

کالیبراسیون اسپکترومترهای اوژه و فوتوالکترون اشعه ایکس

اقتباس از¹:

Calibration for Auger and X-ray photoelectron spectrometers for valid analytical measurements

Peter J. Cumpson and Mrtin Seah and Steve J. Spencer

Center for material measurement and technology , National Physics Laboratory, teddington, Middlesex TW11.

¹ - گردآوری: مهدی رنجبر (mranjbar@mehr.sharif.ir)

کالیبراسیون اسپکترومترهای اوژه و فوتوالکترون اشعه ایکس

اسپکتروسکوپی الکترون اوژه (AES) و فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS) دو روش عمومی برای تعیین عناصر و حالت‌های شیمیایی موجود در 5 nm سطح نمونه‌های جامد هستند یعنی 10 تا 20 لایه اتمی [1-3]. از ترکیب این دو روش با اسپاترینگ باریکه یونی تحلیل عمقی تا حدود 1 μm قابل انجام است که اینها را تبدیل به روشهای کارآمدتری به ویژه در تحقیقات نانوالکترونیک، شیمی، بیومواد و نانویومواد، خوردگی و چسبندگی کرده است.

XPS و AES روش‌های "اصالتاً کمی" هستند. در کل می‌توان به کمک طراحی مناسب به یک آنالیز درصدی از ترکیب سطحی دست پیدا کرد. طرح ابزار پیشرفته^۱، نه یک طرح خوب بلکه یک طرح بسیار عالی است که به طیف‌سنج‌هایی با توان عملیاتی بالا مجهز بوده و از سوی شماری از سازندگان به صورت تجاری در بازار موجود است. جهت توسعه ابزار با توان بازدهی بالاتر و در نتیجه سرعت داده‌برداری بیشتر از طرف بازار فشاری بی‌وقفه وجود دارد. نوآوری‌های چشمگیر در اپتیک الکترونی و دستگاه‌های الکترونیکی آشکارساز، منجر به آمادگی ابزار برای اجرای آنالیز در مدت زمان بسیار کوتاه در مقایسه با ابزار موجود در اوایل دهه 80 شده است. با وجود توسعه و پیشرفت کالیبراسون طیف‌سنج، کاری بسیار دقیق است در ساده‌ترین سطح کالیبراسیون، دو محور از طیف خروجی وجود دارد:

- محور افقی که معرف انرژی الکترونی است (نوعاً انرژی پیوندی برای طیف‌های XPS و انرژی جنبشی برای طیف‌های AES) و بر حسب واحد الکترون - ولت تقسیم‌بندی شده است.
- محور عمودی که معرف شدت فوتوالکترون اشعه ایکس و یا نمایانگر گسیل اوژه از سطح می‌باشد.

کالیبراسیون مقیاس انرژی

یک مقیاس انرژی صحیح اهمیت ویژه‌ای در اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس دارد. حالت‌های اکسیدی و در نتیجه ترکیبات موجود در سطح را می‌توان با تعیین مقدار جابجایی موقعیت انرژی‌شان نسبت به موقعیت انرژی مربوطه برای ماده خالص معین کرد. این مشابه جابجایی شیمیایی است که در طیف‌های رزنانس مغناطیسی هسته اتفاق می‌افتد. خطایی از مرتبه 0/5eV در انرژی پیوندی منجر به خطاهای کیفی در تعیین استوکیومتری می‌شود.

اخیراً کالیبراسیون انرژی بر توسعه استانداردهای مدون متمرکز شده است که این استانداردها تحت

² - Modern Instrument design

نظارت کمیته ISO TC/201 آنالیز شیمی سطح قرار دارند. احتمالاً یکی از اولین ثمره‌های این کار تعیین استاندارد ISO برای کالیبراسیون انرژی اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس است. تصحیح انرژی مورد نیاز نوعاً کوچک بوده و رفتار آن با انرژی پیوندی خطی است. هرچند برخی جوانب فرعی در تعیین بازه کالیبراسیون برای حفظ مقیاس انرژی لازم است. با این حال برخی روشهای مرتبط با موقعیت قله‌ها که از لحاظ کاربردی آسانتر هستند نیز پیشنهاد شده‌اند که کالیبراسیون را آسانتر و سریعتر می‌کنند.

