

Волков Юрий Олегович

**Диагностика поверхностей твердотельных и комплексных
жидкофазных систем методами рентгеновской
рефлектометрии и диффузного рассеяния в условиях
скользящего падения излучения**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в лаборатории рефлектометрии и малоуглового рентгеновского рассеяния Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А. В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории рефлектометрии
и малоуглового рентгеновского рассеяния ИК РАН
Кожевников Игорь Викторович

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор,
кафедра «Физика твёрдого тела» Физического факультета
Московского государственного университета имени М.В.
Ломоносова
Бушуев Владимир Алексеевич

Доктор физико-математических наук, профессор,
кафедра «Технических и естественнонаучных дисциплин»
Филиала СПбГЭУ в г. Великий Новгород
Ткаль Валерий Алексеевич

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“»

Защита состоится «15» декабря 2015 г. в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, расположенном по адресу: 119333 Москва, Ленинский проспект, д. 59.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИК РАН, <http://crys.ras.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2015 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01,
кандидат физико-математических наук

Фролов К. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы . Большинство используемых в настоящее время программных пакетов для обработки данных рентгеновской рефлектометрии спроектированы в расчёте на анализ планарных многослойных систем с априорно известной структурой, хорошей периодичностью и контрастными межслойными интерфейсами. Однако к настоящему времени метод рефлектометрии находит применение в изучении не полностью упорядоченных структур с сильно нарушенными границами раздела (в частности, жидкофазных). Как следствие, при анализе экспериментальных данных от нерегулярных структур с использованием существующих программных средств не всегда удаётся извлечь корректную информацию о внутреннем строении исследуемых объектов. Таким образом, чрезвычайно актуальной является разработка и реализация более общих модельно-независимых подходов к интерпретации рефлектометрических экспериментов, а также выработка критериев их применимости к различным типам изучаемых структур.

Цели и задачи диссертационной работы. Основной целью настоящей работы является развитие методик рефлектометрической диагностики структуры тонких плёнок и неоднородных приповерхностных слоёв, включающее в себя следующие задачи:

- Провести сравнение основных существующих подходов к решению обратной задачи рефлектометрии и определить оптимальные условия для их применения к различным типам структур;
- Реализовать подход, позволяющий корректно учесть как диффузное рассеяние на шероховатостях в ходе восстановления структуры по данным рефлектометрии, так и структуру объекта при извлечении статистических параметров шероховатости из распределения диффузного рассеяния;
- Применить реализованный подход к экспериментальному исследованию нерегулярных слоистых структур и переходных слоёв различной природы.

Научная новизна. Впервые методами рефлектометрии и диффузного рассеяния изучено одновременное изменение структуры нарушенного слоя и шероховатости поверхности монокристаллического лейкосапфира в ходе высокотемпературного отжига. Показано, что характер перестроения нарушенного слоя в ходе отжига, сопровождаемого ростом анизотропии рельефа поверхности, зависит от среды проведения отжига.

Метод рефлектометрии применён для неразрушающего анализа внутренней структуры и качества границ раздела плёнок оксида гафния, синтезированных на кремниевых подложках методами атомного наслаивания и гидридной эпитаксии. Подтверждено, что метод атомного наслаивания позволяет синтезировать плёнки высокой однородности с резкими границами раздела, в то время как метод гидридной эпитаксии приводит к формированию сильно шероховатых плёнок с неоднородной поверхностью.

Впервые проведён модельно-независимый анализ структуры приповерхностного расслоения частиц в коллоидных растворах. Показано, что структурные параметры возникающих слоёв согласуются с теоретическими оценками в рамках модели двойного заряженного слоя, однако общая толщина области расслоения превосходит теоретические оценки более чем в два раза.

Впервые исследована кинетика формирования со временем мультислоя фосфолипидных молекул, нанесённого на поверхность ионной жидкости (кремнезоля). Экспериментально подтверждена возможность формирования макроскопически больших фосфолипидных мембран с использованием эффекта спонтанного упорядочения.

Практическая значимость. В данной работе реализован комплексный подход к рефлектометрическому анализу структуры слоистых сред, сочетающий различные методы решения обратной задачи рефлектометрии с учётом диффузного рассеяния на шероховатостях границ раздела. Подход позволяет проводить исследование широкого спектра неоднородных систем, включая нарушенные слои, эпитаксиальные плёнки на твердотельных подложках, а также органические мембраны на поверхности жидкости.

В ходе работы при участии автора отработана технология суперфинишной обработки и контроля качества сверхгладких пластин из лейкосапфира с наноструктурированным рельефом поверхности.

В результате работы экспериментально продемонстрировано превосходство метода атомного наслаивания перед методом гидридной эпитаксии для синтеза высококачественных плёнок high-k диэлектриков в микроэлектронике.

Представленный в работе метод формирования макроскопически плоских липидных плёнок на жидких подложках изменяемого состава позволяет приготавливать образцы органических мембран для изучения их структуры и биохимических свойств.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Подход к восстановлению распределения диэлектрической проницаемости по глубине, сочетающий решение обратной задачи рефлектометрии модельным методом, максимизацией энтропии и методом асимптотического продолжения коэффициента отражения, с анализом диффузного рассеяния на шероховатостях. Подход апробирован на модельных структурах и применён к диагностике твердотельных и жидких образцов.
2. Применение технологии атомного наслаивания для синтеза слоёв оксида гафния нанометровой толщины обеспечивает формирование более однородной плёнки с более резкими границами раздела, чем применение технологии гидридной эпитаксии.
3. В ходе высокотемпературной обработки суперполированных лейкосапфировых подложек происходит перестраивание приповерхностного нарушенного слоя, приводящее к возрастанию шероховатости и увеличению анизотропии рельефа. При этом характер перестраивания нарушенного слоя различается в зависимости от среды отжига.
4. При нанесении фосфолипида на поверхность ионной жидкости (кремнезоля) вследствие присутствия на поверхности направленного электрического поля происходит формирование упорядоченного мультислоя — аналога липидной мембраны.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертационную работу, докладывались на молодёжном конкурсе научных работ ИК РАН в 2011 и 2012 годах, где были отмечены премиями. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на семинарах и конференциях: Седьмой национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наносистем и материалов, Нано-БиоИнфо-Когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2009), Москва,

16–21 ноября 2009 г.; Рабочем совещании «Рентгеновская оптика — 2010», ИПТМ РАН, Черноголовка, 20–23 сентября 2010 г.; Третьей международной молодёжной научной школе-семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных (дифракционные методы для нанотехнологии)», Великий Новгород, 12–16 сентября 2011 г.; Восьмой национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования наносистем и материалов, Нано-БиоИнфо-Когнитивные технологии (РСНЭ-НБИК 2011), Москва, 14–18 ноября 2011 г.; Одиннадцатой международной научной конференции по высокоразрешающей рентгеновской дифракции и имэджингу (ХТОР 2012), Санкт-Петербург, 15–20 сентября 2012 г.; Рабочем совещании «Рентгеновская оптика — 2012», ИПТМ РАН, Черноголовка, 1–4 октября 2012 г.; Четвёртой международной молодёжной научной школе-семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики», Великий Новгород, 19–27 августа 2013 г.; научном совещании рабочей группы HRJRG-402 «Сапфировая ультраоптика для синхротронного излучения», Москва, 27–30 мая 2014 г.; Рабочем совещании «Рентгеновская оптика — 2014», ИПТМ РАН, Черноголовка, 6–9 октября 2014 г.;

Личный вклад автора. Автором численно реализованы все обсуждаемые в работе подходы и методы, а также проведены тестовые расчёты с использованием модельных структур. Экспериментальные измерения индикатрис диффузного рассеяния выполнены лично автором; измерения угловых зависимостей коэффициента отражения выполнены автором совместно с Роциным Б. С. (ИК РАН). Обработка и анализ экспериментальных данных выполнены лично автором с применением реализованных им методов. Таким образом, все основные результаты работы получены лично автором либо при его непосредственном участии. Автор активно участвовал в обобщении полученных результатов, построении научных выводов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на международных конференциях.

Объём диссертации составляет 164 страницы текста, включая 53 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе кратко рассмотрены теоретические основы описания процессов отражения и рассеяния рентгеновского излучения от слабошероховатой поверхности в условиях скользящего падения. Приведены основные формулы, связывающие распределение поляризуемости в образце и латеральную неоднородность рельефа границ раздела с пространственным распределением интенсивности рассеяния, которые были использованы в рамках настоящей работы.

Во второй главе на тестовых распределениях диэлектрической проницаемости проанализированы пределы применимости и корректность получаемого решения для ряда методов решения обратной задачи рефлектометрии. Рассмотрены методы, основанные на параметрической модели, на максимизации энтропии, а также на асимптотическом продолжении коэффициента отражения (АПКО).

Обратная задача рефлектометрии состоит в восстановлении профиля диэлектрической проницаемости $\varepsilon(z) = 1 - \delta(z)$ в направлении, нормальном к поверхности образца, на основании кривой отражения зондирующего излучения $R(\kappa) = |r(\kappa)|^2$, измеренной в ограниченном диапазоне волновых векторов $\kappa \in [\kappa_{min}, \kappa_{max}]$, где $\kappa = 2\pi \sin \theta / \lambda$. К настоящему моменту в литературе получены различные доказательства единственности решения обратной задачи для непоглощающих потенциалов, неизвестных на ограниченном интервале Z -оси, в предположении, что $\delta(z) = 0$ при $z < z_1$ (вакуум) и $\delta(z) = \text{const}$ при $z > z_2$ (подложка) [1]. Однако это требует измерения комплексного амплитудного коэффициента отражения $r(\kappa)$, в то время как в реальных рентгеновских экспериментах измеряется его абсолютное значение $R(\kappa) = |r(\kappa)|^2$. Помимо этого, поглощением рентгеновского излучения можно пренебречь только для достаточно тонких образцов и только в жёстком диапазоне энергий излучения. Наконец, коэффициент отражения всегда измеряется с некоторой экспериментальной ошибкой. В совокупности это приводит к невозможности прямого однозначного извлечения функции $\delta(z)$ из экспериментальных данных. Вследствие этого процедура решения обратной задачи сводится к представлению профиля $\delta(z)$ в виде некоторого начального приближения и его последующей численной оптимизации путём подгонки теоретической кривой отражения к измеренной экспериментально.

