

УДК 543.428

## ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СПЕКТРОСКОПИИ ПИКОВ УПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© 2022 г. В. П. Афанасьев<sup>1</sup>, \*, Л. Г. Лобанова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский университет “МЭИ”, Москва, Россия

\*E-mail: vaf@vaf.su

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 24.12.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Разработана малоугловая теория упругого отражения электронов от многокомпонентных образцов. Разработан метод описания сигналов спектроскопии пиков упруго отраженных электронов (СПУОЭ) с учетом эффекта многократного упругого рассеяния. Показано, что приближение прямолинейных траекторий с приемлемой точностью описывает сигнал СПУОЭ.

DOI: 10.31857/S0367676522050039

### ВВЕДЕНИЕ

Создание аппаратуры, позволившей успешно определять пики электронов, квазиупруго отраженных (не попавших в неупругий канал рассеяния) от различных ядер многокомпонентного образца с энергетическим разрешением, удовлетворяющем критерию Релея, привело к разработке нового метода анализа поверхности твердого тела [1–4]. Открылась новая возможность электронной спектроскопии – определять атомы исследуемой мишени по величине атомной массы. Широкий спектр приложений новой разновидности электронной спектроскопии (ЭС), названной спектроскопией пиков упруго отраженных электронов (СПУОЭ), был ярко продемонстрирован в работах Мартена Воса [1–7], который назвал данную методику электронным Rutherford back scattering – ERBS.

На рис. 1 представлен характерный СПУОЭ спектр. Начальная энергия пучка электронов определяется критерием Релея. В данном случае расстояние между пиками превышает ширину каждого из пиков, что позволяет определить площади под пиками, которые определяют интенсивности потоков упруго отраженных электронов.

С помощью СПУОЭ стало возможным фиксировать в образцах изотопы водорода и гелия. С появлением СПУОЭ возникла потребность создания методики обработки экспериментально измеренных спектров для получения количественной информации о послойном составе исследуемой

мишени. Это привело к необходимости решения ряда задач, а именно:

1. Задача определения площади под пиком, сформированным упруго отраженными электронами, связана с вычитанием фона, созданного неупруго рассеянными электронами. Похожая проблема возникает и в рентгеновской фотоэлектрон-

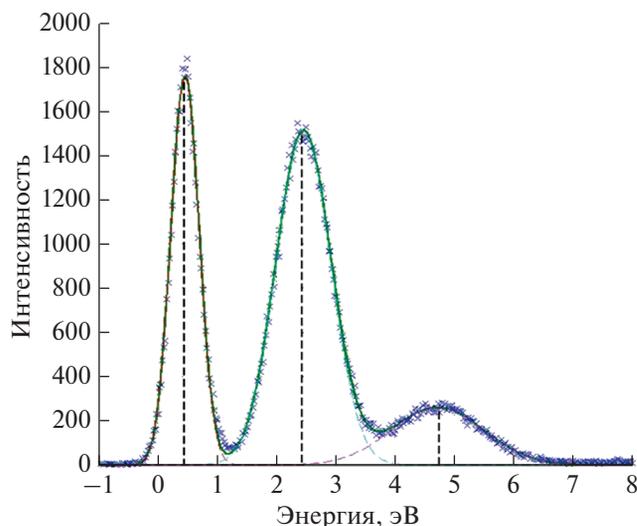
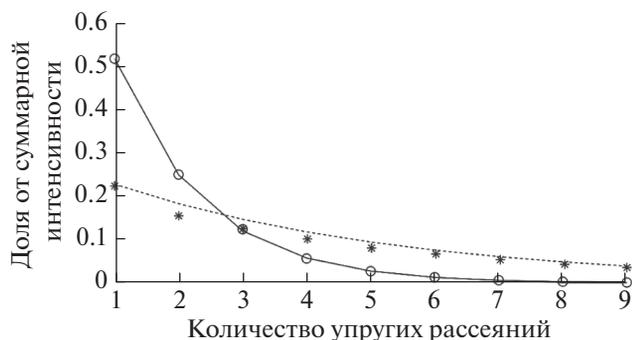


Рис. 1. Энергетический спектр электронов, упруго отраженных от многослойной мишени, угол рассеяния  $120^\circ$ ,  $E_0 = 40$  кэВ, слой золота и нитрида кремния на монокристалле кремния.



