

P-18

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи  
УДК 539.211

РАЙХ Тобиас

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ, НЕОБХОДИМЫХ  
ДЛЯ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕЗЮМЕ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 1989

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель:  
доктор хим. наук, профессор

Нефедов В.И.

Официальные оппоненты:  
доктор хим. наук, вед. научн. сотр.  
канд. физ.-мат. наук, ст. научн. сотр.

Антошин Г.В.

Тополь И.А.

Ведущая организация:  
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова

Защита состоится "20" октября 1988г. в 10 часов на заседании специализированного совета К 002.37.02 в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР по адресу: 117907, ГСП-I, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан "06" сентября 1988г.

Ученый секретарь специализированного  
совета, канд. хим. наук



Жуков Э.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Проблема изучения поверхности твердого тела является важной при исследовании тонких пленок и покрытий и таких процессов как окисление, адсорбция, катализ, коррозия, диффузия. Высокая чувствительность методов электронной спектроскопии делает их незаменимыми в настоящее время при исследовании поверхности твердого тела. Эти методы позволяют получать уникальную информацию о поверхностных слоях толщиной 5 нм с определением как количественного содержания, так и химического состояния элементов в образцах.

Интенсивность линий в рентгеноэлектронном спектре позволяет проводить количественный анализ поверхностных процессов и может быть выражена следующим соотношением:

$$I_1 \propto A \sigma_1 \lambda n_1$$

где  $A$  — аппаратный фактор,  $n_1$  — концентрация исследуемого вещества,  $\sigma_1$  — сечение фотоионизации,  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов.

Сечение фотоионизации и длина свободного пробега являются фундаментальными физическими величинами для проведения количественного анализа поверхности твердых тел. Длина свободного пробега входит также в формулы для определения профилей концентрации элементов и толщин пленок. Поэтому точные значения этих величин имеют большое практическое значение. Однако экспериментальное определение длин свободного пробега электронов очень затруднено и имеет погрешность до 30–40%. Теоретические расчеты длин свободного пробега электронов в металлах, выполненные в приближении свободного электронного газа, находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. Однако для полупроводников и диэлектриков рассчитанные длины свободного пробега могут иметь ошибки порядка 40%. Поэтому для повышения точности количественного анализа состава полупроводников и диэлектриков требуется другой подход к расчету.

При определении сечений фотоионизации на основе относительных интенсивностей обычно не учитывается слой углеводородов на поверхности образца. Однако слой загрязнений в зависимости от его толщины и от кинетической энергии электронов, проходящих через этот слой, в разной степени уменьшает интенсивность рентгеноэлектронной линии субстрата. Пренебрежение затуханием фотоэлектронов в слое загрязнений может приводить к систематическим ошибкам экспериментальных сечений фотоионизации порядка 10–20%. Поэтому для повышения правильности количественного анализа и определения

сечений фотоионизации требуется поправка на толщину слоя загрязнений. Таким образом, определение величин сечения фотоионизации и длины свободного пробега является актуальной задачей в области рентгеноэлектронного анализа.

Цель настоящей работы состояла, во-первых, в расчете длин свободного пробега электронов в углероде, кремнии, германии и в оксидах алюминия, кремния и германия и, во-вторых, в более точном измерении сечений фотоионизации с учетом слоя загрязнений на поверхности образца.

Научная новизна работы. 1) Проведены расчеты полного сечения неупругого рассеяния электронов на атомах C, O, Al, Si, Ge в приближении Борна.

2) Показана применимость приближения независимых атомных центров к расчету длин свободного пробега электронов в изоляторах и полупроводниках и рассчитаны длины свободного пробега электронов в углероде, кремнии, германии,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ .

3) Исследовано влияние эффективного заряда атома в оксиде на длину свободного пробега электронов.

4) На основе полученных данных определены зависимость длин свободного пробега электронов от их кинетической энергии и изменение длин свободного пробега электронов при переходе от чистого элемента к его оксиду.

5) Разработан полуэмпирический метод для определения приведенной толщины слоя загрязнений на основе измерения интенсивностей C 1s и C KVV линий атома углерода.

6) На основе измеренных относительных интенсивностей получены сечения фотоионизации уровней большинства элементов с  $3 \leq Z \leq 20$  и некоторых Zd-элементов с учетом слоя загрязнений.

Практическая ценность работы. Установлено, что атомные сечения неупругого рассеяния позволяют проводить расчеты длин свободного пробега электронов в изоляторах и полупроводниках. Полученные в настоящей работе теоретические значения длин свободного пробега электронов и экспериментальные сечения фотоионизации могут быть использованы при проведении количественного химического анализа поверхности твердых тел методом рентгеноэлектронной спектроскопии. Разработанный метод измерения приведенной толщины пленки загрязнений позволяет более точно учитывать влияние этого слоя на интенсивность рентгеноэлектронной линии субстрата.