Наиболее широко используемый подход к решению обратной задачи основан на моделировании профиля поляризуемости как параметрической функции $\delta(z) = f(p_1, p_2 \dots p_N; z)$ и последующем подборе N параметров [2]. Простейшим случаем параметрической функции является ступенчатый набор однородных слоёв с поляризуемостью δ_j , толщинами d_j , а также эффективными параметрами σ_j сглаживания границ раздела. Таким образом, для описания модели с n слоями требуется $3n + 1$ параметров, при этом суммарный профиль поляризуемости имеет вид:

$$\varepsilon(z) = \sum_{k=1}^n \left[\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k-1}}{2} - \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-1}}{2} \operatorname{erf} \frac{z - d_k}{\sigma_k \sqrt{2}} \right], \quad \varepsilon_0 \equiv 1, \quad \varepsilon_{n+1} \equiv \text{const} \quad (1)$$

Следует подчеркнуть, что непосредственный физический смысл имеет профиль диэлектрической проницаемости, но не подгоночные параметры сами по себе.

Простейшая функция невязки, применяемая для процедуры численного поиска параметров модели, имеет вид:

$$\text{MF}_M = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[\frac{R_{exp}(\theta_j) - R_{calc}(\theta_j, \varepsilon(z))}{R_{exp}(\theta_j)} \right]^2, \quad (2)$$

где R_{exp} – экспериментальная кривая отражения, R_{calc} – модельная кривая отражения, рассчитанная для искомой параметрической $\varepsilon(z)$, N – количество экспериментальных точек.

Основное преимущество модельного подхода заключается в том, что он позволяет найти корректное решение, если используется адекватная модель отражающей среды. В настоящей работе для построения и уточнения моделей образцов проводился последовательный перебор серии физически разумных моделей с постепенно возрастающей сложностью, пока точность подгонки к экспериментальным данным $s = \sqrt{MF}$ не окажется в пределах ошибки измерения $\Delta R_{exp} / R_{exp}$.

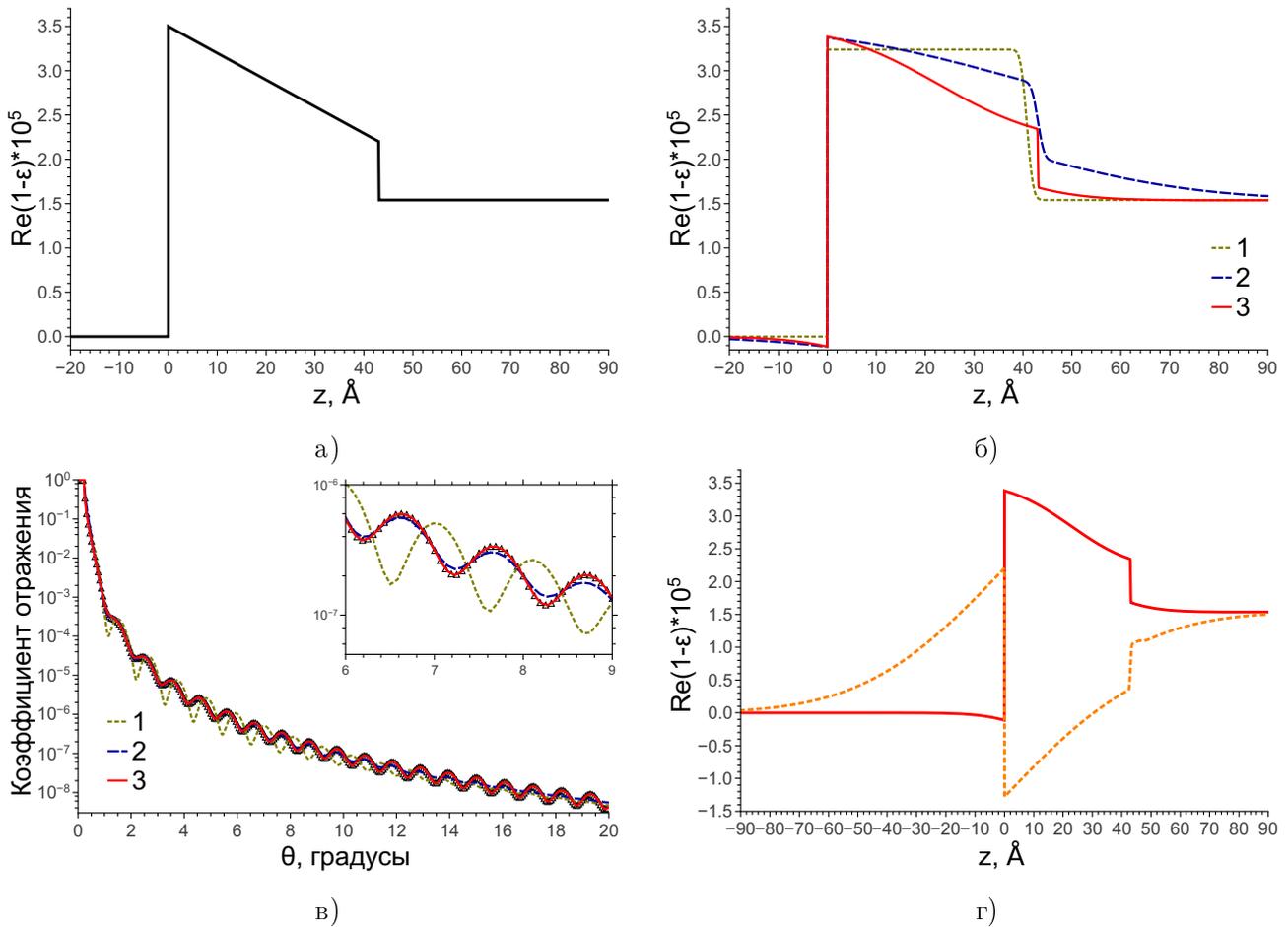


Рис. 1. (а) Исходный тестовый профиль поляризуемости простой системы плёнка-подложка. (б) Профили, восстановленные с использованием однослойной (1), двухслойной (2) и трёхслойной (3) моделей. (в) Кривые отражения на длине волны $\lambda = 1.54 \text{\AA}$, рассчитанные для исходного (кружки) и восстановленных (1,2,3) профилей. (г) Два решения в рамках трёхслойной модели, соответствующие минимумам s эквивалентной глубины.

Пример построения модели для сравнительно простого теоретического профиля поляризуемости, соответствующего массивной плёнке переменной плотности толщиной 43\AA с резкими границами раздела на однородной подложке, приведён на рис. 1. Исходная кривая отражения была рассчитана на длине волны $\lambda = 1.54 \text{\AA}$ в интервале углов скольжения до 20° ; в ходе реконструкции использовался угловой интервал коэффициента отражения $\theta < 10^\circ$; точность подгонки кривой отражения была ограничена значением среднеквадратичной невязки $s = 2.5\%$.

В рассмотренном примере необходимая точность подгонки достигается с использованием трёхслойной модели, при этом модельная кривая отражения соответствует исходной как в расчётном интервале углов, так и вне его. Сопоставление исходного (рис. 1а) и реконструированного (рис. 1б, кривая 3) профилей показывает, что наибольшая ошибка в значении поляризуемости (в точках, соответствующих скачкам на границах раздела) не превышает 15% от исходной. Однако следует отметить, что даже в рамках детерминированной модели с малым количеством слоёв может существовать более одного решения, которые обеспечивают одинаковое значение невязки между модельной и исходными кривыми отражения (рис. 1г). Таким

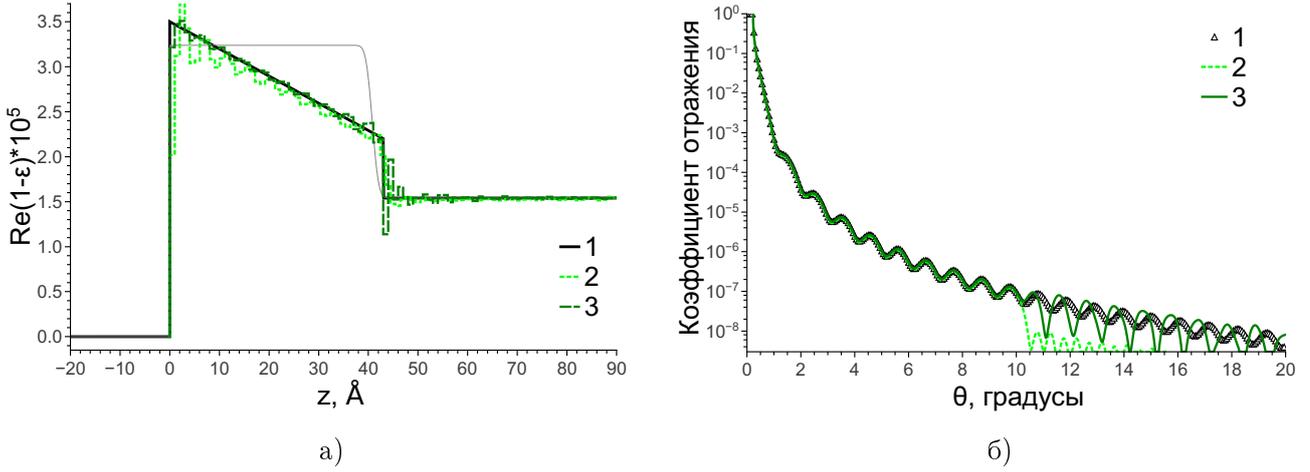


Рис. 2. (а) Исходный (1) и восстановленные с использованием максимизации энтропии (2,3) профили поляризуемости. Тонкой линией обозначено начальное приближение. (б) Кривые отражения на длине волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, соответствующие исходному (1) и восстановленным (2,3) профилям.

образом, для корректного восстановления структуры с применением параметрической модели необходим сравнительно большой объём априорной информации об исследуемом объекте, обеспечивающий общее представление об его структуре.

