

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова  
Российской Академии Наук

На правах рукописи

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

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н.

Кожевников И. В.

Москва – 2015

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Особенности отражения рентгеновского излучения от шероховатой поверхности (Литературный обзор)</b> . . . . .	12
1.1. Отражение излучения от идеальных границ раздела . . . . .	12
1.2. Диффузное рассеяние излучения на шероховатостях . . . . .	22
<b>Глава 2. Подходы к решению обратной задачи рентгеновской рефлектometрии</b> . . . . .	35
2.1. К проблеме неоднозначности решения обратной задачи . . . . .	35
2.2. Модельный подход . . . . .	39
2.3. Подход на основе максимизации энтропии . . . . .	47
2.4. Асимптотическое продолжение коэффициента отражения . . . . .	50
2.5. Сравнение эффективности различных подходов на модельных структурах . . . . .	55
2.6. Итерационный самосогласованный подход . . . . .	64
2.7. Заключение . . . . .	67
<b>Глава 3. Методика проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных</b> . . . . .	69
3.1. Описание экспериментальных установок . . . . .	69
3.2. Измерения диффузного рентгеновского рассеяния . . . . .	77
3.3. Рентгеновские рефлектметрические измерения . . . . .	86
3.4. Заключение . . . . .	97
<b>Глава 4. Исследование структуры эпитаксиальных плёнок оксида гафния</b> . . . . .	99

4.1. Анализ шероховатости поверхности плёнок . . . . .	100
4.2. Анализ внутренней структуры плёнок методом рефлектометрии	104
4.3. Заключение . . . . .	117
<b>Глава 5. Исследование структуры приповерхностных неоднород-</b>	
<b>ных слоёв различной природы . . . . .</b>	<b>119</b>
5.1. Полированные сапфировые подложки . . . . .	120
5.2. Липидные плёнки на кремнезоле . . . . .	130
5.3. Заключение . . . . .	144
<b>Основные результаты и выводы . . . . .</b>	<b>146</b>
<b>Благодарности . . . . .</b>	<b>149</b>
<b>Публикации по материалам диссертации . . . . .</b>	<b>150</b>
<b>Литература . . . . .</b>	<b>152</b>

# Введение

В ряде областей науки и техники (в первую очередь, в лазерной и рентгеновской оптике, микроэлектронике и физике полупроводников, а также биохимии и биофизике) возможности прогресса в качестве выпускаемых и вновь разрабатываемых изделий определяются доступными методами и средствами контроля внутренней структуры объектов. В настоящее время для этих целей широко применяются и продолжают активно развиваться подходы, основанные на применении рентгеновского излучения. Из всего комплекса рентгеновских методов отдельно выделим и рассмотрим некоторые, особо полезные для изучения поверхностных слоёв и неразрушающего контроля структуры планарных многослойных систем, а именно рефлектометрию и рассеяние в условиях скользящего падения (GISAXS) [1–4].

Эффекты отражения и рассеяния рентгеновских лучей весьма чувствительны к изменениям структуры, линейные размеры которых сопоставимы с длиной волны излучения, как в плоскости исследуемого объекта (шероховатость поверхности), так и по нормали к поверхности (тонкие плёнки и переходные слои). Методы исследования, основанные на этих явлениях, позволяют изучать формирование многослойных структур непосредственно в процессе их изготовления (*in-situ*). В свою очередь, существующие методы рефлектометрии позволяют изменять не только глубину проникновения зондирующего пучка от единиц нанометров до единиц микрон, варьируя угол скольжения и (или) длину волны (с использованием синхротронных источников). В последнем случае возможно получать дополнительную информацию о распределении не только плотности, но и о химическом составе вещества в структуре.

Развитию методов GISAXS посвящено значительное количество работ. В то же время, все применяемые на практике подходы к интерпретации данных рефлектометрии и рассеяния неизбежно ограничены рядом как фундаменталь-

ных, так и технических проблем. Наиболее перспективными являются подходы, основанные на одновременном учёте как отражённого, так и рассеянного излучения; однако до сих пор практическая реализация этих подходов для исследований реальных систем носит ограниченный характер.

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.

В настоящей диссертации 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). Показано, что применение метода параметрической модели наиболее перспективно для диагностики регулярных слоистых структур, приблизительное строение которых известно априори, в то время как применение методов максимизации энтропии и АПКО ограничено неоднородными нерегулярными слоями толщиной от единиц до десятков нанометров.

Представляется, что сочетание трёх перечисленных методов в рамках единого подхода, реализованного в настоящей работе, позволяет анализировать широкий спектр типов структур. Исходя из этого предположения, в качестве экспериментальных образцов были выбраны как полированные кристаллические подложки, так и некристаллические эпитаксиальные слои на твёрдых подложках, а также органические плёнки, сформированные на поверхности жидкости.

Помимо этого, необходимость учёта влияния поверхностных шероховатостей (в том числе частично упорядоченного рельефа на кристаллических поверхностях) обусловила применение в рамках настоящей работы итерационного самосогласованного подхода, позволяющего осуществить одновременную реконструкцию профилей поляризуемости с привлечением угловых распределений диффузного рассеяния на шероховатостях рельефа.

С учётом приведённых соображений метод параметрической модели был применён при исследовании наноразмерных плёнок оксида гафния на кремнии, синтезированных различными эпитаксиальными методами. В то же время итерационный самосогласованный подход впервые в полной мере применён для анализа изменений в структуре нарушенного слоя полированного лейкосапфира в ходе высокотемпературного отжига с одновременным выявлением статистических параметров шероховатости поверхности изучаемых образцов. Наконец при изучении эффекта спонтанного упорядочения макроскопически плоских слоёв модельного фосфолипида на поверхности кремнезоля нами были применены независимо друг от друга метод параметрической модели, а также метод АПКО.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка публикаций по материалам диссертации и списка цитируемой литературы. Объём диссертации составляет 164 страницы текста, включая 53 рисунка и 4 таблицы.

**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.

**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 (кремнезоль) вследствие присутствия на поверхности направленного электрического поля происходит формирование упорядоченного мультислоя — аналога липидной мембраны.

**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 готовить образцы органических мембран для изучения их структуры и биохимических свойств.

**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.

**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 «Рентге-

новская оптика — 2014», ИПТМ РАН, Черноголовка, 6–9 октября 2014 г.;

# Глава 1

## Особенности отражения рентгеновского излучения от шероховатой поверхности (Литературный обзор)

### 1.1. Отражение излучения от идеальных границ раздела

#### 1.1.1. Эффект полного внешнего отражения

Распространение  $s$ -поляризованной электромагнитной волны в одномерно-неоднородной среде описывается одномерным волновым уравнением [5]:

$$\frac{d^2\Psi}{dz^2} + [k^2\varepsilon(z) - q^2]\Psi = 0 \quad (1.1)$$

с граничными условиями

$$\Psi(z, q) = \begin{cases} \exp(iqz) + r(q)\exp(-iqz), & z \rightarrow -\infty \\ t(q)\exp(iqz), & z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (1.2)$$

где ось  $Z$  направлена вглубь вещества,  $\varepsilon(z)$  – диэлектрическая проницаемость, стремящаяся к постоянным значениям в вакууме и в глубине подложки,  $k = \omega/c \equiv 2\pi/\lambda$  – волновое число в вакууме,  $q = k \sin \theta$  – проекция волнового вектора падающей волны на плоскость границы раздела,  $\theta$  – угол скольжения,  $r(q)$  и  $t(q)$  – комплексные амплитудные коэффициенты отражения и пропускания.

Ключевая особенность взаимодействия рентгеновского излучения с веществом заключается в том, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  всех материалов в рентгеновском диапазоне, как правило, меньше единицы [6]:

$$\varepsilon = 1 - \delta + i\gamma, \quad (1.3)$$

где  $\delta$  и  $\gamma$  – вещественные величины, описывающие преломление и поглощение излучения (оптические постоянные), при этом  $0 < \delta \ll 1$  и  $\gamma \ll 1$ . Для вещества известного состава  $\delta$  и  $\gamma$  могут быть выражены через действительную и мнимую части табулированного атомного фактора рассеяния  $f'$  и  $f''$  [7]:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{\pi} r_0 \sum_j n_j f'_j \quad \gamma = \frac{\lambda^2}{\pi} r_0 \sum_j n_j f''_j, \quad (1.4)$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения;  $r_0 = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2.814 \times 10^{-5} \text{ \AA}$  – классический радиус электрона;  $n_j$  – доля атомов  $j$ -го сорта ( $\sum_j n_j = 1$ ). При этом оптические постоянные, как действительная и мнимая части аналитической функции, связаны друг с другом соотношениями Крамерса-Кронига [8, 9].

На практике удобно привести формулу для расчёта оптических постоянных к следующему виду [10]:

$$\begin{pmatrix} \delta \\ \gamma \end{pmatrix} \approx 5.4 \cdot 10^{-6} \frac{\rho}{\sum_j n_j \mu_j} \lambda^2 \begin{pmatrix} \sum_j n_j f'_j \\ \sum_j n_j f''_j \end{pmatrix}, \quad (1.5)$$

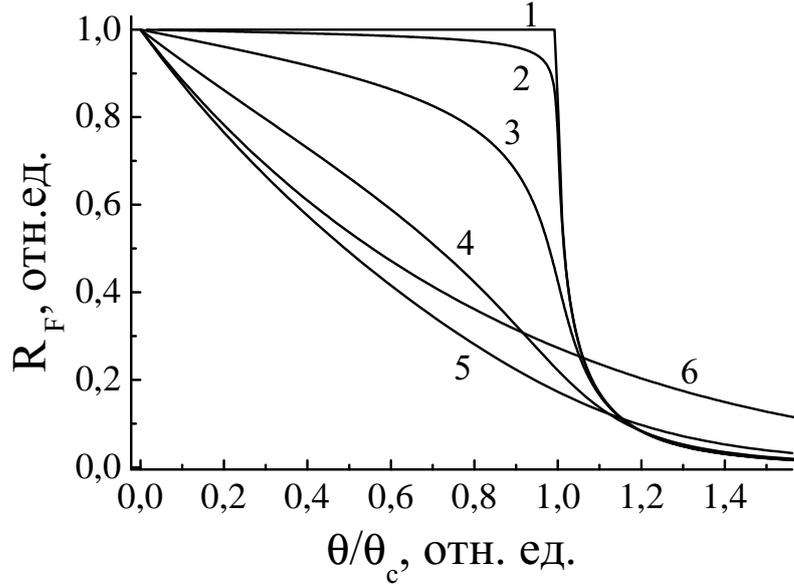
где  $\rho$  – плотность вещества (в г/см<sup>3</sup>),  $\lambda$  – длина волны (в  $\text{\AA}$ ),  $\mu$  – атомная масса (в а.е.м.) и  $n_j$  – доля атомов  $j$ -го сорта.

Следует отметить, что в ряде отечественных и зарубежных работ под термином «оптические постоянные» понимаются действительная и мнимая части показателя преломления [11]:

$$n \equiv \sqrt{\varepsilon} = 1 - \delta' + i\beta \quad (1.6)$$

Для плоской границы раздела вакуум/вещество со скачкообразным изменением диэлектрической проницаемости коэффициенты отражения и пропускания s-поляризованной волны описываются хорошо известными формулами Френеля [5]:

$$\begin{aligned} R_F(\theta_0) &= |r_0|^2 = \left| \frac{\kappa_- - \kappa_+}{\kappa_- + \kappa_+} \right|^2 \\ T_F(\theta_0) &= \frac{\text{Re } \kappa_+}{\kappa_-} |t_0|^2 = \frac{\text{Re } \kappa_+}{\kappa_-} \left| \frac{2\kappa_-}{\kappa_- + \kappa_+} \right|^2 \end{aligned} \quad (1.7)$$



**Рис. 1.1.** Рассчитанные коэффициенты отражения при скользющем падении рентгеновского излучения для следующих значений соотношений  $\gamma/\delta$ : 0(1); 0.01 (2); 0.1 (3); 0.4 (4); 1.0 (5); 4.0 (6) [13].

$$\kappa_- = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_0, \quad \kappa_+ = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon - \cos^2 \theta_0}$$

где  $\theta_0$  – угол скольжения;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость вещества,  $\kappa_-$  и  $\kappa_+$  – Z-компоненты волнового вектора в вакууме и в глубине вещества. Следует отметить, что в рентгеновском диапазоне при углах  $\theta_0 \ll 1$  коэффициент отражения (1.7) от вида поляризации практически не зависит ( $\frac{R_F^s(\theta_0) - R_F^p(\theta_0)}{R_F^s(\theta_0)} \ll 1$ ). Поэтому на практике можно ограничиться рассмотрением s-поляризованного излучения.

Из выражений (1.7) очевидным образом следует, что при падении рентгеновской волны из оптически более плотной среды (вакуум) в оптически менее плотную (вещество с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon < 1$ ) под углами скольжения  $\theta_0$ , меньшими критического угла  $\theta_c = \sqrt{1 - \varepsilon}$ , волна полностью отражается обратно в вакуум, не проникая вглубь вещества. Данный эффект известен под названием полного внешнего отражения (ПВО) [12] по аналогии с явлением полного внутреннего отражения, наблюдаемым в видимом диапазоне.

В отсутствие поглощения, т. е. при  $\gamma = 0$ , коэффициент отражения (1.7) в области ПВО  $\theta_0 < \theta_c$  точно равен единице (рис. 1.1, кривая 1) и при выходе из области ПВО  $\theta_0 \gg \theta_c$  спадает согласно  $1/\sin^4 \theta$ . Если же материал является поглощающим и  $\gamma \neq 0$ , то отражение, строго говоря, не является полным, поскольку  $R_F < 1$  при любых углах скольжения. Тем не менее, если поглощение сравнительно мало ( $\gamma/\delta \ll 1$ ), значение  $R_F(\theta_0)$  в области ПВО близко к 1 (рис. 1.1, кривая 2) и при  $\theta \rightarrow 0$  имеет вид:

$$R_f(\theta_0) \cong 1 - 4\theta_0 \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \varepsilon}} \right) \quad (1.8)$$

При увеличении поглощения коэффициент отражения в области ПВО уменьшается (рис. 1.1, кривые 3 и 4), и при  $\gamma \geq \delta$  понятие критического угла теряет смысл (кривые 5 и 6). Тем не менее, следует отметить, что в жёстком рентгеновском диапазоне ( $\lambda \leq 5\text{\AA}$ ) практически для всех материалов выполняется соотношение  $\gamma/\delta \leq 0.3$  [7].

### 1.1.2. Отражение от многослойных плёночных покрытий.

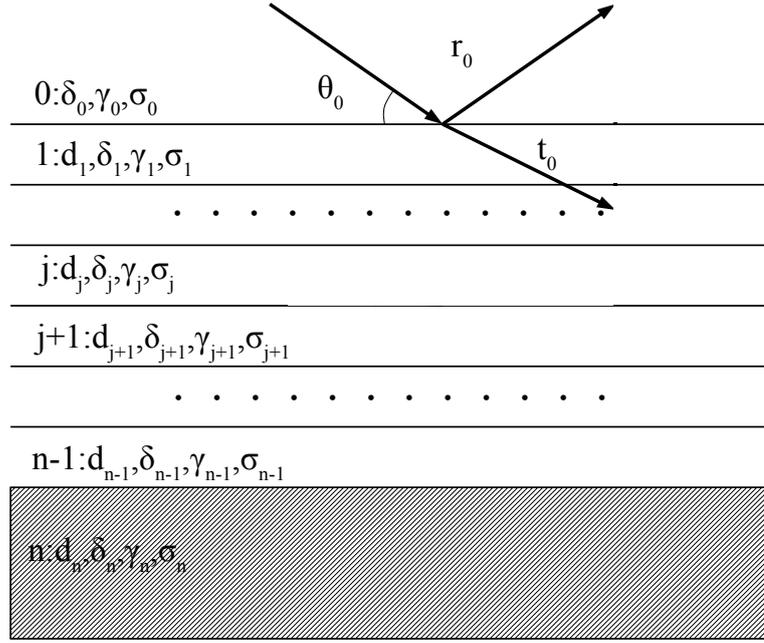
#### Рентгеновская рефлектометрия

Рассмотрим взаимодействие рентгеновского излучения с поверхностью среды, обладающей переменной плотностью по глубине. Простейшим примером является система, состоящая из подложки с нанесённой на неё однородной плёнкой. Выражение для коэффициента отражения от однородной плёнки записывается в виде [10]:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{r_{01} + r_{12}e^{2i\Delta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\Delta}} \right|^2; \quad \Delta = kd\sqrt{\varepsilon_f - \cos^2 \theta_0} \quad (1.9)$$

$$r_{01} = \frac{\kappa_0 - \kappa_1}{\kappa_0 + \kappa_1}; \quad r_{12} = \frac{\kappa_1 - \kappa_2}{\kappa_1 + \kappa_2};$$

$$\kappa_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_0; \quad \kappa_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_f - \cos^2 \theta_0}; \quad \kappa_2 = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_s - \cos^2 \theta_0},$$



**Рис. 1.2.** Схема отражения рентгеновской волны от многослойной структуры. Символы перед двоеточиями соответствуют порядковым номерам слоёв.

где  $d$  – толщина плёнки;  $\theta_0$  – угол скольжения зондирующего пучка;  $\kappa_0$ ,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  –  $Z$ -компоненты волнового вектора в вакууме, плёнке и подложке соответственно;  $\varepsilon_f$  и  $\varepsilon_s$  – диэлектрические проницаемости материалов плёнки и подложки.

Анализ выражения (1.9) показывает, что угловая зависимость коэффициента отражения от системы плёнка/подложка является осциллирующей функцией, причём период осцилляций Киссига [14] определяется толщиной плёнки.

Обобщение формулы (1.9) для случаев отражения от слоистой среды с произвольным количеством слоёв  $n \geq 2$  проведено в широко известной работе Парратта [15] и по сути представляет собой метод рекуррентных соотношений. В рамках этого метода профиль диэлектрической проницаемости рассматривается как ступенчатая функция (рис. 1.2), при этом каждая ступенька соответствует однородному слою конечной толщины. Совокупность параметров всех слоёв  $p = (d_1, \delta_1, \gamma_1, d_2, \delta_2, \gamma_2, \dots, d_n, \delta_n, \gamma_n)$  при  $n \rightarrow \infty$  полностью определяет структуру отражающей среды. Результирующая амплитуда отражения складывается из всех многократных отражений от каждой из границ раздела в структу-

ре. Тогда амплитудный коэффициент отражения вычисляется по рекуррентной формуле:

$$r_j = \frac{r_j^F + r_{j+1} e^{2iq_{j+1}d_{j+1}}}{1 + r_j^F r_{j+1} e^{2iq_{j+1}d_{j+1}}}; \quad r_{n+1} = 0; \quad j = 0, 1, \dots, n; \quad (1.10)$$

$$r_j^F = \frac{\kappa_j - \kappa_{j+1}}{\kappa_j + \kappa_{j+1}}; \quad \kappa_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_j - \cos^2 \theta},$$

где  $d_j$  – толщина  $j$ -го слоя;  $\theta_0$  – угол скольжения;  $\kappa_j$  –  $Z$ -компонента волнового вектора падающей волны в  $j$ -м слое;  $\varepsilon_j = 1 - \delta_j + i\gamma_j$  – диэлектрическая проницаемость материала  $j$ -го слоя;  $n$  – число слоев в многослойной структуре. Вычисление коэффициента отражения начинается с нижнего слоя (подложки) и заканчивается на внешней среде ( $j = 0$ ). Нетрудно убедиться, что в случае, когда структура состоит из одного слоя ( $n = 1$ ), формула (1.10) переходит в выражение для одиночной плёнки (1.9).