Апробация работы. Результаты, полученные в диссертации, докладывались и обсуждались на VI Семинаре социалистических стран по электронной спектроскопии (Либлице, ЧССР, 1986), X Все-

союзной школе-семинаре по рентгеновским и электронным спектрам и химической связи (Одесса, 1986), Ежегодном совещании химического общества ГДР (Лейпциг, 1987), Конкурсе молодых ученых ИОНХ АН СССР (1986), Московском семинаре по рентгеноэлектронной спектроскопии (1988).

Публикации работы. По материалам диссертации опубликованы 5 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Объем работы - 141 страниц, включая 23 рисунка и 31 таблицу. Список основной используемой литературы содержит 110 названий.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе диссертации, носящей обзорный характер, рассмотрены экспериментальные и теоретические методы определения длины свободного пробега электронов  $\lambda$ . В первом параграфе представлены экспериментальные методы определения  $\lambda$ , основанные на измерении интенсивностей рентгеноэлектронных линий. Рассмотрено влияние таких аппаратных факторов, как пропускная способность спектрометра и конструкция детектора, на правильность полученных значений  $\lambda$ . Показано, что неполное покрытие субстрата, шероховатость поверхности, наличие градиента концентрации и пренебрежение упругим рассеянием также могут приводить к ошибкам при определении  $\lambda$ . Установлено, что в силу несовершенства применяемых методик, экспериментальные значения  $\lambda$  определены со сравнительно низкой точностью (30-40%). Приведены полуэмпирические соотношения расчета  $\lambda$ , полученные в результате статистической обработки экспериментальных данных.

Во втором параграфе представлены методы расчета длин свободного пробега электронов.

Глава 2. Длина свободного пробега без неупругих столкновений электронов в твердом теле.

В данной главе показана применимость приближения независимых атомных центров к расчету длин свободного пробега электронов в твердом теле и исследована возможность его модификации для приближенного учета влияния химической связи.

В первом параграфе описан метод расчета волновых функций основного и возбужденных состояний атома в приближении Хартри-Фока и полного сечения неупругого рассеяния электронов на атоме в приближении Борна. Приведены результаты расчетов  $\lambda$  в графите, кремнии, германии и сравнение полученных данных с другими экс-

периментальными и теоретическими данными.

Во втором параграфе проведены расчет величин  $\lambda$  для  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $GeO_2$  и сравнение с другими данными. Результаты расчетов представлены в параметрической форме, удобной для интерполяции.

При описании неупругого рассеяния электронов на атомах применимо борновское приближение. В этом приближении сечение процесса выражается через обобщенные силы осцилляторов. Одночастичные расчеты обобщенных сил осцилляторов для атомов C, O, Al, Si, и Ge проводили по комплексу программ [1]. Волновые функции основных состояний атомов, имеющих валентную конфигурацию  $s^2p^2$  (C, Si, Ge),  $s^2p^4$  (O),  $s^2p^1$  (Al), рассчитаны в приближении Хартри-Фока для термина, среднего по конфигурации. Возбужденные состояния  $n'l'$ ,  $\epsilon'l'$  дискретного и непрерывного спектра рассчитаны также в приближении Хартри-Фока в поле замороженного остова с дыркой в валентной  $p$ -оболочке, причем взаимодействие с остовом усреднялось по всем возможным значениям полного момента. Эти функции возбужденных состояний использованы для расчета матричных элементов во всех каналах  $pi \rightarrow n'l', \epsilon'l'$ . При этом учтены возбуждения с передачей импульса до 15 ат.ед. и энергии  $\epsilon \leq 60$  Ry. Возможность использования одной системы волновых функций возбужденных состояний для расчета сечений рассеяния всех атомных оболочек определяется тем, что при кинетических энергиях  $E_{кин} \leq 4$  кэВ основной вклад в полное сечение дает валентная  $p$ -оболочка. Для валентных  $p$ - и  $s$ -оболочек учтены переданные моменты от 0 до 6 для O, Al и до 8 для C, Si, Ge, а для внутренних оболочек, сечения которых на порядок меньше сечений валентных оболочек, — только наиболее интенсивные монопольные и дипольные переходы.

Расчеты показали, что основной вклад в полное сечение дают переданные импульсы  $k \leq 5$  ат.ед. и энергии  $\epsilon \leq 10$  Ry. Сечение рассеяния валентной  $p$ -оболочки атомов C, O, Al, Si, Ge на порядок превышает сечения  $ps^2$ -оболочки. Для всех исследуемых атомов определяющим каналом является канал  $pr \rightarrow n'd, \epsilon'd$  (57-64% сечения). Вклад дискретного возбуждения в полное сечение рассеяния для элементов C и O составляет 20%. Однако для остальных рассмотренных элементов примерно половина сечения приходится на дискретные возбуждения. Во всех случаях отличие сечений рассеяния, вычисленных с использованием оператора длины, от сечений с оператором скорости не превышала 10-15%.

