

УДК 538.971

**РАСЧЕТ СОСТАВА ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ БИНАРНОГО СПЛАВА
ПО ДАННЫМ РФЭС, ПОЛУЧЕННЫМ ПОСЛЕ КОНТАКТА
ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА С ВОЗДУШНОЙ СРЕДОЙ****З.Х. Калажоков¹, Б.С. Карамурзов¹, А.Г. Кочур², Л.Б. Мисакова¹, З.В. Карданова¹,
Х.Х. Калажоков¹**¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия*
E-mail: z-kalazh@yandex²*Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, Россия**Статья поступила 26 февраля 2014 г.**С доработки — 30 сентября 2014 г.*

Предложена методика определения методом РФЭС поверхностных концентраций компонентов бинарного сплава, приготовленного в сверхвысоковакуумной камере и испытанного контактом с воздухом. Методика учитывает влияние адсорбционной пленки на поверхности образца, искажающей ток фотоэлектронов аналитических линий РФЭС. Возможности методики продемонстрированы на примере исследования сплавов системы Sn—Pb.

DOI: 10.15372/JSC20150326

Ключевые слова: поверхность, электронный спектрометр, длина свободного пробега, элементный состав, сплав, загрязнения, поверхностный слой, фотоэмиссия, адсорбционная пленка.

ВВЕДЕНИЕ

Для изучения различных свойств поверхности сплава, таких как поверхностное натяжение, работа выхода электрона, твердость, коррозионностойкость и др., могут быть созданы относительно недорогие сверхвысоковакуумные (СВВ) системы. Для соотнесения измеренных характеристик поверхности с количественным содержанием компонентов сплава на поверхности необходимо, чтобы камера приготовления и исследования (КПИ) сплавов была снабжена прибором для электронно-спектроскопических методов определения элементного состава поверхности — РФЭ или оже-электронным (ОЭ) спектрометром. Однако часто это технически затруднительно, если только установка не проектировалась специально под данную задачу. Для определения элементного состава поверхности сплава приходится, как правило, извлекать образец из камеры КПИ и переносить его через воздушную среду в камеру спектрометра. После этого на поверхности сплава в результате анализа обнаруживаются элементы, которых не было на ней в КПИ. В связи с этим в настоящей работе поставлена задача установить связь между истинными концентрациями x_i компонентов бинарного сплава ($i = A$ и B — компоненты сплава) на его поверхности в КПИ и концентрациями x'_i , определяемыми в камере спектрометра после контакта поверхности образца с воздухом. Установление такой связи позволяет исключить влияние загрязнений, возникающих после контакта поверхности образца с воздухом, на результаты анализа исследуемой поверхности.

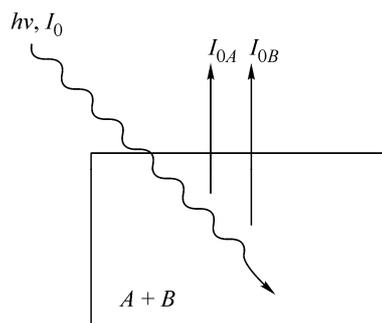


Рис. 1. Фотоэмиссия с чистой поверхности сплава

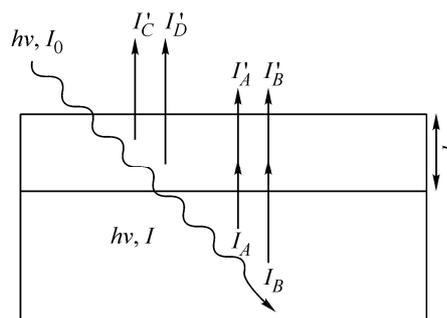


Рис. 2. Фотоэмиссия с поверхности сплава, покрытой адсорбционной пленкой

МЕТОД РАСЧЕТА

Для решения поставленной задачи рассмотрим фотоэмиссию с чистой поверхности бинарного сплава, состоящего из компонентов *A* и *B* (рис. 1). Здесь I_0 — интенсивность рентгеновского пучка; $h\nu$ — энергия кванта рентгеновского излучения. В [1] показано, что при одинаковых условиях измерений фототоков $I_{0i} = I_{0A}, I_{0B}$ компонентов бинарного сплава для отношения концентраций соответствующих им компонентов x_{0A}/x_{0B} выполняется соотношение:

$$\frac{x_{0A}}{x_{0B}} = \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2} \frac{I_{0A} / I_{0A}^\infty}{I_{0B} / I_{0B}^\infty}, \quad (1)$$

где I_{0A}^∞ и I_{0B}^∞ — фотоэмиссионные токи чистых компонентов *A* и *B*, измеренные тем же прибором; $(a_B/a_A)^{3/2}$ — аналог матричного фактора *F* бинарной системы *A+B*. Индекс "0" относится к чистой поверхности сплава. В (1) a_A и a_B — размеры атомов в чистых образцах *A* и *B*, определяемые из соотношения

$$a^3 = \mu/\rho N_A,$$

где μ , ρ и N_A — молярная масса, плотность и число Авогадро.

Далее рассмотрим этот же сплав с адсорбционной пленкой толщиной *d* на его поверхности (рис. 2). Интенсивность рентгеновского пучка, который входит теперь в сплав, $I < I_0$, так как первичный рентгеновский пучок I_0 ослаблен пленкой. Поэтому соответствующие фотоэмиссионные токи компонентов сплава $I_i < I_{0i}$. Здесь I_A, I_B — фототоки, соответствующие компонентам *A* и *B* сплава; I'_A и I'_B — фототоки, соответствующие компонентам сплава *A* и *B* и проходящие через адсорбционный слой; I'_C, I'_D и т.д. — фототоки атомов *C, D* и других компонентов, составляющих адсорбционную пленку.

Задачу определения концентраций компонентов поверхности образца методом РФЭС при наличии на образце адсорбционной пленки из воздушной среды рассмотрим для поверхностей сплавов, которые достаточно инертны при комнатной температуре к атомам молекул, адсорбирующимся из воздуха, т.е. к углероду и кислороду. Под инертностью поверхности будем понимать неизменность структуры приповерхностных слоев образца при образовании адсорбционной пленки ($F = \text{const}$). Таким образом полагаем, что в пределах анализируемого методом РФЭС слоя адсорбция молекул из воздуха на поверхности сплава не приводит к существенным изменениям в расположении его приповерхностных атомов.

Поступая точно так же, как и в [1], для сплава с чистой поверхностью при условии $F = \text{const}$, можно получить выражение, аналогичное (1) для рентгеновского пучка интенсивности *I* (см. рис. 2), входящего в сплав

$$\frac{x_A}{x_B} = \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2} \frac{I_A / I_{0A}^\infty}{I_B / I_{0B}^\infty}. \quad (2)$$

Здесь I_A и I_B — токи, обусловленные потоками фотоэлектронов из атомов компонентов сплава,

выходящих из поверхностного слоя сплава и инжектируемых в пленку. Однако соответствующие им электроны прежде чем попасть в энергоанализатор должны пройти через адсорбционную пленку, где токи I_A и I_B , а следовательно, соответствующие им потоки электронов будут ослаблены по закону [1]

$$I'_i = I_i e^{-\frac{d}{\cos \theta} \frac{1}{\lambda(E_i)}}, \quad (3)$$

где θ — угол регистрации фотоэлектронов; $\lambda(E_i)$ — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов i -го компонента сплава в пленке. Из (3) видно, что токи разных компонентов сплава будут ослаблены пленкой по-разному, так как $\lambda(E_A) \neq \lambda(E_B)$.