کالیبراسیون مقیاس شدت

کالیبراسیون مقیاس شدت (محور عمودی طیف) به طور قابل ملاحظه‌ای مشکلتر از کالیبراسیون مقیاس انرژی است. اول اینکه در غیرخطی بودن مقیاس شدت دلایل مرتبط با پتانسیل دخالت دارند. به عنوان مثال می‌توان به بازه "زمان مرگ"³ بعد از اینکه الکترون آشکارسازی شده اشاره کرد. در طی این زمان آشکارساز ممکن است به الکترونها سیگنالهای بعدی حساس نباشد. هرچه آهنگ شمارش بیشتر باشد به همان نسبت بخشی از الکترونها برای آشکارسازی از بین می‌روند که این خود منجر به غیرخطی بودن ضعیفی در مقیاس شدت می‌شود.

در اغلب ادوات برای مرتفع ساختن غیرخطی بودن شدت لازم است یک تصحیح کوچک انجام شود. در سایر ادوات باقی مانده با روبش مقیاس انرژی با تغییرات شدیدتری در مقیاس شدت مواجه خواهیم شد. یک اسپکترومتر نوعی حساسیت متغیری با انرژی دارد که متأسفانه از یک نوع مدل آنالیزور تا مدل دیگر و حتی اغلب از یک نسخه تا یک نسخه تفاوت می‌کنند. در اینجا این مشکل با مشکلات مرتفع شده موجود در سایر زمینه‌های اسپکتروسکوپی مقایسه شده و خواهیم دید که در مورد اسپکتروسکوپی الکترون اوژه و فوتوالکترون اشعه ایکس روشهای به کار برده شده نسبتاً متفاوت هستند.

مقایسه با تعدیل سازی در آشکارسازی مادون قرمز

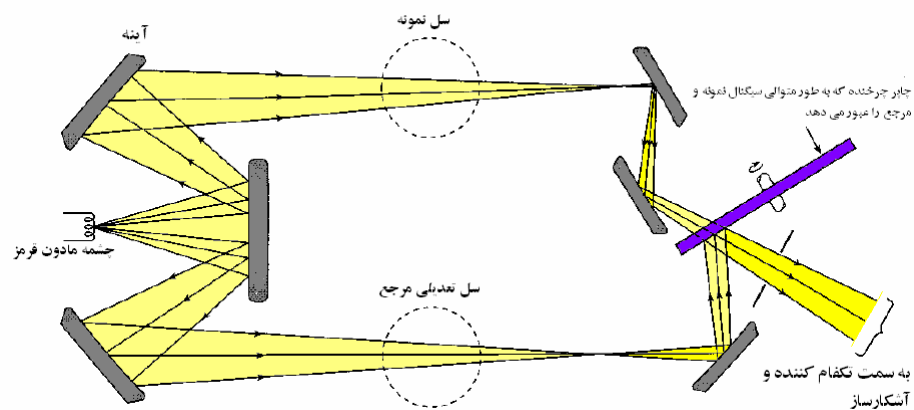
مانع باقی مانده اصلی بر سر راه تحلیل کمی سریع توسط اسپکتروسکوپی الکترون اوژه و فوتوالکترون اشعه ایکس وقتی واضح می‌شود که اسپکترومتر الکترون با اسپکترومتر موج پیوسته مادون قرمز متداول، که از لحاظ تاریخی قدیمی‌تر است مقایسه شود. اسپکترومتر موج پیوسته مادون قرمز تشکیل شده است از یک منبع مادون قرمز، یک نمونه، تکفام‌ساز و آشکارساز که در نهایت طیف جذب مادون قرمز نمونه را ترسیم می‌کند. با این حال از سال 1940 اسپکترومتر موج پیوسته مادون قرمز تجاری از خانواده دو باریکه‌ای یا نوع تعدیل کننده بوده‌اند که در شکل (8) نشان داده شده است. این طرح دوباریکه‌ای کمک می‌کند تا سیمای عبور