На практике во многих случаях внутреннее строение исследуемого образца априори неизвестно, и как следствие, параметрическая модель не позволяет однозначно описать профиль поляризуемости с достаточной точностью. Поэтому приходится прибегать к более общим модельно-независимым подходам. В частности, в рамках подхода на основе *максимизации энтропии* профиль $\chi(z) = 1 - \varepsilon(z)$ разбивается на множество тонких однородных слоёв одинаковой толщины, а в процедуре численной подгонки теоретической кривой отражения к экспериментальной вводится дополнительная регуляризация в виде функции энтропии [3]:

$$MF_E = MF_M - Q * S,$$

$$S = \sum_j \left(\chi^j - \chi_0^j - \chi^j \log \frac{\chi^j}{\chi_0^j} \right) < 0, \quad (3)$$

где χ^j – искомое значение поляризуемости j -го слоя, χ_0 – ожидаемое значение поляризуемости в некотором начальном приближении, Q – параметр, регулирующий точность подгонки. Максимизация отрицательной функции (3) в ходе численного поиска приводит к выбору из всех возможных решений, описывающих экспериментальную кривую отражения с заданной точностью, такого решения, которое наиболее близко к выбранному начальному приближению. В качестве начального приближения, как правило, выбирается либо однородная подложка в отсутствие структуры $\varepsilon_0 = \varepsilon_+ = \text{const}$, либо профиль $\varepsilon(z)$, предварительно рассчитанный в рамках модельного подхода.

Пример процедуры восстановления для рассмотренного выше тестового образца представлен на рис. 2. При начальном приближении однородной подложки (кривая 2) полученное решение в среднем близко к исходному, значение невязки s составляет 2.1%. Однако поляризуемость профиля при этом осциллирует с периодом в 4–5 тонких подслоёв. В свою очередь, при начальном приближении в виде одиночной плёнки, полученной в рамках простой модели, результат реконструкции (кривая 3) почти совпадает с исходным профилем. Значение

невязки $s < 1\%$, при этом кривая отражения в среднем сохраняет свою асимптотику при выходе за пределы «экспериментального» интервала, хотя глубина и фаза осцилляций не совпадает с исходной.

Таким образом, использование даже примитивного начального приближения существенно улучшает процедуру восстановления с максимизацией энтропии. В то же время критерий максимума энтропии является стохастическим и не содержит предположений о физической разумности решения.

Также в работе был рассмотрен подход, основанный на моделировании асимптотического поведения коэффициента отражения (АПКО) в области больших углов скольжения [4]. В рамках данного подхода вводится ряд общих предположений о структуре отражающей среды:

- Профиль $\delta(z)$ содержит m особых точек разрыва n -го порядка — точек, в которых функция $\delta(z)$ либо её $n - 1$ производная $\delta'(z) \dots \delta^{(n-1)}(z)$ непрерывны, но n -я производная меняется скачком. В частном случае скачкообразное изменение самой функции $\delta(z)$ соответствует нулевому порядку.
- Поляризуемость внешней среды соответствует вакууму ($\delta(z < z_{min}) \equiv 0$), поляризуемость в глубине подложки постоянна ($\delta(z > z_{max}) \equiv \delta_+ \neq 0$).
- Все точки разрыва $z_1 < z_2 < \dots < z_m$ в структуре имеют один и тот же порядок.
- Поглощение излучения в материале пренебрежимо мало: $\text{Im } \varepsilon(z) \equiv 0$.

В рамках первого Борновского приближения асимптотическое поведение амплитудного коэффициента отражения $r(\kappa \rightarrow \infty)$ определяется особыми точками разрыва функции $\delta(z)$:

$$r(\kappa \rightarrow \infty) \simeq -k^2 \left(\frac{i}{2\kappa} \right)^{n+2} \sum_{j=1}^m \Delta^{(n)}(z_j) \exp(2i\kappa z_j) \quad (4)$$

В свою очередь, как утверждается в [4], если функция $r(\kappa)$ известна хотя бы на некотором интервале значений κ , то существует конечное число различных амплитудных коэффициентов отражения (и, следовательно, конечное число профилей $\delta(z)$), обеспечивающих экспериментально измеренное значение его модуля $R(\kappa_{exp}) = |r(\kappa_{exp})|^2$ при заданном сочетании m особых точек $\delta(z_1) \dots \delta(z_m)$. В частности, если расстояния между всеми точками разрыва различны, то существует всего 2 физически разумных решения обратной задачи рефлектометрии, удовлетворяющие этим условиям.

Процедура восстановления профиля поляризуемости по данному подходу состоит из нескольких этапов. Прежде всего проводится определение порядка точек разрыва посредством анализа кривых $R_{exp} \sin^{2n+4} \theta$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Затем проводится поиск положения точек разрыва посредством модифицированного преобразования Фурье следующего вида:

$$F(x) = \frac{2^{2n+4} \lambda^4}{16\pi^4 (\kappa_{max} - \kappa_{min})} \int_{\kappa_{min}}^{\kappa_{max}} [\kappa^{2n+4} R(\kappa) - C] \cos(2\kappa x) d\kappa \quad (5)$$

$$C = \frac{1}{\kappa_{max} - \kappa_{min}} \int_{\kappa_{min}}^{\kappa_{max}} \kappa^{2n+4} R(\kappa) d\kappa$$

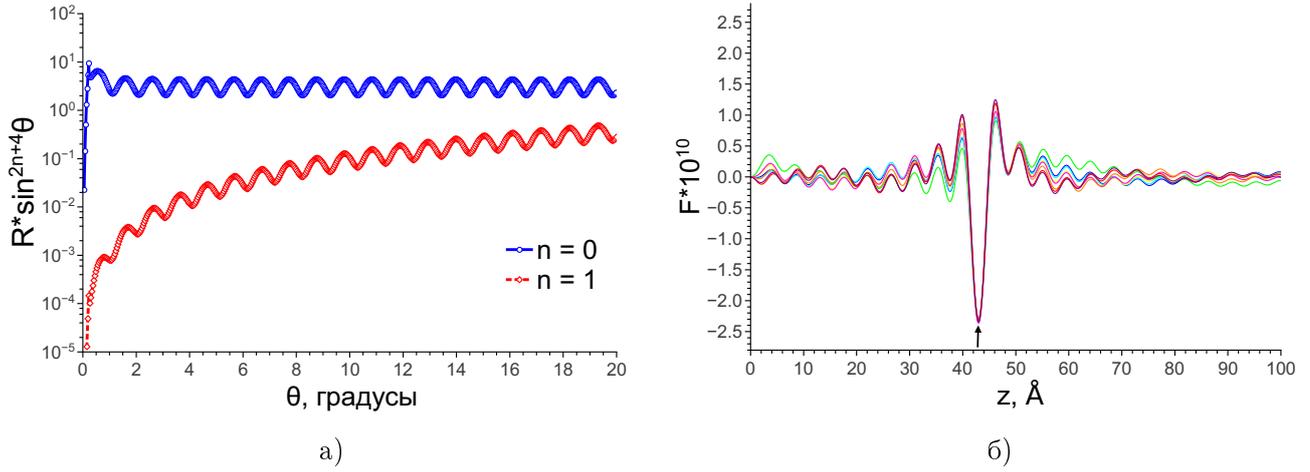


Рис. 3. (а) Кривая отражения для тестового профиля, приведённая к n -му порядку точек разрыва. (б) Набор функций $F(x)$, рассчитанных для разных значений κ_{\min} и κ_{\max} . Стрелкой указано положение стационарного экстремума.

где интегрирование проводится по диапазону измеренных значений $\kappa = 2\pi \sin \theta / \lambda$. Если в структуре присутствует m точек разрыва, то функция (5) имеет $m(m-1)/2$ стабильных экстремумов в точках d_{ij} , при этом её значение в данных точках составляет

$$F(d_{ij}) \approx \Delta^{(n)}(z_i) \cdot \Delta^{(n)}(z_j) \quad (6)$$

где $\Delta^{(n)}(z_i) = \frac{d^n}{dz^n} \varepsilon(z \rightarrow z_{i+0})$. Таким образом, рассчитав $F(x)$ для различных интервалов κ_{\min} и κ_{\max} , возможно извлечь попарные расстояния между всеми точками разрыва, а также модули скачков функции $\delta(z)$ в этих точках с точностью до знака. Пример приведён на рис. 3.

Наконец, с учётом полученной информации об особых точках структуры в функцию невязки вводится дополнительный член, обеспечивающий требуемое асимптотическое поведение угловой зависимости коэффициента отражения при численном восстановлении профиля. В частности, для случая особых точек нулевого порядка функция невязки имеет вид:

$$MF(\delta_1, \dots, \delta_n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[\log R_{exp}(\theta_i) - \log R(\theta_i) \right]^2 + Q \sum_{i \neq i_1, \dots, i_m} (\delta_{i+1} - \delta_i)^2 \quad (7)$$

где $R_{exp}(\theta_i)$ и $R(\theta_i)$ – измеренное и рассчитанное значения коэффициента отражения при угле скольжения θ_i , N – число измерений, Q – параметр, регулирующий точность подгонки. Вторая сумма в (7) обеспечивает непрерывность профиля $\delta(z)$ в интервалах между точками разрыва.

Для тестового профиля результат восстановления с применением функции (7) приведён на рис. 4. Значение невязки s составило $< 1\%$ при параметре $Q \approx 10^9$, реконструированный профиль практически идентичен исходному. Дополнительным свидетельством корректности полученного решения служит совпадение рассчитанной и исходной кривых отражения вне «экспериментальной» области (при $\theta > 10^\circ$).

Таким образом, модельный подход в сочетании с алгоритмом поэтапного уточнения модели позволяет восстановить распределение поляризуемости по глубине, если приблизительный вид внутренней структуры образца известен априори. В свою очередь, подход с применением максимизации энтропии позволяет уточнить тонкие детали структуры, если

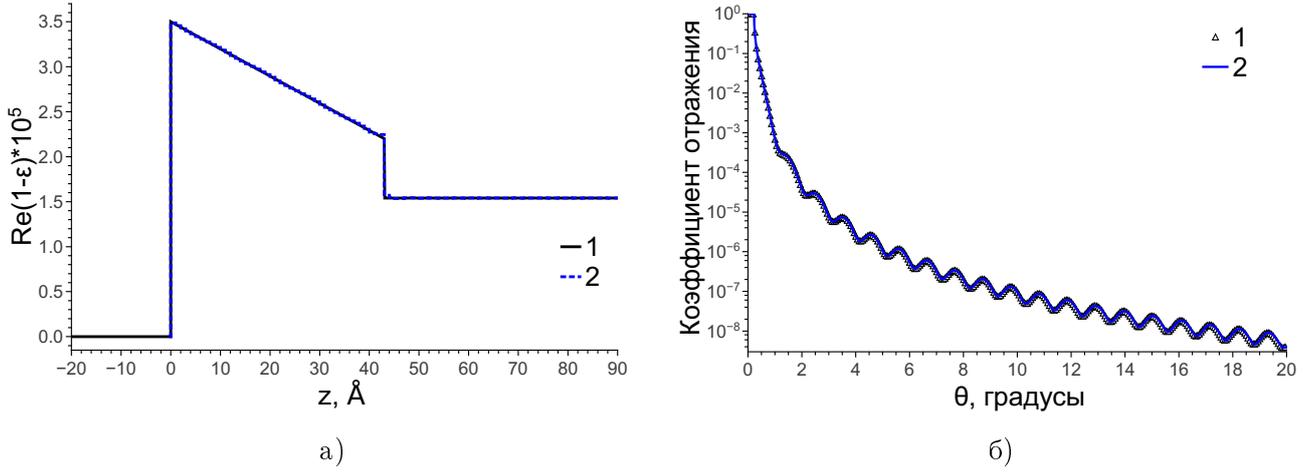


Рис. 4. (а) Исходный (1) и восстановленный по методу АПКО (2) профили поляризуемости. (б) Кривые отражения на длине волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, соответствующие исходному (1) и восстановленному (2) профилям.