В рамках приближения независимых атомных центров длина свободного пробега электронов в веществе, состоящем из атомов или

молекул одного типа, выражается через полное сечение  $\sigma$  неупругого рассеяния электронов одним атомом или молекулой согласно формуле:

$$\lambda = M/(\rho \sigma N) \quad (1)$$

где  $\rho$ —плотность,  $M$ —атомная или молекулярная масса,  $N$ —число Авогадро. Полное сечение молекулы  $\sigma_M$  можно представить в виде суммы сечений составляющих ее атомов:

$$\sigma_M = \sum_i k_i \sigma_i \quad (2)$$

где  $k_i$ —число атомов  $i$  в молекуле,  $\sigma_i$ —полное сечение неупругого рассеяния электронов на  $i$ -м атоме.

С целью более точного расчета сечения молекулы  $\sigma_M$  учитывали, что при образовании оксидов из рассматриваемых химических элементов электронная плотность частично переходит на кислород и атомы Al, Si и Ge приобретает положительный эффективный заряд. Величину этого заряда получили из сравнения экспериментальных сдвигов K $\alpha$ -линии рентгеновского спектра с теоретической зависимостью сдвига от заряда, рассчитанной методом Хартри-Фока по разности полных энергий положительно заряженных ионов. Рассчитанные значения эффективных зарядов Al и Si в оксидах равны 0,75 и 0,79, а эффективный заряд Ge ввиду отсутствия экспериментальных данных положили равным заряду Si.

Перераспределение электронной плотности в молекуле оксида по сравнению со свободными атомами учитывалось путем введения двух поправок. Во-первых, полные парциальные сечения рассеяния электронов на валентных (включая s и p) оболочках атомов Al, Si, Ge брались в соответствии с их эффективными зарядами и имели меньшее значение, чем для свободных атомов. Во-вторых, парциальное сечение рассеяния электронов на p-оболочке кислорода увеличивали пропорционально числу оттянутых к кислороду электронов. Парциальные сечения внутренних оболочек всех атомов оставлены без изменения.

Другая возможная форма учета влияния заряда — расчет сечений рассеяния молекул с использованием соответствующих атомных сечений, рассчитанных в поле иона. Расчет проведен для ионов Al<sup>+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ge<sup>+</sup> с конфигурацией 3s<sup>1</sup>3p<sup>1</sup>, 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, 4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup> соответственно. Такой подход позволяет моделировать в рамках приближения независимых атомных центров эффекты увеличения порога ионизации и изменения радиального распределения электронов в положительно заряженном ионе в химическом соединении по сравнению со свободными атомами. Сечение рассеяния атома кислорода рассчитывали только для основной конфигурации.

$\lambda, \text{нм}$ 

6

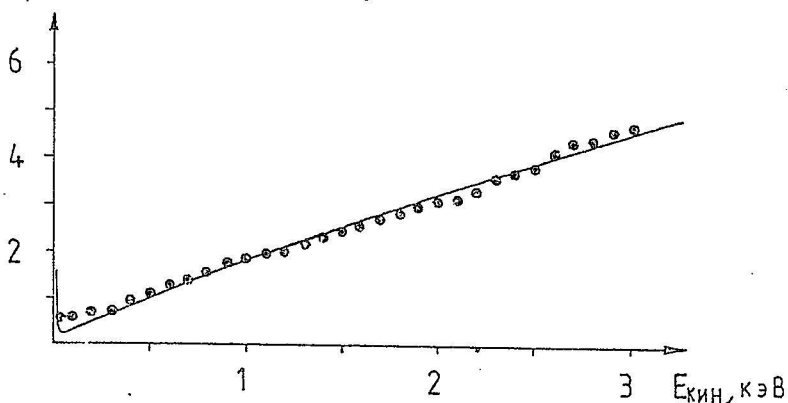


Рис.1. Длина свободного пробега электронов  $\lambda$  в углероде. Сплошная линия—расчет,  $\circ$ —экспериментальные данные.

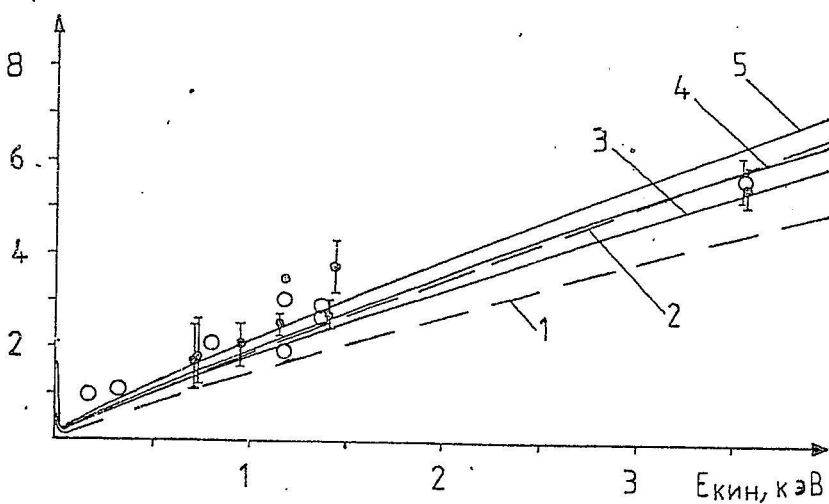
 $\lambda, \text{нм}$ 

Рис.2. Длина свободного пробега электронов  $\lambda$  в Si (1-2) и SiO<sub>2</sub> (3-5). 1,2—расчет без учета и с учетом энергии связи соответственно, 3—расчет без поправок, 4—с учетом эффективного заряда и 5—в поле иона,  $\circ$ ,  $\bullet$ —экспериментальные данные для Si и SiO<sub>2</sub>.



