

УДК 543.422.8: 621.383]: 539.2

© В. Д. Белов, Н. В. Мамро, Б. В. Бардин, И. Р. Николаев

## РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Создан экспериментальный образец рентгенофотоэлектронного спектрометра, ориентированного на задачи определения и контроля химического состава разнообразных твердофазных материалов: металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков, полимеров, композиционных материалов. Прибор построен на базе электронного спектрометра ЭС2403, аналитических и высоковакуумных узлов, производимых отечественной промышленностью и обладающих (по опыту эксплуатации) большими рабочими ресурсами и надежностью. В состав спектрометра входят:

- электронный энергоанализатор на основе электростатического полусферического конденсатора с многоэлектродной аксиально-симметричной системой предторможения на входе анализатора;
- источник рентгеновского излучения, обеспечивающий интенсивное рентгеновское излучение линий  $MgK_{\alpha}$  и  $AlK_{\alpha}$ ;
- стойка спектрометра аналитическая;
- стойки электропитания;
- система автоматизированного управления режимами анализатора и регистрации аналитической информации;
- Windows-пакет программных средств автоматизированного управления режимами энергоанализатора и регистрации.

Прибор характеризуется энергетическим разрешением на уровне (0.9–1.0) эВ, погрешностью определения химических сдвигов и энергии связи 0.1 эВ.

### ВВЕДЕНИЕ

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является одним из наиболее распространенных и перспективных методов неразрушающего пробы анализа элементного состава и химической структуры разнообразных твердофазных материалов: металлов, сплавов, полупроводников и диэлектриков, полимеров, композиционных материалов. Задачи такого рода анализов наряду с импортными приборами выполняют и отечественные рентгеноэлектронные спектрометры, созданные в НТО АН СССР.

Серийный выпуск рентгеноэлектронных приборов, разработанных в НТО АН СССР, начался в 1979 г., а завершился выпуском ПО "Научные приборы" в 1990 г. установочной партии многофункционального электронного спектрометра ЭС2403. Этот прибор, следуя тенденциям научного приборостроения того времени, был оснащен аппаратурой для четырех методик исследования поверхности: фото- и рентгеноэлектронной спектроскопии, растровой Оже-электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов, — при этом аналитические узлы, обеспечивающие функционирование этих методик (спектрометры и источники), устанавливались на фланцах одной аналитической камеры. Это не могло не сказаться на качестве и производительности прибора — как

правило, только две методики могли быть эффективно использованы для анализа одного образца, не ухудшая взаимно параметров друг друга. Кроме того, допущенные изготовителем ошибки привели к тому, что основные технические показатели прибора (разрешение и чувствительность) оказались не только ниже планируемых, но и достигнутых в опытном образце прибора, прошедшем госприемку. Тем не менее следует отметить, что электронный спектрометр ЭС2403 был укомплектован основными аналитическими узлами с хорошими показателями и высокой работоспособностью и только кризисные условия 90-х годов помешали добиться на серийных образцах этого прибора высоких результатов.

В течение последнего десятилетия Институт аналитического приборостроения РАН проводит работы по созданию экспериментальных образцов спектрометров на базе аналитических и вакуумных узлов, имеющих высокие эксплуатационные характеристики и производимых отечественной промышленностью. Так, на инструментальной базе электронного спектрометра ЭС2402 и высоковакуумных установок УСУ-4 и УСУ-6 был создан прибор для исследования межфазных границ раздела полупроводниковых материалов [1, 2]; на основе этого опыта в 2001 г. разработан рентгеноэлектронный спектрометр для экспрессного химического анализа порошковых катализаторов [3,

4]. В настоящей работе отражены результаты разработки по заданию Физико-технического института УрО РАН аналитического комплекса для исследования твердофазных материалов на базе рентгенофотоэлектронного спектрометра ЭС 2403.

