

На правах рукописи

Широкова Екатерина Васильевна

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
КИЛОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ  
ВЕЩЕСТВОМ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Москва – 2016

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего образования  
«Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
**Степович Михаил Адольфович**

Официальные оппоненты: **Заморянская Мария Владимировна**,  
доктор физико-математических наук, ФГБУН  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук, заведующий  
лабораторией диффузии и дефектообразования  
в полупроводниках

**Татаринцев Андрей Андреевич**,  
кандидат физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова», физический  
факультет, старший научный сотрудник  
кафедры физической электроники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем проблем технологии  
микроэлектроники и особочистых материалов  
Российской академии наук

Защита состоится «23» ноября 2016 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.141.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» по адресу: 248000, Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ имени Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана  
и на сайтах <http://www.bmstu.ru>, <http://bmstu-kaluga.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук, доцент



Лоскутов С.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время одним из весьма важных и востребованных методов инструментального элементного анализа твердых тел занимает количественный рентгеноспектральный микроанализ (КРСМА). С его помощью исследуются физические свойства различных материалов, которые зависят от качественного и количественного состава изучаемого объекта. КРСМА позволяет определять содержания элементов от Be по U в области около микрометра в диапазоне концентраций порядка от 0,01 % до 100% и пределом обнаружения по массе порядка  $10^{-15}$ - $10^{-17}$  г, не разрушая сам образец (за исключением редких случаев, например, органических соединений). В связи с этим этот метод стал незаменимым в целом ряде областей науки и техники, а для некоторых (например, материаловедение) стал одним из основных.

Метод КРСМА основан на зависимости интенсивности генерированного рентгеновского излучения (под воздействием пучка электронов) от содержания элемента, излучение которого регистрируется. Для определения этого содержания подбирается эталонный образец сравнения, состав которого близок к составу самого образца, после чего измеряются отношения интенсивностей одной и той же линии в образце и в эталоне. Интенсивность рентгеновского характеристического излучения (РХИ) определяемого элемента зависит не только от его содержания, но и от количественного и качественного состава всего образца. Для учета влияния на интенсивность информативного сигнала других элементов, присутствующих в образце вводят специальные поправочные коэффициенты, или так называемые матричные поправки. Особенностью КРСМА является то обстоятельство, что невозможно создать эталонные образцы состава, близкого к составу анализируемого микрообъема. Создать многокомпонентные образцы сравнения с однородным на уровне микрометров составом практически невозможно, кроме того состав анализируемого микрообъема до эксперимента неизвестен. Именно поэтому в КРСМА учет матричных эффектов осуществляют расчетным путем на основе физических моделей взаимодействия электронов и рентгеновского излучения с конденсированной средой. На практике чаще всего используют следующие матричные поправки: поправка на поглощение  $F_A$  рентгеновского РХИ, поправка на обратное рассеяние  $F_B$  электронов в мишени, поправка на торможение  $F_S$  электронов и поправка на вторичную флуоресценцию  $F_F$ . По отношению к поправке на флуоресценцию в целом установился единый подход к ее описанию, но по отношению к первым трем приемлемое согласие не достигнуто.

Методы расчета поправок, в которых используется функция распределения рентгеновского излучения по массовой толщине –  $\varphi(\rho z)$ , занимают особое место в КРСМА. При этом большая часть современных методов коррекции основана на

аппроксимационных моделях распределения РХИ. Точность анализа во многом определяется выбранной аппроксимацией. Ввиду того, что до сих пор нет единой модели описания  $\varphi(\rho z)$ , подходящей для всех элементов и их соединений, в практике микроанализа приходится использовать большой массив полуэмпирических функций, каждая из которых описывает распределение для установленного круга элементов. Такой подход удовлетворяет потребности в исследовании большинства стандартных составов, но не исключает проблем с другими материалами.

К настоящему времени разработано и практически используется большое число полуэмпирических и эмпирических методик по расчету матричных поправок: от классической и фундаментальной ZAF-методики до полуэмпирической методики  $\alpha$ -коррекции. Это многообразие вызвано тем, что физика взаимодействия пучка электронов с веществом сложна для аналитического описания и, как следствие, в настоящее время отсутствует единый универсальный подход при проведении расчетов интенсивностей РХИ большого диапазона элементов с точностью самого метода 2 %.

Таким образом, актуальным является развитие и усовершенствование КРСМА, что может быть осуществлено путем детального изучения физической природы процессов взаимодействия пучка электронов с веществом и разработки новых универсальных моделей для матричных поправок на базе единого подхода к их описанию. Совершенствование КРСМА позволит улучшить качество количественных измерений и будет способствовать развитию промышленной технологии получения высококачественных материалов с определенными свойствами.

**Целью работы** является изучение процесса генерации сигнала РХИ в конденсированном веществе; развитие и разработка количественных методов изучения свойств различных материалов на основе РСМА. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- 1) разработано новое аналитическое выражение распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине  $\rho z$  для широкого круга элементов (от В по U) с энергией пучка электронов 1-50 кэВ;
- 2) представлен метод расчета поправки на поглощение  $F_A$  с помощью новой универсальной модели функции распределения  $\varphi(\rho z)$ ;
- 3) разработано выражение поправки на обратное рассеяние  $F_B$ ;
- 4) выполнено сопоставление модельных расчетов для различных материалов известного состава с экспериментальными данными, имеющимися в литературе;
- 5) программно реализован расчет разработанных поправочных факторов.