Расчеты в поле иона приводят к уменьшению полного сечения рассеяния электронов на атомах Al, Si, Ge на ~25%. При переходе от поля атома к полю иона вклад сечения ионизации в полное сечение атома уменьшается от ~40% до ~20%. Это уменьшение частично компенсируется увеличением вклада сечения возбуждения на дискретные уровни в полное сечение атома.

Расчитанные по формуле (1) длины свободного пробега электронов в углероде, кремнии, германии и экспериментальные данные других авторов приведены в рис. 1-3. Теоретические длины свободного пробега электронов в углероде находятся в согласии со всеми экспериментальными данными (см. рис. 1). Теоретические длины свободного пробега электронов в кремнии меньше, чем усредненные экспериментальные значения (см. рис. 2). Полное сечение рассеяния для перехода  $p \rightarrow d$  существенно зависит от энергии ионизации (и возбуждения). Теоретическая энергия перехода  $3p \rightarrow 3d$  в приближении замороженного остова для атома Si составляет 5,9 эВ, в то время как зонный расчет дает энергетическую щель между  $\Gamma_{25}'$ -уровнем (связывающая  $p$ -орбиталь) и  $\Gamma_{12}'$ -уровнем (нижняя  $d$ -орбиталь), равную 9,7 эВ. Сечения дискретных возбуждений наиболее интенсивного перехода  $3p \rightarrow Nd$  приближенно пересчитывали с учетом возрастания энергии ионизации атомного  $3p$ -электрона в случае дипольного перехода. Сечения остальных переходов оставлены без изменения. При этом согласие теоретических длин свободного пробега с экспериментальными данными улучшилось. Вычисленные длины свободного пробега электронов в германии находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом. Совпадение с экспериментом существенно улучшается при приближенном учете изменения энергии дипольного возбуждения  $4p$ -уровня  $\gamma$  дискретные  $d$ -состояния (см. рис. 3).

При переходе по группе от углерода к кремнию и далее к германию теоретические длины свободного пробега электронов при  $500 \leq E \leq 4000$  эВ увеличиваются. Этот вывод подтверждается также большинством экспериментальных данных. Модель свободного электронного газа правильно передает переход от углерода к кремнию, однако в случае германия она дает существенно заниженные длины свободного пробега.

Несмотря на совпадение теоретических и экспериментальных длин свободного пробега электронов в алмазине, нельзя рекомендовать приближение независимых атомных центров для расчета длин свободного пробега электронов в металлах. Волновая функция делокализованных электронов не может быть удовлетворительно

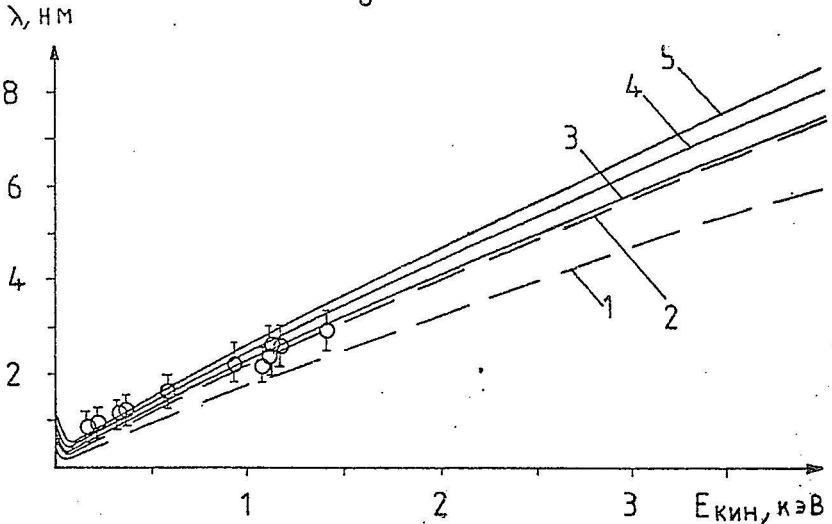


Рис.3. Длина свободного пробега электронов  $\lambda$  в Ge (1-2) и  $GeO_2$  (3-5). 1,2-расчет без учета и с учетом энергии связи соответственно, 3-расчет без поправок, 4-с учетом эффективного заряда и 5-в поле иона, O - экспериментальные данные для Ge.