### ОБЩЕЕ УСТРОЙСТВО ПРИБОРА

В процессе разработки осуществлена модернизация собственно электронного спектрометра и основных систем прибора. Он стал более рациональным по компоновке и дешевым как по примененным комплектующим, так и по эксплуатационным расходам. Программными средствами компьютерного моделирования [5] произведена оптимизация изменений элементов конструкции и режимов, обеспечивающих повышение параметров энергоанализирующей системы. Электронный спектрометр оснащен ориентированной на задачи заказчика новой системой автоматизированного управления и регистрации, построенной на проверенных решениях предшествующих разработок [6, 7, 8].

На рис. 1 представлена аналитическая стойка рентгенофотоэлектронного спектрометра. Она включает в себя камеру подготовки пробы, аналитическую камеру с собственно рентгенофотоэлектронным спектрометром и систему вакуумной откачки, расположенную под рабочим столом (на рисунке не показана).

Камеры прибора изготовлены из немагнитной нержавеющей стали и снабжены набором фланцев с медными металлическими уплотнениями, на которых установлены все физические узлы, необходимые для работы спектрометра.

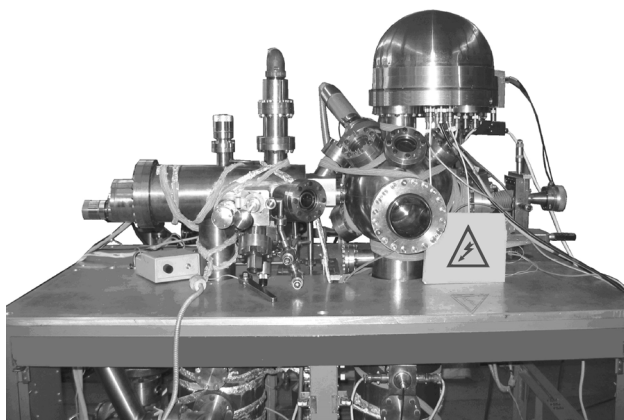


Рис. 1. Аналитическая стойка рентгенофотоэлектронного спектрометра

На камеру подготовки пробы установлено шлюзовое устройство, обеспечивающее быструю замену анализируемых образцов. Вакуумный клапан отсекает камеру шлюзового устройства от камеры подготовки. После установки образца на шток шлюза и ввода его в шлюзовую камеру производится ее откачка, а затем образец перемещается в камеру подготовки пробы, где устанавливается на накопительном кассетном устройстве. В зависимости от специфики образцов, исследователь может произвести последовательную загрузку пяти образцов (штатная емкость кассетного устройства) или загружать их поочередно, если существует опасность изменения свойств поверхности одного образца из-за взаимодействия с другим (например, порошкообразным). С кассетного устройства образец передается на специальный механизм перемещения реечного типа и в случае необходимости подвергается предварительной подготовке — нагреву с помощью электронной бомбардировки (температура нагрева контролируется термопарой) до 1000 К или очистке—травлению ионной бомбардировкой.

Ионная пушка установлена на камере пробоподготовки спектрометра и работает в автономном режиме, обеспечивая бомбардировку поверхности образца пучком положительно заряженных ионов аргона или другого газа с диаметром поперечного сечения пучка, большим размера образца, рабочей энергией 1.5 кэВ и плотностью тока 120 мкА/см<sup>2</sup>. Для проведения послойного анализа разработана сканирующая ионная пушка с диаметром пучка 0.5–1 мм, рабочей энергией 3 кэВ и плотностью тока 400–1000 мкА/см<sup>2</sup>, управляемая от ЭВМ. На рис. 2 показано схематическое устройство пушки. Ионная пушка представляет собой разборную конструкцию из ионного источника с ионизацией электронным ударом и ионно-лучевой системы, обеспечивающей формирование, фокусировку и отклонение ионного пучка.

Ионно-лучевая система (см. рис. 2) построена по трехкаскадной схеме, включающей: ускоряющий и формирующий ионный пучок каскад на основе иммерсионной линзы из электродов 1, 2, 3; первый фокусирующий каскад на основе одиночных линз из электродов 4 и 5 с блоком отклоняющих пластин x1, x2, y1, y2, корректирующих положение пучка на промежуточном фокусе; второй фокусирующий каскад на основе одиночной линзы из электрода 6 с блоком отклоняющих пластин X I, X II, Y I, Y II, служащих для управления положением пучка на образце

Конструкция камеры подготовки позволяет оснастить ее масс-спектрометром для анализа состава остаточных газов и устройством охлаждения.

После подготовки образец, установленный на реечном механизме, вводится в аналитическую камеру и передается на манипулятор спектрометра.

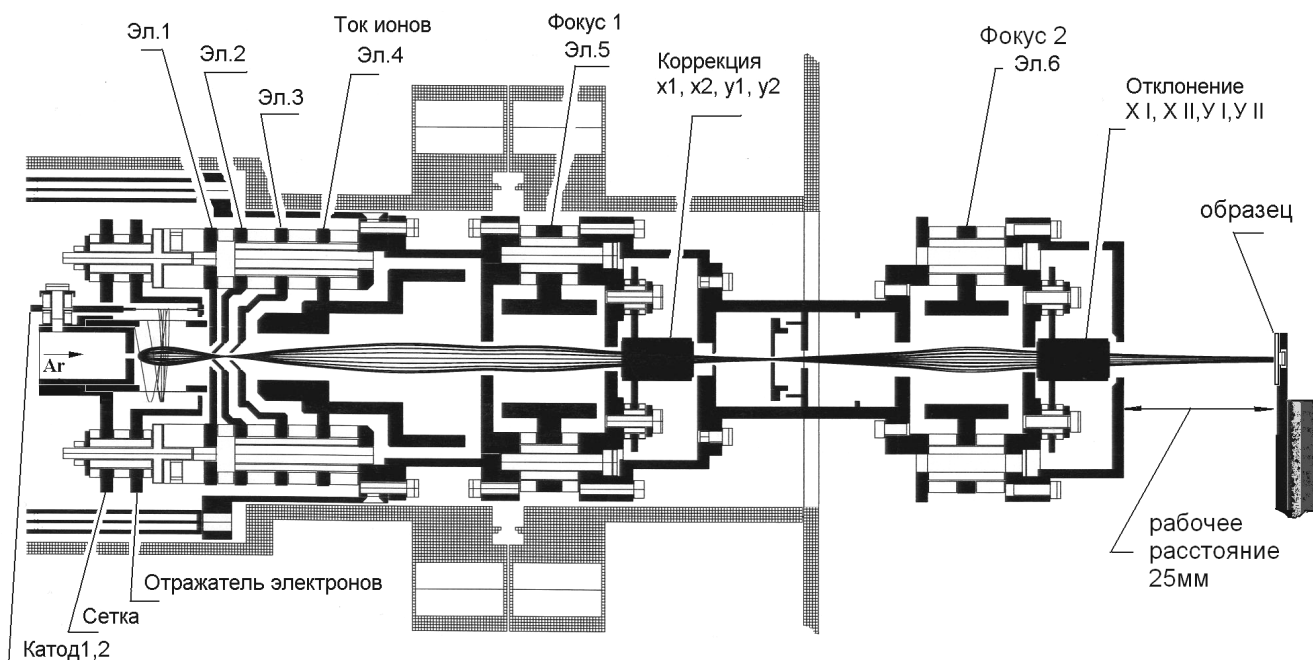


Рис. 2. Схема ионной пушки для послойного травления

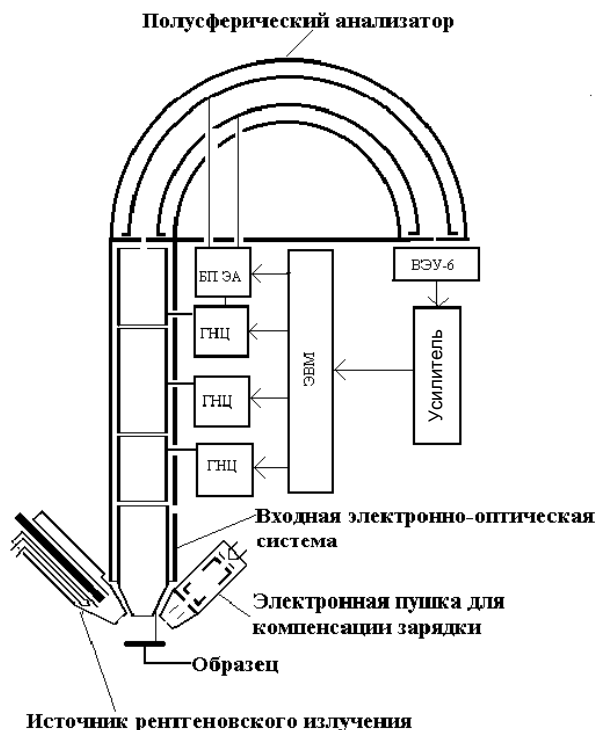


Рис. 3. Блок-схема рентгенофотоэлектронного спектрометра

Манипулятор спектрометра обеспечивает перемещение рабочего столика с образцом в трех взаимно-перпендикулярных направлениях в диапазоне, достаточном для оптимальной установки образца как в фокусе энергоанализирующей системы, так и в положении перезарядки, а также вращение образца. Манипулятор снабжен нагревателем с термопарным контролем, что позволяет проводить температурные исследования.

На рис. 3 представлена блок-схема спектрометра, обеспечивающая три одновременных стадии его работы: возбуждение фотоэлектронов, их энергоанализ путем сепарации по кинетическим энергиям и регистрацию.

На исследуемый образец направляется поток ионизирующего излучения —  $AlK_{\alpha}$  или  $MgK_{\alpha}$ . Источник рентгеновского излучения, основными частями которого являются прямонакальный анод из торированного вольфрама и анод с нанесенным на его торец алюминием или магнием, обеспечивает возможность длительной работы при мощности 300 Вт для магниевого анода и 400 Вт для алюминиевого.

Конструкция рентгеновского источника позволяет перемещать и подстраивать источник во время работы, выбирая его оптимальное расположение для образцов, отличающихся формой и размерами.

Фотоэлектроны, испускаемые образцом, поступают в энергоанализирующую систему, которая

состоит из последовательно расположенных цилиндрических электродов четырехэлектродной аксиально-симметричной линзовой системы и собственно анализатора на основе классического для рентгенофотоэлектронной спектроскопии электростатического полусферического конденсатора с базой 200 мм и межэлектродным зазором 30 мм. Линзовая система осуществляет транспортировку электронов из области их зарождения и фокусировку пучка на входную щель анализатора. Энергоанализирующая система работает в режиме торможения электронов до заданной энергии пропускания анализатора 20–50 эВ (режим  $\Delta E = \text{const}$ ), при этом средняя линия анализатора находится под напряжением развертки  $U_{\text{разв}}$ . Напряжения на втором и третьем электродах линзовой системы управляются по формулам

$$U_2 = AU_{\text{разв}} + B,$$

$$U_3 = CU_{\text{разв}} + D,$$

при этом  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и  $D$  были подобраны на основе расчетов и экспериментальных данных для каждой энергии пропускания анализатора.

Детектирование фотоэлектронов, прошедших энергоанализатор, осуществляется множителем ВЭУ-6. Выделение сигнала осуществляется в режиме счета частиц. Последовательность импульсов с выхода множителя поступает через согласующее устройство в усилитель и далее на плату управления и схема, встроенную в ПЭВМ.

С целью экранировки от рассеянных магнитных полей анализатор окружен двухслойным экраном из пермаллоя.

Как упоминалось выше, была проведена доработка энергоанализирующей системы, которая привела к изменению конфигурации электродов, корректирующих краевое электростатическое поле на входе и выходе энергоанализатора, что позволило улучшить его электронно-оптические параметры, упростить конструкцию и схему питания спектрометра.

Как известно, под воздействием рентгеновского излучения на поверхности полупроводников и диэлектриков образуется заряд, что приводит к кажущемуся изменению энергии связи и уширению пиков (если по каким-либо причинам заряд неоднороден по поверхности). В случае работы с немонохроматизированным источником рентгеновского излучения и при условии бесполевого пространства в области зарождения фотоэлектронов эффект зарядки имеет статический характер, что существенно упрощает интерпретацию спектров. Тем не менее сдвиги по энергии связи и уширение пиков могут привести к потере экспериментальных данных. Поэтому в состав спектрометра введена электронная пушка для компенсации электростатического заряда образца. Принципиальная схема пушки показана на рис. 4.

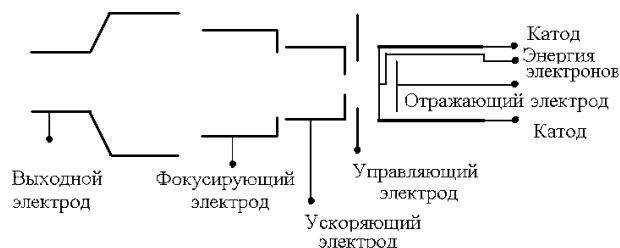
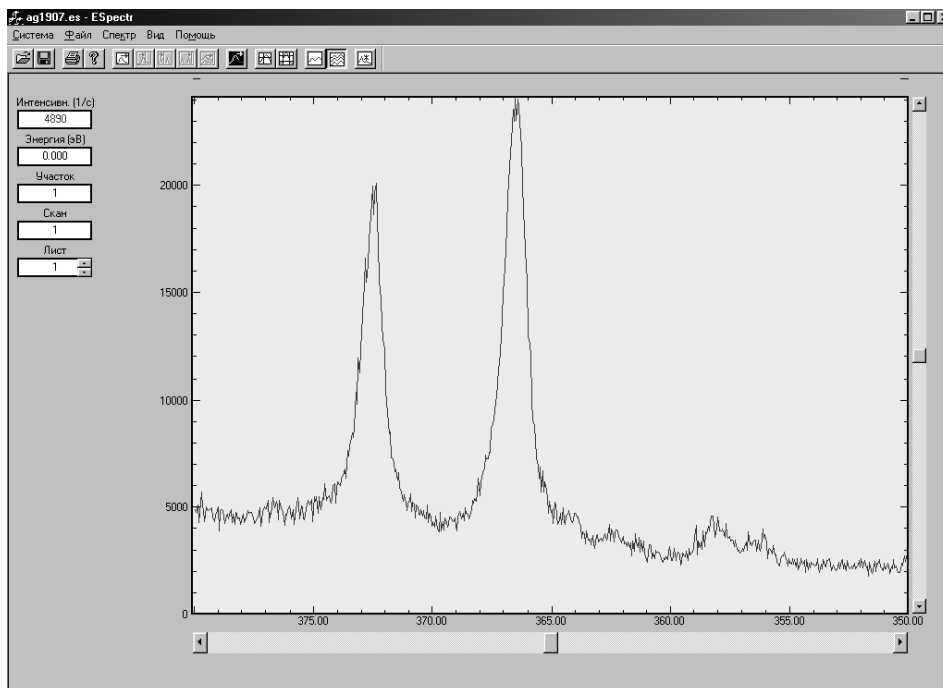


Рис. 4. Схема пушки для компенсации электростатического заряда образца

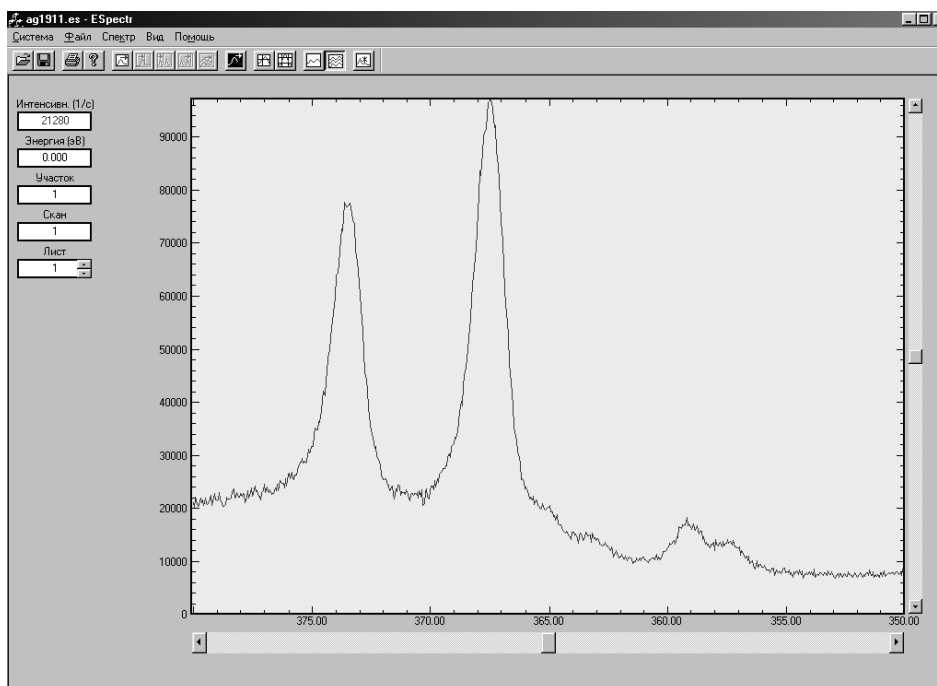
Пучок электронов формируется аксиально-симметричной линзовой системой. Источником электронов служит вольфрам-рениевый термокатод, выполненный в виде накаливаемой электрическим током проволочной нити диаметром 0.1 мм и длиной 12 мм. Величина тока электронов, проходящих на образец, зависит от энергии и тока эмиссии (накала) катода. Пушка обеспечивает получение пучка низкоэнергетичных электронов в диапазоне энергий от десятых долей до 15 эВ с током до нескольких десятков микроампер. В эксплуатационных условиях требуемые значения энергии, тока эмиссии (накала) катода, тока электронов, компенсирующих зарядку образца, подбираются экспериментально.

На нижнем фланце аналитической камеры установлен магниторазрядный насос НМД-0,4, обеспечивающий вакуум порядка  $10^{-7}$  Па, необходимый для функционирования спектрометра. Предварительная откачка осуществляется диффузионным паромасляным насосом НПМ-0,1 с криогенной ловушкой между насосом и откачиваемым объемом. Этот же насос используется для откачки камеры подготовки пробы и шлюзовой камеры. Конструкция системы вакуумной откачки может быть легко модифицирована.

Спектрометр оснащен автоматизированной системой управления, регистрации и обработки спектроаналитической информации на базе современных ПЭВМ с специализированным пакетом программного обеспечения в операционной системе WINDOWS. Система выполняет: функции управления режимами работы энергоанализатора и входной электронной оптики, счет и поканальное накопление импульсов с выхода вторичного электронного множителя. Программное обеспечение решает задачи тестирования электронных блоков, обеспечивающих подачу напряжений на электроды энергоанализирующей системы, снятие спектров и калибровку спектрометра. Калибровка предназначена для построения шкалы энергии прибора. Шкала строится на базе нескольких

