

Развитие электронной спектроскопии в Научно-техническом объединении АН СССР. Павленко В. А., Галль Р. Н., Холли Н. А. — В кн.: Приборы для научных исследований и автоматизации эксперимента. Л., «Наука», 1982, с. 5—10.

Рассматриваются основные особенности электронной спектроскопии при исследовании веществ в различном агрегатном состоянии и использовании различных источников ионизации. Дается история развития электронной спектроскопии в НТО АН СССР от начала постановки научно-исследовательских работ до выпуска основных образцов электронных спектрометров. Приводятся основные технические характеристики наиболее важных физических узлов (энергоанализаторов, рентгеновского и вакуумного ультрафиолетового источников, электронной пушки), разработанных в процессе научно-исследовательских работ, основные особенности и технические характеристики опытных образцов электронных спектрометров ЭС2401 для исследования веществ в твердой фазе с ионизацией рентгеновским излучением и ЭС3201 для исследования газов, паров легко- и труднолетучих жидкостей, молекулярных пучков и твердых тел с ионизацией вакуумным ультрафиолетовым излучением. Указывается перспектива дальнейших разработок. Лит. — 7 назв., ил. — 2.

I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАУЧНОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ И АВТОМАТИЗАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В. А. Павленко, Р. Н. Галль, Н. А. Холин

РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОМ ОБЪЕДИНЕНИИ АН СССР

Метод электронной спектроскопии основан на получении и анализе спектра электронов, освобождаемых от свободных атомов, из атомов молекул и твердых тел в результате воздействия на них потока лучей или частиц.

Электронная спектроскопия начала свое успешное развитие с 1954 г., когда шведский ученый К. Зигбан зарегистрировал с высоким разрешением спектры электронов, удаленных из атомов под действием рентгеновского излучения [1]. Оказалось, что спектр электронов состоит из очень узких линий, главной особенностью которых является то, что они соответствуют электронам, не испытавшим потерь энергии и, следовательно, непосредственно отражающим структуру атомных уровней. Еще более фундаментальное значение для электронной спектроскопии имело обнаружение зависимости энергетического положения спектральных линий атома от его химического состояния. Выявление значительных химических сдвигов в электронных спектрах [2] показало, что метод электронной спектроскопии имеет особое значение для исследования химической связи в сложных соединениях в дополнение к их элементному анализу, поэтому авторами метода он был назван электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА).

Метод электронной спектроскопии позволяет исследовать вещества в различном агрегатном состоянии (газ, пар, твердое тело) с использованием различных источников возбуждения — вакуумного ультрафиолетового излучения, рентгеновского излучения, синхротронного излучения, электронного и ионного удара. Использование различных источников возбуждения в процессе исследования одного и того же вещества дает возможность получать взаимодополняющую информацию об исследуемом веществе.

Небольшая энергия (от единиц до десятков электронвольт) и высокая монохроматичность вакуумного ультрафиолетового излучения позволяют получать ценную информацию о «химизме» атомов по энергетическим спектрам внешних (валентных) электронов, о колебательной и вращательной структуре молекул в основном и возбужденном состояниях, о валентной структуре твердых тел.

Благодаря большой энергии рентгеновского излучения (как правило, свыше тысячи электронвольт) удается зондировать электронные оболочки атомов от самых внешних (валентных) до внутренних *K*-оболочек. Это дает богатую информацию о структуре сложных молекул по изменению энергии связи электронов в атомах при образовании молекул.

Синхротронное излучение перекрывает область от ультрафиолетового до жесткого рентгеновского излучения с плавным переходом от одной энергии к другой.

Электронный (и реже ионный) удар используется, как правило, для получения Оже-электронов, в основном в случае исследования твердых

тел. Варьируя энергию первичных электронов от сотен до десятков тысяч электронвольт, можно зондировать любые оболочки атомов.

В случае исследования твердых тел метод электронной спектроскопии дает информацию о самом верхнем (приповерхностном) слое твердых тел глубиной от единиц до сотен ангстрем. При этом не только вскрывается электронная структура твердых тел, но и прослеживаются физико-химические процессы в приповерхностной области твердых тел. Информация об этих процессах необходима для решения многих проблем физики тонких пленок и пленочной микроэлектроники, эмиссионной электроники, вакуумной технологии, многих задач в металловедении и металлообработке, проблем хемосорбции и гетерогенного катализа: установления зависимостей адсорбционных и каталитических свойств веществ от их химического состава и структуры поверхности и закономерностей их изменения под действием реакционной среды.

