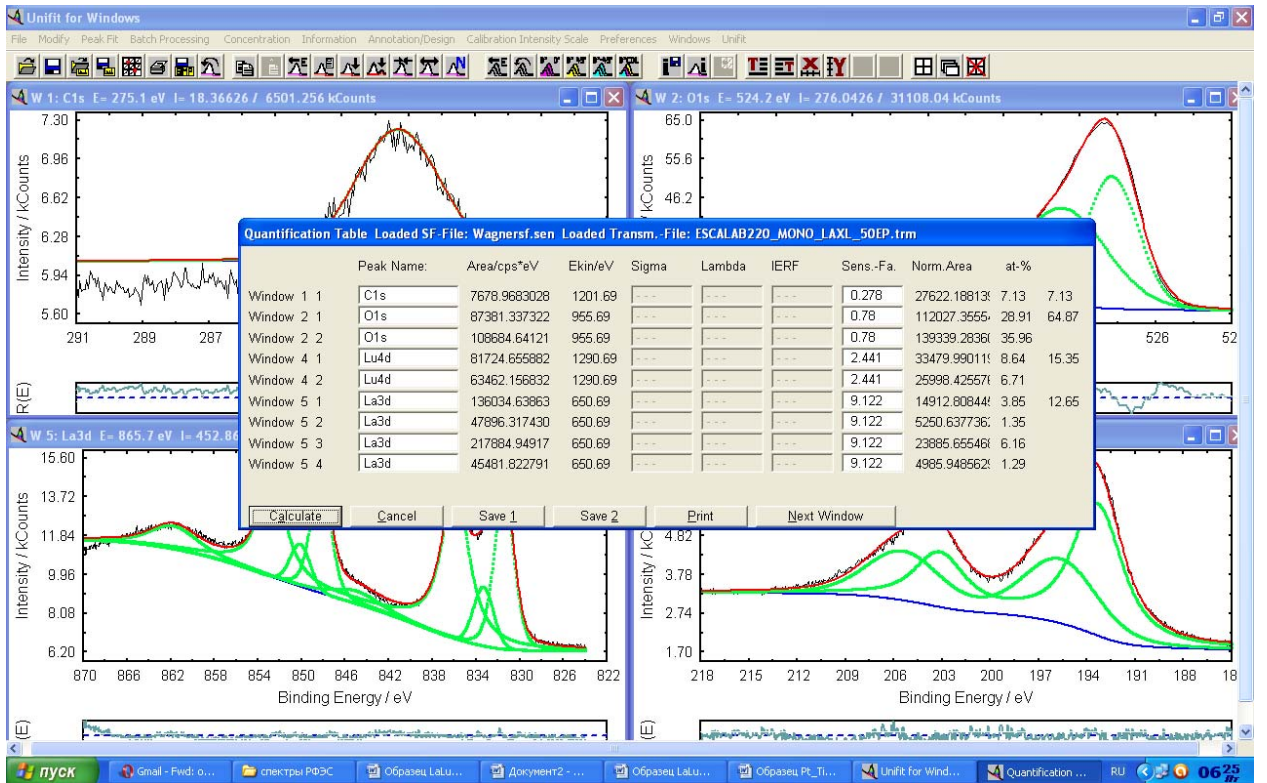
## Lu4d:



# La3d:

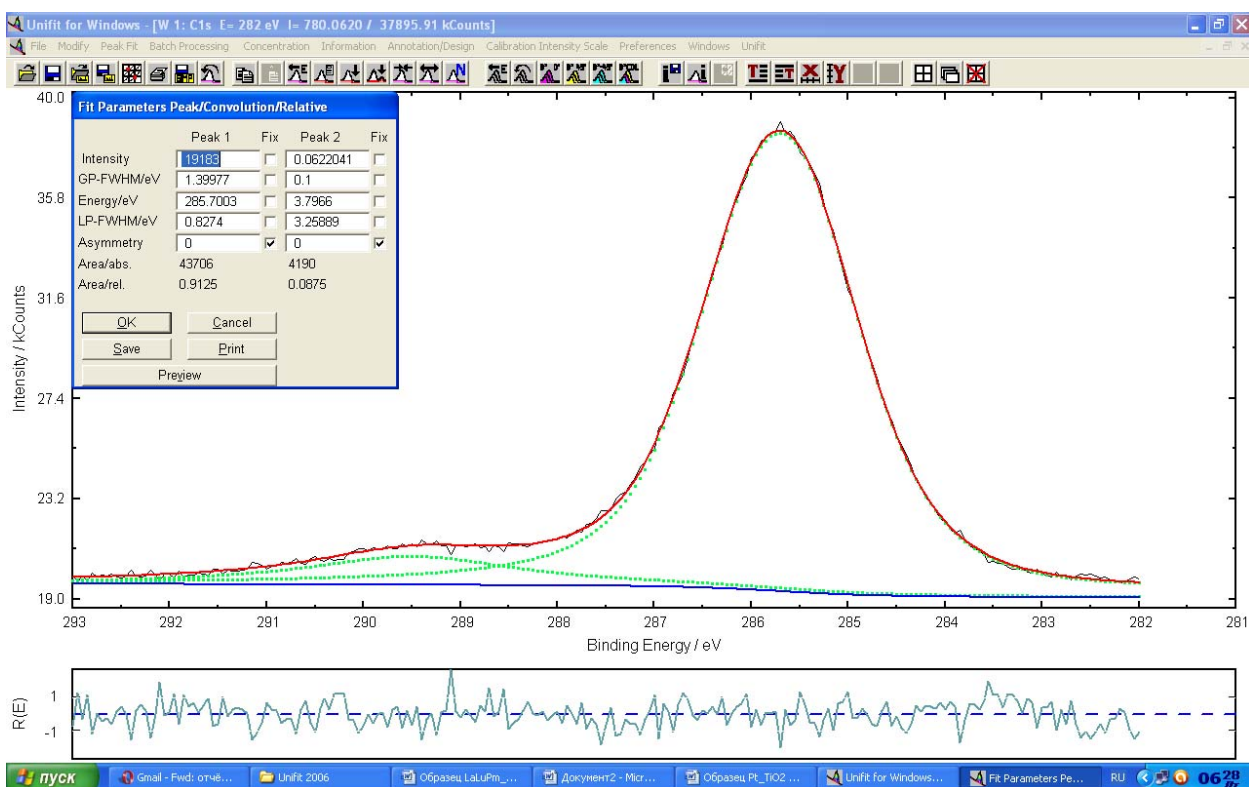


Соотношение элементов:

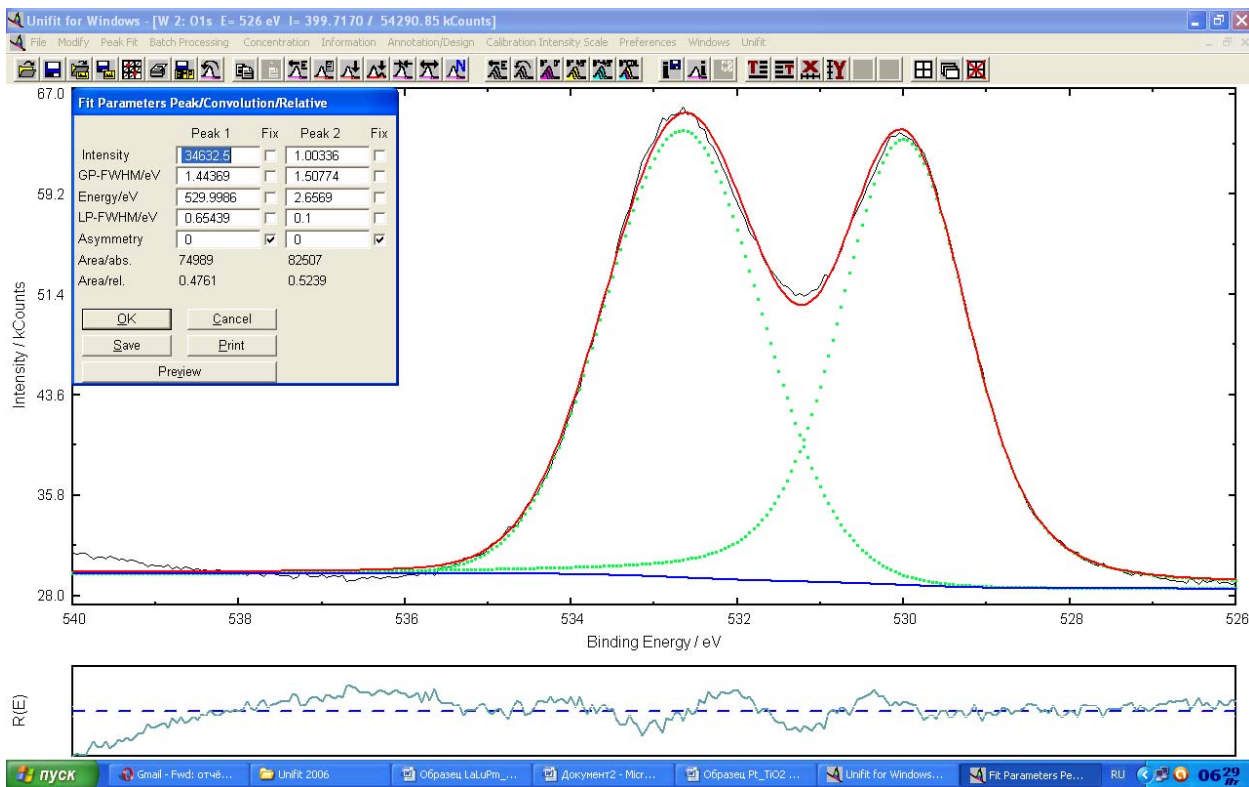


# LaLuPm\_Si

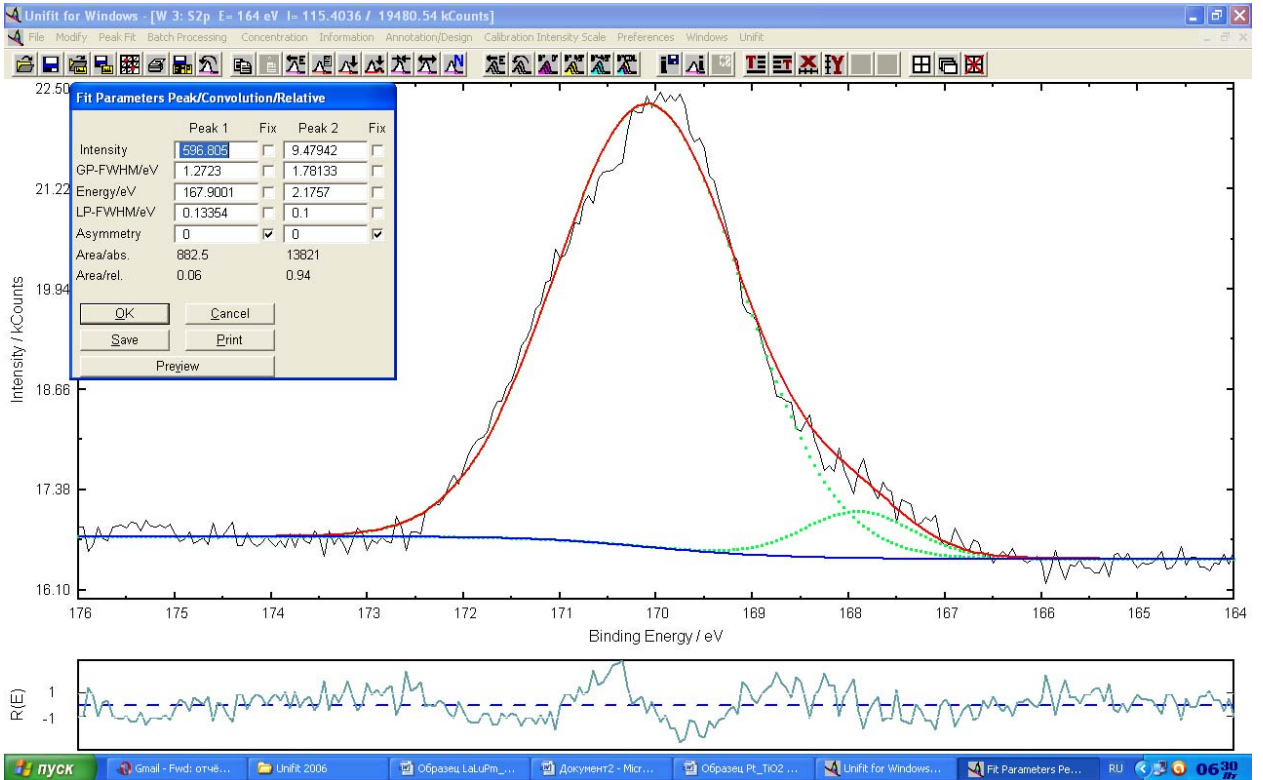
## C1s:



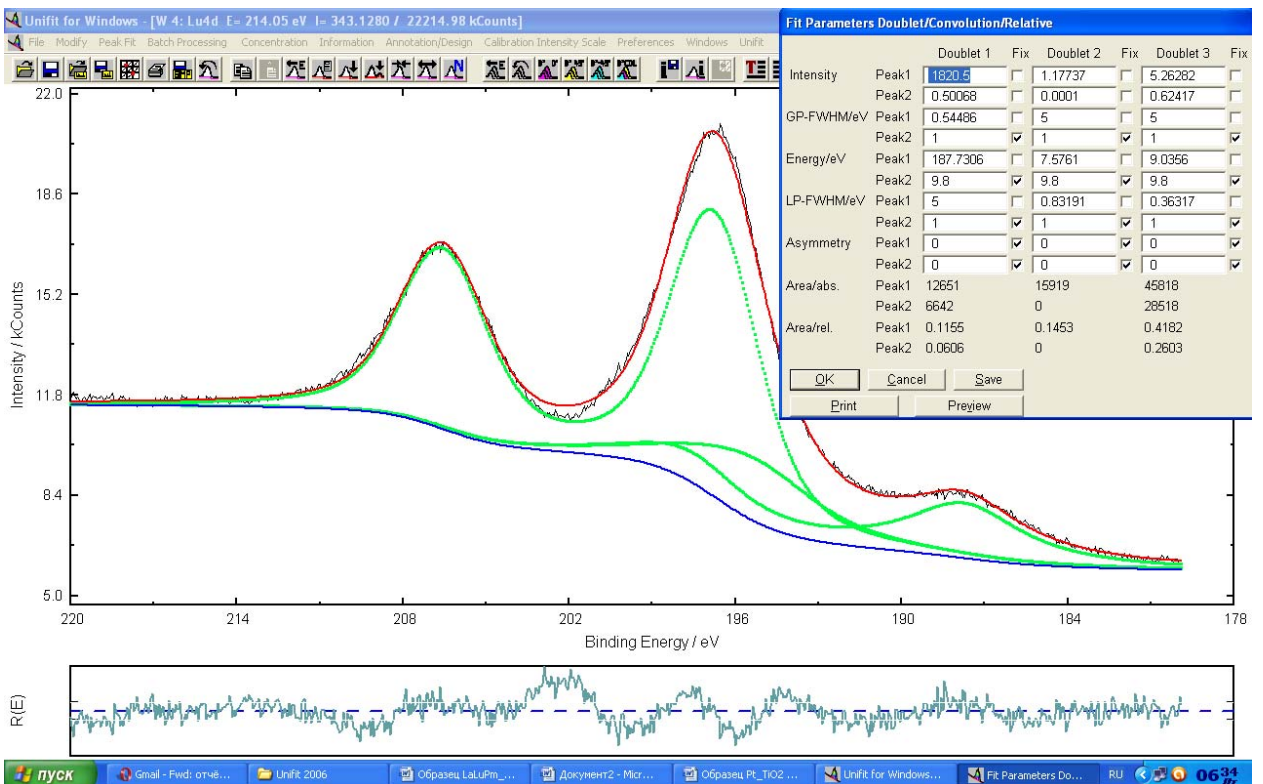
## O1s:



## S2p:

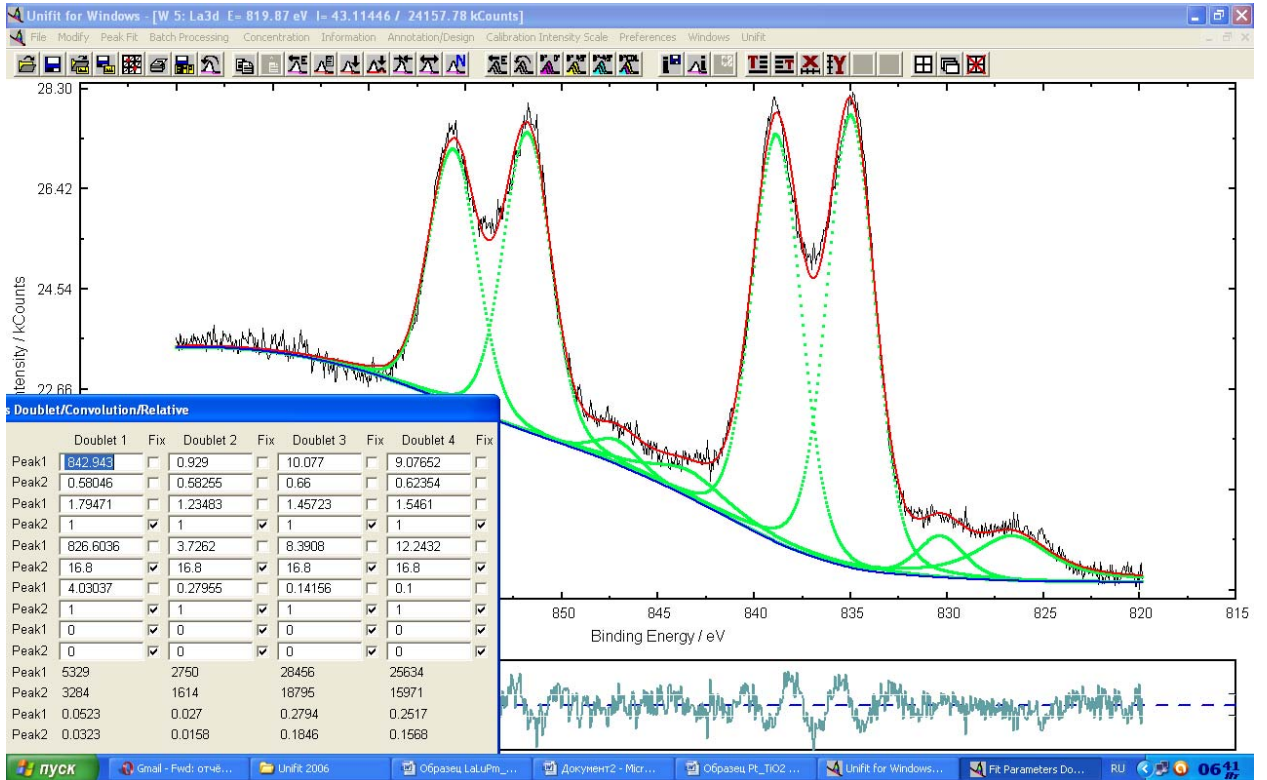


## Lu4d:





# La3d:



## Соотношение элементов:

