

УДК 543.422.8(09)

© В. Д. Белов, Н. В. Мамро

ИСТОРИЯ И ПРЕДПОСЫЛКИ РАЗВИТИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СРЕДСТВ РЕНТГЕНО-ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Дан краткий обзор основных этапов развития отечественных инструментальных средств и приборов рентгено-фотоэлектронной спектроскопии, разработанных в Российской академии наук.

ПРЕДЫСТОРИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ РАЗРАБОТОК

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия как метод фактически возникла в начале прошлого столетия, когда Робинсон в Англии и де Бройль во Франции получили первые фотоэлектронные спектры электронов ряда элементов, используя в качестве источника возбуждения рентгеновское излучение высокой энергии. Однако возможности аналитической аппаратуры того времени, обеспечивающие такие параметры, как разрешающая способность и чувствительность, не позволили этому методу стать инструментарием для проведения элементного анализа (в отличие от рентгеновской спектроскопии).

С появлением в 60-х гг. аппаратуры с высоким энергетическим разрешением метод стал одним из самых важных разделов спектроскопии. Особый вклад в это был внесен шведской группой физиков, возглавляемой К. Зигбаном. Они назвали свой метод ЭСХА — "Электронная спектроскопия для химического анализа". Название метода свидетельствует о том, что он предназначался в основном для химических исследований.

В основе фотоэлектронной спектроскопии лежит хорошо известное явление фотоэффекта. Фотоны с энергией $h\nu$ проникают в поверхность и вызывают фотовозбуждение электронных уровней: поглощаются электронами всех уровней, для которых энергией связи E_b меньше $h\nu$. Электроны в результате приобретают кинетическую энергию $(h\nu - E_b)$. Энергетическое распределение фотоэлектронов отражает распределение электронных состояний на поверхности твердого тела по энергии, смещенное вверх по шкале энергий на величину $h\nu$. В действительности эта простая картина осложнена тем, что вероятность поглощения фотона не одна и та же для различных электронных состояний.

Рентгеновские фотоны (обычно используется характеристическое излучение в диапазоне от $Y\ M\ \zeta\ 132\ \text{эВ}$ до $Cu\ K\alpha\ 8048\ \text{эВ}$) вызывают в ос-

новном фотовозбуждение внутренних уровней (РФЭС), поскольку для них сечение фотоионизации существенно больше, чем для валентных орбиталей. Использование в качестве источника возбуждения резонансных линий благородных газов с максимальной энергией фотонов 40.8 эВ приводит к ионизации внешних валентных орбиталей атомов и молекул (УФЭС), электроны которых непосредственно участвуют в связи и поэтому очень чувствительны к различным структурным эффектам.

Первые работы по УФЭС были выполнены в Лаборатории фотокатализа ЛГУ под руководством А.Н. Теренина, и практически в то же время появилась первая публикация за рубежом. В те годы метод РФЭС применялся главным образом для исследования поверхности твердых тел, а метод УФЭС — для анализа газов и паров жидкостей. Несколько позже высокая чувствительность УФЭС к состоянию поверхности сделала этот метод достаточно распространенным и для твердой фазы.

В конце 60-х гг. начался промышленный выпуск рядом зарубежных фирм рентгено- и фотоэлектронных спектрометров (последние часто разрабатывались на базе рентгеноэлектронных спектрометров) и появились первые библиотеки спектров для практического применения метода в прикладных и научных исследованиях. В СССР к началу 70-х гг. не было разработано ни одного промышленного электронного спектрометра. Поэтому в 1971 г. решением Совета по научному приборостроению АН СССР перед СКБ аналитического приборостроения была поставлена задача создания комплекса электронных спектрометров различного назначения.

РАННИЙ ЭТАП РАЗРАБОТОК ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОМЕТРОВ В СКБ АП

Поскольку опыт создания подобных приборов практически отсутствовал, работа началась с создания действующих макетов электронных спектрометров различного типа. Разработка велась ла-

бораторией СКБ АП под руководством Р.Н. Галля. Большой вклад в методическое и инструментальное оформление макетов был внесен коллективами кафедры фотоники физического факультета ЛГУ, возглавляемой Ф.И. Вилесовым, теоретического отдела ФТИ им. А.Ф. Иоффе (группа С.Я. Явор). Разработанные макеты послужили базой для создания опытных образцов. Первый серийный выпуск отечественных электронных спектрометров (спектрометры ЭС2401, ЭС3201, см. таблицу) был осуществлен в 1979 г.