### 1.1.3. Отражение от идеальной слоисто-неоднородной среды.

#### Кинематическое приближение

Под идеальной слоисто-неоднородной средой будем понимать среду, диэлектрическая проницаемость которой постоянна в плоскости  $XU$  и изменяется вдоль оси  $Z$  согласно кусочно-непрерывной функции  $\varepsilon(z)$ , которая подчиняется асимптотическому условию [16]:

$$\varepsilon(z) \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{при } z \rightarrow -\infty \\ \varepsilon_+ = \text{const}, & \text{при } z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (1.11)$$

Пусть из вакуума на границу раздела падает плоская монохроматическая волна, амплитуда поля которой  $\psi_0(z; \kappa)$  удовлетворяет уравнению (1.1). В качестве граничного условия представим поля отражённой и проходящей волн вдали от границы раздела в виде суперпозиции плоских волн, отражённых и

преломлённых на каждой из слоистых неоднородностей среды и подчиняющихся следующим асимптотикам:

$$\psi_0(z; \kappa) = \begin{cases} \exp(i\kappa_- z) + r_0(\kappa) \exp(-i\kappa_- z), & z \rightarrow -\infty \\ t_0(\kappa) \exp(i\kappa_+ z), & z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (1.12)$$

$$\psi_1(z; \kappa) = \begin{cases} \bar{t}_0(\kappa) \exp(-i\kappa_- z), & z \rightarrow -\infty \\ \exp(-i\kappa_+ z) + \bar{r}_0(\kappa) \exp(i\kappa_+ z), & z \rightarrow +\infty \end{cases} \quad (1.13)$$

Здесь  $r_0$ ,  $\bar{r}_0$ ,  $t_0$ ,  $\bar{t}_0$  – амплитудные коэффициенты отражения и прохождения;  $\kappa_+$ ,  $\kappa_-$  –  $Z$ -компоненты волновых векторов в асимптотических областях  $z \rightarrow \pm\infty$ :

$$\kappa_- = k \sin \theta; \quad \kappa_+ = k \sqrt{\varepsilon_+ - \cos^2 \theta}; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.14)$$

Одномерное скалярное волновое уравнение, описывающее взаимодействие волны со средой, в интегральной форме имеет вид [17]:

$$\Psi(z) = \Psi_0(z) - \frac{k^2}{4\pi} \int \Psi(z') \chi(z') g(z, z') dz' \quad (1.15)$$

где  $\Psi_0(z) = \psi_0(z; \kappa) \exp(i\kappa z)$  – поле волны в отсутствие возмущений,  $\chi(z) = 1 - \varepsilon(z)$  – поляризуемость среды,  $g(z, z')$  – функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\frac{d^2 g}{dz^2} + [k^2 \chi(z) - \kappa^2] g = \delta(z - z') \quad (1.16)$$

Для одномерной задачи отражения функция Грина может быть представлена в следующем виде:

$$g(z, z') = \frac{\psi_0(z_>; \kappa) \psi_1(z_<; \kappa)}{W(\kappa)}; \quad (1.17)$$

$$W(\kappa) = \psi'_0 \psi_1 - \psi_0 \psi'_1 = 2i\kappa_+ t_0(\kappa); \quad z_> = \max(z, z'); \quad z_< = \min(z, z')$$

Отметим, что в обе части уравнения (1.15) входит функция поля волны в среде  $\Psi(z)$ , которая в реальности является априори неизвестной. Таким образом, для его анализа необходимо использовать некоторое приближённое решение известного вида. В частности, предположим, что проникающая в среду

волна является незатухающей (т.е.  $\text{Im } \chi = 0$ ), а возмущение волнового поля, обусловленное неоднородностью среды  $\chi(z)$ , является достаточно малым относительно исходной волны  $\Psi_0$ . Тогда возможно решить (1.15) методом последовательных приближений, разложив поле волны в обобщённый Борновский ряд по степеням возмущения поля волны [18]. Ограничиваясь первым членом ряда (в рамках так называемого *первого Борновского приближения*) с учётом (1.12)–(1.17), после некоторых алгебраических преобразований получим выражение для асимптотики поля вдали от границы раздела:

$$\Psi(z \rightarrow -\infty) = \exp(ik_-z) + \exp(-ik_-z) \frac{ik_-^2}{2\kappa_-} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(z) \exp(2i\kappa z) dz \quad (1.18)$$

Следует учесть, что отражение волны наблюдается лишь в случае изменения поляризуемости, т.е. в точках  $\frac{d\chi}{dz} \neq 0$ . Тогда амплитудный коэффициент отражения в первом Борновском приближении, исходя из (1.18), равен

$$r(\kappa) \cong -\frac{ik_-^2}{2\kappa_-} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\chi}{dz} \exp(2i\kappa z) dz, \quad (1.19)$$

а его абсолютное значение, соответственно:

$$R(\theta) \cong \frac{k^4}{4\kappa^2} \times \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\chi}{dz} \exp(2i\kappa z) dz \right|^2 \quad (1.20)$$

В частном случае идеальной однородной среды со скачкообразным изменением диэлектрической проницаемости на поверхности  $\Delta = \chi_{+0} - \chi_{-0} = \chi_+$  коэффициент отражения приобретает более простой вид:

$$r_F(\theta) \cong \frac{k^2}{4\kappa^2} \Delta = \frac{\chi_+}{4 \sin^2 \theta}, \quad R_F(\theta) \equiv rr^* \cong \frac{|\chi_+|^2}{16 \sin^4 \theta}, \quad (1.21)$$

где  $\theta$  – угол скольжения,  $\chi_+ = \text{const}$  – поляризуемость среды.

Отметим, что для анализа экспериментальных кривых отражения в литературе, начиная с [19], более распространён вариант *кинематического прибли-*

жения, по сравнению с (1.20) характеризуемый рядом дополнительных упрощений:

- предполагается, что в структуре присутствует одна резкая граница раздела  $\Delta = \chi_{+0} - \chi_{-0}$  в точке  $z = 0$ , вносящая основной вклад в отражение; соответственно, первый множитель в (1.20) заменяется френелевским коэффициентом отражения от границы раздела  $R_F(\Delta; \theta)$ ;
- поправка волнового пути на преломление усредняется по всей толщине среды; соответственно, в показателе подынтегральной экспоненты в (1.20) в качестве  $\kappa(z)$  принимается значение  $\kappa(z \rightarrow +\infty) = \kappa_+$ .

С учётом данных упрощений коэффициент отражения в кинематическом приближении принимает следующий вид [20]:

$$R(\theta) \cong R_F(\theta) \times \left| \frac{1}{\varepsilon_+} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\varepsilon}{dz} \exp\left(2ikz\sqrt{\varepsilon_+ - \cos^2\theta}\right) dz \right|^2, \quad (1.22)$$

Модуль в правой части (1.22) аналогичен структурному фактору в квантовой теории рассеяния и по сути представляет собой квадрат Фурье-преобразования первой производной профиля поляризуемости.

Перечисленные выше упрощения приводят к существенному рассогласованию кривых отражения, рассчитанных в рамках кинематического приближения (1.22) и в рамках точного формализма Паррата (1.10) при  $N \rightarrow \infty$  соответственно. В частности, для систем вида плёнка/подложка возникает систематический фазовый сдвиг осцилляций Киссига. Тем не менее в ряде публикаций (например, [21]) утверждается, что кинематическое приближение обеспечивает достаточно корректный расчёт  $R(\theta)$  в области  $\theta \gg \theta_c$  для сред, в которых изменения диэлектрической проницаемости  $d\varepsilon/dz$  являются достаточно малыми по сравнению со значением  $\varepsilon_+$  в глубине материала.

В общем случае профиль диэлектрической проницаемости может содержать более одной границы раздела. Тогда, исходя из (1.19), асимптотическое поведение амплитудного коэффициента отражения  $r(\kappa)$  при  $|\kappa| \rightarrow \infty$  определяется наиболее резкими изменениями  $\chi(z)$ . Назовём *точками разрыва  $n$ -го порядка* точки  $z_1 \dots z_m$ , в которых  $n$ -я производная поляризуемости меняется скачком:

$$\Delta^{(n)}(z_j) \equiv \frac{d^n \chi}{dz^n}(z_j + 0) - \frac{d^n \chi}{dz^n}(z_j - 0) \quad (1.23)$$

В частности, точка разрыва нулевого порядка соответствует скачку самой функции  $\chi(z)$ .

Тогда уравнение (1.21) можно обобщить для произвольного числа точек разрыва [22, 23]:

$$r(\kappa \rightarrow \infty) \simeq -k^2 \left( \frac{i}{2\kappa} \right)^{n+2} \sum_{j=1}^m \Delta^{(n)}(z_j) \exp(2i\kappa z_j) \quad (1.24)$$

Асимптотика для модуля коэффициента отражения, соответственно, определяется членом следующего вида [23]:

$$R(\kappa) \simeq \frac{k^4}{(2\kappa)^{2n+4}} \left\{ \sum_j \left[ \Delta^{(n)}(z_j) \right]^2 + 2 \sum_{l < j} \Delta^{(n)}(z_j)^{(n)}(z_l) \cos(2\kappa d_{jl}) \right\} \quad (1.25)$$

где  $d_{jl}$  – попарные расстояния между всеми особыми точками.

Таким образом, если профиль  $\chi(z)$  имеет точки разрыва  $n$ -го порядка, то модуль коэффициента отражения ведёт себя как  $R(\theta) \sim 1/\sin^{(2n+4)} \theta$ .

## 1.2. Диффузное рассеяние излучения на шероховатостях

### 1.2.1. Статистическое описание шероховатой поверхности

Статистические свойства единичной однородной шероховатой поверхности можно описать автокорреляционной функцией высот шероховатости [24]:

$$C(\boldsymbol{\rho}) = \langle \zeta(0) \zeta(\boldsymbol{\rho}) \rangle, \quad (1.26)$$

где  $\zeta(\boldsymbol{\rho})$  – функция рельефа,  $\boldsymbol{\rho} = (x, y)$  – радиус-вектор в плоскости  $XY$ , а угловые скобки означают статистическое усреднение по реализациям. Среднеквадратичное отклонение рельефа от средней плоскости, т. е. среднеквадратичная высота шероховатости, при этом выражается как  $\sigma = \sqrt{C(0)}$ . Помимо среднеквадратичной высоты шероховатости, поверхность также характеризуют посредством радиуса корреляции высот шероховатости  $\zeta_c$ , за который принимается расстояние, на котором  $C(\boldsymbol{\rho})$  спадает в  $e$  раз.

Наряду с автокорреляционной функцией для статистической характеристики поверхности широко используется понятие спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей – *PSD-функция* (power spectral density) [24, 25], представляющая собой двумерное Фурье-преобразование от автокорреляционной функции:

$$PSD_{2D}(\mathbf{f}) = \int C(\boldsymbol{\rho}) \exp(2\pi i \mathbf{f} \boldsymbol{\rho}) d^2 \boldsymbol{\rho} \quad (1.27)$$

При этом среднеквадратичная высота шероховатости определяется как

$$\sigma^2 = \int PSD_{2D}(\mathbf{f}) d^2 \mathbf{f} \equiv C(0) \quad (1.28)$$

В случае изотропной поверхности двумерную PSD-функцию можно свести к одномерной PSD-функции вдоль произвольно выбранного направления, имеющую вид:

$$PSD_{1D}(\nu) = 4 \int C(\rho) \cos(2\pi \nu \rho) d\rho, \quad (1.29)$$

где  $2\pi\rho = |q - q_0|$ ,  $q_0 = k \cos \theta_0$ ,  $q = k \cos \theta$ ; при этом двумерная и одномерная функции связаны друг с другом следующими соотношениями [26]:

$$PSD_{2D}(f) = -\frac{1}{2\pi} \int_f^{\infty} \frac{d}{df} [PSD_{1D}(\nu)] \frac{df}{\sqrt{f^2 - \nu^2}},$$

$$PSD_{1D}(\nu) = 4 \int_{\nu}^{\infty} PSD_{2D}(f) \frac{f df}{\sqrt{f^2 - \nu^2}} \quad (1.30)$$

Описания поверхности с помощью автокорреляционной функции (1.26) и PSD-функций (1.27), (1.29) эквивалентны с математической точки зрения. Выбор того или иного представления определяется конкретной практической задачей.

В реальных экспериментах интервал пространственных частот, в котором измеряется PSD-функция, всегда ограничен  $\nu \in [\nu_{\min}, \nu_{\max}]$ . При этом достижимые значения пределов  $\nu_{\min}$  и  $\nu_{\max}$  определяются аппаратными факторами — шагом и размером области сканирования в атомно-силовой микроскопии, длиной волны в рентгеновских методах и т. д. Поэтому в качестве интегрального параметра необходимо ввести понятие эффективной высоты шероховатости:

$$\sigma_{eff}^2 = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} PSD(\nu) d\nu \quad (1.31)$$

Очевидно, что при интегрировании по всему диапазону пространственных частот (т. е. при  $\nu_{\min} \rightarrow 0$  и  $\nu_{\max} \rightarrow \infty$ ) значение  $\sigma_{eff}$  сводится к математически точной среднеквадратичной высоте шероховатости (1.28).

Для описания статистических свойств шероховатости вне экспериментального интервала пространственных частот прибегают к модельным описаниям морфологии поверхности. В частности, стохастические изотропные поверхности в оптике видимого света описываются К-корреляционной моделью (также

называемой ABC-моделью) [27, 28]:

$$PSD_{2D}(f) = \frac{\sigma^2 \zeta_c^2 h}{\pi (1 + \zeta_c^2 f^2)^{1+h}}, \quad (1.32)$$

где  $f$  – пространственная частота,  $\sigma$  – среднеквадратичная шероховатость,  $\zeta_c$  – корреляционный радиус высот шероховатости,  $h$  – параметр фрактальной размерности.

### 1.2.2. Подходы к анализу рассеяния на шероховатостях

Обобщённое распределение объёмно-неоднородной диэлектрической проницаемости в пространстве для произвольной неидеальной границы раздела имеет вид:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_0(z) + \Delta\varepsilon(\mathbf{r}), \quad (1.33)$$

где  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  – радиус-вектор, а  $\varepsilon_0(z)$  подчиняется уравнению (1.11).

В случае одиночной поверхности со скачкообразным изменением диэлектрической проницаемости на границе раздела, рельеф которой соответствует случайной функции  $\zeta(\rho)$ , пространственное распределение диэлектрической проницаемости описывается выражением:

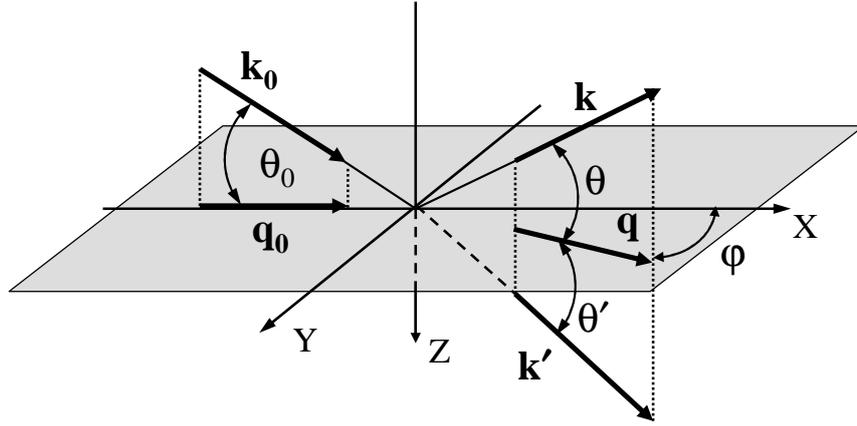
$$\varepsilon(\mathbf{r}) = 1 + (\varepsilon_+ - 1) H[z - \zeta(\rho)], \quad (1.34)$$

где  $\rho = (x, y)$ , а  $H(z)$  – ступенчатая функция Хэвисайда [29]:  $H(z > 0) = 1$ ,  $H(z < 0) = 0$ .

Предположим, что среда является слоисто-неоднородной вдоль оси  $Z$  и статистически однородной в плоскости  $XY$  так, что

$$\begin{aligned} \langle \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \Delta\varepsilon(z, 0) \rangle \\ \langle \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) \Delta\varepsilon(\mathbf{r}') \rangle &= \langle \Delta\varepsilon(z, \rho - \rho') \Delta\varepsilon(z', 0) \rangle \end{aligned} \quad (1.35)$$

где  $\rho = (x, y)$ , угловые скобки означают усреднение по реализациям.



**Рис. 1.3.** Геометрия взаимодействия рентгеновской волны с неоднородной границей раздела:  $\mathbf{k}_0$ ,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  – волновые векторы падающего, дифрагированного в вакуум и в объём излучения,  $\mathbf{q}_0$  и  $\mathbf{q}$  – проекции этих векторов на плоскость  $XY$ ,  $\varphi$  – азимутальный угол дифракции.

Трёхмерное скалярное волновое уравнение, описывающее взаимодействие волны со средой вида (1.33), в интегральной форме записывается в виде:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_0(\mathbf{r}) - k^2 \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta \varepsilon(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}') d^3(\mathbf{r}') \quad (1.36)$$

где  $\Psi_0(\mathbf{r}) = \psi_0(z; q_0) \exp(i\mathbf{q}_0 \boldsymbol{\rho})$  – поле волны в отсутствие возмущений,  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  – функция Грина, обеспечивающая выполнение асимптотических граничных условий (а именно, представление асимптотики поля рассеянной волны в виде суперпозиции плоских волн, распространяющихся под всеми углами к оси  $Z$ ) [30]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^2} \int g(z, z'; q) \exp[i\mathbf{q}(\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}')] d^2\mathbf{q} \quad (1.37)$$

Здесь  $\mathbf{q}_0 = k \cos \theta$  и  $\mathbf{q} = k \{\cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi\}$  – проекции волновых векторов падающей и дифрагированной волн на плоскость  $XY$  (рис. 1.3); в свою очередь,  $g(z, z'; q)$  – одномерная функция Грина для случая отражения от слоисто-неоднородной границы раздела, определяемая уравнением (1.17).