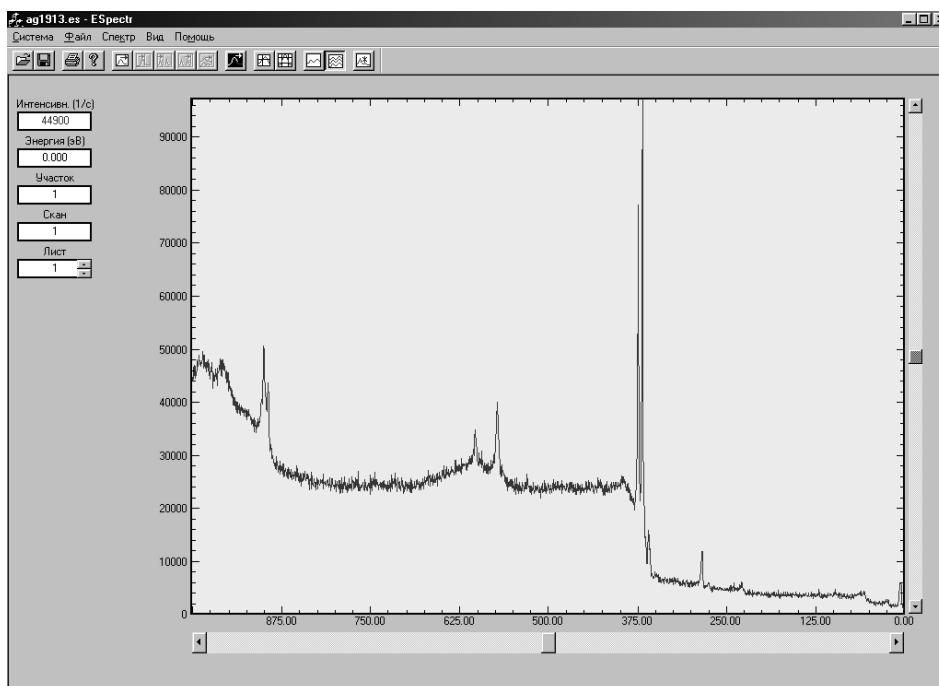


а



б

**Рис. 5.** Рентгеноэлектронные спектры при облучении эталонного образца серебра рентгеновским излучением  $MgK_{\alpha}$ .  
 а — рентгеноэлектронный спектр дублета серебра при энергии пропуска-  
 ния энергоанализатора  $E_a=20$  эВ; б — рентгеноэлектронный спектр дублета  
 серебра при  $E_a=40$  эВ



**Рис. 6.** Рентгеноэлектронный обзорный спектр при облучении эталонного образца серебра рентгеновским излучением  $MgK_{\alpha}$  при  $E_a = 40$  эВ

опорных точек, в качестве которых используются энергии спектральных пиков эталонных образцов.

В процессе снятия спектра на мониторе отображаются результаты измерений — зависимость интенсивности (количества импульсов в единицу времени) от энергии связи электронов (кинетической энергии). Для определения элементного состава и химической структуры исследуемого образца предусмотрен набор операций, как например устранение случайных выбросов, сглаживание, вычитание линейного фона, разделение неразрешенных или смешанных спектральных пиков и т. д. [8, 9, 10].

Программа расшифровки спектров использует табличные значения энергий связи химических элементов [11].

Работа в среде WINDOWS позволяет свободно пользоваться широким набором аппаратных средств и легко взаимодействовать с другими программами.

#### ПРИБОРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

На рис. 5, 6 приведены рентгеноэлектронные спектры, снятые на эталонном образце серебра и иллюстрирующие возможности разработанного прибора. Полученное разрешение 0.9 эВ (рис. 5, а) является практически предельным для спектрометров с немонахроматизированным источником

рентгеновского излучения. Спектры рис. 5, б и рис. 6 демонстрируют возможности прибора в стандартном режиме эксплуатации, при котором большое значение придается качеству обзорного спектра (рис. 6), характеризующему пропускание системы, и таким параметрам, как отношение сигнал/фон и интенсивность сигнала при рабочем разрешении 1.4–1.5 эВ (рис. 5, б).

Спектрометр обеспечивает следующие технические показатели:

Диапазон анализируемых энергий связи	0–1500 эВ;
предельное энергетическое разрешение	0.9 эВ;
интенсивность сигнала	$10^5$ имп./с;
отношение сигнал/фон	15;
погрешность определения химических сдвигов и энергии связи	$\pm 0.1$ эВ;
предельное остаточное давление в аналитической камере	$2.66 \times 10^{-7}$ Па;
потребляемая от сети мощность, не более	7 кВА.

