

УДК 537.533.3 + 535.853]: 543

ОТ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ЭСХА) К ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ЭМХА)

© Ю.К. Голиков*, Н.А. Холин

**Санкт-Петербургский Государственный Технический Университет, Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 10 мая 1999 г.

Многие свойства материалов, которые изучаются в физических лабораториях и находят применение в технике, определяются особенностями электронного строения атомов, молекул и твердых тел. Для исследования электронной структуры разработаны различные спектральные методы, из которых наибольшую известность получили оптическая, рентгеновская эмиссионная и абсорбционная спектроскопии, ядерный квадрупольный и магнитный резонанс, мессбауэровская спектроскопия, радиоспектроскопия в СВЧ-диапазоне и масс-спектроскопия. В последние годы разработан новый метод, основанный на анализе энергетического распределения электронов, испускаемых веществом под действием излучений или заряженных частиц [1].

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЕЕ ОТЛИЧИЕ ОТ ДРУГИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВ

Энергетическое распределение электронов, испускаемых различными элементами под воздействием рентгеновского излучения, было исследовано рядом авторов в Англии [2, 3] и во Франции [4], начиная с середины 10-х до середины 30-х годов нашего столетия. Полученные распределения электронов характеризовались длинными "хвостами" в области малых энергий и резкими краями со стороны высоких энергий. Измеряя положение этих краев, можно было определять энергию фотоэлектронов, вылетающих из различных атомных оболочек исследуемого элемента. Зная энергии рентгеновских линий в первичном пучке, рассчитывались энергии связи электронов на разных оболочках.

Другой метод (метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии) состоял в том, что рентгеновский пучок пропускали через тонкую фольгу исследуемого вещества и с помощью рентгеновского спектрометра изучали спектр поглощения, в котором также наблюдались края — их положение соответствует энергиям, которые необходимы для того, чтобы перебросить электрон с одного из внутренних уровней на первый незанятый внешний уровень атома.

В отличие от абсорбционных спектров, характеризующихся краями поглощения, эмиссионные спектры рентгеновской спектроскопии состоят из отдельных линий, накладывающихся на непрерывный тормозной спектр. Эмиссионные спектры служат одним из источников точной информации о структуре атомных уровней.

Исследования методом электронной спектроскопии почти полностью прекратились после выхода в свет работ по абсорбционной и эмиссионной рентгеновской спектроскопии. Причина состояла в том, что получаемые методом электронной спектроскопии результаты в те годы значительно уступали в точности данным, получаемым из рентгеновских спектров поглощения, и, в особенности, из эмиссионных спектров. Вследствие поглощения энергии электронов при выходе их из исследуемого вещества не удавалось надежно определить положение края в распределении электронов по энергиям. Найденные из электронных спектров энергии связи имели большой разброс. Было сделано лишь несколько попыток продолжить ранние исследования Робинсона и де Бройля, однако по сравнению с рентгеноспектроскопическими работами эти эксперименты имели ограниченный успех.

При прохождении фотонов через вещество эффект поглощения сводится к ослаблению интенсивности пучка, частота или энергия фотонов при этом не изменяется. Интенсивность флуоресцентного излучения, возбуждаемого в образце, уменьшается вдоль пути выхода излучения из образца, но длина волны (энергия) характеристической линии, определяемая положением максимума линии, остается неизменной.

В случае электронов, вследствие поглощения электронов в образце, первоначальная информация, содержащаяся в их энергетическом спектре, сильно искажается. Это связано с тем, что как интенсивность пучка электронов, так и их энергия заметно уменьшаются вдоль пути пучка в образце. Такое поведение электронов было обнаружено уже в первых экспериментах и трудность получения точного критерия для определения энергии сильно ограничивала возможность использования

электронной спектроскопии в качестве метода, конкурирующего по точности с рентгеновской спектроскопией. Для того, чтобы электронная спектроскопия могла успешно соперничать с рентгеновской, необходимо прежде всего развитие ее как метода, позволяющего точно определять все энергетические величины. Возможность удовлетворить этому условию кажется, на первый взгляд, весьма проблематичной, в особенности, если иметь ввиду не совсем успешные ранние попытки.

СТАНОВЛЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА (ЭСХА)

В 1951 г. шведский ученый К. Зигбан начал программу исследований, цель которой состояла в изучении с высоким разрешением энергетического спектра электронов, выбиваемых из оболочек атомов рентгеновскими лучами. Экспериментальные исследования проводились на магнитном спектрометре с двойной фокусировкой. Для получения высокой интенсивности электронный спектрометр должен иметь большую светосилу и дисперсию. При этом, для исследования электронов низких энергий необходим безжелезный прибор, требующий компенсации внешних магнитных полей, в частности, поля Земли. Установок подобного типа ранее не существовало, и понадобилось три года, чтобы создать и испытать первый безжелезный магнитный спектрометр с двойной фокусировкой, в котором можно было заменить радиоактивные источники рентгеновской трубкой. В 1954 г. был изготовлен такой прибор и сделаны попытки зарегистрировать с высоким разрешением спектры фотоэлектронов, выброшенных из атомов под действием рентгеновского излучения. Эксперименты привели к новым результатам, изменившим направление дальнейших исследований. Оказалось, что спектр состоит из очень узких линий, которые удается отделить от непрерывного энергетического спектра электронов, лежащего слева от линии. Главная особенность этих линий состояла в том, что они соответствовали электронам, не испытавшим поглощения энергии, следовательно, пик линии определяет энергию связи электронов на уровнях атомов. В принципе и на практике ширину линии можно было сделать равной ширине атомного уровня — для легких элементов она составляет несколько электронвольт. Детальное изучение фотоэлектронной линии показывает, что она состоит из основной линии и более или менее равномерного энергетического распределения, начинающегося непосредственно слева от линии. При достигнутом в настоящее время разрешении удается показать, что главная линия отделена от "хвоста" минимумом, происхождение которого связано с тем, что электроны, проходящие через толщу

образца, могут терять энергию лишь вполне определенными дискретными порциями. Дискретные потери обусловлены возбуждением так называемых плазмонов, т.е. коллективных колебаний (поверхностных и объемных) электронов в образце, а также ионизацией и межзонными переходами [5].

Дискретный характер потерь энергии электронов, с одной стороны, и высокая разрешающая способность, с другой, имеют фундаментальное значение для ЭСХА. Так как процессы, связанные с поглощением электронов, не искажают узкую электронную линию, получаемую указанным выше способом, ширина этой линии определяется лишь естественной шириной первичной рентгеновской линии, шириной атомного уровня, с которого выбрасывается электрон и инструментальными характеристиками прибора.

Как уже отмечалось, линия в электронном спектре непосредственно отражает структуру отдельного атомного уровня, линия же характеристического рентгеновского эмиссионного спектра отражает структуру и ширину двух уровней, между которыми происходит переход. Информация, которую мы получаем, измеряя расстояние между двумя электронными линиями, по существу, совпадает с информацией, получаемой из эмиссионных рентгеновских спектров.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия, подобно электронной спектроскопии, дает сведения об энергии связи электронов на отдельных атомных уровнях. Главным преимуществом электронной спектроскопии является меньшая ширина спектральных линий.

За годы, прошедшие с момента разработки метода ЭСХА, накоплен и систематизирован огромный фактический материал: измерены энергии связи электронов для большинства элементов периодической системы, от лития до плутония. При этом, энергии связи определены с точностью, значительно превосходящей точность их измерения методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

Метод ЭСХА можно использовать для анализа всех элементов периодической системы. Известно, что флуоресцентная рентгеновская спектроскопия непригодна для анализа элементов, которые легче натрия, вследствие того, что выход флуоресценции быстро уменьшается с уменьшением атомного номера. Электронные спектры легких элементов, например, углерода, азота и кислорода, полученные методом ЭСХА, напротив, исключительно интенсивны и контрастны.

Метод ЭСХА обладает высокой чувствительностью при анализе приповерхностных слоев вещества толщиной приблизительно до 100 ангстрем. Электроны, испускаемые с больших глубин,

теряют энергию и, следовательно, не дают вклада в интенсивность узкой электронной линии.

