

На правах рукописи

Батраков Александр Алексеевич

Послойный анализ водорода в конструкционных  
материалах на основе спектроскопии  
отраженных электронов

Специальность: 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва – 2011

Работа выполнена в Московском энергетическом институте (техническом университете)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
доцент Афанасьев Виктор Петрович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Борисов Анатолий  
Михайлович

кандидат физико-математических наук,  
Спицын Александр Викторович


Ведущая организация Объединенный институт высоких  
температур РАН

Защита состоится “22” июня 2011 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.05 при Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31, конференц-зал К-608 корпуса «К».

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан “\_\_” мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.130.05, доктор физико-  
математических наук



И.В. Евсеев

## **Актуальность темы исследования**

Исследования взаимодействия изотопов водорода с различными конструкционными материалами проводятся на протяжении многих лет. Накопление водорода в магистральных трубопроводах приводит к охрупчиванию труб, что является причиной аварий, наиболее часто встречающихся на газо- и нефтепроводах. Изучение взаимодействия водорода с различными материалами является основной задачей водородной энергетики. В последнее время интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными конструкционными материалами связан с проблемами, возникающими в управляемом термоядерном синтезе. Основными компонентами термоядерной плазмы являются изотопы водорода – дейтерий и тритий, а так же продукты термоядерной реакции.

Наиболее подверженный влиянию плазмы элемент в создаваемом экспериментальном термоядерном реакторе ИТЭР является дивертор. Под воздействием плазмы будет происходить распыление защитных пластин дивертора, содержащих углерод. В результате на поверхности камеры реактора, в щелях и откатных патрубках будут образовываться углеводородные пленки. Для исследования процесса образования, а также самих углеводородных пленок созданы плазмогенераторы, моделирующие процессы взаимодействия плазмы с материалами «первой стенки» термоядерных реакторов. Послойный анализ концентрации изотопов водорода в «первой стенке» позволяет определить количество накопленного радиоактивного трития. Стоит отметить, что дейтерий и тритий являются исходными компонентами для термоядерной реакции. Использование в качестве топлива  $^3\text{He}$  в настоящее время затруднительно, однако в этом случае необходимость в использовании дейтерия сохраняется.

Существует ряд методов позволяющих детектировать изотопы водорода, такие как метод ядерных реакций, метод быстрых атомов отдачи и методы, основанные на нейтронном рассеянии. Широко известный метод – термодесорбционная спектроскопия не позволяет проводить послойный анализ концентрации химически связанного водорода, а дает данные о количестве изотопов водорода во всем образце.

В данной работе предложено использовать для послойного анализа концентрации водорода методы электронной спектроскопии, в конструкционных материалах подверженных воздействию термоядерной плазмы. Исследованы углеводородные пленки с использованием усовершенствованных методов электронной спектроскопии.

## **Цели и задачи исследования**

Целью данной работы, является разработка методики послойного анализа концентрации водорода в конструкционных материалах, обращенных

к плазме, на основе двух методов спектроскопии отраженных электронов: спектроскопия упругоотраженных электронов (СУОЭ) и спектроскопия отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергии (СОЭ).

Требования к экспериментальному оборудованию для двух вышеуказанных методик различно. Метод СОЭ возможно реализовать на стандартном аналитическом оборудовании, например: Оже-спектрометре. Применение СУОЭ требует высоких технических характеристик экспериментального оборудования. Отдельной задачей является обработка полученных экспериментальных данных.

Реализация намеченной цели в данной работе требует решения следующих задач:

1. Разработать методику получения экспериментальных спектров отраженных электронов от углеводородных пленок необходимых для реализации метода СОЭ.
2. Разработать методику интерпретации экспериментальных спектров отраженных электронов для послойного анализа водорода.
3. Провести исследование влияния на формы пика упругоотраженных электронов многократного упругого рассеяния на основе данных полученных статистическим моделированием.

### **Объект исследования**

Объектом исследования является взаимодействие плазмы с конструкционными материалами термоядерного реактора. Термоядерная плазма приводит к распылению углерода, как более легкого компонента дивертора, с образованием углеводородных пленок на поверхности камеры.

### **Предмет исследования**

Предметом исследования является послойный анализ водорода в углеводородных пленках, которые были образованы под действием плазмы в термоядерном реакторе.

### **Методологическая и теоретическая основа исследования**

Методологическую основу исследований составляют методы получения экспериментальных энергетических спектров отраженных электронов.

Необходимо отметить пионерские работы В.Е. Козлета, в области получения спектров отраженных электронов. Среди советских ученых необходимо отметить Э.И. Рау, В.В. Макарова, И.М. Бронштейна и В.П. Пронина.

Значительный вклад в развитие экспериментов, необходимых для СУОЭ, внесли австралийские ученые М. Вос и М. Вент.

Теоретическую основу исследований составляют методы решения уравнения переноса электронов в твердом теле и методы имитационного моделирования Монте-Карло.

Решения уравнения переноса статистическими методами заложили советские ученые Г.А. Михайлов и И.М. Соболев. Среди зарубежных ученых следует отметить работы В.С.М. Вернера и С. Тугаарда связанные с решением уравнения переноса.

Существенное значение имеют современные расчеты по определению сечений упругого и неупругого рассеяния электронов, которые выполнили: А.Ф. Аккерман, А. Яблонский, Ф. Сальват, С. Танума и С. Паула.

Решение граничных задач для уравнения переноса основывается на работах С. Чандрасекара и В.А. Амбарцумяна. Основу метода интерпретации спектров отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергии разработали В.П. Афанасьев и А.В. Лубенченко.

### **Информационная база исследования**

Информационные источники, использованные в работе: а) научные источники в виде данных и сведений из книг, журнальных статей, научных докладов и отчетов, материалов научных конференций и семинаров; б) официальные документы в виде положений, инструкций и проектов; в) результаты собственных расчетов и проведенных экспериментов в лаборатории физической кинетики кафедры ОФиЯС МЭИ (ТУ), а также в НОЦ «Нанотехнологии» МЭИ (ТУ).

### **На защиту выносятся следующие результаты, содержащие научную новизну**

1. Впервые создана методика количественного анализа концентрации водорода в конструкционных материалах на глубине до 1 мкм на основе спектроскопии отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергий.

2. Впервые разработана методика проведения экспериментов по получению спектров отраженных электронов необходимых для реализации предлагаемой методики количественного анализа концентрации водорода.

3. Впервые получены послойные профили концентрации водорода в углеводородных пленках, созданных в плазменном генераторе PSI-2, на основе спектроскопии отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергий.

4. Впервые выявлено влияние процесса многократного рассеяния на форму и интенсивность пиков упругоотраженных электронов.

### **Научная и практическая значимость исследований**

Разработанная методика определения послойного анализа водорода является неразрушаемым методом, поэтому применение данного метода

возможно в различных областях науки и техники. Возможно применить представленный метод в следующих направлениях: анализ состояния узлов и агрегатов термоядерного реактора, которые взаимодействуют с плазмой, а именно накопление радиоактивного изотопа водорода – трития; исследование трубопроводов для выявления количества накопленного водорода, который ведет к водородному охрупчиванию и выходу из строя труб; изучение взаимодействия водорода с различными материалами, используемыми в водородной энергетике.

