



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57252 (13) A

(51) 7 G01N21/00,23/00,25/00,G01N1/34

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ АНАЛІЗУ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА СПЕКТРАЛЬНИМ МЕТОДОМ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

1

2

(21) 2002054325

(22) 27 05 2002

(24) 16 06 2003

(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р.

(72) Кордубан Олександр Михайлович, Шпак Анатолій Петрович, Уваров Віктор Миколайович, Волков Сергій Васильович, Пехньо Василь Іванович

(73) ІНСТИТУТ МЕТАЛОФІЗИКИ ІМЕНІ Г. В. КУРДЮМОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМЕНІ В. І. ВЕРНАДСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) 1 Спосіб аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом, який включає видалення забруднюючого шару з поверхні твердого тіла, після введення його в вакуумну камеру спектрального пристрою, обробкою випромінюванням і реєстрацією спектру, який відрізняється тим, що обробку поверхневого шару здійснюють імпульсом випромінювання галогенної лампи, величина потужності якого при поглинанні поверхнею твердого тіла достатня для випаровування поверхневого забруднюючого шару

2 Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що потужність W імпульсу випромінювання визначають згідно з рівнянням

$$W = Q/\tau,$$

де

Q - величина енергії імпульсу випромінювання, яка достатня для випаровування поверхневого забруднюючого шару, Дж,

τ - тривалість імпульсу випромінювання, с

3 Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що величину енергії Q випромінювання, яка достатня для випаровування поверхневого забруднюючого шару, визначають згідно з рівнянням

$$Q = c\rho V\Delta T,$$

де

c - теплоємність речовини поверхневого шару, Дж/кг К,

ρ - густина речовини поверхневого шару, кг/м³,

V - об'єм поверхневого шару, м³,

ΔT - різниця між початковою температурою поверхневого шару твердого тіла і температурою, до якої його нагрівають

4 Спосіб за будь-яким з пунктів 1-3, який відрізняється тим, що тривалість імпульсу τ регулюють вибором параметрів опору R випромінювача та ємністю C конденсатора високовольтного імпульсного блока живлення, які пов'язані рівнянням

$$\tau = RC$$

5 Спосіб за будь-яким з пунктів 1-4, який відрізняється тим, що потужність випромінювання, яким обробляють поверхню, регулюють рівнем потенціалу, до якого заряджають конденсатор блока живлення, та величиною ємності конденсатора блока живлення

6 Спосіб за будь-яким з пунктів 1-5, який відрізняється тим, що обробку поверхні здійснюють одним або кількома імпульсами випромінювання галогенної лампи

7 Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6, який відрізняється тим, що обробку поверхні імпульсом випромінювання здійснюють в умовах високого або надвисокого вакууму

8 Пристрій для аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом, який містить вакуумну камеру, в якій розміщують зразок твердого тіла, блок для очистки його поверхні, блок для реєстрації спектру, який відрізняється тим, що як блок для очистки поверхні твердого тіла в вакуумній камері встановлено галогенну лампу як імпульсний випромінювач електромагнітної енергії, який з'єднаний з високовольтним імпульсним блоком живлення

9 Пристрій за п. 8, який відрізняється тим, що як випромінювач встановлено галогенну лампу

10 Пристрій за будь-яким з пунктів 8 або 9, який відрізняється тим, що параметр величини енергії $Q_{\text{имп}}$ випромінювача визначають параметрами рівня потенціалу конденсатора та величиною ємності конденсатора блока живлення згідно з рівнянням

$$Q_{\text{имп}} = CU^2,$$

де

C - ємність конденсатора блока живлення, ф,

U - потенціал конденсатора блока живлення, В

11 Пристрій за будь-яким з пунктів 7 або 10, який відрізняється тим, що параметр величини енергії Q випромінювача визначають згідно з рівнянням

$$Q = CU^2S/4\pi l^2,$$

(13) A

(11) 57252

(19) UA

де

C - ємність конденсатора блока живлення, ф,
U - потенціал конденсатора блока живлення, В,

S - площа поверхні твердого тіла, м²,

г - відстань від випромінювача до поверхні твердого тіла, м

Винахід відноситься до техніки дослідження поверхні твердого тіла в умовах вакууму, зокрема до методів рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФС), ОЖЕ-електронної спектроскопії (ОЕС) тощо, і може бути використаний для розширення їх функціональних можливостей при вивченні та аналізі поверхні твердого тіла для потреб різноманітних галузей господарства, наприклад металургії, хімії, фізики, медицини, космонавтики тощо. Проте галузі можливого застосування винаходу не обмежуються лише вказаними

Відомо, що методи РФС та УФС є потужними сучасними аналітичними неруйнівними інструментами дослідження електронної будови речовин, а також процесів, що відбуваються на поверхні (хемосорбції, каталізу, сегрегації до поверхні тощо). Причому методом РФС визначають хімічний стан атомів, що входять до складу сполук (ступінь окиснення, ефективний заряд, характер хімічного зв'язку з сусідніми атомами). Методом УФС вивчають структуру валентної зони на поверхні сполук. Методом ОЖЕ-електронної спектроскопії аналізують концентрації елементів на поверхні.