Далее рассмотрим состав электронов, попадающих в энергоанализатор. Как видно из рис. 2, этот поток состоит из электронов, эмитированных компонентами сплава и проходящих через пленку, а также из электронов, эмитированных компонентами пленки. Если сплав состоит из компонентов A и B , а пленка из компонентов C , D и т.д., тогда в энергоанализатор попадут электроны, эмитированные этими атомами и соответствующие им токи будут I'_A , I'_B , I'_C , I'_D и т.д. Измерение элементного состава поверхности сплава с адсорбционной пленкой РФЭ спектрометром даст концентрации компонентов поверхности, равные x'_A , x'_B , x'_C , x'_D и т.д., для которых выполняется очевидное выражение

$$\sum x_n = \sum x'_i + \sum x'_k = 1, \quad (4)$$

где $i = A$ и B , $k = C$ и D и т.д. относятся к поверхностному слою сплава и к адсорбированной пленке.

Имея в виду, что концентрациям x'_A и x'_B компонентов поверхности сплава с пленкой соответствуют токи I'_A и I'_B , т.е.

$$x'_i \sim I'_i \quad \text{и} \quad x'_k \sim I'_k, \quad (5)$$

можем записать выражение, аналогичное (2), для основных компонентов сплава с адсорбционной пленкой при постоянстве F поверхностного слоя сплава

$$\frac{x'_A}{x'_B} = \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2} \frac{I'_A / I'_{0A}}{I'_B / I'_{0B}}. \quad (6)$$

Формула (6) связывает концентрации x'_A и x'_B , измеренные РФЭ спектрометром, с фототоками I'_A и I'_B с учетом других компонентов, адсорбированных на поверхности сплава из воздуха.

Из (3) и (6) получим

$$\frac{x'_A}{x'_B} = \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^{3/2} \frac{I'_A / I'_{0A}}{I'_B / I'_{0B}} e^{-\frac{d}{\cos \theta} \left(\frac{1}{\lambda(E_A)} - \frac{1}{\lambda(E_B)} \right)}. \quad (7)$$

Тогда из (1), (2) и (7) следует

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{x'_A}{x'_B} e^{\frac{d}{\cos \theta} \frac{\lambda(E_B) - \lambda(E_A)}{\lambda(E_A) \cdot \lambda(E_B)}}. \quad (8)$$

Формула (8) выражает отношение концентраций компонентов x_A/x_B в отсутствие адсорбционного слоя на поверхности сплава через отношение концентраций компонентов x'_A/x'_B , определенных РФЭ спектрометром после соприкосновения поверхности сплава с воздушной средой.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Чтобы показать работоспособность формулы (8), нами были поставлены задачи: изучить поверхностный состав некоторых сплавов, хорошо изученных в [2], бинарной системы Sn—Pb методом РФЭС после контакта поверхности сплава с воздухом; вычислить адсорбции свинца

Т а б л и ц а 1

Значения x , x'_{Sn} , x'_{Pb} , E_k свинца и олова
и результаты расчетов параметра a

Сплав	x	x'_A	x'_B	a	E_k , эВ свинец	E_k , эВ олово
№ 1	0,074	0,269	0,140	0,520	1347,4	999,5
№ 2	0,845	0,0348	0,0678	1,948		

на поверхности сплавов с использованием данных РФЭС и формулы (8); сравнить полученные результаты с экспериментом [2].

Для удобства формулу (8) перепишем в виде

$$a' = \frac{x_B}{x_A} = a \cdot \gamma(d, E_A, E_B). \quad (9)$$

Здесь обозначено: $a = x'_A / x'_B$ и

$$\gamma(d, E_A, E_B) = e^{-\frac{d \lambda(E_B) - \lambda(E_A)}{\cos \theta \lambda(E_A) \lambda(E_B)}}, \quad (10)$$

где $\lambda(E_A)$ и $\lambda(E_B)$ — средние длины пробегов электронов, эмитированных атомами $i = A$ и B сплава и проходящих через адсорбированную пленку, состоящую из атомов $k = C, D$ и других компонентов адсорбционной пленки.