### **Апробация результатов исследования**

По теме исследований опубликовано 16 печатных работ, 3 из которых в рецензируемых научных журналах и изданиях определенных ВАК. Результаты работы докладывались и обсуждались на:

- Курчатовских молодежных научных школах (Москва, РНЦ Курчатовский институт, 2006, 2007, 2008, 2009 года);
- международных научно-технических конференциях студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, МЭИ (ТУ), 2007, 2008, 2009, 2010 года);
- Гагаринских чтениях международных молодежных научных конференциях (Москва, РГТУ МАТИ, 2007, 2008, 2009 года);
- международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Звенигород, 2009 год);
- международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, МГУ, 2010 год);
- национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, РНЦ Курчатовский институт, 2009 год);
- всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, РГТУ МАТИ, 2010 год);
- втором, третьем международном нанотехнологическом форуме «Rusnanotech» (Москва, 2009, 2010 года).

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа содержит 110 страниц текста, включая 43 рисунка, 1 таблицу. Список литературы включает 88 наименований.

## Личный вклад

Материалы и результаты, вынесенные на защиту, получены соискателем самостоятельно, либо с соавторами. Вклад автора заключается в модернизации экспериментальной установки по спектроскопии отраженных электронов, проведение экспериментов по регистрации энергетических спектров отраженных электронов от исследуемых образцов, разработка программы имитационного моделирования взаимодействия электронов с твердым телом, разработка метода интерпретации полученных спектров отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергии, анализ спектров упругоотраженных электронов полученных экспериментально и в результате статистического моделирования.

## Краткое содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы. Обоснована актуальность темы, сформулирована цель и определены задачи исследования, кратко изложена научная новизна и практическая ценность работы, описана структура и объем диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены и обсуждены процессы взаимодействия плазмы с первой стенкой термоядерного реактора. Собраны основные методы анализа водорода в конструкционных материалах, обращенных к термоядерной плазме. Представлены материалы описывающие возможность использования спектроскопии отраженных электронов и спектроскопии упругоотраженных электронов для анализа водорода в конструкционных материалах, обращенных к плазме.

Задачей строящегося экспериментального реактора ИТЭР является демонстрация управляемого термоядерного синтеза. Предполагается, что на реакторе ИТЭР будут проверены и решены основные технические вопросы, которые не могут быть решены на современных установках типа токамак.

Одними из основных проблем управляемого термоядерного синтеза являются: наличие примесей и развитие большого срыва. Примеси создают потоки излучения, которые уносят энергию из центра шнура, тем самым охлаждают электроны и ионы, что делает в значительной степени затруднительным поддержание управляемого синтеза.

Методом решения указанной проблемы является использование в качестве материала первой стенки элементов с малым  $Z$ . Однако обычный реакторный графит малопригоден из-за значительного химического распыления водородом. Использование специальных покрытий на основе бора или бериллия позволяет снизить химическое распыление. В данный момент графит-бериллиевая технология принята в ИТЭР. Очень перспективным направлением является использование литиевых лимитеров.

Другим направлением борьбы с примесями стало создание полоидальных магнитных диверторов. Основным преимуществом дивертора является его значительная удаленность от центра горячей плазмы, что делает затруднительным проникновение примесей в центр шнура. Диверторы используются в большинстве современных токамаках и приняты в ИТЭР.

Основные материалы, из которых будет выполнен дивертор – углерод и вольфрам. Вольфрам в отличие от углерода значительно хуже распыляется водородом, чем углерод. Одной из особенностей углерода является то, что при высоких температурах он не плавится, а сублимируется. В то же время распыление углерода приводит к одному очень неблагоприятному эффекту – попавшие в плазму атомы углерода химически связывают водород и в дальнейшем происходит их осаждение на стенках и в щелях. Указанный эффект очень нежелателен из-за того, что углерод связывает изотоп водорода – тритий, который имеет период полураспада 12,3 года. Контроль содержания трития в материалах первой стенки термоядерной установки играет важную роль в обеспечении безопасности.

Во второй части первой главы представлены основные методы исследования покрытий, основанные на электронной спектроскопии. Традиционные методы исследования на основе электронной спектроскопии, такие как: Оже-электронная спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия не позволяют детектировать водород и его изотопы. Исследование поверхности на содержание водорода проводится методами термодесорбционной спектроскопии. Метод ядерных реакций и спектрометрия атомов отдачи позволяют детектировать изотопы водорода.

Обсуждена возможность использования спектроскопии отраженных электронов для детектирования водорода и спектроскопии упругоотраженных электронов для обнаружения изотопов водорода.

Во второй главе приводится описание метода получения углеводородных пленок, описание экспериментальной установки «Электронный стенд» кафедры ОФиЯС, модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (ЗАО «НТ-МДТ», Россия) в НОЦ «Нанотехнологии» МЭИ (ТУ) и описание метода Монте-Карло, используемого для моделирования спектров упругоотраженных электронов.

Одним из механизмов эрозии углеродных покрытий термоядерных реакторов является химическое распыление с образованием летучих углеводородов (например метана  $\text{CH}_4$ ). Углеводородные радикалы покидают дивертор ИТЭРа, и осаждаются в удаленных от плазмы областях в виде углеводородных пленок. Отношение количества изотопов водорода в этих пленках к количеству атомов углерода является ключевым параметром для оценки накопления трития. Для изучения процесса соединения водорода и углерода в плазменном генераторе PSI-2 (Max-Planck Institute of Plasma Physics,



Germany) были созданы образцы, которые затем исследовались. На рис. 1 представлена схема плазменного генератора PSI-2. Внутренняя трубка нагревается плазмой. Таким образом, избегается потеря углеводородов во внутренних холодных стенках. Метан и дополнительное количество водорода, вводится с целью увеличения давления до 1 Па.

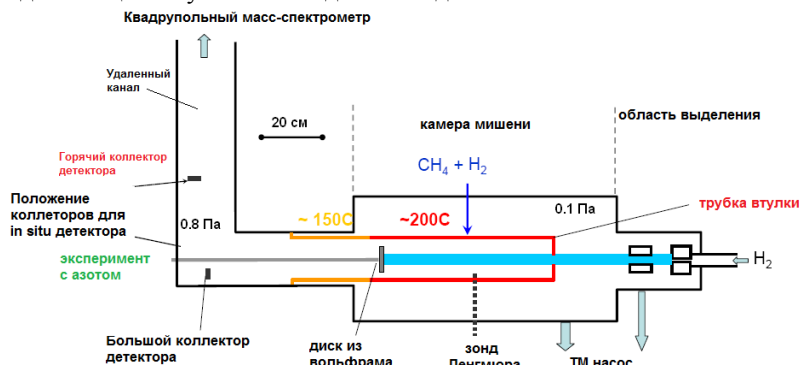


Рис. 1. Схема плазменного генератора PSI-2

Плазменный генератор PSI-2 позволяет производить осаждение углеводородных пленок на образце со скоростью 1 нм/мин. Темп роста толщины слоя углеводорода на стенке трубки ~ 0,01 нм/мин.

В качестве подложки исследуемых образцов использовались пластины из монокристалла кремния. Было создано два образца с различной концентрацией водорода в слое напыленного углеводорода. Толщина углеводородного слоя составляет порядка 100 нм. Измерения проводились с использованием детектора оптической диагностики толщины (эллипсометра). Полученные образцы исследовались на «Электронном стенде» кафедры ОФЯС МЭИ (ГУ) и на модуле электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 в НОЦ «Нанотехнологии» МЭИ (ГУ).