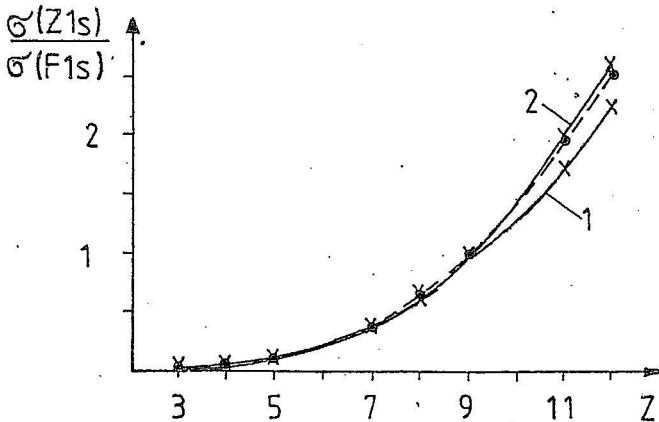


Рис.4. Зависимость относительных сечений фотоионизации 1s-оболочек от атомного номера  $Z$ . Сплошные линии 1,2-экспериментальные данные без поправки и с учетом слоя загрязнений, пунктирная линия-теоретические данные.

описана локализованными на  $s$ -орбиталях.

Длины свободного пробега электронов в оксидах рассчитаны по формулам (2) и (1) без поправки, с учетом эффективного заряда и в поле иона. Теоретические длины свободного пробега электронов в  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  находятся в хорошем совпадении с экспериментальными результатами (для  $SiO_2$  см. рис. 2). Учет эффективного заряда по описанным выше методам приводит к увеличению длин свободного пробега примерно в 1,08–1,14 раза ( $E_{кин} = 2$  кэВ) и улучшению согласия с экспериментами.

При переходе от чистого элемента к оксиду длины свободного пробега, рассчитанные в приближении независимых атомных центров, при 2 кэВ для алюминия уменьшаются на 12%, а для кремния и германия увеличиваются на 23–27%. Эти результаты подтверждаются имеющимися экспериментальными данными. Учет эффективного заряда в  $SiO_2$  и  $GeO_2$ , а также изменения порога возбуждения в Si и Ge сохраняют эту тенденцию (см. рис. 2,3).

Таблица I. Параметры для расчета длин свободного пробега электронов с кинетической энергией 0,2–4 кэВ.

Соединение	$\rho$ кг/м <sup>3</sup>	0,2 – 0,5 кэВ		0,5 – 2 кэВ		2 – кэВ	
		к	р	к	р	к	р
C	1,90	1,741	0,760	1,823	0,828	1,791	0,859
$Al_2O_3$	3,97	1,191	0,767	1,244	0,834	1,206	0,884
Si	2,32	1,454	0,814	1,488	0,845	1,443	0,892
$SiO_2$	2,30	1,965	0,742	2,066	0,816	2,011	0,861
Ge	5,32	1,757	0,810	1,810	0,854	1,795	0,877
$GeO_2$	3,30	2,455	0,736	2,595	0,818	2,540	0,856

Зависимость длины свободного пробега электронов  $\lambda$  от кинетической энергии  $E_{кин}$  в исследуемом диапазоне может быть выражена формулой:

$$\lambda(\text{нм}) = K[E_{кин}(\text{кэВ})]^P.$$

В табл. I приведены значения  $k$  и  $p$ , полученные методом наименьших квадратов из теоретических длин свободного пробега в углероде, кремнии, германии (без учета изменения порога возбуждения) и в оксидах  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$  (с учетом эффективного заряда).

Глава 3. Определение сечений фотоионизации на основе относительных интенсивностей линий рентгеноэлектронного спектра.

Данная глава посвящена разработке методики определения приведенной толщины слоя загрязнений и измерения сечений фотоионизации  $s$ - и  $p$ -оболочек атомов с  $3 \leq Z \leq 20$  и некоторых

3d-элементов.

В первом параграфе рассмотрены необходимость учета слоя загрязнений и способ измерения его приведенной толщины при определении относительных сечений фотоионизации. В работе [2] предложен способ определения приведенной толщины пленки, основанный на измерении интенсивностей рентгеноэлектронной 1s-линии и KVV оже-линии атома углерода, являющегося основным элементом слоя углеводорода. С помощью теоретических выражений для интенсивности линий C 1s и C KVV в работе [2] получена следующая формула для отношения интенсивностей  $r = I_{C1s} / I_{CKVV}$ :

$$r = \text{const} \frac{1 - \exp\left\{-\left[\frac{x}{\cos \theta}\right] E_{C1s}^{-0,7}\right\}}{1 - \exp\left\{-\left[\frac{x}{\cos \theta}\right] E_{CKVV}^{-0,7}\right\}} \quad (3)$$

где  $x$  — приведенная толщина пленки в единицах длины свободного пробега электронов с кинетической энергией  $I$  кэВ,  $E_{C1s}, E_{CKVV}$  — кинетическая энергия C 1s- и C KVV-электронов в единицах кэВ,  $\theta$  — угол вылета электронов из образца относительно нормали к поверхности. Множитель  $\text{const}$  не зависит от  $x$  и является специфичным для данного спектрометра, режима работы и способа определения интенсивности линий. Постоянный множитель  $\text{const}$  можно определить измерением "бесконечно" толстого слоя загрязнений. В качестве такого слоя можно использовать образец из графита или субстрат, покрытый слоем масла вакуумного насоса. После определения множителя искомую приведенную толщину пленки находят решением уравнения (3) итерационным методом.