³ Dead-time

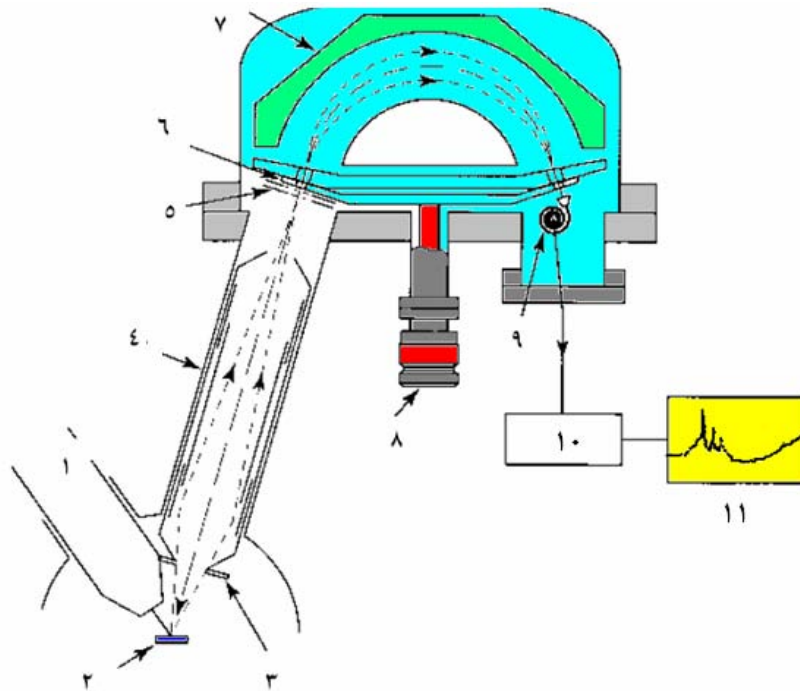
ناصحیح در طیف با آشکارسازی اختلاف شدت بین باریکه عبوری از نمونه و از باریکه مرجع حذف شود. تغییرات شدت مربوط به جذب در اتمسفر، ویژگیهای تابش منبع نور و انعکاس از آینه بر ای هر دو مسیر یکسان و در نتیجه کاملاً حذف می‌شوند. برای ترسیم طیف عبور مواد مجزایی که در یک محلول تجزیه شده‌اند یک نمونه از حلال خالص در مسیر باریکه تعدیل‌کننده قرار گرفته و در نتیجه آن طیف حلال به طور کامل از طیف ترسیم شده حذف می‌شود. روش باریکه دوتایی یک نمونه بسیار خوب برای کاربرد این نوع طراحی در هر نوع دیگری از اسپکترومتر است.

شکل (9) ستون الکترون اپتیک یک اسپکترومتر تجاری اسپکتروسکوپی الکترون اوژه و فوتوالکترون اشعه ایکس را نشان می‌دهد. صرفنظر از اینکه این وسیله 50 برابر بیش از اسپکترومتر IR از جانب بخش دولتی مورد سرمایه‌گذاری قرار گرفته است، با این حال هنوز هم یک اسپکترومتر غیر تعدیلی تک‌باریکه است. هیچ اسپکترومتر تجاری از باریکه دوتای تعدیل‌کننده استفاده نمی‌کند.

هر چند از لحاظ علمی این کار انجام شدنی است، ولی به دو عدسی و دو تحلیل‌گر الکترون نیاز خواهد بود و در نتیجه هزینه‌ها را دوبرابر خواهد نمود. تنظیمات پی‌درپی که بر اتصال سریع بین نمونه و مرجع استوار باشد و به دنبال آن شناسایی حساس به فاز وجود داشته باشد خیلی دلچسب نیست. با این حال اسپکترومتر الکترونی به مانند اسپکترومتر IR مستعد اثرات گذار نادرست است. البته مشکلات مربوط به میرایی که مرتفع نشده باشند وجود ندارد زیرا تمام مسیری که الکترون می‌پیماید در خلاء فوق بالا قرار گرفته است، ولی طراحی آنالیزور، نوع آشکارساز، هندسه شکاف و اپتیک لیزرها همه تغییرات عبور را به صورت تابعی از انرژی الکترون وارد می‌کنند. محدودیتهای مختلف در بازه‌های انرژی مختلف به وجود می‌آیند، که بخش زیادی از آن نتیجه‌ای است از نوآوری‌هایی که در طراحی پیشرفته این ابزار در طی دو دهه گذشته به منظور بهینه‌سازی سرعت داده‌برداری بوجود آمده است. این عوامل قله‌های نادرستی به طیف‌های XPS و AES اضافه نمی‌کنند و بنابراین تحلیل کیفی ترکیب سطح برای سالهای زیادی با اطمینان کامل صورت پذیرفته است. با این حال تحلیل کمی با این محصولات مصنوعی عبوری بسیار مشکل و وقت‌گیر شده است؛ یعنی مدل‌های مختلف اسپکترومتر (و حتی طیف‌های مختلف از اسپکترومترهای یکسان که در دوره‌های مختلف زمانی از عمر آشکارساز گرفته شده‌اند) به طور قابل ملاحظه‌ای عبور مختلفی بر حسب تابعی از انرژی نشان می‌دهند. در سمت راست شکل (10-الف) طیف‌های XPS سطح یک نمونه منیزیم که در مجاورت هوا قرار داشته است و توسط دو اسپکترومتر مختلف تجاری گرفته شده‌اند ملاحظه می‌شود. به منظور تحلیل شیمیایی اکسید روی سطح باید شدت قله‌های اکسیژن (O 1s) و منیزیم تعیین شوند و ضرایب حساسیتی که توسط سازنده دستگاه