Оба спектрометра были оснащены электростатическим полусферическим энергоанализатором высокого разрешения (получившим наибольшее распространение для данного метода) с простейшей трехэлектродной линзой на входе и системой ввода пробы твердотельных образцов; отличались источниками возбуждения (см. таблицу) и устройствами ввода пробы. Спектрометр ЭС3201 был предназначен главным образом для исследования газов и паров легколетучих жидкостей, паров сложных органических соединений (при этом обеспечивался прогрев фотоионизационной камеры до 250 °С). Важной особенностью и преимуществом этого прибора являлась возможность исследования труднолетучих соединений в режиме молекулярного пучка. В качестве источника возбуждения в нем использовалась проточная газоразрядная лампа постоянного тока, которая в условиях тлеющего разряда в гелии генерирует практически монохроматическое излучение HeI с $h\nu = 21,21$ эВ. В отличие от своих зарубежных аналогов, которые обладали либо хорошими параметрами, либо широкими возможностями, спектрометр ЭС3201 имел и то и другое.

Спектрометр ЭС2401 представлял собой стандартный рентгеноэлектронный спектрометр того времени. Источник рентгеновского излучения обеспечивал получение характеристического излучения Mg K α ($h\nu=1253.6$ эВ) или Al K α ($h\nu=1486.6$ эВ) достаточно хорошей интенсивности. В рентгеновском диапазоне (при использовании для анализа рентгеновской трубки с магниевым анодом) предельное разрешение составляло в режиме постоянной ширины энергетической щели около 0.9–1.0 эВ, в ВУФ-диапазоне 15–20 мэВ.

По своим параметрам спектрометры ЭС2401 и ЭС3201 не уступали зарубежным аналогам того времени (ESCA3 и ESCA UVG3 фирмы Vacuum Generators), несмотря на более чем скромные возможности отечественной элементной и технологической базы тех лет, и на какое-то время обеспечили потребности отечественной науки в таких инструментальных средствах. До настоящего времени около десятка этих приборов продолжают трудиться в институтах РАН.

РАЗРАБОТКИ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИБОРОВ

На основе приобретенного опыта в начале 80-х гг. был разработан и запущен в серийное производство в 1985 г. многометодовый (см. таблицу) спектрометр ЭС2402, предназначенный для анализа твердотельных объектов. Этот спектрометр по сравнению со своим предшественником ЭС2401 обладал существенно более широкими возможностями. В зависимости от решаемых задач образец мог подвергаться ионному травлению, термической очистке до 1500 °С, охлаждению до –160 °С как в камере подготовки пробы, так и в камере анализа. Кроме того, камера подготовки пробы была оснащена перезарядным устройством, позволяющим проводить анализ восьми образцов без нарушения вакуума, а камера анализа — манипулятором. Спектрометр обладал существенно более высокой по отношению к предшественнику чувствительностью (на порядок величины). В этот же период на базе ЛГУ была организована школа пользователей электронных спектрометров, имевшая целью обучение методикам и обмен опытом.

К середине 80-х гг. практически все серийно выпускаемые рентгеноэлектронные спектрометры имели плохое пространственное разрешение (размер анализируемой области составлял, как правило, несколько квадратных миллиметров), в то время как электронные Оже-спектрометры позволяли проводить анализ с разрешением несколько десятков нанометров. Указанный недостаток препятствовал более широкому распространению метода РФЭС, несмотря на ряд его преимуществ по сравнению с методом ОЭС: уменьшается вероятность повреждений образца (метод РФЭС принято было считать практически "неразрушающим"), появляется возможность получить информацию о химических сдвигах, проводить анализ полимеров и биообъектов. Поэтому зарубежные исследователи именно в это время сконцентрировали свои усилия на распространение метода РФЭС в микрофокусную область.

В НТО АН СССР дальнейшим развитием этого направления явилась разработка многофункционального электронного спектрометра ЭС2403 (рис. 1), завершившаяся выпуском в 1990 г. установочной партии. По сравнению с предыдущей моделью прибор был дополнен методиками расстройкой Оже-электронной спектроскопии и дифракции медленных электронов, а также оснащен новым полусферическим анализатором с увеличенной до 300 мм базой. В дальнейшем планировалось оснастить ЭС2403 микрофокусной оптикой и монохроматизированным источником рентгеновского излучения (при участии НПО "Буревестник").

