

ФАНО РОССИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ И ОСОБОЧИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПТМ РАН)

142432, Московская область, г. Черноголовка,
ул. Академика Осипьяна, д. 6, ИПТМ РАН
<http://www.iptm.ru>

Телефон: (49652) 4-40-60
Факс: (49652) 4-42-25
E-mail: general@iptm.ru

ИНН 5031004607, КПП 503101001, ОКПО 02700552, ОГРН 1035006105166
Отдел № 43 УФК по Московской области ИПТМ РАН л/с 20486Ц76240
р/с 40501810300002000104 в отделении 1 Москва , БИК 044583001

УТВЕРЖДАЮ

ВРИО Директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
проблем технологии
микроэлектроники и обособленных
материалов РАН, д-р физ.-мат. наук

Рощупкин Дмитрий Валентинович

«24» октября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертации Широковой Екатерины Васильевны
«Моделирование процессов возбуждения рентгеновского излучения при
взаимодействии киловольтных электронов с конденсированным веществом»,
представленной к защите на соискание ученой степени кандидата физико-
математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного
состояния

Актуальность темы исследования. Современное развитие науки и техники предполагает необходимость исследовать, контролировать и правильно объяснять явления, происходящие на микронном и субмикронном уровнях. Электронно-зондовые методы анализа позволяют на таком уровне наблюдать и изучать

элементный и химический состав, фазовое состояние и композиционную неоднородность материалов. Это сделало их востребованными в целом ряде областей науки и техники, таких как микроэлектроника, оптоэлектроника, материаловедение, геология, минералогия и др. К таким методам относится количественный рентгеноспектральный микроанализ (КРСМА), позволяющий определять содержания элементов от Ве по U из области размером около микрометра с пределом обнаружения по массе порядка 10^{-15} - 10^{-17} г.

Совершенствование КРСМА происходит главным образом в двух направлениях: приборостроение (совершенствуются детекторы рентгеновского излучения, достигается более долговременная стабильность тока пучка при высоком значении тока зонда и др.) и программное обеспечение (модернизируются и уточняются методики расчета матричных поправок, отдельных параметров исследуемых объектов (например, массового коэффициента поглощения рентгеновского излучения), аппаратурные условия возбуждения и регистрации сигналов). На сегодняшний день инструментальное качество микроанализаторов достигло высокого уровня, поэтому наиболее актуально развитие программной составляющей, необходимой для проведения более совершенного анализа.

При проведении КРСМА программа микроанализатора осуществляет пересчет интенсивности РХИ в концентрацию анализируемого элемента. Интенсивность анализируемой линии изучаемого образца сравнивается с интенсивностью той же линии от эталонного образца в одних и тех же условиях проведения исследования. По отношению этих интенсивностей можно определить отношение их концентраций, а, следовательно, и концентрацию анализируемого элемента. Однако для этого необходимо учесть матричные эффекты этих двух составов, т.е. ввести матричные поправки: поправку на поглощение рентгеновского излучения анализируемым веществом с порядковым номером Z , поправку на атомный номер исследуемого материала A и поправку на флуоресценцию F (т.н. ZAF – коррекция). Если по отношению к последней поправке на сегодняшний день особых разногласий нет, то по отношению первых двух приемлемое согласие не достигнуто.

К настоящему времени большинство методов нахождения поправок основано на представлении о т.н. функции распределения возбужденного рентгеновского

характеристического излучения по массовой толщине образца $\varphi(\rho z)$. Для расчета поправок используются аппроксимационные модели $\varphi(\rho z)$. В связи с этим существует определенная сложность количественного анализа, заключающаяся в выборе той или иной аппроксимации из-за отсутствия универсальной аппроксимации для конкретного состава.

От того, какие аналитические выражения будут использованы при расчете поправок, зависит точность проводимого измерения. Из-за этого некоторые программы для микроанализаторов предоставляют возможность исследователю самому выбрать методы расчета матричных поправок, наиболее адекватных анализируемым объектам. Это не является проблемой в тех случаях, когда речь идет о составах, для которых в свое время были проведены экспериментальные измерения, на основе которых удалось определить оптимальную методику проведения ZAF-коррекции, однако это является проблемой для новых материалов. Поэтому остается актуальным вопрос о создании универсальной модели, описывающей пространственное распределение рентгеновского характеристического излучения для широкого класса конденсированных сред, которая смогла бы значительно повысить эффективность количественного описания информативных сигналов при исследовании различных материалов с помощью электронных зондов. Изучению этого вопроса и посвящена диссертационная работа Широковой Е.В.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений.