شکل (8): نمودار کلی از عملکرد تعدیل باریکه دوتایی در طیف سنج IR موج پیوسته را نشان می دهد.



شکل (9) اپتیک الکترونی یک طیف سنج مدل XPS را نشان می دهد که شامل یک لنز عبوری، دستگاه تحلیل و آشکارساز است. اگرچه هر سه قادرند برعکس العمل دستگاه اثر بگذارند، این دستگاه بر خلاف طیف سنج IR که در شکل (9) نشان داده شده، نوع تک باریکه ای غیر تعدیلی دارد. قسمتهای مختلف دستگاه به شرح زیر می باشند: 1- تفنگ الکترونی، 2- نمونه، 3- روزنه عدسی، 4- عدسی، 5- تورهای شتاب منفی (بازدارنده)، 6- حامل شکاف، 7- آنالیزور، 8- انتخاب کننده شکاف، 9- آشکارساز، 10- الکترونیک، 11- طیف.

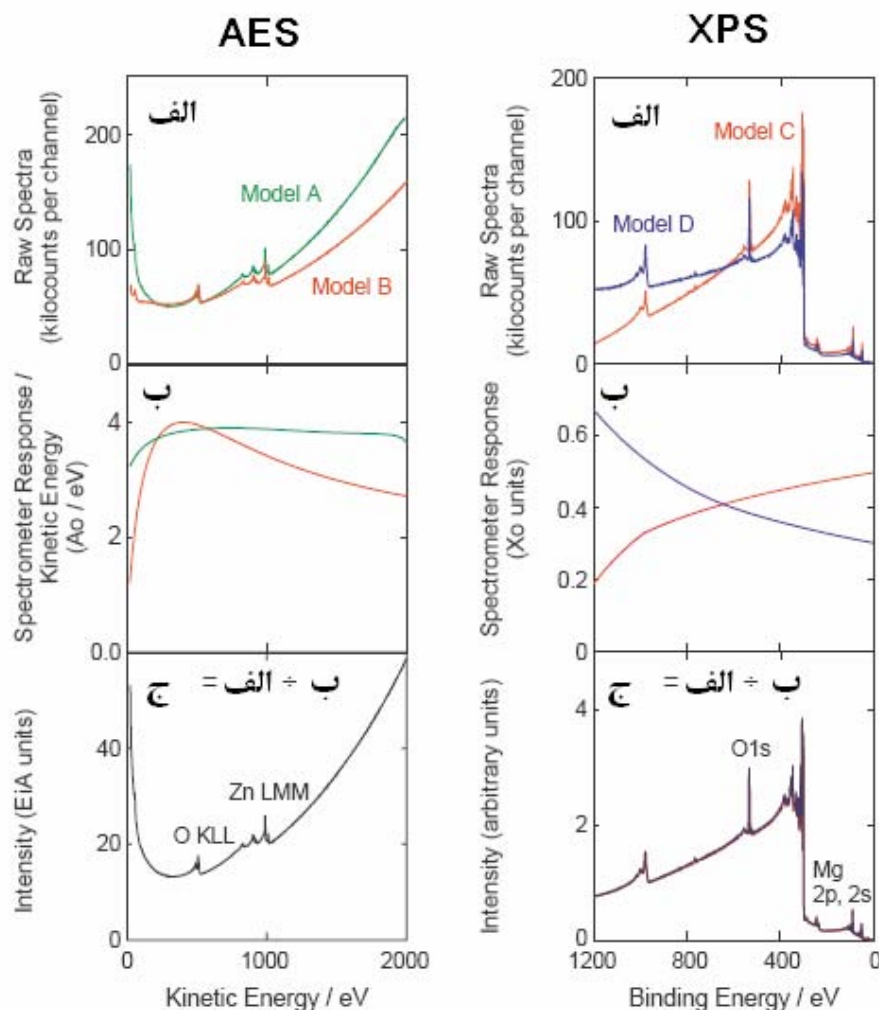
اعلام شده است در آنها منظور و در نهایت نسبت این دو مشخص شود تا درصد ترکیبی یا استوکیومتری سطح