В методі РФС основним джерелом інформації є зсув енергії зв'язку (Езв) внутрішніх рівней, пов'язаний зі зміною розподілу заряду у валентній оболонці атома внаслідок зміни характеру зв'язку або координаційного оточення. Енергетичний зсув $\Delta E_{зв}$ рівня вимірюється відносно рівня Фермі (E_f) матеріалу спектрометра. Роздільної здатності електронного спектрометра достатньо, щоб розрізняти атоми елемента з різними ступенями окиснення або в різному координаційному оточенні.

Методи РФС, УФС, ОЕС та їх численні різновиди, інші методи, якими вивчають не лише емісію, а і відбиття (поглинання) електронів поверхнею, розрізняються способами та джерелами збудження, способами реєстрації електронів, але всі вони є поверхнево-чутливими, оскільки аналізується шар поверхні на глибину до 0.1-5 нм, що обумовлено малими значеннями довжини вільного пробігу електронів в твердому тілі. Тому у всіх поверхнево-чутливих методів є спільна проблема, пов'язана зі складністю забезпечення чистоти поверхні твердого тіла, на якій з різних причин завжди є шар газових молекул або вуглеводневих забруднень. Відомо, наприклад, що у вакуумі 10^{-6} на поверхні зразка утворюється мономолекулярний шар кисню уже протягом 5 хвилин після внесення його в вакуумну камеру спектрометра, що співвідноситься в часі зі швидкістю записування самого спектра. Тому питання чистоти поверхні при її вивченні та аналізі є актуальним.

Щоб усунути поглинання шаром газових молекул або вуглеводневих забруднень емітованих атомами зразка фотоелектронів, яке є досить сильним і має експоненціальний характер, і щоб до

сигналу від атомів поверхні твердого тіла не додавався сигнал від атомів поверхневого шару, зразок після його внесення в вакуумне середовище, попередньо обробляють або з метою очистки його поверхні перед дослідженням, або щоб зберегти її чистою під час дослідження, якщо поверхня вже була попередньо очищена.

Для цього існує цілий ряд засобів, серед яких найпростішим є нагрівання розміщеного в вакуумній камері зразка до температури випаровування забрудненого поверхневого шару. Обробка поверхні триває від кількох хвилин до кількох десятків хвилин, після чого проводять аналіз відповідним спектральним методом.

Цей спосіб очистки поверхні ефективний для металів і майже непридатний для деяких сплавів та хімічних сполук, оскільки при нагріванні через процеси сегрегації атомів з об'єму може відбуватися зміна їх фазового складу.

Принциповим недоліком такої обробки є те, що при нагріванні зразка з його об'єму виділяються гази та домішки, які виходять на поверхню і формують новий шар забруднення замість видаленого, що зменшує точність та інформативність спектральних методів.

На відміну від попереднього, очистка поверхні твердого тіла іонним травленням здійснюється без його нагрівання. Ця обробка полягає у вибиванні в вакуумному середовищі з поверхні твердого тіла атомів та молекул, які утворюють забруднений поверхневий шар, прискореними до високих швидкостей іонами інертного газу за допомогою іонної гармати або в полі тліючого розряду. Час травлення становить від кількох хвилин до кількох десятків хвилин. Перевагою такої обробки є можливість отримання високого ступеню чистоти поверхні твердого тіла і широкий діапазон матеріалів, які можна досліджувати, можливістю видалення поверхневого окисного шару з будь-якою температурою плавлення.

Проте під час цієї обробки на поверхні може формуватися шар речовини, яка відрізнятиметься від речовини досліджуваного зразка, оскільки за цим способом енергія іонів може бути достатньою для розривання хімічного зв'язку між атомами і зміни ступеню окиснення атомів. Поверхня твердого тіла також може збагачуватися на важкі елементи, якщо процес розпилювання легкіших хімічних елементів переважатиме над розпилюванням важких. Травлення поверхні в полі тліючого розряду неможливе в високому та надвисокому вакуумі, тому це також обмежує сфери використання способу. Має місце також апаратурна складність системи іонного травлення поверхні твердого тіла, складність її обслуговування.

