

ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА И МЕХАНИКА

Вестник Сыктывкарского университета.

Серия 1: Математика. Механика. Информатика.

Выпуск 1 (30). 2019

УДК 517.977

**ИССЛЕДОВАНИЕ АППАРАТУРНЫХ ИСКАЖЕНИЙ В
ОБЛАСТИ NEXAFS C1S-СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ**

ФУЛЛЕРИТА C_{60}

***A. E. Мингалева, С. В. Некипелов, О. В. Петрова,
Д. В. Сивков, В. Н. Сивков***

В работе представлен сравнительный анализ применимости методов прямого фотопоглощения и полного электронного выхода для определения спектральной зависимости сечения поглощения в области NEXAFS $C1s$ -спектров фуллерита C_{60} , а также обсуждаются результаты моделирования «эффекта толщины» в спектральных зависимостях сечения поглощения в области NEXAFS $C1s$ -спектров в плёнках фуллерита C_{60} . Расчеты проводились с использованием спектров поглощения, полученных методом полного электронного выхода (TEY), как истинных (неискаженных) данных. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом.

Ключевые слова: сечение поглощения, NEXAFS, фуллерит, «эффект толщины», синхротронное излучение.

Введение

Методы ультрамягкой рентгеновской абсорбционной спектроскопии позволяют получать информацию о ближней тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения (Near edge x-ray absorption fine

structure, NEXAFS), определять атомный и химический состав вещества и исследовать электронную структуру конденсированных материалов [1]. Спектральные зависимости сечения поглощения $\sigma(E)$ в области NEXAFS рентгеновских спектров формируются при возбуждении остальных электронов на систему свободных состояний структурного элемента вещества (атома, молекулы, кластера) и содержат информацию об его атомном, химическом составе и электронной структуре.

Традиционно сечение поглощения $\sigma(E)$ определяется методом прямого фотопоглощения (трансмиссии), путем регистрации интенсивностей падающего I_0 и проходящего I через образец излучения, согласно закону Бургера-Ламберта:

$$\sigma(E) = \frac{1}{n \cdot d} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (1)$$

где n — концентрация поглащающих атомов в образце; d — толщина образца, а интенсивности I_0 и I измерены с корректным учетом коротковолнового рассеянного фона и излучения кратных порядков от дифракционной решетки.

Данный метод ограничен в применении для твердотельных соединений и большинстваnanoструктур, поскольку требует приготовления образцов в виде тонких пленок или слоев толщиной менее 100 нм, осажденных на подложки с высоким коэффициентом пропускания ультрамягкого рентгеновского излучения. Кроме того, известно, что под влиянием аппаратной функции спектрометра интенсивности и форма тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения искажаются с ростом толщины образца d [2–4]. В результате таких аппаратурных искажений, известных в литературе под названием «эффект толщины», измеряемые величины I_0 , I и σ будут отличаться от их истинных значений I'_0 , I' и σ' , а сами величины σ и σ' будут связаны уравнением свертки [2–3]:

$$\sigma(E) = -\frac{1}{n \cdot d} \cdot \ln \left[k \int e^{-\sigma'(E') \cdot nd} \cdot \varphi(E - E') dE' \right], \quad (2)$$

где $\varphi(E - E')$ — аппаратная функция, нормированная на единицу;

k — нормировочный коэффициент, имеющий размерность, обратную энергии.

Из-за отсутствия узких эмиссионных линий в спектрах мягкого рентгеновского излучения невозможно определить форму аппаратной функции монохроматора и, следовательно, истинное значение $\sigma(E)$. Поэтому в настоящей работе при моделировании аппаратная функция выбиралась в виде дисперсионной функции, ширина на полувысоте которой соответствует энергетическому разрешению прибора.

В настоящее время широкое применение в исследовании сечения поглощения рентгеновского излучения получил метод полного электронного выхода (Total electron yield, TEY). Регистрируемый сигнал TEY формируется, главным образом, эмитированными с поверхности образца оже-электронами, испущенными в ходе релаксации возбужденного состояния и образованной ими лавиной вторичных электронов. При этом исследуется тонкий поверхностный слой, глубина которого ограничена длиной свободного пробега электронов до 5 нм [2], с соответствующей энергией в исследуемом веществе, благодаря чему искажающим влиянием «эффекта толщины» на спектры поглощения можно пренебречь.