**Научная новизна работы** определяется следующими основными результатами:

- 1) разработан единый подход расчета матричных поправок для широкого диапазона элементов от В по U для КРСМА. В рамках единого подхода были полу-

- чены новые универсальные выражения для функции распределения рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине  $\varphi(\rho z)$ , для матричных поправок на поглощение рентгеновского характеристического излучения  $F_A$  и для обратного рассеяния первичных электронов  $F_B$ ;
- 2) впервые функция распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине  $\rho z$  содержит следующие физические параметры анализируемого вещества: атомный номер, атомный вес, плотность вещества, коэффициент обратного рассеяния электронов пучка, пробег первичных электронов, транспортный пробег первичных электронов, наиболее вероятный пробег электронов пучка, сечения упругого и неупругого рассеяния электронов в образце, средний потенциал ионизации и первичную энергию пучка электронов.
  - 3) аналитическое выражение распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине  $\rho z$  впервые позволяет учитывать следующие физические явления, происходящие при взаимодействии изучаемого образца с пучком электронов: наличие обратно рассеянных первичных электронов; влияние неупругого рассеяния электронов пучка на распределение интенсивности рентгеновского характеристического излучения в образцах с низким значением среднего атомного номера; пространственную симметрию формирования РХИ многократно рассеянными электронами.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты работы могут быть использованы для количественных исследований локальных микрообластей различных материалов, используемых в методах растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Новые модели матричных поправок являются универсальными для всех элементов от бора по уран и энергией пучка электронов от 1 до 50 кэВ. В связи с этим появляется возможность исключить вероятные проблемы исследования различных составов материалов, как для научных целей, так и целей промышленного производства.

*Работа является частью исследований, проведенных в рамках государственных заданий Минобрнауки РФ (проекты № 7.5341.2011, № 1.6107.2011, № 1416), РФФИ (проекты № 10-03-00961, № 13-03-00903 и № 16-03-00515), а также РФФИ и правительства Калужской области (проекты № 07-02-96406, № 09-02-99027, № 12-02-97519, № 12-08-97595 и № 14-42-03062).*

**Методология и методы исследований.** Методы исследований, реализованные для достижения целей работы, основаны на развитии существующих и создании новых, адекватных рассматриваемым физическим явлениям и процессам, математических моделей, связанных с количественным рентгеноспектральным микроанализом.

Для анализа экспериментальных данных, количественных соотношений, моделей физических явлений и процессов, связанных с возбуждением рентгеновского излучения, использованы математические методы решения поставленных задач, опирающиеся на численное и аналитическое интегрирование.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) разработанное универсальное выражение для описания распределения рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине  $\varphi (pz)$  для широкого круга элементов (от В по U) с энергией пучка электронов 1-50 кэВ;
- 2) аналитическое выражение для расчета матричной поправки на поглощение рентгеновского характеристического излучения  $F_A$  в исследуемом объекте с помощью новой функции  $\varphi (pz)$ ;
- 3) новое выражение для расчета матричной поправки на обратное рассеяние электронов пучка  $F_B$ .

**В качестве объектов исследования** были выбраны составы, содержащие элементы от  $_{51}\text{V}$  до  $_{92}\text{U}$ , экспериментальные данные которых опубликованы в работах Пушо и Пикуара (J.L. Pouchou, F. Pichoir, 1991), Зиболда и Огилви (T.O. Ziebold, R.E. Ogilvie, 1963), Кастена и Энока (R. Castaing, J. Henoc, 1966), Кастена и Дескампа (R. Casteaing, J. Descamps, 1955), Грина (M. Green, 1962) и др.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена детальным рассмотрением физических процессов, связанных с возбуждением рентгеновского излучения пучком электронов, корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, применением современных методов расчёта, непротиворечивыми результатами расчётов и экспериментальными данными.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были доложены на следующих научных конференциях и семинарах: XXXVIII – XL и XLVI международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (г. Москва, 2008 – 2010, 2016 г.); VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием. (г. Туапсе, 2008 г.); 3-й всероссийской научно-практической конференции «Математика в современном мире – 2008» (г. Калуга, 2008 г.); 16–18-ой всероссийских научно-технических конференциях студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика» (г. Зеленоград, 2009 – 2011 гг.); II всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы» (г. Рязань, 2009 г.); второй и четвертой всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов, молодых ученых по направлению «Наноинженерия» (г. Москва, 2009 и 2011 гг.); X межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине» (г. Москва, 2009 г.); XX – XXII международных совещаниях «Радиационная физика твердого тела» (г. Севастополь, 2010 – 2012 гг.); XV и XVII россий-

ских симпозиумах по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (г. Черноголовка, 2011 и 2013 гг.); XXIII и XX российских конференциях по электронной микроскопии (г. Черноголовка, 2010 и 2012 г.); 53-й научной конференции Московского физико-технического института «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (г. Долгопрудный, 2010 г.); десятого всероссийского семинара «Проблемы электронной и ионной оптики» (г. Москва, 2011 г.); VII всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (г. Новосибирск, 2011 г.); XXVI российской конференции по электронной микроскопии (г. Москва, Зеленоград, 2016 г.), а также на научном семинаре под руководством профессора H.-J. Fitting в институте физики Университета г. Росток (Германия, г. Росток, 2012 г.).

**Личный вклад автора.** Постановка целей и задач была выполнена совместно с д.ф.-м.н. Степовичем М.А. Разработка теоретической и расчетной модели транспортного пробега электронов, обсуждение вопросов, связанных с моделированием поправки на обратное рассеяние проводились совместно с к.ф.-м.н. Михеевым Н.Н. Также Михеевым Н.Н. было предложено использовать новые матричные поправки для решения обратной задачи КРСМА, а именно для нахождения массового коэффициента поглощения РХИ определенной линии. Личный вклад соискателя заключается в разработке представленных в диссертации моделей и их анализе, в разработке алгоритмов и программ для реализации этих моделей, в получении оценок погрешностей полученных моделей в сравнении с экспериментальными данными, в анализе и обобщении полученных результатов.