Газы, адсорбированные на поверхности, также дают интенсивные спектральные линии. Таким образом, метод ЭСХА позволяет измерять энергии атомных уровней благородных газов, подобных аргону и ксенону, в то время как эти энергии трудно определить из рентгеновских эмиссионных спектров.

Большая чувствительность ЭСХА к состоянию поверхности образца указывает на то, что этот метод можно использовать для изучения кинетики поверхностных реакций, процессов роста тонкопленочных структур микро- и нанотехнологии полупроводников, для решения научных проблем физики и химии поверхности твердых тел, криминалистики и др.

В начале 20-х годов было впервые показано, что положение эмиссионных линий и рентгеновских краев поглощения зависит не только от природы самого атома, но и от его химического состояния. Химическая связь влияет не только на положение внешнего электронного уровня атома, но и на внешние уровни, включая К-уровень. Интерпретации этих химических эффектов было посвящено большое число работ, цель которых состояла в более глубоком изучении природы химической связи. Прогресс в этом направлении задерживался по двум причинам. Химические сдвиги рентгеновских эмиссионных линий обычно очень малы — порядка десятых электрон-вольта — и их теоретическое объяснение связано с большими трудностями. Химические сдвиги в рентгеновских спектрах поглощения имеют большую величину, однако здесь влияние химической связи исследовать труднее из-за наличия тонкой структуры края.

Ранние попытки зафиксировать химические смещения в электронных спектрах успеха не имели из-за ограниченных экспериментальных возможностей. После того как в электронной спектроскопии было достигнуто очень высокое энергетическое разрешение, К. Зигбан показал, что химические эффекты в электронных спектрах относительно велики и могут наблюдаться для каждого уровня. Точность измерения смещения высока даже в сложных случаях из-за линейчатого характера электронных спектров.

Особенно широкие перспективы открылись для изучения легких элементов, таких как углерод, азот, кислород, имеющих первостепенное значение для органической химии и биохимии. Исследование рентгеновских спектров этих элементов наталкивалось на серьезные трудности, связанные с тем, что их эмиссионные линии представляют собой широкие полосы, соответствующие переходам из валентной зоны на внутренние уровни. Хотя собственная ширина К-уровней легких элементов мала, это ничуть не улучшает дела, так как

"широк" верхний уровень перехода. Методом же ЭСХА можно легко получать спектр электронов К-уровня легкого элемента в виде резкой и интенсивной спектральной линии. Собственные ширины К-уровней самых легких элементов — порядка нескольких десятых электронвольта, вследствие этого ширина электронной линии определяется, в основном, собственной шириной той рентгеновской линии, которая возбуждает электронный спектр. Если электроны удаляются из этих легких элементов под действием рентгеновского K_{α} -излучения магния или алюминия, ширина электронной линии остается меньше 1 эВ. Учитывая конечную разрешающую способность спектрометра, ширина электронных линий, соответствующих К-уровням легких элементов, будет составлять порядка 1,3 - 1,5 эВ.

К. Зигбан и его коллеги установили, что для всех ранее изученных элементов в их соединениях можно наблюдать эффекты, связанные с особенностями химического строения, и метод ЭСХА позволяет тщательно изучать эти эффекты. Например, можно легко измерить химический сдвиг при переходе от таких металлов, как Li, Be, Al, Cu, Fe, Mn, Cr к их окислам. Химические сдвиги наблюдаются также у неметаллов, например у C, N, O, S, P, Cl, J и т.д.

Когда электроны одной из внутренних оболочек выбрасываются за пределы атома, образовавшаяся вакансия заполняется электронами внешних оболочек путем последовательных (каскадных) переходов. С этим процессом связано испускание рентгеновских лучей строго определенной длины волны. Атом может также вернуться в нормальное состояние, испустив, так называемые, Оже-электроны, т.е. может произойти безрадиационный переход. В результате энергия возбуждения переходит в кинетическую энергию электрона. Эти электроны (Оже-электроны) характеризуют данный атом. Линии, соответствующие Оже-электронам, не зависят от энергии первичного излучения и определяются исключительно структурой уровней рассматриваемого элемента и его химическим окружением.

