

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра технологии приборостроения

Песин Л.А.

ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ

Лабораторный компьютерный практикум

ЛАБОРАТОРНЫЙ КОМПЬЮТЕРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИКА И ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ»

Пояснительная записка

Современная научная аппаратура представляет результаты измерений исключительно в цифровом виде. Модернизация более старых, но обладающих достаточным разрешением и иными эксплуатационными характеристиками приборов, как правило, начинается с создания современного интерфейса, позволяющего управлять получением данных, а затем обрабатывать их с помощью компьютера. Развитие электронных средств коммуникации позволяет пересылать экспериментальные результаты в любую точку планеты. Все эти тенденции приводят к разделению функций сбора и обработки данных. Специалисты в различных областях науки, например, материаловедении полимеров, физике металлов, кристаллографии и т.д. разрабатывают свои исследовательские проекты и подают заявки в соответствующий центр коллективного пользования, имеющий необходимую аппаратурно-приборную базу. Специалисты центра в контакте с ними, но не обязательно при их личном присутствии, проводят необходимые научные исследования на том научном оборудовании, лучше которого нет во всем мире, и в котором лучше них никто в мире не разбирается. При этом им нет нужды детально разбираться в физике и химии полимеров, металлов и т.д., а ученым, подготовившим проекты, - во всех тонкостях экспериментальной техники и методики измерений. От такого разделения труда и кооперации выигрывают и те, и другие, и прежде всего – человечество в целом, получая новые знания с меньшими затратами и в более короткие сроки.

В современных условиях овладение умением компьютерной обработки результатов эксперимента приобретает самостоятельное значение. Настоящий лабораторный компьютерный практикум предназначен для формирования навыков обработки и анализа реальных экспериментальных спектров электронной и фотонной эмиссии, воспитания исследовательского мышления, творческой активности и инициативы, закрепления и углубления теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины. Творческие задания в тексте описаний лабораторных работ выделены курсивом.

Экспериментальная база

Спектры электронной эмиссии получены в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург) И.В. Грибовым, Н.А. Москвиной, В.Л. Кузнецовым и Л.А. Песиним с помощью спектрометра ЭС ИФМ-4 оригинальной разработки и конструкции с магнитным энергоанализатором. Давление остаточных газов в СВВ камере спектрометра во время измерений не превышало 1 мкПа. Для возбуждения эмиссии использовалось немонахроматическое рентгеновское излучение алюминиевого анода, отфильтрованное алюминиевой фольгой. Доминирующую интенсивность в этом излучении имеет $Al\ K_{\alpha 1,2}$ - линия (энергия фотонов 1486,6 эВ).

Программное обеспечение

Для обработки и анализа спектров электронной эмиссии используется программный пакет ELSDF, разработанный в Институте физики металлов УрО РАН И.В. Грибовым.

Лабораторная работа №1

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДАМИ РФЭС И ОЭС С РЕНТГЕНОВСКИМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

Введение

Методы РФЭС и ОЭС основаны на измерении кинетических энергий и количества эмитированных из исследуемого образца-мишени электронов. Кинетическая энергия каждого из этих электронов зависит от его энергии в веществе мишени до акта эмиссии. Поэтому, как правило, результаты измерений представляются в виде зависимости числа эмитированных за заданный промежуток времени электронов от энергии связи. Эта зависимость называется спектром электронной эмиссии. Анализ спектров, основанный на измерении энергетического положения и интегральной интенсивности их особенностей (пиков, наплывов, полос, плеч, фона и т.д.) позволяет осуществлять качественный и количественный химический анализ поверхности мишени.

Цель и содержание работы

Провести качественный и количественный химический анализ поверхности пленки полимера ПВДФ, а также его производных, синтезированных воздействием на ПВДФ дегидрофторирующих реагентов и/или ионизирующих излучений, путем измерений энергетического положения и интенсивности особенностей спектров электронной эмиссии.

Выполнение работы

I. Изучение возможностей пакета ELSDF и файловой структуры базы спектральных данных.

1. Запустите пакетный файл MS-DOS *elsdf* и выберите в меню опцию «Загрузка» клавишей **F9**. Это приведет к переходу в полноэкранный режим с отображением каталога файлов. Перейдите нажатием клавиши **ENTER** на один уровень вверх и выберите и откройте по указанию преподавателя одну из папок **XPS 2001 ... XPS 2007**. В этих папках собраны спектры, полученные в указанном в названии году. Наиболее разнообразные по химическому составу и атомному упорядочению образцы изучались в течение 2001 года. Поэтому знакомство с обозначениями файлов, содержащих в электронном виде различные спектры, наиболее целесообразно начать с содержимого соответствующей папки.

2. Папка **XPS 2001** содержит вложенные папки, содержимое которых, в свою очередь, состоит из спектров электронной эмиссии, сгруппированных по роду исследуемого вещества и/или полученных в течение определенных последовательных промежутков времени. В названии вложенных папок, состоящем, как правило, из 4 символов,

обычно зашифровано название вещества мишени. Например, **HOPG** обозначает highly oriented pyrolytic graphite, **ALDR** – ПВДФ производства фирмы «Aldrich», **AM05** и **AM10** – образцы аморфных карбиноидных пленок, синтезированных химической карбонизацией ПВДФ в течение, соответственно, 30 минут и 16 часов, **KYNA** – частично кристаллическая пленка ПВДФ марки Kynar. Аналогичным образом формируются и первые 4 символа имени файла-спектра. Следующие 2 символа обозначают тип электронного спектра и интервал энергий связи:

ab, bc, ac, ad, ae – обзорные спектры в интервалах -5-600, 550-1270, 200-800, 250-900 и 200-1270 эВ, соответственно;

au – оже-спектр углерода (1170-1270 эВ);

c1 – спектр остовных электронов углерода с сателлитом (как правило, 270-330 эВ);

f1 - спектр остовных электронов фтора с сателлитом (как правило, 670-730 эВ);

vb – спектр валентных электронов (как правило, -5-45 эВ).

Всего в имени файла-спектра 8 символов. Последние 2 служат для нумерации спектров в порядке их регистрации.

3. Более подробная информация о спектре и исследуемой мишени (дата, время начала и окончания, особенности регистрации, предыстория образца и т.д.) содержится в опции **Комментарии**, которая становится доступна после загрузки выбранного файла-спектра: клавиша **F9**, курсором выбор нужных папок (**ENTER**), выбор нужного файла (**ENTER**). Выход обратно в меню осуществляется либо несколькими последовательными нажатиями клавиши **ESC**, либо через последовательность опций **Выход** в опцию **Меню**. Для временного возврата в WINDOWS лучше пользоваться сочетанием клавиш ALT+TAB, для «горячего» выхода из пакета - CTRL+C.

4. Под руководством преподавателя на примере выбранного им для демонстрации возможностей пакета ELSDF файла-спектра научитесь использовать опции **Окно**, **Обработка** (*Сглаживание, Вычитание фона, Аппаратура, Производная, Параметры*), **Запись**, **Сравнение** (*Загрузка, Удаление, Обмен, Выбор, Операции, Математика*) для измерения спектральных параметров, дифференцирования, интегрирования, суммирования спектров и нахождения их разностей.