доступно хорошее начальное приближение. Наконец, подход АПКО позволяет наиболее точно восстановить распределение поляризуемости в случае нарушенных и неоднородных слоёв. Однако следует отметить, что условие пренебрежения поглощением в случае «энтропийного» и модельно-независимого подходов ограничивает доступную толщину структур единицами нанометров для массивных и десятками нанометров для менее поглощающих материалов.

Также необходимо отметить, что в рентгеновском диапазоне всегда наблюдается диффузное рассеяние на шероховатостях границ раздела, искажающее измеряемые угловые зависимости коэффициента отражения $R(\theta)$. При этом одномерное распределение интенсивности рассеяния в условиях скользящего падения пучка пропорционально функции спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей (PSD-функции) [5]:

$$\Pi(\theta_0, \theta) = \frac{k^3 |1 - \varepsilon|^2}{16\pi \sin \theta_0 \sqrt{\cos \theta_0 \cos \theta}} |t(\theta_0) t(\theta)|^2 PSD_{1D}(\nu) \quad (8)$$

$$PSD_{1D}(\nu) = 4 \int C(\rho) \cos(2\pi\nu\rho) d\rho, \quad (9)$$

где $C(\rho)$ – автокорреляционная функция высот шероховатостей; $2\pi\rho = |q - q_0|$, $q_0 = k \cos \theta_0$, $q = k \cos \theta$; $t(\theta_0)$ и $t(\theta)$ – амплитудные коэффициенты пропускания идеальной поверхности; ε – диэлектрическая проницаемость материала. В то же время на границе раздела всегда присутствует приповерхностный слой переменной плотности, что приводит к изменению распределения диэлектрической проницаемости по глубине $\varepsilon(z)$ и, соответственно, искажению формы индикатрисы рассеяния $\Pi(\theta_0, \theta)$. Таким образом, чтобы избежать ошибок, связанных с неидеальностью границы раздела в рамках используемого формализма, необходимо проводить одновременный расчёт как распределения поляризуемости по глубине, так и шероховатости в рамках одной процедуры [6].

Алгоритмическая схема такой самосогласованной процедуры приведена на рис. 5. Её сущность заключается в итерационной коррекции экспериментальной кривой отражения на диффузное рассеяние от шероховатостей, с последующим уточнением PSD-функции шероховатостей на каждой итерации. Процедура продолжается до тех пор, пока поправки кривой



Рис. 5. Алгоритмическая схема самосогласованного подхода

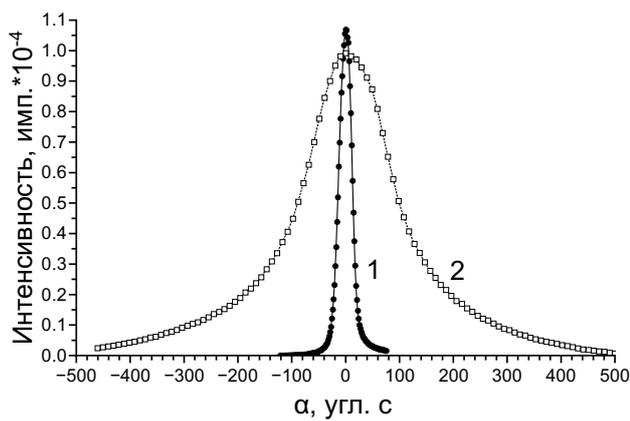
отражения и PSD-функции на очередной итерации не окажутся в пределах экспериментальной погрешности измерений.

Представляется, что сочетание всех перечисленных методов в рамках единого подхода, реализованного в настоящей работе, позволяет анализировать широкий спектр типов структур, извлекая как информацию о строении приповерхностного слоя, так и статистические параметры шероховатости границ раздела. Эти соображения обусловили дальнейший выбор в роли экспериментальных образцов как полированных кристаллических подложек, так и некристаллических эпитаксиальных слоёв на твёрдых подложках, а также плёнок, сформированных на поверхности жидкостей.

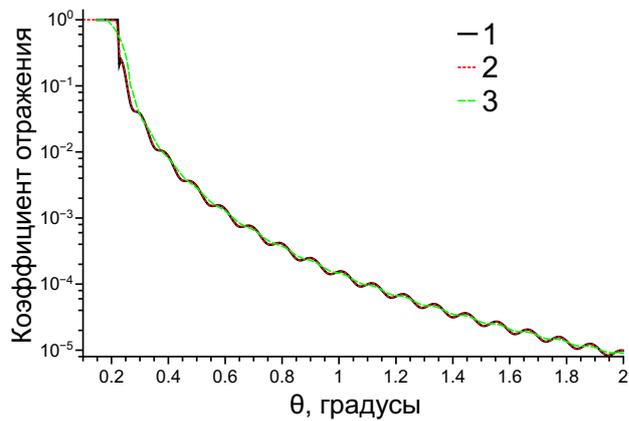
В третьей главе приведено краткое описание экспериментальных установок, использованных в рамках настоящей работы — дифрактометра широкого назначения с подвижной системой излучатель-детектор (ДРШ) и дифрактометра на базе модернизированного трёх-кристалльного спектрометра (ДТСМ). Рассмотрены методические особенности проведения экспериментов по рефлектометрии и диффузному рассеянию, а также обработки полученных экспериментальных данных. Проанализированы критерии для выбора элементов рентгеновской оптики, используемых в экспериментальных установках (в частности, кристаллических монохроматоров).

Необходимость измерения кривой отражения в возможно большем диапазоне углов скольжения требует высокой интегральной интенсивности зондирующего пучка. С другой стороны, высокая чувствительность кривой отражения к малым изменениям профиля поляризуемости требует высокой угловой точности измерений и, соответственно, малой угловой ширины первичного пучка. Применение различных кристаллов для монохроматизации излучения позволяет менять соотношение между интегральной интенсивностью и угловой шириной. Соответственно, для корректного анализа реальных структур необходимо оценить степень влияния искажений, вносимых кристаллом-монохроматором в экспериментальные кривые, на результаты реконструкции структуры.

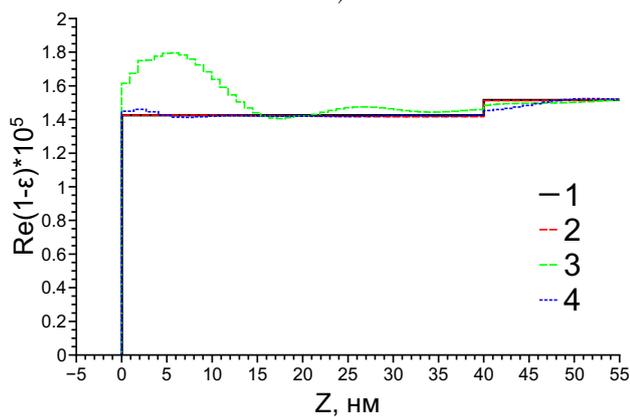
В настоящей работе были выбраны два монохроматора с различной степенью совершен-



а)



а)



б)

Рис. 6. (а) Экспериментальные профили зондирующего пучка, падающего на образец после монохроматизации монокристаллами Si (1) и LiF (2). (б) Теоретические угловые зависимости коэффициента отражения для плёнки C толщиной 40 нм на Si-подложке в отсутствие расходимости (1), с кристаллами Si (2) и LiF (3). (в) Профили поляризуемости: исходный (1), реконструированные с кристаллом Si (2), а также с кристаллом LiF с учётом (3) и без учёта (4) области $\theta < 0.4^\circ$.

ства: монокристалл кремния, срезанный по плоскости (111), и монокристалл фторида лития (LiF), срезанный по плоскости (200). Измерения и моделирование проводились на энергии излучения 8048 эВ. Для моделирования вклада расходимости были измерены профили прямого пучка, падающего на образец после коллимации соответствующим кристаллом (рис. 6а). Для кристалла Si полуширина прямого пучка составила 8.7 угл.с., что близко к теоретической полуширине кривой качания идеального монокристалла; в то время как для кристалла LiF полуширина прямого пучка составила более 70 угл.с.

В качестве модельной структуры для анализа вклада монохроматоров в результат решения обратной задачи была выбрана однородная плёнка углерода (α -графит) толщиной 40 нм на кремниевой подложке. Расчётные кривые отражения от углеродной плёнки в идеальном случае и при использовании двух различных монохроматоров, а также соответствующие им профили поляризуемости приведены на рис. 6б,в. Кремниевый монохроматор (кривая 2) вносит незначительные искажения лишь в области критического угла, при этом восстановленный профиль практически совпадает с исходным, за исключением незначительного расхождения в значениях поляризуемости плёнки (менее 1%). В свою очередь, монохроматор из фторида лития (кривая 3) полностью сглаживает все осцилляции Киссига (период которых близок к значению угловой ширины падающего пучка) и существенно искажает положение критического угла полного внешнего отражения; на восстановленном профиле возникает аномальный скачок поляризуемости плёнки. В случае, если предположить поляризуемость подложки известной априори и провести восстановление структуры образца по фрагменту кривой отражения вдали от области ПВО ($\theta > 0.4^\circ$), то полученный профиль по-

ляризуемости (кривая 4 на рис. 6в) существенно ближе к исходному, однако граница раздела между плёнкой и подложкой оказывается сильно сглажена.