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы изложены в 19 статьях, из них 7 статей опубликованы в журналах из Перечня ВАК Минобрнауки РФ, получено 2 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы из 152 наименований. Работа изложена на 116 страницах машинописного текста и содержит 28 рисунков, 2 приложения.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные защищаемые положения.

**Первая глава диссертации** носит обзорный характер. В ней рассмотрены различные подходы к учету матричных эффектов взаимодействия пучка электронов с веществом, общие принципы расчета концентрации искомого элемента в КРСМА.

Проведен обзор разработанных моделей распределения  $\varphi(\rho z)$ . Рассмотрены подходы, реализующие расчет поправки на поглощение, а именно методы расчета на основе модели Филибера, и группы методов, в которых используются упрощенные и аппроксимированные модели для функции распределения рентгеновского характеристического излучения. Рассмотрены основные выражения для расчета остальных матричных поправок, традиционно используемые в микроанализе.

В целом анализ имеющихся методов показал, что их большое количество связано с тем, что до сих пор нет единой универсальной модели для расчета поправок, не сформулированы четкие критерии выбора того или иного метода. Остается актуальным вопрос о создании универсального выражения функции пространственного распределения  $\varphi(\rho z)$ . На основе проведенного анализа были определены основные цели и задачи работы.

**Во второй главе диссертации** представлена новая разработанная функция распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине  $\rho z$ . Проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, имеющихся в литературе.

За основу разработанной  $\varphi(\rho z)$  была положена модель плотности потери энергии пучка электронов в веществе работы (Н.Н. Михеев, М.А Степович, 1996)  $\varphi(x, y, z)$ . При условии, что энергия первичных электронов  $E_0$  много больше критической энергии возбуждения  $E_c$  спектральной линии анализируемого элемента, область генерации рентгеновского излучения практически совпадает с областью энергетических потерь первичных электронов пучка. В соответствии с результатами рассматриваемой работы функция  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине может быть представлена в виде:

$$\varphi(\rho z) = \frac{0,644(1-\eta)}{\sqrt{\pi} \rho z_p} \cdot E_0 \exp \left\{ -\frac{(\rho z - \rho z_p)^2}{\rho^2 z_p (z_p + z)} \right\} + \frac{1,085 \eta}{\sqrt{\pi} \rho z_{ms}} E_0 \exp \left\{ -\left( \frac{\rho z - \rho z_{ss}}{\rho z_{ss}} \right)^2 \right\}. \quad (1)$$

Здесь  $z_{ms}$  [мкм] – глубина максимальных потерь энергии первичными электронами, испытавшими малоугловое рассеяние и поглощенные мишенью,  $E_0$  [кэВ] – энергия пучка электронов. Глубина максимальных потерь энергии обратно рассеянными электронами  $z_{ss}$  связана с величиной  $z_{ms}$  соотношением  $z_{ss} = Z^{-1/3} z_{ms}$ ,  $\eta$  – коэффициент обратного рассеяния, параметр  $z_p$  [мкм] – значение наиболее вероятного пробега поглощенных и обратно рассеянных электронов, испытавших многократное рассеяние. Первое слагаемое выражения (1)  $\varphi_1(\rho z)$  описывает распределение РХИ поглощенных мишенью электронов, испытавших малоугловое и многократное рассеяние. Второе  $\varphi_2(\rho z)$  – вклад обратно рассеянных электронов, которые после однократного рассеяния на угол  $\theta > \pi/2$  покидают объем мишени.

Детальное изучение модели (1) выявило ряд неучтенных моментов, которые возможно разрешить следующим образом.

**Во-первых**, с уменьшением атомного номера число неупругих взаимодействий электронов с атомами мишени увеличивается. Возникает потребность учесть влияние (вклад) неупрого рассеяния в пространственное энергетическое распределение электронов пучка для легких образцов. В связи с этим, предлагается вместо параметра глубины максимальных потерь энергии  $z_{ms}$  использовать транспортный пробег электронов  $z_{tr}$ , учитывающий упругий  $l^{el}$  и неупругий  $l^{inel}$  каналы рассеяния:

$$\frac{1}{z_{tr}} = \frac{1}{l^{el}} + \frac{1}{l^{inel}}, \quad (2)$$

$l^{el}$  и  $l^{inel}$  определены с помощью плотности атомов мишени  $n_0$  и сечения упругого и неупрого рассеяния  $\sigma_{tr}^{el}$  и  $\sigma_{tr}^{inel}$  в виде:

$$l^{el} = \frac{1}{n_0 \sigma_{tr}^{el}} \text{ и } l^{inel} = \frac{1}{n_0 \sigma_{tr}^{inel}}. \quad (3)$$

Для расчета сечения упругого рассеяния удобно использовать выражение (И.С. Тилинин, 1988):

$$\sigma_{tr}^{el} = 2\pi \left( \frac{Ze^2}{m_e v^2} \right)^2 \cdot \left\{ \ln \left[ \frac{(Ze^2 / \hbar v)^2 + (0,885 \hbar v / e^2 Z^{1/3})^2 + Z^{2/3}(\sqrt{3}-1)}{(Ze^2 / \hbar v)^2 + 1} \right] + (\sqrt{3}-1)^2 \left( \frac{2\pi}{9} \right)^{2/3} \right\},$$

в котором  $m_e$  – масса электрона,  $v$  – скорость первичного электрона в мишени.

Величина транспортного пробега по неупрому каналу рассеяния определяется следующим выражением, полученным на основе использования дифференциального сечения однократного неупрого рассеяния:

$$\sigma_{tr}^{inel} = \frac{2\pi e^4 Z}{E_0^2} \ln(E_0 / \sqrt{2}J). \quad (4)$$

Исходя из выражений (3) и (4), величина  $l^{inel}$  определена как:

$$l^{inel} = E_0^2 \left\{ 2e^4 N_0 Z \ln(E_0 / \sqrt{2}J) \right\}^{-1}, \quad (5)$$

$e$  – заряд электрона,  $J$  – средний ионизационный потенциал.