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 позволя-

ют 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 электрон-вольт) удается зондировать электронные оболочки атомов от самых внешних до внутренних К-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.

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 глубиной от единиц до сотен ангстрем. При этом не только вскрывается электронная структура твердых тел, но и прослеживаются физико-химические процессы в приповерхностной области. Информация об этих процессах необходима для решения многих проблем физики тонких пленок и пленочной микроэлектроники, эмиссионной электроники, вакуумной технологии, многих задач металлургии и металлообработки, 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 и вакуумное ультрафиолетовые излучения, а также электронный удар, используемые как раздельно, так и в различных сочетаниях друг с другом.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОМ ОБЪЕДИНЕНИИ АКАДЕМИИ НАУК

В 1971 г. Научно-техническое объединение АН СССР в соответствии с постановлением Президиума АН СССР приступило 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 [6] предпочтение было отдано электростатическим энергоанализаторам — полусферическому с осесимметричной линзой на входе [6, 7] и призменному [8, 9, 10]. Полусферический энергоанализатор имел средний радиус 100 мм, призменный анализатор был выполнен с зазором между пластинами 12 мм. Испытания показали, что оба типа анализатора имели примерно одинаковое относительное разрешение $\Delta E/E = 0,1 - 0,2 \%$, площадь источника электронов 2 - 4 мм² и светосилу 0,1 - 0,2 % от 2л. 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 менее пригодны.

В научно-исследовательских работах были осуществлены также выбор, расчет и моделирование электронно-оптической системы источника рентгеновского излучения и электронной пушки. В результате были созданы действующие макеты этих источников. Макет источника рентгеновского излучения [6] 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 кэВ.

В макете электронной пушки [8] 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 форваку-

ум и высокий вакуум [7]. Источник обеспечивал получение резонансных линий излучения гелия, неона, аргона.

В 1984 г. СКБ аналитического приборостроения НТО АН СССР приступило к разработке электронных спектрометров ЭС2401 и ЭС3201, которые длительное время выпускались 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 паров легко- и труднолетучих жидкостей, молекулярных пучков из твердых тел с температурой испарения до 1000 °С и для проведения структурного анализа твердых тел.

Основными источниками ионизации в ЭС2401 являются источник рентгеновского излучения и электронная пушка. Источник рентгеновского излучения имеет более совершенную оптическую схему 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 источник вакуумного ультрафиолетового излучения. Он является результатом дальнейшего совершенствования источника вакуумного ультрафиолетового излучения, 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 (дефлектор) со средним радиусом 100 мм. В анализатор также внесены некоторые изменения. На входе энергоанализатора установлена юстируемая линза, введен блок щелей с набором размеров щелей, позволяющих взаимосвязанно менять ширину входной и выходной щелей анализатора простым поворотным механизмом, улучшена конструкция корректирующих электродов с целью более точной кор-

ректировки 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 электронной бомбардировкой, прогревом до температуры 600 °С, охлаждение до -130 °С (ЭС2401 и ЭС3201), напуск паров сложных органических 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 исходных данных и результатов анализа спектров, хранение в памяти полученных спектров, построение спектров на самописце и отображение на экране осциллографа с масштабированием изображения.

Диапазон энергий связи электронного спектрометра ЭС2401 в случае использования источника рентгеновского излучения 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 источника рентгеновского излучения 300 Вт не менее $2 \cdot 10^4$ имп./с. При разрешающей способности 1,5 эВ и при тех же прочих условиях интенсивность сигнала более $2 \cdot 10^5$ имп./с. Несмотря на использование немонахроматизированного 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 источника вакуумного ультрафиолетового излучения в электронном спектрометре ЭС3201 позволяет проводить исследование энергий связи электронов в диапазоне от 0 до 40,8 эВ. Малая собственная ширина спектральной линии ультрафиолетового излучения дает возможность получать 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 этой 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, 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 металлургии — 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 перезарядки образцов с кассетным устройством, прецизионный манипулятор образцов с прогревом до 1200° С. 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 поверхности 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 безмасляная система откачки, обеспечивающая вакуум лучше $1 \cdot 10^{-10}$ мм рт. ст. Они могут быть легко дополнены дифрактометрами быстрых и медленных электронов, квадрупольным масс-спектрометром для анализа вторичных ионов и остаточных газов, ионной пушкой для спектроскопии рассеянных ионов и др.