За найближчий аналог можна вважати спосіб аналізу поверхні твердого тіла, який включає обробку твердого тіла в вакуумі лазерним випроміню-

нюванням з наступним аналізом поверхні твердого тіла спектральним методом. Цей спосіб швидкий і ефективний, оскільки дозволяє випаровувати забруднення з поверхневого шару без нагрівання всього об'єму твердого тіла, а обробка лазерним випромінюванням триває лише кілька секунд.

Разом з тим, цей спосіб дуже складний у використанні, оскільки виникають проблеми із вводом лазерного випромінювання в вакуум. Істотним є також те, що обробляти зразки можна лише на невеликій площі, яка не перевищує кількох квадратних міліметрів. Апаратура, що використовується, вимагає складного юстування та має високу вартість.

За прототип пристрою для аналізу поверхні твердого тіла спектральними методами можна вважати типовий електронний спектрометр (Нефедов В.И. "Рентгеноелектронная спектроскопия химических соединений" М., Химия, 1984, с.10, рис. 1.1).

Він складається з вакуумної камери, в центрі якої розміщують зразок, який підлягає аналізу. Поверхня досліджуваного зразка опромінюється з розміщеного на стінці камери джерела випромінювання, зокрема від рентгенівської або електронної гармати, а емітовані з поверхні зразка електрони поступають в електронно-оптичну систему аналізатора для просторового розподілу електронів в залежності від їх кінетичних енергій. Електрони з однаковою кінетичною енергією фокусуються на детекторі електронів і рахуються лічильником. Дискретно змінюючи електростатичний потенціал на електродах аналізатора, можна по черзі подавати на детектор електрони різних енергій, тобто отримувати спектр електронів в будь-якому вибраному енергетичному діапазоні.

Для видалення шару забруднень з поверхні твердого тіла на фланці вакуумної камери встановлена йонна гармата, а під зразком - електричний нагрівач.

Задачею винаходу є новий простий швидкий ефективний і точний спосіб аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом та недорогий і нескладний в застосуванні пристрій для реалізації цього способу.

Перша задача може бути вирішена способом аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом, який включає видалення забруднюючого шару з поверхні твердого тіла після введення його в вакуумну камеру спектрального пристрою обробкою поверхні випромінюванням, в якому новим є те, що видалення забруднюючого шару здійснюють імпульсом випромінювання галогенної лампи, величина потужності якого при поглинанні поверхнею твердого тіла достатня для випаровування забруднюючого шару.

Потужність W імпульсу випромінювання на поверхні зразка визначають згідно рівнянню (1)

$$W=Q/\tau, \quad (1)$$

де Q - величина енергії імпульсу випромінювання, яка є достатньою для випаровування поверхневого забрудненого шару, Дж,

τ - тривалість імпульсу випромінювання, с.

Величину енергії Q , яка необхідна для випаровування поверхневого забрудненого шару, визначають згідно з рівнянням (2)

$$Q=c\rho V\Delta T, \quad (2)$$

де c - теплоємність речовини поверхневого шару, Дж/кг К,

ρ - густина речовини поверхневого шару, кг/м³

V - об'єм поверхневого шару, м³

ΔT - різниця між початковою температурою поверхневого шару зразка і температурою, до якої його нагрівають.

Енергія Q , яка поглинається поверхнею зразка, є частиною повної енергії Q_{imp} , що випромінюється лампою. Величину повної енергії Q_{imp} випромінювача пов'язана з Q згідно рівняння (3)

$$Q=Q_{\text{imp}}S/4\pi r^2 \quad (3)$$

де

S - площа зразка, м²

r - відстань між поверхнею зразка та випромінювачем, м.

З врахуванням (2) та (3) повна енергія Q_{imp} випромінювача є такою (4)

$$Q_{\text{imp}}=4\pi r^2 V \Delta T c \rho / S \quad (4)$$

З іншої сторони, на практиці потрібно Q_{imp} можна досягти, вибравши величини рівня потенціалу U та ємності C конденсатора блоку живлення згідно з рівнянням (5)

$$Q_{\text{imp}}=CU^2 \quad (5)$$

де C - ємність конденсатора блоку живлення, Ф,

U - потенціал конденсатора блоку живлення, В.

$$\text{Тоді } Q=CU^2S/4\pi r^2 \quad (6)$$

Тривалість імпульсу τ визначається вибором величин опору R випромінювача та ємності C конденсатора блоку живлення, які пов'язані рівнянням (7)

$$\tau=RC \quad (7)$$

Обробку поверхні здійснюють одним або кількома імпульсами випромінювання галогенної лампи, величина потужності випромінювання якої в видимій та інфрачервоній області спектру достатня для повного або часткового випаровування поверхневого забруднюючого шару газових молекул або вуглеводневого забруднення.