Вакуумная система «Электронного стенда» позволяет проводить эксперименты при давлении в камере порядка  $10^{-5}$  Па. В камере высокий вакуум поддерживается двумя магнитными электроразрядными насосами НОРД-100.

Выполненная модернизация вакуумной системы позволила понизить на порядок рабочее давление в высоковакуумной камере и в два раза повысить производительность высоковакуумных насосов. Более низкое рабочее давление позволило уменьшить влияние остаточных газов на электронный пучок, а улучшенная производительность высоковакуумных насосов позволила увеличить время очистки исследуемых образцов с использованием ионной пушки. Количество полученных положительных ионов в ионной

пушке контролируется с использованием прецизионной системы запуска инертных газов (аргона).

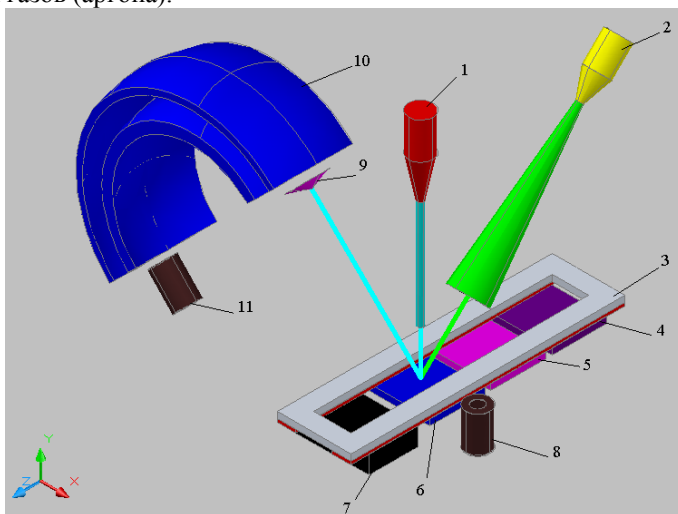


Рис. 2. Принципиальная схема «Электронного стенда» кафедры ОФИЯС

Основные элементы «Электронного стенда» представлены на рис. 2: 1 – электронная пушка; 2 – ионная пушка; 3 – рамка, на которую приклеиваются исследуемые образцы; 4-7 – исследуемые образцы; 8, 11 – цилиндры Фарадея; 9 – входная диафрагма; 10 – полусферический электростатический энергоанализатор.

В данной работе проводились измерения энергетических спектров отраженных электронов, с помощью современного и уникального по своим техническим параметрам модуля электронно-ионной спектроскопии (ЭИС) на базе платформы Нанофаб 25. Модуль электронно-ионной спектроскопии позволяет проводить исследования образцов размерами до  $10 \times 10 \times 8$  мм в условиях сверхвысокого вакуума (до  $2 \cdot 10^{-8}$  Па). Модуль ЭИС предназначен для исследования образцов методами рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии, Оже-спектроскопии, спектроскопии рассеяния ионов. Области научной деятельности в которых возможно использование модуля ЭИС: в микро-, опто- и нанoeлектронике (для анализа наноструктурных материалов и запоминающих сред), в химической технологии (для физико-химических исследований), в технологии материалов и т.п. Спектрометр характеристических потерь электронов SPECS PNOIBOS 225, обеспечивающий регистрацию отраженных электронов с энергиями до 15 кэВ, и электронные пушки The Kimball Physics EMG-4212, позволяющие получить пучок электронов с энергией до 30 кэВ, составляют

основу прибора. Модуль ЭИС обладает уникальным энергетическим разрешением равным 0,03 эВ.

Вакуум в аналитической камере достигает  $2 \cdot 10^{-8}$  Па, в загрузочной камере –  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Сверхвысокий вакуум достигается за счет сорбционной откачки аналитической камеры и длительного прогрева всей вакуумной системы при температуре 150°C, в течение 1 недели. Полностью безмасленная откачка загрузочной камеры позволяет устранить возможность попадания органических соединений при помещении образца в загрузочную камеру и перемещении его в аналитическую камеру. Состав вакуума в аналитической камере контролируется масс-спектрометром Extort XT100M RGA. Основным компонентом остаточного газа в камере является водород, наличие которого обусловлено диффузией его через стенки. Парциальные давления таких компонентов, как H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, Ar и CO<sub>2</sub> на порядок ниже парциального давления H<sub>2</sub>, а органические соединения в вакуумной камере отсутствуют.

В аналитической камере модуля ЭИС установлена ионная пушка, с помощью которой была выполнена чистка исследуемых образцов. Для очистки образцов использовались ионы аргона с энергией 800 В, время ионной чистки составляло 1 минуту, давление в аналитической камере не превышало  $5 \cdot 10^{-6}$  Па, ток с образца – 200 нА, область очистки 4×4 мм. Данный режим позволяет очистить поверхность от загрязнений, при этом воздействие на исследуемый слой углеводорода будет минимальным.

В работе были получены спектры отраженных электронов от двух исследуемых образцов. Эксперименты были выполнены при различных энергиях электронного пучка: 1, 3, 5 и 8 кэВ. Диаметр электронного пучка на образце составляет 2 мм. Угол падения электронов к нормали образца равен 60°. Исследуемый образец был расположен нормально к оси энергоанализатора. Диаметр области сбора отраженных электронов составляла 0,2 мм. Данный режим работы электронной пушки и энергоанализатора соответствует приближению широкого пучка.

Метод спектроскопии отраженных электронов (СОЭ) является наиболее перспективным методом анализа поверхности. Данный метод может быть реализован на стандартном аналитическом оборудовании (например, Оже-спектрометр). Энергетические спектры электронов, отраженных в единичный элемент телесного угла, позволяют получить обширную информацию о послойном и компонентном составе поверхности исследуемой мишени. Применение метода СОЭ затруднено из-за сложной теоретической интерпретации спектров. Метод СОЭ можно разделить на спектроскопию упругоотраженных электронов (СУОЭ) и спектроскопию отраженных электронов в широком диапазоне потерь энергий. Однако, метод СОУЭ обладает невысоким разрешением по глубине, которое определяется средней длиной неупругого пробега электрона (порядка 10 нм для углерода при

энергии пучка электронов 10 кэВ), но обладает высокой чувствительностью к элементному составу приповерхностного слоя. Второй метод имеет значительно большую глубину зондирования, но не обладает чувствительностью к изотопному составу. В работе используется метод имитационного моделирования при интерпретации данных СУОЭ.

Разработана программа моделирования траектории частиц в неоднородных средах, реализованная в математическом пакете Matlab. Траектория частицы в среде моделируется классическим прямым методом Монте-Карло. Расчет траектории частицы заключается в вычислении длины свободного пробега (расстояние между узловыми точками) и розыгрыша типа столкновения (упругого или неупругого) в узловой точке, после чего частица изменяет свое состояние – движется в новом направлении, с новой энергией до тех пор, пока не произойдет новое столкновение и т.д. Тип столкновения определяется величинами сечения упругого рассеяния  $\sigma_{el}$  и сечения неупругого рассеяния  $\sigma_{in}$ . Для вычисления длины свободного пробега необходимо значение полного сечения:

$$\sigma = \sigma_{in} + \sigma_{el} . \quad (1)$$

Дифференциальное сечение упругого рассеяния рассчитывается по формуле Резерфорда. Поэтому, розыгрыш угла рассеяния в программе реализуется по формуле:

$$\cos(\gamma) = (2 \cdot R \cdot \eta + R - \eta) / R + \eta , \quad (2)$$

где  $\eta$  – параметр экранирования,  $\gamma$  - угол рассеяния,  $R$  - случайное число. Данные, полученные из литературных источников, и сечение, рассчитанное по формуле Резерфорда, отличаются незначительно.