В настоящее время в лабораторных и промышленных электронных спектрометрах для освобождения электронов из атомов исследуемых веществ наибольшее применение находят рентгеновское излучение, вакуумное ультрафиолетовое излучение и электронный удар, используемые как раздельно, так и в различных сочетаниях друг с другом.

Научно-техническое объединение (НТО) АН СССР в соответствии с постановлением Президиума АН СССР приступило в 1971 г. к разработке электронных спектрометров различных модификаций. Для определения наиболее перспективных направлений были проведены три независимые научно-исследовательские работы. В процессе этих работ были решены задачи выбора и расчета энергоанализаторов, источников ионизации и вакуумных узлов, разработана система управления и обработки информации.

На основе проведенных теоретических исследований и сравнений различных типов энергоанализаторов [3] предпочтение было отдано электростатическим энергоанализаторам — полусферическому с осесимметричной линзой на входе [3, 4] и призмному [5—7]. Для получения экспериментальных данных использовались полусферический энергоанализатор со средним радиусом 100 мм и призмный энергоанализатор с зазором между пластинами 12 мм.

Испытания показали, что оба типа энергоанализатора имеют примерно одинаковую разрешающую способность 0.1—0.2%, площадь источника электронов 2—4 мм² и светосилу 0.1—0.2% от 2π. Высокая разрешающая способность и большая площадь источника этих энергоанализаторов делает их особенно пригодными для электронных спектрометров, в которых используются источники ионизации с большой площадью облучения исследуемого образца, например рентгеновские и вакуумные ультрафиолетовые источники или электронные пушки с большим диаметром первичного пучка. Для растровых Оже-электронных спектрометров, в которых основным источником является электронная пушка с микронным и субмикронным диаметром пучка, эти энергоанализаторы мало пригодны.

В процессе научно-исследовательских работ были осуществлены также выбор, расчет и моделирование электронно-оптической системы рентгеновского источника и электронной пушки. В результате были созданы действующие макеты этих источников. Макет рентгеновского источника [3] обеспечивал получение характеристического рентгеновского излучения с энергией 1486.6 эВ при использовании алюминиевого анода и 1253.6 эВ при использовании магниевого анода. Мощность на аноде 1000 и 500 Вт соответственно при энергии возбуждающих электронов 10 кВ.

В макете электронной пушки [5] использовались электростатические фокусировка и управление. Электронно-оптическая система пушки представляла собой комбинацию иммерсионного объектива и одиночной линзы с нулевым током первого анода. Такая двухлинзовая оптическая

система является сравнительно простой и позволяет получать хорошо сфокусированные интенсивные электронные пучки. Пушка обеспечивала регулируемый ток пучка интенсивностью до 100 мкА, диаметром пучка от 0.1 до 2 мм при энергии от 900 до 3000 эВ.

Для получения вакуумного ультрафиолетового излучения был разработан макет источника, представляющий собой проточную газоразрядную лампу с дифференциальной откачкой на форвакуум и высокий вакуум [4]. Источник обеспечивал получение резонансных линий излучения гелия, неона, аргона.

В 1974 г. СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР приступило к разработке электронных спектрометров ЭС2401 и ЭС3201, которые в настоящее время выпускаются серийно.

Электронный спектрометр ЭС2401 предназначен для исследования химической связи сложных соединений разнообразных классов органических и неорганических веществ в твердой фазе, для химического (элементного) анализа твердых тел, а также для исследования процессов в приповерхностной области твердых тел.

Электронный спектрометр ЭС3201 предназначен для исследования газов, паров легко- и труднолетучих жидкостей, молекулярных пучков твердых тел с температурой испарения до 1000° С и для проведения структурного анализа твердых тел.

Основными источниками ионизации в ЭС2401 являются рентгеновский источник и электронная пушка.