Обробку поверхні імпульсом випромінювання здійснюють в необхідному за рівнем вакуумі, зокрема в високому або надвисокому вакуумі.

Новий спосіб очищення в вакуумі поверхні твердого тіла від шару газових молекул або вуглеводневого забруднення дозволяє обробляти зразок після

внесення його в вакуумну камеру шляхом нагрівання в першу чергу забрудненого шару з метою його випаровування без нагрівання всього об'єму зразка, а значить і без газовиділення з об'єму. Результатом цієї обробки є отримання чистої поверхні зразка.

В цій заявці поняття "чиста поверхня" означає такий стан поверхні, при якому в порівнянні зі станом поверхні до використання способу, значно або повністю усунено поглинання фотоелектронів за рахунок забруднюючого шару. Критерієм зростання ступеню чистоти поверхні при цьому є збільшення інтенсивності сигналу фотоелектронів від поверхні зразка або збільшення величини співвідношення сигнал/фон. Фізично ж поняття "отримання чистої поверхні" відповідає процесу зменшення на поверхні в умовах вакууму забруднюючих еле-

ментів до рівня, що значно підвищує можливості основної методики, наприклад зростання якості спектрів або дифрактограм

Винахід розширює функціональні можливості поверхнево-чутливих методів дослідження. Так, у випадку РФС, УФС та Оже-спектроскопії на практиці в залежності від ситуації використовуються два основних способи очищення поверхні - нагрівання твердого тіла та іонне травлення. Запропонований спосіб теж може стати одним з основних - адже він має переваги у випадках

- при очищенні поверхні пористих керамік, які виділяють при традиційному нагріванні велику кількість адсорбованих газів та речовин, що забруднюють їх поверхню і ускладнюють аналіз. В разі ж тривалого випалювання адсорбованих газів починаються окисно-відновлювальні процеси. Застосування іонного травлення на таких об'єктах не ініціює процесів газовиділення, але призводить до вмикання окисно-відновлювальних процесів

- при очищенні поверхні ультрадисперсних часток, нанесених тонким шаром на основу. У випадку використання двох вказаних основних способів, до тих уже вказаних негативних ефектів, додається небезпека появи процесів коагуляції (об'єднання нанорозмірних часток в великі частки зі втратою фізичних властивостей). За цим способом основа залишається холодною, що значно уповільнює коагуляцію

- при очищенні поверхні тонких плівок без нагрівання їх основи

Спосіб дозволяє м'яко змінювати температуру нагрівання досліджуваної поверхні як до, так і під час зйомки спектрів, миттєво отримувати потрібний результат, і при цьому дешевий та простий у використанні

За цим винаходом не виникає проблем зі вводом потужного випромінювання в вакуум, тому що випромінювач розташований всередині вакуумної камери. Можна чистити і аналізувати зразки великої площі, зокрема розміром кілька квадратних сантиметрів. Очищення в вакуумі поверхні твердого тіла збільшує достовірність результатів, отриманих поверхнево-чутливими методами, оскільки поверхня твердого тіла звільнюється від забруднення у вигляді газових молекул, плівок вуглеводнів, оксидів, гідроксидів тощо

У порівнянні із прототипом, застосування нового способу теж має переваги, оскільки є відомою складність застосування лазерних пристроїв

Інша задача винаходу вирішується за допомогою пристрою для аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом, який містить вакуумну камеру, в якій розміщують зразок твердого тіла, блок для очистки його поверхні, блок для реєстрації спектру, в якому новим є те, що в блоці для очистки поверхні зразка встановлено як імпульсний випромінювач галогенну лампу, з'єднану з високовольтним імпульсним блоком живлення

Таким чином, новим є не стільки використання галогенної лампи в якості імпульсного випромінювача, хоча воно та його наслідки самі по собі є оригінальними, і не використання високовольтного імпульсного блоку живлення, що є стандартним пристроєм, повний цикл функціонування якого полягає в заряджанні конденсатора С до величини

потенціалу U і подальшому приєднанні цього конденсатора до лампи з опором R , а саме застосування системи безконтактного імпульсного поверхневого нагріву з використанням галогенної лампи для потреб методів вивчення поверхні з метою звільнення поверхні твердого тіла, що знаходиться в вакуумі, від шару газових молекул або вуглеводневих забруднень

Високовольтний імпульсний блок живлення може здійснювати комутацію кола розряду "конденсатор - випромінювач" контактним або безконтактним способом, з використанням, наприклад, потужного високовольтного електронного перемикача (транзистора, тиристора), чи високовольтного вакуумного розрядника через герметичні вводи для провідників струму, які розміщені в корпусі пристрою. Комутація кола розряду блоком живлення можлива як в режимі одиночних імпульсів, так і в режимі серії імпульсів, як вручну, так і автоматично