Необходимые для расчетов результаты экспериментального исследования сплавов системы Sn—Pb. Поверхности сплавов изучали РФЭ спектрометром системы $K\alpha$ английской фирмы Thermo Fisher Scientific ($\theta = 0$). Энергию связи определяли с точностью $\pm 0,2$ эВ, а концентрацию компонентов сплава — до 0,3 ат.%. Были измерены РФЭ спектрометром поверхностные концентрации x'_{Sn} олова и x'_{Pb} свинца двух сплавов № 1 ($x = 0,074$) и № 2 ($x = 0,845$) системы $\text{Sn}(1-x)+\text{Pb}x$, где x — содержание свинца в объеме сплава в молярных долях. Определены энергии связи E_B и кинетические энергии фотоэлектронов E_k фотоэлектронных линий $\text{Sn}3d$ и $\text{Pb}4f$ компонентов сплава. Значения x , x'_{Sn} и x'_{Pb} , результаты расчетов параметра a , а также кинетические энергии E_k линий $\text{Sn}3d$ и $\text{Pb}4f$ приведены в табл. 1.

Вычисление средних длин свободного пробега электронов $\lambda(E_i)$, эмитированных атомами ($i = A$ и B) компонентов сплава в адсорбционной пленке и некоторых других необходимых параметров. Для оценки величин $\lambda(E_A)$ и $\lambda(E_B)$ — длин свободного пробега электронов, эмитированных атомами свинца и олова в адсорбционной пленке, мы использовали формулу [1, 3]

$$\lambda(E) = 0,41a^{3/2}E^{1/2}, \quad (11)$$

где a — средний размер атома пленки; E — энергия электрона, движущегося в пленке.

В [4] рассмотрена подобная пленка, образованная на поверхности меди при адсорбции молекул из воздуха. Показано, что основными компонентами такой пленки являются углерод и кислород, причем содержание их в пленке примерно одинаково. Для расчетов необходимых нам параметров $\lambda(E_A)$ и $\lambda(E_B)$ можно использовать данные [4] по средней длине свободного пробега $\lambda(E_k)$ и кинетическим энергиям E_k $\text{O}1s$ - и $\text{C}1s$ -фотоэлектронов от атомов кислорода и углерода пленки.

Запишем (11) для электронов, эмитированных атомами A и B сплава (из оболочек атомов олова ($\text{Sn}3d$) и свинца ($\text{Pb}4f$)), проходящих через адсорбционную пленку, состоящую из атомов C и D углерода и кислорода —

$$\lambda(E_i) = 0,41a^{3/2}E_i^{1/2}. \quad (12)$$

Для электронов, эмитированных атомами компонентов адсорбционной пленки C и D , формулу (11) запишем как

Т а б л и ц а 2

Данные для оценки величин параметров $\lambda(E_i)$, $\bar{\lambda}(E_i)$ и $\gamma(d, E_A, E_B)$

Элемент и линия	$E_k, \text{эВ} [4]$	$\lambda, \text{нм} [4]$	$\lambda(E_i), \text{нм}$	$\bar{\lambda}(E_i), \text{нм}$	$d, \text{нм} [4]$	$\gamma(d, E_A, E_B)$
Pb4f	1347,4*					
C1s	1202	2,22	2,35*	2,29*	0,75	0,949
O1s	955	1,88	2,23*			
Sn3d	999,5*					
C1s	1202	2,22	2,02*	1,97*	1,48	0,902
O1s	955	1,88	1,92*			

* Данные настоящей работы по свинцу и олову.

