

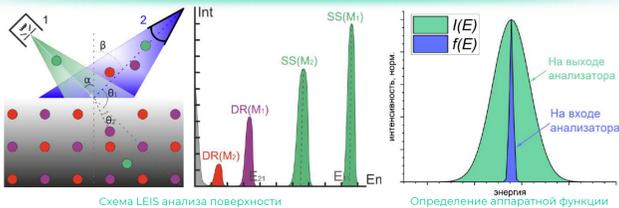


Н.Е. Ефимов, Д.Н. Синельников, М.В. Гришаев, И.А. Никитин

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

NEEfimov@mephi.ru

I. Мотивация



- Спектроскопия рассеяния ионов низких энергий (LEIS) – ионно-лучевой метод анализа поверхности, имеющий крайне высокую чувствительность к поверхностным атомным слоям.
- Методика применяется при анализе процессов адсорбции, адгезии, катализа, сегрегации, диффузии. В частности, к таким материалам как: перовскитные керамики, Pt-Au/γ-Al₂O₃ катализаторы, HfO₂ and TiN в CMOS полупроводниках, а также для анализа кандидатных материалов защитных элементов термоядерных установок (SMART сплавы, W композиты).
- Элементный анализ осуществляется из «первых принципов» по положению пиков упругого рассеяния ионов пучка и выбивания ионов мишени на энергоспектре.
- Количественный анализ также возможен: $S_i = \frac{I_i}{e} \frac{R_{d_i}}{R_{d_1}} P_i N_i$ (1) [Brongersma, (2007) Surf. Sci. Rep.].
- Одним из факторов, ограничивающих точность количественных оценок, выступает аппаратная функция электростатических энергоанализаторов, наиболее часто используемых при LEIS анализе.

Цель работы – оценить влияние электростатических энергоанализаторов на точность количественных оценок при LEIS, а также научиться минимизировать возникающие ошибки.

II. Аналитическое описание искажений спектров аппаратной функцией и способы их восстановления

Влияние аппаратной функции на истинное распределение частиц по энергии в самом общем виде можно описать с помощью интегрального уравнения:

$$I(W) = n(W) + C \int_0^\infty A(E, W) f(E) dE \quad (2)$$

Для электростатических энергоанализаторов относительное энергетическое разрешение ($R \equiv \Delta E/E$) постоянно. В связи с этим вместо классического уравнения конволюции (3), иногда ошибочно применяемого для данных анализаторов в ионной и электронной оптике, необходимо использовать уравнение (4):

$$I(W) = C \int_0^\infty A(W-E) f(E) dE \quad (3) \quad I(W) = C \int_0^\infty A\left(\frac{E}{W}\right) f(E) dE \quad (4)$$

Искажения, вносимые энергоанализатором с Гауссовой аппаратной функцией в истинное распределение, могут быть моделированы следующей формулой:

$$I(E_k) = C \sum_{i=0}^{\infty} f(E_i) A\left(\frac{E_i}{E_k}\right) = C \sum_{i=0}^{\infty} f(E_i) e^{-R^2 \left(\frac{E_i}{E_k} - 1\right)^2} \quad (5)$$

Восстановление $f(E)$ требует решения интегрального уравнения Фредгольма 1-го рода (4), что практически невозможно сделать точно. Тем не менее, могут быть предложены два подхода для приблизительного решения:



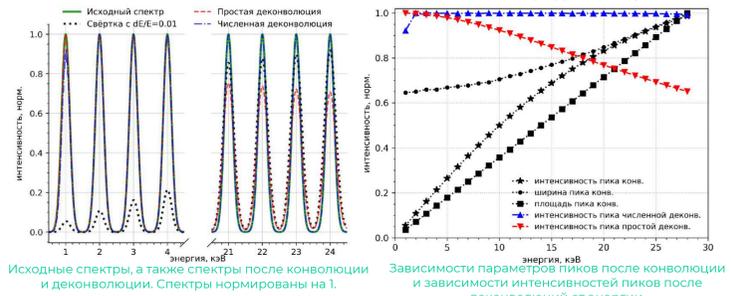
III. Алгоритм исследования

- Репрезентативные LEIS спектры получены путём численного моделирования в Монте-Карло коде SDTrimSP_6.02. Формирование энергоспектров с формой, релевантной аналогичным экспериментальным, проводилось в коде ISinCa. Полученные спектры – истинные $f(E)$ или «исходные».
- Эти исходные энергоспектры затем были «искажены» с помощью (5) с произвольным R, что на графиках представлено как конволюция или свёртка. Такие распределения представлялись как $I(E)$ – результат прохождения через энергоанализатор с Гауссовой аппаратной функцией с относительным энергетическим разрешением R.
- Искажённые энергоспектры затем были восстановлены с помощью численной деконволюции и простой деконволюции.
- В качестве критерия успешности восстановления выступала возникающая ошибка оценки концентрации элементов при LEIS анализе, определяемая по формуле (1) и методу, описанному в [Efimov (2024) NIMB], а также [Bulgadaryan (2020) Phys. At. Nucl.] для плёнок.

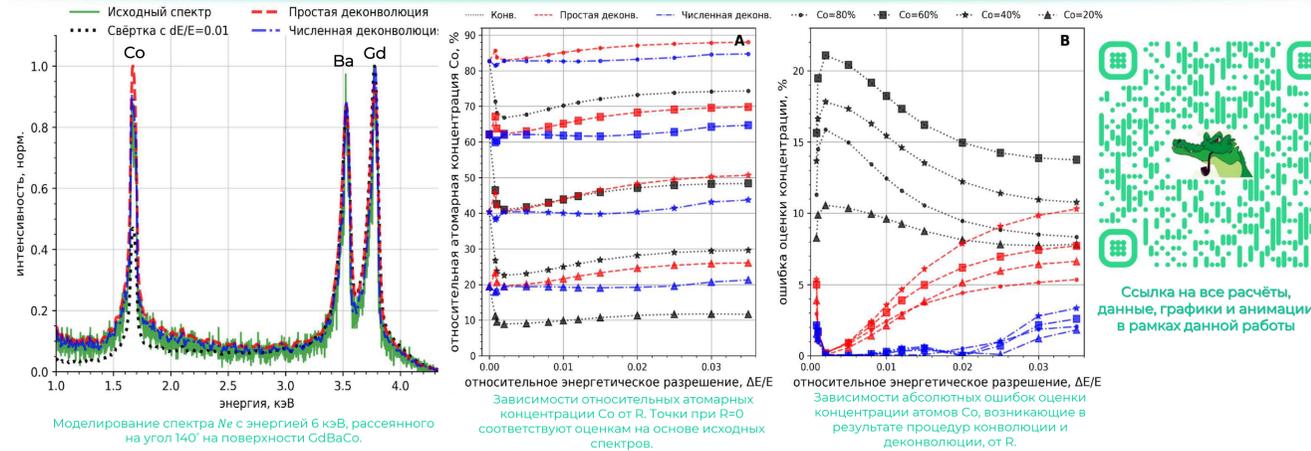


IV. Группа Гауссовых пиков

- Применение формулы (5) для конволюции и (6) для деконволюции на примере Гауссовых пиков наглядно демонстрирует основные тенденции, прослеживаемые далее и для более физических спектров LEIS.
- В результате конволюции интенсивность и полуширина пиков начинает расти с энергией, при этом в динамике интенсивности имеется тенденция к насыщению.
- Простая деконволюция демонстрирует снижение точности выше определённого порога энергии, который связан с шириной пика и R. Значение E, при котором точность оказывается ниже 95% можно оценить по формуле (7), полученной эмпирически за счёт варьирования σ и R.
- Простая деконволюция становится эффективной, если для оценок использовать площади пиков, а не амплитуды, так как их зависимость для конволюции – линейная.
- Численная деконволюция демонстрирует высокую точность.