Рентгеновский источник имеет более совершенную оптику по сравнению с макетом источника, выполненным на этапе научно-исследовательской работы. Источник вакуумно отделен от основной физической камеры и имеет дифференциальную откачку на высокий вакуум. Это позволило значительно увеличить чувствительность, отношение сигнал/фон и улучшить разрешающую способность спектрометра по сравнению с параметрами, достигнутыми на этапе научно-исследовательской работы.

Для ионизации веществ в ЭС3201 используется вакуумный ультрафиолетовый источник. Он является результатом дальнейшего совершенствования вакуумного ультрафиолетового источника, выполненного на этапе научно-исследовательской работы. В нем улучшены условия поджига и поддержания разряда за счет изменения конструкции разрядной камеры, улучшено охлаждение анода, увеличена проводимость форвакуумной и высоковакуумной магистралей дифференциальной откачки. Кроме того, источник сделан универсальным — он удовлетворяет требованиям работы как в случае анализа газов и паров, так и в случае анализа твердых тел.

Для разделения электронов по энергиям в обоих спектрометрах используется 180-градусный сферический энергоанализатор со средним радиусом 100 мм. В анализатор также внесены некоторые изменения. На входе энергоанализатора установлена юстируемая линза, введен блок щелей с набором щелей, позволяющий взаимосвязанно менять ширину входной и выходной щелей анализатора простым поворотным механизмом, улучшена конструкция корректирующих электродов с целью более точной корректировки краевых полей анализатора, увеличена точность установки физических узлов (источников ионизации, образцов твердых тел и фотоионизационной кюветы системы напуска газов и паров жидкостей) по отношению к линзе спектрометра.

Спектрометры оснащены камерой подготовки пробы. Давление в камере энергоанализатора и камере подготовки пробы ниже $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. Для получения такого вакуума были использованы электростатические ионно-сорбционные орбитронные насосы диодного типа, свободные от магнитных полей. В зависимости от решаемых задач предусмотрены очистка исследуемых образцов твердых тел ионной бомбардировкой.

прогревом до температуры 600°C , охлаждение до -130°C (ЭС2401 и ЭС3201), напуск паров сложных органических соединений с прогревом до температуры 250°C , ввод паров соединений в режиме молекулярного пучка, ввод реперных газов (ЭС3201).

Приборы имеют автоматизированную систему управления и обработки информации, выполненную на базе спектроаналитического вычислителя «Роса-1». Система автоматизированного управления и обработки информации осуществляет управление разверткой спектра с обеспечением снятия спектров на нескольких участках (от одного до десяти) за одно сканирование при программном задании ширины и среднего значения каждого участка развертки по энергии связи, накопление сигнала с вычитанием фона, дифференцирование и интегрирование спектров, измерение интенсивности тока электронов с заданной энергией связи, цифровая печать

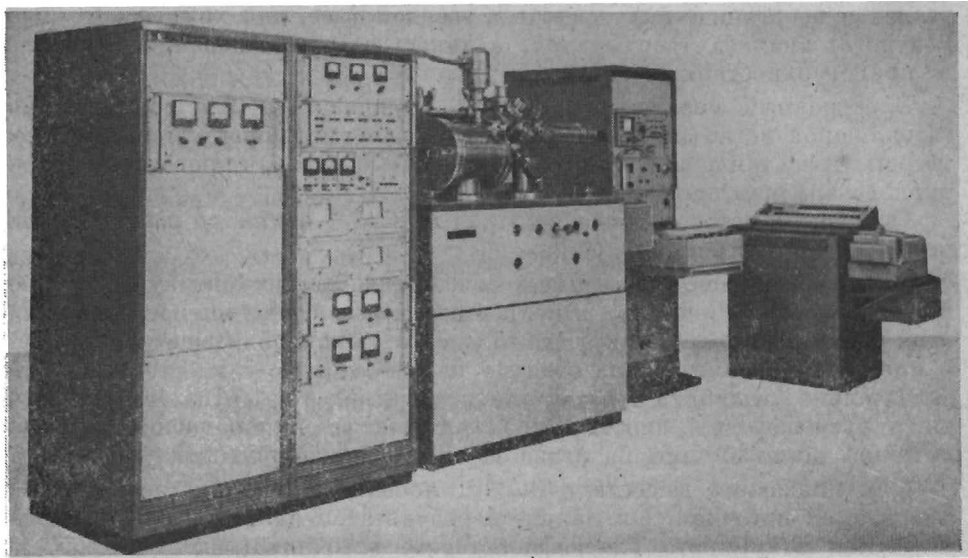


Рис. 1. Электронный спектрометр ЭС2401.