ПЕРВЫЕ ШАГИ ОТ ЭСХА К ЭМХА

В настоящее время Лаборатория электронной спектроскопии Института аналитического приборостроения Российской академии наук, Кафедра корпускулярной оптики государственного Технического Университета и ESCA-LASER Лаборатория Института Науки Материалов (Швеция) приступили к выполнению совместного проекта, являющегося новым шагом и дальнейшим развитием электронной спектроскопии для химического анализа, ведущего в конечном итоге к электронной микроскопии для химического анализа (ЭМХА). Это — в некоторой степени симбиоз ЭСХА и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Ближайшим аналогом ЭМХА является сканирующая Оже-микроскопия (СОМ), но ЭМХА нацелена на объединение возможностей ЭСХА высокого энергетического разрешения и СОМ высокого пространственного разрешения. В случае достижения поставленной цели ЭМХА даст возможность изучения химического состава и структуры микрообъектов на энергетическом разрешении, близком к энергетической ширине электронных уровней атомов, и с пространственным разрешением нанометрового диапазона. Теоретические и экспериментальные работы, выполненные Российскими и Шведской лабораториями, показали возможность достижения поставленной цели. Некоторые результаты этих работ приведены в [11].

По сравнению с электронной спектроскопией, в которой анализ обычно выполняется или с высоким спектральным разрешением, но малой трансмиссией, или с высокой чувствительностью, удовлетворяясь малым разрешением, электронная микроскопия для химического анализа требует для своего воплощения электроннооптическую систему хорошей спектральной разрешающей силы вместе с высокой светосилой, особенно в случае нанометрового пространственного разрешения прибора. Концепция электронной оптики анализатора, удовлетворяющей этим условиям, разработана в результате совместных усилий ученых Санкт-Петербурга и Уппсалы. Оптика анализатора

представляет собой аксиально симметричную систему, описанную в [11]. Концентрические эквипотенциальные поверхности этого анализатора имеют форму конденсатора с меняющимся поперечным сечением вдоль оси симметрии. Расстояние между эквипотенциальными поверхностями изменяется от максимума в поперечном сечении плоскости симметрии до минимума, сближаясь друг с другом с увеличением аксиального расстояния от плоскости симметрии. Полевая структура такого конденсатора, обеспечивающая одновременно высокое разрешение и чувствительность, описывается потенциалом вида

$$\Phi = a \ln r + b \left(\frac{r^2}{2} - z^2 \right) + cz + d, \quad (1)$$

где a , b , c , d – произвольные вещественные числа и r , z – цилиндрические координаты. Данная система представляет собой линейную суперпозицию цилиндрического, гиперболоидального и плоского конденсаторов, и, как частный случай, она содержит в себе классическое цилиндрическое зеркало. В отличие от последнего, в структуре (1) содержатся аддитивные члены, зависящие от осевой координаты z , что приводит к радикальному изменению электронно-оптических свойств систем этого класса. В частности, появление силы вдоль оси вращения, не зависящей от радиуса, полностью изменяет фокусирующее действие поля по сравнению с "чистыми цилиндрами" и делает его многовариантным. Варьируя параметры a , b , c и условия ввода пучка в систему, удастся реализовать энергоанализатор, существенно превышающий цилиндрическое зеркало по разрешению при одинаковых габаритах и светосиле. В этой же системе существует режим фокусировки, обеспечивающий светосилу 30 % от 2π при хорошем разрешении. Данный режим позволяет строить электронные спектрометры, отличающиеся особо высоким уровнем по светосиле при разрешении лучше 0,1 %, что практически полностью перекрывает потребности современного энергоанализа, используемого в методах ЭСХА, Оже-спектроскопии, спектроскопии с угловым разрешением и т.д.