В первой главе представлен литературный обзор, отражающий многообразие существующих физических подходов к описанию пространственного распределения рентгеновского характеристического излучения, возбуждаемого в мишени сфокусированным электронным пучком – электронным зондом. Приведены используемые на практике аналитические выражения для функции распределения рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине $\varphi(\rho z)$, рассмотрены достоинства и недостатки классических подходов расчета поправок и

целесообразности их использования в программном обеспечении микроанализаторов. На основе обзора сформулирована цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание новых подходов к теоретическому описанию физической природы характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным зондом в различных конденсированных средах в зависимости от их химического, изотопного состава. В данной главе автор совершенствует модель количественного описания пространственного распределения энергетических потерь пучка электронов средних энергий, предложенной ранее в этой научной группе и основанной на раздельном учете вкладов поглощенных в конденсированном веществе и обратно рассеянных электронов. Новая модель функции распределения учитывает влияние неупругого рассеяния электронов и пространственную симметрию протекания процесса многократного рассеяния относительно положения координаты максимума распределения поглощенных электронов пучка.

Для количественной оценки возможностей новой модели были использованы хорошо известные из научных публикаций экспериментальные результаты по определению $\varphi(\rho z)$ для широкого круга материалов и различных энергий электронов зонда. Показано, как, используя предлагаемый подход, может быть оценена максимальная глубина генерации РХИ и проведено сравнение результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными для алюминия с энергией пучка электронов 10 и 20 и 25 кэВ; полученные результаты хорошо согласуются с экспериментально определенными значениями при заданных условиях эксперимента.

В третьей главе представлены результаты оценки влияния процессов обратного рассеяния первичных электронов в мишени на генерацию рентгеновского излучения в конденсированном веществе и моделирование процессов поглощения рентгеновского излучения в мишени. Количественное описание этих процессов позволило предложить метод расчета матричной поправки на обратное рассеяние электронов, связанный с учетом вклада обратного рассеяния в процесс ионизации атомных оболочек при первичном возбуждении рентгеновского излучения. Показано хорошее согласие классических экспериментальных данных с

результатами расчетов с использованием предлагаемых методик для широкого диапазона мишеней – практически от алюминия до золота.

В четвертой главе проведена оценка возможности использования разработанных в диссертации матричных поправок в количественном РСМА. Особое внимание уделено сравнению разработанных подходов с существующими методами описания физических процессов взаимодействия электронов с веществом и генерации рентгеновского излучения. Для оценки новых возможностей количественного микроанализа при использовании разработанных подходов приведен массив результатов сравнения интенсивности рентгеновского характеристического излучения различных составов (Si-N, U-Fe, Cu-Ni, Au-Cu, Ti-B, Ta-B, W-C, Mo-B, Fe-N, Al-Fe, Fe-C, Al-B, U-C) с экспериментальными данными, собранными в работах Pouchou J.L. и Pichoir F., а также Ziebold T.O. и Ogilvie R.E. Поправка на торможение первичных электронов в образце рассчитывалась тремя способами по методикам программы CITZAF Д. Армстронга, разработанной Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST): Armstrong/Love Scott, Heinrich/Duncumb-Reed и Pouchou and Pichoir-Simplified. Показано, что абсолютные средние арифметические значения относительной ошибки для определенного состава при различных значениях энергии первичных электронов принимают значения от 0,29% до 4,73%. Следует отметить, что точность расчетов новых выражений также зависит от точности выбранной модели поправки на торможение. В некоторых случаях вклад данной поправки в общее значение интенсивности достаточно велик и может существенно влиять на расчет. Например, для состава Al-B среднее значение ошибки составляет 4,38% (поправка на торможение рассчитана по методике Armstrong/Love Scott) или 1,53% (поправка на торможение рассчитана по методике Pouchou and Pichoir-Simplified).

Полученные в четвертой главе матричные поправки с допустимой погрешностью одинаково хорошо позволяют проводить КРСМА для различных составов.

Большой интерес вызывает возможность применения полученных диссертантом поправок для определения массового коэффициента поглощения РХИ в веществе μ . Решение подобной задачи может иметь большую важность в случае,

когда коэффициенты μ экспериментально не определены. Неточность массовых коэффициентов ослабления больше всего сказывается вблизи областей краев поглощения. Одним из таких случаев является поглощение L_α -линии серебра в золоте. Сравнение было проведено для следующих значений μ : 1957,8, 2500, 2940 и 3500 [см²/г] соответственно.

При проведении расчетов были апробированы полученное выражение для матричной поправки на поглощение первичного излучения и обратное рассеяние электронов совместно с поправкой на тормозную способность вещества, представленной в работе Н.Н. Михеева. Полученное оптимальное значение коэффициента массового поглощения составляет 2940 [см²/г], которое позволяет достигнуть хорошего соответствия расчета эксперименту работы Т.О. Ziebold и R.E. Ogilvie.

Практическая значимость данной диссертационной работы определяется следующими результатами, которые могут быть рекомендованы для практического использования: полученное выражение функции распределения РХИ по массовой толщине и новые матричные поправки могут быть использованы в программном обеспечении микроанализаторов при проведении ZAF-коррекции, а также для решения задач рентгеновского микроанализа, связанных с оценкой локальности проводимых измерений, выбором условий генерации рентгеновского излучения (например, энергии первичных электронов) соответствующих минимальному пространственному разрешению микроанализа, при решении различных задач, связанных с определением области возбуждения катодолюминесценции (например, при моделировании зависимости интенсивности катодолюминесценции от энергии электронов пучка для идентификации параметров полупроводниковых материалов).