В представленной работе проводятся сопоставление спектральных зависимостей сечений поглощения $\sigma(E)$ в области NEXAFS $C1s$ -края поглощения фуллерита C_{60} , полученных методом прямого фотопоглощения для серии плёнок фуллерита C_{60} с фиксированной толщиной d (60, 145 и 260 нм) и методом TEY с использованием синхротронного излучения. При этом проводится математическое моделирование влияния аппаратурных искажений в NEXAFS $C1s$ -спектрах поглощения пленок C_{60} в зависимости от их толщины. При моделировании в качестве исходного (неискаженного) спектра использовался $C1s$ -спектр поглощения, полученный методом TEY, в соответствии с выражением (2). Моделирование спектральных зависимостей сечения поглощения, полученных методом прямого фотопоглощения, позволяет наглядно продемонстрировать влияние «эффекта толщины» на тонкую структуру спектров,

полученных данным методом, а также оценить оптимальную толщину пленки C_{60} , для которой искажения в спектрах становятся существенными.

Выбор поликристаллического фуллерита C_{60} в качестве исследуемого образца обусловлен следующими факторами: (1) фуллерит C_{60} имеет один край поглощения; (2) фуллерит C_{60} сублимирует в вакууме и может быть приготовлен как в виде тонких слоев на свободной титановой пленке для исследования методом прямого фотопоглощения, так и в виде мелкокристаллического порошка для исследования методом TEY.

Эксперимент и моделирование

Исследования NEXAFS $C1s$ -спектров поглощения фуллерита C_{60} методами прямого фотопоглощения и TEY проводились на Русско-Немецком канале выхода и монохроматизации синхротронного излучения синхротронного центра BESSY II [5]. Измерения проводились с корректным учетом фонового излучения с использованием трансмиссионного тонкопленочного титанового фильтра толщиной 220 нм [6–7]. В методе прямого фотопоглощения Ti -фильтр использовался в качестве пленки для осаждения слоев фуллерита C_{60} . В методе TEY Ti -фильтр закреплялся на золотой сетке и монтировался в канале выхода излучения между выходной щелью и аналитической камерой. Энергия фотонов калибровалась по первому узкому пику (285.38 эВ) в NEXAFS $C1s$ -спектрах HOPG [2].

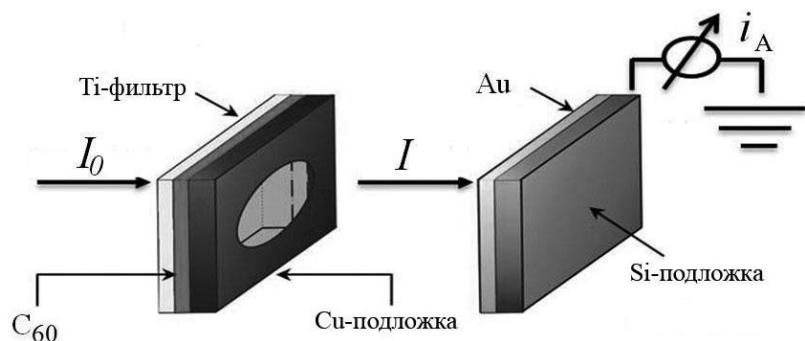


Рис. 1. Схема эксперимента: определение сечения поглощения методом прямого фотопоглощения

Образцы фуллерита C_{60} для исследования методом прямого фотопоглощения были приготовлены в виде тонких слоев C_{60} толщиной 60, 145 и 260 нм, осажденных путем термической сублимации в вакууме на свободные титановые пленки толщиной порядка 200 нм. Образцы закреплялись на медном держателе с круглой щелью диаметром 1 м.м, значительно превышающим диаметр пучка излучения в месте установки образца в измерительной камере канала синхротронного излучения (рис. 1). Интенсивности падающего и проходящего излучения измеряли путем регистрации сигнала TEY с поверхности Au-фотокатода, предварительно очищенного в вакууме. Сечение поглощения определялось согласно выражению (1).

На рис. 2 представлены спектральные зависимости интенсивностей излучения, падающего на образец (I_0) и проходящего через слои C_{60} разной толщины (I), осажденные на Ti -пленку, в широком интервале энергий и в области $C1s$ -края поглощения.