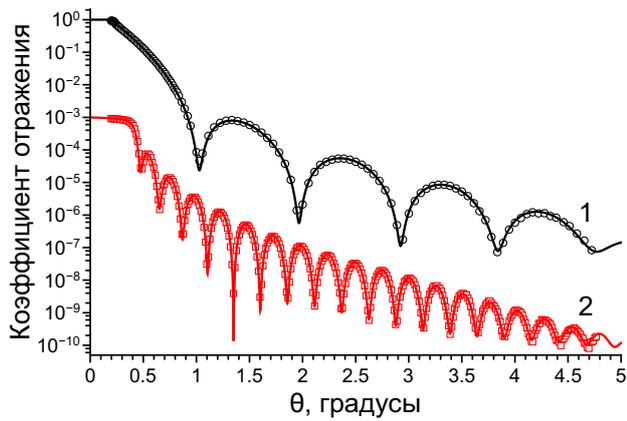
Таким образом, в рефлектометрических исследованиях для получения достоверной информации о структуре исследуемых образцов необходимо использовать монохроматоры с как можно меньшей расходимостью. В настоящей работе в ходе измерений использовались монохроматоры на основе монокристаллов Ge(220) и Si(111), в совокупности с трёхщелевой коллимационной системой обеспечивающие расходимость пучка в пределах 40 угловых секунд. Это позволило получать экспериментальные результаты, по регистрируемому интервалу векторов дифракции (до $q_z = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$) и интегральному коэффициенту отражения (падение интенсивности на 8 порядков) не уступающие измерениям на некоторых синхротронных источниках.

Четвёртая глава посвящена диагностике наноразмерных плёнок оксида гафния на кремнии, синтезированных различными технологиями эпитаксиального осаждения, с применением подходов, изложенных во второй главе. При создании многослойных структур для микроэлектроники и рентгеновской оптики физические параметры формируемой структуры существенно зависят как от качества полученных слоёв, так и от строения и протяжённости интерфейсов на границах раздела между слоями, которые, в свою очередь, в значительной мере определяются технологическими условиями процесса осаждения. В работе были исследованы две серии плёнок HfO_2 толщиной 5 нм и 20 нм, синтезированные на кремниевых подложках ориентации (100) методами атомного наслаивания (atomic layer deposition, ALD) и гидридной эпитаксии (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD). Образцы были предоставлены Е. О. Филатовой из Научно-исследовательского института физики им. Фока, Санкт-Петербург.

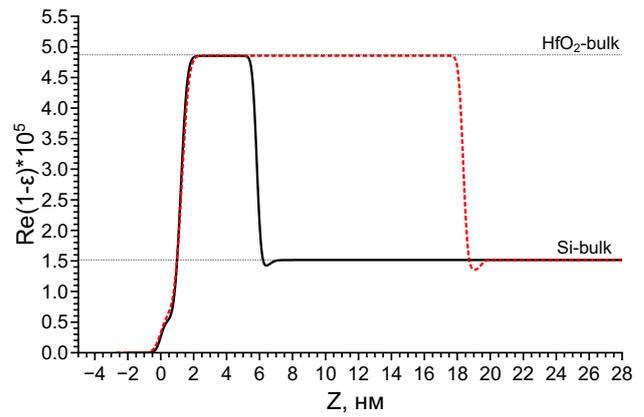
Измерения проводились на энергии зондирующего излучения 8048 эВ. Кривые отражения были измерены в диапазоне углов $0 \dots 5^\circ$, что соответствует интервалу векторов дифракции до $q_z \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$. Индикатрисы рассеяния были измерены в диапазоне углов $0.2 \dots 3.5^\circ$, что соответствует интервалу пространственных частот $[0.03 \dots 30] \text{ мкм}^{-1}$. Поскольку в рамках настоящей работы все измерения проводились на лабораторных источниках, диапазон доступных измерений диффузного рассеяния был ограничен; полученные экспериментальные данные позволили извлечь информацию о шероховатости внешней поверхности плёнок толщиной 20 нм.

Экспериментальные кривые отражения от образцов, осаждённых методом атомного наслаивания, представлены на рис. 7а. Отметим, что сравнительно высокое значение оптической постоянной поглощения для гафния в сочетании с толщиной плёнок порядка 20 нм не позволяют пренебречь поглощением в ходе восстановления; вследствие этого восстановление проводилось по модельному подходу согласно 3-слойной модели вида «адсорбированный слой C/ $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -подложка». Результаты восстановления профилей поляризуемости по глубине приведены на рис. 7б. Значения функции невязки составили 7.2% и 8.6% соответственно. Толщина обеих слоёв HfO_2 оказалась незначительно меньшей, чем предполагал изготовитель, и составила 4.6 нм и 17.1 нм. В то же время плотность плёнки по глубине практически постоянна, а характерные параметры переходных слоёв на границах раздела не превышают 0.2 нм. Это свидетельствует о высоком качестве формируемой структуры.

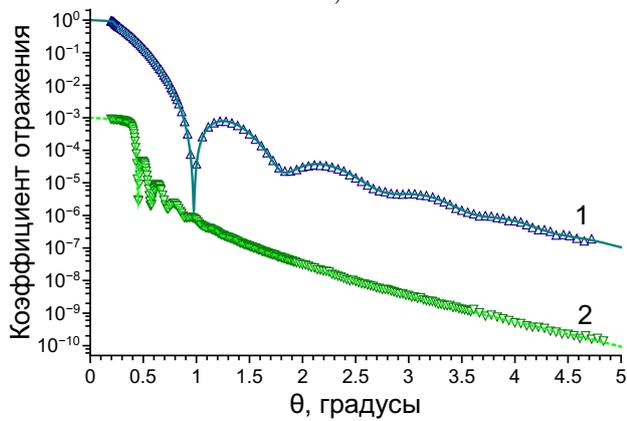
В свою очередь, восстановление профилей поляризуемости для образцов, осаждённых методом гидридной эпитаксии, приводит к двум фундаментально различным вариантам ре-



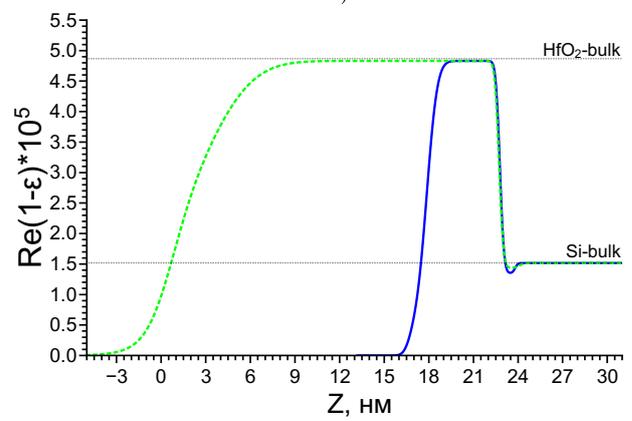
а)



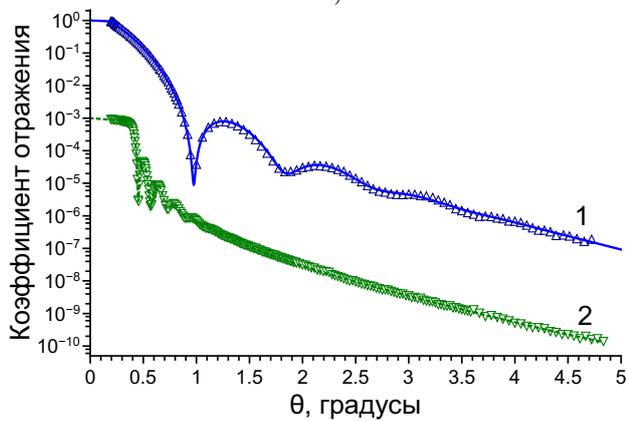
б)



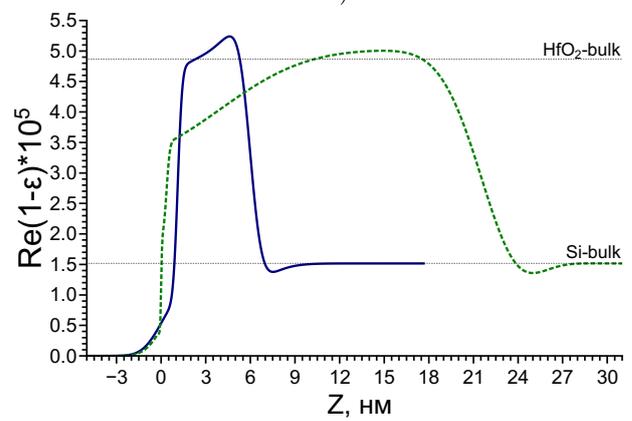
в)



г)



д)



е)

Рис. 7. (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от плёнок оксида гафния толщиной 5 нм (1) и 20 нм (2), осаждённых по технологии атомного наплаивания. (в),(д) Аналогичные кривые отражения от плёнок, осаждённых по технологии гидридной эпитаксии. Для ясности кривые 2 смещены по вертикали на фактор 1000. (б),(г),(е) Соответствующие профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения. Горизонтальные линии соответствуют оптическим постоянным массивных HfO_2 и Si.

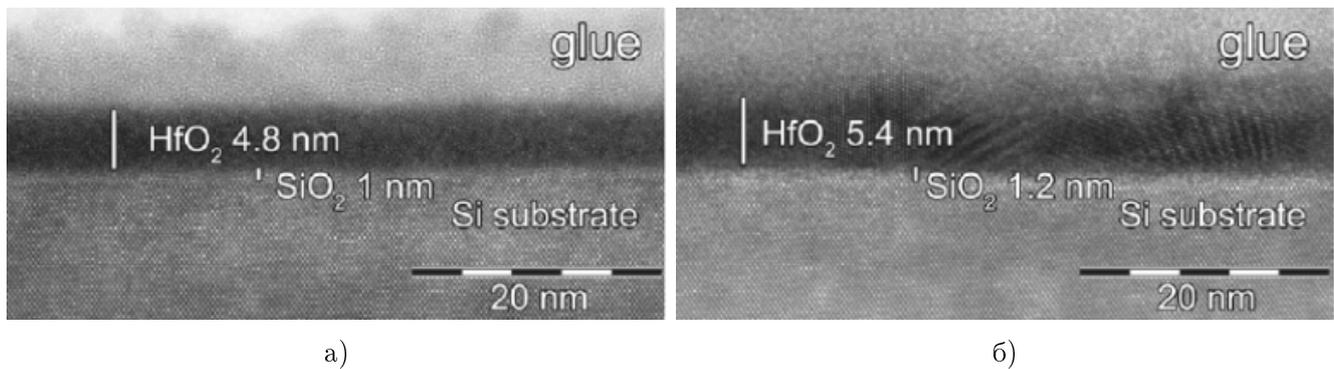


Рис. 8. Изображения внутренней структуры плёнок HfO_2 толщиной 5 нм, синтезированных методами (а) атомного наслаивания и (б) гидридной эпитаксии по данным просвечивающей электронной микроскопии [7].