Будем считать, что рассеивающая поверхность неограничена в плоскости  $XY$ . Тогда, используя (1.36) и (1.37), найдём асимптотику поля волны, рассе-

янной в вакуум [30]:

$$\begin{aligned} \Psi(z \rightarrow -\infty, \boldsymbol{\rho}) = & \psi_0(z \rightarrow -\infty, \mathbf{q}_0) \exp(i\mathbf{q}_0 \boldsymbol{\rho}) + \\ & + \frac{i}{2\pi} \int \exp[i\mathbf{q} \boldsymbol{\rho} - i\kappa_- z] A(\mathbf{q}) \frac{d^2 \mathbf{q}}{\kappa_-} \end{aligned} \quad (1.38)$$

где  $\kappa_- = \sqrt{k^2 - q^2}$ , и амплитуда рассеяния  $A$  имеет вид:

$$A(\mathbf{q}) = \frac{k^2}{4\pi} \int \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \psi_0(z, q) \exp(-i\mathbf{q} \boldsymbol{\rho}) d^3 \mathbf{r} \quad (1.39)$$

Очевидно, что для определения амплитуды рассеяния  $A(\mathbf{q})$  (и, соответственно, интенсивностей отражённой, преломлённой и рассеянной волн) необходимо знать некоторое приближённое решение поля  $\Psi(\mathbf{r})$  в среде. Соответственно, два основных теоретических подхода к интерпретации диффузного рассеяния на шероховатостях поверхности различаются видом такого решения, применяемого в (1.39).

Первый из этих подходов основан на использовании *Борновского приближения с искажёнными волнами* (distorted-wave Born approximation — DWBA). В его рамках амплитуда рассеяния раскладывается в Борновский ряд по степеням возмущения диэлектрической проницаемости  $\Delta\varepsilon(\mathbf{r})$  [31, 32]:

$$\begin{aligned} A(\mathbf{q}) = & \frac{k^2}{4\pi} \int \psi_0(z, q_0) \psi_0(z, q) \exp[i(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q}) \boldsymbol{\rho}] \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} - \\ & - \frac{k^4}{4\pi} \iint \psi_0(z', q_0) \psi_0(z, q) \exp[i(\mathbf{q}_0 \boldsymbol{\rho}' - \mathbf{q} \boldsymbol{\rho})] \times \\ & \times G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Delta\varepsilon(\mathbf{r}) \Delta\varepsilon(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{r}' + \dots \end{aligned} \quad (1.40)$$

Предполагая, что диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\mathbf{r})$  является случайной функцией, удовлетворяющей (1.35), можно выполнить статистическое усреднение по реализациям поверхности. Тогда двумерная индикатриса рассе-

яния излучения в вакуум может быть выражена в виде [31]:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) &\equiv \frac{1}{Q_{inc}} \frac{dQ_{scat}}{d\Omega} (z \rightarrow -\infty) = \\ &= \frac{k^5}{16\pi^2\kappa_-} \int E(z, z'; \mathbf{q}_0 - \mathbf{q}) \psi_0(z, q) \psi_0^*(z', q) \psi_0^*(z', q_0) dz dz' \quad (1.41)\end{aligned}$$

где  $Q_{inc}$  – мощность падающего излучения,  $dQ_{scat}$  – мощность излучения, рассеянного в телесный угол  $d\Omega$ ,  $\psi_0(z, q)$  – решение волнового уравнения, удовлетворяющее асимптотике (1.12), а

$$E(z, z'; \mathbf{q}) = \int \exp(i\mathbf{q}\boldsymbol{\rho}) \left[ \langle \Delta\varepsilon(z, \boldsymbol{\rho}) \Delta\varepsilon^*(z', 0) \rangle - \langle \Delta\varepsilon(z, \boldsymbol{\rho}) \rangle \langle \Delta\varepsilon^*(z', 0) \rangle \right] d^2\boldsymbol{\rho}, \quad (1.42)$$

В частном случае одиночной поверхности со скачкообразной границей раздела общее соотношение (1.41) преобразуется к более простой формуле [31]:

$$\begin{aligned}\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) &= \frac{k^5 |1 - \varepsilon_+|^2}{16\pi^2\kappa_-} \cdot \frac{1}{(q_0^2 - q^2)^2} \int \left[ \langle W(\zeta_1(\boldsymbol{\rho}); q, q_0) W^*(\zeta_2(0); q, q_0) \rangle - \right. \\ &\quad \left. - \langle W(q, q_0) \rangle \langle W^*(q, q_0) \rangle \right] \exp[i(\mathbf{q}_0 - \mathbf{q})\boldsymbol{\rho}] d^2\boldsymbol{\rho}, \quad (1.43)\end{aligned}$$

где  $W \equiv \psi_0'(z, q_0)\psi_0(z, q) - \psi_0(z, q_0)\psi_0'(z, q)$ .

Следует отметить, что в большинстве работ, использующих DWBA для анализа рентгеновского рассеяния от шероховатых поверхностей, вводится ряд дополнительных упрощений, предложенных в [33] («приближение Синха»). В частности, предполагается, что:

- точное поле электромагнитной волны в вакууме (1.12) заменяется аналитическим продолжением поля в веществе;
- статистическое распределение высот шероховатостей рассеивающей поверхности подчиняется нормальному закону.

В этом случае двумерная индикатриса рассеяния излучения с участка по-

верхности площадью  $S = L_x L_y$  может быть выражена в виде [33]:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{k^4 |1 - \varepsilon_+|^2}{16\pi^2} |t(\theta_0)|^2 |t(\theta)|^2 S \times \\ \times \frac{\exp[-(q_z^2 + q_z^{*2})\sigma^2/2]}{q_z^2} \iint dx dy \left( e^{q_z^2 C(x,y)} - 1 \right) e^{i(q_x x + q_y y)} \quad (1.44)$$

где  $\theta_0$  и  $\theta$  – углы скольжения для падающей и рассеянной волн;  $t(\theta_0)$  и  $t(\theta)$  – амплитудные коэффициенты пропускания, рассчитанные по формуле Френеля (1.7);  $q_x, q_y$  – проекции волнового вектора падающей волны на плоскость  $XU$ ,  $q_z = k\sqrt{\varepsilon - \cos^2 \theta}$  –  $Z$ -компонента волнового вектора в веществе;  $\varepsilon_+$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $\sigma$  – среднеквадратичная высота шероховатости,  $C(x, y)$  – автокорреляционная функция шероховатости.

Поскольку в формуле (1.44) корреляционная функция находится в показателе экспоненты, то при интерпретации индикатрис рассеяния требуется задавать её вид в явной форме. Однако в реальных экспериментах статистические параметры шероховатости поверхностей неизвестны априори. Более того, в ряде случаев (в частности, для поверхностей плёночных покрытий) закон распределения высот шероховатостей отличается от нормального [34]. По этой причине применение приближения Синха может приводить к существенным погрешностям в вычислениях и не позволяет однозначно описать экспериментальные результаты. Изложенный в [31] точный DWBA подход является более корректным; тем не менее, даже в его рамках прямое определение статистики шероховатости исследуемой поверхности является затруднительным.

Более предпочтительным представляется подход, основанный на теории возмущений. В основе данного подхода является представление рассеяния на слабо шероховатой поверхности как объёмного рассеяния на отклонениях диэлектрической проницаемости среды от идеально плоской границы раздела, с последующим разложением в ряд по малому параметру высоты шероховатости [35]. Фундаментальное преимущество данного метода заключается в том, что

для анализа индикатрис рассеяния не требуется привлечение никаких дополнительных предположений о статистических свойствах поверхностных шероховатостей.

Следует отметить, что в рамках первого порядка разложения излучение, падающее на поверхность в направлении  $\mathbf{q}_0$ , рассеивается в направлении  $\mathbf{q}$  шероховатостью с пространственной частотой  $\mathbf{f}$ , т. е. выполняется следующее соотношение:

$$2\pi \mathbf{f} = \mathbf{q}_0 - \mathbf{q}, \quad \mathbf{q}_0 = k \{ \cos \theta_0, 0 \}, \quad \mathbf{q} = k \{ \cos \theta \cos \varphi, \cos \theta \sin \varphi \} \quad (1.45)$$

Согласно теории возмущений, для границы раздела, пространственное распределение диэлектрической проницаемости на которой описывается функцией (1.33), коэффициент зеркального отражения с точностью до членов порядка  $\zeta^2$  имеет вид [30, 36]:

$$R_{spec}(\theta_0) = R_F(\theta_0) + 2 \operatorname{Re} \{ r_0^*(\theta_0) [\Delta r_1 + \Delta r_2] \}, \quad (1.46)$$

$$\Delta r_1 = \frac{ik^2 \sigma^2}{4\kappa_0} \int \psi_0^2(z, q_0) \varepsilon_0''(z) dz, \quad (1.47)$$

$$\begin{aligned} \Delta r_2 = -\frac{ik^4}{8\pi^2 \kappa_0} \int \psi_0(z, q_0) \psi_0(z', q_0) g(z, z'; q) \times \\ \times PSD_{2D}(\mathbf{f}) \varepsilon_0'(z) \varepsilon_0'(z') dz dz' d^2 \mathbf{q} \end{aligned} \quad (1.48)$$

где  $g(z, z'; q)$  соответствует (1.17);  $\psi_0$  – решение одномерного волнового уравнения, удовлетворяющее асимптотикам (1.12);  $R_F$  – коэффициент отражения от идеальной поверхности, рассчитанный по формуле Френеля;  $PSD_{2D}(\mathbf{f})$  – двумерная функция спектральной плотности мощности рассеивающих шероховатостей (1.27).

В свою очередь, двумерная индикатриса рассеяния имеет вид [30, 31]:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{k^5}{16\pi^2 \kappa_-} \left| \int \psi_0(z, q_0) \psi_0(z, q) \varepsilon_0'(z) dz \right|^2 PSD_{2D}(\mathbf{f}) \quad (1.49)$$

Поскольку теория возмущений оперирует приближённым описанием невозмущённого поля волны  $\psi_0(z, \kappa)$  вблизи границы раздела, она является корректной лишь в случае малости ошибки в определении  $\psi_0$  при  $z = \pm\sigma$ . Таким образом, пределы применимости метода определяются следующими условиями:

$$\begin{aligned} \sigma\kappa_-(\theta_0) \ll 1; \quad \sigma\kappa_-(\theta) \ll 1; \quad \sigma\kappa_+(\theta_0) \ll 1; \quad \sigma\kappa_+(\theta) \ll 1. \quad (1.50) \\ \kappa_- = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad \kappa_+ = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon - \cos^2 \theta} \end{aligned}$$

Иными словами, теория возмущений применима в условиях скользящего падения рентгеновского излучения под малыми углами на слабо шероховатую поверхность.

Отметим также, что при скользящем падении пучка ширина индикатрисы рассеяния в плоскости падения  $\delta\theta \sim \lambda/(\rho_c \sin \theta_0)$ , как правило, значительно превосходит её ширину в азимутальной плоскости  $\delta\varphi \sim \lambda/\rho_c$ . Поэтому для однородных изотропных поверхностей с резким изменением диэлектрической проницаемости на границе раздела можно привести формулу (1.49) к более простому виду [10, 30], проинтегрировав по азимутальному углу:

$$\begin{aligned} \Pi(\theta) \equiv \int \Phi(\theta, \varphi) d\varphi &= \frac{1}{Q_{inc}} \frac{dQ_{scat}}{d\theta} = \\ &= \frac{k^3 |1 - \varepsilon|^2}{16\pi \sin \theta_0 \sqrt{\cos \theta_0 \cos \theta}} |t(\theta_0) t(\theta)|^2 PSD_{1D}(\nu) \quad (1.51) \end{aligned}$$

где  $\theta_0$  и  $\theta$  – углы скольжения для падающей и рассеянной волн,  $t(\theta_0)$  и  $t(\theta)$  – амплитудные коэффициенты пропускания, рассчитанные по формуле Френеля для идеальной поверхности,  $1 - \varepsilon$  – скачок диэлектрической проницаемости.

Таким образом, одномерное угловое распределение рассеяния  $\Pi(\theta)$  прямо пропорционально одномерной спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей  $PSD_{1D}(\nu)$  (1.29), причём коэффициент пропорциональности не зависит от параметров шероховатости. Это позволяет, воспользовавшись (1.51), извлекать PSD-функции шероховатости поверхностей непосредственно из экспериментальных индикатрис рассеяния.

### 1.2.3. Вклад рассеяния на шероховатостях в коэффициент отражения

Очевидно, что рассеяние части рентгеновского излучения на шероховатостях приводит к падению интенсивности зеркально отражённого излучения. В условиях, когда достоверное измерение углового распределения рассеяния по каким-либо причинам невозможно, для анализа шероховатости поверхности применяются подходы, устанавливающие связь между статистическими параметрами рельефа поверхности и её отражательной способностью.

Один из наиболее распространённых подходов основан на приближении Кирхгофа [37, 38], которое заключается в представлении поля электромагнитной волны в каждой точке поверхности как суперпозиции поля падающей волны и поля, отражённого от поверхности по законам геометрической оптики. Очевидно, что данное представление ограничивает применимость приближения Кирхгофа случаем длиннопериодных шероховатостей, корреляционный радиус  $\zeta_c$  которых достаточно велик по сравнению с их высотой  $\sigma$ , вследствие чего наклон шероховатой поверхности является пренебрежимо малым по сравнению с углом скольжения —  $\sigma/\zeta_c \ll \theta_0$ . При этом дополнительно вводится ряд предположений о свойствах рассеивающей поверхности:

- граница раздела вакуум-вещество является идеально резкой (т.е. диэлектрическая проницаемость изменяется скачкообразно);
- распределение высот шероховатостей подчиняется нормальному закону.

В рамках перечисленных предположений коэффициенты зеркального отражения  $R_{spec}$  и интегрального рассеяния  $TIS$  описываются следующими формулами [37]:

$$R_{spec}(\theta) = R_F(\theta) \cdot \exp(-4\kappa^2\sigma^2), \quad (1.52a)$$

$$TIS(\theta) = R_F(\theta) \cdot [1 - \exp(-4\kappa^2\sigma^2)], \quad (1.52b)$$

где  $R_F$  – коэффициент отражения от идеальной поверхности, рассчитанный по формуле Френеля (1.7);  $\theta$  – угол скольжения, отсчитываемый от плоскости поверхности;  $\kappa = 2\pi \sin \theta / \lambda$  – z-компонента волнового вектора в вакууме;  $\sigma$  – среднеквадратичная высота шероховатости. Экспоненциальный множитель в (1.52) называют фактором Дебая-Валлера по аналогии с соответствующим выражением, описывающим рассеяние на тепловых колебаниях атомов в теории отражения рентгеновской волны от идеального кристалла.

Считая неоднородности среды малыми, разложим (1.52) в ряд по высоте шероховатостей. Тогда коэффициенты зеркального отражения и интегрального рассеяния с точностью до  $\sigma^2$  принимают вид:

$$R_{spec}(\theta) = R_F(\theta) \cdot \left[ 1 - (2\kappa\sigma)^2 \right], \quad (1.53a)$$

$$TIS(\theta) = R_F(\theta) \cdot (2\kappa\sigma)^2 \quad (1.53b)$$

Как было показано в [10, 36], эти выражения справедливы для любой функции распределения высот поверхностных шероховатостей, как при отражении излучения от одиночной поверхности, так и от произвольной слоистой структуры с конформными (повторяющимися по глубине) шероховатостями.

Второй широко распространённый подход основан на приближении «эффективного переходного слоя» [39]. Сущность подхода состоит в предположении о том, что вклад шероховатости в отражение излучения эквивалентен влиянию эффективного переходного слоя, образованного в результате усреднения шероховатого рельефа в плоскости поверхности. Данное предположение, в свою очередь, действительно лишь для случая шероховатостей с предельно малыми радиусами корреляции  $\sigma / \zeta_c \gg \theta_0$ .

Рассмотрим в качестве примера две одномерные плотности вероятности

распределения высот шероховатости:

$$p_G(\zeta) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\zeta^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1.54)$$

$$p_{DE}(\zeta) = \frac{1}{\alpha\sigma} \exp\left(-\gamma - \frac{\zeta}{\alpha\sigma} e^{-\gamma-\zeta/\alpha\sigma}\right), \quad \alpha = \frac{\sqrt{6}}{\pi}, \quad \gamma = 0.57721\dots$$

где  $p_G$  соответствует гауссову (нормальному) распределению, а  $p_{DE}$  – так называемому двойному экспоненциальному распределению. Отметим, что  $p_G$  является симметричным, в то время как  $p_{DE}$  асимметрично.

Согласно функции рельефа поверхности (1.33), профиль «эффективного переходного слоя», соответствующего этим распределениям, описывается следующими выражениями [40, 41]:

$$\varepsilon_G(z) = \frac{\varepsilon_+}{2} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma\sqrt{2}}\right) \right] \quad (1.55)$$

$$\varepsilon_{DE}(z) = \varepsilon_+ \exp\left(-e^{-\gamma-z/\alpha\sigma}\right)$$

Подстановка первых производных профилей (1.55) в формулу для кинематического приближения (1.22) позволяет определить асимптотическое поведение коэффициента отражения [41]:

$$R_G(\theta) \sim R_F(\theta) \cdot \exp(-4\kappa^2\sigma^2) \quad (1.56)$$

$$R_{DE}(\theta) \sim R_F(\theta) \cdot 4\pi\kappa\alpha\sigma \cdot \exp(-2\pi\kappa\alpha\sigma)$$

Эти выражения наглядно показывают, что в случае различных распределений высот шероховатостей поведение коэффициента отражения при больших углах скольжения существенно различается.

В работе [42] была предложена модификация фактора Дебая-Валлера (1.52) для шероховатостей с малыми радиусами корреляции. Поскольку в этом случае необходимо учитывать преломление в среде, то  $Z$ -компонента волнового вектора в вакууме заменяется усреднением  $Z$ -компонент волнового вектора в вакууме и в глубине вещества:

$$R_{spec}(\theta) = R_F(\theta) \cdot \exp(-4\kappa_-\kappa_+\sigma^2), \quad (1.57)$$

$$\kappa_{\pm} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_{\pm} - \cos^2 \theta}$$

Экспоненциальный множитель в правой части (1.57) часто называют фактором Нево-Кроса. Численные расчёты коэффициента отражения от шероховатой поверхности с использованием алгоритма Паррата для «эффективного переходного слоя» и фактора Нево-Кроса [41, 43] показывают, что фактор Нево-Кроса идеально описывает отражение от границы раздела с переходным слоем, соответствующим нормальному закону распределения высоты шероховатостей.

Следует отметить, что с физической точки зрения фактор Дебая-Валлера (1.52) определяет уменьшение зеркального отражения за счёт увеличения рассеяния в вакуум, в то время как фактор Нево-Кроса (1.57) — за счёт увеличения пропускания падающего излучения шероховатой поверхностью. Таким образом, при использовании фактора Нево-Кроса для анализа экспериментальных измерений коэффициента отражения невозможно разделить эффект реального переходного слоя, обусловленного изменением физической плотности либо химического состава, и эффект рассеяния на мелкомасштабных шероховатостях.

## Глава 2

# Подходы к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии

Все численные подходы к решению обратной задачи рефлектометрии можно условно разделить на две категории: модельные, отличительной чертой которых является привлечение значительного объёма априорных сведений о строении конкретной исследуемой структуры, и модельно-независимые, основанные на общих фундаментальных представлениях о свойствах отражающей среды.

В данной главе изложены методы, реализованные в рамках настоящей работы: модельный подход с поэтапным уточнением параметрической модели, подход на основе асимптотического продолжения коэффициента отражения (АПКО) [23], а также «стохастический» подход на основе максимума энтропии. Рассмотрены основные особенности процедуры восстановления структуры, обусловленные их фундаментальными достоинствами и недостатками. Описан самосогласованный итерационный подход [44], представляющий собой дальнейшее развитие подхода АПКО и заключающийся в одновременном анализе как кривой зеркального отражения, так и углового распределения диффузного рассеяния на шероховатостях поверхности.