$$\lambda(E_k) = 0,41a^{3/2}E_k^{1/2}. \quad (13)$$

Здесь индекс $k = C$ и D относится к компонентам, адсорбированной на поверхности сплава пленки, т.е. к углероду (C1s) и кислороду (O1s) как основным ее компонентам [4]. Исключив из (12) и (13) неизвестную величину $a^{3/2}$, получим для длин свободных пробегов электронов, эмитированных компонентами сплавов $i = A$ и B (из оболочек Sn3d и Pb4f) в адсорбционной пленке

$$\lambda(E_i) = \left(\frac{E_i}{E_k} \right)^{1/2} \lambda(E_k). \quad (14)$$

Формула (14) позволяет оценить величину длины свободного пробега аналитических фотоэлектронов сплава $\lambda(E_i)$ через известные длины свободного пробега фотоэлектронов от компонентов пленки $\lambda(E_k)$ и их кинетические энергии E_k .

С использованием формулы (14) нами были вычислены величины $\lambda(E_A)$ и $\lambda(E_B)$. При этом использованы значения E_i , измеренные нами (см. табл. 2, отмечены звездочкой) и данные $\lambda(E_k)$ и E_k для компонентов адсорбционной пленки — углерода (C1s) и кислорода (O1s) по [4]. Заметим, что при вычислениях $\gamma(d, E_A, E_B)$ использованы значения $\bar{\lambda}(E_i)$, полученные как средние значения длин свободного пробега $\lambda(E_i)$, независимо определенные по данным [4] с использованием длин свободного пробега и кинетических энергий O1s- и C1s-фотоэлектронов пленки.

В табл. 2 приведены значения E_k РФЭ линий Sn3d и Pb4f, полученные в настоящей работе, РФЭ линий C1s и O1s компонентов пленок, средние длины свободного пробега фотоэлектронов этих же линий в материале пленки λ , толщины пленок d по [4], вычисленные нами значения средних длин свободного пробега фотоэлектронов $\lambda(E_i)$ по (14) РФЭ линий Sn3d и Pb4f в пленке, средние их значения $\bar{\lambda}(E_i)$, а также величины параметра $\gamma(d, E_A, E_B)$.

Вычисление поверхностных концентраций компонентов чистой поверхности сплава. Теперь, с использованием (9) и очевидного выражения

$$x_A + x_B = 1, \quad (15)$$

найдем формулы для вычисления концентраций основных элементов сплава x_A и x_B в СВВ камере, где сплав был приготовлен:

$$x_A = \frac{1}{1+a'}, \quad (16)$$

$$x_B = \frac{a'}{1+a'}. \quad (17)$$

Результаты вычислений $x_{\text{Sn}}, x_{\text{Pb}}$ по (16), (17) и параметра a' , соответствующие двум различным значениям толщины адсорбированной пленки d по [4], приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что вычисленные концентрации компонентов сплавов при различной толщине адсорбционных пленок совпадают удовлетворительно.

Вычисление адсорбции свинца по (9) с использованием данных, измеренных РФЭ спектрометром. Далее нами вычислены значения адсорбций свинца $\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)}$ в рассматриваемых сплавах в N -варианте с использованием данных x — объемной (см. табл. 1) и x_B — поверхностной (см. табл. 3) концентраций свинца x_{Pb} по формуле [5]

$$\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)} = \frac{x_{\text{Pb}} - x}{\omega}. \quad (18)$$

Здесь ω — мольная поверхность сплава.

Величину ω вычисляли в приближении аддитивности

$$\omega = \bar{\omega}_{\text{Sn}}^{\omega} x_{\text{Sn}} + \bar{\omega}_{\text{Pb}}^{\omega} x_{\text{Pb}}, \quad (19)$$

допуская, что $\bar{\omega}_{\text{Pb}}^{\omega} = \bar{\omega}_{\text{Pb}}$ и $\bar{\omega}_{\text{Sn}}^{\omega} = \bar{\omega}_{\text{Sn}}$, где $\bar{\omega}_{\text{Sn}}$ и $\bar{\omega}_{\text{Pb}}$ — парциальные мольные площади поверхности чистых олова и свинца [5, 6]. При этом для оценки величин $\bar{\omega}_{\text{Sn}}$ и $\bar{\omega}_{\text{Pb}}$ были использованы значения плотности металлов при комнатной температуре. Результаты по $\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)}$, вычисленные для различной толщины d , приведены в табл. 4.