مشخص شود. این ضرایب حساسیت ویژگیهای عبور مدل اسپکترومتر را منعکس می کنند که در اسپکترومتر IR خود به خود خنثی می شود. آنچه که از همه بدتر است جداول ضرایب حساسیتی است که از سوی سازندگان XPS و AES به طور کامل اعلام نمی شود. پاسخ دستگاهی از یک اسپکترومتر تا اسپکترومتر دیگری در همان گستره مدلها تفاوت می کند و پاسخ یک دستگاه مشخص بسته به آرایش دستگاهی و نیز طول عمر آشکارساز یکسان نخواهد بود. بنابراین ضرایب حساسیتی که ارائه شده اند کمی تقریبی هستند. این موضوع منجر به کاهش غیر ضروری دقت تحلیل کمی خواهد شد به گونه ای که خطایی با ضریب دو می تواند بروز کند.

راه حل ها

این راه حل یک روش تعدیل خارج از خط است. با ثبت طیف های سطوحی که تهیه آنها آسان است همانند مس خالص، نقره و طلا می توان تابع پاسخ طیف سنج را با تقسیم آنها بر طیف های اصلاح شده محاسبه نمود. این طیف ها از ابزار استاندارد و درجه بندی شده ای همانند طیف سنج مترولوژی که در NPL^۲ ساخته شده، به دست آمده است. زمینه الکترونی که به طور ناکشسان پراکنده می شوند (و معمولاً در AES و XPS اشکال ایجاد می کند) در این جا یک امتیاز واقعی محسوب می شود. زیرا به پاسخ وسیله در سرتاسر میدان انرژی این امکان را می دهد که تنها با استفاده از دو یا سه نمونه مرجع محاسبه شود. این فرایند تعدیل سازی می تواند برای AES یا XPS صورت پذیرد. نمونه هایی از تابع پاسخ دو وسیله از هر نوع در تصویر شماره (10-ب) نشان داده شده است. با استفاده از پاسخ معلوم دستگاه، می توان ضریب حساسیت دستگاه را از طریق مقادیر فهرست شده محاسبه نمود. این مقادیر در مقایسه با تنظیماتی که تنها برای ابزاری خاص معتبرند، استانداردهای اتمی محسوب می شوند.

به عنوان راهی دیگر، به آسانی می توان تمام طیف های بعدی را که توسط توابع پاسخ به دست می آیند، تقسیم نمود و همانطور که شکل (10) نشان داده شده است، می توان طیف های اصلاح شده را که در حقیقت با طیف های دیگر ابزار قابل مقایسه اند بدست آورد. علاوه بر این، اگر کسی بتواند شدت پرتو اولیه را محاسبه کند (این عمل در مورد AES کاملاً ساده است) طیف های کالیبره شده در واحدهای SI قرار خواهند گرفت. این عمل کالیبراسون دقیق است نه فقط تعدیل، یعنی پیشرفتی واقعی است در رابطه با ابزار شبیه به IR که قبلاً در باره آن توضیح داده شد. سپس می توان در طول زمان میزان بازدهی یک دستگاه را زیر نظر داشت و یا عملکرد دستگاهها را به روشی که تاکنون غیر ممکن بوده است، با هم مقایسه نمود. اگرچه در اصل کالیبراسیون را یک عمل تفکیک ساده قلمداد کردیم، باید به نکته هایی در خصوص پروسه آن، به ویژه



