

УТВЕРЖДАЮ

Проректор МГУ им. М.В. Ломоносова



д-р ф.-м. наук, проф.

Федянин А.А.

«___» _____ 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу **Грязева Александра Сергеевича** «Исследование характеристик рассеяния электронов в твердых телах для определения толщин нанопокровов методами электронной спектроскопии», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа А.С. Грязева посвящена развитию методов точного расчета процессов многократного рассеяния электронов с энергиями от нескольких сотен электронвольт до сотни килоэлектронвольт в твердых телах и анализу поверхности различных материалов с использованием методов электронной спектроскопии. Работа выполнена на кафедре Общей физики и ядерного синтеза «Национального исследовательского университета «МЭИ».

В настоящее время в связи с бурным развитием нанотехнологий создается большое количество разнообразных структур микро- и нанoeлектроники, имеющих многослойное строение с размерами в единицы и десятки нанометров. Возникает задача создания адекватной неразрушающей подробной диагностики таких структур. Проблема измерения нанобъектов, т.е. количественный анализ послойного и компонентного состава объектов неразрушающим, *in situ* методом в режиме реального времени, находится на стадии поиска оптимального решения. Существующие наиболее распространенные оптические методы измерений толщин тонкопленочных покрытий (эллипсометрические, интерференционные)

не обладают необходимым для наноструктур латеральным разрешением и требуют оптической прозрачности пленок, что существенно ограничивает область их применимости. Рентгеновский дифракционный метод определения толщин пленок, как и метод, основанный на резерфордовском обратном рассеянии ионов, также не обладают достаточным разрешением. Большое распространение получил способ измерения толщин свободных пленок и пленок на подложках, основанный на зависимости коэффициента отраженных электронов от толщины пленки и энергии облучающих электронов. Электронно-зондовым методам, как правило, требуется предварительная калибровка экспериментального устройства по набору тестовых контрольных образцов, состоящих из различных материалов и пленок различной толщины. Обеспечение такого большого числа калибровочных образцов с различным сочетанием состава материала и подложки и различными толщинами пленок является практически неразрешимой задачей. В связи с указанными ограничениями предлагается более корректный и универсальный путь решения проблемы измерений локальных толщин пленочных покрытий, в значительной степени лишенный перечисленных выше недостатков и не требующий наличия эталонных калиброванных тест-образцов.

Важную роль для успешного решения технологических задач имеют неразрушающие методы послойного анализа образцов на основе Рентгеновской Фотоэлектронной Спектроскопии (РФЭС) и Электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). Указанные методы основаны на реализации трех методик: 1) РФЭС и ЭОС с угловым разрешением, 2) РФЭС и ЭОС с энергетическим сканированием мишени по глубине, 3) анализ спектра РФЭС и ЭОС в широкой области потерь энергии. Отметим, что ширина анализируемой области потерь энергии однозначно связана с глубиной зондирования.

Методы расшифровки энергетических спектров РФЭС, ЭОС и Спектроскопии Отраженных Электронов (СОЭ) (в основе СОЭ лежит анализ спектра в интервале от начальной энергии E_0 до энергий порядка $0,5 \cdot E_0$) создавались в 80-е годы прошлого века и не соответствуют современному уровню экспериментальных возможностей. Поставленная в диссертации задача создания современных методик анализа сигналов электронной спектроскопии, с использованием достижений современной оптической теории переноса представляется актуальной.

Научная новизна полученных результатов

1. Установлена возможность применения метода парциальных интенсивностей для представления энергетических спектров РФЭС, ЭОС и характеристических потерь энергии электронами (ХПЭ) на основе единого подхода к описанию переноса

электронов в веществе, используя одинаковые дифференциальные сечения неупругого рассеяния в соответствующих геометрических областях образцов.