### 2.1. К проблеме неоднозначности решения обратной задачи

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  $\kappa = 2\pi \sin \theta / \lambda$ . Отметим, что в классической формулировке обратной задачи для случая рентгеновской рефлектометрии рассматривается зависимость коэффициента отражения от угла скольжения  $R(\theta)$  при  $\theta \in [\theta_{min}, \theta_{max}]$  и фиксированной длине волны  $\lambda$ , поскольку искомый профиль диэлектрической проницаемости зависит от длины волны.

Уравнение (1.1) идентично стационарному уравнению Шрёдингера, при этом  $\kappa^2$  является аналогом энергии частицы, отражающейся от потенциала  $k^2\delta(z)$ . Соответственно, обратная задача является одной из классических проблем квантовой механики. Теорема Гельфанда-Левитана-Марченко (ГЛМ) гласит [45, 46]: *если отражающий потенциал  $\delta(z)$  и амплитудный коэффициент отражения  $r(\kappa)$  удовлетворяют ряду общих условий, то возможно однозначно найти такую функцию  $\delta(z)$ , которая обеспечивает заданный  $r(\kappa)$  во всём диапазоне значений  $\kappa \in (-\infty, \infty)$ .*

В то же время одно из основных условий справедливости теоремы ГЛМ предполагает, что отражающий потенциал быстро спадает до нуля в обеих асимптотических областях  $z \rightarrow \pm\infty$ , т.е., что существует следующий интеграл [45]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(z) (1 + |z|) dz < \infty \quad (2.1)$$

Однако в случае рентгеновской рефлектометрии это предположение не является корректным. Исследуемая структура, как правило, нанесена на подложку, поэтому функция  $\delta(z)$  стремится к постоянной величине при  $z \rightarrow +\infty$ , а следовательно, интеграл (2.1) не существует.

К настоящему времени были проведены неоднократные попытки решения обратной задачи для одномерного потенциала, имеющего более общий вид по сравнению с (2.1), но с привлечением некоторой дополнительной информации о поведении этого потенциала. В частности, были получены различные доказательства единственности решения для потенциалов, неизвестных на ограни-

ченном интервале  $Z$ -оси, в предположении, что  $\delta(z) = 0$  при  $z < z_1$  (вакуум) и  $\delta(z) = \text{const}$  при  $z > z_2$  (подложка) [47, 48]. Однако в этих случаях аналог уравнения ГЛМ неизвестен и, как следствие, метод прямого извлечения функции  $\delta(z)$  из реальных экспериментальных данных пока не разработан.

Помимо этого, все существующие подходы к решению обратной задачи предполагают измерение комплексного амплитудного коэффициента отражения  $r(\kappa)$ , в то время как в реальных рентгеновских экспериментах измеряется его абсолютное значение  $R(\kappa) = |r(\kappa)|^2$ . Задача определения фазы амплитудного коэффициента отражения по его модулю известна как фазовая проблема рентгеновской рефлектометрии.

Существует возможность аналитического извлечения фазы коэффициента отражения, если его абсолютное значение  $R(\kappa)$  известно при всех реальных  $\kappa \in (-\infty; +\infty)$  и, к тому же, известно положение полюсов  $\alpha_n$  и нулей  $\beta_n$  функции  $r(\kappa)$  в верхней части комплексной  $\kappa$ -плоскости [46]. Однако в общем случае ни нули, ни полюса амплитудного коэффициента отражения априори неизвестны, а измерение всегда проводится в ограниченном диапазоне значений  $\kappa$ , при этом  $\kappa_{max} \leq k = 2\pi/\lambda$ .

Следует упомянуть два точных подхода к фазовой проблеме. В основе первого из них, как изложено в [49, 50], лежит анализ угловых зависимостей модуля коэффициента отражения от нескольких идентичных друг другу структур, сформированных на подложках из различных материалов (либо, наоборот, покрытых плёнками различных веществ); при этом предполагается, что оптические параметры варьируемых подложек известны априори. Аналогичный метод, независимо предложенный в [51], основан на разностном анализе кривых отражения от идентичных друг другу периодических многослойных покрытий, также нанесённых на различные подложки. Практическое применение данного подхода существенно ограничено несколькими обстоятельствами. Во-первых, подход справедлив только в отсутствие поглощения. Во-вторых, рост реальных

плёнок на различных подложках протекает по-разному, вследствие чего создание абсолютно идентичных структур не представляется возможным.

Второй подход к точному решению фазовой проблемы описан в [52, 53] применительно к *in situ* рефлектометрии слоистой структуры в процессе её роста, когда в момент времени  $t$  известен и коэффициент отражения  $R(\kappa) = |r(\kappa)|^2$ , и его производная  $dR/dt$ . При этом для нахождения фазы в момент времени  $t$  не требуется информации о всей предыстории роста структуры, достаточно лишь найти производную  $dR/dt$  в конце процесса нанесения. Однако для реализации этого подхода необходимо проведение измерений непосредственно в процессе формирования структуры, что не всегда доступно технически.

Как правило, решение обратной задачи рентгеновской рефлектометрии проводится в рамках кинематического приближения [21]. Однако, в противоположность нейтронной рефлектометрии, поглощением рентгеновского излучения можно пренебречь только для достаточно тонких образцов и только в жёстком диапазоне энергий излучения. Например, поглощением рентгеновских лучей с энергией  $E = 8$  кэВ для вольфрамовой плёнки допустимо пренебречь в случае, если её толщина не превышает 5–6 нм [23]. Следует отметить, что для случая поглощающего потенциала существенных результатов не было получено и для квантовомеханической обратной задачи.

Наконец, коэффициент отражения всегда измеряется с некоторой экспериментальной ошибкой  $\Delta R_{exp}$ .

Каждый из вышперечисленных факторов приводит к невозможности прямого однозначного извлечения функции  $\delta(z)$  из экспериментальных данных, поскольку существует множество различных профилей  $\delta(z)$ , которым соответствует одна и та же кривая отражения  $R(\theta) + \Delta R(\theta)$ , измеренная в ограниченном интервале углов скольжения  $\theta \in [\theta_{min}, \theta_{max}]$ . Вследствие этого процедура решения обратной задачи сводится к представлению распределения  $\delta(z)$  в виде некоторого начального приближения и его последующей численной оптимиза-

ции путём подгонки теоретической угловой зависимости коэффициента отражения (рассчитанной по формуле (1.10) либо (1.22)) к измеренной экспериментально. Различия в подходах, соответственно, определяются разновидностью накладываемых на искомую функцию регуляризующих условий.

## 2.2. Модельный подход

### 2.2.1. Общие принципы. Проблема выбора корректной модели

Наиболее широко используемый подход к решению обратной задачи основан на моделировании профиля оптической постоянной как параметрической функции  $\delta(z) = f(p_1, p_2 \dots p_N; z)$  и последующем подборе  $N$  параметров [54, 55]. Простейшим случаем параметрической функции является ступенчатый набор однородных слоёв известного химического состава на подложке с известной диэлектрической проницаемостью. Схема отражения от такой модельной структуры приведена на рис. 1.2.

В качестве параметров, описывающих структуру, принимаются диэлектрические проницаемости слоёв  $\varepsilon_j$  и их толщины  $d_j$ , а также «эффективные толщины»  $\sigma_j$  переходных слоёв на границах раздела, соответствующие среднеквадратичной высоте шероховатости. Учёт вклада рассеяния на шероховатостях в большинстве реализаций проводится согласно формулам Дебая-Валлера (1.52) либо Неве-Кроса (1.57).

Таким образом, для описания модели с  $n$  слоями требуется  $3n + 1$  параметров. При этом суммарный профиль диэлектрической проницаемости связан с параметрами модели следующим образом:

$$\varepsilon(z) = \sum_{k=1}^n \left[ \frac{\varepsilon_k + \varepsilon_{k-1}}{2} - \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-1}}{2} \operatorname{erf} \frac{z - d_k}{\sigma_k \sqrt{2}} \right], \quad \varepsilon_0 \equiv 1, \quad \varepsilon_{n+1} \equiv \text{const} \quad (2.2)$$

Следует подчеркнуть, что непосредственный физический смысл имеет профиль

диэлектрической проницаемости, который полностью определяет угловую зависимость коэффициента отражения, но не подгоночные параметры сами по себе.

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

$$MF_M = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{R_{exp}(\theta_j) - R_{calc}(\theta_j, \varepsilon(z))}{R_{exp}(\theta_j)} \right]^2, \quad (2.3)$$

где  $R_{exp}$  – экспериментальная кривая отражения,  $R_{calc}$  – модельная кривая отражения, рассчитанная для искомой параметрической  $\varepsilon(z)$ ,  $N$  – количество экспериментальных точек. Критерием схождения модельной кривой отражения к экспериментальным данным при этом выступает достижение значений среднеквадратичного отклонения  $s = \sqrt{MF}$ , меньших, чем значение ошибки измерения  $\Delta R_{exp}/R_{exp}$ .

Основное преимущество модельного подхода заключается в том, что он позволяет найти корректное решение, если используется адекватная модель отражающей среды. С другой стороны, построение корректной модели требует, как правило, значительного объёма априорных знаний об исследуемой структуре (в частности, о химическом составе материала каждого слоя). Наконец, даже при использовании сравнительно простых моделей с малым числом параметров полученное решение далеко не всегда является однозначным. Частично компенсировать неоднозначность удаётся посредством наложения дополнительных ограничений на допустимые значения параметров; однако, как было показано в [55], для формулировки таких ограничений требуется привлечение дополнительных сведений о внутреннем строении образца.

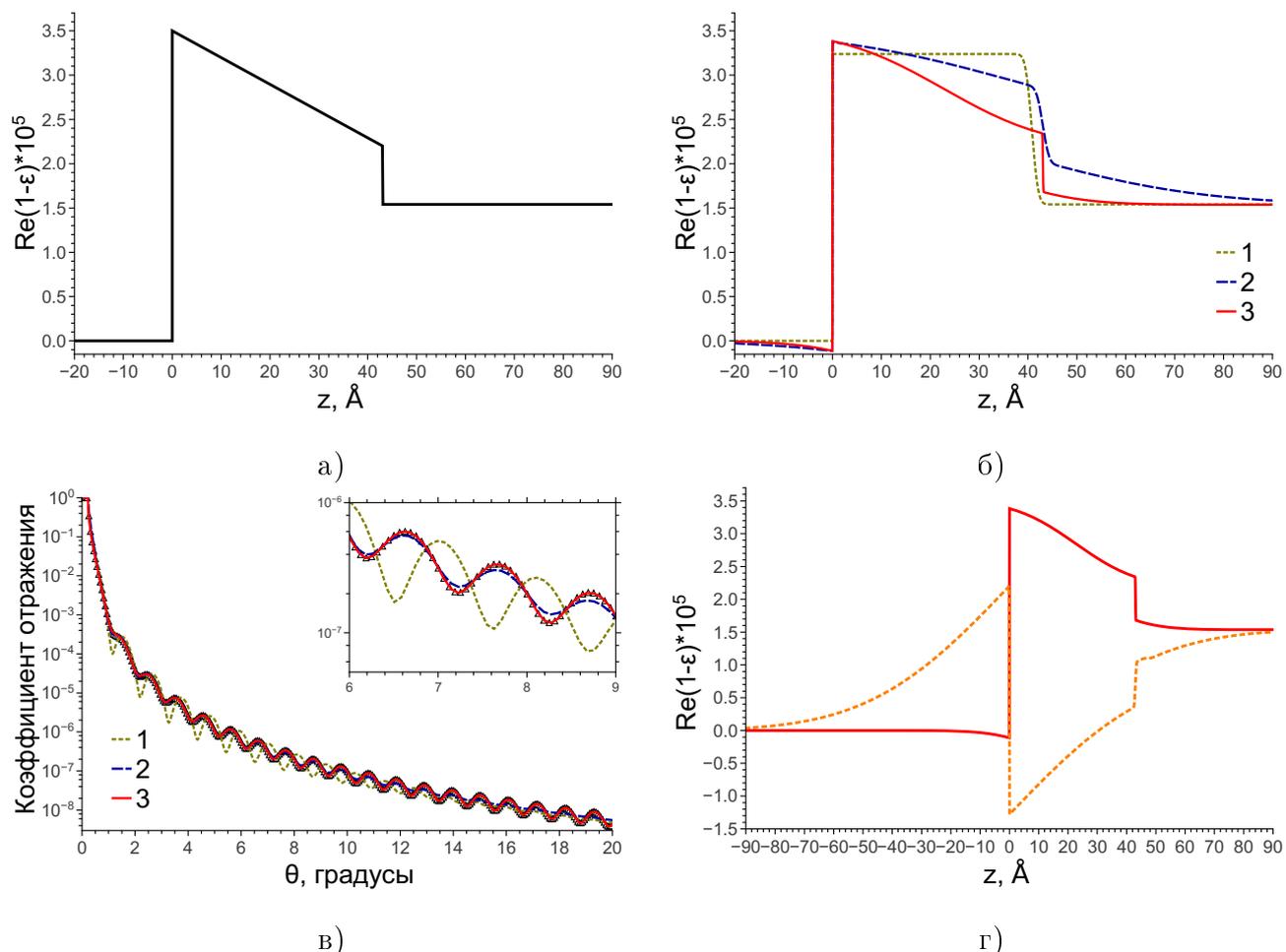
Однако в ряде случаев даже для сравнительно простых систем априорной информации об исследуемом образце недостаточно для корректной интерпретации экспериментальных данных. Как следствие, построение модели необходимо основывать на иных соображениях. Например, в работе [56] был предложен метод последовательного уточнения количества слоёв в структуре, основанный на

локальной минимизации невязки на характерных участках экспериментальной кривой. Особенностью данного метода является поэтапное независимое уточнение параметров различного типа: толщин, оптических плотностей и интерфейсов; это позволяет избежать статистической взаимозависимости параметров отдельного слоя [57]. Однако уточнение числа слоёв в модели проводится посредством отдельной оценки их статистической значимости, что требует выбора хорошего начального приближения. В то же время для не полностью упорядоченных структур (в частности, структур с сильно нарушенными границами раздела) начальное приближение, как правило, далеко от реальной структуры, что ограничивает применимость подобного метода.

В настоящей работе для построения и уточнения моделей образцов был использован подход, основанный на следующем принципе: *если физическое явление можно с одинаковой точностью описать несколькими разными моделями, то следует предпочесть простейшую из них*. Практическое применение данного принципа сводится к последовательному перебору серии физически разумных моделей с постепенно возрастающей сложностью, пока точность подгонки к экспериментальным данным не окажется в пределах ошибки измерения. Демонстрация применимости аналогичного подхода, в частности, для интерпретации результатов нейтронной рефлектометрии приведена в [58].

Продемонстрируем пример построения модели для сравнительно простого теоретического профиля поляризуемости, соответствующего массивной плёнке переменной плотности толщиной  $43 \text{ \AA}$  с резкими границами раздела на однородной подложке (рис. 2.1(а)). Для этого профиля была рассчитана кривая отражения на длине волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  в интервале углов скольжения до  $20^\circ$  (рис. 2.1(в), кружки). В ходе реконструкции использовался угловой интервал «измерений» коэффициента отражения  $\theta < 10^\circ$ ; точность подгонки кривой отражения была ограничена значением среднеквадратичной невязки  $s = 2.5\%$ .

Использование для восстановления простейшей однослойной модели с



**Рис. 2.1.** (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 глобальным минимумам эквивалентной глубины.

#	слой 1			слой 2			слой 3		
	$\delta * 10^5$	d, Å	$\sigma$ , Å	$\delta * 10^5$	d, Å	$\sigma$ , Å	$\delta * 10^5$	d, Å	$\sigma$ , Å
1	3.24	40.8	0.01	–	–	–	–	–	–
2	3.49	37.7	0.02	2.36	5.37	29.4	–	–	–
3	3.49	22.7	0.01	2.20	20.3	16.7	1.54	21.77	0.06

**Таблица 2.1.** Значения параметров модельных слоёв на нескольких последовательных итерациях поиска параметрической модели.

плёнкой постоянной толщины (табл. 2.1, первая строка) приводит к значению  $s = 62.3\%$ , что существенно выше принятого нами допустимого значения; это иллюстрируют как расчётная кривая отражения, так и соответствующий ей профиль поляризуемости (кривые 1 на рис. 2.1б,в). Следовательно, одного слоя недостаточно для корректного описания искомой структуры.

При увеличении числа слоёв до двух (вторая строка в табл. 2.1) средне-квадратичная невязка  $s$  снижается до  $9.9\%$ ; это, однако, по-прежнему превышает допустимое значение. Отметим, что хотя в пределах расчётного интервала углов модельная кривая отражения сравнительно хорошо описывает исходную (рис. 2.1в, кривая 2), но вне этого интервала при  $\theta > 10^\circ$  осцилляции Киссига быстро затухают, что противоречит исходному предположению о резкости границ раздела.

Наконец, восстановление с использованием трёхслойной модели (третья строка в табл. 2.1) обеспечивает значение невязки  $s < 2.1\%$ , при этом модельная кривая отражения соответствует исходной как в расчётном интервале углов, так и вне его. Сопоставление исходного (рис. 2.1а) и реконструированного (рис. 2.1б, кривая 3) профилей показывает, что наибольшая ошибка в значении поляризуемости (в точках, соответствующих скачкам на границах раздела) не превышает  $15\%$  от исходной.

Отметим, 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. В частности, на рис. 2.1г приведены два возможных решения для обсуждаемого теоретического профиля, каждое из которых соответствует трёхслойной модели; расчётные угловые зависимости коэффициента отражения для обоих решений полностью идентичны. Примечательно, что все подгоночные параметры в обоих случаях неотрицательны, однако профиль, рассчитанный для второго решения по формуле (2.2), содержит область отрицательных значений

поляризуемости.

### 2.2.2. Проблема локальных минимумов. Алгоритмы глобальной оптимизации

Существенная проблема модельного подхода заключена в следующем. В силу чрезвычайной простоты функции невязки (2.3) даже для сравнительно простых моделей возникает огромный набор локальных минимумов, что типично для задач нелинейной оптимизации. Вследствие этого при использовании наиболее распространённых численных алгоритмов (градиентного спуска, ньютоновских методов и т. д.) для получения разумного решения начальное приближение параметров модели должно попадать в окрестность наилучшего локального минимума. На практике это приводит к необходимости поиска подходящего начального приближения методом проб и ошибок.

Большое число локальных минимумов функции невязки позволяет ожидать, что более действенными для поиска численного решения обратной задачи рефлектометрии окажутся методы глобальной оптимизации [59]. В настоящей работе для этого был применён метод *адаптивной имитации отжига*.

С физической точки зрения имитация отжига представляет собой статистическое описание процесса кристаллизации вещества на основе алгоритма Монте-Карло с ограничениями [60]. В частности, значение целевой функции  $E(x)$  соответствует свободной энергии частицы вещества при кристаллизации, а значения искоемых переменных  $x = \{x^i; i = 1, N\}$  — координатам частиц.