Для размещения прибора необходима кондиционируемая рабочая зона лабораторного помещения площадью не менее 12 м<sup>2</sup> (с учетом техно-

логических подходов), температура окружающей среды в пределах 18–24 °С.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки России на развитие и поддержку материальной базы фундаментальных исследований. Прибор построен на базе аналитических и высоковакуумных узлов, производимых отечественной промышленностью и обладающих (по опыту эксплуатации) большими рабочими ресурсами и надежностью. Полученные в ходе испытаний и опытной эксплуатации результаты показывают, что возможности прибора с точки зрения улучшения его характеристик и аналитических возможностей не исчерпаны. Так например, возможности повышения разрешения связаны с улучшением магнитной экранировки спектрометра за счет применения пермаллоя более высокого качества. Введение в систему электропитания энергоанализирующей системы дополнительно программно-управляемых электронных блоков позволило бы реализовать режим работы  $\Delta E/E = \text{const}$ , что обеспечивает повышение отношения сигнал/фон в области больших энергий связи (малых кинетических энергиях фотоэлектронов) и экспрессность анализа при регистрации обзорных спектров.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р., Бардин Б.В. Модуль рентгеноэлектронной спектроскопии станции процессов, стимулированных синхротронным излучением // Сборник докладов Первой национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-1997. Дубна, ОИЯИ, 1997. Т. 3. С. 266–271.
2. Алехин А.П., Мазуренко С.И., Белов В.Д., Комяк Н.И. Формирование и диагностика межфазных границ раздела тонкопленочных структур // Тезисы докладов Второй национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва, ИК РАН, 1999. С. 379.
3. Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р. Рентгеноэлектронный спектрометр для экспрессного химического анализа твердофазных нанодисперсных материалов // Тезисы докладов III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2001. Москва, ИК РАН, 2001. С. 441.
4. Белов В.Д., Мамро Н.В. История и предпосылки развития отечественной инструментальной базы рентгено- и фотоэлектронной спектроскопии // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 4. С. 35–41.
5. Dahl D.A. SIMION 7 User's Manual. Idaho National Engineering Lab., 2000. 657 p.
6. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В. Система автоматизации снятия и обработки рентгеноэлектронных спектров // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 1-2. С. 63–75.
7. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р., Чижов Ю.В. Автоматизированная система управления и регистрации многофункционального спектрометра и прикладное программное обеспечение для обработки сложных электронных спектров // Приборы и техника эксперимента. 1999. № 2. С. 68–74.
8. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р. Автоматизированная система управления и регистрации и прикладное программное обеспечение для рентгено-фотоэлектронной спектроскопии // Тезисы докладов Второй Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. Москва, ИК РАН, 1999. С. 398.
9. Бардин Б.В., Белов В.Д., Новиков Л.В., Чижов Ю.В. Использование оптимального фильтра Винера для деконволюции электронных спектров // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 1. С. 53–59.
10. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В. Windows-версия пакета прикладных программ автоматизации и обработки спектрометрической информации рентгеноэлектронного спектрометра // Тезисы докладов III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2001. Москва, ИК РАН, 2001. С. 440.
11. Бардин Б.В., Белов В.Д., Филиппов В.Г., Чижов Ю.В. Пакет прикладных программ регистрации, обработки и расшифровки спектрометрической информации рентгеноэлектронного спектрометра // Тезисы докладов I Всероссийской конференции "Аналитические приборы". Санкт-Петербург, 18–21 июня 2002. С. 311.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 9.06.2005.

## X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROMETER FOR CHEMICAL ANALYSIS OF SOLIDS

**V. D. Belov, N. V. Mamro, B. V. Bardin, I. R. Nikolaev**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

An experimental model of XPS spectrometer oriented towards the problems of determination of the chemical composition of solids such as metal alloys, semiconductors and insulators, polymers, composite materials is created. The instrument is built based on the electron spectrometer ES2403, analytical and vacuum systems produced by domestic industry and possessing (as operating experience the usages shows) long service life and serviceability.

The spectrometer consists of the following parts:

- electron energy-analyzer based on the electrostatic hemispherical capacitor with a multielectrode retarding lens system at the input of the analyzer,
- X-ray source providing intense  $MgK_{\alpha}$  and  $AlK_{\alpha}$  radiation,
- spectrometer rack,
- power supply units,
- analyzer data system,
- Windows package of software programs for automatic control and data acquisition.

The spectrometer is characterized by energy resolution in the range of (0.9–1.0) eV, peak shift and binding energy measurement error less than 0.1 eV.