2. Развита методика восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах из экспериментальных данных; установлено, что наиболее эффективным и корректным с физической точки зрения методом восстановления сечений является метод подбора (фитинг).
3. Продемонстрирована необходимость рассмотрения нескольких приповерхностных слоев, в которых процессы возбуждения плазменных колебаний с различными характерными частотами (наблюдаемыми на экспериментальных спектрах ХПЭ, РФЭС) независимы, а каждая частота соответствует своему геометрическому размеру области.
4. Отмечена независимость вида восстанавливаемых дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов от геометрии эксперимента.
5. Реализованы вычислительные методы, позволяющие повысить пространственное разрешение послойного анализа в СОЭ. Развита теория описания энергетических спектров электронов, отраженных от слоисто неоднородных мишеней.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается математической строгостью методов решения прямых задач, удовлетворительным соответствием рассчитанных спектров различных типов спектроскопии (РФЭС, ХПЭ) с использованием восстановленных сечений с экспериментальными данными различных научных групп, а также сравнение сечения с результатами, полученными другими исследователями: В. Вернер (W.S.M. Werner), С. Тугаард (S. Tougaard). Полученные в работе численные значения толщин слоёв и относительных концентраций хорошо согласуются с результатами различных исследований иными методами.

Практическая и научная значимость.

В диссертационной работе используется метод парциальных интенсивностей, описание спектров электронной спектроскопии дано в едином подходе. Продемонстрировано, что последовательный учет процессов многократного рассеяния при описании сигналов характеристических потерь энергии электронами и рентгеновской фотоэлектронной эмиссии

позволяет применять данный подход без привлечения дополнительных корректирующих величин.

Показана возможность использования реализованной методики для восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов из экспериментальных спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии как однокомпонентных веществ, так и оксидов, нитридов и других химических соединений, систематизированных в различных справочниках. Получены и апробированы дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов для набора элементов (Be, Al, Mg, Si, Nb, W) при различных энергиях, а также для некоторых соединений (CH_x , SiO_x).

Усовершенствована методика расчета сигналов спектроскопии отраженных электронов, позволяющая повысить точность описания энергетических спектров отраженных электронов.

Предложенные и разработанные в диссертационной работе методы позволяют в рамках единого подхода к описанию электронных спектров определять не только качественный состав, но и его количественные характеристики, в том числе послойные профили слоисто неоднородных образцов.

Общая характеристика работы

Диссертация изложена на 91 странице, содержит введение, четыре главы, заключение, 50 рисунков и 5 таблиц. Список использованной литературы содержит 115 источников. Список публикаций автора содержит 11 статей, опубликованных в научных изданиях, входящих в перечень ВАК.

Во **введении** диссертационной работы аргументированы актуальность и практическая ценность работы, сформулированы цель и задачи работы, раскрыты научная новизна, вопросы авторства, приведены данные о публикациях и апробации результатов работы.

В **главе 1** дается обзор современных методов анализа поверхности. Приведены существующие подходы к послойному анализу, в том числе и методами электронной спектроскопии. Основной акцент сделан на наиболее популярном методе неразрушающего анализа – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Рассмотрены существующие методы восстановления из экспериментальных данных одной из важнейших рассеивающих характеристик среды – дифференциальных по энергиям сечений однократного неупругого рассеяния электронов, указано на их достоинства и недостатки.

В **главе 2** развивается методика расчёта энергетических спектров электронов, отражённых, прошедших сквозь слой, а также эмитированных слоями конечной толщины.

Так как задача определения качественного и количественного состава исследуемого образца по электронным спектрам относится к классу обратных задач математической физики, то для наиболее качественного анализа спектров используется метод фитинга, для которого требуется с высокой скоростью рассчитывать угловые и энергетические электронные спектры (решать прямую задачу). Граничная задача для уравнения переноса решается с использованием метода инвариантного погружения. Приведены алгоритмы расчёта энергетических спектров ХПЭ, РФЭС и ЭОС многослойных систем. Приведено сравнение различных методов расчёта спектров таких как: приближение прямолинейного движения, малоугловое приближение, численное решение уравнения переноса.

В главе 3 описывается основная характеристика рассеивающей среды – дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов, а также процедура восстановления сечений в однородном удалённом от поверхности массиве твёрдого тела и приповерхностной области на примере спектров ХПЭ, РФЭС. В данной главе приведены результаты реализованной методики решения обратной задачи по восстановлению дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах из экспериментальных данных, базирующейся на многократном решении прямой задачи и сравнении расчётного и экспериментального спектров. Предложенная методика позволяет учитывать различные законы потерь энергии электронами как в однородном удалённом от поверхности массиве мишени, так и в приповерхностных слоях. Исследована динамика дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в алюминии в диапазоне начальных энергий электронов от 0,5 до 120 кэВ и в ниобии – от 1 до 40 кэВ.