**Рис. 2.** Суммарная интенсивность электронов, упруго отраженных от всех компонент соединений  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HfO}_2$ , являющаяся результатом однократного, двукратного и т.д. процессов упругого рассеяния. Сплошная и пунктирная линии — расчет для  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HfO}_2$  соответственно на основе теории, представленной в настоящей работе, кружки и звездочки — МК расчет [20] для  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HfO}_2$  соответственно.

ной спектроскопии (РФЭС) [8]. В работах [9–13] представлены методы решения данной проблемы.

2. Другой задачей, требующей однозначного ответа, является учет влияния многократного упругого рассеяния на уширение и смещение пика упруго отраженных электронов в однокомпонентных образцах. В случае однократного упругого рассеяния электрона на ядре на угол  $\gamma$  происходит потеря энергии, следующая из законов сохранения энергии и импульса:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos \gamma) = \frac{4m}{M} E_0 \sin^2 \frac{\gamma}{2}, \quad (1)$$

где  $m$  и  $M$  — массы электрона и ядра соответственно,  $E_0$  — энергия налетающего электрона. Из (1) следует, например, что при двукратном рассеянии на углы  $\gamma/2$  электрон попадает в энергоанализатор с меньшей потерей энергии, чем при однократном рассеянии на угол  $\gamma$ . Таким образом, многократное упругое рассеяние приводит как к уширению, так и смещению пика упруго отраженных электронов в область меньших потерь энергии. Подробный анализ влияния данного эффекта на СПУОЭ сигнал в однокомпонентных материалах представлен в работе [14].

3. Последовательный учет влияния многократного упругого рассеяния на интенсивность сигнала СПУОЭ в многокомпонентных образцах. Решению этой задачи посвящена настоящая работа.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время разработан ряд методик, которые можно использовать для обработки сигналов СПУОЭ [15–19]. Наибольшую точность в расчете интенсивностей пиков можно получить, используя ОКГ методику (метод Освальда–Кас-

пера–Гауклера) [15]. Необходимость учета многократного рассеяния иллюстрирует рис. 2, на котором представлено сравнение результатов расчета интенсивностей пиков упруго отраженных электронов, полученных на основе ОКГ методики и рассчитанных по методу Монте-Карло [20].

Расчеты, представленные в виде пунктирной и сплошной линий на рис. 2, получены на основе ОКГ теории [17, 18]. Если следовать последовательному выводу ОКГ описания интенсивностей пиков упруго отраженных электронов, представленному в работах [17, 18], то формулы, полученные в работах [15–19], применимы для вычисления суммарного сигнала от всех компонент образца, но не от отдельных атомов соединения. Это утверждение подтверждается хорошим совпадением ОКГ расчетов с результатами МК моделирования. Попытки использовать ОКГ философию, представленную в работе [15], для вычисления интенсивностей пиков электронов, упруго отраженных от отдельных компонент мишени, приводят к неадекватным результатам, что показано нами в работе [21].

Из результатов, представленных на рис. 2, следует, что вклад многократного рассеяния является определяющим в формировании пика упруго отраженных электронов. Существенный вклад многократное рассеяние вносит в случае  $\text{HfO}_2$ , поскольку у двуокиси гафния высокое значение альбеда для однократного рассеяния —  $\lambda = 0.799$ :

$$\lambda = \frac{\sum_k n_k \sigma_{elk}}{\sum_k n_k \sigma_{elk} + \sigma_{in} \sum_k n_k}. \quad (2)$$

Здесь:  $\sigma_{elk}$  — интегральное сечение упругого рассеяния на  $k$ -ой компоненте соединения,  $\sigma_{in}$  — интегральное сечение неупругого рассеяния в соединении,  $n_k$  — концентрация  $k$ -ого компонента соединения. Чем ближе величина  $\lambda$  к единице, тем меньше вероятность того, что электрон, потеряв энергию, не попадет в пик упруго отраженных электронов.

Особый интерес представляют ситуации, когда в многокомпонентной мишени сечение упругого рассеяния на одной из компонент значительно превышает сечение упругого рассеяния на интересующей нас компоненте.