Основными параметрами процедуры минимизации являются распределения:

- пороговая функция  $T(k)$  от числа итераций  $k$  (также называемая «эффективной температурой»);
- плотность состояний искоемых переменных  $g(x, T)$ ;

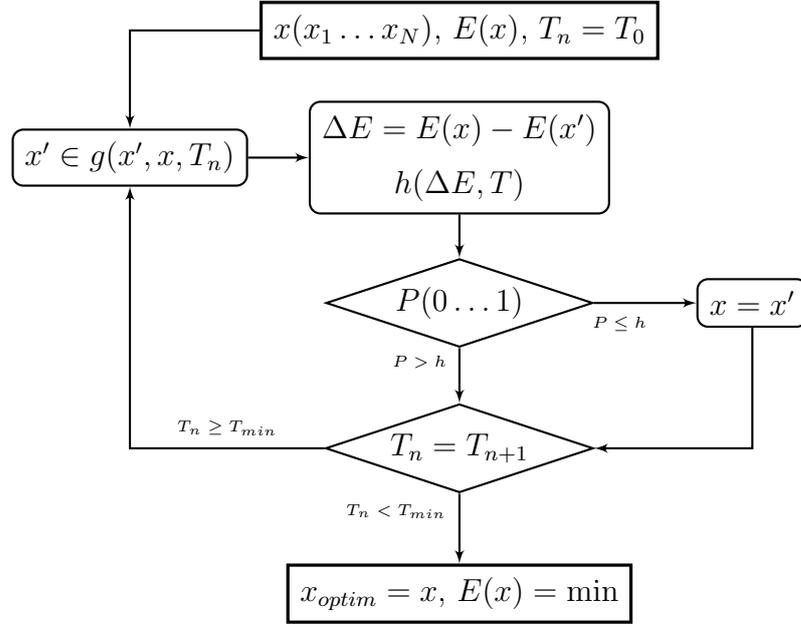


Рис. 2.2. Алгоритмическая схема имитации отжига.

- вероятность перехода в новое состояние  $h(\Delta E, T)$ .

Алгоритмическая схема метода приведена на рис. 2.2. На каждой итерации алгоритма случайным образом в соответствии с распределением  $g(x, T)$  выбирается новый вектор переменных  $x'$ , рассчитывается разность целевой функции между текущим и новым состоянием  $\Delta E(x, x')$  и вероятностный критерий  $h(\Delta E, T)$ , в согласии с которым новый вектор переменных принимается либо не принимается в качестве текущего.

Классическая реализация метода принимает в качестве плотности состояний распределение Больцмана:

$$g(x'; x, T) = (2\pi T)^{-(N/2)} \exp\left(-\frac{|x' - x|^2}{2T}\right), \quad h(\Delta E, T) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{\Delta E}{T})} \quad (2.4)$$

Доказано [60], что алгоритм сходится к глобальному минимуму при  $T(k) = T_0 / \ln k$ ; как следствие, недостатком классической реализации является медленное снижение «эффективной температуры» и, соответственно, большое число итераций.

Для обеспечения приемлемого времени расчёта в настоящей работе была использована адаптивная реализация сверхбыстрого отжига [61]. В рамках этой

реализации основные параметры алгоритма задаются формулами:

$$g(x'; x, T) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2(|y_i| + T_i) \ln(1 + 1/T_i)}, \quad y_i = \frac{|x' - x|}{B_i - A_i}, \quad (2.5)$$

$$T_i(k) = T_{(i;0)} \exp\left(-c_i k^{(1/N)}\right), \quad c_i = m_i \exp\left(-\frac{n_i}{N}\right)$$

$$h(\Delta E, T) = \exp(-\Delta E/T),$$

где  $A_i, B_i$  – пределы допустимых значений переменных  $x_i$ ;  $m_i, n_i$  – дополнительные регуляризующие константы. Ключевая особенность сверхбыстрого отжига заключается в раздельной оптимизации искомым переменных, что позволяет независимо задать режим уменьшения «эффективной температуры»  $T(k)$  для каждой из них.

Существенное преимущество метода имитации отжига перед градиентными методами заключается в его независимости от выбранного начального приближения. Таким образом, его применение позволило нам значительно упростить процедуру решения обратной задачи в рамках модельного подхода. В то же время, как указано в [61], сходимость алгоритма к истинному глобальному минимуму носит статистический характер — в частности, точное значение минимума достижимо только при бесконечно долгой процедуре отжига.

Тем не менее, при достаточно большом количестве итераций метод позволяет получить значения искомым параметров, находящиеся в некоторой малой окрестности истинного минимума. В настоящей работе процедура оптимизации останавливалась при понижении «эффективной температуры» на 18 порядков, в результате чего обеспечивалось  $\sim 500000$  итераций в каждом сеансе оптимизации.

### 2.3. Подход на основе максимизации энтропии

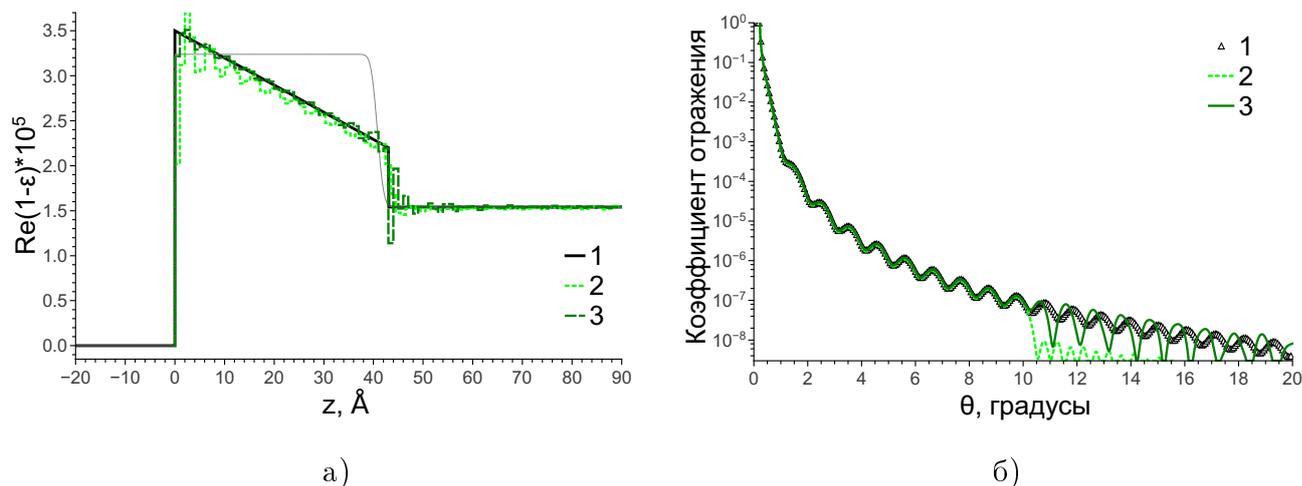
На практике во многих случаях внутреннее строение исследуемого образца априори плохо известно — например, при формировании многослойных плёночных структур процессы диффузии между отдельными слоями могут существенно исказить реальное распределение  $\varepsilon(z)$  по сравнению с ожидаемым. В такой ситуации, очевидно, параметрическая модель не позволяет описать профиль поляризуемости с достаточной точностью, поэтому приходится прибегать к модельно-независимым подходам.

Одним из наиболее общих подходов к уточнению сложных структур является подход на основе *максимизации энтропии*, применительно к рефлексометрии предложенный в [58]. В рамках данного подхода профиль  $\chi(z) = 1 - \varepsilon(z)$  разбивается на множество тонких однородных слоёв одинаковой толщины («блочная модель»), а в процедуре численной подгонки теоретической кривой отражения к экспериментальной вводится дополнительная регуляризация в виде функции энтропии [62]:

$$\begin{aligned} \text{MF}_E &= \text{MF}_M - Q * S, \\ S &= \sum_j \left( \chi^j - \chi_0^j - \chi^j \log \frac{\chi^j}{\chi_0^j} \right) < 0, \end{aligned} \quad (2.6)$$

где  $\chi^j$  — искомое значение поляризуемости  $j$ -го слоя,  $\chi_0$  — ожидаемое значение поляризуемости в некотором начальном приближении,  $Q$  — параметр, регулирующий точность подгонки. Максимизация отрицательной функции (2.6) 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.

Простейшим вариантом начального приближения может служить однородная подложка в отсутствие структуры:  $\varepsilon_0 = \varepsilon_+ = \text{const}$ . Также нередко в качестве начального приближения используется профиль  $\varepsilon(z)$ , предварительно



**Рис. 2.3.** (а) Исходный (1) и восстановленные с использованием максимума 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.

рассчитанный по параметрической модели в рамках модельного подхода.

Пример процедуры восстановления для теоретического распределения  $\varepsilon(z)$  модельной плёнки, рассматриваемой выше, представлен на рис. 2.3. Исходный профиль и соответствующая ему расчётная кривая отражения идентичны профилю и кривой отражения на рис. 2.1(а,в); как и выше, при реконструкции был использован угловой интервал коэффициента отражения  $\theta < 10^\circ$ .

При использовании в качестве начального приближения однородной подложки полученное решение (профиль 2 на рис. 2.3) в среднем близко к исходному, а значение невязки с кривой отражения составляет 2.1%. В то же время вне интервала «экспериментальных» точек расчётная кривая отражения резко изменяет своё поведение, а поляризуемость профиля осциллирует с периодом в 4–5 подслоёв «боксовой модели». При увеличении параметра  $Q$  осцилляции сглаживаются, однако невязка существенно возрастает.

В свою очередь, при начальном приближении в виде однородной плёнки на подложке (толщина плёнки оценивается из периода осцилляций Киссига на кривой отражения) результат реконструкции (профиль 3 на рис. 2.3) почти сов-

падает с исходным профилем; артефакт на границе раздела плёнка-подложка, по-видимому, обусловлен неточностью в оценке толщины плёнки для начального приближения. 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.

Применение подхода существенно осложняется тем обстоятельством, что в общем случае без привлечения дополнительной априорной информации об образце нельзя определить, изменяется ли химический состав (и, следовательно, соотношение оптических постоянных) по глубине структуры. Это приводит к необходимости одновременного извлечения двух взаимно независимых функций  $\text{Re } \varepsilon(z)$  и  $\text{Im } \varepsilon(z)$ , вследствие чего процедура восстановления существенно усложняется. В то же время критерий максимума энтропии является стохастическим и не содержит предположений о физической разумности решения; в частности, отсутствует условие однозначной связи между оптическими постоянными преломления и поглощения.

Одним из способов снижения многозначности решения в этом случае является восстановление с использованием нескольких кривых отражения, измеренных при различных энергиях зондирующего излучения; в настоящей работе проведение подобных измерений было недоступно по техническим причинам. Второй способ сводится к пренебрежению поглощением в материале (т.е.  $\text{Im } \varepsilon \simeq 0$ ); это, однако, допустимо лишь в ограниченном числе случаев.

## 2.4. Асимптотическое продолжение коэффициента отражения

Разработанный в [23, 44] подход И. В. Кожевникова позволяет ограничить количество возможных решений обратной задачи путём моделирования асимптотического поведения коэффициента отражения (АПКО) в области больших углов скольжения. Данный подход основан на ряде 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.
- Диэлектрическая проницаемость внешней среды соответствует вакууму ( $\delta(z < z_{min}) \equiv 0$ ), в то время как диэлектрическая проницаемость в глубине подложки равна постоянному значению ( $\delta(z > z_{max}) \equiv \delta_+ \neq 0$ ).
- Все точки разрыва  $z_1 < z_2 < \dots < z_m$  в структуре имеют один и тот же порядок.
- Поглощение излучения в материале пренебрежимо мало:  $\text{Im } \varepsilon(z) \equiv 0$ .

Как было указано в разделе 1.1, асимптотика амплитудного коэффициента отражения  $r(\kappa \rightarrow \infty)$  (1.24) определяется особыми точками функции  $\delta(z)$  (условно названными «точки разрыва»). В свою очередь, как утверждается в [23], если функция  $r(\kappa)$  известна хотя бы на некотором интервале значений  $\kappa$ , то существует конечное число различных амплитудных коэффициентов отражения (и, следовательно, конечное число профилей  $\delta(z)$ ), обеспечивающих экспериментально измеренное значение его модуля  $R(\kappa) = |r(\kappa)|^2$  при  $\kappa < \kappa_{max}$ .

В частности, если расстояния между всеми  $m$  точками разрыва в структуре различны, то существует всего 4 возможных решения обратной задачи рефлектометрии, удовлетворяющие этому сочетанию особых точек. Причём половина из этих решений содержит физически бессмысленные профили оптической постоянной, приводящие к  $\varepsilon > 1$ . Выбрать корректное решение из двух оставшихся можно на основе априорных данных об образце, либо посредством проведения дополнительных экспериментов.

Процедура восстановления профиля диэлектрической проницаемости в рамках подхода АПКО состоит из нескольких этапов. Прежде всего проводится определение порядка точек разрыва посредством анализа кривых  $R \sin^{2n+4} \theta$ , где  $R$  – «экспериментальная» угловая зависимость коэффициента отражения,  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Затем проводится поиск положения точек разрыва посредством модифицированного преобразования Фурье. Функция преобразования имеет следующий вид [23]:

$$F(x) = \frac{2^{2n+4} \lambda^4}{16\pi^4 (\kappa_{\max} - \kappa_{\min})} \int_{\kappa_{\min}}^{\kappa_{\max}} [\kappa^{2n+4} R(\kappa) - C] \cos(2\kappa x) d\kappa \quad (2.7)$$

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

где интегрирование проводится по диапазону измеренных значений  $\kappa = 2\pi \sin \theta / \lambda$ . Функция (2.7) является осциллирующей, при этом положения экстремумов в общем случае зависят от значений  $\kappa_{\min}$  и  $\kappa_{\max}$ . В то же время, если в структуре присутствует  $m$  точек разрыва, то функция (2.7) имеет  $m(m-1)/2$  стабильных экстремумов в точках  $d_{ij}$ , при этом её значение в данных точках составляет [23]

$$F(d_{ij}) \approx \Delta^{(n)}(z_i) \cdot \Delta^{(n)}(z_j) \quad (2.8)$$

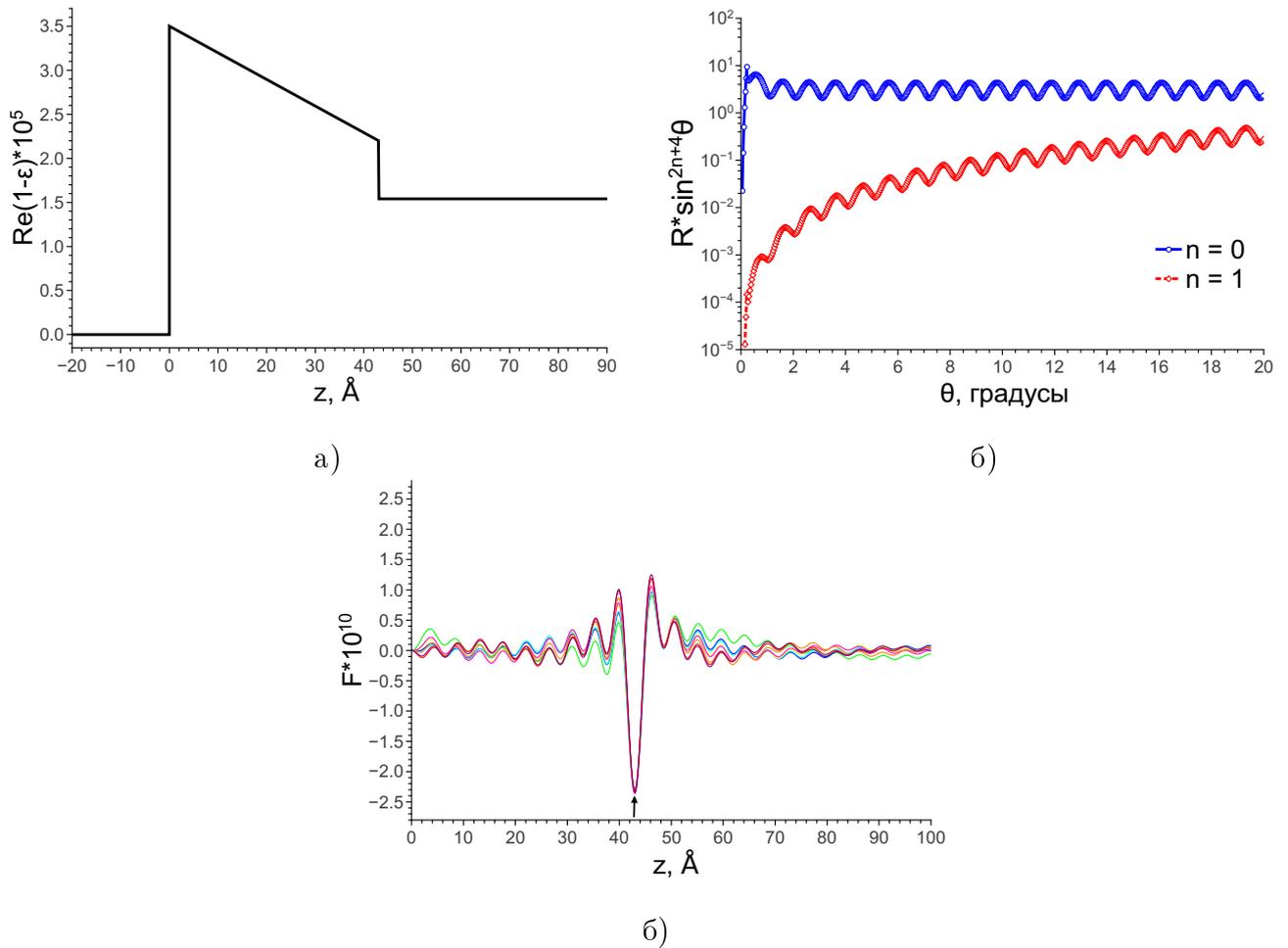
где  $\Delta^{(n)}(z_i) = \frac{d^n}{dz^n} \varepsilon(z \rightarrow z_{i+0})$ .

Таким образом, рассчитав  $F(x)$  для различных интервалов  $\kappa_{\min}$  и  $\kappa_{\max}$ , оказывается возможно извлечь попарные расстояния между всеми точками разрыва из координат  $x$  стабильных экстремумов, а также модули скачков функции  $\delta(z)$  в этих точках (2.8). Пример приведён на рис. 2.4. В качестве исходного профиля  $\delta(z)$ , показанного на рис. 2.4(а), использована уже обсуждавшаяся в предыдущих разделах структура (рис. 2.1(а) и 2.3(а)). Соответствующая ему кривая отражения на длине волны  $\lambda = 1.54\text{Å}$ , домноженная на коэффициент  $\kappa^{2n+4}$  при  $n = 0$  и  $n = 1$ , представлена на рис. 2.4(б). Анализ кривой отражения позволяет заключить, что при больших  $\kappa$ , во-первых, коэффициент отражения спадает в среднем согласно  $1/\kappa^4$  и, во-вторых, относительная амплитуда осцилляций сохраняется; следовательно, в структуре присутствует не менее двух точек разрыва нулевого порядка.