Перечень электронных спектрометров, разработанных в НТО АН СССР

Наименование прибора	Год выпуска	Изготовитель	Общее количество приборов	Метод анализа	Исследуемый образец
ЭС2401	1979	ЭЗНП	18	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	Твердая фаза
ЭС 3201	1979	ЭЗНП	17	Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия	Твердая фаза, газовая фаза, молекулярные пучки
ЭС2402	1985	ЭЗНП, ПО Науч-прибор	8	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, Оже-электронная спектроскопия (без пространственного разрешения)	Твердая фаза
ЭС 2403	1990	ПО Науч-прибор	5	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, Оже-электронная спектроскопия (с пространственным разрешением), дифракция медленных электронов	Твердая фаза

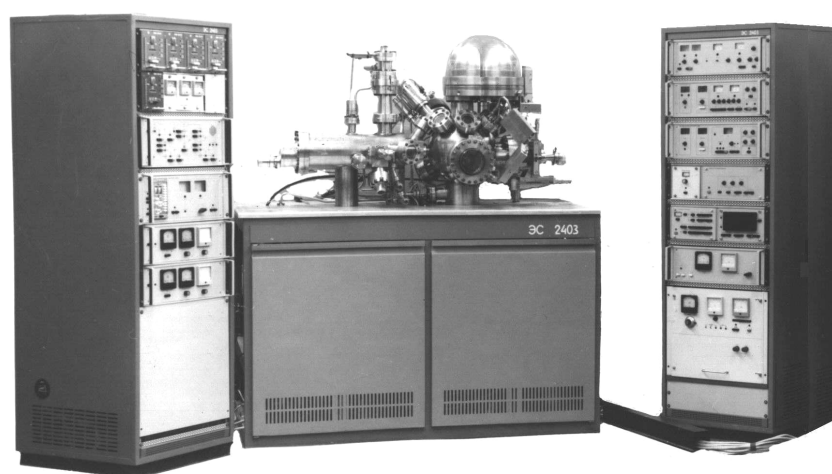


Рис. 1. Электронный спектрометр ЭС2403

Кризис 90-х гг., к сожалению, отодвинул развитие этих работ.

Параллельно были начаты работы по созданию рентгеноэлектронных аналитических систем для технологических установок и процессов. Эпитаксиальный комплекс ЭП1303 для арсенид-галиевой технологии был оснащен рентгеноэлектронным модулем, построенным на базе узлов спектрометра ЭС2403.

Опыт, приобретенный в создании встроенного рентгеноэлектронного спектрометра, был использован в разработке диагностической станции многомодульного экспериментального комплекса радиационностимулированных процессов, созданного в середине 90-х гг. совместно с ГНЦ Гос. НИИ ФП им. Лукина. Станция реализована на модифицированном анализаторе ЭС2402 и осуществляет диагностику *in situ* состояния поверхности подвергаемых обработке материалов (рис. 2). Применение этой методики для отслеживания стадий процессов фотонностимулированного осаждения и очистки поверхности позволило НИИ ФП решить ряд задач контролируемого синтеза многослойных функциональных покрытий [1].

СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ

Перспективность применения синхротронного излучения (СИ) для исследования материалов обусловила необходимость создания новых аналитических систем рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии. Высокая интенсивность и монохроматичность излучения, возможность получать с ондуляторных каналов источников сколламированные, перестраиваемые в широком диапазоне энергий фотонные пучки с интенсивностью до 10^{12} – 10^{14} фотон/сек дают широкие возможности развития методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в направлении анализа микрообъектов одновременно с высоким энергетическим и угловым разрешениями. Параллельная процедура анализа позволяет существенно снизить роль вторичных факторов, связанных с высокой радиационной нагрузкой и внесением примесей из газовой фазы, что представляет качественно новые перспективы в понимании природы резонансных процессов взаимодействия СИ с веществом и, как следствие, практических аспектов применения этого излучения в технологии и производстве.

В настоящее время в распоряжении отечественной науки находятся два источника СИ, спроектированных на достижение отмеченных параметров, — источник СИ Курчатовского института и электронный накопитель ИЯФ СО РАН.