Примером здесь могут служить углеводородные образцы, в которых, если опираться на сечение Резерфорда, дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на углероде в 36 раз превышает дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на водороде. Рассмотрим схемы формирования пика упруго отраженных электронов от водорода. Из рис. 3 следует, что электрон до и после отражения на большой угол, равный  $\theta + \theta_0$ , будет совершать многократные малоугловые упру-

гие рассеяния на углы  $\delta$  преимущественно на угле-  
роде. Указанные многократные упругие рассеяния  
могут привести к смещению пика упруго отра-  
женных электронов от водорода. Рассмотрим ве-  
личину потери энергии электронов  $-\Delta E$  при  
многократных рассеяниях на угол  $\delta$  на угле-  
роде на отрезке  $ds$ , учитывая, что однократная потеря  
энергии определяется формулой (1):

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta E}{ds} &= \frac{2m}{M_C} E_0 n_C \int_0^\pi \omega_{eIC}(\delta) (1 - \cos\delta) \sin\delta d\delta = \\ &= \frac{4m}{M_C} E_0 n_C \sigma_{trC} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{1}{l_{trC}}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь:  $n_C$  – концентрация углерода в соедине-  
нии,  $\omega_{eIC}$  – дифференциальное сечение упругого  
рассеяния электрона на угле-роде,  $\sigma_{trC}$  – инте-  
гральное транспортное сечение рассеяния элек-  
трона на угле-роде.

Поскольку упругий пик формируют электро-  
ны, средний пробег которых не превышает сред-  
ней длины свободного пробега между двумя не-  
упругими соударениями –  $l_{in}$  или IMFP (Inelastic  
Mean Free Path), то потеря энергии электронов,  
многократно упруго рассеявшихся на угле-роде,  
составит величину:

$$\Delta E_{eIC} = \frac{4m}{M_C} E_0 \frac{l_{in}}{l_{trC}}. \quad (4)$$

Здесь:  $m$  – масса электрона,  $M_C$  – масса ядра ато-  
ма углерода,  $l_{tr}$  – длина транспортного пробега  
электрона.

Оценки показывают, что для стандартных усло-  
вий проведения СПУОЭ экспериментов  $\Delta E_{eIC}$  со-  
ставит сотые доли эВ.

Процессы упругого рассеяния на угле-роде на  
углы  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , за счет которых электрон после упру-  
гого рассеяния на ядре водорода попадает в энер-  
гоанализатор, приведут к большей или меньшей  
потере энергии при отражении от ядра водорода:

$$d\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos(\gamma \pm \delta)). \quad (5)$$

После интегрирования по  $\delta$  находим разброс  
энергий, приводящий к энергетическому ушире-  
нию пика упруго отраженных электронов:

$$\Delta E_0 = \frac{2m}{M_0} E_0 \int_{-1}^1 \sin\delta d\delta \cos(\gamma \pm \delta) x_{eIH}(\delta) \ll 0.1 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Здесь:  $x_{eIH}$  – нормированное на единицу диффе-  
ренциальное сечение упругого рассеяния элек-  
трона на водороде. Представленные оценки по-  
казывают, что при наличии тяжелой компоненты  
в многокомпонентной мишени мы не сможем  
экспериментально зарегистрировать эффект сме-  
щения (5) или уширения (6) СПУОЭ пика. В  
определенной степени на это влияет факт пре-

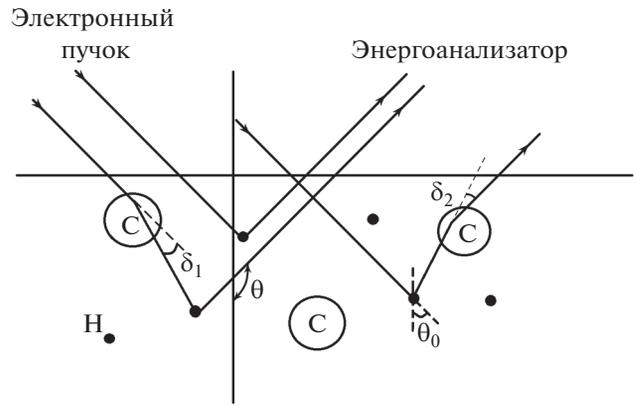


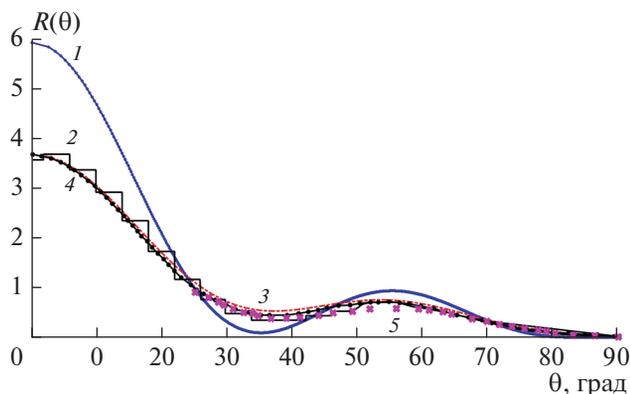
Рис. 3. Схема процессов однократного и двукратного  
процессов упругого рассеяния, приводящих к форми-  
рованию пика электронов, упруго отраженных от  
соединения  $\text{CH}_2$ . Схематически представлены сече-  
ния упругого рассеяния на угле-роде (кружок) и водо-  
роде (черная точка).