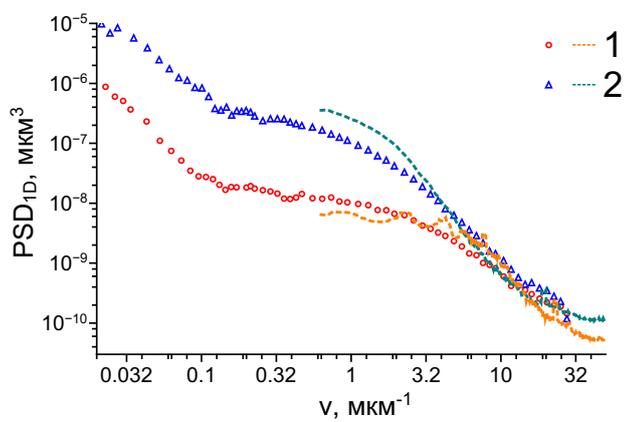


Рис. 9. PSD-функции шероховатостей внешней поверхности плёнок оксида гафния толщиной 20 нм, осаждённых по технологии атомного наслаивания (1) и гидридной эпитаксии (2). Точки — расчёт по данным диффузного рассеяния; линии — расчёт по данным атомно-силовой микроскопии.

шения (рис. 7г,е), обеспечивающим почти одинаковую точность описания кривых отражения (рис. 7в,д). В обоих случаях значение функции невязки составляет 6.6% для тонкой и 5.8% для толстой плёнки. По результатам одной лишь рентгеновской рефлектометрии ни одно из найденных решений нельзя признать однозначно верным. Для выбора корректного варианта были привлечены результаты исследования обсуждаемых плёнок толщиной 5 нм посредством просвечивающей электронной микроскопии [7]. Согласно данным ПЭМ (рис. 8), для обеих технологий синтеза плотность слоя HfO_2 однородна по глубине, а граница раздела плёнка-подложка остаётся резкой; таким образом, корректным был признан вариант решения с рыхлой внешней поверхностью (рис. 7в,г).

Одномерные функции спектральной плотности мощности шероховатости плёнок толщиной 20 нм, рассчитанные по данным диффузного рассеяния, приведены на рис. 9. Эффективная шероховатость для плёнки, осаждённой атомным наслаиванием, составила $2.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$; это незначительно превышает значение эффективной шероховатости исходных подложек, составлявшей 2 \AA согласно информации, предоставленной изготовителем. В свою очередь, для плёнки, синтезированной гидридной эпитаксией, значение эффективной шероховатости в том же интервале частот превышает $6.4 \pm 0.3 \text{ \AA}$. Отметим, что полученный результат хорошо согласуется с независимым расчётом PSD-функций по данным атомно-силовой микроскопии (рис. 9а, пунктирные линии).

Пятая глава посвящена экспериментальным исследованиям структуры поверхностей и приповерхностных слоёв твердотельных и жидких образцов. В её **первом разделе** рас-

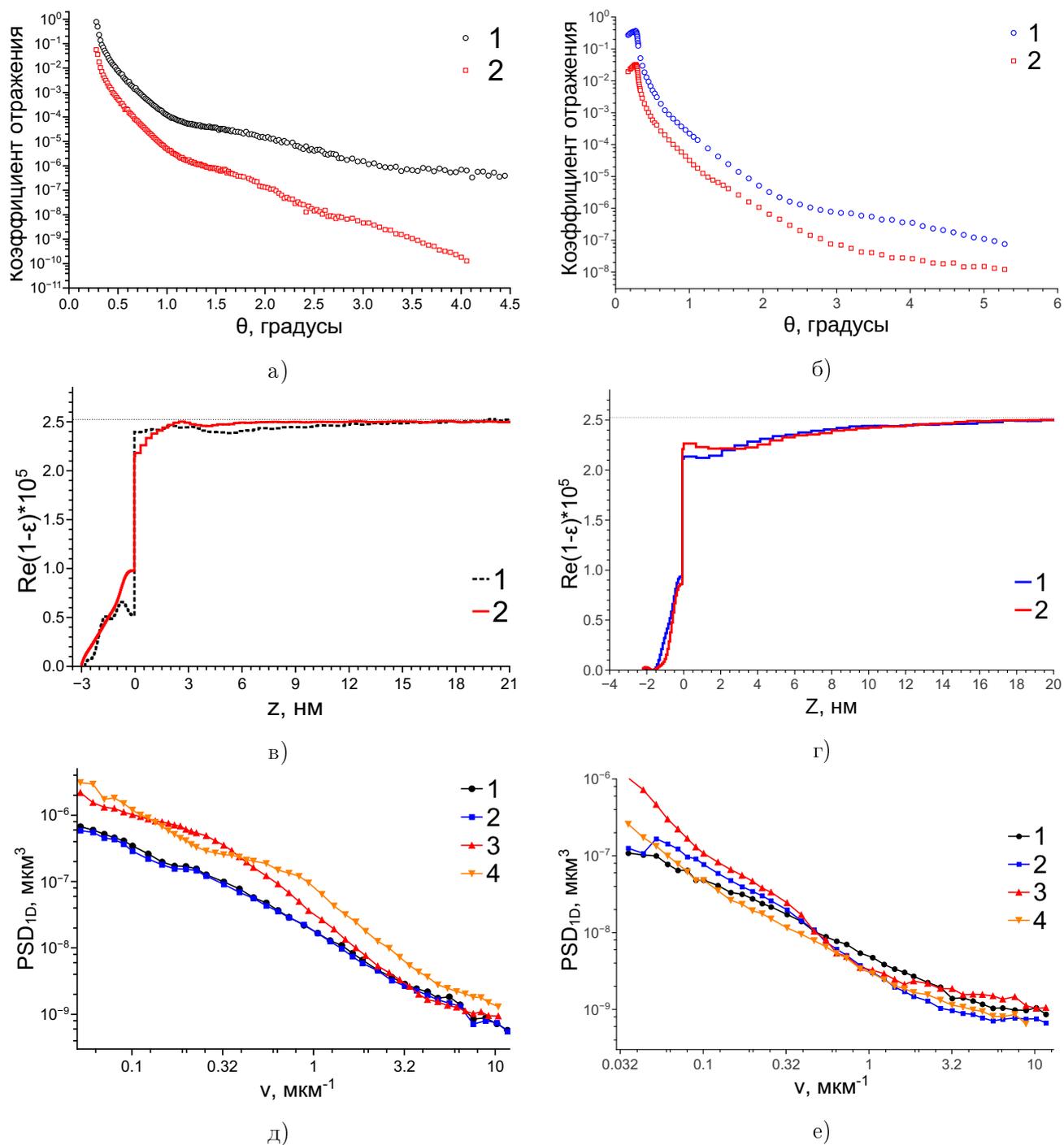


Рис. 10. (а),(б) Экспериментальные кривые отражения от исходного (1) и отожжённого (2) фрагментов пластин Р-51 и У-02. Для ясности кривые на обоих графиках смещены по вертикали на фактор 10. (в),(г) Восстановленные профили поляризуемости для исходного (1) и отожжённого (2) фрагментов пластин Р-51 и У-02. Горизонтальная линия соответствует табличному значению поляризуемости однородного Al_2O_3 . (д),(е) PSD-функции шероховатостей, извлечённые для исходных фрагментов пластин Р-51 и У-02 в азимутальной ориентации 0 (1) и $\pi/2$ (2), а также отожжённых фрагментов в азимутальной ориентации 0 (3) и $\pi/2$ (4).

смотрена эволюция поверхности полированных подложек из лейкосапфира, подвергнутых термическому отжигу. Нами были исследованы два комплекта сапфировых пластин кристаллографической ориентации (0001), изготовленных группой А. Н. Дерябина в Институте кристаллографии РАН. Каждая пластина была разделена на несколько равных фрагментов, один из которых был сохранён как образец исходной поверхности, а остальные отожжены при различных условиях. Первый комплект (условное обозначение Р-51) был отожжён на воздухе при температуре 1400 °С; второй комплект (обозначение У-02) был отожжён в вакууме при температуре 900 °С. Результаты исследования приведены на рис. 10. Измерения диффузного рассеяния (и, соответственно, расчёт PSD-функций шероховатости) для каждого из образцов был проведён в двух перпендикулярных азимутальных ориентациях.

Сравнение восстановленных профилей для образца, отожжённого в воздушной среде при 1400 °С (рис. 10в), показывает, что на поверхности исходной пластины (кривая 1) присутствует нарушенный слой глубиной 10 нм, по-видимому, сформированный в ходе химико-механической полировки поверхности. В свою очередь, после отжига (кривая 2) толщина нарушенного слоя уменьшается до 3 нм, однако при этом его плотность снижается на 5–7%. Таким образом, в результате отжига в воздушной среде приповерхностный слой «разрыхляется» почти в 2 раза. Отметим, что в ряде литературных публикаций указывается на возможность диффузии атомов водорода из адсорбированной водяной плёнки в приповерхностный слой подложки в ходе отжига, что приводит к его разрыхлению. Сравнение PSD-функций, рассчитанных для фрагментов пластины до и после отжига (рис. 10д), демонстрирует, что PSD-функции для исходной поверхности в различных азимутальных направлениях (кривые 1 и 2) практически совпадают, т.е. поверхность является изотропной; эффективная шероховатость при этом составляет $3.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Однако после отжига при 1400 °С в воздушной среде эффективное значение шероховатости возрастает до $5.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$. При этом PSD-функции в перпендикулярных азимутальных ориентациях (кривые 3 и 4) существенно различаются, т.е. рельеф поверхности становится анизотропным. Предположительно, это связано с процессом наноструктурирования поверхности в ходе отжига [8].