Функция  $F(x)$ , рассчитанная для нескольких различных  $\kappa_{\min}$  и  $\kappa_{\max}$ , представлена на рис. 2.4(в). Стрелкой отмечен стабильный экстремум в точке  $x = 43\text{Å}$ , положение и значение которого не зависит от пределов  $\kappa$ . Отсюда можно заключить, что профиль  $\delta(z)$  имеет две особые точки нулевого порядка с расстоянием между ними, равным  $43\text{Å}$ . Помимо этого, функция  $F(x)$  в стабильном экстремуме отрицательна, а значит (согласно (2.8)), скачки поляризуемости в этих особых точках имеют различный знак.

Наконец, с учётом полученной информации об особых точках структуры проводится численное восстановление профиля поляризуемости, представленного в «боксовом виде». При этом в функцию невязки вводится дополнительный член, обеспечивающий требуемое асимптотическое поведение угловой зависимости коэффициента отражения. В частности, для случая особых точек нулевого порядка функция невязки имеет вид:

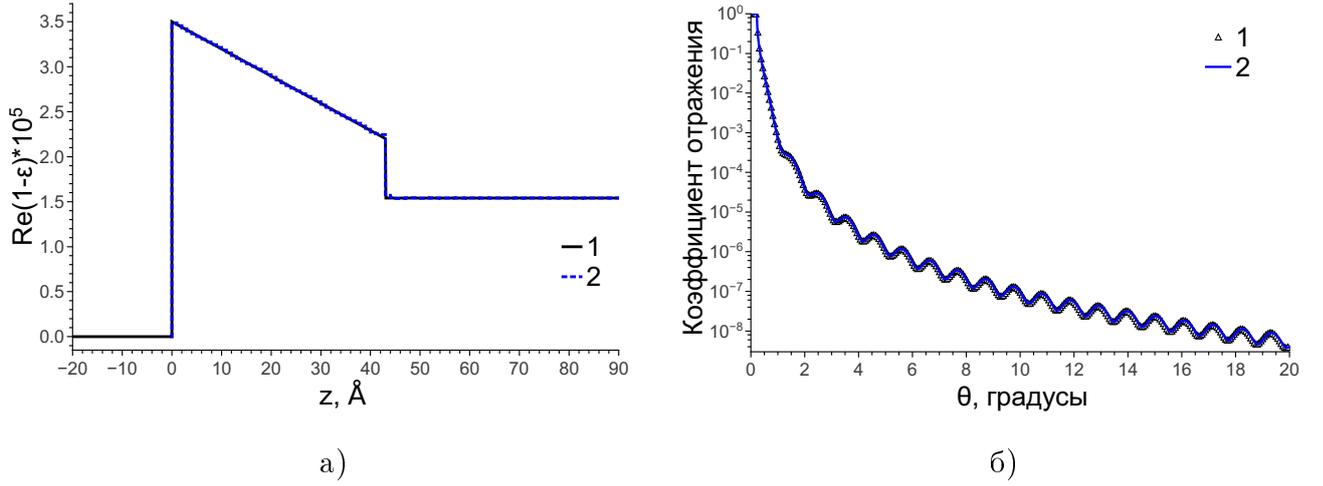
$$MF(\delta_1, \dots, \delta_n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \log R_{exp}(\theta_i) - \log R(\theta_i) \right]^2 + Q \sum_{i \neq i_1, \dots, i_m} (\delta_{i+1} - \delta_i)^2 \quad (2.9)$$



**Рис. 2.4.** Исходный профиль поляризуемости  $\delta(z)$  (а), кривая отражения на длине волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , приведённая к  $n$ -му порядку точек разрыва (б), а также набор функций  $F(x)$ , рассчитанных для разных значений  $\kappa_{\min}$  и  $\kappa_{\max}$  (в). Стрелкой указано положение стационарного экстремума.

где  $R_{exp}(\theta_i)$  и  $R(\theta_i)$  – измеренное и рассчитанное значения коэффициента отражения при угле скольжения  $\theta_i$ ,  $N$  – число измерений,  $Q$  – параметр, регулирующий точность подгонки. Вторая сумма в (2.9) обеспечивает непрерывность профиля  $\delta(z)$  в интервалах между точками разрыва.

Для обсуждаемого выше тестового профиля результат восстановления с применением функции (2.9) приведён на рис. 2.5. Как и ранее, для восстановления был использован участок кривой отражения  $\theta < 10^\circ$ . Значение невязки  $s$  составило  $< 1\%$  при параметре  $Q \approx 10^9$ , реконструированный профиль практически идентичен исходному. Дополнительным свидетельством корректности



**Рис. 2.5.** (а) Исходный (1) и восстановленный по модельно-независимому подходу (2) профили поляризуемости. (б) Кривые отражения на длине волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , соответствующие исходному (1) и восстановленному (2) профилям.

полученного решения служит совпадение рассчитанной и «экспериментальной» кривых отражения на больших углах скольжения  $\theta > 10^\circ$ .

В свою очередь, в случае особых точек 1-го порядка (функция  $\delta(z)$  непрерывна, но её первая производная  $\delta'(z)$  изменяется скачком) функция невязки имеет вид [23]:

$$MF(\delta_1, \dots, \delta_n) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left[ \log R_{exp}(\theta_i) - \log R(\theta_i) \right]^2 + Q_1 \sum_{i \neq i_1, \dots, i_m} (\delta_{i+1} + \delta_{i-1} - 2\delta_i)^2 + Q_2 \left[ \sum_{i=i_2, \dots, i_m} (\delta_{i+1} - \delta_i)^2 + \delta_1^2 \right] \quad (2.10)$$

Здесь вторая сумма обеспечивает непрерывность производной  $\delta'(z)$  в интервалах между точками разрыва; третья сумма обеспечивает непрерывность самой функции  $\delta(z)$  в точках разрыва;  $Q_1$  и  $Q_2$  – параметры, регулирующие точность подгонки.

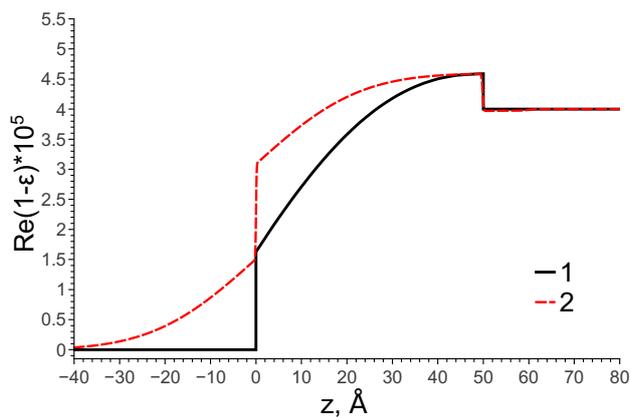
## 2.5. Сравнение эффективности различных подходов на модельных структурах

Рассмотрим пример восстановления профиля диэлектрической проницаемости для плёнки толщиной  $50 \text{ \AA}$  с переменной плотностью на подложке (рис. 2.6). В отличие от обсуждавшегося выше случая, в данном тестовом профиле значение поляризуемости плёнки изменяется по некоторому нелинейному закону. Расчёт кривых отражения проводился для длины волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  ( $K_\alpha$ -линия меди); для восстановления была использована часть кривой отражения в интервале углов  $\theta < 10^\circ$ .

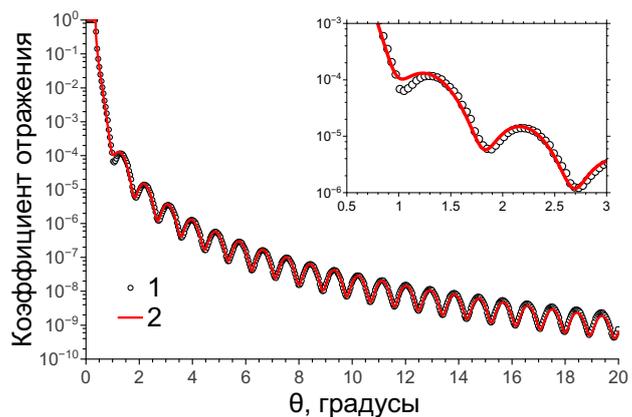
В рамках модельного подхода наилучшее описание кривой отражения обеспечивает трёхслойная модель (рис. 2.6(а),(б)); соответствующее ей значение невязки составляет  $s = 9.8\%$ . Дальнейшее увеличение числа слоёв вплоть до 10 не приводит к улучшению подгонки, при этом для получаемых решений толщина четвёртого и последующих «добавочных» слоёв оказывается равной нулю.

Восстановленный профиль (кривая 2 на рис. 2.6(а)) существенно отличается с исходным по распределению диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(z)$ ; помимо этого, на поверхности структуры (т.е. в области  $z < 0$ ) присутствует переходной слой, что противоречит априорным предположениям о структуре. Однако скачки поляризуемости на границах раздела  $z = 0$  и  $z = 50 \text{ \AA}$  одинаковы у исходного и восстановленного профиля, что приводит к хорошему совпадению асимптотического поведения модельной и исходной кривых отражения (рис. 2.6(б)), в то время как значительные различия поляризуемости в объёме плёнки приводят лишь к малым отклонениям в первых двух осцилляциях Киссига. Таким образом, при использовании простой модели даже физически разумное решение, хорошо описывающее анализируемую кривую отражения, не всегда близко к истинному.

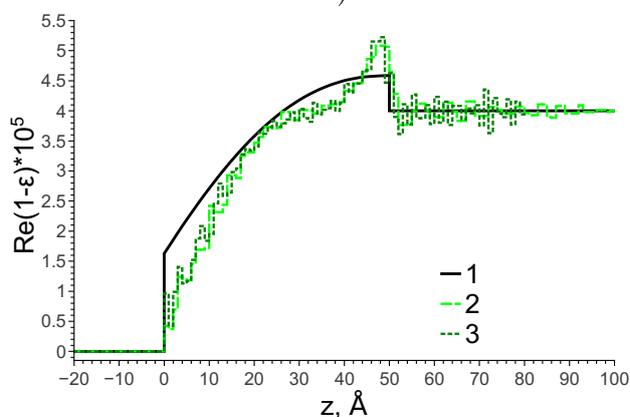
Применение максимизации энтропии (рис. 2.6(в,г)) приводит к решению,



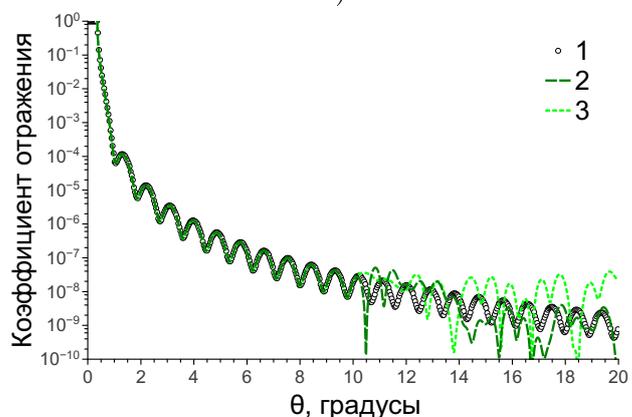
а)



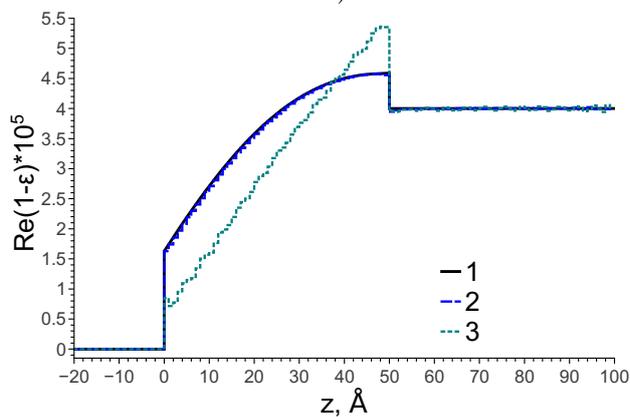
б)



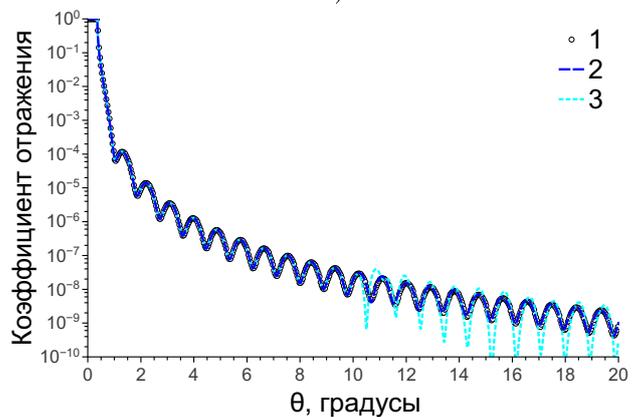
в)



г)



д)



е)

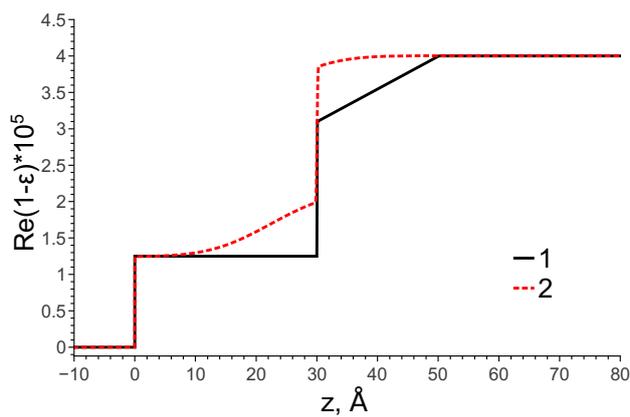
**Рис. 2.6.** Восстановление плёнки толщиной 50 Å с переменной плотностью на подложке по: (а,б) модельному подходу, (в, г) максимизации энтропии и (д,е) подходу АПКО. Кривая 1 соответствует исходной структуре, кривые 2 и 3 — найденным вариантам решения.

существенно отличающемся от исходного профиля. В «экспериментальном» интервале углов  $\theta < 10^\circ$  расчётная кривая отражения хорошо описывает исходную ( $s < 2.2\%$  при параметре  $Q \approx 10^6$ ), однако вне этого интервала поведение кривой отражения существенно изменяется. Помимо этого, на реконструированном профиле поляризуемость подложки осциллирует по глубине. С увеличением параметра  $Q$  осцилляции профиля сглаживаются, однако согласие расчётной и «экспериментальной» кривых отражения при этом резко ухудшается.

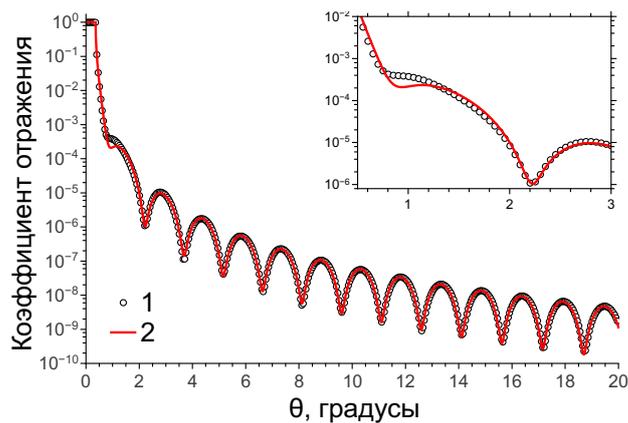
Следует отметить, что для обсуждаемого случая решение, полученное методом максимизации энтропии, практически не зависит от начального приближения. Так, профили поляризуемости, реконструированные в приближении однородной подложки (рис. 2.6(в), кривая 2) и в приближении плёнки на подложке (рис. 2.6(в), кривая 3) в среднем имеют одинаковую форму; случайные отличия, по-видимому, возникают вследствие того, что оптимизация боксовой модели является плохо обусловленной. Таким образом, для случая более сложной плёнки методом максимума энтропии затруднительно получить корректное решение.

Наконец, подход АПКО обнаруживает в структуре две особые точки нулевого порядка на расстоянии  $50 \text{ \AA}$  друг от друга. Реконструкция профиля поляризуемости приводит к двум разным решениям (рис. 2.6(д,е)), обеспечивающим точность описания «экспериментальной» кривой отражения при  $\theta < 10^\circ$  в пределах  $s < 1\%$ . Однако для одного из этих решений (кривая 3 на рис. 2.6(д,е)) порядок скачков поляризуемости на границах раздела инвертирован относительно исходной структуры.

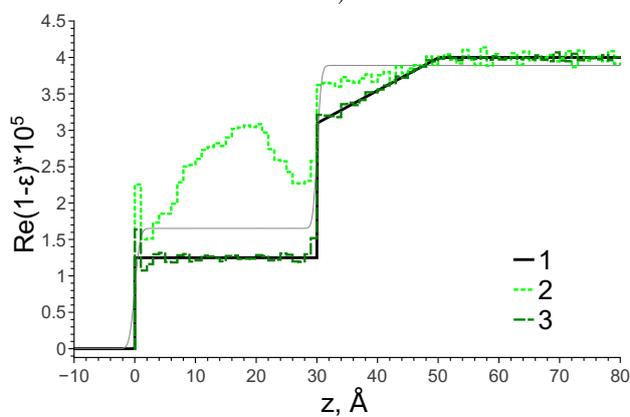
Другой пример реконструкции профиля диэлектрической проницаемости, качественно соответствующего плёнке постоянной плотности толщиной  $30 \text{ \AA}$ , нанесённой на подложку с «нарушенным слоем» глубиной  $20 \text{ \AA}$ , представлен на рис. 2.7. Как и в предыдущем примере, кривые отражения были рассчитаны для длины волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , восстановление было проведено по части кривой



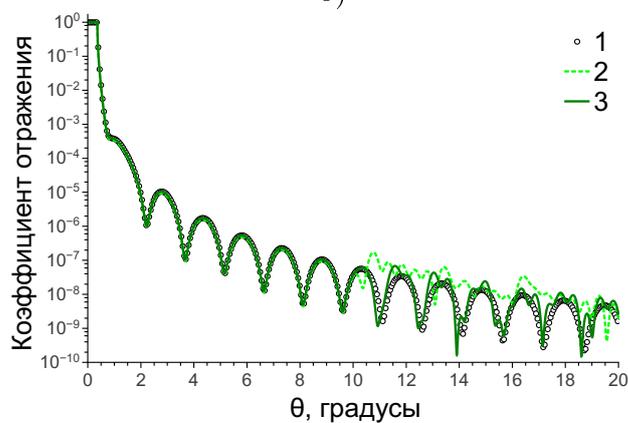
а)



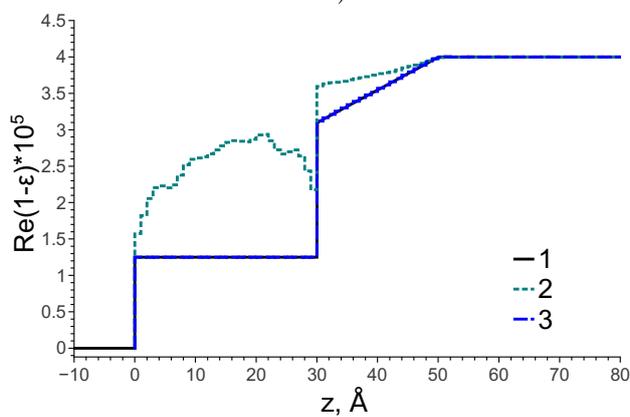
б)