Еще более ценным свойством этого режима фокусировки является возможность объединения отдельных сугубо симметричных по форме элементов в многокаскадные схемы с существенным улучшением общей фокусировки. Наиболее перспективной является двухкаскадная схема, обеспечивающая большой запас дисперсии и особую чистоту выделения сигнала за счет подавления рассеянных заряженных частиц уже в первом каскаде.

В любом сколько-нибудь протяженном электронно-оптическом тракте, в принципе, можно организовать режим время-пролетного масс-

анализа. Однако дискриминация времени пролета на траекториях с различными углами влета практически зачеркивает эту возможность, в особенности, если пучок имеет значительный угловой разброс. Для разрешения этого противоречия между каскадами предлагается установить дополнительное электронно-оптическое зеркало. Это зеркало выполняет две функции. Транспортировку потока с выхода первого каскада на вход во второй каскад в оптимальном режиме работы последнего и изменение угловой последовательности ввода во второй каскад так, чтобы меньшим углом ввода в первый каскад отвечали большие углы ввода во второй, и наоборот. В результате, можно почти полностью выровнять время пролета частиц в такой совокупной схеме при практически любых углах ввода. В режиме время-пролетного масс-анализа оно может полностью компенсировать остаточные временные aberrации основной оптики анализатора.

В режиме стационарного возбуждения ионной или электронной эмиссии образца двухкаскадная система с промежуточным зеркалом решает другую электронно-оптическую задачу. Как известно, при соединении идентичных каскадов угловые aberrации системы, как правило, складываются, и, в результате, эффект увеличения дисперсии "съедается" ростом aberrации. Промежуточное зеркало можно рассчитать с помощью обратной задачи корпускулярной оптики так, что пучок, прошедший через первый каскад, перераспределяется строго определенным образом, попадая на вход во второй каскад как бы в условиях обратимости первого каскада, и, таким образом, после прохождения через второй каскад возвращается к идеальному равному, либо уменьшенному изображению фокального пятна исследуемого образца. Происходит практически полная компенсация сферической aberrации с помощью зеркала, что несколько не противоречит теореме Шерцера "об неуничтожаемости коэффициента сферической aberrации" в линзах с прямой оптической осью, ибо в данном случае речь идет о полях зеркал, отделенных от дрейфового пространства. Потенциальный электрод, задающий поле в зеркале, представляет собой поверхность вращения, коаксиальную с сеткой и основными электродами анализатора. Его меридиональное сечение находится по точным аналитическим алгоритмам решения задачи согласования потоков. В результате этих мер, реализуется двухкаскадная схема совмещенного энерго-масс-спектрометра с рекордной светосилой и разрешением. Энергоанализ может быть осуществлен в широком диапазоне энергий с относительным разрешением не ниже 0,02 % и светосилой не менее 30 % от 2π . Масс-анализ производится с той же светосилой, что и при энергоанализе. Разрешающая способность в данном случае определяется

полной длиной оптического тракта. Общий вид двухкаскадного анализатора и траектории электронов/ионов в нем показаны на рис. 1.