Проведена количественная оценка формулы (5) для расчета транспортного пробега электронов, которая показала, что для легких элементов вклад величины транспортного пробега по неупрому каналу рассеяния  $l^{inel}$  в транспортный пробег  $z_{tr}$  значителен. Например, для алюминия, при энергии пучка  $E_0=15$  кэВ, он составляет 26,2%. В то время как для золота, при тех же условиях, вклад 5,49%.

**Во-вторых**, выражение (1) выявляет детали реальных распределений, учитывает вклад обратного рассеяния в процесс ионизации атомных оболочек и дает

необходимую основу для проведения расчетов функции  $\varphi(\rho z)$  для целей рентгено-спектрального микроанализа. Однако сравнение с экспериментальными данными работ выявило определенные расхождения в области спада распределения вглубь образца для легких элементов. Графически это проявляется в большем отклонении «хвоста» кривой  $\varphi(\rho z)$ , чем требуется, при увеличении глубины  $z$ . Появляется потребность учесть характерные явления для элементов с атомным номером примерно  $N < 20$ , которые должны уточнить выражение (1). Лучшее описание для распределения рентгеновского характеристического излучения достигается, если уменьшить зависимость выражения величины  $z_p(z_p+z)$  от  $z$  путем ввода поправочного параметра  $\alpha$ .

Предлагается эмпирически установленная зависимость  $\alpha$  от отношения величины максимального пробега  $R_T$  электронов пучка в образце к величине  $z_p$  в виде:

$$\alpha = 1 - \exp(-(R_T / 3,63z_p)^{6,67}). \quad (6)$$

Соответствующий график зависимости от  $R_T/z_p$  представлен на Рис. 1.

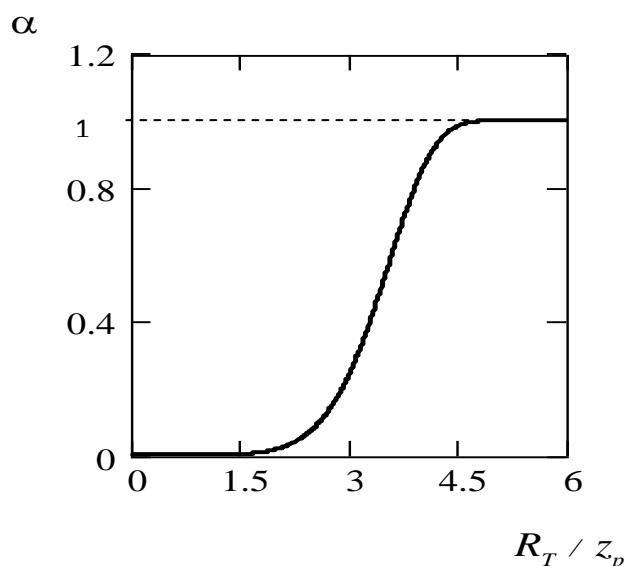


Рис.1. Зависимость  $\alpha$  от  $R_T/z_p$

Этот параметр позволяет более корректно описывать спад распределения функции  $\varphi(\rho z)$  вглубь образца для материалов с низкими значениями среднего атомного номера. При  $\alpha < 1$  меняется и форма кривой  $\varphi_1(\rho z)$  (обусловленной потерей энергии поглощенными электронами), и соответствующая величина поглощенной энергии, определяющаяся как:

$$E_{Al} = \int_0^{\infty} \varphi_1(\rho z) d(\rho z).$$

Чтобы учесть различия в значениях  $E_{A1}$  до и после введения  $\alpha$ , был введен нормировочный множитель  $A_N$ . Условие нормирования для первой части функции (1) множителем  $A_N$

$$A_N \cdot \int_0^{\infty} \varphi_1(\rho z) d(\rho z) = E_0(1-\eta) \quad (7)$$

выбрано таким образом, чтобы сохранить свойства функции  $\varphi_1(\rho z)$  присущие ей при  $\alpha = 0$ .

**В-третьих**, при многократном рассеянии первичных электронов в исследуемом образце после прохождения расстояния, равного примерно транспортному пробегу  $z_{tr}$ , любые направления движения для них становятся равновероятными. Часть электронов, отклонившихся от первоначального направления на  $180^\circ$ , двигаются в направлении поверхности. Этот процесс ответственен за формирование максимума распределений плотности энергетических потерь поглощёнными электронами и максимума интенсивности  $\varphi_1(\rho z)$ , генерируемого ими рентгеновского характеристического излучения, на глубине  $z_p$ . Поэтому предположено, что и распределение энергетических потерь поглощенных электронов и соответствующее ему распределение интенсивности излучения по глубине должны быть практически симметричными относительно наиболее вероятного пробега электронов  $z_p$ . Учет этого факта может быть осуществлён, если модифицировать первую часть выражения (1) для распределения поглощенных электронов  $\varphi_1(\rho z)$  следующим образом:

$$\varphi_1(\rho z) = \begin{cases} \varphi_1(2\rho z_p - \rho z), & z < z_p \\ \varphi_1(\rho z), & z \geq z_p \end{cases} \quad (8)$$

Окончательный вид функции распределения рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине имеет вид:

$$\varphi(\rho z) = \begin{cases} \frac{A_N(1-\eta)}{\pi^{0.5} \rho z_p} E_0 \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_p)^2}{\rho^2 z_p^2 + \alpha(2\rho^2 z_p^2 - \rho^2 z z_p)}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0.5} \rho z_{tr}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{ss})^2}{\rho^2 z_{ss}^2}\right\}, & z < z_p \\ \frac{A_N(1-\eta)}{\pi^{0.5} \rho z_p} E_0 \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_p)^2}{\rho z_p (\rho z_p + \alpha \rho z)}\right\} + \frac{1,085\eta}{\pi^{0.5} \rho z_{tr}} \exp\left\{-\frac{(\rho z - \rho z_{ss})^2}{\rho^2 z_{ss}^2}\right\}, & z \geq z_p \end{cases} \quad (9)$$