имущественного рассеяния на тяжелой компо-  
ненте: в (5) и (6) в знаменате стоит  $M_0$  – масса тя-  
желой компоненты.

В СПУОЭ экспериментах отношение концен-  
траций компонент соединения определяется по  
отношению площадей под пиками электронов,  
упруго отраженных от различных компонент ми-  
шени. Площади под пиками при адекватно выпол-  
ненном вычитании неупругого фона (неупругие  
потери энергии электроном) мы отождествляем с  
плотностью потока электронов, упруго отражен-  
ных от конкретной компоненты соединения, или  
интенсивностями пиков. Поэтому основной целью  
настоящей работы является определение влияния  
многократного упругого рассеяния на отношение  
интенсивностей пиков упруго отраженных элек-  
тронов в многокомпонентных образцах.

ОКГ решение строится на основе Нейманов-  
ского ряда [16–18], из чего следует невозмож-  
ность определения интенсивностей пиков элек-  
тронов, упруго отраженных от каждой компонен-  
ты соединения в отдельности. Для вычисления  
интенсивностей конкретных пиков воспользуем-  
ся методами, описанными в работах [19, 22, 23].  
Решение, полученное в приближении прямоли-  
нейных траекторий (straight line approximation –  
SLA), для суммарной по всем компонентам со-  
единения интенсивности пиков упруго отражен-  
ных электронов:

$$\begin{aligned} R_{SLA}(\mu_0, \mu) &= \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \sum_j \beta_j \cdot x_j(\mu_0, \mu) = \\ &= \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} x(\mu_0, \mu), \end{aligned} \quad (7)$$



**Рис. 4.** Угловое распределение электронов, упруго отраженных от золота. Зондирование по нормали, энергия зондирующих электронов 5 кэВ. 1 – SLA приближение – формула (7), 2 – МК моделирование [24], 3 – модифицированное малоугловое приближение (9), 4 – расчет на основе метода дискретных ординат (MDOM) [23], 5 (крестики) – эксперимент [25].

для интенсивности  $j$ -го пика упруго отраженных электронов:

$$R_{SLA_j}(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \frac{\beta_j \cdot \lambda \cdot x_j(\mu_0, \mu)}{1 - \lambda}. \quad (8)$$

Решение, полученное в малоугловом приближении на основе метода инвариантного погружения [19, 22], выглядит следующим образом:

$$R_j(\mu_0, \mu) = \frac{\mu_0 \mu}{\mu_0 + \mu} \beta_j \cdot \lambda \cdot \alpha \cdot \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2} P_l \times \\ \times \left( \mu_0 \mu + \sqrt{1 - \mu_0^2} \sqrt{1 - \mu^2} \right) \times \\ \times \frac{x_j^l [\lambda + \alpha(1 - \lambda)] - x_j^l \lambda}{\left[ (1 - x_j^l) \lambda + \alpha(1 - \lambda) \right] [\lambda + \alpha(1 - \lambda)]}. \quad (9)$$

В отличие от результатов, представленных в работе [23], в (9) присутствует корректирующий коэффициент  $\alpha$ , который корректно выправляет распределение упруго отраженных электронов по длинам пробега в мишени в области малых пробегов – пробегов, величина которых составляет порядка нескольких длин неупругого пробега электрона, т.е. пробегов, характерных для упруго отраженных электронов. При выводе (9) был сделан ряд допущений: малоугловое приближение и выполнение процедуры аналитического продолжения на область значений полярных углов, в которой ортогональны полиномы Лежандра. Коэффициент  $\alpha$  позволяет устранить неточности, которые возникают при применении этих приближений. Коэффициент  $\alpha$  не зависит от элементного состава мишени и энергии зондирующего потока электронов и равен примерно двум, но допускается плавная коррекция  $\alpha \sim 2$ . Для однокомпонентных ми-

шеней расчеты на основе (9) совпадают с результатами, полученными с помощью кода DOM [23], результатами МК вычислений [24] и экспериментальными данными [25], что демонстрирует рис. 4.