Новий пристрій для очистки поверхні зразка в вакуумі, що складається з галогенної лампи, яка живиться від високовольтного імпульсного блоку живлення має просту будову, недорогий і може бути використаний не лише для реалізації нового способу очистки в вакуумі поверхні твердого тіла від газових молекул або вуглеводневого забруднення, але також для вирішення інших різноманітних задач

Успішне випробування способу та пристрою здійснені в відділі спектроскопії поверхні твердого тіла Інституту металофізики НАН України

Нижче перелічено графічний матеріал та подається детальний опис винаходу

На фіг 1 представлена принципова схема нового спектрального пристрою

На фіг 2 показана електрична схема блоку для очистки поверхні твердого тіла

На фіг 3 представлений рентгенівський фотоелектронний спектр Ols-рівней від напівпровідникової кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.8}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$. Спектр отримано до очищення поверхні твердого тіла кераміки від забруднення

На фіг 4 представлений спектр Ols-рівней цього ж твердого тіла після очищення поверхні

Пристрій для аналізу поверхні твердого тіла спектральними методами (фіг 1) містить вакуумну камеру 1, в якій розміщують тверде тіло 2. В вакуумній камері вмонтований блок для очистки поверхні 3 твердого тіла 2 та блок для реєстрації спектральних характеристик, який в цьому конкретному прикладі складається з рентгенівської гармати 4, електронно-оптичної системи аналізатора 5 та каналу реєстрації спектра із датчиком 6. Блок для очистки поверхні 3 (фіг 2) зразка 2 складається з корпусу 7 з розташованим у ньому випромінювачем-галогенною лампою 8 та екраном 9. Як випромінювач 8 може використовуватися галогенна лампа. Галогенна лампа 8 через герметичні вводи 10 для провідників струму, з'єднана з високовольтним імпульсним блоком живлення (ВІБЖ) 11. ВІБЖ 11 в своєму складі має схему управління з блоком живлення 12, вольтметр 13, конденсатор 14 та комутуючий елемент 15.

ВІБЖ 11 є стандартним пристроєм, повний цикл функціонування якого полягає в заряджанні

конденсатора 14 до величини потенціалу U і подальшому з'єднанні цього конденсатора з лампою 8 за допомогою комутуючого елемента 15. Для комутації кола розряду "конденсатор 14 - галогенна лампа 8" як комутуючий елемент 15 можуть бути використані високовольтний електронний перемикач (транзистор, тиристор), високовольтний вакуумний розрядник або контакти механічного перемикача, розміщені в вакуумній камері. Комутація кола розряду блоком живлення можлива як в режимі одиночних імпульсів, так і в режимі серії імпульсів, як вручну, так і автоматично.

Спосіб аналізу поверхні твердого тіла спектральним методом із використанням пристрою для його здійснення пояснено нижче.

Для дослідження природи хімічного зв'язку в камеру 1 спектрометра було внесено зразок 2, який являв собою пластинку з кераміки з квадратним перерізом 10ммх10мм та товщиною 5мм.

Спочатку отримують вихідний спектр (фіг 3) зразка 2, для чого вмикають рентгенівську гармату 4, блоки живлення електронно-оптичної системи 5 та канал реєстрації спектра фотоелектронів із датчиком 6.

Під дією випромінювання рентгенівської гармати 4 з поверхні зразка 2 відбувається емісія фотоелектронів, які потрапляють в електронно-оптичну систему аналізатора 5, де розділяються в просторі по кінетичним енергіям. Таким чином, до датчика 6 потрапляють завжди лише електрони однієї енергії. Сканування всього діапазону кінетичних енергій електронів виконується шляхом зміни потенціалів на лінзах електронно-оптичної системи аналізатора 5. Спектр зафіксованих за допомогою датчика 6 фотоелектронів, в залежності від їх кінетичних енергій, відображає розподіл електронної густини енергетичних рівней в атомах зразка. Аналізується шар поверхні твердого тіла на глибину до 0,5-5нм, емітовані з більших глибин електрони поглинаються й не можуть бути зафіксовані.

Щоб уникнути забруднення поверхні шаром газових молекул, товщина та швидкість утворення якого залежить від ступеня вакууму, виміри проводять у надвисокому вакуумі, порядку 10^{-6} - 10^{-8} Па. Але і в такому вакуумі мономолекулярний шар на поверхні твердого тіла утворюється досить швидко і може зрівнятися з тривалістю часу, протягом якого реєструють спектр (в вакуумі 10^{-6} Па - протягом 5 хвилин).