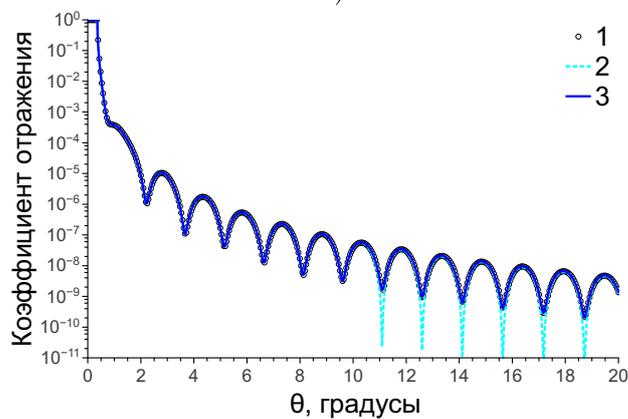
в)



г)



д)



е)

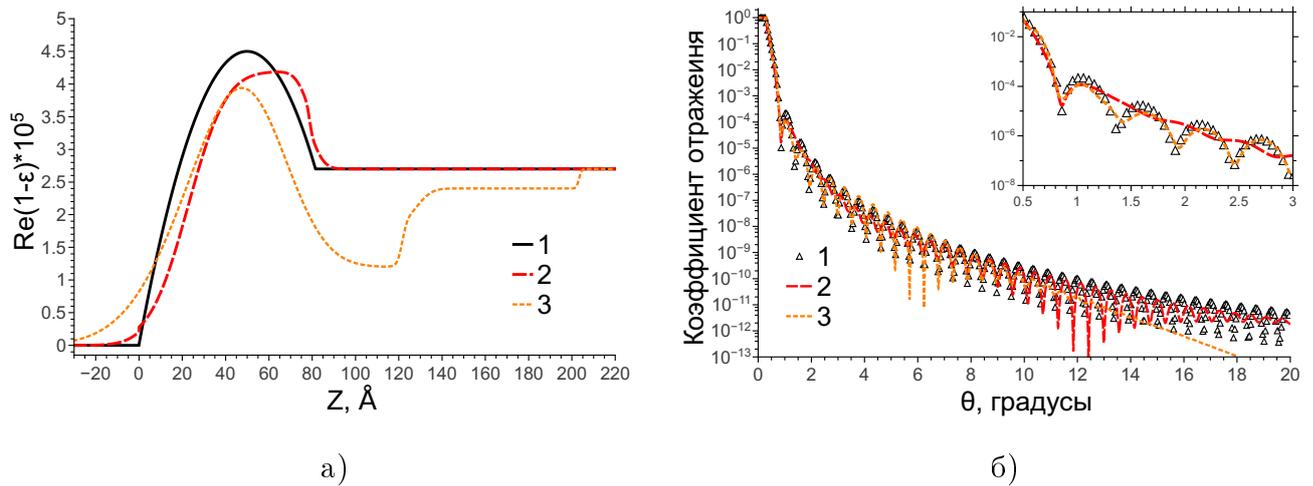
**Рис. 2.7.** Исходный (1) и реконструированный (2,3) профили поляризуемости, а также рассчитанные для них кривые отражения для плёнки толщиной 30 Å на подложке с «нарушенным слоем» по: (а,б) модельному подходу, (в, г) максимизации энтропии и (д,е) подходу АПКО.

отражения в интервале углов  $\theta < 10^\circ$ .

Последовательный подбор модели приводит к структуре, описываемой тремя слоями (рис. 2.7(а), профиль 2); соответствующая ей минимальная невязка исходной и расчётной кривых отражения  $s = 14.3\%$  (рис. 2.7(б)). Как и в предыдущем случае, скачки поляризуемости нулевого порядка на границах раздела восстанавливаются с точностью до значения; однако «нарушенный слой» переменной плотности, в отличие от исходного профиля, находится с другой стороны границы раздела. Как и в предыдущем случае, это приводит лишь к малому искажению плато на кривой отражения, соответствующего области ПВО подложки.

Восстановление в рамках максимизации энтропии с использованием начального приближения однородной подложки (рис. 2.7(в), профиль 2) приводит к сильным осцилляциям распределения  $\varepsilon(z)$  как в объёме плёнки, так и в глубине подложки, при этом реконструированная поляризуемость плёнки в среднем вдвое превосходит исходную. В свою очередь, использование в качестве начального приближения однородной плёнки толщиной  $30 \text{ \AA}$  обеспечивает результат, практически совпадающий с исходной структурой (рис. 2.7(в), профиль 3) при значении невязки кривой отражения  $s = 1.7\%$ . В отличие от предыдущего примера, скачки  $\varepsilon(z)$  на границах раздела восстанавливаются с хорошей точностью, благодаря чему при продолжении расчётной кривой отражения в интервал углов  $\theta > 10^\circ$  (рис. 2.7(г)) период и фаза её основных осцилляций в общем соответствуют исходной кривой отражения, в то время как стохастические колебания профиля поляризуемости, по-видимому, приводят к возникновению на ней малых высокочастотных возмущений.

При использовании подхода АПКО первое из двух найденных решений (рис. 2.7(д), профиль 2) в среднем соответствует «некорректному» решению, полученному по максимизации энтропии. Отметим, что положение скачков нулевого порядка для этого профиля также инвертировано относительно исходного;

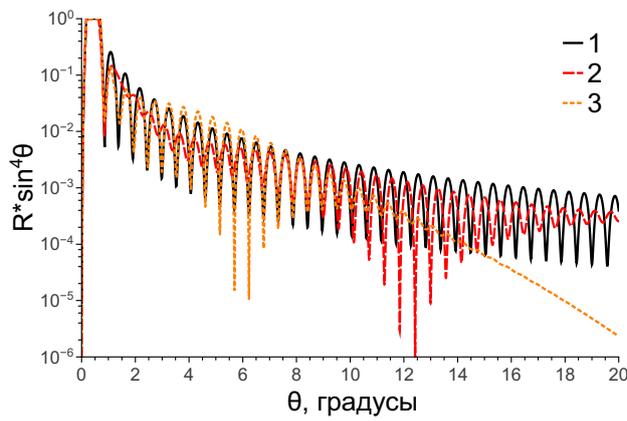


**Рис. 2.8.** (а) Исходный профиль поляризуемости для «параболической» плёнки толщины 80 Å (1) и результат его реконструкции с применением 3-слойной (2) и 4-слойной модели (3). (б) Кривые отражения, соответствующие исходному профилю (1), а также 3-слойной (2) и 4-слойной (3) реконструкции.

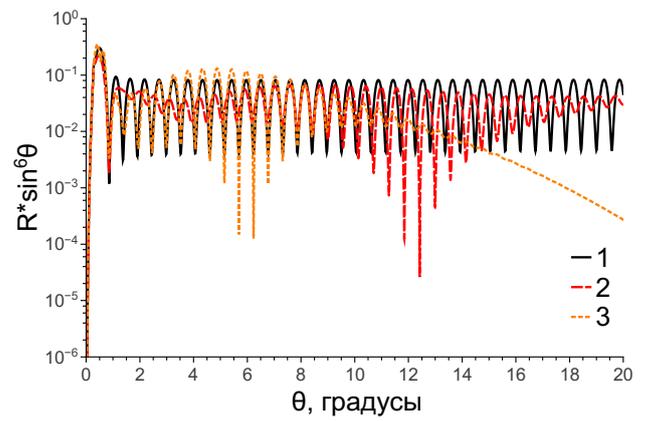
соответствующая кривая отражения (рис. 2.7(е), кривая 2) обеспечивает сходжение с исходной кривой в пределах  $s < 1\%$  не только в «экспериментальной» области, но и вне её (за исключением минимумов в осцилляциях Киссига, что указывает на недостаточную строгость выбранного целевого значения функции невязки). Второе решение, соответственно, является практически идентичным исходному (рис. 2.7(д,е), кривые 3).

Более сложным случаем является восстановление структуры с особыми точками более высоких порядков. Рассмотрим в качестве примера плёнку толщиной 80 Å, поляризуемость которой изменяется по параболическому закону (рис. 2.8(а), кривая 1); на границах раздела, соответственно, присутствуют точки разрыва 1-го порядка.

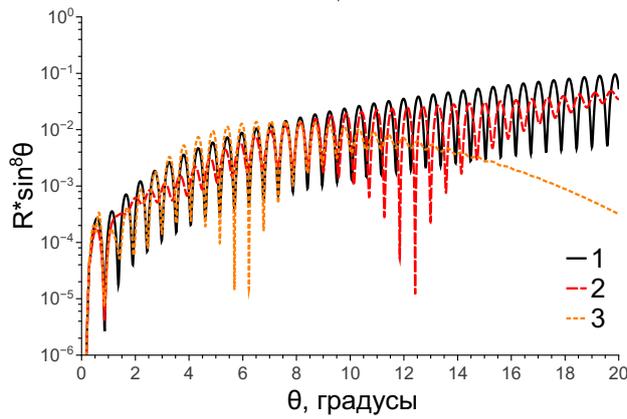
Особенность подобной структуры заключается в том, что в отсутствие информации о точной функции распределения  $\varepsilon(z)$  её сложно описать посредством простой слоистой модели. Это связано с тем, что априорный выбор теоретической функции для модельного «размытия» границ раздела далеко не всегда соответствует реальной структуре интерфейса в профиле  $\varepsilon(z)$ . В частно-



а)



б)

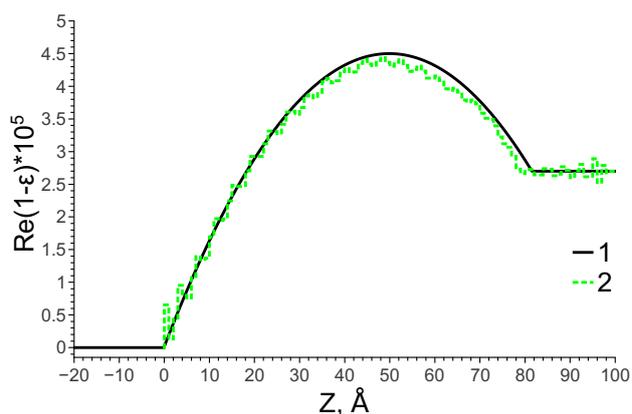


в)

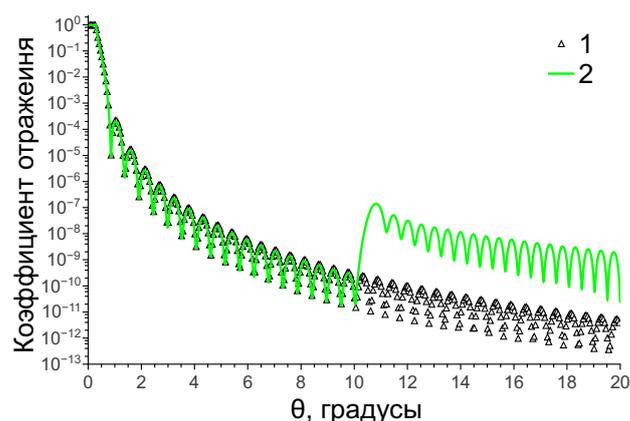
**Рис. 2.9.** Кривые отражения для исходного (1), а также восстановленного согласно 3-слойной (2) и 4-слойной моделям (3) профилей, приведённые к (а)  $\sin^4 \theta$ , (б)  $\sin^6 \theta$  и (в)  $\sin^8 \theta$ .

сти, как показывает реконструкция рассматриваемого профиля с применением трёхслойной модели (кривые 2 на рис. 2.8), использование функции ошибок сглаживает границы плёнки, чему соответствует сглаживание осцилляций на расчётной кривой отражения в области  $2-4^\circ$ . Минимально достижимая невязка  $s$  при этом превышает 37%.

Отметим, что при использовании четырёхслойной (кривые 3 на рис. 2.8) и более сложных моделей обнаруживаются особые точки, расстояние между которыми соответствует толщине плёнки на исходном профиле. Однако при этом, с одной стороны, получаемые решения не являются физически разумными и, с другой стороны, порядок особых точек оказывается слишком высок для сохранения корректной асимптотики реконструируемой кривой отражения (что демонстрирует рис. 2.9)

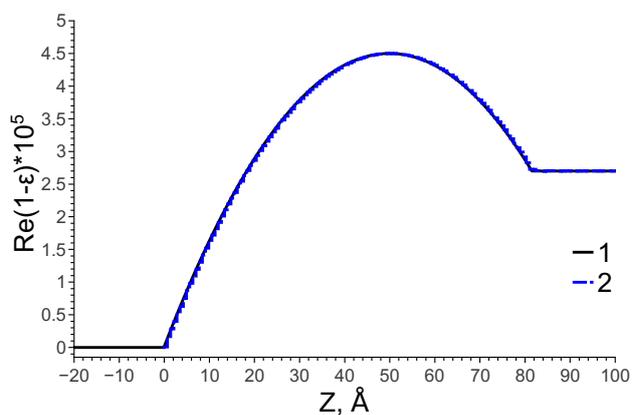


а)

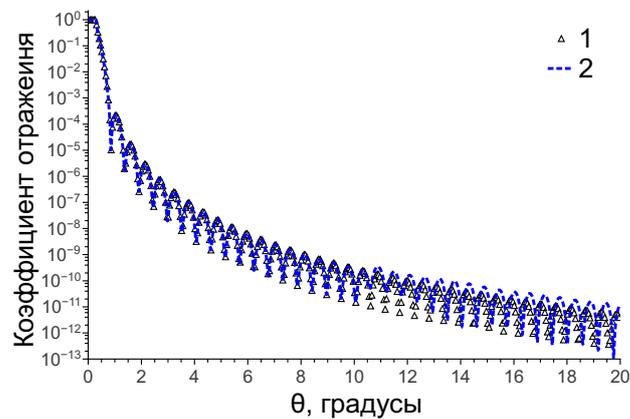


б)

**Рис. 2.10.** (а) Исходный профиль поляризуемости для «параболической» плёнки толщиной  $80 \text{ \AA}$  (1) и результат его реконструкции с применением максимизации энтропии (2). (б) Кривые отражения, соответствующие исходному (1) и реконструированному (2) профилям.



а)



б)

**Рис. 2.11.** (а) Исходный профиль поляризуемости для «параболической» плёнки толщиной  $80 \text{ \AA}$  (1) и результат его восстановления согласно подходу АПКО (2). (б) Кривые отражения, соответствующие исходному (1) и восстановленному (2) профилям.

Реконструкция с применением максимизации энтропии, напротив, обеспечивает решение, близкое к исходному профилю  $\varepsilon(z)$ , даже при старте с однородной подложки (рис. 2.10а). Расхождение исходного и восстановленного значения поляризуемости  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  не превышает 15%, за исключением единичных артефактов восстановления. В свою очередь, невязка между исходной и расчётной кривыми отражения составляет  $s = 1.4\%$  в пределах области  $0 \dots 10^\circ$ , использовавшейся в процессе реконструкции. При больших углах отражения расчётная кривая сохраняет как порядок асимптотики (пропорциональна  $\sin^6 \theta$ ), так и период осцилляций Киссига, однако по интенсивности превышает исходную на два порядка величины.

Наконец, расчётный профиль поляризуемости, найденный в рамках подхода АПКО, практически совпадает с исходным; невязка кривых отражения в расчётной области углов составляет  $s < 1\%$  (рис. 2.11). Тем не менее, следует отметить, что вне расчётной области (т.е. при  $\theta > 10^\circ$ ) расчётная кривая всё же расходится с исходной как по интенсивности, так и по периоду осцилляций Киссига. Поскольку согласно уравнению (1.24) значение амплитудного коэффициента отражения  $r(\theta)$  пропорционально сумме скачков  $\Delta^{(1)}(z_{ij})$  в особых точках, то даже малые ошибки в определении значений скачков могут приводить к существенной ошибке в коэффициенте отражения. Таким образом, расхождение между асимптотическим поведением расчётной и исходной кривых отражения, по-видимому, связано с ограниченным шагом по глубине  $dz$  «боксовой модели», что не позволяет с достаточной точностью аппроксимировать гладкий профиль поляризуемости совокупностью множества однородных слоёв.

В то же время следует отметить, что минимальная толщина характерной особенности на профиле поляризуемости, влияние которой на кривую отражения возможно учесть, ограничена минимальной эффективной длиной волны:  $dz > 2\pi/q = \lambda/\sin \theta_{max}$  — иными словами, интервалом экспериментальных углов отражения.

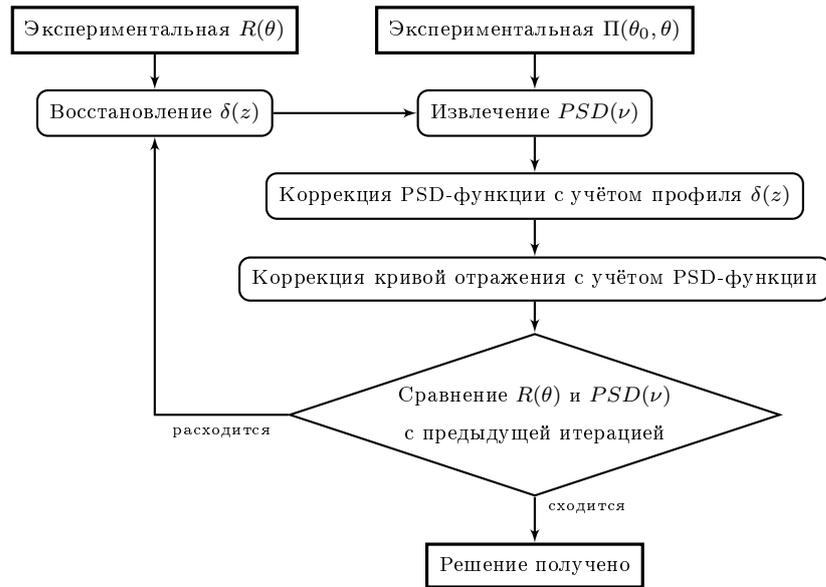
## 2.6. Итерационный самосогласованный подход

Выше в разделе 1.2 было теоретически рассмотрено влияние шероховатости поверхности на коэффициент зеркального отражения в рентгеновском диапазоне. Поскольку длина волны рентгеновского излучения сопоставима с межатомными расстояниями в веществе, ни одну границу раздела в рентгеновской рефлектометрии нельзя считать идеально гладкой. Как следствие, диффузное рассеяние на шероховатостях всегда вносит вклад в измеренные угловые зависимости коэффициента отражения. В рамках теории возмущений по высоте шероховатости этот вклад выражается «поправочными членами»  $\Delta r_1$  и  $\Delta r_2$  в уравнении (1.46).

В свою очередь, вследствие ряда поверхностных эффектов (в частности, поверхностного обрыва атомных связей) на границе раздела всегда присутствует приповерхностный слой переменной плотности, что приводит к изменению распределения диэлектрической проницаемости по глубине  $\varepsilon(z)$ . Поскольку, согласно (1.49), интенсивность диффузного рассеяния определяется прежде всего скачком поляризуемости на границе раздела, то при расчёте статистических параметров шероховатости из угловых распределений рассеяния требуется информация о строении приповерхностного слоя.