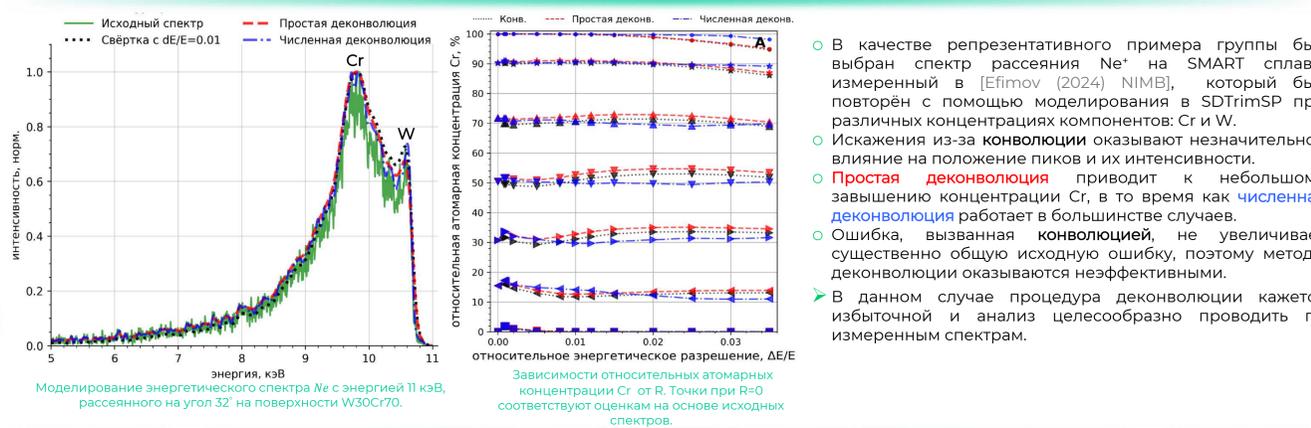


V. Пример группы непересекающихся узких пиков с низким уровнем фона Рассеяние Ne 6 кэВ на угол 140° на образцах CdBaCO различных концентраций



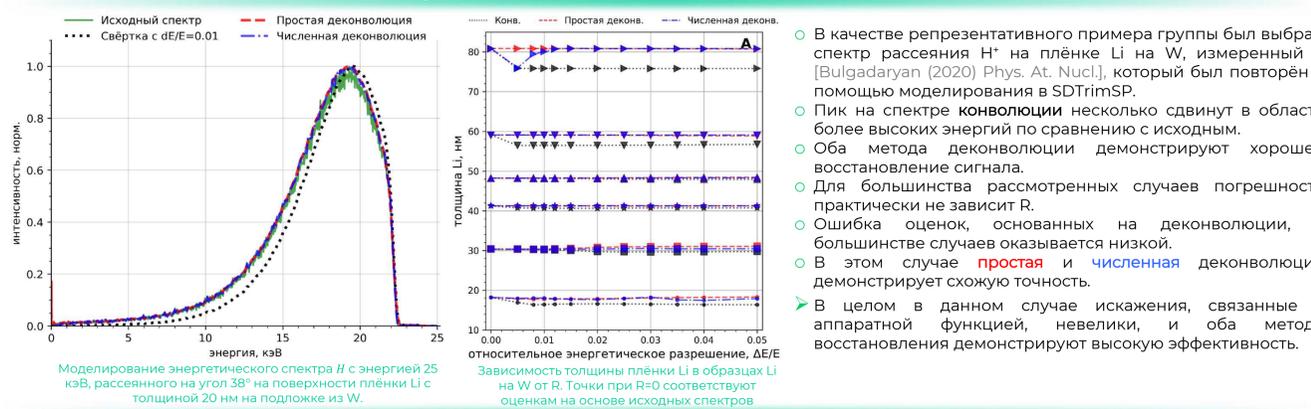
- В качестве репрезентативного примера группы был выбран спектр рассеяния Ne⁺ на перовските GBCO-1125, измеренный в [Druce (2014) En. Env.], который был повторён в данной работе с помощью моделирования в SDTrimSP при различных концентрациях компонентов: Cd, Ba и Co.
- Для точек при R=0 оценки на основе исходных спектров уже содержат некоторую ошибку около 2-3 %, что может быть связано с принципиальным несовершенством методики оценки концентраций.
- Искажение формы пиков при конволюции оказывается незначительным, но соотношение интенсивностей низкоэнергетического пика Co и высокоэнергетических пиков Cd и Ba сильно меняется, что приводит к занижению оценки концентрации Co вплоть до ошибки около 20%.
- Ошибка оценки на основе простой деконволюции резко возрастает с увеличением R, в то время как для численной она меняется слабо.
- Ошибка оценки для обоих методов деконволюции резко возрастает при низких R, что может быть связано с тем, что для R<0.002 форма спектров конволюции полностью повторяет исходный спектр, поэтому любая модификация сигнала приводит только к увеличению неточности.
- Численная деконволюция обеспечивает лучшую точность, и ошибка не превышает 3% для всех рассмотренных концентраций.
- Для спектров с узкими пиками проведение процедур восстановления, как правило, необходимо. При низких R (но не слишком) оба метода демонстрируют эффективность, хотя точность численного метода значительно выше. При этом он применим только если R используемого спектрометра известно с высокой точностью.