Целью разрабатываемого совместно с РНЦ "Курчатовский институт" проекта является создание комплекса оборудования для станции фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения на источнике синхротронного излучения — накопителе электронов Сибирь2. Реализация проекта позволит вывести работы по фундаментальным исследованиям электронной структуры полупро-



Рис. 2. Станция радиационностимулированных процессов с диагностическим модулем рентгеноэлектронной спектроскопии

водниковых, сверхпроводящих и магнитных систем на более высокий уровень. Проведение этих фундаментальных работ обеспечит развитие прикладных направлений, в том числе и по микроэлектронике, на новом уровне.

Комплекс оборудования для станции фотоэлектронной спектроскопии включает три основных элемента.

1. Специализированный излучатель фотонов (ондулятор) в диапазоне энергий 10–200 эВ, обеспечивающий высокий поток фотонов, высокую яркость источника и подавление сопутствующей жесткой компоненты излучения на входе оптической системы канала вывода излучения.

2. ВУФ-канал, обеспечивающий эффективную транспортировку ондуляторного излучения, и монохроматор.

3. Установку прецизионной фотоэлектронной спектроскопии, обеспечивающую предельное энергетическое разрешение 5 мэВ при 20 эВ энергии фотонов, изменение температуры образца от температуры жидкого гелия до 1000 К и угловое разрешение лучше 0.5 градуса.

Так как основной тенденцией развития фотоэлектронной спектроскопии является применение аппаратуры сверхвысокого энергетического и углового разрешений, практически все задачи решаются на энергоанализаторах с разрешением 5–10 мэВ, встраиваемых внутрь станций и имеющих возможность перемещения для измерений эмиссии под различными углами к образцу. В каждый дан-

ный момент измеряется спектр только в одном направлении, что явно нерационально с точки зрения затрат времени. Поэтому разработана принципиально новая конструкция устройства для анализа энергетического и углового распределений фотоэлектронов, в которой одновременно производится регистрация спектров в некотором интервале телесных углов с использованием позиционно-чувствительного детектора, позволяющего разделить сигнал на каналы (порядка сотни каналов), каждый из которых соответствует измерению в узком телесном угле, меньшем чем 0.5×0.5 градус $\times$ градус [2–7]. Такая конструкция позволяет в несколько десятков раз уменьшить время, необходимое для получения единицы информации.

С целью определения перспектив возобновления производства аналитических средств рентгеноэлектронной спектроскопии для экспрессной диагностики химического состава материалов в 2001 году был создан экспериментальный образец спектрометра (рис. 3), ориентированный на решение задач определения и контроля химического состава каталитических материалов.

Прибор построен на базе аналитических и высоковакуумных узлов, производимых отечественной промышленностью и обладающих (по опыту эксплуатации) большими рабочими ресурсами и надежностью. Специфика исследуемых объектов потребовала модернизации ряда стандартных аналитических узлов и разработки новых устройств.



Рис. 3. Экспериментальный образец рентгеноэлектронного спектрометра для экспрессного химического анализа

Реальные катализаторы представляют собой сложные многокомпонентные гетерогенные системы, часто включающие полимерную основу. Учитывая, что концентрации добавок незначительны (десятые, а иногда и сотые доли процента), а динамический диапазон химических сдвигов для элементов, обычно присутствующих в полимерах, достаточно мал, потребовалась определенная доработка энергоанализирующей системы с целью повышения чувствительности и разрешающей способности.

Полимерные материалы намного чувствительнее металлов к различным внешним воздействиям — возбуждающему излучению, температуре, свету, составу остаточных газов. Кроме того, они часто обладают плохой электропроводностью. На протяжении многих лет сложной методической задачей при исследовании таких объектов является зарядка поверхности, которая при использовании немонохроматизированного источника излучения обычно составляет несколько эВ. Для однородных образцов зарядка, как правило, равномерна, ее можно определить и учесть. Для гетерогенных образцов, к которым относятся многие катализаторы, композиционные полимерные материалы, зарядка может быть неоднородна по их компонентам, т. е. по поверхности, что существенно усложняет интерпретацию рентгеноэлектронных спектров. Ни один метод не дает надежного способа определения величины зарядки гетерогенных образцов, при этом любой метод следует применять осторожно, учитывая специфические особенности образца (окружение анализируемых элементов, дисперсность и т.д.). Широко используется компенсация зарядки с помощью облучения поверхности электронами низких энергий (1–2 эВ). Метод требует тщательно разработанных методик, специализированных на конкретные системы.