Після отримання вихідного спектра Ols-рівней зразка 2 (фіг 3), його поверхня була оброблена одним імпульсом випромінювання галогенної лампи 8 з такими параметрами блоку живлення 9: $C=0,25\text{мкФ}$, $U=3000\text{В}$, після чого був отриманий новий спектр Ols-рівней, який представлено на фіг 4. Обробка поверхні полягала в тому, що конденсатор 14, заряджений блоком живлення 10 до рівня потенціалу U , було з'єднано за допомогою схеми управління 12 з лампою 8 через комутуючий елемент 15. Імпульс випромінювання лампи 8 завдяки екрану 9 було спрямовано на поверхню твердого тіла 2. На вказаних спектрах (фіг 3,4) максимуми інтенсивності відповідають нееквівалентним станам кисню в кераміці $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{1.6}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$.

Коли є необхідність, поверхню можна опромі-

нювати в процесі зйомки спектра одиночним імпульсом або серією імпульсів з визначеним періодом до досягнення бажаного результату. Параметри системи чистки можуть бути такими, які наведені вище.

З порівняння рентгенівських фотоелектронних спектрів Ols-рівней видно, що після імпульсного опромінювання галогенною лампою 8 зразка 2 значно зросла контрастність спектру (фіг 3,4). Це пов'язане, по-перше, з видаленням з поверхні кераміки забруднюючого газоподібного шару молекул, які в своєму складі мають кисень (O_2 , O , CO , CO_2 , R-COOH , H_2O) і які даючи вклад в спектр, спотворюють його, і по-друге, з видаленням з поверхні кераміки вуглеводневого забруднюючого шару, який разом з газоподібним шаром молекул зменшує, внаслідок поглинання, інтенсивність фотоелектронів від поверхні твердого тіла.

Враховуючи, що інтегральна інтенсивність спектру після дві випромінювача 8 зросла у 2,5 рази, в порівнянні з інтегральною інтенсивністю спектру до опромінення лампою 8, і виходячи з залежності (8) між інтенсивністю сигналу I після поглинання фотоелектронів поверхневим шаром забруднення товщиною d та інтенсивністю сигналу без поглинання I_0 , можна оцінити товщину видаленого шару

$$I = I_0 e^{-d/L} \quad (8)$$

де I_0 - інтенсивність сигналу без поглинання, імпл/с,

I - інтенсивність сигналу після поглинання фотоелектронів поверхневим шаром забруднення, імпл/с,

L - довжина вільного пробігу електрона в поглинаючому шару, нм,

d - товщина поглинаючого шару, нм.

З рівняння (8) видно, що зі зменшенням величини d сигнал I , який реєструється, зростає експоненціально. При зафіксованому зростанні інтегральної інтенсивності спектру у 2,5 рази після імпульсного опромінення та при значенні довжини L вільного пробігу електрона в поглинаючому шару порядку 1-1,5 нм, товщина видаленого шару становить приблизно 0,9 нм-1,4 нм.

Згідно з цим винаходом, обробка поверхні дозволяє нагрівати лише шар забруднення та тонкий шар поверхні твердого тіла, без нагрівання всього об'єму твердого тіла, що дозволяє блокувати процеси газозвільнення з об'єму. Це підтверджується, як дослідями, так і розрахунками.

За розрахунком згідно з рівнянням (2) для нагрівання вуглеводневого шару товщиною близько 1 нм на площі 1см^2 , для якого теплоємність c становить $2600\text{Дж/кг}\cdot\text{К}$, густина ρ - 900кг/м^3 , об'єм забруднення V складає 10^{-13}м^3 за умови, що різниця ΔT між початковою температурою поверхневого шару зразка 11 і температурою, до якої його нагрівають, складатиме приблизно 1000°C , кількість необхідної енергії $Q_{1\text{нм}}$ дорівнює $2,4 \times 10^4\text{Дж}$.

Слід зауважити, що видалення органічного шару інтенсивно відбувається вже при температурі 400°C , а шару з газових молекул ще раніше. Врахування енергії, що витрачається на плавлення $Q_{\text{л}}$ та пароутворення $Q_{\text{р}}$ органічного шару товщиною 1 нм ($Q_{\text{л}} \sim 1,7 \times 10^5\text{Дж}$, $Q_{\text{р}} \sim 8 \times 10^5\text{Дж}$) не змінює порядку величини $Q_{1\text{нм}} \sim 10^4\text{Дж}$. Тобто, енергії ви-

промінювання приблизно 10^4 Дж, що поглинається поверхнею зразка 11, достатньо для нагрівання шару забруднення товщиною 1 нм та на поверхні розміром 1 см^2 до температури 1000°C . Але такі параметри достатні для видалення в вакуумі з поверхні зразка шару молекул газів та органіки лише за умови відсутності теплообміну між ним та зразком.