II. Идентификация спектральных фотоэлектронных пиков и оже-полос.

1. Качественный химический анализ поверхности заключается в установлении факта наличия или отсутствия на ней атомов того или

иного химического элемента. Для этого необходимо идентифицировать ВСЕ особенности спектра, то есть выяснить их происхождение. В пакете ELSDF имеется таблица, содержащая энергетические положения (энергии связи) и сечения фотоионизации тех атомных оболочек различных химических элементов, возбуждение которых может быть осуществлено AlK_{α} -излучением. В папке ELSDF находится файл elspec.lnd, который для получения доступа к этой таблице необходимо скопировать в те папки, с которыми Вы планируете работать, например AM05, HOPG1, ALDR, KYNA и т.д.

2. Под руководством преподавателя на примере выбранных им для демонстрации обзорных файлов-спектров научитесь проводить качественный химический анализ поверхности нескольких мишеней различной природы и состава. Как правило, приходится пользоваться методом исключения, так как в одних и тех же достаточно узких спектральных интервалах могут находиться фотоэлектронные линии эмиссии из различных оболочек атомов нескольких химических элементов.

Например, изучая обзорный спектр am02ab01, вы обнаружили довольно широкую линию в интервале энергий связи 820-840 эВ и хотите выяснить, каково ее происхождение, то есть, ответить на вопрос: эмиссия из какой оболочки атома какого элемента вызывает появление в спектре этой особенности? Для решения этой задачи необходимо последовательно войти через опции **Обработка**, **Параметры**, **Спектр** в опцию **Справка**. Здесь у вас есть возможность (опция **См_по_Е**) ввести требуемый интервал значений энергий связи (например, *По энергии от 820 (ENTER) до 840*). В этом случае при последовательном нажатии клавиш **ENTER** или **PAGE DOWN** вы увидите на мониторе химический символ, номер, спектроскопические обозначения атомных оболочек (например, 1s, 2p(1+3), 3d5, и т.д.), значения энергии связи соответствующих им эмиссионных линий и сечения фотоионизации (s) для всех элементов, имеющих какие-либо группы фотоэлектронов с энергиями, соответствующими данному интервалу. Таким образом, вы выявляете совокупность «подозрительных» химических элементов, то есть тех, которые в принципе могут давать линии фотоэмиссии в этом интервале. Далее следует последовательно исключать из этой совокупности те элементы, для которых в анализируемом спектре отсутствует полный набор специфических для них линий эмиссии, пользуясь опциями **См_по_Э** (вводится химический символ элемента) или **См_по_Н** (вводится его порядковый номер). При этом параметр s, так же, как и энергия связи, приобретает исключительно большое значение, поскольку позволяет сравнивать интенсивности линий одного и того же «подозреваемого» элемента и отличать их от сходных по энергетическому положению линий других элементов.

3. Важно отметить, что некоторые даже достаточно интенсивные спектральные особенности, возникающие, в частности, вследствие немонохроматичности возбуждающего рентгеновского излучения, напрямую идентифицировать невозможно даже при наличии полной таблицы спектральных линий. Тем не менее, их происхождение необходимо выяснять в каждом конкретном случае. В частности, каждой достаточно контрастной (с большим отношением сигнал/фон) фотоэлектронной линии соответствует спектральная особенность, сдвинутая относительно нее на 10 эВ в сторону меньших энергий связи, интенсивность которой составляет около 0,1 от самой линии. Происхождение этих особенностей связано с тем, что в спектре излучения алюминиевого анода, кроме доминирующих фотонов Al $K_{\alpha 1,2}$ с энергией 1486,6 эВ имеется приблизительно в 10 раз меньше фотонов Al $K_{\alpha 3,4}$, энергия которых больше на 10 эВ. Хотя обычно при рутинной предварительной обработке спектров этого не требуется, пакет ELSDF позволяет убрать из спектров эти и иные артефакты, связанные с немонохроматичностью возбуждающего излучения: опция **Аппаратура** (Функция, Задать, Рентген, Антисвертка).

4. Проведите качественный химический анализ поверхности одной из аморфных карбиноидных пленок (по указанию преподавателя). Аккуратно **запишите в рабочий журнал** последовательность производимых Вами действий по обработке и анализу спектров. **Для рационального выполнения следующей части работы по количественному анализу полезно записывать полное имя (8 символов) обрабатываемого файла-спектра, время его регистрации, энергии связи, атомные оболочки идентифицированных химических элементов и сечения фотоионизации оболочек.**

III. Вычисление интегральных и пиковых интенсивностей линий электронной эмиссии, установление взаимосвязи между ними.

Для количественного химического анализа поверхности важно правильно вычислять интегральную интенсивность особенностей спектров, то есть их площадь в электронных единицах. Физический смысл этого параметра есть количество фотоэлектронов с кинетической энергией в заданном интервале, регистрируемых счетчиком за заданный промежуток времени, с учетом функции пропускания спектрометра. Последняя функция характеризует изменение доли эмитированных фотоэлектронов, способных попасть в энергоанализатор, в зависимости от приложенного тормозящего напряжения в режиме постоянной энергии пропускания.

Рассмотрим алгоритм измерения интегральной интенсивности на примере обзорного спектра той же мишени, для которой вы проводили качественный химический анализ.

1. Загрузив обзорный спектр $am^{**}a^{*}O^{*}$ (в качестве примера на рис. 1 представлен спектр $am03ad00$), войдите в опцию *Окно* и, перемещая левую и правую границы, вырежьте из спектра C1s-линию так, чтобы справа и слева от линии существовало только по одному минимуму интенсивности. Перемещение границ осуществляется горизонтальными стрелками и клавишами *PAGE UP* и *PAGE DOWN*.

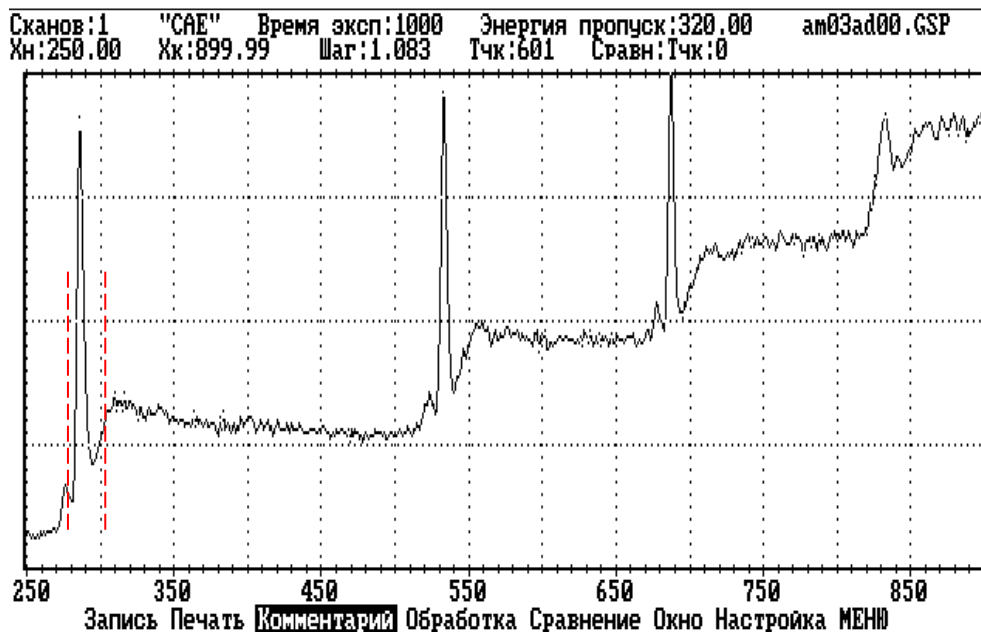


Рис. 1. Обзорный спектр аморфной карбиноидной пленки

При этом положение границ приблизительно должно совпадать с вертикальными штриховыми (не пунктирными!) линиями на рис. 1. Когда обе границы установлены, войдите в опцию *Готово*. На мониторе появится выделенный вами фрагмент спектра в растянутом по оси энергий виде.

Примечание: если окажется, что границы выбраны неточно, просто войдите повторно в опцию *Окно* (спектр примет первоначальный вид) и повторите установку границ.

2. Последовательно войдите в опции **Обработка**, *Вычитание фона*, *Ширли М*. Это приведет к нелинейному вычитанию из спектра фоновой составляющей модифицированным методом Ширли.

3. Последовательно войдите в опции **Обработка**, *Параметры*, *Линия*. Первоначально по умолчанию горизонтальная линия автоматически устанавливается на 0,5 максимальной интенсивности (высоты) выделенного участка спектра. **Занесите в рабочий журнал ширину спектральной особенности на этом уровне.**

4. Вертикальными стрелками или клавишами *PAGE UP* и *PAGE DOWN* линию можно перемещать вверх или вниз. Переместите линию вниз до значения 0. После нажатия клавиши *ENTER* внизу экрана

появятся значения нескольких спектральных параметров. Для выполнения этой и ряда последующих лабораторных работ особый интерес представляют крайний левый - *Центр*: 286.63 и крайний правый - *Интенсивность*: 137.50, а также параметр *Площадь*. Эти значения, как и обозначение имени файла (например, *am03ad00*), время его регистрации, количества сканов, символа спектральной линии (C1s) необходимо **занести в рабочий журнал**. Параметр *Центр* характеризует усредненное по части спектра, расположенной выше горизонтальной линии, энергетическое положение спектральной особенности в эВ, *Интенсивность* – отношение количества фотоэлектронов, имеющих энергии в соответствующем интервале, к количеству сканов (с поправкой на функцию пропускания). Параметр *Площадь* пропорционален сумме отсчетов относительно горизонтальной линии во всех точках анализируемого фрагмента без учета функции пропускания за полное время регистрации спектра.

5. Войдите в опцию *Точка* и занесите в рабочий журнал пиковую интенсивность линии (счет в точке максимума).

6. Возвращая первоначальный вид спектра входом в опцию *Окно*, проведите аналогичные операции по пунктам 1-5 для линий O1s и F1s.

7. Постройте зависимость параметра *Площадь* (интегральной интенсивности без учета функции пропускания за полное время сканирования) от счета в точке максимума (пиковой интенсивности) для каждой линии (C1s, O1s и F1s). Если зависимость имеет линейный характер и проходит через начало координат, то ширину спектральных особенностей можно с большой степенью точности можно считать одинаковой и полагать, что она определяется, в основном, разрешением спектрометра. Проверьте справедливость данного предположения, сравнивая между собой измеренные вами ранее ширины спектральных линий C1s, O1s и F1s на уровне 0,5 максимальной высоты.

IV. Оценка относительной погрешности измерения

При однократных измерениях, либо при анализе химически и/или структурно нестабильных поверхностей единственным доступным методом оценки погрешности измерений становится измерение отношения шум/сигнал в тех энергетических интервалах, в которых локализованы анализируемые спектральные особенности. Шумовая составляющая спектра возникает вследствие флуктуаций количества электронов, попадающих в счетчик в течение промежутка времени накопления при постоянном задерживающем (или ускоряющем) напряжении. Увеличение этого промежутка (параметр «время стояния на точке») или числа сканирований приводит к естественному статистическому усреднению спектра и уменьшению дробового шума.

Шум проявляется в резких, скачкообразных, но сравнительно малых изменениях интенсивности спектра от точки к точке в тех энергетических интервалах, где отсутствуют контрастные фотоэлектронные линии. Отличить шумовой скачок от линии малой интенсивности можно, сравнивая их ширины. Ширина шумового «максимума», как правило, совпадает с шагом сканирования, а ширина линии зависит от энергии пропускания анализатора. На рис. 1 в интервале энергий связи вблизи 400 эВ заметна слабая фотоэлектронная особенность, связанная с эмиссией из N1s состояний. Ее интенсивность практически не отличается от амплитуды колебаний шума, однако она заметно шире «периода» этих колебаний.

Из теории флуктуаций известно, что шумовая составляющая составляет $N^{0,5}$, если амплитуда сигнала равна N. Поэтому относительная погрешность уменьшается при увеличении N. Например, если N – количество отсчетов на точке спектра - равно 100, то относительная погрешность измерения интенсивности счета в данной точке составляет 10%. Увеличение числа отсчетов в 4 раза приведет к увеличению абсолютной погрешности в два раза, следовательно, уменьшению относительной погрешности вдвое, и так далее.

Если ширина различных фотоэлектронных линий в пределах всего спектра остается приблизительно постоянной (см. п. III.6.), то отношение пиковой интенсивности линии к количеству сканов пропорционально интегральной интенсивности этой же линии. Это означает, что и относительные погрешности измерения обоих параметров (пикового и интегрального) одинаковы. Это дает возможность оценки относительной погрешности измерения параметра *Интенсивность*, необходимого для вычисления поверхностной концентрации химических элементов.

Рассмотрим алгоритм оценки относительной погрешности измерения пиковой интенсивности.