Упругие потери энергии электронов, отраженных от ядер вычисляются на основании классических законов сохранения энергии и импульса и определяются соотношением масс электрона ( $m$ ) и массы ядра мишени ( $M$ ):

$$\Delta E = E_0 (1 - k(\gamma)) , \quad (3)$$

$$k(\gamma) = \left( \frac{m}{m + M} \right)^2 \cdot \left[ \cos(\gamma) - \frac{M}{m} \sqrt{1 - \left( \frac{m \cdot \sin(\gamma)}{M} \right)^2} \right]^2 , \quad (4)$$

где  $k(\gamma)$  – кинематический фактор,  $E_0$  – энергия электрона.

Разработанная программа позволяет моделировать рассеяние частиц в среде неоднородной, как по составу, так и по пространству. Длина свободного пробега вычисляется по формуле:  $l = -(1/\sigma) \ln R$ .

Равномерная сетка по телесному углу, при расчете угловых распределений, позволяет уменьшить дисперсию по сравнению с использованием равномерной сетки по полярному углу.

Для обнаружения водорода наиболее важен упругий канал рассеяния, если электрон попадает в неупругий канал, он считается поглощенным.

Сечение неупругого рассеяния и концентрация ядер получены из данных литературных источников. Сечение упругого рассеяния и параметр экранирования рассчитаны с помощью программы NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database.

Третья глава посвящена описанию результатов моделирования упругоотраженных электронов от углеводородных слоев и исследованию влияния процесса многократного рассеяния на форму и интенсивности пиков упругоотраженных электронов.

В данной работе выполнено моделирование отражения электронов, с начальной энергией 3 кэВ, от полубесконечного слоя  $\text{CH}_2$  при разных углах падения электронного пучка ( $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$  от нормали к поверхности). На рис. 3 представлено энергетическое и угловое распределение отраженных электронов, при нормальном падении пучка электронов, от полубесконечного слоя  $\text{CH}_2$ .

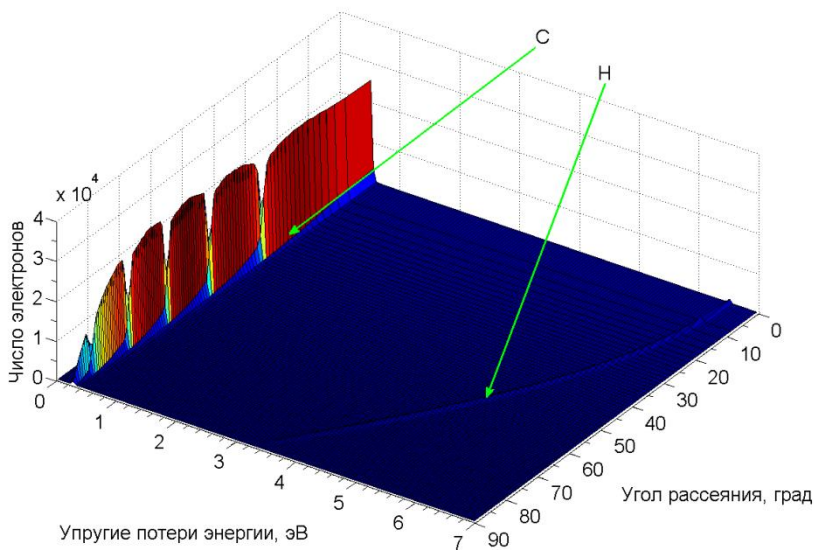


Рис. 3. Энергетическое и угловое распределение отраженных электронов

По результатам моделирования можно сделать следующий вывод: увеличение угла падения электронов приводит к незначительному увеличению величины упругого пика на водороде, при этом пик смещается в область малых потерь энергии, что затрудняет его детектирование. Таким образом, углы падения и детектирования «близкие к нормали» значительно упрощают детектирование водорода.

Выполненное моделирование показало принципиальную возможность детектирования водорода в твердом теле методом СУОЭ. По результатам моделирования сделаны выводы о наилучшей геометрии эксперимента и с предъявляемыми требованиями к разрешающей способности энергоанализатора. Углы падения и детектирования близкие к нормали являются наиболее выгодными для детектирования водорода.

Выполнено моделирование отражения электронов от полубесконечного слоя углерода и золота при разных углах падения электронного пучка ( $45^\circ$ ,  $67,5^\circ$  от нормали к поверхности), различных энергиях зондирующего пучка электронов и различных углах отражения. Результаты моделирования представлены на рис. 4. Сплошными и пунктирными линиями представлены спектры, учитывающие энергетическое разрешение установки. Сплошными линиями – спектры учитывающие влияние многократного рассеяния, пунктирными в приближении одного рассеяния.

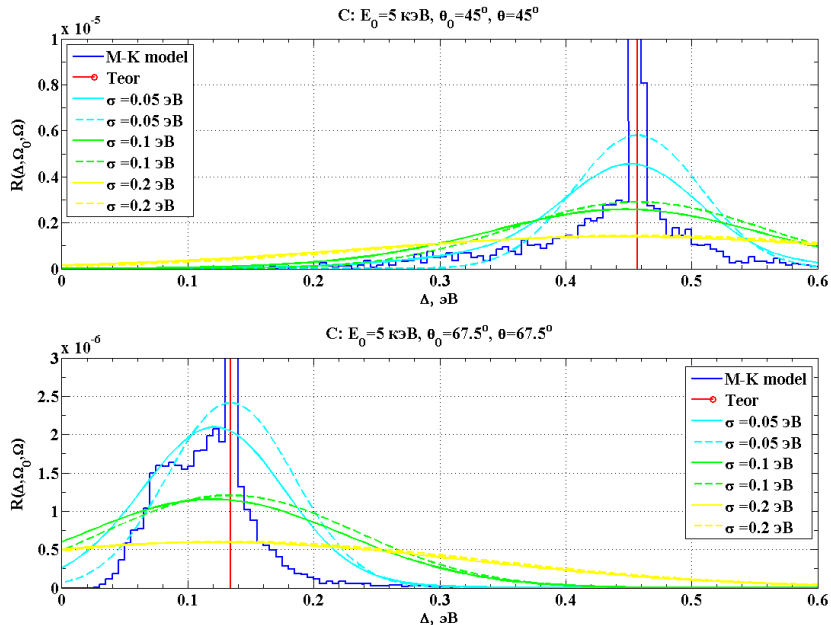


Рис. 4. Энергетические спектры отраженных электронов от углерода

На рис. 4 представлены энергетические спектры отраженных электронов от однородного слоя углерода. Геометрия эксперимента с углом падения  $45^\circ$ , углом отражения  $45^\circ$  от нормали соответствует рассеянию электронов на угол  $90^\circ$ , а геометрия с углом падения  $67,5^\circ$ , углом отражения  $67,5^\circ$  от нормали –  $45^\circ$ . Анализируя представленный энергетический спектр отраженных электронов можно сделать вывод, что на форму пика упругоотраженных электронов влияет многократное рассеяние на небольшие углы. Дополнительно на рис. 4 представлен вид энергетического спектра упругоотраженных электронов при абсолютном разрешении энергоанализатора  $\sigma$ .