Новий спосіб отримання чистої поверхні можна віднести до неруйнівних. Так, навіть якщо енергія Q розміром $2,4 \times 10^4$ Дж буде поглинута порівну забруднюючим шаром та поверхнею кераміки, на якій він розташований, то згідно рівнянню (2) цієї енергії $Q/2 = 1,2 \times 10^4$ Дж достатньо щоб нагріти до 500°C шар забруднення та шар кераміки такої ж товщини ($h = 1 \text{ нм}$) і на площі 1 см^2 .

Для зразків, для яких ця температура є безпечною, зокрема кераміки, для якої температура синтезу $T_{\text{синтезу}}$ дорівнює 1200°C , це є неруйнівний спосіб очистки поверхні.

Слід зауважити, що беручи до уваги існування механізму перенесення тепла між поверхневим шаром та самим зразком, велике значення має величина потужності W імпульсу випромінювання, яким обробляють поверхню.

Потужність випромінювання W регулюють рів-

нем потенціалу U , до якого заряджають конденсатор блоку живлення, величиною ємності C конденсатора блоку живлення та тривалістю імпульсу τ . Тривалість імпульсу τ підбирають вибором опору R випромінювача 1 та ємністю конденсатора 8, які пов'язані рівнянням (7).

Параметри блок живлення, та чи реально їх досягнути?

Згідно з рівняннями 4 та 5 $U = (Q/C)^{1/2} = (4\pi\epsilon_r\Delta T r^2 / SC)^{1/2}$, щоб отримати необхідну кількість енергії Q , а саме $2,4 \times 10^4$ Дж, якщо ємність конденсатора дорівнюватиме $80,03 \times 10^{-6} \text{ Ф}$, енергія випромінюється в сферу радіусом r , наприклад $r = 0,05 \text{ м}$, площа S зразка дорівнює 1 см^2 , то величина напруги U , до якої має зарядитися конденсатор 8, має бути рівною 2500 В . Якщо припустити, що під час нагрівання опір R випромінювача 1, який при 273°K дорівнює 1 Ом , зростає в 7 разів, то і тоді постійна часу τ , згідно з рівнянням (7), становитиме лише $0,21 \times 10^{-5} \text{ с}$. Виділення енергії Q за такий малий час дає можливість отримати досить велику потужність W випромінювання, що підводиться до поверхні зразка. Згідно з рівнянням (1) вона буде становити 1100 Вт .