1. Визуально определите несколько спектральных интервалов, где шумовая составляющая наиболее интенсивна. Можно обоснованно предположить, что максимальный шум возникает в тех же точках спектра, где максимальна его интенсивность, то есть на пиках линий. Это действительно так, но выделить шумовую составляющую на этих участках невозможно вследствие того, что изменение интенсивности спектра (счета) от точки к точке непосредственно вблизи пиков контрастных линий многократно превышает амплитуду шума. Поэтому для оценки погрешности будем использовать участки спектра, где интенсивность изменяется слабо (горизонтальный или слабонаклонный фон). На рис. 1 такими

энергетическими интервалами, очевидно, являются 375-390, 405-435, 590-605, 735-820 эВ. На каждом из этих участков определите точки с максимальным и минимальным счетом с учетом изменения усредненной фоновой составляющей. Разность отсчетов в этих точках имеет порядок величины удвоенной амплитуды шума, которую и будем считать абсолютной погрешностью счета на каждом из участков. **Занесите полученные данные в рабочий журнал.**

2. Вычислите среднее значение счета на каждом из участков. Для этого выделите анализируемый фрагмент спектра (опция *Окно*), измерьте параметр *Площадь* при нулевом уровне горизонтальной линии (опция *Линия*) и разделите эту величину на число интервалов между точками (число интервалов на единицу меньше числа точек фрагмента, которое указывается над спектром, например, см. на рис. 1 **Тчк:601**). Проведите такую же операцию для каждого участка. **Занесите полученные данные в рабочий журнал.**

3. Найдите отношения удвоенной амплитуды шума к среднему значению счета на каждом участке. Эти отношения характеризует относительную погрешность измерения интенсивности спектра в различных интервалах энергии связи. Выберите из них максимальное (скорее всего, оно будет характеризовать тот интервал, где среднее значение счета минимально). Это отношение будем в дальнейшем использовать в качестве относительной погрешности единичного измерения интенсивности (в том числе интегральной в случае приблизительно постоянной ширины линий) для любого энергетического интервала данного спектра.

Реальная относительная погрешность единичного измерения пиковой интенсивности спектральной линии будет, разумеется, меньше, но приведенный алгоритм позволяет оценить порядок ее величины. Практика показывает, что переоценка величины погрешности измерений физических величин значительно реже приводит к нежелательным последствиям, чем ее недооценка.

V. Измерения относительной поверхностной концентрации элементов (на примере фтора и кислорода)

Метод РФЭС позволяет идентифицировать все химические элементы, кроме водорода и гелия. Поэтому, если есть уверенность в том, что эти два элемента не могут быть на поверхности мишени, можно определить абсолютные концентрации всех идентифицированных элементов.

В случае целого ряда полимерных материалов, содержащих водород, а также продуктов их модификации в результате разнообразных внешних воздействий, доступно лишь измерение относительных концентраций, то есть отношений числа поверхностных атомов разных элементов друг к другу.

Мы будем определять отношения F/C и O/C, то есть, какое количество атомов фтора и кислорода приходится на один атом углерода.

Обозначим величину параметра *Интенсивность* (п. III.4) для некоторой оболочки некоторого элемента I_x , а сечение фотоионизации - S_x . Тогда отношение количеств атомов этого элемента и углерода можно вычислить по следующей формуле:

$$\frac{N_x}{N_C} = \frac{I_x}{I_{C1s}} \times \frac{S_{C1s}}{S_x} \times \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_x},$$

где λ_{C1s} и λ_x - эффективная длина пробега соответствующих групп фотоэлектронов в веществе мишени (effective attenuation length, EAL), характеризующая толщину поверхностного слоя, доступную для анализа. Исходя из общих рассуждений, основанных на законе сохранения энергии, EAL должна быть пропорциональна кинетической энергии фотоэлектронов, поэтому $\frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_x} = \frac{1486,6 - 285}{1486,6 - E_x}$, где E_x - энергия

связи электрона на некоторой оболочке элемента, концентрацию которого мы измеряем. Экспериментальная проверка пропорциональности параметра EAL и кинетической энергии является темой лабораторной работы №2.

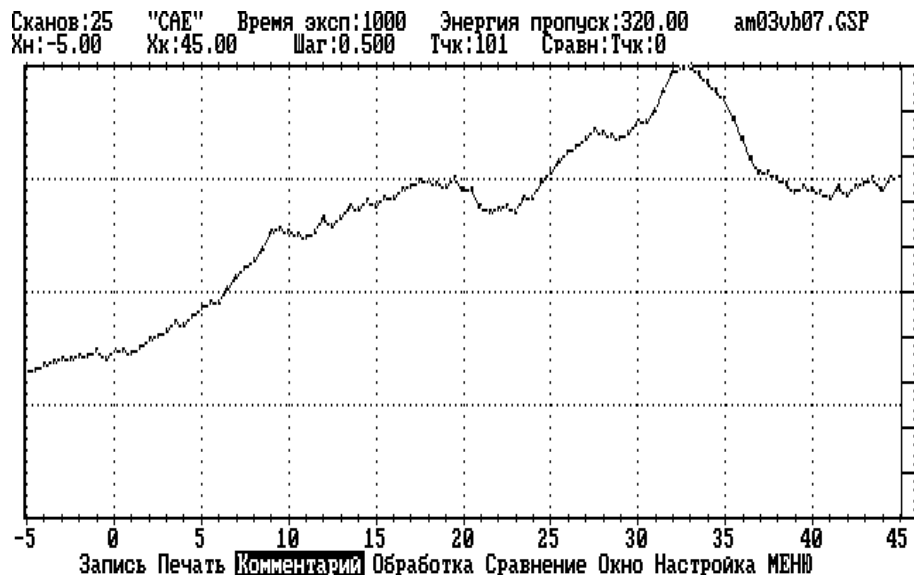


Рис. 2. Спектр валентных электронов аморфной карбиноидной пленки

Метод РФЭС в ряде случаев позволяет сделать некоторые оценки распределения элементов по глубине. Для этого требуется измерение концентрации с использованием далеко отстоящих друг от друга по шкале энергий нескольких линий одного элемента, например, F1s и F2s. Эти группы фотоэлектронов значительно отличаются по

кинетической энергии, и, следовательно, по параметру EAL. Поэтому их интенсивность будет нести информацию о количестве атомов фтора в поверхностных слоях различной толщины.

Линия F2s карбиноидных пленок не очень удобна для измерения концентрации, так как она искажена вкладом O2s линии со стороны меньших энергий связи (рис. 2). Тем не менее, можно использовать ее неискаженную часть, если заранее вычислить, какую долю интенсивности всей линии составляет интенсивность этой части. Для определения этой доли следует использовать спектры валентных электронов частично кристаллической пленки ПВДФ Kynar, один из которых представлен на рис. 3 (см., например, файл-спектр **kynkvb13** из папки **KYNKCR~1, XPS2007**). Поверхность этой пленки содержит значительно меньше кислорода, поэтому ее фотоэлектронная линия F2s имеет неискаженную форму. Обзорный спектр такой пленки приведен на рис. 4. Видно, что F2s и O1s линии имеют практически одинаковую высоту, что свидетельствует о весьма малом атомном отношении кислорода к фтору (O/F).

Поясните, на каком основании сделан этот последний вывод?

*Оцените величину отношения (O/F), используя спектр **kynaaa53** из папки **kynar3~1 (C181~1, XPS 2002)**.*

Проведите идентификацию всех спектральных особенностей на рис. 2-4.

Почему C1s линия на рис. 4 имеет дублетный характер?