Во втором параграфе дана общая характеристика рентгеноэлектронного спектрометра IEE-15 фирмы Varian, на котором были проведены все измерения. Угол между направлением вылета фотоэлектронов и рентгеновским излучением составляет  $90^\circ$  и  $\theta = 45^\circ$ .

В третьем параграфе описаны подготовка образцов и съемка спектров. В качестве "бесконечно" толстого слоя загрязнений использованы цилиндры из графита и медный цилиндр, покрытый маслом вакуумного насоса. Кроме этого исследованы цилиндры из Cu и Ni без предварительного нанесения масла. Для определения относительных сечений фотоионизации выбраны 40 порошкообразных соединений. Из-за перекрытия C KVV- и K LMM-линий соединения, содержащие калий, не исследовали. Перед съемкой эти вещества тщательно растирали в агатовой ступке и затем наносили на липкую ленту. В качестве возбуждающего излучения использована Al K $\alpha$ . Условия

## II

работы рентгеновской трубки:  $U=7$  кэВ,  $I=110$  мА. Съемки производили при давлении  $2 \cdot 10^{-6}$  торр. Каждое соединение исследовали не менее трех раз.

В четвертом параграфе исследована применимость описанного выше способа определения приведенной толщины слоя загрязнений, получена полуэмпирическая зависимость  $\chi$  от  $\gamma$  и изложены экспериментальные данные сечений фотоионизации.

С целью проверки зависимости  $\chi$  от  $\gamma$ , рассчитанной с помощью экспериментального значения  $\text{const}=0,535$ , исследовали влияние слоя загрязнений на отношение интенсивностей линий фотоэлектронных  $1s$  и  $2s$  атома Na, которое не зависит от количественного состава образца. Наблюдался большой разброс величин отношения  $1s/2s$  для разных соединений натрия, так как на поверхности разных образцов образуется слой загрязнений разной толщины. Среднее значение отношения  $1s/2s$  для атома Na равно  $\sim 11$  и среднеквадратичное отклонение составляет 32%. Учет слоя загрязнений приводит в некоторых случаях к физически не обоснованным величинам отношения  $1s/2s$ , среднее значение которого равно  $\sim 33$ . На основании полученных данных сделан вывод, что способ определения приведенной толщины слоя загрязнений по формуле (3) неприменим, так как этот способ приводит к толщине, значительно превышающей реальную. Этот вывод подтверждается экспериментами, проведенными на спектрометре ADES-400. Хотя экспериментальные условия и множитель  $\text{const}$  отличаются от ГЕЕ-15, отношение интенсивностей  $1s/2s$  атома Na после поправки на толщину слоя загрязнений хорошо согласуется со средним значением  $\sim 36$ , полученным на спектрометре ГЕЕ-15.

Для определения полуэмпирической зависимости  $\chi$  от  $\gamma$  измерены отношения интенсивностей  $1s/2s$  атома Mg и отношения интенсивностей  $2p/3p$  атомов Ni и Cu соответствующих металлических цилиндров. Одновременно измерены отношения интенсивностей  $C 1s/C KVV$ , характеризующие толщину слоя загрязнений. Приведенную толщину слоя можно получить из сравнения экспериментальной и теоретической интенсивностей. Полагая, что  $\lambda \propto E_{\text{кин}}^{0,7}$  и то, что пропускная способность спектрометра ГЕЕ-15 пропорциональна  $E_{\text{кин}}^{-0,5}$ , получим, что теоретическое отношение интенсивностей  $I_A/I_B$  рентгеноэлектронных линий атомов А и В имеет вид:

$$I_A/I_B = (\sigma_A/\sigma_B) (E_A/E_B)^{0,2}, \quad (4)$$

где  $\sigma_{A,B}$  - полное сечение фотоионизации оболочки атомов А и В,  $E_{A,B}$  - кинетическая энергия фотоэлектронов. Получена линейная зависимость величины  $\gamma$  от приведенной толщины  $\chi$  слоя загрязнений.