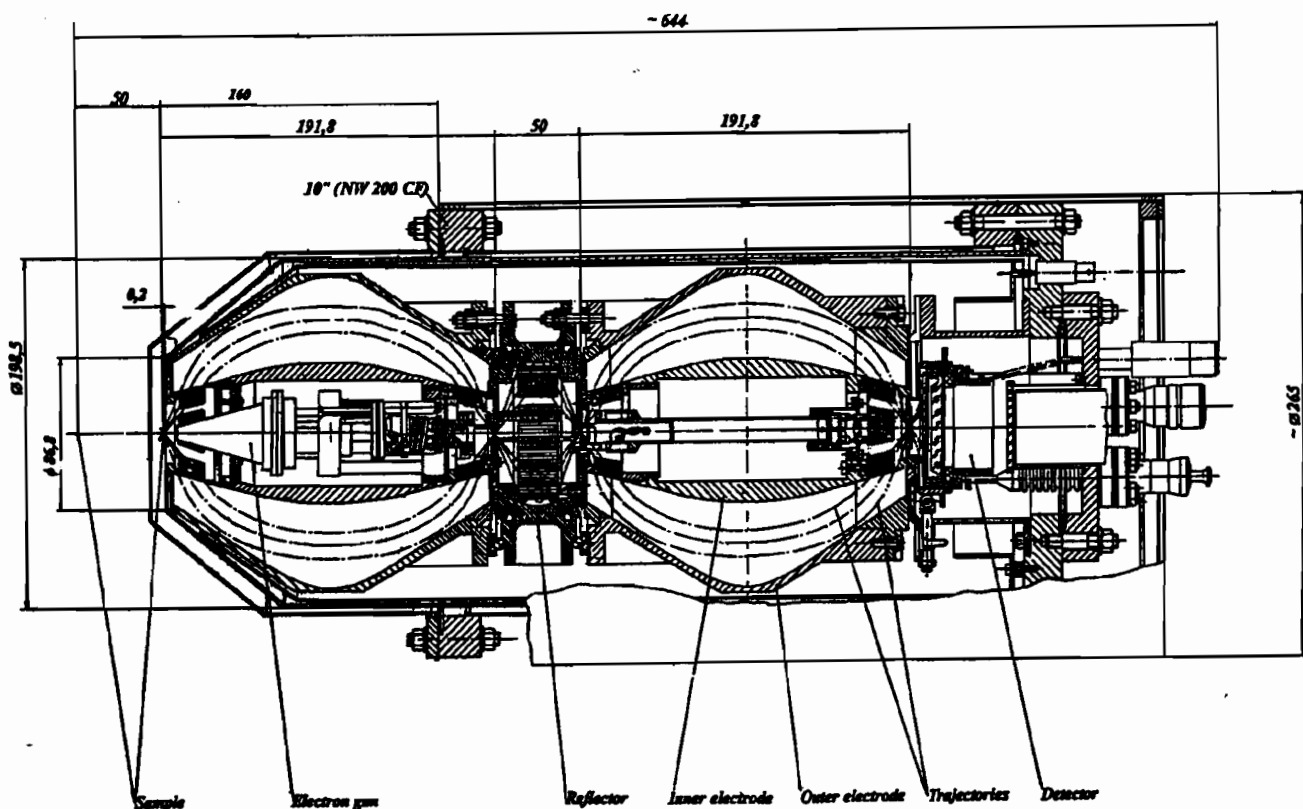


Рис. 1. Двухкаскадный анализатор. (Пояснения см. в тексте)

ЛИТЕРАТУРА

1. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А и др.. Электронная спектроскопия. Пер. с англ. 1971. М. Мир.
2. Robinson H., Rolinson W.F. // *Phil. Mag.* 1914. V. 28. P.277.
3. Robinson H. // *Proc. Roy. Soc.* 1923. A104. P.455.
4. de Broglie M. // *Compt. Rend.*, (1921). P.172, 274.
5. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. 1965. М. Мир.
6. 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. 1974
7. 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. 1974.
8. Отчет о научно-исследовательской работе 80НИР "Создание призменного электронного спектрометра для исследования поверхностных явлений в сверхвысоком вакууме". Номер государственной регистрации 74030527. НТО АН СССР, Л.1976
9. Бобыкин Б.В., Галль Р.Н., Карецкая С.П. и др. Анализатор энергии заряженных частиц. Авт. свид. №645223. // *Бюл. Изобр.*, 1979, №4.
10. Бобыкин Б.В., Волкова И.Г., Галль Р.Н. и др. // *ЖТФ.* 1978. Т. 48. С.853.
11. Siegbahn K., Kholine N. and Golikov G. A High Resolution and Large Transmission Electron Spectrometer // *NIM. A. V. 384(1997) P.563-574.*

FROM ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS (ESCA) TO ELECTRON MICROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS (EMCA)

Yu.K. Golikov*, N.A. Kholine

**Sankt-Petersburg State Technical University
Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg*

Various spectral techniques have been developed to study the electron structure of atoms, molecules and solids, of which the most popular are optical-, X-ray emission- and absorption spectroscopy techniques, nuclear quadruple and magnetic resonance, Mössbauer spectroscopy, microwave radiospectroscopy, and mass spectrometry. In the last few years a new technique has been introduced, which is based on the analysis of energy distribution of electrons emitted by a substance exposed to radiations or charged particles.