На рис. 4 показано, что экспериментально измеренный пик упругоотраженных электронов сдвинут в область меньших потерь энергии, относительно потери энергии соответствующей однократному рассеянию. В настоящее время абсолютное разрешение энергоанализатора составляет порядка 0,1 эВ. Таким образом, на форму экспериментально измеренных спектров упругоотраженных электронов многократное рассеяние не окажет существенного влияния.

Статистическая обработка результатов моделирования проводилась по 500 млн. вылетевших электронов, при этом статистическая погрешность приблизительно 0,1%, это гораздо меньше погрешности исходных величин (сечений, концентрации и т.д.).

Проведенное моделирование показало влияние многократного рассеяния на форму спектра упругоотраженных электронов. При проведении экспериментальных измерений пик упругоотраженных электронов будет сдвинут в область меньших потерь энергии.

Четвертая глава посвящена описанию методики определения послыонного профиля концентрации водорода в конструкционных материалах, обращенных к плазме. Во второй части четвертой главы приводятся результаты экспериментов, проведенных на установке «Электронный спенд» кафедры ОФиЯС МЭИ (ГУ) и модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 в НОЦ «Нанотехнологии» МЭИ (ГУ), приводятся послыонные профили концентрации водорода в исследуемых углеводородных слоях.

Получение послыонного профиля концентрации водорода является обратной задачей, поэтому для ее решения используется метод подбора и физически обоснованные приближения.

Теоретически рассчитывается спектр, от исследуемого образца, исходя из начального предположения о его составе и толщине. Затем выполняется варьирование состава и толщины с целью минимизации функционала:

$$\int_0^{E_0} [R_{теор}(\Delta) - R_{экс}(\Delta)] d\Delta, \quad (5)$$

где  $R_{теор}(\Delta)$  – теоретически полученный спектр,  $R_{экс}(\Delta)$  – экспериментально измеренный спектр.

Рассматривается далее методика расчета спектров электронов, отраженных от многослойных мишеней. Пусть на слоистую плоскопараллельную мишень под углом  $\Omega_0$  к нормали падает широкий пучок частиц. Мишень состоит из слоя материала 2 толщиной  $d_2$ , нанесенного на слой материала 1 толщиной  $d_1$ . Рассмотрим ситуацию, когда  $d_1 \rightarrow \infty$  (полубесконечная мишень). Примем, что известны следующие величины:  $R_1$  – дважды дифференциальная функция отражения от исходной полубесконечной мишени 1 (обозначим  $R_1(d_1 \rightarrow \infty) \equiv R_1$ );  $R_2(d_2)$ ,  $T_2$  – дважды дифференциальные функции отражения и пропускания от свободного слоя из материала 2. Тогда функция отражения от слоистой мишени  $R_{12}(d_2)$  определяется выражением:

$$R_{12}(d_2) = R_2(d_2) + T_2 \otimes R_1 \otimes T_2 + T_2 \otimes R_1 \otimes R_2(d_2) \otimes R_1 \otimes T_2 + \dots \quad (6)$$

Здесь использована сокращенная запись, в которой знак  $\otimes$  обозначает интегрирование по угловым переменным и свертку по потерям энергии.

Необходимо представить однородную мишень из материала 2 в виде двухслойной мишени. Применяв тот же подход, что использовался для неоднородной мишени, получаем:

$$R_{22}(d_2) = R_2 = R_2(d_2) + T_2 \otimes R_2 \otimes T_2 + T_2 \otimes R_2 \otimes R_2(d_2) \otimes R_2 \otimes T_2 + \dots, \quad (7)$$

Вычитая из соотношения (6) уравнение (7), приходим к выражению:

$$R_{12}(d_2) - R_2 = T_2 \otimes (R_1 - R_2) \otimes T_2 + T_2 \otimes (R_1 \otimes R_2(d_2) \otimes R_1 - R_2 \otimes R_2(d_2) \otimes R_2) \otimes T_2 + \dots, \quad (8)$$

В первом приближении, получаем функцию отражения от слоисто-неоднородной мишени:

$$R_{12}(d_2) = R_2 + T_2 \otimes (R_1 - R_2) \otimes T_2, \quad (9)$$

Выражение (9) сохраняет соответствие принципам инвариантности во всем диапазоне толщин  $d$  неоднородного покрытия. Имеем:

$$\begin{aligned} \text{если } d_2 \rightarrow 0, & \quad \text{то } T_2 \rightarrow 1 \text{ и } R_{12}(d_2) = R_1; \\ \text{если } d_2 \rightarrow \infty, & \quad \text{то } T_2 \rightarrow 0 \text{ и } R_{12}(d_2) = R_2. \end{aligned} \quad (10)$$

Формула (9) имеет запись в подробном виде

$$\begin{aligned} R_{12}(d_2, \Delta, \Omega_0, \Omega) &= R_2(\Delta, \Omega_0, \Omega) + \iiint T_2(d_2, \Delta - \Delta', \Omega_0, \Omega') \times \\ &\times [R_1(\Delta' - \Delta'', \Omega', \Omega'') - R_2(\Delta' - \Delta'', \Omega', \Omega'')] T_2(d_2, \Delta'', \Omega'', \Omega) \times \\ &\times d\Delta' d\Delta'' d\Omega' d\Omega''. \end{aligned} \quad (11)$$



Здесь  $T_2(d_2, \Delta, \Omega_0, \Omega)$  – функция пропускания частиц, описывающая формирование энергетического и углового распределения частиц при движении в слое 2 толщиной  $d_2$ ,  $R_{1(2)}(\Delta, \Omega_0, \Omega)$  – функция отражения частиц от полубесконечной мишени из материала 1 или 2.

Развитая модель допускает простое обобщение на многослойную ситуацию. Например, для трехслойной мишени имеем:

$$R_{123}(d_2, d_3) = R_3 + T_3 \otimes (R_{12}(d_2) - R_3) \otimes T_3, \quad (12)$$

где  $R_{12}(d_2)$  определяется формулой (9), отсчет слоёв снизу.

Функция отражения от полубесконечного слоя 2 определяется как функция отражения от слоя с  $Z_{\text{eff}}$ :

$$Z_{\text{eff}} = \frac{Z_1^2(1-C) + Z_2^2C}{Z_1(1-C) + Z_2C}, \quad (13)$$

где  $Z_1$  и  $Z_2$  – заряд ядер углерода и водорода,  $C$  – относительная концентрация водорода.

Так как известно три спектра от образцов с разными зарядами  $Z$ :  $R=0$  при  $Z=0$ ;  $R_c$  при  $Z=6$ ;  $R_{Si}$  при  $Z=14$ ; функция отражения  $R_{Z_{\text{eff}}}$  определяется методом интерпретации.