Нормировочный множитель  $A_N$  при этом принимает значение:

$$A_N = \frac{\pi^{0.5}}{\int_0^1 \exp\left(-\frac{(t-1)^2}{1+\alpha(2-t)}\right) dt + \int_1^{\infty} \exp\left(-\frac{(t-1)^2}{1+\alpha \cdot t}\right) dt} \quad (10)$$

Проверка полученных результатов осуществлялась для широкого диапазона элементов, экспериментальные данные которых приведены в литературе. А именно: для золота при  $E_0=29$  кэВ, меди при  $E_0=29$  кэВ, алюминия при  $E_0=10, 15$  и  $20$  кэВ и титана при  $E_0=25$  кэВ. Некоторые из них представлены на Рис. 2.

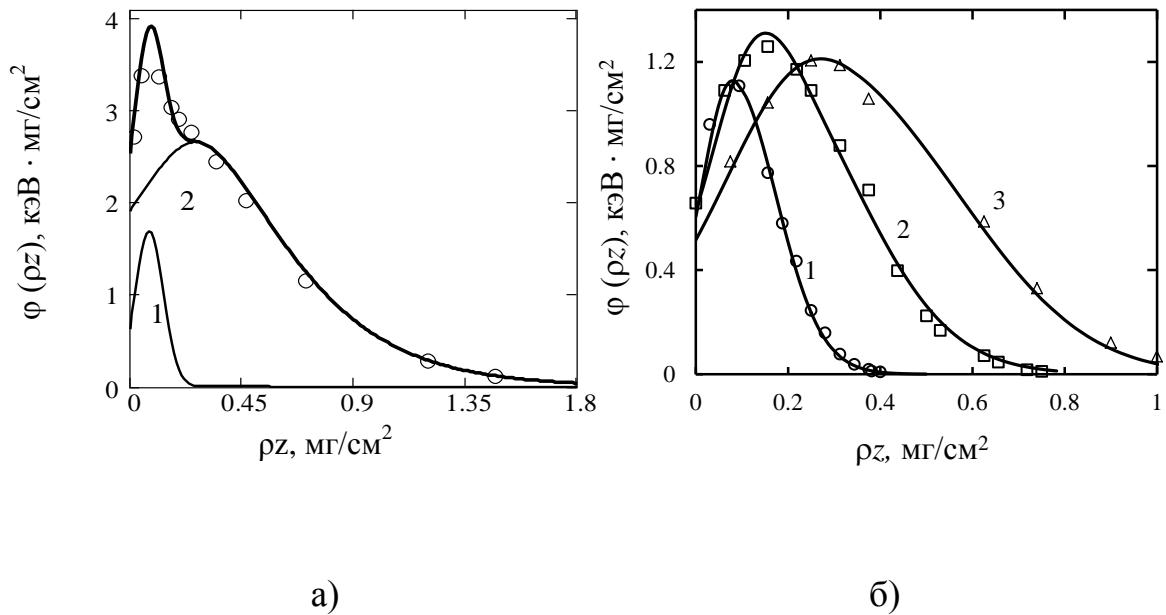


Рис. 2. Функция распределения интенсивности РХИ по глубине  $\varphi(\rho z)$ . Кривые 1 и 2 рисунка (а) – распределения вкладов от обратно рассеянных и поглощенных электронов  $L\alpha$  линии золота при  $E_0 = 29$  кэВ. Кривые 1, 2 и 3 рисунка (б) – распределения  $K\alpha$  линии алюминия при  $E_0 = 10, 15$  и  $20$  кэВ соответственно

Обобщая итоги сравнения можно сказать, что соответствие результатов экспериментальных и расчетных данных значительно лучше у новой модели функции распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  (9) в широком диапазоне энергии пучка электронов.

**В третьей главе диссертации** представлен расчет поправок для количественного РСМА на поглощение рентгеновского характеристического излучения и на обратное рассеяние электронов пучка.

#### Поправка на поглощение.

Расчет поправки на поглощение РХИ основан на новой модели  $\varphi(\rho z)$  (9) и классической для микроанализа формуле:

$$f(\chi) = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \rho z) d(\rho z) / \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z), \quad (11)$$

где  $\chi$  определяется выражением  $\chi = \mu \operatorname{cosec}(\psi)$ ,  $\mu$  – массовый коэффициент поглощения,  $\psi$  – угол выхода излучения из образца.

На Рис. 3 представлены результаты сравнения модельных расчетов зависимости поправки на поглощение  $f(\chi)$  от  $\chi$  для сплава, содержащего алюминий и магний в равных долях. Результаты расчетов и экспериментальные данные, хорошо согласуются между собой.