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы. Результаты диссертационного исследования Широковой Е.В. могут быть использованы на предприятиях, в научно-исследовательских центрах и институтах, деятельность которых связана с разработкой новых перспективных материалов, диагностикой микрообластей различных материалов (таких как ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, ФГБОУ ВО «Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ФГБУН Геологический институт СО РАН, ФГБУН «Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого» УрО РАН т.п).

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- 1) в новых подходах к теоретическому описанию физической природы характеристического рентгеновского излучения, возбуждаемого электронным зондом в конденсированном веществе в зависимости от его химического состава и разработанном на этой основе новом выражении для функции распределения РХИ по массовой толщине, апробированном при решении задач КРСМА для широкого круга элементов: от бора по уран – при энергиях пучка электронов от 4 до 30 кэВ;
- 2) в методиках расчета поправки на поглощение РХИ и на обратное рассеяние электронов пучка в конденсированном веществе на основе новой функции распределения РХИ по массовой толщине мишени.

Диссертационная работа не лишена недостатков. В качестве таковых укажем следующие:

1. В п. 1.4 указывается, что функция пространственного распределения энергетических потерь зависит от трех пространственных координат (выражение 1.21), но при дальнейших расчетах в работе используется одномерная модель (выражение 2.1), обоснование которой не приводится.

2. В п.2.1.4 приводится сравнение результатов расчетов по полученной в работе формуле для интенсивности характеристического рентгеновского излучения с результатами расчета с использованием метода Монте-Карло, из которого видно, что эти результаты достаточно близки. Однако далее в п. 2.2 приводится сравнение экспериментальных данных (распределение интенсивности рентгеновского излучения по глубине) с расчетами по формуле, полученной в диссертационной работе, при этом не проводится сравнения с расчетами по методу Монте-Карло, что представляется не совсем корректным.

3. В п.3.1 при сравнении экспериментальной и рассчитанной зависимости величины поправки на поглощение указывается на различие результатов измерений

и расчетов для золота. Вместе с тем, из приведенных рисунков видно, что несовпадение экспериментальных данных с результатами расчета наблюдается так же для характеристической линии алюминия в сплаве алюминий-магний при энергии 20 кэВ. Объяснение этого различия не представлено.

4. В работе имеется ряд погрешностей, связанных с оформлением и формулировками:

- В подписях к некоторым рисункам используется буквенное обозначение функций вместо названия физической величины, описываемой этой функцией (например, подпись к рисунку 2.4).

- В таблице 3 не указано какому элементу принадлежит характеристическая линия, что в ряде случаев, например Cu-Ni, затрудняет понимание таблицы.

Указанные замечания являются незначительными и не влияют на надежность и обоснованность сделанных выводов, и общую положительную оценку диссертационной работы Е.В. Широковой.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным настоящим Положением о присуждении ученых степеней.

Диссертация Широковой Екатерины Васильевны является законченной научно-квалифицированной работой, в которой на основе изучения физической природы зависимости рентгеновского излучения от химического состава конденсированного вещества, рассмотрения основных физических закономерностей взаимодействия пучка киловольтных электронов с мишенью предложен новый подход к количественному описанию характеристического рентгеновского излучения, вышедшего из мишени. Новое выражение функции распределения РХИ по массовой толщине учитывает основные физические закономерности взаимодействия пучка киловольтных электронов с конденсированным веществом, а разработанные на ее основе матричные поправки на поглощение РХИ и обратное рассеяние электронов апробированы при решении задач КРСМА для широкого круга элементов: от бора по уран – при энергиях пучка электронов от 4 до 30 кэВ.

Основные результаты работы опубликованы в 19 статьях, в т.ч. в 7 статьях в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ, докладывались на 7 международных и 17 российских конференциях, симпозиумах и школах-семинарах.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают ее содержание.

В целом диссертация обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. По актуальности, научной и практической значимости полученных результатов, степени новизны диссертационная работа соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденным постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 02.08.2016), а ее автор, Широкова Екатерина Васильевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа Широковой Екатерины Васильевны была заслушана, обсуждена и одобрена на заседании научного семинара "Рентгеновская оптика" 18 октября 2016 г протокол №8.

Отзыв утвержден на Ученом совете ИПТМ РАН 24 октября 2016 г. протокол №14

Руководитель семинара

д-р. физ-мат. наук,
ведущий научный сотрудник ИПТМ РАН
Барabanенков Михаил Юрьевич

Подпись д-р. физ-мат. наук
Барabanенков М. Ю. заверяю

Ученый секретарь ИПТМ РАН
д-р. физ-мат. наук
Редькин Аркадий Николаевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6, тел. 8-(49652)-44058,
e-mail: general@iptm.ru,
сайт: <http://www.iptm.ru>.