Функция пропускания определяется теоретически, исходя из нескольких приближений: в слое углеводорода неупругие процессы идут только на углероде; концентрация атомов пиролитического графита и  $C_3H_6$  по литературным данным отличается незначительно. Следовательно концентрация атомов в слое углеводорода не зависит от относительной концентрации водорода и остается постоянной.

В общем случае дифференциальное сечение неупругого рассеяния для слоя углеводорода:

$$\omega_{in}(\Delta) = (1 - \lambda_H) \cdot \omega_C(\Delta) + \lambda_H \cdot \omega_H(\Delta), \quad (14)$$

где  $\lambda_H$  – вероятность рассеяния на водороде в слое углеводорода,  $\lambda_C$  – вероятность рассеяния на углероде в слое углеводорода,  $\omega_C(\Delta)$ ,  $\omega_H(\Delta)$  – дифференциальное сечение неупругого рассеяния на углероде и водороде соответственно.

Однако для более корректного расчета дифференциального сечения неупругого рассеяния необходимо использовать сечение как комбинацию слоя углерода и углеводорода  $CH_2$ :

$$\omega_{in}(\Delta) = (1 - \lambda_{CH_2}) \cdot \omega_C(\Delta) + \lambda_{CH_2} \cdot \omega_{CH_2}(\Delta), \quad (15)$$

где  $\lambda_{CH_2}$  - вероятность в слое углеводорода  $CH_2$ ,  $\omega_{CH_2}(\Delta)$  – дифференциальное сечение неупругого рассеяния на углеводороде  $CH_2$  и водороде.

Полное сечение неупругого рассеяния определяется по формуле:

$$\sigma_{in} = \int_0^{E_0} \omega_{in}(\Delta) d\Delta = \frac{1}{l_{in} \cdot n}, \quad (16)$$

где  $l_{in}$  – длина неупругого пробега и  $n$  – концентрация.

Средние потери на единицу длины определяются по формуле:

$$\langle \Delta \rangle = n \int_0^{E_0} \Delta \omega_{in}(\Delta) d\Delta. \quad (17)$$

Модельное сечение неупругого рассеяния определяется по формуле:

$$\omega_{in}(\Delta) = \begin{cases} 0, & \Delta < J \\ \frac{A}{\Delta^{\alpha+1}}, & \Delta \geq J \end{cases} \quad (18)$$

где  $\alpha$  - подгоночный параметр,  $A$  и  $J$  – определяются из формул (16), (17) и (18).

Функция пропускания слоя углеводорода, определяется по формуле:

$$T_{in}(d, \Delta) = e^{-\tau_{in}}(\delta(\Delta) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\tau_{in}^k}{k!} \omega_{in}^{(k)}(\Delta)), \quad (19)$$

где  $\omega_{in}^{(k)}(\Delta) = \int_0^{\Delta} d\varepsilon \cdot \omega_{in}^{(k-1)}(\Delta - \varepsilon) \cdot \omega_{in}(\varepsilon), \quad (20)$

$$\tau_{in} = \frac{d \cdot \left( 1 + \frac{1}{\cos \theta} \right)}{l_{in}}. \quad (21)$$

Разработанная программа на основе вышеизложенной методики позволяет выполнить обработку экспериментальных данных. Программа по получению послыонного профиля водорода в слое углеводорода создана в математическом пакете MatLab.

Проделано несколько серий экспериментов с разной энергией зондирующего пучка на экспериментальной установке кафедры ОФияС МЭИ (ТУ). Установлено, что наиболее оптимальной энергией зондирующего пучка электронов, для исследования углеводородных образцов, является 5 кэВ. Получены спектры от двух исследуемых образцов, “чистого” кремния и “чистого” углерода,  $E_0=3$  кэВ. Данный набор спектров позволяет получить следующую важную информацию: спектры от исследуемых образцов лежат ниже спектра от чистого углерода в

области малых потерь энергии, это подтверждает наличие водорода в образцах, так как функция отражения электронов пропорциональна заряду ядер, на которых происходит рассеяние. Наличие водорода в приповерхностном слое понижает эффективный заряд ядер слоя, поэтому спектр от исследуемых образцов находится ниже спектра от углерода.

Другим важным выводом является, тот факт, что спектр от исследуемых образцов не совпадает со спектром кремния. Следовательно, электроны теряют основную часть энергии в слое углеводорода, а в кремниевую подложку попадает малая часть рассеянных электронов. Но спектр от исследуемых образцов в области больших потерь энергии находится выше спектра от углерода, это подтверждает наличие ядер с большим зарядом, чем у углерода, в данном случае - это кремниевая подложка.

С помощью разработанной программы построены: модельная сетка по стехиометрическому коэффициенту  $X$  в углеводороде  $CH_x$  и модельная сетка по толщине углеводородного слоя (рис. 5, 6).

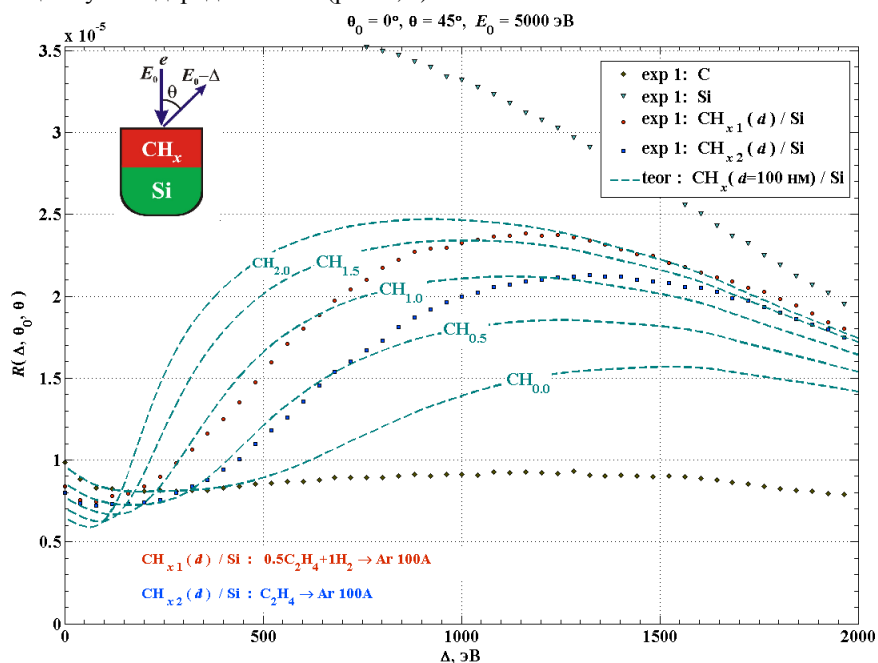


Рис. 5. Экспериментальные и теоретические спектры отраженных электронов с начальной энергией 5 кэВ. Модельная сетка по стехиометрическому коэффициенту

Толщина слоя углеводорода составляет около 100 нм по данным оптической диагностики толщины. Поэтому, сетка по стехиометрическому коэффициенту была построена для однородного слоя углеводорода толщиной 100 нм.

Наиболее близким теоретическим спектром к экспериментальному спектру от исследуемого образца является теоретический спектр при стехиометрическом коэффициенте равным 1. Построена сетка для слоя  $\text{CH}_1$ , в которой варьируется толщина от 30 нм до 180 нм с шагом 30 нм.