شکل (10) این طرح کلی نشان می‌دهد که چگونه می‌توان طیف‌های دستگاه‌های مختلف کالیبره‌شده را جهت تجزیه و تحلیل کمی در XPS و AES، اصلاح نمود. در قسمت (الف) طیف‌های خام دو دستگاه AES و دو دستگاه XPS که هر جفت از آنها سازندگان متفاوتی دارند، نشان داده شده است. طیف‌های AES مربوط به یک تک‌نمونه از ZnO بوده و طیف‌های XPS مربوط به سطح منیزیم که به طور جزئی اکسید شده است. هر کدام از این دستگاه‌ها قبلاً توسط روشی که در متن توضیح داده شد کالیبره شده‌اند و همانگونه که در قسمت (ب) نشان داده شده است دارای تابع پاسخ هستند. در قسمت (ج) طیف‌های خام بر تابع پاسخ تقسیم شده و طیف‌های XPS و AES که قابل مقایسه با طیف‌های دستگاه‌های درجه‌بندی شده دیگر هستند، به دست آمده‌اند. توجه کنید که برخلاف طیف‌های خام اصلی که در قسمت (الف) نشان داده شده است طیف‌های اصلاح‌شده بخش (ج) نسبت‌های صحیح شدت‌های اکسیژن و فلز (که روی طیف مشخص شده‌اند) را نشان می‌دهند. این طیف‌ها اندازه‌گیری استوکیومتری اکسید را به روشی که انجام آن روی دستگاه کالیبره نشده غیر قابل اطمینان است را ممکن می‌سازد.

تحصیل طیف‌های صحیح پردازیم

در طول دهه اخیر کار در NPL با پیشرفت‌هایی همراه بوده است. برای مثال تحصیل طیف‌های استاندارد که به کمک طیف‌سنج خاصی انجام می‌شد به مقایسات آزمایشگاهی جهت تایید روش کالیبراسون و در آخر استفاده از بسته نرم‌افزاری کاربرد دوست گسترش یافت. این بسته نرم‌افزاری به پژوهشگر این امکان را می‌دهد (همانطور که شکل (10) نشان داده شده است) که به آسانی و به سرعت عمل کالیبراسون را اجرا نماید. برای

کسانی که علاقه مند به شناخت جزئیات طرح کالیبراسیون هستند، توضیحات کاملی در مورد ساختار ریاضی آن به چاپ رسیده است.

در نظر داشته باشید که تغییر در شکافها و انرژی عبور دستگاه تحلیل گر می تواند شدتهای نسبی حد بالا و پایین انرژی را توسط یکی از دو عامل تغییر دهد. اگرچه ممکن است حتی تفاوت های بیشتری میان دستگاههایی از یک مدل که تحت طرح های به ظاهر یکسان در آزمایشگاههای متفاوت کار می کنند به وجود آید. مقایسات آزمایشگاهی نشان داده است که هر کدام از ابزار نیاز به کالیبراسیون منظم و جداگانه دارد و این روند می تواند تغییرات شدت را از میزان 700٪ در سرتاسر میدان انرژی 200-1400 eV به میانگین 4-2٪ کاهش دهد.

یک تابع ریاضی برای پاسخ دستگاه

پاسخ طیف سنج در هر انرژی جنبشی، E ، حاصل ضرب چند عبارت مانند پاسخ کانال تکثیر کننده الکترونی یا کانال آشکارساز مسطح است. (به جدول (5) رجوع شود).

میزان بازدهی دستگاه آشکارساز عاملی مهم در محاسبه پاسخ دستگاه AES در یک نسبت تاخیری ثابت است (یکی از سودمندترین وضعیت های عملکرد). این عملکرد دستگاه آشکارساز عملکردی نسبتاً ساده است و توسط ریزش مجموعه الکترون ثانوی در داخل خود آشکارساز تعریف می شود. ممکن است انتظار داشته باشیم که با چنین توابع مشتق فیزیکی پاسخ طیف سنج در سرتاسر آن تقریب زده شود، با این حال طیف سنج های مدرن ندرتاً خیلی ساده هستند. طرح فوق العاده منجر به پیشرفته تر شدن محاسبات شد و این کار با بهینه سازی اجزای سازنده طیف سنج و آشکارساز تا جایی که بیشتر از یکی از اجزا بتواند تابع پاسخ را در میدان انرژی یک طیف خاص محاسبه کند، انجام شد.