На рис. 5 представлено отношение интенсивностей пиков  $R_H/R_C$  и  $R_O/R_{HF}$ , т.е. величина, непосредственно измеряемая в экспериментах. Эти вычисления выполнены на основе SLA приближения (8) и модифицированного малоуглового приближения (9). Из графиков на рис. 5 следует, что погрешность, допускаемая в SLA – приближении, не превышает 15%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано определяющее влияние многократного упругого рассеяния на интенсивность пика упруго отраженных электронов. Показана несостоятельность ОКГ модели для расчета интенсивностей пиков упруго отраженных электронов от отдельных компонент мишени сложного состава. Отмечается масштаб ошибок, возникающих при использовании ОКГ модели для многокомпонентных мишеней в трактовке, представленной в работе [15].

Сравнение результатов расчетов методами дискретных ординат [23] и МК моделирования [24] с результатами проведенного анализа продемонстрировало высокую точность расчетов интенсивностей пиков электронов, упруго отраженных от отдельных компонент мишени на основе модифицированной малоугловой теории (9).

Установлен факт удовлетворительного описания угловых распределений упруго отраженных электронов в приближении прямолинейных траекторий – SLA (см. (7) и (8)). SLA приближение качественного определяет относительные интенсивности пиков упруго отраженных электронов с погрешностью, не превышающей 15%. Отмеченные обстоятельства указывают на существование простой методики обработки спектров СПУОЭ на основе элементарных формул (7) и (8). При определении относительных концентраций расчетная схема упрощается, поскольку не требуются данные о неупругих потерях энергии в соединениях. Проводя аналогию с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, успех которой в большой степени обусловлен возможностью обработки сигналов в рамках простой SLA модели, можно ожидать повышения интереса к СПУОЭ – методике, обладающей широким набором приложений [1–7, 14, 26, 27], например, возможностью на базе стандартного оборудования для электронной спектроскопии измерять послойные профили изотопов водорода.

Исследование выполнено в Национальном исследовательском университете “МЭИ” при финансовой поддержке Министерства науки и выс-