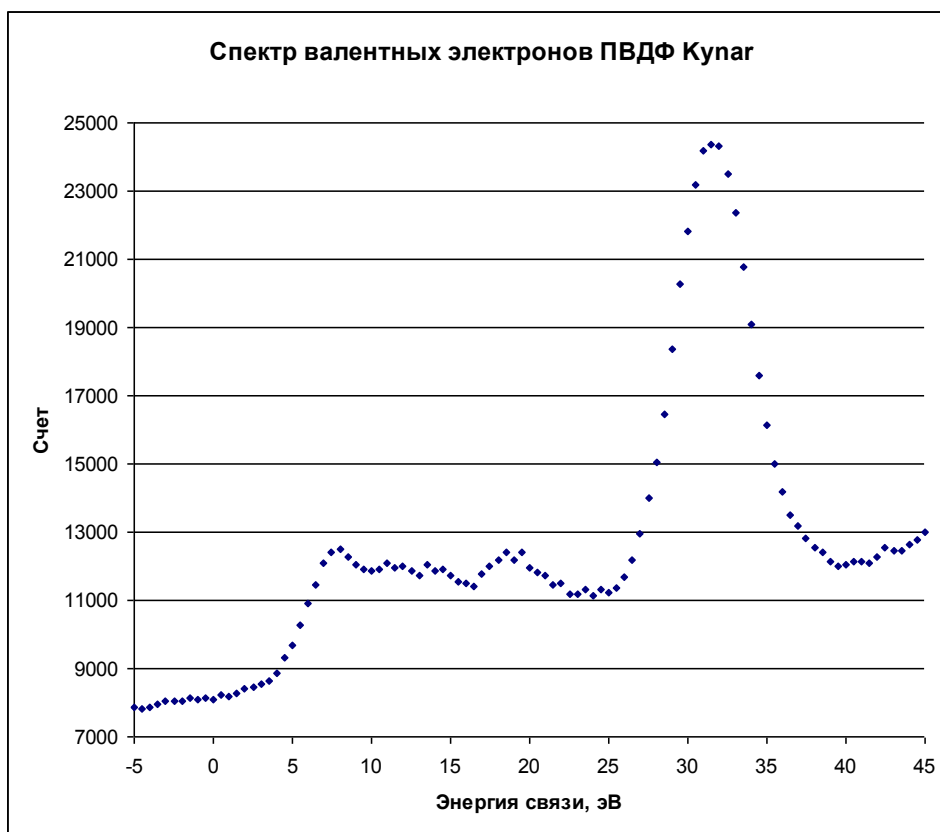


Рис. 3. Спектр валентных электронов ПВДФ



Рис. 4. Обзорный спектр пленки ПВДФ Купар

Спектры валентных электронов имеют малую интенсивность и поэтому отношение шум/сигнал достаточно велико, особенно при небольшом числе сканирований. Поэтому перед дальнейшей обработкой спектры необходимо под руководством преподавателя единообразно сгладить.

Используя возможности пакета ELSDF, измерьте, какую долю интенсивности всей F2s линии в спектре ПВДФ **kynkvb13** составляет ее часть от максимума до правого «подножия». Для этого предварительно разработайте и обсудите с преподавателем алгоритм данной операции.

Сделайте аналогичные измерения для пяти других спектров из серии папок **KYNK (kynkvb22, kynkvb34, kynkvb43, kynkvb55, kynkvb69)** пленки ПВДФ, модифицированной рентгеновским излучением. Проведите статистическую обработку шести полученных результатов. Не забудьте **занести в рабочий журнал** время регистрации всех шести анализируемых спектров валентных электронов. Эти данные будут полезны также при выполнении следующих лабораторных работ.

Аналогичным же образом измерьте интенсивность подобной (со стороны больших энергий связи) части F2s линии в спектре аморфной карбиноидной пленки. Вычислите, какова должна быть интенсивность всей линии, если бы можно было исключить искажающий ее форму вклад O2s состояний.

Вычислите относительные концентрации фтора и кислорода (F/C и O/C) на поверхности одной из аморфных карбиноидных пленок (по указанию преподавателя) и их изменение в течение времени регистрации спектров. По возможности используйте не только обзорные, но и другие имеющиеся в папке спектры (**vb, c1, f1, o1**). Все данные, в том числе и промежуточные, аккуратно **занесите в рабочий журнал**. Оцените погрешность всех измерений. Помните, что поскольку для измерения относительной концентрации элемента используется отношение интегральных интенсивностей двух спектральных линий, относительная погрешность этого измерения включает погрешности измерения интенсивности обеих линий.

Продумайте и предложите алгоритм(ы) измерения отношения O/C с использованием спектральной особенности, обусловленной O2s состояниями.

Измерьте отношение N/C и погрешность этого измерения.

Подготовьте и представьте преподавателю полный отчет и выводы по работе.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ ГЛУБИНЫ
АНАЛИЗИРУЕМОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ОТ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ
ФОТОЭЛЕКТРОНОВ В ПВДФ**

Введение

Для корректного измерения концентраций необходимо учитывать эффективную длину пробега соответствующих групп фотоэлектронов в веществе мишени (effective attenuation length, EAL), характеризующую толщину поверхностного слоя, доступную для анализа. Исходя из общих рассуждений, основанных на законе сохранения энергии, мы при выполнении предыдущей работы предположили, что EAL должна быть пропорциональна кинетической энергии фотоэлектронов. Тем не менее, во многих монографиях указывается, что данная зависимость выражается степенной функцией с положительным показателем. Разные авторы приводят различные значения показателя степени, причем существенно меньшие единицы (0,5, 0,7 и т.д. [см, например, Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха). М.: Мир, 1987. 600 с.]

На рис. 1 представлена «универсальная» зависимость средней глубины выхода электронов от логарифма их кинетической энергии. *Дайте качественную интерпретацию этой зависимости.*

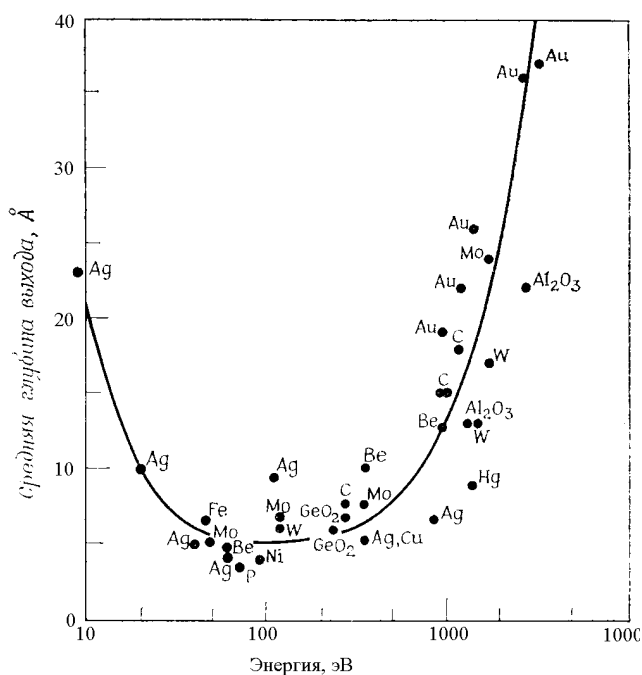


Рис. 1. Зависимость средней глубины выхода электронов (EAL) от логарифма их кинетической энергии

Из рис. 1 следует, что при кинетических энергиях электронов, превышающих 100-200 эВ, EAL является некоторой возрастающей функцией кинетической энергии. В то же время большой разброс экспериментальных данных показывает, что эту зависимость можно лишь с большой натяжкой называть универсальной. Правильнее будет прилагать усилия для определения ее вида для каждого конкретного вещества мишени.