VI. Пример группы узких пиков на высокоинтенсивном неплоском фоне Рассеяние Ne 11 кэВ на угол 32° на образцах WCr различных концентраций



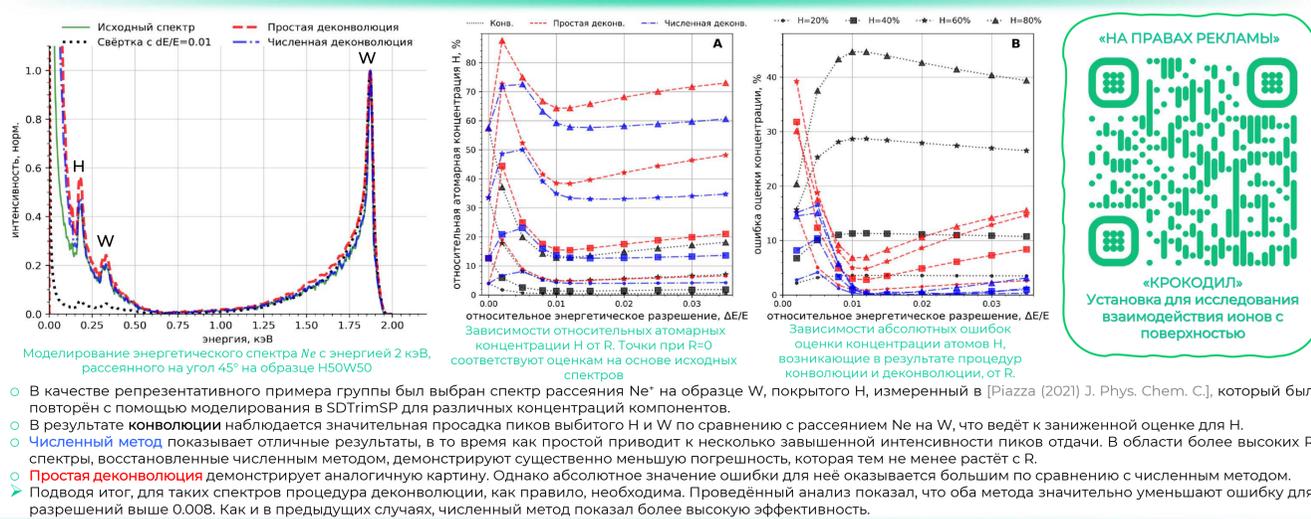
- В качестве репрезентативного примера группы был выбран спектр рассеяния Ne⁺ на SMART сплаве, измеренный в [Efimov (2024) NIMB], который был повторён с помощью моделирования в SDTrimSP при различных концентрациях компонентов: Cr и W.
- Искажения из-за конволюции оказывают незначительное влияние на положение пиков и их интенсивности.
- Простая деконволюция приводит к небольшому завышению концентрации Cr, в то время как численная деконволюция работает в большинстве случаев.
- Ошибка, вызванная конволюцией, не увеличивает существенно общую исходную ошибку, поэтому методы деконволюции оказываются неэффективными.
- В данном случае процедура деконволюции кажется избыточной и анализ целесообразно проводить по измеренным спектрам.