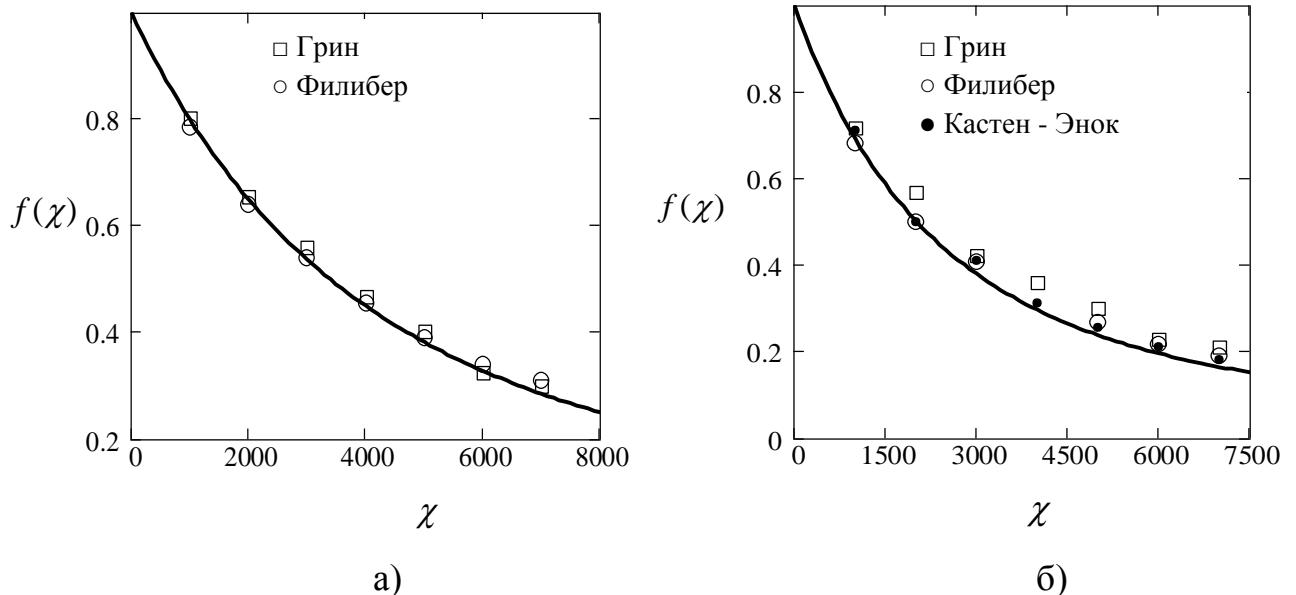


Рис. 3. Значения функции  $f(\chi)$  в зависимости от  $\chi$  для  $K\alpha$  Al в сплаве Al и Mg: (а) при  $E_0=15$  кэВ, (б) при  $E_0=20$  кэВ. Сплошная линия – распределение, рассчитанное по формулам (9), (11), о – расчеты проведены согласно модели Филибера (J. Philibert, 1963),  $\square$  – экспериментальные данные Грина (M. Green, 1962), ● – экспериментальные данные Кастена – Энока (R. Castaing, J. Henoc, 1966)

### Поправка на обратное рассеяние.

Для расчета поправки на обратное рассеяние  $F_B$  электронов использовалась разработанная функция  $\varphi(\rho z)$ . Интеграл функции в области генерации пропорционален величине приведенной поглощенной энергии пучка электронов в исследуемом образце:

$$\int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d(\rho z) = E_0 [1 - \eta (1 - Z^{-0.33})].$$

Таким образом, поправка, учитывающая уменьшение интенсивности за счет обратного рассеяния электронов  $F_B$ , принимает вид:

$$F_B = 1 - [\eta (1 - Z^{-0.33})(1 - E_c/E_0)]. \quad (12)$$

Проведенные результаты сравнения  $F_B$  по формуле (12) для  $^{29}\text{Cu}$  и  $^{79}\text{Au}$  при  $E_0 = 29$  (30) кэВ со значениями фактора обратного рассеяния, полученными в работах Дерьян и Кастена (Ж. Дерьян, Р. Кастен, 1973), Кастена (R. Castaing, 1960) и Грина (M. Green, 1963) показывают достаточно хорошее соответствие получаемых значений  $F_B$  с экспериментальными измерениями.

**В четвертой главе диссертации** проведена оценка возможности использования новых матричных поправок в РСМА. Для этого 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 Пушо и Пикуара, а также Зиболда и Огилви. В качестве новых матричных поправок использовались выражения (9, 11) для расчета  $F_A$  и (12) для  $F_B$ . Поправка на торможение  $F_S$  рассчитывалась тремя способами по методикам: Armstrong/Love Scott, Heinrich/Duncumb-Reed и Pouchou and Pichoir – Simplified с помощью программы, реализующей расчет для количественного микроанализа CITZAF.

Показано, что абсолютные средние арифметические значения относительной ошибки (для определенного состава при различных значениях  $E_0$ ) принимают значения от 0,29% до 4,73%. Причем минимальное значение 0,29% получено для состава Al-Fe с поправкой на торможение по методике Pouchou and Pichoir – Simplified. Значение погрешности с учетом расчета всех поправок по методике Pouchou and Pichoir – Simplified составляет 0,92% при тех же условиях. Максимальное значение погрешности 4,73% получено для состава Al-B по методике Heinrich/Duncumb-Reed. Значение погрешности с учетом расчета всех поправок по методике Heinrich/Duncumb-Reed составляет 6,91%.

Сравнение новых моделей поправок показало хорошие результаты соответствия расчетных и экспериментальных данных. Во многих случаях новые поправки (в совокупности с поправкой на торможение электронов, полученной другим автором) показывают один из лучших результатов погрешности.

Представленные выше аналитические выражения можно использовать и при решении обратной задачи КРСМА, т.е. для нахождения таких важных параметров как массовый коэффициент поглощения  $\mu$  [ $\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ] РХИ определенной линии. Коэффициенты  $\mu$  экспериментально определены не для всех длин волн. Их таблицы можно построить на основе имеющихся ограниченных данных, пользуясь методами интерполяции, т.к. в области между краями поглощения коэффициент поглощения плавно изменяется с длиной волны и непосредственно зависит от атомного номера поглотителя. Неточность массовых коэффициентов ослабления больше всего сказывается вблизи областей краев поглощения. Поэтому возможности уточнения коэффициентов  $\mu$  до сих пор является предметом исследований. Одним из таких случаев является поглощение  $L\alpha$  - линии серебра в золоте. Для сравнения предлагается использовать следующие значения  $\mu$ : 1957,8, 2500, 2940 и 3500 [ $\text{см}^2/\text{г}$ ] соответственно. На Рис. 4 представлен график зависимости относительной интенсивности  $^{47}\text{Ag}$   $L\alpha$  - линии при  $E_0 = 30$  кэВ для серии образцов бинарного сплава Ag-Au и данные экспериментальных измерений этой интенсивности (T.O. Ziebold, R.E. Ogilvie, 1963). Четыре кривые аппроксимируют получен-

ные значения интенсивности РХИ в виде  $C/k$ , где  $C$  – концентрация элемента,  $k$  – отношение интенсивностей  $L\alpha$ -линий серебра от образца и эталона.