Для образца, отожжённого в вакууме при 900 °С (рис. 10в), на исходной поверхности также присутствует нарушенный слой пониженной плотности глубиной более 15 нм. После термообработки в вакууме поляризуемость приповерхностной области толщиной 3 нм возрастает на 5–7%, что противоположно эффекту, наблюдаемому при отжиге в воздушной среде. Предположительно, в ходе температурной релаксации сапфира в вакууме приповерхностный слой обедняется атомами кислорода, что приводит к возрастанию относительной доли алюминия в структуре [9]. Сравнение PSD-функций, рассчитанных до и после вакуумного отжига (рис. 10е), показывает, что рельеф исходной поверхности является анизотропным, значение эффективной шероховатости составляет $1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$; в результате термообработки анизотропия рельефа увеличивается, эффективная высота шероховатости также возрастает до $1.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$.

Во **втором разделе** пятой главы представлены результаты изучения строения приповерхностного слоя жидких кремнезелей, а также изменений в этом слое, возникающих при нанесении на кремнезоль поверхностно активного вещества — фосфолипида. Кремнезоль представляет собой коллоидный раствор наночастиц SiO_2 в воде, содержащей небольшое количество NaOH . Наночастицы гидратируются в водной среде, что приводит к сильной по-

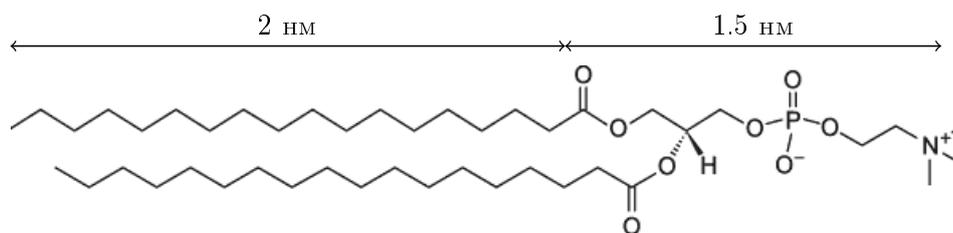


Рис. 11. Структурная модель молекулы 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина.

ляризации границы раздела жидкость–воздух и, как следствие, эффекту приповерхностного расслоения под воздействием сил «электростатического изображения» [10].

Как правило, при структурных исследованиях липидных мембран образцы готовят на плоских твёрдых подложках методом Ленгмюра–Блоджетт. Однако благодаря уникальным граничным условиям на поверхности ионных жидкостей существует направленное по нормали электрическое поле, способствующее упорядоченной ориентации молекул липида. Таким образом, существенный интерес представляет возможность формирования макроскопически плоских липидных слоёв высокого качества на кремнезольных подложках.

В качестве подложек нами были использованы стандартные коллоидные растворы Ludox SM-30 (30% SiO₂ и 0.2% Na по массе, характерный размер частиц ~10 нм) и Ludox TM-50 (50% SiO₂ и 0.3% Na по массе, характерный размер частиц ~27 нм) производства Grace-Davison. Образцы кремнезольных подложек готовились и изучались во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм. Чтобы компенсировать испарение жидкости с поверхности, образец размещался в герметичной ячейке с дополнительными ёмкостями, заполненными водой, и приводился в равновесие при комнатной температуре (295 ± 1 К) в течение ~ 12 часов.

В качестве модельного липида был использован 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолин (DSPC). Структурная модель молекулы DSPC приведена на рис. 11. Раствор синтетического фосфолипида DSPC в хлороформе (концентрация ~ 3 · 10⁻³ моль/л) был приобретён у компании Avanti Polar Lipids. Раствор фосфолипида высаживался на поверхность кремнезольной подложки с помощью шприца ёмкостью 10 мкл; растекание капли по поверхности сопровождалось падением поверхностного натяжения γ границы воздух/кремнезоль с 74 мН/м до 50 мН/м, что регистрировалось методом Вильгельми с помощью датчика поверхностного давления.

На рис. 12а приведены экспериментальные кривые отражения поверхностей очищенной воды и растворов SM-30 и TM-50. Восстановление профилей поляризуемости (рис. 12б) было независимо проведено по модельному подходу с использованием 4-слойной модели, составленной на основе теоретического представления о структуре двойного заряженного слоя на поверхности [10] (пунктир), а также по подходу АПКО (сплошные линии). В приповерхностной структуре кремнезольных подложек наблюдается выраженный слой повышенной плотности, расположенный на удалении 14 нм (SM-30) и 25 нм (TM-50) от границы с воздухом. Толщина плотного слоя составляет ~ 10 нм и ~ 30 нм, что соответствует характерным диаметрам наночастиц в золе, при этом максимальная концентрация частиц в обоих случаях превосходит объёмную в $(\delta_{\max} - \delta_{H_2O})/(\delta_{sol} - \delta_{H_2O}) \approx 1.8$ раз. Это свидетельствует о том, что плотный слой формируется наночастицами, вытесненными с поверхности вглубь жидкости под воздействием сил электрического изображения, и соответствует области пространственного заряда в теорети-

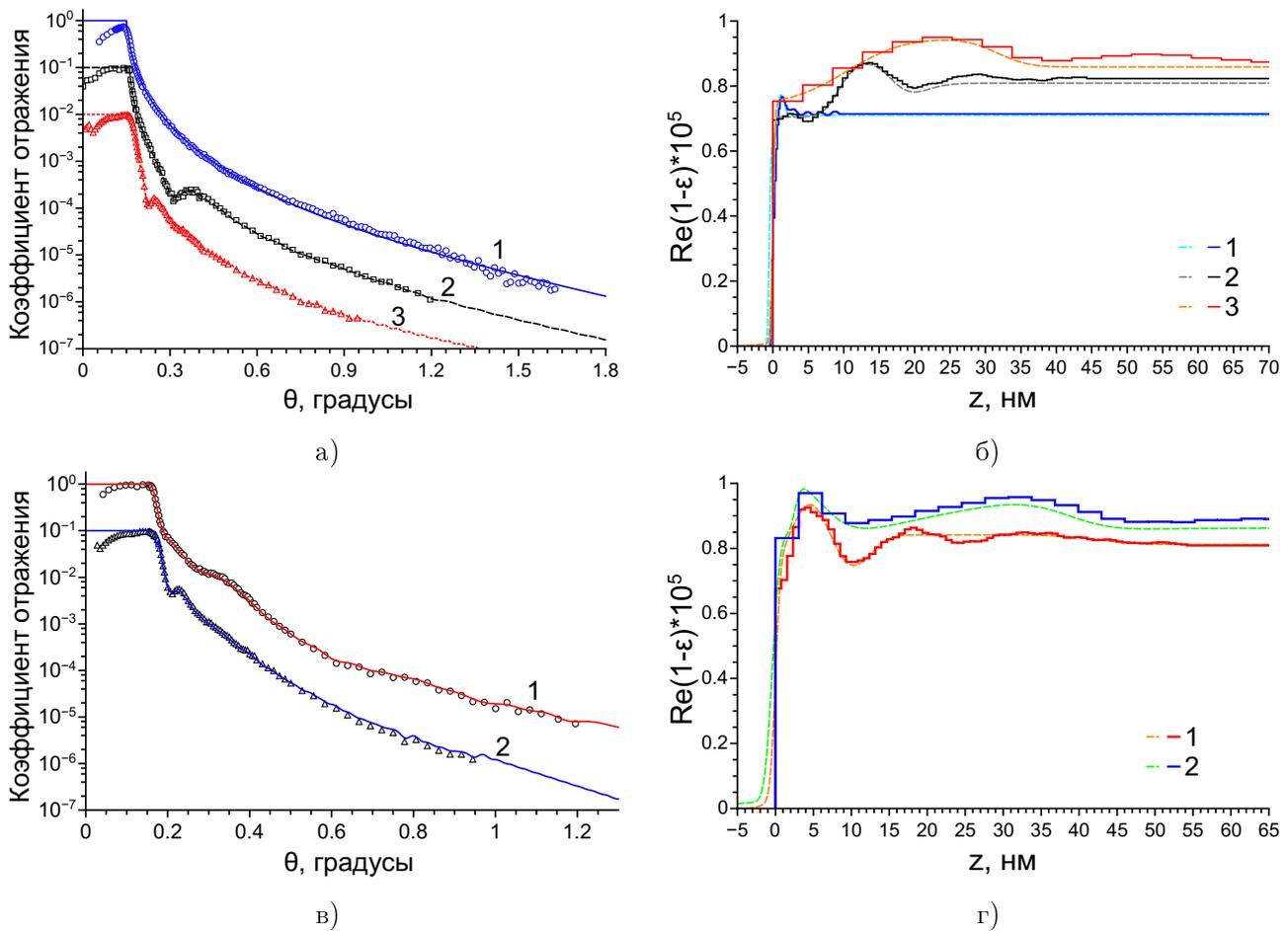


Рис. 12. (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для поверхности воды (1), золей SM-30 (2) и ТМ-50 (3). (б) Профили поляризуемости чистой поверхности золей, восстановленные с применением модельного (штриховые) и АПКО (сплошные линии) подходов. (в) Угловые зависимости коэффициента отражения для монослоя DSPC на поверхности золей SM-30 (1) и ТМ-50 (2). (г) Профили поляризуемости после нанесения монослоя DSPC, восстановленные с применением модельного (штриховые) и АПКО (сплошные линии) подходов. Для ясности все кривые отражения смещены по вертикали на фактор 10.

ческой модели. На глубине 30 нм (SM-30) и 55 нм (ТМ-50) наблюдается второй плотный слой идентичной толщины, выраженный более слабо. Также непосредственно на поверхности золей наблюдается «обеднённый» слой толщиной 5 нм, плотность которого существенно ниже объёмной и близка к плотности воды. Неоднородности в «обеднённом» слое, по-видимому, связаны с присутствием в нём стабилизирующих ионов Na^+ , на которые слабее действуют силы электрического изображения по причине меньшего удельного заряда.