В главе 4 приводятся результаты анализа сигналов электронной спектроскопии для нескольких практических ситуаций. Были обработаны спектры углеводородного образца. Для этого применен метод расчёта сигнала, основанный на совместной интерпретации спектров ХПЭ и РФЭС с использованием практически одинаковых сечений. Сначала восстанавливаются дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов для конкретного образца из спектра РФЭС, далее полученные сечения используются для расчёта сигнала многократно неупруго рассеянных электронов из спектров ХПЭ, чтобы корректно определить сигнал от водорода. Получена величина относительной концентрации водорода в углеводородном образце. Таким образом, показана возможность детектирования водорода и его изотопов методами электронной спектроскопии.

На примере нескольких образцов с кремниевой подложкой (SiO_x/Si , Au/Si) показана возможность применения методики, заключающейся в расчёте спектра с учётом многократных упругих и неупругих рассеяний, а также с учётом химического сдвига в

спектрах РФЭС. Один из образцов представлял собой слой Au, нанесённый методом плазменного осаждения на подложку из Si. Размеры толщин слоёв, которые можно определить по спектрам РФЭС, составляют от долей нанометров до примерно 10 нанометров.

Для проверки эффективности развитого метода определения толщин тонких плёнок напыленных слоев Nb на подложке из Si (с различными временами напыления) из спектров СОЭ однородных образцов Si и Nb были восстановлены эффективные сечения неупругого рассеяния электронов. Эти сечения использовались для расчёта набора графиков с различными толщинами слоя Nb. Чтобы определить толщину слоя Nb с большим временем напыления понадобилось увеличить энергию зондирующего пучка электронов (т.к. глубина анализа в данном типе спектроскопии связана с «транспортной длиной»). С увеличением энергии увеличивается и глубина анализа, но в то же самое время уменьшается точность определения толщин. Разработанный метод, использующий единый подход к описанию электронных спектров, по экспериментально измеренным сигналам отражённых электронов в широком интервале потерь энергии, позволяет определять толщины слоев и нанопокровов в многослойной структуре.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

К замечаниям по тексту диссертационной работы можно отнести:

1. Не акцентированы отличия и достоинства предлагаемых в диссертации решений от уже предложенных ранее методов инвариантных погружений в электронной спектроскопии (опубликованные работы Афанасьева В.П., Капли П.С.), в частности, методики восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния.
2. Утверждения: «Развита теория описания энергетических спектров электронов, отраженных от слоисто-неоднородных мишеней» и «Усовершенствована методика расчета сигналов спектроскопии отраженных электронов, позволяющая повысить точность описания энергетических спектров отраженных электронов» все-таки имеют различную смысловую нагрузку. Следовало бы более четко определиться в терминах «развита» или «усовершенствована».
3. В главе 4 не указано, как определялись контрольные толщины пленок Nb на Si-подложке. Только оценочно – по времени напыления? Но такой способ нельзя считать достаточно точным для эталонных сравнений с данными экспериментов.

Однако, указанные замечания не затрагивают сути полученных результатов и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Полученные результаты могут быть использованы и развиты в научно-исследовательских центрах, выполняющих работы в области нанотехнологий и исследования поверхностей твердых тел, в том числе в таких организациях, как НИЦ «Курчатовский институт», ФТИ им. А.Ф. Иоффе, МГУ, ФТИАН, ФИАН им. П.Н. Лебедева, НИЯУ «МИФИ».

Результаты, изложенные в диссертационной работе, своевременно опубликованы в ведущих научных журналах (11 статей) и представлены на российских и международных конференциях. Автореферат диссертационной работы правильно и полно отражает ее содержание. Диссертационная работа «Исследование характеристик рассеяния электронов в твердых телах для определения толщин нанопокровов методами электронной спектроскопии» соответствует всем критериям, установленным Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 «О присуждении ученых степеней» к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, а ее автор, Грязев Александр Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 05.27.01 – «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и нанoeлектроника, приборы на квантовых эффектах».

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры Физической электроники Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова 5 июня 2017 г., протокол № 11. Адрес организации: Российская Федерация, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В. Ломоносова, д. 1, стр. 2, Физический факультет

тел.: +7 495 939-16-82

Эл. почта: info@physics.msu.ru

Веб-сайт: <http://www.phys.msu.ru>

Отзыв составил:

Зав. кафедрой Физической электроники

МГУ им. М.В. Ломоносова,

проф., д-р ф.-м. наук



Черныш В.С