Цель и содержание работы

Определить показатель степени зависимости EAL от кинетической энергии для полимера ПВДФ, полагая, что данная зависимость может быть описана степенной функцией с положительным показателем.

Выполнение работы

Для решения поставленной задачи в общем случае требуется измерение концентрации с использованием далеко отстоящих друг от друга по шкале энергий нескольких линий одного элемента. Для ПВДФ это могут быть только линии F1s и F2s (*объясните, почему?*). Эти группы фотоэлектронов значительно отличаются по кинетической энергии, и, следовательно, по параметру EAL. Поэтому их интенсивность будет нести информацию о количестве атомов фтора в поверхностных слоях различной толщины. Если градиент концентрации фтора по глубине отсутствует, то относительные концентрации F/C, определенные в результате одновременного измерения параметра *Интенсивность* линий F1s, F2s и C1s, должны быть одинаковы.

I. Уравнения для вычисления концентраций в работе №1 могут быть преобразованы следующим образом:

$$\frac{N_F}{N_C} = \frac{I_{F2s}}{I_{C1s}} \times \frac{S_{C1s}}{S_{F2s}} \times \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F2s}} \quad \text{и} \quad \frac{N_F}{N_C} = \frac{I_{F1s}}{I_{C1s}} \times \frac{S_{C1s}}{S_{F1s}} \times \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F1s}}$$

при этом:

$$\frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F2s}} = \left[\frac{1486,6 - 285}{1486,6 - 30} \right]^x \quad \text{и} \quad \frac{\lambda_{C1s}}{\lambda_{F1s}} = \left[\frac{1486,6 - 285}{1486,6 - 686} \right]^x$$

Полученная система уравнений позволяет определить показатель степени x с помощью анализа экспериментальных спектров.

Выведите расчетную формулу для вычисления x .

II. В работе №1 вы уже определили и занесли в рабочий журнал параметр *Интенсивность* линии F2s из спектров ***kynkvb13, kynkvb22, kynkvb34, kynkvb43, kynkvb55, kynkvb69***. Сканирование C1s спектров до и после спектров, содержащих фотоэлектронные

линии фтора, необходимы для проверки постоянства мощности рентгеновского источника и учета и компенсации неодновременности их регистрации. Поэтому для вычисления отношения $\frac{I_{F2s}}{I_{C1s}}$ необходимо

измерить параметр *Интенсивность* линии C1s в спектрах, измеренных до и после соответствующих спектров валентных электронов и найти их среднее арифметическое. Близкие (в пределах 5-7%) значения этого параметра для двух ближайших по времени регистрации C1s спектров косвенно свидетельствуют о постоянстве количества фотонов в течение времени сканирования спектров валентных электронов и допустимости усреднения. В противном случае необходимо проконсультироваться с преподавателем, которое из двух значений следует выбрать для вычисления искомого отношения. Нумерация спектров проведена в хронологическом порядке, поэтому каждый последующий спектр характеризует пленку ПВДФ, поглотившую более значительную дозу рентгеновского излучения, используемого для возбуждения фотоэмиссии. Поскольку при этом концентрация фтора в веществе мишени уменьшается, измеренные отношения $\frac{I_{F2s}}{I_{C1s}}$ также должны убывать.

III. Подобным же образом измерьте отношение $\frac{I_{F1s}}{I_{C1s}}$, используя

линии зарегистрированных друг за другом 6-7 F1s спектров (начиная с ***kynkf104***) и снятых до и после них C1s спектров. Проверяйте обоснованность усреднения параметра *Интенсивность* линии C1s. Не забывайте **вносить в рабочий журнал** время регистрации F1s спектров. Убедитесь, что величина отношения $\frac{I_{F1s}}{I_{C1s}}$ уменьшается с ростом порядкового номера спектров.

IV. Теперь необходимо убедиться в отсутствии градиента концентрации фтора по глубине. Вероятность возникновения такой неоднородности существует, так как рентгеновское излучение поглощается слоями вещества, расположенными на различном удалении от поверхности, неодинаково. Поэтому наиболее близкий к поверхности слой может оказаться максимально обеднен фтором.

В таком случае соотношение интенсивностей самого пика F1s и его сателлита энергетических потерь должно измениться в пользу последнего (*объясните, почему?*). Для проверки необходимо измерить соответствующие параметры F1s спектров. *Продумайте и обсудите с преподавателем, что именно измерять, и как это можно сделать?*

V. Если после обсуждения с преподавателем вы решили, что неоднородностью концентрации фтора по глубине можно пренебречь,

то далее следует построить с помощью EXCEL зависимости отношений $\frac{I_{F2s}}{I_{C1s}}$ и $\frac{I_{F1s}}{I_{C1s}}$ от времени экспозиции пленки ПВДФ

рентгеновским излучением. При этом необходимо учитывать, что в съемках РФЭС было несколько перерывов, в течение которых источник излучения выключали. Для вычисления времени экспозиции продолжительность перерывов нужно вычитать из общей продолжительности нахождения пленки в камере спектрометра. Корректный хронометраж вам поможет сделать опция *Комментарии*. Построение зависимостей необходимо потому, что поверхностная концентрация фтора в течение измерений постоянно уменьшается.

Отношения $\frac{I_{F2s}}{I_{C1s}}$ и $\frac{I_{F1s}}{I_{C1s}}$ не могут быть измерены одновременно,

следовательно, соответствуют различным концентрациям фтора, и поэтому их нельзя непосредственно использовать для нахождения показателя степени x .

VI. С помощью EXCEL подберите две однотипных линии тренда, которые наилучшим образом способны описать построенные зависимости. Используя уравнения этих линий, вычислите 10-12 значений отношений $\frac{I_{F2s}}{I_{C1s}}$ и $\frac{I_{F1s}}{I_{C1s}}$, какими они могли бы быть при их

одновременном измерении с некоторым постоянным временным шагом в пределах реальной продолжительности экспозиции.

VII. Используя вычисленные по уравнениям линий тренда значения, найдите 10-12 значений x . Проанализируйте, в каких пределах они изменяются, существует ли какая-либо закономерность изменения x в различные промежутки времени?

Обоснуйте гипотезу, объясняющую причину такого поведения величины x .

Сделайте необходимую статистическую обработку результатов. Подготовьте и представьте преподавателю полный отчет и выводы по работе.