وقتی انرژی جنبشی، E ، روبش می شود گذار میان دو فاکتور متفاوت محدود کننده در کل منجر به تغییری سریع در مشتق اول تابع پاسخ دستگاه، $Q(E)$ ، می شود. برای مثال در انرژی های جنبشی سطح پایین ممکن است عبور اپتیکی توسط یک میدان بازدارنده، شکاف محدود شود. در حالیکه در انرژی های سطح بالاتر توسط عوامل دیگری محدود می شود. گذار میان دو رژیم از لحاظ فیزیکی قابل مدل سازی است. اما برای هر طیف سنجی متفاوت بوده و در حال حاضر این گذار در برگیرنده تعداد زیادی طرح دستگاه بوده و نیاز به راه حل جامع دارد.

تطبیق دادن یک چند جمله ای خیلی مورد پسند نیست، زیرا به علت زیاد بودن تعداد عبارات باید به دقت لازم برای رفتاری حدی غیر فیزیکی (که کالیبراسیون چند جمله ای را برای استفاده در نزدیکی حد انرژی اش

مشکل می سازد) دست یافت. در عوض یک تابع گویای^۵ نه پارامتری را انتخاب کردیم.

$$Q(E) = \frac{a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + a_4\varepsilon^4}{1 + b_1\varepsilon + b_2\varepsilon^2 + b_3\varepsilon^3 + b_4\varepsilon^4}$$

که در آن $\varepsilon = (E - 1000\text{eV})/1000\text{eV}$

در نتیجه این کالیبراسون مقادیری از^۶ ضریب a_0 تا b_4 را به دست می دهد و این امکان را فراهم می کند که تابع پاسخ به آسانی محاسبه می شود، البته با انعطاف پذیری کافی برای مدل سازی توابع پاسخ پاتولوژی در مدت زمان یک در صد کل فواصل درجه بندی.

تابعهای پاسخ نوعی منطبق شده^۵ AES و XPS در شکل (10-ب) نشان داده شده است. عملیات عدد گویا دارای مزیت هایی در رابطه با تقریب چند جمله ای در توانایی کنترل تغییرات سریع در ضریب زاویه در حالیکه عملکردی بدون مشکل میان این مشخصه ها حفظ می شود، است و همچنین در حفظ عملکرد مناسب تا انتهای فواصلی که عمل کالیبراسون در آن اجرا می شود دارای مزیت می باشد. در اینجا مقادیر، غیر خطی هستند و همانگونه که الگوریتم مناسب باید با دقت انتخاب شود، با تطبیق یک چند جمله ای^۶ نه پارامتری و سپس استفاده از یک تقریب پیدا^۶ می توان مقادیر مناسبی را برای یک اندازه تعاملی جهت پیدا کردن^۶ ضریب تابع گویا بدست آورد.

نتیجه گیری

در این مقاله خلاصه ای از کالیبراسون مقدماتی طیف سنج های فوتوالکترون اشعه ایکس و اوژه را بیان کردیم. پیدایش روش های تعدیل و کالیبراسون رویدادی مهم در تکمیل روش های تحلیلی کمی طیف نمایی فوتوالکترون اشعه ایکس و اوژه می باشد.

این روشها برای محققان و تحلیلگران در اجرای عملیات کمی و جامع بسیار مهم هستند. و این روشها برای کمک به کسانی که در چارچوب طرح های مدیریت کیفی آزمایشگاه از جمله ISO9000 و به خصوص ISO Guide 25 کار می کنند، به دقت طرح ریزی شده اند.

⁵ - fitted

⁶ Pade

جدول (5) عوامل اصلی تاثیر گذار بر پاسخ دستگاه

نسبت تأخیری	عمر آشکارساز
انرژی عبور	میدان مغناطیسی انحراف دهنده
سطح آنالیز	شکاف و روزنه‌ها

برخی مراجع مفید

- [1] D. Briggs and M.P Seah (Eds), Practical surface analysis, 2nd Edn, Volume 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Wiley, Chichester
 [2] D. Briggs, Spectrosc. Europe **5**, 8 (1993)
 [3] M. Morra, E. Occhiello and F. Garbassi, Spectrosc. Europe **5**, 10 (1993).