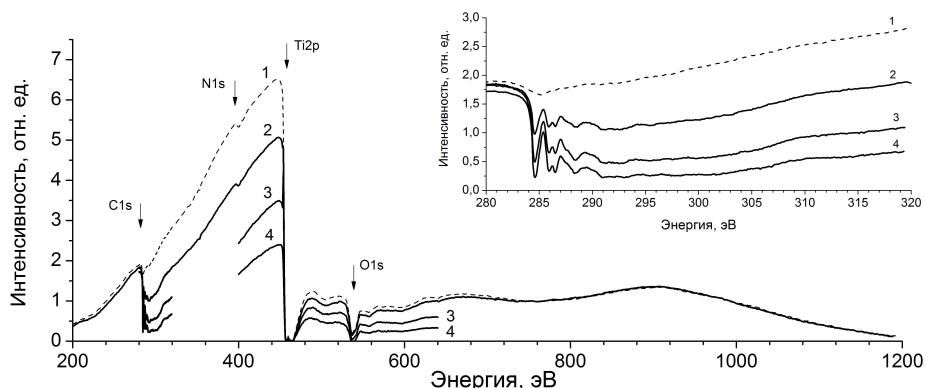


Рис. 2. Спектральные зависимости интенсивностей синхротронного излучения, проходящей (I_0) через свободную Ti -пленку с толщиной 220 нм (1) и через Ti -пленку с осажденным на неё слоем C_{60} с толщинами 60 нм (2), 145 нм (3) и 260 нм (4) в широком интервале энергий и в области $C1s$ -края поглощения (на вставке)

Образцы для исследования методом TEY были приготовлены путем прессования порошка C_{60} в поверхность медного держателя, заземленного через чувствительный пикоамперметр. Принципиальная схе-

ма формирования и регистрации сигнала TEY показана на рис. 3. На образец падает синхротронное излучение с интенсивностью (I_0). При поглощении излучения в образце на всей глубине его проникновения образуются фото-электроны в ходе фото-ионизации и оже-электроны в ходе релаксации возбужденного состояния, а также лавины вторичных электронов, которые выходят на поверхность и частично покидают образец. Все вышедшие с поверхности образца электроны образуют полный электронный выход TEY, который регистрируется как ток утечки пикоамперметром. При этом, согласно экспериментальным и теоретическим данным, сигнал TEY пропорционален сечению поглощения $\sigma(E_0)$, энергии E_0 и интенсивности I_0 падающего излучения [1; 8].

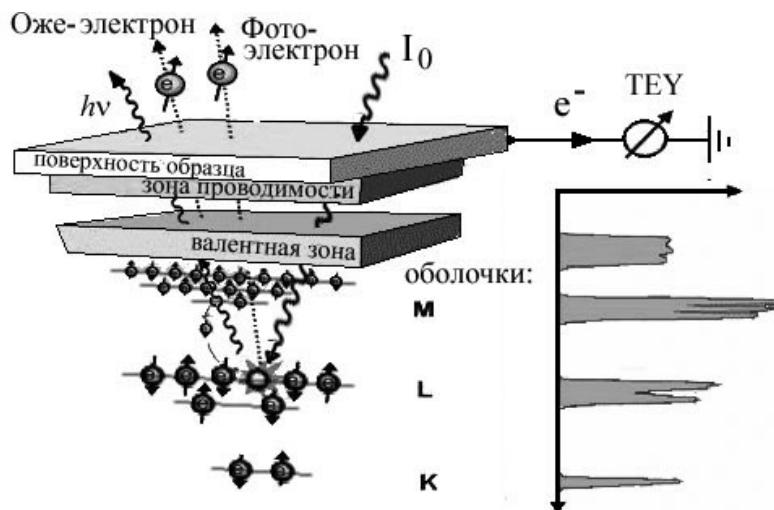


Рис. 3. Принципиальная схема процессов взаимодействия ультрамягкого рентгеновского излучения с веществом, формирования и регистрации сигнала TEY

Нормировка сигнала TEY на падающую интенсивность I_0 проводилась по сигналу TEY от пластины чистого золота согласно методике, описанной ранее [7], а сечение поглощения в относительных единицах определялось по формуле:

$$\sigma(E_0) \sim \frac{TEY}{TEY_{Au}} \cdot \sigma(E_0)_{Au}, \quad (3)$$

где TEY — сигнал от образца, TEY_{Au} — сигнал от золота и $\sigma(E_0)_{Au}$ — сечение поглощения золота.

Математическое моделирование аппаратурных искажений в области NEXAFS $C1s$ -спектров фуллерита C_{60} проводилось согласно выражению (2). При этом в качестве истинного (неискаженного) спектра использовался $C1s$ -спектр, полученный методом TEY, а аппаратная функция выбиралась в виде дисперсионной функции:

$$\varphi(E - E') = A_0 \left[\frac{1}{(E - E')^2 + \left(\frac{\Delta E}{2}\right)^2} \right], \quad (4)$$

где ΔE — ширина аппаратной функции спектрометра, $A_0 = \Delta E / 2\pi$ — коэффициент нормировки.