VII. Пример группы спектров с пиком во всю ширину Рассеяние H 25 кэВ на угол 38° на плёнке Li различной толщины на подложке из W



- В качестве репрезентативного примера группы был выбран спектр рассеяния H⁺ на плёнке Li на W, измеренный в [Bulgadaryan (2020) Phys. At. Nucl.], который был повторён с помощью моделирования в SDTrimSP.
- Пик на спектре конволюции несколько сдвинут в область более высоких энергий по сравнению с исходным.
- Оба метода деконволюции демонстрируют хорошее восстановление сигнала.
- Для большинства рассмотренных случаев погрешность практически не зависит R.
- Ошибка оценок, основанных на деконволюции, в большинстве случаев оказывается низкой.
- В этом случае простая и численная деконволюция демонстрирует схожую точность.
- В целом в данном случае искажения, связанные с аппаратной функцией, невелики, и оба метода восстановления демонстрируют высокую эффективность.

VIII. Пример группы узких и широких пиков Рассеяние Ne 2 кэВ на угол 45° на W с адатомами H



- В качестве репрезентативного примера группы был выбран спектр рассеяния Ne⁺ на образце W, покрытого H, измеренный в [Piazza (2021) J. Phys. Chem. C.], который был повторён с помощью моделирования в SDTrimSP для различных концентраций компонентов.
- В результате конволюции наблюдается значительная просадка пиков выбитого H и W по сравнению с рассеянием Ne на W, что ведёт к заниженной оценке для H.
- Численный метод показывает отличные результаты, в то время как простой приводит к несколько завышенной интенсивности пиков отдачи. В области более высоких R спектры, восстановленные численным методом, демонстрируют существенно меньшую погрешность, которая тем не менее растёт с R.
- Простая деконволюция демонстрирует аналогичную картину. Однако абсолютное значение ошибки для неё оказывается большим по сравнению с численным методом. Подводя итог, для таких спектров процедура деконволюции, как правило, необходима. Проведённый анализ показал, что оба метода значительно уменьшают ошибку для разрешений выше 0.008. Как и в предыдущих случаях, численный метод показал более высокую эффективность.

IX. Заключение

- Наиболее заметное влияние аппаратной функции на энергетические спектры можно отнести к группе V и VIII. Напротив, группы VI и VII не подвержены существенному влиянию аппаратной функции, пока R не становится слишком большим, поэтому процедура восстановления в этих случаях не является необходимой.
- Если измеряемый сигнал может быть представлен как группа непересекающихся пиков куполообразной формы с низким фоном, рекомендуется проведение количественных оценок по площадям пиков при использовании формулы (6).
- В представленных примерах численная деконволюция продемонстрировала более точное восстановление спектров в большинстве случаев по сравнению с «простым» методом. Однако она эффективна только если уровень отношения сигнал/шум высок, а аппаратная функция хорошо известна. Даже небольшое несоответствие R, используемого для численной деконволюции, приводит к значительному росту ошибки количественного анализа.
- Формула (6) не требует определения аппаратной функции спектрометра, и результирующая ошибка из-за конволюции не зависит от уровня шума и точности измеренного значения R. Несмотря на то, что данный простой метод показал меньшую точность по сравнению с численным методом в большинстве рассмотренных случаев, при малых R возникающая ошибка сравнима с основной ошибкой, поэтому использование (6) может быть целесообразным.