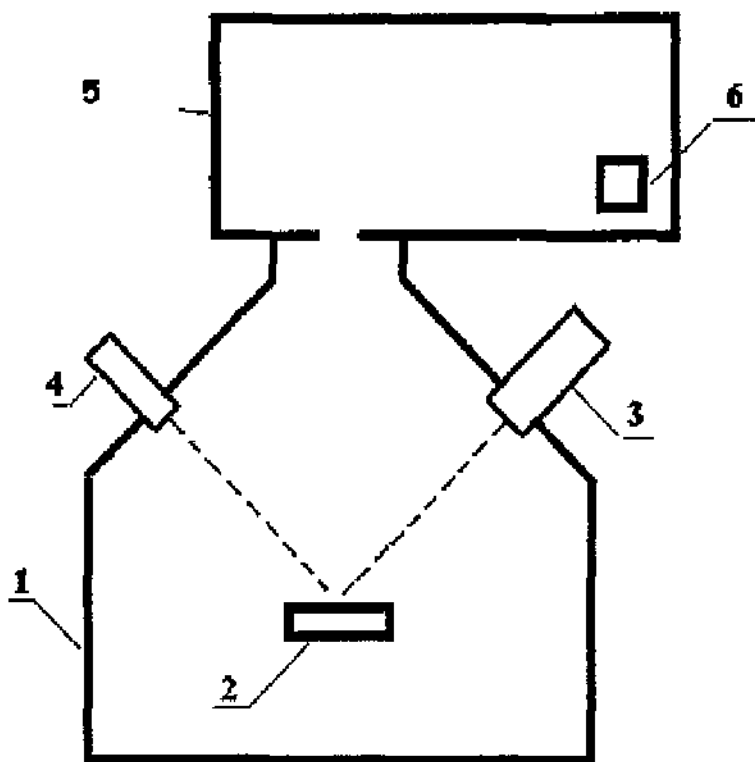
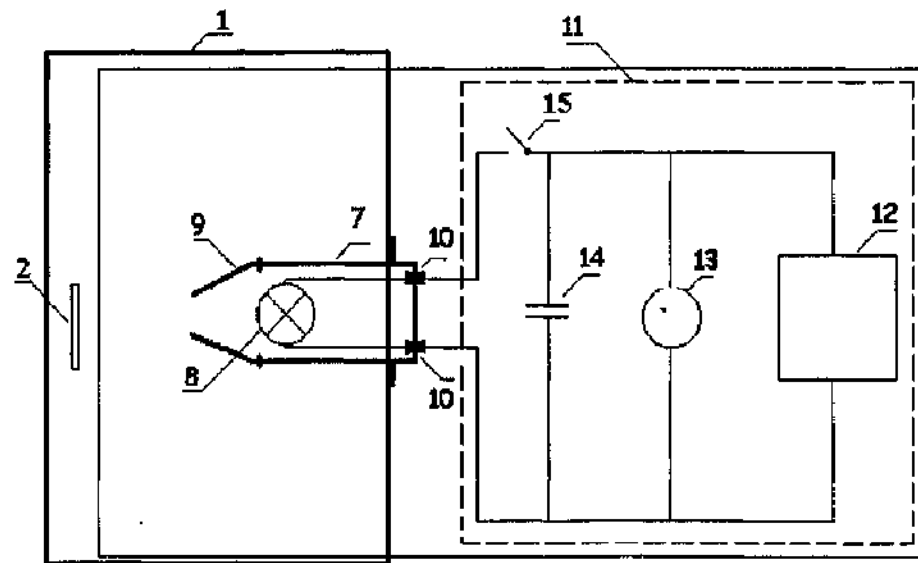
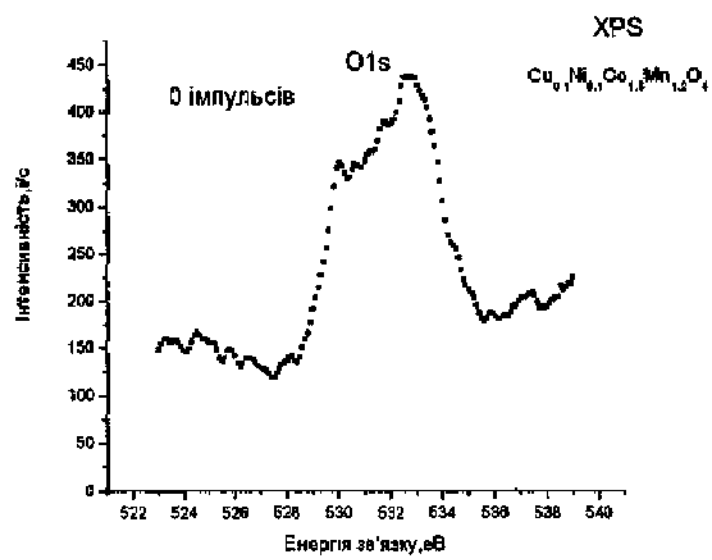


Fig. 1



Фиг 2



Фиг.3

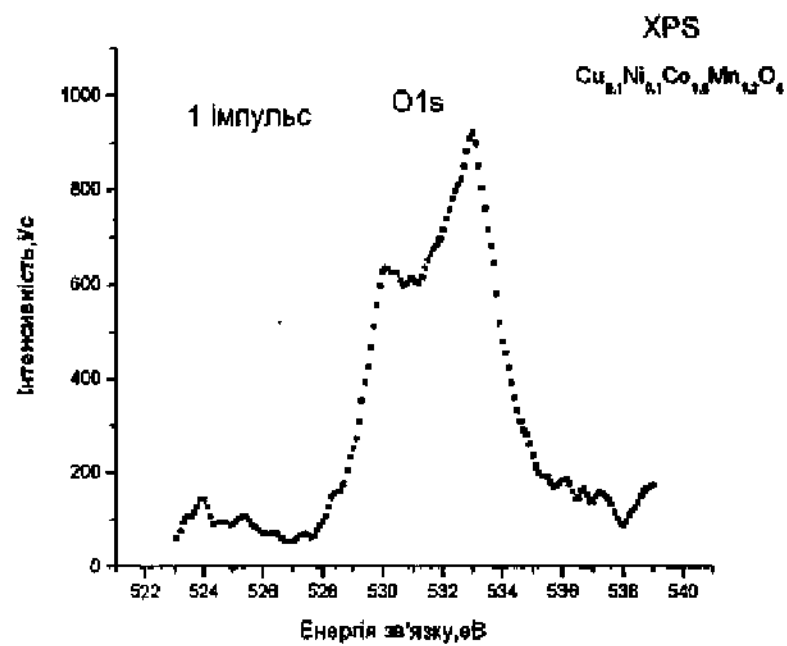


Fig. 4