исходных данных и результатов анализа спектров, хранение в памяти полученных спектров, построение спектров на самописце и отображение на экране осциллографа с масштабированием изображения.

На рис. 1 приведен внешний вид электронного спектрометра ЭС2401, на рис. 2 — внешний вид электронного спектрометра ЭС3201.

Диапазон энергий связи электронного спектрометра ЭС2401 в случае использования рентгеновского источника с алюминиевым анодом изменяется от 0 до 1486.6 эВ , с магниевым анодом — от 0 до 1253.6 эВ . При этом разрешающая способность, измеренная на полувысоте пика $4f_{7/2}$ золота, не хуже 0.9 эВ при использовании характеристического рентгеновского излучения магния. Интенсивность выходного сигнала по этому же пику золота при разрешающей способности лучше 1.0 эВ и мощности рентгеновского источника 300 Вт не менее $2 \cdot 10^4\text{ имп./с}$. При разрешающей способности 1.5 эВ и при тех же прочих условиях интенсивность сигнала более $2 \cdot 10^5\text{ имп./с}$. Несмотря на использование немонохроматизированного рентгеновского излучения отношение сигнал/фон по пику $4f_{7/2}$ золота более 10. Использование высокостабилизированных источников питания физических узлов позволяет проводить запись спектров с воспроизводимостью спектральных линий не хуже 0.03 эВ и измерять энергии связи с погрешностью не более 0.1 эВ .

Использование вакуумного ультрафиолетового источника излучения в электронном спектрометре ЭС3201 ограничивает проведение исследо-

ваний энергий связи электронов в диапазоне от 0 до 40.8 эВ. Малая собственная ширина спектральной линии ультрафиолетового излучения позволяет иметь разрешающую способность лучше 0.015 эВ по полувысоте $2P_{3/2}$ пика аргона. Интенсивность сигнала при этой разрешающей способности и мощности вакуумного ультрафиолетового излучения 15 Вт — не менее $5 \cdot 10^4$ имп./с. Интенсивность выходного сигнала в спектре валентной полосы золота при той же мощности источника и разрешении не хуже 0.1 эВ — не менее 10^5 имп./с. Спектрометр обеспечивает регистрацию спектров с воспроизводимостью положения центра спектральных линий не хуже 0.002 эВ. Погрешность измерения энергий связи по аргону — хлорбензолу — не хуже 0.006 эВ.

Эти научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы стали основой для создания более совершенных электронных спектрометров второго поколения. В настоящее время Научно-техническое объединение

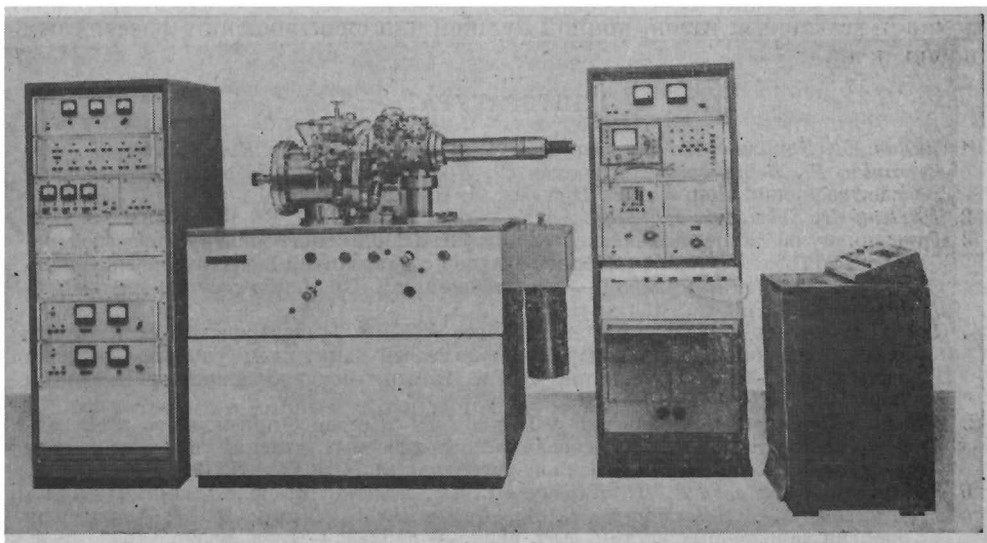


Рис. 2. Электронный спектрометр ЭС3201.