Экспериментальные кривые отражения от монослоя липида DSPC на поверхности кремнезоль показаны на рис. 12в. Соответствующие профили поляризуемости приведены на рис. 12г. Видно, что нанесение липидной плёнки на поверхность кремнезоля приводит к исчезновению «обеднённого» слоя на поверхности и смещению плотного слоя наночастиц непосредственно к липидной стенке. В случае раствора SM-30 максимальная концентрация частиц SiO_2 превышает объёмную в ≈ 2 раза. В случае раствора ТМ-50 также наблюдается аналогичный эффект, однако толщина слоя повышенной плотности составляет 10–12 нм. Последнее, по-видимому, объясняется либо конденсацией на фосфолипидной стенке примесных

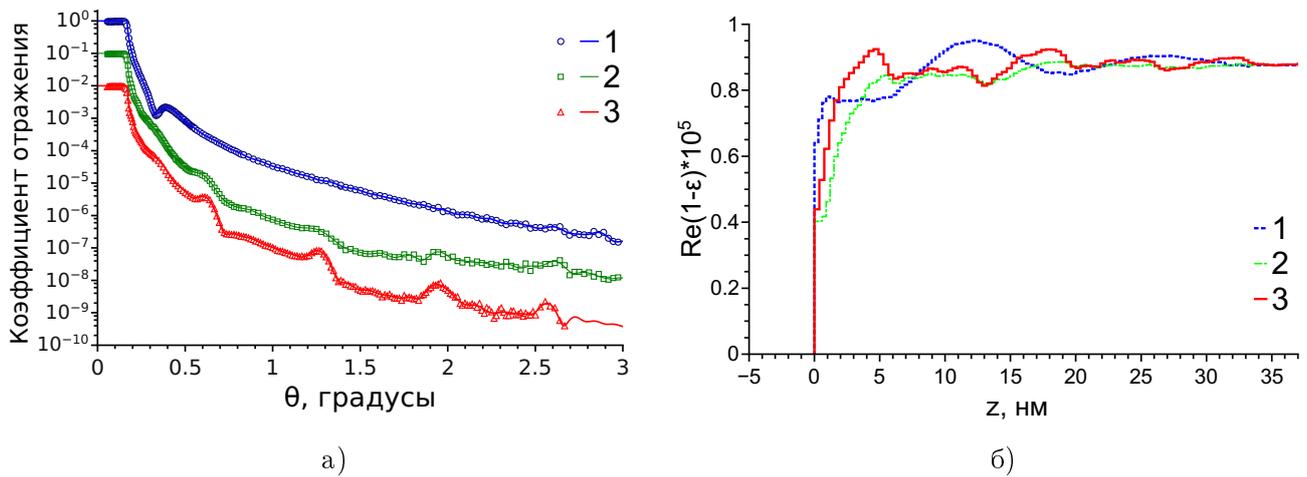


Рис. 13. а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для чистого кремнезоля SM-30 (1) и мультислоя фосфолипида DSPC спустя 1 час (2) и 24 часа (3) после нанесения. Для ясности кривые смещены по вертикали на фактор 10. (б) Восстановленные профили поляризуемости.

наночастиц меньшего размера, присутствующих в растворе в малых количествах, либо накоплением щелочных ионов Na^+ в фосфолипидной плёнке.

Для проверки возможности формирования упорядоченных структур с большим количеством слоёв нами также была исследована многослойная плёнка липида DSPC, сформированная на подложке из кремнезоля SM-30. Количество раствора, высаженного на подложку, было рассчитано согласно 10 монослоям фосфолипида. После нанесения липидного слоя образец выдерживался в течение 24 часов.

Кривые отражения от толстой плёнки липида и восстановленные профили поляризуемости приведены на рис. 13. Спустя 24 часа на поверхности обнаруживается слоистая структура с периодом 8 ± 1 нм, по-видимому, соответствующая липидному мультислою; при этом общая толщина сформировавшейся структуры соответствует толщине области приповерхностного расслоения чистого кремнезоля (~ 35 нм). В то же время сформировавшаяся мультислойная структура не является идеально упорядоченной; это, по-видимому, обусловлено частичным экранированием электрического поля в приповерхностном слое по мере накопления в липидной плёнке ионов Na^+ .

В заключении кратко сформулированы основные результаты проведённых исследований:

- Проведён сравнительный анализ возможностей трёх различных подходов к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии. Показано, что модельный подход позволяет восстановить структуру образца, если её приблизительный вид известен априори. Применение максимизации энтропии позволяет уточнить тонкие детали структуры при хорошем начальном приближении. Наконец, подход АПКО позволяет наиболее точно восстановить распределение поляризуемости в случае нарушенных и неоднородных слоёв.
- Комплексный подход, сочетающий различные методы решения обратной задачи рефлектометрии с учётом статистических параметров поверхностных шероховатостей, применён для исследования тонких эпитаксиальных слоёв (5–20 нм) оксида гафния на

- кремнии, нарушенного слоя на поверхности полированного лейкосапфира (глубиной до 15 нм), а также приповерхностного расслоения (на глубине до 30 нм) в кремнезоле.
- Установлено, что на сегодняшний день при синтезе тонких слоёв HfO_2 на Si-подложке технология атомного наслаивания позволяет сформировать более однородную плёнку с более резкими границами раздела, чем технология гидридной эпитаксии.
 - Показано, что при высокотемпературном отжиге полированных лейкосапфировых пластин происходит увеличение шероховатости поверхности в 1.5 раза с возрастанием её анизотропии. Характер релаксации нарушенного слоя глубиной до 10 нм на поверхности зависит от среды, в которой производится отжиг.
 - Продемонстрировано, что на поверхности коллоидной жидкости (кремнезоля) возникает расслоение частиц, обусловленное силами электростатического изображения. Установлено, что толщина и конфигурация возникающего слоя ионизированных частиц находятся в качественном согласии с теоретическим представлением о структуре двойного заряженного слоя.
 - Экспериментально выявлен процесс формирования упорядоченных макроскопически плоских фосфолипидных плёнок (включающих до 5 липидных бислоёв) на поверхности кремнезоля.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] M. Horvath, Inverse spectral problems and closed exponential systems // *Ann. Mathem.* – 2005. – Vol. 162. – P. 885-918
- [2] J. Pedersen, I. Hamley, Analysis of neutron and X-ray reflectivity data II. Constrained least-squares method // *J. Appl. Cryst.* – 1994. – Vol. 27. – P. 36–49
- [3] D. Sivia, W. Hamilton, G. Smith, Analysis of neutron reflectivity data: maximum entropy, Bayesian spectral analysis and speckle holography // *Physica B.* – 1991. – Vol. 173. – P. 21–138.
- [4] I. Kozhevnikov, Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2003. – Vol. 508. – P. 519–541.
- [5] А. В. Виноградов, И. В. Кожевников. Отражение и рассеяние рентгеновского излучения от слабошероховатых поверхностей // *Труды ФИАН.* – 1989. – Т. 196. – С. 18–46.
- [6] I. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler, Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 85. – P. 125439.
- [7] E. Filatova, A. Sokolov, I. Kozhevnikov, in: *High-k Gate Dielectrics for SMOS Technology* / Ed. by Gang He. – Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag, 2012. – P. 225–271.
- [8] O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface // *Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 459. – P. 256–264.
- [9] X.-G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler, Effect of the Environment on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) Surface Structures // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 84. – P. 3650–3653.
- [10] A. Tikhonov, Water density in the electric double layer at the insulator/electrolyte solution interface // *J. Phys Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 2746–2750.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Неразрушающие методы контроля нанорельефа поверхности на примере сапфировых подложек / В. Е. Асадчиков, А. В. Буташин, Ю. О. Волков, Ю. В. Грищенко, А. Н. Дерябин, М. Л. Занавескин, В. М. Каневский, И. В. Кожевников, Б. С. Роцин, Е. О. Тихонов, А. Л. Толстихина, А. В. Фёдоров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2008. — Т. 75, № 14. — С. 21–25.
- A2. Реализация рентгеновских рефлектометрических схем с применением различных кристаллов-монокроматоров / А. С. Геранин, Ю. О. Волков, Б. С. Роцин, И. В. Якимчук, В. Е. Асадчиков, И. С. Смирнов, В. Н. Шкурко, О. Н. Гилёв, А. В. Липин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2010. — Т. 76, № 4. — С. 34–39.
- A3. Реализация рентгеновских томографических схем с применением различных кристаллов-монокроматоров / А. С. Геранин, А. В. Бузмаков, Ю. О. Волков, Д. А. Золотов, Б. С. Роцин, И. В. Якимчук, В. Е. Асадчиков, И. С. Смирнов, В. Н. Шкурко // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2011. — Т. 77, № 10. — С. 41–44.
- A4. Применение различных методик атомно-силовой микроскопии для детальной диагностики золотых нанопокровов на поверхности монокристаллического лейкосапфира / А. Э. Муслимов, Ю. О. Волков, В. Е. Асадчиков, В. М. Каневский, Б.С. Роцин, В. П. Власов // Кристаллография. — 2011. — Т. 56, № 3. — С. 391–400.
- A5. Характеризация монокристаллических подложек лейкосапфира рентгеновскими методами и атомно-силовой микроскопией / И. А. Прохоров, Б. Г. Захаров, Б. С. Роцин, А. Э. Муслимов, И. В. Якимчук, Ю. О. Волков, В. Е. Асадчиков, А. В. Буташин, А. Л. Толстихина, М. Л. Занавескин, Ю. В. Грищенко, В. М. Каневский, Е. О. Тихонов // Кристаллография. — 2011. — Т. 56, № 3. — С. 515–521.
- A6. Конденсация наночастиц кремнезёма на фосфолипидной мембране / В. Е. Асадчиков, В. В. Волков, Ю. О. Волков, К. А. Дембо, И. В. Кожевников, Б. С. Роцин, Д. А. Фролов, А. М. Тихонов // Письма в ЖЭТФ. — 2011. — Т. 94, № 7. — С. 625–628.
- A7. Анализ наносероховатости поверхностей методами рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии / В. Е. Асадчиков, И. В. Кожевников, Б. С. Роцин, Ю. О. Волков, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский, М. Л. Занавескин // Мир измерений. — 2012. — № 7. — С. 11–17.
- A8. Модельный подход к решению обратной задачи рефлектометрии и его применение для исследование внутренней структуры плёнок оксида гафния / Ю. О. Волков, И. В. Кожевников, Б. С. Роцин, Е. О. Филатова, В. Е. Асадчиков // Кристаллография. — 2013. — Т. 58, № 1. — С. 113–121.