Для реализации расчетов были апробированы полученное выражение для матричной поправки на поглощение  $F_A$  первичного излучения и обратное рассеяние электронов  $F_B$  совместно с поправкой на тормозную способность  $F_s$  вещества, представленной в работе (Н.Н. Михеев и др., 2014). Применение полученных матричных поправок при наиболее оптимальном коэффициенте массового поглощения 2940 [см<sup>2</sup>/г], позволяет достигнуть хорошего соответствия расчёта эксперименту.

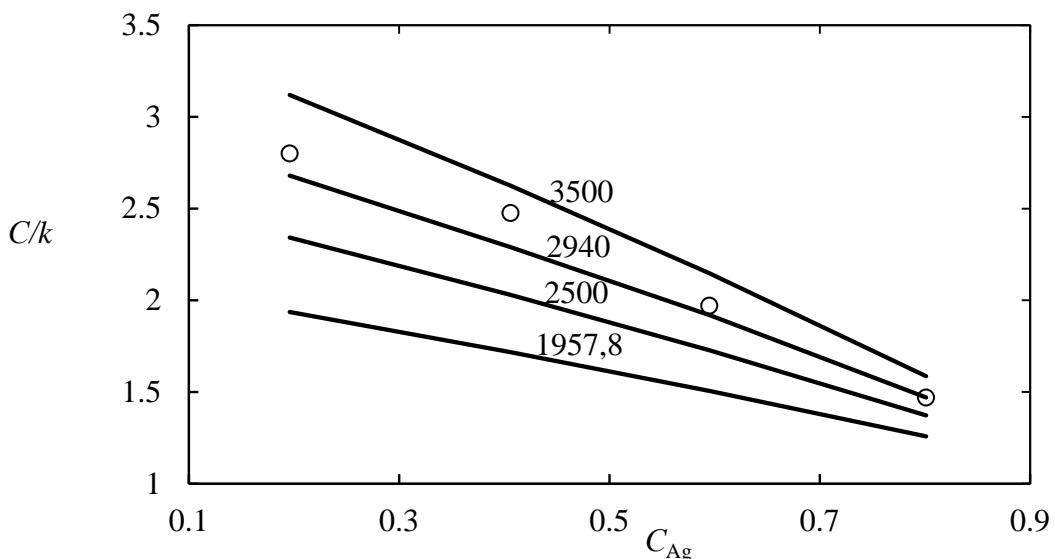


Рис. 4. Зависимость отношения истиной весовой концентрации  $C$  серебра в сплаве к рассчитанному (прямые) и к экспериментально измеренному (кружки) значениям приведенной интенсивности  $k$  для  $L\alpha$ -линии серебра, с учетом значений массовых коэффициентов ослабления 1957,8, 2500, 2940 и 3500 см<sup>2</sup>/г

**В заключении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

**В приложениях** приводятся свидетельства о регистрации программ в Фонде алгоритмов и программ Сибирского отделения РАН, разработанных в среде системы компьютерной математики – MATHCAD 11.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- 1) Разработано новое аналитическое выражение распределения рентгеновского характеристического излучения  $\varphi(\rho z)$  по массовой толщине  $\rho z$  для широкого круга элементов (от В по U) с энергией пучка электронов 1-50 кэВ. Данное выражение учитывает основные физические параметры объекта исследования, влияющие на область формирования РХИ по глубине, а именно: атомный номер, атомный вес, коэффициент обратного рассеяния электронов пучка, плот-

ность вещества, пробег первичных электронов, транспортный пробег первичных электронов, наиболее вероятный пробег электронов пучка, сечения упругого и неупругого рассеяния электронов в образце, средний потенциал ионизации и первичную энергию пучка электронов. Новая модель  $\varphi(\rho z)$  позволяет учитывать следующие физические явления, происходящие при взаимодействии изучаемого образца с пучком электронов: наличие обратно рассеянных первичных электронов, влияние неупругого рассеяния электронов пучка на распределение интенсивности рентгеновского характеристического излучения в образцах, пространственную симметрию формирования РХИ многократно рассеянными электронами.

- 2) Разработан единый подход расчета матричных поправок для широкого диапазона элементов от В по U для КРСМА. В рамках данного подхода, на основе универсального выражения функции распределения рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине  $\varphi(\rho z)$ , были получены выражения для матричной поправки на поглощение рентгеновского характеристического излучения  $F_A$  и для обратного рассеяния первичных электронов  $F_B$ .
- 3) Представлены результаты расчета интенсивностей РХИ анализируемых линий в материале известного состава и проведено их сопоставление с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Установлено, что предложенная методика расчета матричных поправок позволяет проводить расчет количественного содержания определенного элемента для различных составов от В по U.

**Основные результаты работы отражены в следующих публикациях:**

1. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Функция распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 7. С. 1043–1047. (0,55 п.л./0,15 п.л.).
2. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Учет матричных эффектов при локальном электронно-зондовом анализе с использованием новой модели функции распределения по глубине // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, № 9. С. 1086–1089. (0,49 п.л./0,12 п.л.).
3. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Новый способ расчета матричных поправок в рентгеноспектральном микроанализе // Прикладная физика. 2012. № 2. С. 31–35. (0,47 п.л./0,20 п.л.).
4. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Распределение средних потерь энергии пучка электронов по глубине образца: применение в задачах количественного рентгеноспектрального микроанализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 12. С. 84–89. (0,64 п.л./0,05 п.л.).