Обсуждение результатов

На рис. 4 показаны спектральные зависимости сечения поглощения в относительных единицах в области $C1s$ -края поглощения для слоев фуллерита C_{60} с толщиной $d = 260$, определяемые выражением (1) и сопоставленные с сечением поглощения фуллерита C_{60} , полученного методом TEY, рассчитанные для одного атома углерода [9]. Спектры нормированы на сечение поглощения при энергии 320 эВ.

На рисунке хорошо видно, что NEXAFS-спектры, полученные методом прямого фотопоглощения и TEY, хорошо согласуются по числу элементов и их энергетическим положениям (пики: a-d). Однако в дискретной области спектров наблюдаются явные различия в относительных интенсивностях отдельных полос поглощения. При этом структуры, расположенные выше края поглощения (пики: e-k), существенно отличаются.

Результаты моделирования «эффекта толщины» для тонких пленок фуллерита C_{60} с толщинами $d = 60$ (кривая 2), $d = 145$ (кривая 3) и $d = 260$ (кривая 4) показаны на рис. 5. Также на рис. 5 представлен экспериментальный NEXAFS $C1s$ -спектр поглощения твердотельного фуллерита C_{60} , полученный методом TEY (кривая 1). При расчетах ширина аппаратной функции принималась равной $\Delta E = 0,15$. Из рисунка хорошо виден «эффект толщины» в NEXAFS $C1s$ -спектра по-

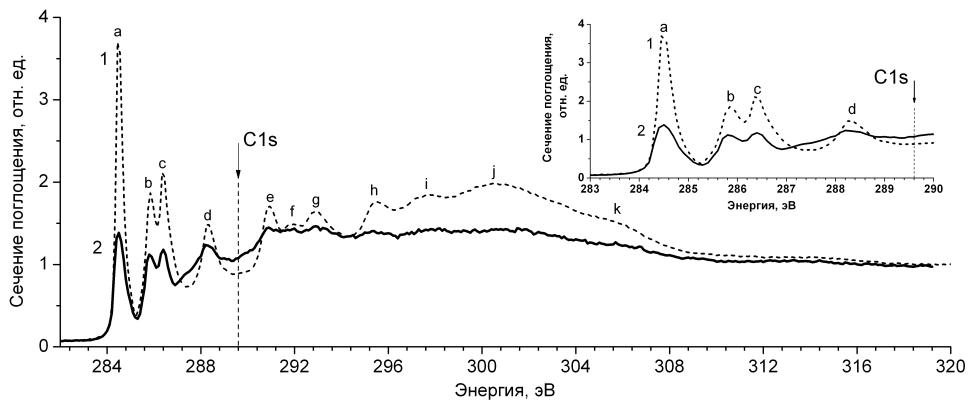


Рис. 4. Спектральные зависимости сечения поглощения σ фуллерита C_{60} , полученные методом TEY (кривая 1) и прямого фотопоглощения для слоя C_{60} с толщиной 260 нм (кривая 2) в области $C1s$ -края поглощения (на вставке). Стрелкой отмечено положение энергии связи $C1s$ -электрона в молекуле фуллерена 289,6 эВ [10]

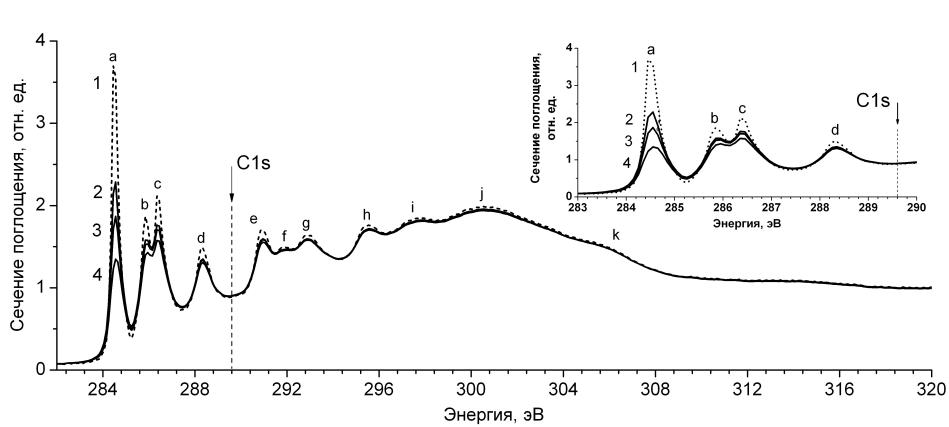


Рис. 5. Спектральные зависимости сечения поглощения C_{60} , полученные методом TEY (кривая 1) и рассчитанные по формуле (2) для толщин слоя пленки $C_{60}d = 60$ (кривая 2), $d = 145$ (кривая 3) и $d = 260$ (кривая 4) в области поглощения. Стрелкой отмечено положение энергии связи $C1s$ (289,6 эВ) [10]