Найденная полуэмпирическая зависимость была использована

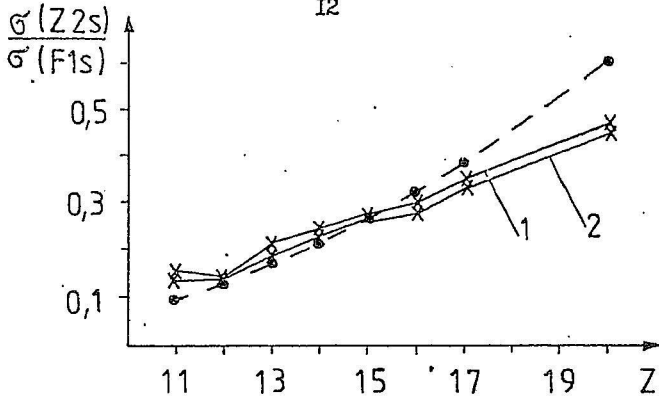


Рис.5. Зависимость относительных сечений фотоионизации 2s-оболочек от атомного номера Z. Сплошные линии 1,2-экспериментальные данные без поправки и с учетом слоя загрязнений, пунктирная линия-теоретические данные.

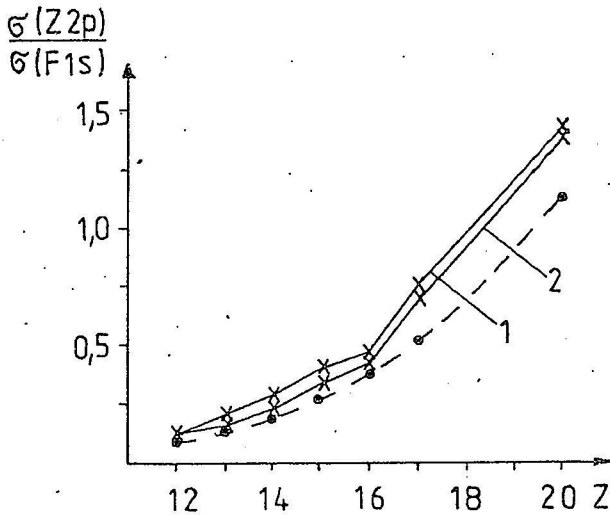


Рис.6. Зависимость относительных сечений фотоионизации 2p-оболочек от атомного номера Z. Сплошные линии 1,2-экспериментальные данные без поправки и с учетом слоя загрязнений, пунктирная линия-теоретические данные.

для введения поправки на толщину пленки в экспериментально определенные отношения интенсивностей  $1s/2s$  атома Na. Данный способ в отличие от способа, основанного на формуле (3), не приводит к физически бессмысленным значениям  $1s/2s$ . Кроме того, среднее значение  $1s/2s$  после учета слоя загрязнений становится близким теоретическому значению, и стандартное отклонение уменьшается на 4%.

С помощью полуэмпирической зависимости  $\chi$  от  $\tau$  определена толщина слоя загрязнений и для других образцов, содержащих элементы с  $3 \leq Z \leq 20$ . Поправка полученных отношений интенсивностей  $I_A/I_B$  на 2-4% является типичной. Исключением являются относительные интенсивности Na  $1s/F 1s$  и Mg  $1s/F 1s$ , для которых вследствие малой кинетической энергии Na  $1s$ - и Mg  $1s$ -фотоэлектронов поправка на слой загрязнений равна 15%. Полученные отношения интенсивностей с помощью формулы (4) пересчитаны в отношения сечений фотоионизации (за единицу приняты значения для F  $1s$ -оболочек).

Экспериментальные относительные сечения фотоионизации  $1s$ -оболочек без учета слоя загрязнений находятся в хорошем согласии с теоретическими данными [3]. Учет слоя загрязнений приводит к улучшению совпадения экспериментальных и теоретических данных (см. рис. 4).

Для элементов с  $11 \leq Z < 15$  экспериментальные значения относительных сечений фотоионизации  $2s$ -оболочек без учета слоя загрязнений превышают теоретические значения  $\sigma(Z 2s)/\sigma(F 1s)$  в большей степени, нежели с учетом слоя загрязнений. Теоретическое и экспериментальное значения относительного сечения фотоионизации  $2s$ -оболочки элемента P без и с учетом слоя загрязнений практически совпадают. А далее для элементов с  $Z > 15$  наблюдается большее расхождение экспериментальных и теоретических значений относительных сечений фотоионизации  $2s$ -оболочек. Если в первом случае наблюдалось превышение экспериментальных значений над теоретическими, то во второй случае наоборот - теоретические значения выше экспериментальных. Введение поправки не приводит к улучшению совпадения теоретической и экспериментальной зависимостей сечений фотоионизации  $2s$ -оболочек от  $Z$  при  $Z > 15$  (см. рис. 5).

Экспериментальные относительные сечения фотоионизации  $2p$ -оболочек всюду больше теоретических значений. Поправка на слой загрязнений улучшает согласие экспериментальных данных с теоретическими (см. рис. 6).

Приближенный учет обмена в расчетах по методу Хартри-Фока-

Слэтера и пренебрежение многоэлектронными процессами приводит к отличию теоретических значений сечений фотоионизации от экспериментальных.