Сетка, построенная по толщине слоя  $\text{CH}_1$ , представлена на рис. 6. Сетки по толщинам и стехиометрическому коэффициенту свидетельствуют о том, что необходимо построение послойного профиля.

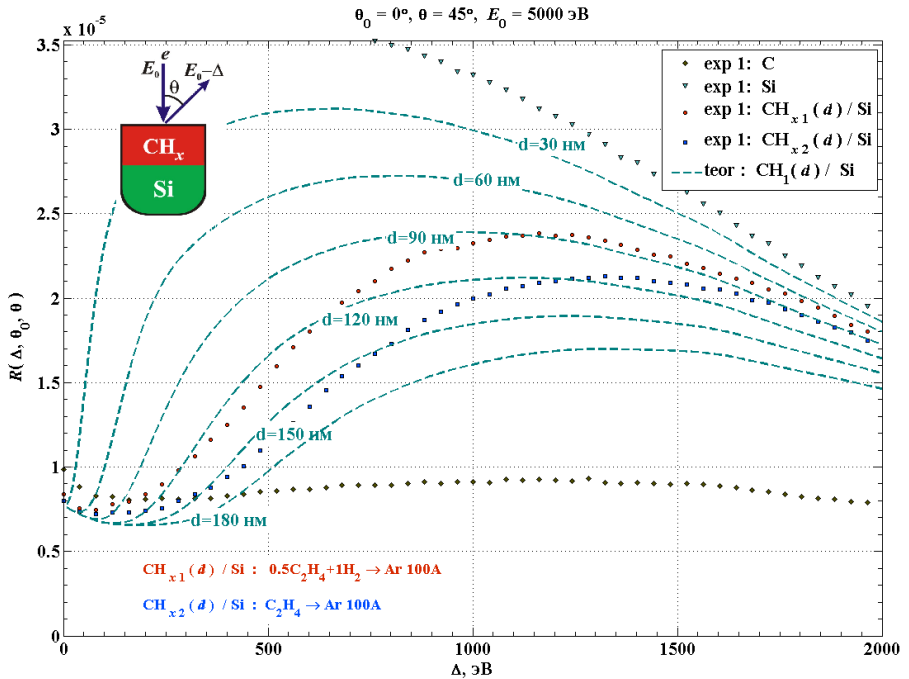


Рис. 6. Экспериментальные и теоретические спектры отраженных электронов с начальной энергией 5 кэВ. Модельная сетка по толщине слоя  $\text{CH}_1$

Наиболее полное совпадение спектров от многослойного образца реализуется с помощью модели, в которой 12 слоев углеводорода с варьируемой толщиной и стехиометрическим коэффициентом на кремниевой подложке. Шаг по толщине слоя 1 нм по стехиометрическому коэффициенту 0.1. Возможности программы позволяют производить расчет с любым количеством слоев и любым

шагом по толщинам. В данном случае учитывались и время расчета, и время процедуры определения послойного профиля водорода.

Используя программу, реализованную в математическом пакете MatLab, были получены профили водорода в исследуемых образцах, которые представлены на рис. 7.

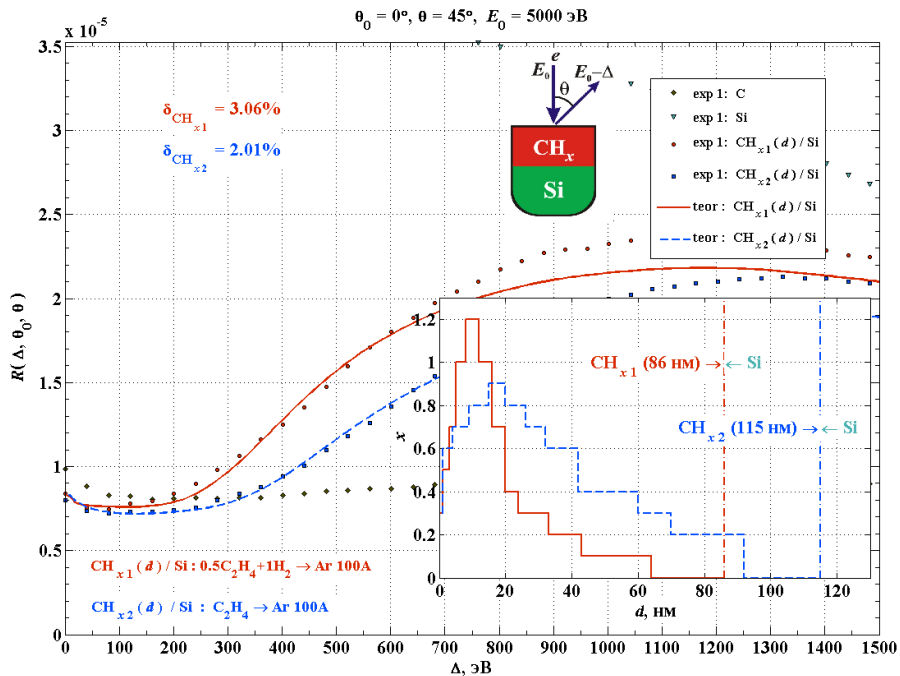


Рис. 7. Экспериментальные и теоретические спектры отраженных электронов с начальной энергией 5 кэВ. Послойный профиль водорода в исследуемых образцах

Данная программа позволяет получать теоретический спектр, в интервале 0-500 эВ по потерям энергии для электронов с энергией 5 кэВ. Теоретические спектры, начиная с потерь энергии 600 эВ, не повторяют экспериментальные спектры. Это говорит о том, что область применения лежит в диапазоне 0-0.1  $E_0$ . На рис. 7 представлен наиболее оптимальный послойный профиль, так как при изменении толщины или стехиометрического коэффициента любого слоя углеводорода, относительная погрешность теоретического спектра возрастает.

В работе получены спектры отраженных электронов от двух исследуемых образцов с помощью модуля ЭИС на базе платформы Нанофаб 25. Эксперименты были выполнены при различных энергиях

электронного пучка: 1, 3, 5 и 8 кэВ. Диаметр электронного пучка на образце составляет 2 мм. Угол падения электронов к нормали образца равен  $60^\circ$ . Исследуемый образец был расположен нормально к оси энергоанализатора. Область сбора отраженных электронов составляла 0,2 мм. Данный режим работы электронной пушки и энергоанализатора соответствует приближению широкоего пучка.

Результаты интерпретации экспериментальных данных по вышеизложенной методике представлены на рис. 8. Толщины углеводородных слоев составляют 123 нм и 204 нм для двух исследуемых образцов.