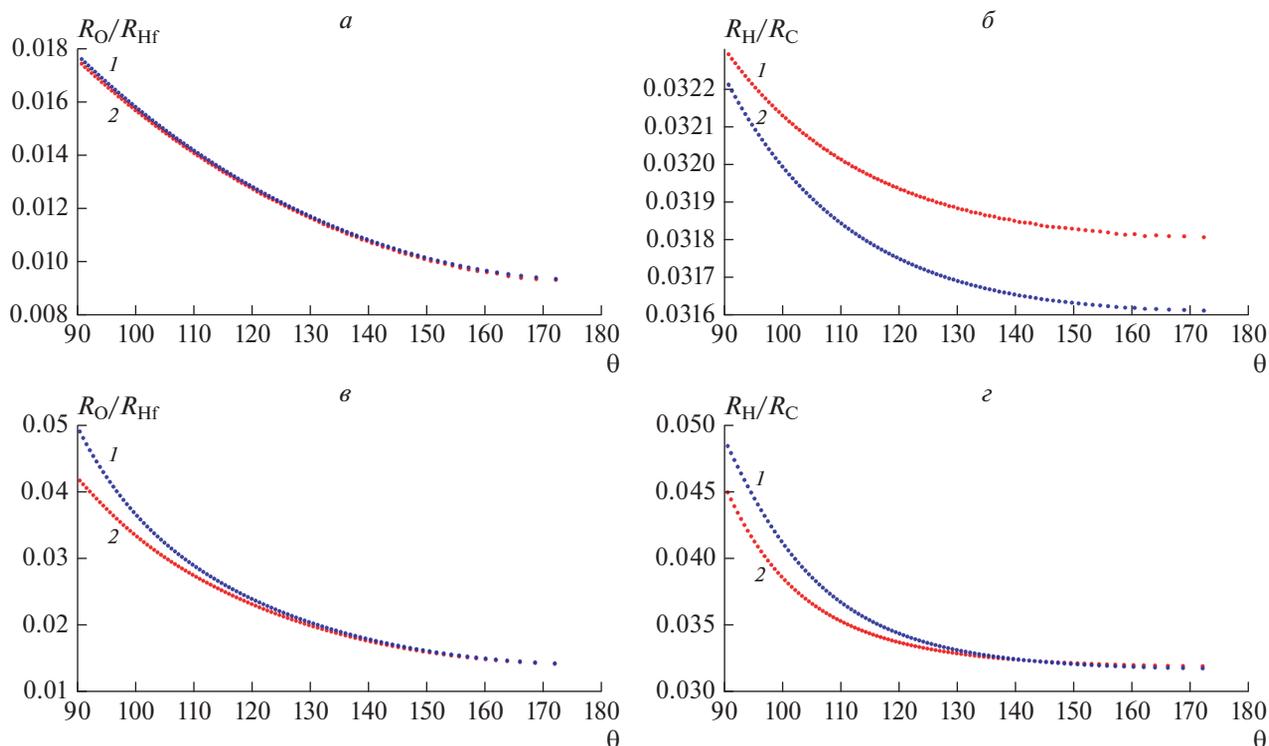


Рис. 5. Отношение интенсивностей пиков  $R_H/R_C$  и  $R_O/R_{Hf}$ , вычисленные на основе: 1 – SLA приближение (8); 2 – модифицированное малоугловое приближение (9): нормальное падение (а, б); зондирование под скользящим углом  $20^\circ$  (в, з).

шего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № FSWF-2020-0023.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vos M. // Ultramicroscopy. 2002. V. 92. No. 3. P. 143.
- Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L. // Surf. Interface Analysis. 2016. V. 48. No. 7. P. 415.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Sci. 2006. V. 600. No. 10. P. 2070.
- Vos M., Went M.R. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2007. V. 155. No. 1–3. P. 35.
- Vos M., Went M.R. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. No. 20. Art. No. 205407.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Sci. 2007. V. 601. No. 6. P. 1536.
- Vos M., Went M.R. // Surf. Interface Analysis. 2007. V. 39. No. 11. P. 871.
- Hofmann S. Auger- and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science. V. 49. Berlin: Springer Science & Business Media, 2012. 505 p.
- Афанасьев В.П., Бодиско Ю.Н., Грязев А.С. и др. // Вестник МЭИ. 2020. № 5. С. 89.
- Afnas'ev V.P., Bodisko Yu.N., Gryazev A.S. et al. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2020. V. 14. No. 6. P. 1324.
- Kostanovskiy I.A., Afnas'ev V.P., Naujoks D., Mayer M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2015. V. 202. P. 22.
- Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С. и др. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2019. № 9. С. 44; Afnas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S. et al. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2019. No. 9. P. 44.
- Afnas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1370. No. 1. Art. No. 012063.
- Afnas'ev V.P., Afnas'ev M.V., Lubenchenko A.V. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2010. V. 177. No. 1. P. 35.
- Oswald R., Kasper E., Gaukler K. H. // J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 1993. V. 61. No. 3–4. P. 251.
- Salvat-Pujol F., Werner W.S.M. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. No. 19. Art. No. 195416.
- Афанасьев В.П., Капля П.С., Лисицына Е.Д. // Поверхн. Рентген., синхротрон. нейтрон. исслед. 2016. № 3. С. 66.
- Afnas'ev V.P., Efremenko D.S., Kaplya P.S. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2016. V. 210. P. 16.
- Afnas'ev V.P., Naujoks D. // Phys. Stat. Sol. 1991. V. 164. No. 1. P. 133.
- Vos M., Marmitt G.G., Grande P.L. // Surf. Interface Analysis. 2016. V. 48. No. 7. P. 415.

21. Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Lobanova L.G. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1683. No. 3. Art. No. 032004.
22. Afanas'ev V.P., Naujoks D. // Z. Phys. B. Cond. Mat. 1991. V. 84. No. 3. P. 397.
23. Afanas'ev V.P., Budak V.P., Efremenko D.S., Lubenchenko A.V. // J. Surf. Invest. X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2010. V. 4. No. 3. P. 488.
24. Zemek J., Jiricek P., Werner W.S.M. et al. // Surf. Interface Analysis. 2006. V. 38. No. 4. P. 615.
25. Бронштейн И.М., Пронин В.П. // ФТТ. 1975. Т. 17. С. 2086.
26. Yubero F., Rico V.J., Espinos J.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. No. 8. Art. No. 084101.
27. Yubero F., Tokesi K. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. No. 8. Art. No. 084101.

## The effect of multiple scattering on the accuracy of determining the concentration of hydrogen isotopes using elastic peak electron spectroscopy

V. P. Afanas'ev<sup>a, \*</sup>, L. G. Lobanova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, 111250 Russia

\*e-mail: vaf@vaf.su

A small-angle theory of elastic reflection of electrons from multicomponent materials is constructed. A method for interpreting the signals of the elastic peak electron spectroscopy (EPES) is developed, considering the multiple scattering effect. It is shown that straight line approximation describes the EPES signal with acceptable accuracy.