В пятом параграфе показано, что систематическая ошибка количественного анализа состава разных образцов при учете слоя загрязнений уменьшается. Исследованы 5 сульфатов различных металлов (Ni, Cu, Zn) и измерены интенсивности 2р-линий серы и соответствующего металла и С 1s- и С KVV-линий слоя загрязнений. Атомарное отношение серы к металлу получено с использованием теоретических сечений фотоионизации [3]. Полуэмпирическая зависимость  $x$  от  $\gamma$  применена к определению приведенной толщины слоя загрязнений.

Атомарное отношение серы к металлу без учета слоя загрязнений имеет повышенное значение в среднем порядка 10-20% по сравнению со значением, которое следует ожидать из расчетов по химической формуле. Поправка на слой загрязнений дает существенное приближение (~6-10%) к ожидаемому значению атомарного отношения.

#### ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны полные сечения неупругого рассеяния электронов с кинетической энергией до 4 кэВ на атомах C, O, Al, Si, Ge по методу Хартри-Фока в приближении Борна. Вычисленные атомные сечения неупругого рассеяния использованы для расчета длин свободного пробега без неупругих столкновений электронов в углероде, кремнии, германии,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $GeO_2$ .

2. Установлена применимость приближения независимых атомных центров к расчету длин свободного пробега электронов как в чистых элементах (кроме металлов), так и в химических соединениях в широком диапазоне кинетической энергии от 300 до 4000 эВ. При этом правильно передаются как зависимость длины свободного пробега от кинетической энергии, так и переход от чистого элемента к его оксиду.

3. Для более точного учета влияния химической связи в оксидах необходимо использовать сечения рассеяния, рассчитанные в поле иона, или реальное перераспределение электронной плотности в молекуле.

4. Разработан полуэмпирический метод более точного определения приведенной толщины слоя загрязнений, основанный на измерении отношения интенсивностей линий С 1s и С KVV.

5. Измерены сечения фотоионизации 1s-оболочек элементов с Z



$11 \leq Z \leq 20$ , сечения фотсионизации 2s- и 2p-оболочек элементов с  $11 \leq Z \leq 20$ , Mn, Ni, Cu, Zn. Установлено, что для элементов с  $11 \leq Z < 15$  теоретические значения сечений фотсионизации 2s-оболочек, рассчитанные по методу Хартри-Фока-Слэтера, ниже, а для элементов с  $Z > 15$  выше экспериментальных. Теоретические значения сечений фотсионизации 2p-оболочек всюду меньше экспериментальных. После учета слоя загрязнений совпадение экспериментальных сечений фотсионизации 1s- и 2p-оболочек с теорией улучшается.

6. На примере исследования сульфатов Ni, Cu, Zn показано, что учет слоя загрязнений приводит к уменьшению систематической ошибки при количественном анализе состава образцов. При использовании интенсивностей линий фотоэлектронов с разностью кинетической энергии  $\sim 500$  эВ поправка на слой загрязнений меняет атомное отношение элементов на 6-10%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Амусья М.Я., Чернышева Л.В. Автоматизированная система исследования структуры атомов. Л.: Наука, 1983. 180 с.
2. Ebel M.F., Schmid M., Ebel H., Vogel A. Reduced thickness of contamination layers determined from C 1s- and C KVV-lines. J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1984, vol.34, N3, p.313-316.
3. Band I.M., Kharitonov Yu.I., Trzhaskovskaya M.B. Photoionization cross sections and photoelectron angular distributions for x-ray line energies in the range 0.132-4.509 keV. Targets:  $1 \leq Z \leq 100$ . Atomic Data and Nuclear Tables, 1979, vol.23, N5, p.443- 505.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Райх Т., Яржемский В.Г., Нефедов В.И. Расчет длин свободного пробега электронов для элементов 4-ой группы. Тезисы докладов VI Семинара социалистических Стран по электронной спектроскопии, Либлице (ЧССР), 1986, с. 72.
2. Reich T., Yarzhemski V.G., Nefedov V.I. Berechnung der mittleren freien Weglänge von Photoelektronen in Si, SiO<sub>2</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Тезисы докладов Ежегодного совещания химического общества ГДР, Лейпциг (ГДР), 1987, с. 6.
3. Райх Т., Яржемский В.Г., Нефедов В.И., Чернышева Л.В., Амусья М.Я. Расчет длин свободного пробега электронов в углероде, кремнии и германии. Поверхность, 1987, N10, с. 135-140.
4. Райх Т., Яржемский В.Г., Нефедов В.И., Чернышева Л.В., Амусья

М.Я. Длины свободного пробега электронов в оксидах алюминия, кремния и германия. Поверхность, 1988, №4, с. 49-54.

5. Reich T., Yarzhemski V.G., Nefedov V.I. Calculation of Inelastic Mean Free Path of Photoelectrons in Some Solids. J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom., 1988, vol.46, №3, p. 255-

267.

*Jobies Reid*

Подписано к печати 8.01.88  
Печ. л. 10 Тираж 100 Заказ 1965 Бесплатно.  
Типография МЭИ, Красноярская, 13.