АН СССР завершает разработку опытных образцов электронных спектрометров, предназначенных для физико-химических исследований явлений катализа: исследования энергетической структуры адсорбированных молекул и их химического состава, процессов диссоциации молекул в состоянии адсорбции; решения широкого круга задач в металлловедении — исследования процесса коррозии, термообработки, окисления, адгезии и др.; технологии изготовления полупроводников — контроля состава, чистоты, исследования тонких пленок, исследования поверхностных состояний и т. д.

Среди этих спектрометров — унифицированный электронный спектрометр ЭС2402 для исследования твердых тел с использованием трех типов источников возбуждения: рентгеновского, вакуумного ультрафиолетового и электронной пушки. В этот спектрометр введены более совершенная электронно-оптическая линза на входе полусферического энергоанализатора с большой глубиной фокуса, камера переразрядки образцов с касетным устройством, прецизионный манипулятор образцов с прогревом до 1200°C . Прибор оснащается системой автоматизированного управления и обработки информации на базе микропроцессорных вычислительных наборов.

Второй прибор — растровый Оже-электронный спектрометр ЭС2301. В приборе обеспечивается сканирование первичного электронного пучка по поверхности образца для получения изображения исследуемой по-

верхности твердых тел во вторичных, поглощенных и Оже-электронах. При этом получение изображения в Оже-электронах осуществляется с использованием вычислительной техники на базе микропроцессорных наборов, выполняющей функции прецизионного сканирования первичного электронного пучка по поверхности образца, получение, обработку и хранение в памяти машины и вывод информации на телевизионную систему отображения. Прибор оснащается камерой перезарядки образцов и камерой испарителей. Для откачки физической камеры, камеры перезарядки и камеры испарителей используется полностью безмасленная система откачки, обеспечивающая вакуум лучше $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст.

Спектрометры отвечают самым высоким требованиям по своим основным параметрам: разрешающей способности, чувствительности, диапазону исследуемых энергий электронов, вакуумным условиям. Кроме того, они легко могут быть дополнены дифрактометрами быстрых и медленных электронов, квадрупольным масс-спектрометром для анализа вторичных ионов и остаточных газов, ионной пушкой для спектроскопии рассеянных ионов и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йохансон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрэн И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. Пер. с англ. Под ред. И. Б. Боровского. М., 1971.
2. Nordling C., Sokolowski E., Siegbahn K., Arkiv Fisik, 1958, Bd 13, S. 483.
3. Отчет по научно-исследовательской работе 70НИР «Создание электронного спектрометра для исследования твердых образцов с ионизацией рентгеновским излучением и электронным ударом — I модификация КЭС». Номер государственной регистрации 74030545. НТО АН СССР, Л.
4. Отчет по научно-исследовательской работе 71НИР «Электронный спектрометр для исследования газов и паров с ионизацией вакуумным ультрафиолетовым излучением — II модификация КЭС». Номер государственной регистрации 74030543. НТО АН СССР, Л.
5. Отчет о научно-исследовательской работе 80НИР «Создание призматического электронного спектрометра для исследования поверхностных явлений в сверхвысоком вакууме». Номер государственной регистрации 74030527. НТО АН СССР, Л.
6. Бобыкин Б. В., Галль Р. Н., Карецкая С. П., Кельман В. М., Невинный Ю. А., Павленко В. А., Распоргуев В. А., Холин Н. А., Шотов М. Д. Анализатор энергии заряженных частиц. Авт. свид. № 645223. — Бюл. изобр., 1979, № 4.
7. Бобыкин Б. В., Волкова И. Г., Галль Р. Н., Карецкая С. П., Кельман В. М., Невинный Ю. А., Холин Н. А., ЖТФ, 1978, т. 48, с. 853.