5. Расчет поправки на поглощение в рентгеноспектральном микроанализе / Е. В. Широкова [и др.] // Труды МФТИ. 2013. Т. 5, № 1. С. 68–71. (0,41 п.л./0,18 п.л.).
6. Учет матричных эффектов при измерениях методом рентгеноспектрального микроанализа / Е. В. Широкова [и др.] // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 58–61. (0,41 п.л./0,10 п.л.).
7. Методика количественного рентгеноспектрального микроанализа с учетом матричных эффектов / Е. В. Широкова [и др.] // Перспективные материалы. 2014. № 2. С. 77–82. (0,58 п.л./0,12 п.л.).
8. Ковтунова Т.И., Костенко А.В., Широкова Е.В. Об одном способе решения дифференциального уравнения тепломассопереноса в двухслойной структуре //Математика в современном мире: материалы 3-й Российской научно-практической конференции. Калуга: КГПУ им. К.Э. Циолковского, 2008. С. 17–23. (0,30 п.л./0, 05 п.л.).
9. Широкова Е. В. Новый метод расчета функции распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // Наноинженерия – 2009: Сборник трудов второй Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия». Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2009. С.379–384. (0,34 п.л.).
10. Широкова Е. В. Расчет сечения неупругого рассеяния киловольтных электронов в конденсированном веществе // Наноматериалы-2009: Сборник трудов II Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань: РГРТУ, 2009. Т. I. С.84–89. (0,35 п.л.).
11. Широкова Е.В. Новый метод расчета функции распределения интенсивности излучения по глубине при локальном электронно-зондовом анализе // Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине: Труды Межвузовской научной школы молодых специалистов. Москва: КДУ, 2009. С. 215–218. (0,34 п.л.).
12. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Влияние пространственной симметрии процесса многократного рассеяния электронов на функцию распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения при локальном электронно-зондовом анализе // Радиационная физика твердого тела: Труды XX Международного совещания. Москва: ГНУ «НИИ ПМТ», 2010. Т. 2. С. 440–446. (0,56 п.л./0, 25 п.л.).
13. Широкова Е. В. Использование новой модели распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения для учета матричных поправок // Сборник научных работ лауреатов конкурсов на соискание областных именных премий и стипендий. Выпуск 7. Калуга: КГУ им. К.Э. Циолковского, 2011. С.157–165. (0,46 п.л.).

14. Широкова Е. В. Новый способ расчета поправки на поглощение рентгеновского характеристического излучения в рентгеноспектральном микроанализе // Наноинженерия – 2011: Сборник четвертой Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия». Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. С.200–204. (0,26 п.л.).
15. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Учет матричных эффектов при локальном электронно-зондовом анализе с использованием новой модели распределения по глубине рентгеновского характеристического излучения // Научные труды Калужского государственного университета им. К.Э. Циолковского. Естественные науки. Калуга: КГУ им. К. Э. Циолковского, 2011. С.141–145. (0,29 п.л./0,10 п.л.).
16. Михеев Н. Н., Степович М. А., Широкова Е. В. Влияние выбора значения среднего ионизационного потенциала при расчете матричной поправки на поглощение рентгеновского характеристического излучения // Научные труды Калужского государственного университета им. К.Э. Циолковского. Естественные науки. Калуга: КГУ им. К. Э. Циолковского, 2012. С.118–122. (0,29 п.л./0, 20 п.л.).
17. Широкова Е. В, Михеев Н. Н., Степович М. А. Расчет матричных поправок тяжелых металлов для количественного рентгеноспектрального микроанализа // Труды XXII Международной конференции «Радиационная физика твердого тела». Москва: ФГБНУ «НИИ ПМТ», 2012. Т.2 С. 64–69. (0,50 п.л./0,10 п.л.).
18. Широкова Е. В. Применение функции распределения рентгеновского характеристического излучения для исследования структуры материалов // Сборник научных работ лауреатов конкурсов на соискание областных именных премий и стипендий. Выпуск 11. Калуга: КГИРО, 2015. С.37–42. (0,35 п.л.).
19. Широкова Е. В. Расчет максимальной глубины генерации рентгеновского характеристического излучения // Научные труды Калужского государственного университета им. К.Э. Циолковского. Естественные науки. Калуга: КГУ им. К.Э. Циолковского, 2016. С. 225–228. (0,23 п.л.).
20. Широкова Е. В., Михеев Н. Н., Степович М. А. Программа, реализующая расчет функции рентгеновского характеристического излучения по массовой толщине при локальном электронно-зондовом анализе материала // Свидетельство о регистрации программы в Фонде алгоритмов и программ Сибирского отделения РАН № PR13027. 2013.
21. Широкова Е. В., Михеев Н. Н., Степович М. А. Решение прямой задачи количественного рентгеноспектрального микроанализа с использованием новых аналитических выражений для матричных поправок // Свидетельство о регистрации программы в Фонде алгоритмов и программ Сибирского отделения РАН № PR14005. 2014.

**Широкова Екатерина Васильевна**

Моделирование процессов возбуждения  
рентгеновского излучения при взаимодействии киловольтных электронов  
с конденсированным веществом

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 31.08.2016. Формат 60×84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать офсетная.  
Печ. л. 1. Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ № 107

Отпечатано в Редакционно-издательском отделе  
Калужского филиала МГТУ им. Н.Э. Баумана  
248000, г. Калуга, ул. Баженова, 2, тел. 57-31-87