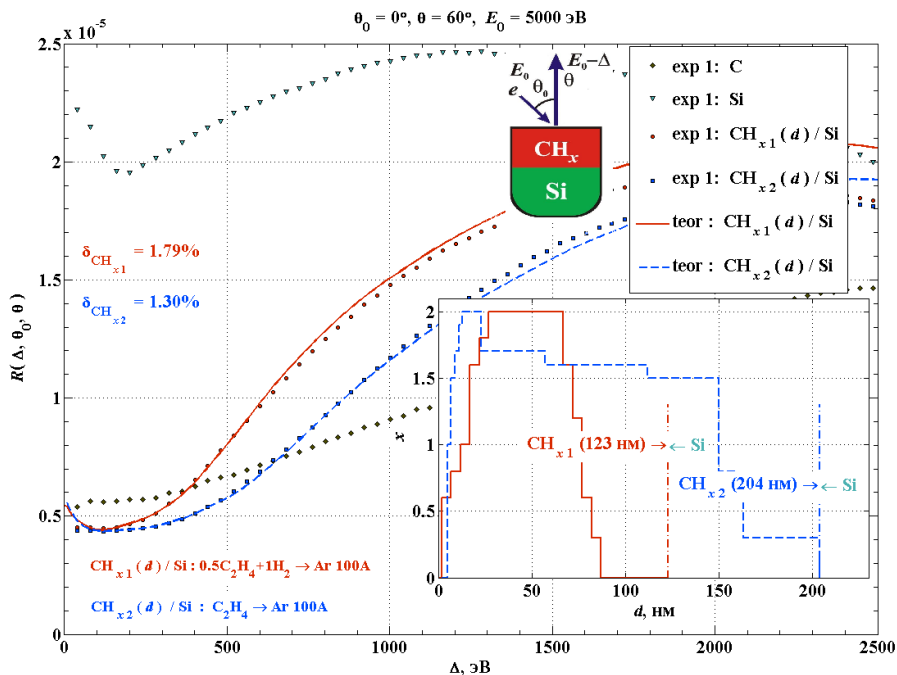


Рис. 8. Экспериментальные и теоретические спектры отраженных электронов с начальной энергией 5 кэВ. Послойный профиль водорода в исследуемых образцах

Различие послойных профилей полученных на двух установках по спектроскопии отраженных электронов связано с тем, что напыление углеводородного слоя было не однородно по всему монокристаллу кремния.

В заключении представлены выводы из диссертационной работы.

• Проведенный анализ экспериментальных данных показал принципиальную возможность детектирования изотопов водорода в

приповерхностных слоях конструкционных материалах на основе спектроскопии отраженных электронов на глубине до 1 мкм.

- Создана программа статистического моделирования спектра электронов, упругоотраженных от неоднородных сред. Показано, что с помощью спектроскопии упругоотраженных электронов возможно детектирование изотопов водорода. Данная программа позволила определить оптимальную геометрию эксперимента. Проанализировано влияние многократного упругого рассеяния на форму пиков электронов, упругоотраженных от золота и углерода.

- Разработана методика получения набора экспериментальных энергетических спектров отраженных электронов необходимых для реализации метода спектроскопии отраженных электронов. Разработанная методика позволяет получать энергетические спектры на «Электронном стенде» кафедры «Общей физики и ядерного синтеза» Московского энергетического института (технического университета). Методика адаптирована под уникальное аналитическое оборудование – модуль электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 в НОЦ «Нанотехнологии» МЭИ (ТУ).

- Проведена модернизация «Электронного стенда» кафедры ОФиЯС для получения экспериментальных данных. Прделаны эксперименты по определению спектров отраженных электронов, с начальной энергией 1, 3, 5 и 8 кэВ, от углеводородных образцов, полученных на установке PSI-2 (Max-Planck Institute of Plasma Physics, Germany). Эксперименты выполнены на аналитическом оборудовании модуле электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 в НОЦ «Нанотехнологии».

- Разработана методика интерпретации экспериментальных спектров отраженных электронов для послойного анализа концентрации водорода. Создана программа получения расчетного спектра отраженных электронов от исследуемых образцов позволяющая проводить интерпретацию экспериментальных данных.

- Впервые получен послойный профиль концентрации водорода в слое углеводорода методом спектроскопии отраженных электронов.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Бомаер В., Науекс Д., Лубенченко А.В., Маркин А. Анализ углеводородных покрытий на основе спектроскопии отраженных электронов // Вестник МЭИ. – Москва, 2009, с. 25-32.
2. Батраков А.А., Лубенченко А.В. Статистическое моделирование спектров упругоотраженных электронов // Математическое моделирование 2011, Том 23, №3, с. 22-26.
3. Афанасьев В.П., Афанасьев М.В., Батраков А.А., Бомаер В., Науекс Д., Лубенченко А.В., Маркин А. Определение послойных профилей изотопов водорода в конструкционных материалах на основе данных электронной спектроскопии // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования, 2011, № 1, с. 76–80.
4. Afanas'ev V.P., Afanas'ev M.V., Batrakov A.A., Lubenchenko, A.V., Efremenko D.S., Vos M. Influence of multiple elastic scattering on the shape of the elastically scattered electron peak // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. Volume 177, Issue 1, February 2010, Pages 35-41.
5. V. P. Afanas'ev, M. V. Afanas'ev, A. A. Batrakov, W. Bohmeyer, D. Naujoks, A. V. Lubenchenko, and A. Markin Analysis of Depth Profiles of Hydrogen Isotopes in Structural Materials via Reflected Electron Spectroscopy // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2011, Vol. 5, No. 1, pp. 70–74.
6. Афанасьев В.П., Афанасьев М.В., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Определение на основе электронной спектроскопии послойных профилей изотопов водорода в конструкционных материалах // Труды девятнадцатой международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью». – Звенигород, 2009, с. 363-366.
7. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Костановский И.А., Лубенченко А.В. Детектирование водорода в конструкционных материалах с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы НАНОФАБ 25 // Сборник трудов 9-ой Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» – Москва, 2010, с. 212-216.
8. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Послойный анализ водорода в конструкционных материалах методом спектроскопии отраженных электронов // 7-я Национальная конференция Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии – Москва, 2009, с. 154.



9. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Влияние многократных упругих рассеяний на форму пика упругоотраженных электронов // 7-я Национальная конференция Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии – Москва, 2009, с 435.
10. Afanas`ev V.P., Batrakov A.A., Kostanovskiy I.A., Lubenchenko A.V. Detection of hydrogen in constructional materials by means of the module for electron-ion spectroscopy based on Nanofab 25 platform //Rusnanotech. Third Nanotechnology International Forum Abstract. – Moscow, 2010.
11. Afanas`ev V.P., Batrakov A.A., Lubenchenko A.V. Depth profile analysis of hydrocarbon on the base of reflected electron spectroscopy // Rusnanotech. Second Nanotechnology International Forum Abstract. – Moscow, 2009, p. 238-239.
12. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Послойный анализ изотопов водорода на основе спектроскопии отраженных электронов // Сороковая международная конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Тезисы докладов. – Москва, 2010, с. 115.
13. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Бомаер В., Науекс Д., Лубенченко А.В., Маркин А. Анализ углеводородных покрытий на основе спектроскопии отраженных электронов // Труды научно-технической конференции. Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии. – Москва, 2009, с. 168-172.
14. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Исследование влияния многократных упругих рассеяний на форму пика упругоотраженных электронов // Шестнадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов. Радиоэлектроника, электротехника и энергетика. Тезисы докладов. – Москва, 2010, с. 32-33.
15. Афанасьев В.П., Батраков А.А., Лубенченко А.В. Определение послойного профиля водорода в углеводородных покрытиях на основе спектроскопии отраженных электронов // 7-я курчатовская молодежная научная школа. Тезисы аннотаций. – Москва, 2009, с. 259.
16. Батраков А.А., Лубенченко А.В. Интерпретация методом монте-карло спектров электронов, отраженных от неоднородных водородосодержащих материалов // Тринадцатая международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов. Радиоэлектроника, электротехника и энергетика. Тезисы докладов. – Москва, 2007, с. 87-88.