Вычисление адсорбции свинца в сплавах по Гуггенгейму-Адаму. С другой стороны адсорбцию вычисляли с использованием данных эксперимента [2] традиционным способом [5, 6] в приближении идеального раствора по известной формуле:

$$\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)} = - \frac{(1-x)x}{RT} \left(\frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T} \quad (20)$$

при температуре 300 К. При этом величина $(\partial \sigma(x)/\partial x)_{P,T}$ была определена способом графического дифференцирования кривой $\sigma(x)$ изотермы поверхностного натяжения, построенной в [2] для этих сплавов. Результаты расчетов адсорбции свинца $\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)}$ по формулам (9), (10), (18), (19) и (20) представлены для различной толщины d адсорбированных пленок в табл.4.

Из сравнения вычисленных по (18) и (20) результатов по адсорбции свинца с данными эксперимента [2] видно их удовлетворительное согласие. Однако заметим, что расчетные данные несколько ниже экспериментальных. Это может быть связано с тем, что результаты расчетов относятся к абсолютно чистым поверхностям, тогда как экспериментальные данные получены при определенных условиях, не обеспечивающих такую чистоту поверхности.

Т а б л и ц а 4

Входные данные и результаты расчетов адсорбции свинца

Сплав	$\bar{\omega}_{\text{Sn}} \cdot 10^{-4}$	$\bar{\omega}_{\text{Pb}} \cdot 10^{-4}$	$\omega \cdot 10^{-4} / d$	$x_{\text{Pb}}^{\omega} - x$	$\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)} \cdot 10^6$, моль/м ² по (18)	$\Gamma_{\text{Pb}}^{(N)} \cdot 10^6$, моль/м ² по (20)
№ 1	5,47	5,60	5,48 / 0,75	0,256	4,72	5,97
№ 2				-0,196	-3,51	-3,81
№ 1			5,58 / 1,48	0,245	4,51	5,97
№ 2				-0,208	-3,73	-3,81

Т а б л и ц а 3

Значения параметров d , d' и концентраций компонентов сплавов x_{Sn} и x_{Pb}

Сплав	d , нм [4]	d'	x_{Sn}	x_{Pb}
№ 1	0,75	0,493	0,670	0,330
№ 2		1,849	0,351	0,649
№ 1	1,48	0,469	0,681	0,319
№ 2		1,757	0,363	0,637

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика, позволяющая определить элементный состав поверхностного слоя бинарного сплава, приготовленного в сверхвысоком вакууме с использованием данных по составу поверхности сплава, измеренных РФЭ спектрометром после контакта поверхности с воздушной средой. Адсорбция свинца в бинарных сплавах системы Sn—Pb после их пребывания на воздухе, рассчитанная по предложенной методике, удовлетворительно согласуется с экспериментом. Применение разработанной методики позволяет определять истинные концентрации исходных бинарных сплавов в области толщины пленок от 0,75 до 1,5 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* / Под ред. Б. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987.
2. *Хоконов Х.Б., Задумкин С.Н., Коков Х.Н.* // Изв. СКНЦ ВШ: Естеств. науки. – 1975. – № 2. – С. 37 – 40.
3. *Seach M.P., Dench W.A.* // *Surface and Interface Analysis*. – 1979. – 1, N 1. – P. 2 – 11.
4. *Панов А.Д.* // *Поверхность: физика, химия, механика*. – 1995. – № 10. – С. 21 – 34.
5. *Семенченко В.К.* *Поверхностные явления в металлах и сплавах*. – М.: Гостехиздат, 1957.
6. *Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б.* *Физика межфазных явлений. Адсорбция*. – Нальчик.: КБГУ, 1982.