Модификация химического состава поверхности ПВДФ при РАДИАЦИОННОЙ ДЕГРАДАЦИИ

Введение

Изменение химического состава, приводящее к модификации структуры и/или физико-химических свойств полимеров, носит название деградации. Причин этих разнообразных эффектов великое множество. Это могут быть внутренние процессы, связанными с незавершенностью химических превращений при полимеризации, либо результаты каких-либо внешних воздействий (изменения давления, температуры, состава окружающей среды, облучение фотонами или заряженными частицами). Существует множество так называемых ответственных областей практического применения материалов, где стабильность их состава, структуры и свойств имеет принципиальное значение, связанное с чрезвычайно большими материальными вложениями (космос) или со здоровьем людей (медицина, экологическая безопасность и т.д.). С другой стороны, направленная модификация полимера может придать ему новые полезные свойства, обусловить расширение области его применения. И в том, и другом аспекте исследования деградации имеют большое значение и перспективу для установления как условий, обеспечивающих стабильность материала, так и возможности придания ему заранее заданных свойств. Все сказанное целиком и полностью относится к ПВДФ, полимеру, внесенному НАСА в список наиболее перспективных для использования в космических технологиях. В этой связи научный и практический интерес представляет моделирование в земных условиях влияния космического радиационного фона на состав, структуру и свойства ПВДФ.

Воздействие мягкого рентгеновского излучения при возбуждении электронной эмиссии методом РФЭС и бомбардировка ионами модифицируют поверхность ПВДФ. Основным и самым заметным эффектом является дефторирование. Существуют исследования, в которых утверждается, что фтор может покидать поверхность ПВДФ только в составе фтористого водорода. Из общих соображений, основанных на законе Бугера, интенсивность радиационного воздействия должна уменьшаться по мере проникновения излучения или заряженных частиц вглубь пленки. Это, в свою очередь, должно приводить к возникновению неоднородности распределения атомов фтора по глубине. При этом самый близкий к поверхности слой пленки будет в наибольшей степени обеднен фтором, а по мере удаления от

поверхности концентрация фтора должна возрастать.

Цель и содержание работы

Изучить зависимость содержания фтора и градиента концентрации фтора по глубине от продолжительности экспозиции рентгеновским излучением и дозы бомбардировки ионами Ar^+ с энергиями 600 и 720 эВ частично кристаллической пленки ПВДФ Kynar.

Выполнение работы

Папка XPS2007 содержит результаты семи независимых экспериментов по деградации поверхности пленки ПВДФ под действием рентгеновского излучения (**KYNK**, **KYNL**) и ионной бомбардировки (**KYIN**, **KYIS**, **KYI1**, **KYI2** и **KYI3**).

I. Определите зависимость спектральных параметров, характеризующих содержание фтора и неоднородность его распределения по глубине пленки, от продолжительности экспозиции рентгеновским излучением.

1. Используя файлы из папок **KYNK**, **KYNL** вычислите относительные атомные концентрации F/C отдельно из отношений интегральных интенсивностей F2s/C1s и F1s/C1s линий. Записывайте в рабочий журнал для каждой линии не только параметр *Интенсивность*, но и *Центр*. Загружая файлы-спектры **f1**, измеряйте отношение максимальных интенсивностей спутника энергетических потерь и собственно F1s линии (параметр *r*). Не забывайте измерять параметры дробового шума для последующей оценки погрешности измерений концентрации.

2. Постройте четыре зависимости отношения F/C от времени экспозиции. При этом необходимо учитывать, что в съемках РФЭС было несколько перерывов, в течение которых источник излучения выключали. Для корректного вычисления времени экспозиции продолжительность перерывов нужно вычитать из общей продолжительности нахождения пленки в камере спектрометра. Как правило, ночные перерывы совпадают с переходом от одной папки к следующей. Следует, тем не менее, быть внимательными, так как вполне возможны технические отключения источника излучения в течение того рабочего дня, в который проводилась съемка. Поэтому анализ каждой папки следует начинать с хронометрирования продолжительности регистрации спектров. Это вам поможет сделать опция *Комментарии*.

3. Постройте зависимости параметра *Центр* от времени экспозиции для каждой спектральной линии. *Предложите и обсудите с преподавателем интерпретацию этих зависимостей.*

4. Проанализируйте полученные зависимости с учетом погрешности измерений. *Предложите и обсудите с преподавателем их интерпретацию.*

5. Постройте зависимость параметра r от параметра F/C , вычисленного из отношения $F1s/C1s$ линий. *Предложите и обсудите с преподавателем ее интерпретацию. Согласуются ли между собой эта и предыдущая трактовки? Если да, то каким образом это можно наглядно продемонстрировать?*

II. Определите зависимость спектральных параметров, характеризующих содержание фтора и неоднородность его распределения по глубине пленки, от продолжительности бомбардировки ионами аргона. Все измерения и построения зависимостей производите по аналогии с заданием I (пункты 1-5), используя файлы-спектры из папок **KYIN**, **KYIS**, **KYI1**, **KYI2** и **KYI3**. *Продумайте и обсудите с преподавателем, как учесть неодновременность измерения относительных концентраций F/C из отношений интегральных интенсивностей $F2s/C1s$ и $F1s/C1s$ линий?*

Сделайте необходимую статистическую обработку результатов. *Сравните влияние воздействий рентгеновского облучения и ионной бомбардировки на измеренные спектральные параметры.*

Подготовьте и представьте преподавателю полный отчет и выводы по работе.

Лабораторная работа №4

СПЕКТРЫ ОЖЕ-ЭМИССИИ. ВЛИЯНИЕ ТИПА ВАЛЕНТНЫХ СОСТОЯНИЙ АТОМОВ УГЛЕРОДА НА ФОРМУ И ИНТЕНСИВНОСТЬ *СКVV* СПЕКТРОВ

Введение

Эмиссия оже-электронов из легких атомов достаточно интенсивна, что позволяет регистрировать оже-спектры с высокой статистической достоверностью. Достижимое в современных спектрометрах разрешение дает возможность не только точного измерения энергии электронов, но и анализа формы спектральной полосы. Участие валентных электронов в оже-процессе приводит к тому, что форма полосы во многом зависит от энергетической зависимости плотности валентных состояний.

Углерод является уникальным химическим элементом по своей способности к многообразию атомного упорядочения. Структурные особенности разных типов углеродных и углеродистых структур определяют специфику их зонного спектра. Естественно ожидать, что форма оже-полос также специфична к координации углеродных атомов. В научной литературе известно достаточно много работ по оже-спектроскопии углерода. Исследователи не просто отмечают отличие формы спектров эмиссии оже-электронов разных структурных модификаций углерода, они даже называют *СКVV* спектры «отпечатками пальца» определенного валентного гибридного состояния углеродного атома. При этом принципиальное значение имеет способ возбуждения оже-эмиссии: при создании дырки на основном уровне за счет фотоэффекта поверхность мишени подвергается минимальному повреждению. Именно поэтому оже-спектроскопия углерода с рентгеновским возбуждением имеет перспективу использования для надежной идентификации типа структурного упорядочения. Одноатомный (локальный) характер оже-процесса, связанный с пространственной локализацией основных волновых функций вблизи ядра, облегчает трактовку экспериментальных данных. В то же время, процесс оже-релаксации имеет многоэлектронную природу, что значительно усложняет имеющуюся корреляцию формы спектра и одноэлектронной плотности валентных состояний. Как следствие, проблема извлечения из спектров оже-эмиссии информации об электронном строении не решена до сих пор в полной мере.