глощения фуллерита C_{60} , который выражается в уменьшении площади узких полос поглощения а-д и их интенсивностей в максимумах с ростом толщины образца.

Заключение

Настоящее исследование позволяет сделать вывод, что метод прямого фотопоглощения не может использоваться для достоверного определения сечения поглощения рентгеновского излучения σE в области NEXAFS $C1s$ -края поглощения фуллерита C_{60} , поскольку искажения возникают в спектрах уже при толщине образца в несколько десятков нм . Вследствие «эффекта толщины» интенсивности узких пиков уширяются, а их площади уменьшаются. При этом расчетные и экспериментальные спектры, полученные методом прямого фотопоглощения для фуллерита C_{60} , хорошо согласуются.

В результате проведенных исследований разработано программное обеспечение, позволяющее моделировать аппаратурные искажения, которое может быть использовано для изучения других соединений.

Список литературы

1. Stöhr J. NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer Verlag, 1992. 403 p.
2. Parratt L. G., Hempstead C. F., Jossem E. L. «Thickness Effect» in Absorption Spectra near Absorption Edges // *Phys. Rev.*, 1957. V. 105. 1228 p.
3. Сивков В. Н., Виноградов А. С. Сила осцилляторов π_g -резонанса формы в NK-спектре поглощения молекулы азота // *Опт. и спектр.*, 2002. Т. 93. З. С. 431–434.
4. Сивков В. Н., Виноградов А. С., Некипелов С. В., Сивков Д. В., Вяльых Д. В., Молодцов С. Л. Силы осцилляторов для резонансов формы в NK-спектре поглощения NaNO₃, измеренные с использованием синхротронного излучения // *Опт. и спектр.*, 2006. Т. 101. З. С. 782–788.
5. Fedoseenko S. I., Vyalikh D. V., Iossifov I. E., Follath R., Gorovikov S. A., Püttner R., Schmidt J.-S., Molodtsov S. L.,

- Adamchuk V. K., Gudat W., Kaindl G.** Commissioning results and performance of the high-resolution Russian-German Beamline at BESSY II // *Nucl. Instr. and Meth. A.*, 2003. V. 505. Pp. 718–728.
6. **Kummer K., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Maslyuk V. V., Bluher A., Nekipelov S. N., Bredow T., Mertig I., Molodtsov S. L.** Oscillator strength of the peptide bond π^* resonances at all relevant X-ray absorption edges // *Phys. Rev.*, 2009. V. 80. Pp. 155433-8 (2).
 7. **Сивков В. Н., Объедков А. М., Петрова О. В., Некипелов С. В., Кремлев К. В., Каверин Б. С., Семенов Н. М., Гусев С. А.** Рентгеновские и синхротронные исследования гетерогенных систем на основе многостенных углеродных нанотрубок // *Физика твердого тела*, 2015. 57. С. 187–191.
 8. **Gudat W., Kunz C.** Close Similarities between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range // *Phys. Rev. Letters*, 1972. V. 29. Pp. 169–172.
 9. **Петрова О. В.** Распределение сил осцилляторов в ультрамягких рентгеновских спектрах углеродныхnanostructuredированных материалов и биополимеров : дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Моск. гос. университет. М., 2018. 150 с.
 10. **Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Arvanitis D., Hasselström J., Mårtensson N.** Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite // *Chem. Phys. Lett.*, 1996. V. 260. Pp. 71–77.
 11. **Batson P. E.** Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite // *Phys. Rev.*, 1993. B. 48. Pp. 2608–2610.

Summary

Mingaleva A. E., Nekipelov S. V., Petrova O. V., Sivkov D. V., Sivkov V. N. Apparatus distortion investigations in NEXAFS $C1s$ -spectra on the example of fullerite C_{60}

The paper presents the results of the comparison of transmission and TEY methods in determining the absorption cross section in the NEXAFS $C1s$ -spectra of the fullerite C_{60} , as well as of «the thickness effect» modeling in the absorption cross section spectral dependences of the C_{60} -films in the NEXAFS $C1s$ -spectra. The calculations were performed with using absorption cross section spectra obtained in TEY mode as the true (undistorted) data. The modelling results are in good agreement with the experiment.

Keywords: absorption cross section, NEXAFS, fullerite, «thickness effect», synchrotron radiation.

References

1. Stöhr J. *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin: Springer Verlag, 1992. 403 p.
2. Parratt L. G., Hempstead C. F., Jossem E. L. «Thickness Effect» in Absorption Spectra near Absorption Edges, *Phys. Rev.*, 1957, V. 105, 1228 p.
3. Sivkov V. N., Vinogradov A. S. Sila ostsillyatorov π_g - rezonansa formy v NK - spektre pogloshcheniya molekuly azota (The oscillator strength of the π_g — resonance form in the NK — absorption spectrum of the nitrogen molecule), *Opt. and spectrum*, 2002, T. 93, 3, pp. 431–434.
4. Sivkov V. N., Vinogradov A. S., Nekipelov S. V., Sivkov D. V., Sluggish D. V., Molodtsov S. L. Sily ostsillyatorov dlya rezonansov formy v NK-spektre pogloshcheniya NaNO₃, izmerennyye s ispol'zovaniyem sinkhrotronnogo izlucheniya (Oscillator strengths for form resonances in the NK absorption spectrum of NaNO₃, measured using

- synchrotron radiation), *Opt. and spectrum*, 2006, Т. 101, 5, pp. 782–788.
5. Fedoseenko S. I., Vyalikh D. V., Iossifov I. E., Follath R., Gorovikov S. A., Püttner R., Schmidt J.-S., Molodtsov S. L., Adamchuk V. K., Gudat W., Kaindl G. Commissioning results and performance of the high-resolution Russian-German Beamline at BESSY II, *Nucl. Instr. and Meth. A.*, 2003, V. 505, pp. 718–728.
 6. Kummer K., Sivkov V. N., Vyalikh D. V., Maslyuk V. V., Bluher A., Nekipelov S. N., Bredow T., Mertig I., Molodtsov S. L. Oscillator strength of the peptide bond π^* resonances at all relevant X-ray absorption edges, *Phys. Rev.*, 2009, V. 80, pp. 155433-8 (2).
 7. Sivkov V. N., Obedkov A. M., Petrova O. V., Nekipelov S. V., Kremlin K. V., Kaverin B. S., Semenov N. M., Gusev S. A. Rentgenovskiye i sinkhrotronnyye issledovaniya geterogennykh sistem na osnove mnogostennykh uglerodnykh nanotrubok (X-ray and synchrotron studies of heterogeneous systems based on multi-walled carbon nanotubes), *Solid State Physics*, 2015, 57, pp. 187–191.
 8. Gudat W., Kunz C. Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range, *Phys. Rev. Letters*, 1972, V. 29, pp. 169–172.
 9. Petrova O. V. *Raspredeleniye sil ostsillyatorov v ul'tramyagkikh rentgenovskikh spektrakh uglerodnykh nanostrukturirovannykh materialov i biopolimerov: dis. na soискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.07* (Distribution of oscillator strengths in ultra-soft x-ray spectra of carbon nanostructured materials and biopolymers: dis. for the degree of Candidate Phys.-Mat. Sciences: 01.04.07), Mosk. state University, Moscow, 2018, 150 p.
 10. Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Arvanitis D., Hasselström J.,

- Mårtensson N. Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, V. 260, pp. 71–77.
11. Batson P. E. Carbon 1s near-edge-absorption fine structure in graphite, *Phys. Rev.*, 1993, B. 48, pp. 2608–2610.

Для цитирования: Мингалева А. Е., Некипелов С. В., Петрова О. В., Сивков Д. В., Сивков В. Н. Исследование аппаратурных искажений в области NEXAFS C1s-спектров на примере фуллерита C_{60} // Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1: Математика. Механика. Информатика. 2019. Вып. 1 (30). С. 27–39.

For citation: Mingaleva A. E., Nekipelov S. V., Petrova O. V., Sivkov D. V., Sivkov V. N. Apparatus distortion investigations in NEXAFS C1s-spectra on the example of fullerite C_{60} , *Bulletin of Syktyvkar University. Series 1: Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2019, 1 (30), pp. 27–39.

ФИЦ «Коми НЦ УрО РАН»,
СГУ им. Питирима Сорокина,
БФУ им. И. Канта

Поступила 29.04.2019