Конструкция экспериментального образца рентгеноэлектронного спектрометра разрабатывалась с учетом указанных особенностей исследуемых объектов, что сделало его существенно универсальнее предшественников.

Аналитическая камера спектрометра оснащена полусферическим энергоанализатором с тормозящей аксиально-симметричной линзовой системой на входе, обеспечивающей высокое пропускание; источником рентгеновского излучения повышенной по сравнению с предыдущими конструкциями мощности; низковольтной электронной пушкой для компенсации зарядки образца, обеспечивающей достаточно моноэнергетический пучок электронов; манипулятором точных перемещений образца, обеспечивающим линейное перемещение и вращение образца.

Камера подготовки пробы и кинетических исследований оснащена шлюзовым устройством для ввода образца из атмосферы, системой транспор-

тировки образца из шлюза на манипулятор аналитической камеры, системой напуска реактивных газов и времяпролетным масс-спектрометром для контроля состава остаточных газов.

Прибор снабжен автоматизированной системой управления и регистрации на базе высокопроизводительной IBM-совместимой ПЭВМ с пакетами программ для управления спектрометром и регистрации аналитической информации и обработки экспериментальных данных [8].

В пакете программ для обработки экспериментальных данных реализованы различные математические методы обработки, позволяющие получить дополнительную информацию — сглаживание, сложение и вычитание спектров, разделение наложившихся пиков с помощью подгоночных функций, деконволюция [9, 10].

Основные узлы прибора обеспечивают их восстановимость ремонтом преимущественно с использованием отечественной элементной базы. Опыт конкретной разработки показал возможность существенного удешевления базового варианта за счет использования унифицированных узлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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 излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (23–27 мая 1999 г., Москва). ИК РАН. С. 379.
2. *Belov V.D., Yavor M.I.* // Rev. Sci. Instr. 2000. V. 71, N 4. P. 1651–1655.
3. *Belov V.D., Yavor M.I.* // Nucl. Instrum. Meth. 1999. V. A427. P. 197–202.
4. *Belov V.D., Yavor M.I.* // J. Electron Spectr. 1999. V. 104. P. 47–54.
5. *Белов В.Д., Явор М.И.* Энергоанализаторы для каналов рентгенофотозлектронной спектроскопии и микроспектроскопии источников синхротронного излучения // Материалы Международного рабочего совещания "Синхротронный источник ОИЯИ: перспективы исследований" (1–3 ноября 1999 г., Дубна). ОИЯИ, 2000. С. 162–168.
6. *Belov V.D., Yavor M.I.* Design of electron energy spectrometers with high energy and angular resolution for synchrotron radiation sources // Proc. Int. Conf. "Current status of synchrotron radiation in the world", KSRS-2000 (Moscow, March 9–10, 2000). Курчатовский институт. С. 82.
7. *Белов В.Д. и Явор М.И.* Проект универсально-

- го энергоанализатора для фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения на источниках синхротронного излучения // Материалы XIII Российской конференции по использованию синхротронного излучения, СИ-2000 (17–21 июля 2000 г., Новосибирск). С. 108.
8. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р., Чижов Ю.В. // ПТЭ. 1999. № 2. С. 68–74.
9. Бардин Б.В., Белов В.Д., Новиков Л.В., Чижов Ю.В. // Научное приборостроение. 1999. Т. 9, № 1. С. 53–59.
10. Бардин Б.В., Белов В.Д., Мамро Н.В., Николаев И.Р. Автоматизированная система управления и регистрации и прикладное программное обеспечение для рентгенофотоэлектронной спектроскопии // Тезисы докладов Второй национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (23–27 мая 1999 г., Москва). ИК РАН. С. 398.
- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
- Материал поступил в редакцию 14.08.2002.

HISTORY AND BACKGROUND FOR DEVELOPMENT OF XPS INSTRUMENTATION IN RUSSIA

V. D. Belov, N. V. Mamro

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The evolution of XPS instrumentation developed in the Russian Academy of Sciences is reviewed.