Оже-спектры позволяют легко проводить качественный химический анализ поверхности. Однако существуют определенные сложности в осуществлении количественного анализа с помощью оже-спектроскопии с немонахроматическим рентгеновским возбуждением. При измерении относительных концентраций элементов интенсивности оже-спектров нельзя сравнивать с таковой

фотоэлектронных линий. Дело в том, что оже-спектры возбуждаются не только характеристическим излучением, но и всеми фотонами, энергия которых превышает работу ионизации основного уровня. Кроме того, малые кинетические энергии оже-электронов приводят к очень сильной поверхностной чувствительности химического анализа при существенно отличающихся EAL электронов, эмитированных из атомов различной химической природы.

Цель и содержание работы

Провести качественный и количественный химический анализ поверхности пленки полимера ПВДФ, а также его производных, синтезированных воздействием на ПВДФ дегидрофторирующих реагентов и/или ионизирующих излучений, путем измерений энергетического положения и интенсивности особенностей спектров эмиссии оже-электронов. Выявить отличия интенсивности и формы оже-спектров различных форм углерода.

Выполнение работы

I. Идентификация *KVV*-спектров углерода, кислорода и фтора. Разработка алгоритмов вычитания фоновой составляющей.

1. Откройте обзорный спектр той же аморфной карбиноидной пленки, химический состав которой проведен вами в работе №1 и идентифицируйте оже-полосы углерода, кислорода и фтора. **Занесите в рабочую тетрадь полученные результаты.**

2. Внимательно рассмотрите *FKVV* полосу в файле-спектре *kynaab29* (из *KYNA2002*, *XPS2002*). Определите энергетический интервал, в котором локализована та часть оже-спектра фтора, которая связана с эмиссией без потерь энергии; энергетическое положение максимума интенсивности этой части. Под руководством преподавателя испробуйте несколько способов вычитания фона, выберите из них наиболее оптимальный. **Занесите в рабочую тетрадь полученные результаты.**

3. Проведите аналогичный анализ *OKVV* полосы (*sit1oa10* из *LAYERO~1*, *XPS2002*).

4. Проведите аналогичный анализ *CKVV* полосы (например, *kynkau07* из серии папок *KYNK*, *XPS2007*, или спектр *****au*** из папки, данные из которой использовались вами в работе №1).

5. Разработайте с помощью преподавателя алгоритмы вычитания фона из оже-спектров каждого из анализируемых химических элементов. **Занесите в рабочую тетрадь последовательность ваших действий и соответствующих операций.** Фоновая составляющая спектра в основном формируется из двух вкладов. Интенсивность вклада вторичных электронов возрастает при уменьшении кинетической энергии монотонно, но нелинейно. Обратите внимание, что в случае *CKVV* линии это

возрастание происходит наиболее резко. Количество неупруго рассеянных электронов в случае оже-процессов значительно больше, чем при актах фотоэмиссии, и зависит от энергии по иному закону, чем интенсивность вторичных электронов. Поэтому вычитание фона из оже-спектров является нетривиальной процедурой.

3. Вычислите относительные концентрации O/C и F/C по аналогии с методикой, применяемой в работе №1, но используя результаты измерений интегральной интенсивности соответствующих оже-спектров.

4. Оцените относительную погрешность измерения O/C и F/C.

5. Сравните полученные результаты измерений O/C и F/C с данными работы №1.

II. Параметризация формы C KVV-спектров с целью выявления отличительных спектральных особенностей, характерных для различных форм углерода.

3. Анализ вариации отношения C KVV/C1s в ряду карбин-графит-алмаз.

4. Анализ вариации отношения C KVV/C1s на различных стадиях деградации ПВДФ.

межлитературе

как

значение концентрации

Сначала следует после выполнения следующей лабораторной работы

отношение

При дальнейших измерениях поверхностных концентраций элементов необходимо использовать параметры *Интенсивность* соответствующих спектральных особенностей.

3..

4. Количественный химический анализ поверхности. Изменение элементного состава в зависимости от продолжительности измерений.

завического экспериментальном

№ работы	Тема работы	Час	План лабораторной работы	Основные
1		8		Интегральная спектра, effective a (EAL), сечение абсолютная и поверхностные кон
2	Модификация химического состава поверхности ПВХДФ при радиационной деградации	8	<p>1. Измерение интегральных интенсивностей C1s-, F2s- и F1s-спектров на различных стадиях деградации.</p> <p>2. Анализ динамики вариации отношений F2s/C1s и F1s/C1s на различных стадиях деградации.</p> <p>3. Измерение относительной концентрации фтора на различных стадиях деградации с учетом различий EAL для различных групп фотоэлектронов.</p> <p>4. Параметризация формы C1s-пиков для полуколичественной оценки степени деградации.</p>	
3.	Оже-спектры углерода как «отпечаток пальца» валентных	8	<p>1. Идентификация KVV-спектров углерода, кислорода и фтора.</p> <p>2. Параметризация</p>	

	состояний атомов		<p>формы C KVV-спектров с целью выявления отличительных спектральных особенностей, характерных для различных форм углерода.</p> <p>3. Анализ вариации отношения C KVV/C1s в ряду карбин-графит-алмаз.</p> <p>4. Анализ вариации отношения C KVV/C1s на различных стадиях деградации ПВДФ.</p>
4.	Спектроскопия ультрамягкого рентгеновского характеристического флуоресцентного излучения	4	<p>1. Выявление особенностей спектров флуоресценции, полученных при различных углах относительно поверхности сильно ориентированного пиролитического графита (СОПГ).</p> <p>2. Нахождение разностных спектров и их сравнение с плотностью писостояний графита.</p> <p>3. Анализ модификации формы спектров стекловидного углерода при высокотемпературном отжиге.</p>
5.	Спектроскопия изохромат тормозного излучения (СИТИ) и	4	<p>1. Анализ формы и энергетических положений особенностей СИТИ</p>

NEXAFS

стекловидного углерода, СОПГ и СОПГ, подвергнутого ионной бомбардировке.

2. Вариации формы NEXAFS на различных стадиях деградации поверхности ПВДФ под воздействием синхротронного облучения.

6. Резервная работа «Спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения в ИК-области»

1. Идентификация пиков ИК-поглощения ПВДФ и его карбонизованных производных в FTIR спектрах, полученных «на просвет» и «на отражение».

2. Измерение кинетических параметров процесса дегидрофторирования при химической карбонизации ПВДФ на поверхности и в объеме.

Survey XPS spectrum of partially dehydrofluorinated PVDF film