Таким образом, как при восстановлении профиля поляризуемости образца по данным рентгеновской рефлектометрии, так и при исследовании шероховатости методом диффузного рассеяния полученный результат содержит фундаментальные ошибки, связанные с неидеальностью границы раздела в рамках используемого формализма. Чтобы избежать этих ошибок, необходимо проводить одновременный расчёт как распределения плотности по глубине, так и шероховатости в рамках одной процедуры.

Подобный самосогласованный подход к решению обратной задачи рефлектометрии с учётом рассеяния был предложен И. В. Кожевниковым с соавторами



**Рис. 2.12.** Алгоритмическая схема самосогласованного подхода

в работе [44]. Сущность подхода заключается в итерационной процедуре коррекции экспериментальной кривой отражения на рассеяние шероховатостями, с последующим уточнением PSD-функции шероховатостей на каждой итерации. Процедура продолжается до тех пор, пока поправки кривой отражения и PSD-функции на очередной итерации не окажутся в пределах экспериментальной погрешности измерений. Алгоритмическая схема подхода приведена на рис. 2.12.

Одна из существенных сложностей подхода заключается в том, что значения амплитуд падающей и отражённой волн  $\psi_0(z; \theta)$  и  $\psi_1(z; \theta)$ , необходимые для расчёта поправок к коэффициенту отражения (1.46), неизвестны априори. Как следствие, эти значения требуется находить в численном виде как решение одномерного волнового уравнения на каждой итерации процедуры; это приводит к значительному увеличению количества расчётов в ходе восстановления.

Помимо этого, выражение (1.46) включает себя среднеквадратичную высоту шероховатости  $\sigma$ ; это требует знания PSD-функции во всём интервале возможных пространственных частот  $\nu \in [0; \infty]$ . Однако в реальных экспериментах измеримый интервал пространственных частот  $[\nu_{\min}; \nu_{\max}]$  всегда ограничен

интервалом экспериментальных углов рассеяния. Таким образом, необходимо экстраполировать PSD-функцию вне этого интервала согласно некоторой физически разумной модели.

Наиболее распространённой и сравнительно простой является К-корреляционная модель (формула (1.32)). В области высоких пространственных частот  $\nu \gg 1/\zeta_c$  эта модель ведёт себя в согласии с обратным степенным законом (что соответствует фрактальной шероховатости):

$$PSD(\nu) \sim \frac{\sigma^2}{(1 + \zeta_c^2 \nu^2)^{\alpha+1/2}} \quad (2.11)$$

С другой стороны, в области низких частот  $\nu < 1/\zeta_c$  экстраполяция PSD-функции становится неоднозначной, поскольку характерные радиусы корреляции шероховатостей для хорошо полированных подложек, как правило, находятся за пределами интервала пространственных частот, доступного в методе рентгеновского рассеяния [63]. В то же время из (2.11) возможно извлечь только соотношение  $\sigma/\zeta_c^\alpha$ , но не среднеквадратичную высоту шероховатости  $\sigma$  либо радиус корреляции  $\zeta_c$  по отдельности.

Избежать этой проблемы позволяет измерение коэффициента интегрального отражения  $R_\Sigma = R + TIS$  вместо зеркального. Как упоминалось в разделе 1.2, наличие шероховатостей с большими продольными радиусами корреляции приводит к перераспределению интенсивности между зеркально отражённой и рассеянной в вакуум компонентами отражения; благодаря этому  $R_\Sigma$  практически не зависит от поведения PSD-функции в области низких пространственных частот.

Тогда скорректированная кривая зеркального отражения определяется как

$$R_0(\theta) = R_\Sigma(\theta) + dR(\theta) - TIS, \quad (2.12)$$

где  $R_\Sigma(\theta)$  – экспериментально измеренная кривая отражения, а поправка  $dR(\theta)$ , обусловленная рассеянием на шероховатостях, и коэффициент интегрального

рассеяния в вакуум  $TIS$  рассчитываются посредством (1.46) и (1.51) с использованием  $PSD(\nu)$  и профиля  $\delta(z)$ , найденных на предыдущей итерации.

Следует отметить, что при наличии в структуре двух и более границ раздела процедура определения соответствующих им PSD-функций является нетривиальной и требует измерения нескольких индикатрис рассеяния при различных углах скольжения зондирующего пучка [41, 44].

## 2.7. Заключение

На основании изложенного выше материала выделим основные особенности подходов к решению обратной задачи рефлектометрии, рассмотренных в рамках настоящей работы.

Модельный подход, очевидно, наиболее эффективен в ситуациях, когда доступен сравнительно большой объём априорной информации о внутреннем строении исследуемого образца, в том числе при исследовании сильно поглощающих материалов, когда неприменимы допущения прочих методов. Как было показано, для сравнительно простых образцов возможно построение адекватной модели, основанной на общих физически разумных соображениях, методом последовательного уточнения.

В то же время даже в случае сравнительно простой модели с малым числом параметров получаемое решение, как правило, является неоднозначным. В этих условиях действенным является применение методов глобальной численной минимизации (в частности, имитации отжига). Сочетание глобальной оптимизации и последовательного уточнения параметров модели при восстановлении слоистой структуры позволяет с хорошей точностью определить положение и вид границ раздела, однако недостаточно эффективно для анализа слоёв с плавным изменением диэлектрической проницаемости по глубине.

Подход на основе максимизации энтропии, в свою очередь, хорошо приме-

ним для уточнения тонких особенностей структуры, если доступно адекватное начальное приближение профиля поляризуемости. Было продемонстрировано, что использование энтропийного подхода наиболее целесообразно в сочетании с модельным подходом, если найденная в рамках последнего модель не обеспечивает требуемой точности описания экспериментальных данных. С другой стороны, физическая разумность решения, полученного методом максимизации энтропии, целиком обусловлена физической разумностью начального приближения. Вследствие этого предположение о корректности восстановленных тонких особенностей в общем случае требует дополнительного обоснования.

Если хорошее начальное приближение недоступно, в методе максимизации энтропии приходится использовать простейшее приближение однородной подложки. Однако в этом случае плохая обусловленность обратной задачи рефлектометрии приводит к возникновению стохастических скачков поляризуемости — артефактов восстановления.

Наконец, подход на основе асимптотического продолжения кривой отражения всегда хорошо применим для восстановления структур с сильно нарушенными границами раздела, а также структур, априорной информации о которых недостаточно для построения адекватной модели. Примерами таких образцов являются, в частности, жидкофазные системы (см. раздел 5.2 настоящей работы).

В то же время пренебрежение поглощением среды существенно ограничивает допустимую толщину анализируемых структур: так, при энергии излучения порядка 8 кэВ в случае плёнок из массивных материалов (W, Hf) пренебрежение поглощением допустимо для структур толщиной не более 10 нм, а в случае более лёгких материалов (C, Si, GaAs) — для структур толщиной порядка 100 нм.

## Глава 3

# Методика проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных

Рентгеновские эксперименты, представленные в настоящей работе, были проведены на двух установках. Измерения угловых зависимостей коэффициента отражения проводились на дифрактометре широкого назначения с подвижной системой излучатель-детектор (ДРШ). Измерения угловых распределений рентгеновского рассеяния в условиях ПВО проводились с использованием модифицированного дифрактометра, созданного на базе стандартного гониометра двухкристального топографического спектрометра (ДТСМ). В данной главе представлены основные физические характеристики этих приборов, рассмотрены особенности постановки экспериментов по измерению зеркального отражения и диффузного рассеяния и приведены примеры экспериментальных исследований в качестве иллюстрации этих особенностей.

### 3.1. Описание экспериментальных установок

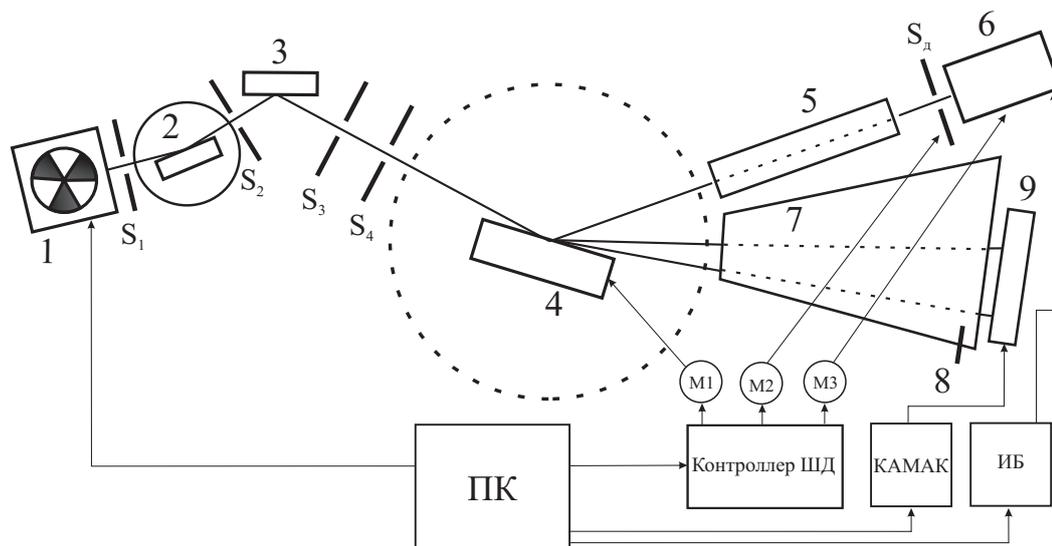
#### 3.1.1. Дифрактометр на базе двухкристального топографического спектрометра

Модернизированный рентгеновский дифрактометр ДТСМ [64], изготовленный в СКБ Института кристаллографии РАН, конструктивно выполнен по схеме  $\theta-2\theta$ . Диапазон углов вращения гониометра ограничен  $4^\circ$  относительно положения образца; таким образом, на дифрактометре возможно проводить измерения угловой зависимости коэффициента отражения в интервале углов  $0-1.5^\circ$ , а также одномерной индикатрисы рассеяния (при фиксированном угле скольжения) в интервале  $0-3.5^\circ$ .

Отметим, что при использовании в качестве источника наиболее распространённых рентгеновских трубок с характеристическим излучением  $\text{Cu-}K_\alpha$  ( $E = 8048$  эВ) либо  $\text{Mo-}K_\alpha$  ( $E = 17480$  эВ) интервал углов скольжения до  $1.5^\circ$  соответствует интервалу  $Z$ -компонент отклонения волнового вектора в обратном пространстве  $q_z = \kappa_0 - \kappa = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta < 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , чего, как правило, недостаточно для качественных рефлектометрических измерений. В то же время при скользящем падении рентгеновского пучка основная доля интенсивности диффузно рассеянного на шероховатостях излучения, как правило, находится в пределах  $3^\circ$  относительно пика зеркального отражения. Вследствие этого целесообразным является применение дифрактометра ДТСМ для проведения преимущественно измерений рассеяния.

При исследовании шероховатости поверхности методом диффузного рассеяния интервал пространственной частоты  $\nu = \frac{q_0 - q}{2\pi} = \frac{|\cos \theta_0 - \cos \theta|}{\lambda}$ , в которых доступна функция спектральной плотности мощности шероховатостей, пропорционален квадрату углов рассеяния  $\theta^2$ . Таким образом, для повышения качества извлекаемых статистических параметров необходимо проводить измерения в широком диапазоне  $\theta$ . При этом нижний предел углов измеряемой индикатрисы определяется шириной пика зеркального отражения, верхний предел — соотношением интенсивности значимого сигнала и уровня фонового шума. В то же время существенная сложность заключается в том, что для сверхгладких поверхностей падение интенсивности рассеянного излучения относительно зеркального отражения составляет 6–7 порядков в интервале углов  $\theta$  до  $2^\circ$ . Поэтому для корректного измерения индикатрис рассеяния необходимо, с одной стороны, сохранять как можно большую интенсивность зондирующего пучка, и с другой стороны, свести к минимуму паразитное рассеяние на элементах рентгеновского тракта.

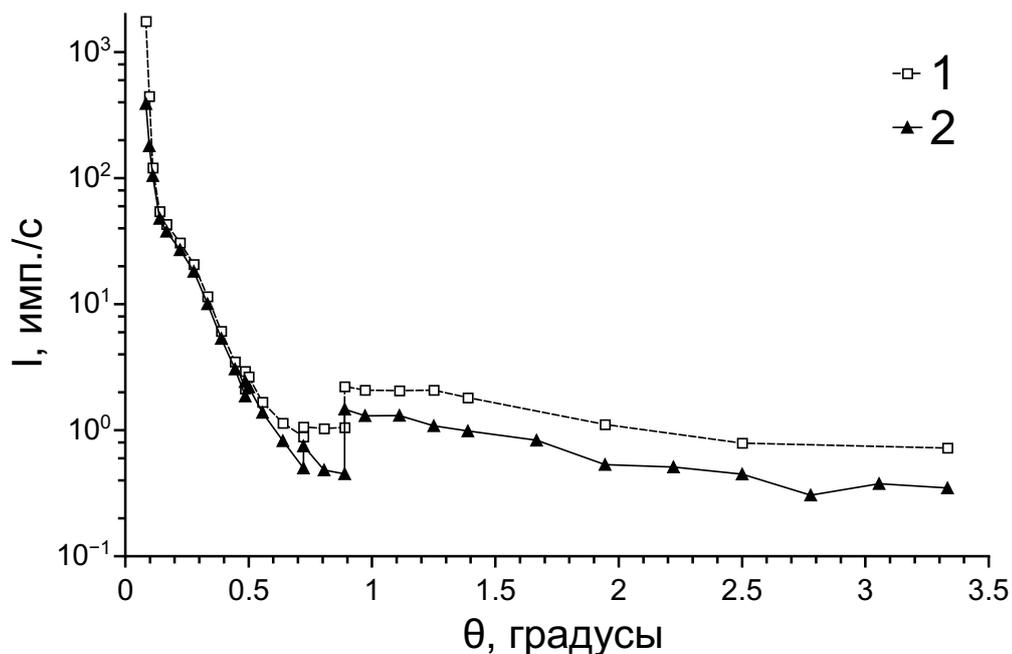
Схема дифрактометра приведена на рис. 3.1. Рентгеновская трубка (1) устанавливается в едином блоке с фокусирующим параболическим зеркалом



**Рис. 3.1.** Схема дифрактометра ДТСМ: 1 – рентгеновская трубка; 2 – параболическое зеркало; 3 – монохроматор; 4 – образец; 5,7 – вакуумируемые объёмы; 6 – сцинтилляционный детектор; 8 – ограничитель отражённого пучка; 9 – координатный детектор;  $S_1$  – апертурная щель;  $S_2, S_3, S_4$  – трёхщелевая коллимационная система;  $S$  – приёмная щель детектора.

(2), узлом монохроматора (3) и коллимационной системой ( $S_1$ – $S_4$ ), что обеспечивает стабильность поддержания юстировки рентгеновского пучка в течение длительного времени. Блок трубки-зеркала-монохроматора жёстко закреплён на стандартной стойке рабочего стола установки. Образец (4) крепится вертикально в универсальном держателе, установленном на двухкружном гониометре. Коллимационная система ( $S_1$ – $S_4$ ) и рентгеновский тракт (5,7) вакуумируются во время работы прибора.

Многослойное параболическое зеркало было изготовлено в Институте физики микроструктур РАН [65]. Использование параболического зеркала позволяет понизить расходимость первичного пучка и, соответственно, повысить интегральную интенсивность излучения на образце. В свою очередь, вакуумирование рентгеновского тракта в сочетании с применением дополнительного вакуумного пути позволяет существенно снизить рассеяние на воздухе (рис. 3.2), улучшив отношение сигнала к уровню фона. Благодаря этому индикатриса рас-



**Рис. 3.2.** Угловое распределение абсолютной интенсивности фонового рассеяния без вакуумирования рентгеновского тракта (1) и с использованием вакуумного пути (2). Вертикальные скачки при  $0.5^\circ$ ,  $0.7^\circ$  и  $0.9^\circ$  соответствуют увеличению ширины приёмной щели.

сеяния может быть измерена в диапазоне до 6 порядков величины.

Для регистрации рентгеновских импульсов в дифрактометре используется сцинтилляционный детектор SCSD-4 (производства ИТЦ Радикон, Санкт-Петербург). Автоматическая подстройка пределов дискриминатора фотоэлектронного счётчика обеспечивает скорость счёта детектора до  $10^6$  рентгеновских импульсов в секунду [64] при уровне собственного шума детектора 0.1 имп./с. В то же время максимальная интенсивность зондирующего пучка (при максимальной мощности на рентгеновской трубке 2.2 кВт) превышает  $10^7$  имп./с, что затрудняет измерение индикатрисы рассеяния вблизи зеркального пика.

Для преодоления ограничения в скорости счёта экспериментальные измерения проводятся в два этапа. На первом этапе рентгеновский тракт перекрывается калиброванным поглощающим фильтром с известным коэффициентом поглощения, что снижает максимальную интенсивность пучка до  $10^4$  имп./с; на втором этапе измерение проводится без фильтра. При обработке экспериментальных результатов данные обоих этапов сшиваются вместе с пересчётом

на коэффициент ослабления.

Также для увеличения регистрируемой интенсивности на втором этапе измерений увеличивается ширина приёмной щели детектора ( $S_D$  на рис. 3.1). Увеличение ширины приёмной щели проводится вдали от зеркального пика ( $\theta - \theta_0 > 0.5^\circ$ ); при этом предполагается, что в пределах угловой апертуры щели индикатрису рассеяния можно аппроксимировать линейной функцией. Соответственно, при обработке экспериментальных результатов значения экспериментальной интенсивности  $I_{exp}$  нормируются на ширину приёмной щели:

$$I_n(\theta) = I_{exp}(\theta) \frac{S_D}{S_{D0}} \quad (3.1)$$

где  $S_{D0}$  – ширина щели на начальном этапе измерения,  $S_D$  – ширина щели на последующих этапах.

Поскольку угловая апертура приёмной щели конечна, в каждой экспериментальной точке регистрируется некоторая интегральная интенсивность  $I_d(\theta \pm d\theta_s)$ , собираемая в пределах  $(\theta - d\theta_s; \theta + d\theta_s)$ . Предполагая, что в пределах угловой апертуры щели индикатрису рассеяния можно аппроксимировать линейно, её значение рассчитывается как

$$\Pi(\theta) = \frac{1}{I_0} \frac{I_d(\theta)}{d\theta_s}. \quad (3.2)$$

где  $I_0$  – интенсивность пучка, падающего на образец.

Отметим, что корректная информация о значении интенсивности пучка на образце либо об угловой апертуре приёмной щели детектора в ряде случаев может быть недоступна — например, при измерении рассеяния от поверхности с переменной кривизной, либо при использовании для регистрации сигнала линейного координатного детектора. Как следствие, расчёт индикатрисы рассеяния согласно (3.2) оказывается затруднительным.

В этом случае, предполагая, что основная доля рассеянной интенсивности находится в пределах измеряемого углового диапазона (в нашем случае  $0-3^\circ$ ),

параметр  $I_0 d\theta_S$  можно выразить через интегральный коэффициент отражения, который может быть измерен независимо:

$$R_\Sigma = \frac{1}{I_0 d\theta_S} \sum_j (I_d(\theta_j) \Delta\theta), \quad (3.3)$$

где  $\Delta\theta$  – шаг (либо ширина канала) детектора. Тогда индикатриса рассеяния извлекается из угловой зависимости интенсивности рассеянного излучения следующим образом:

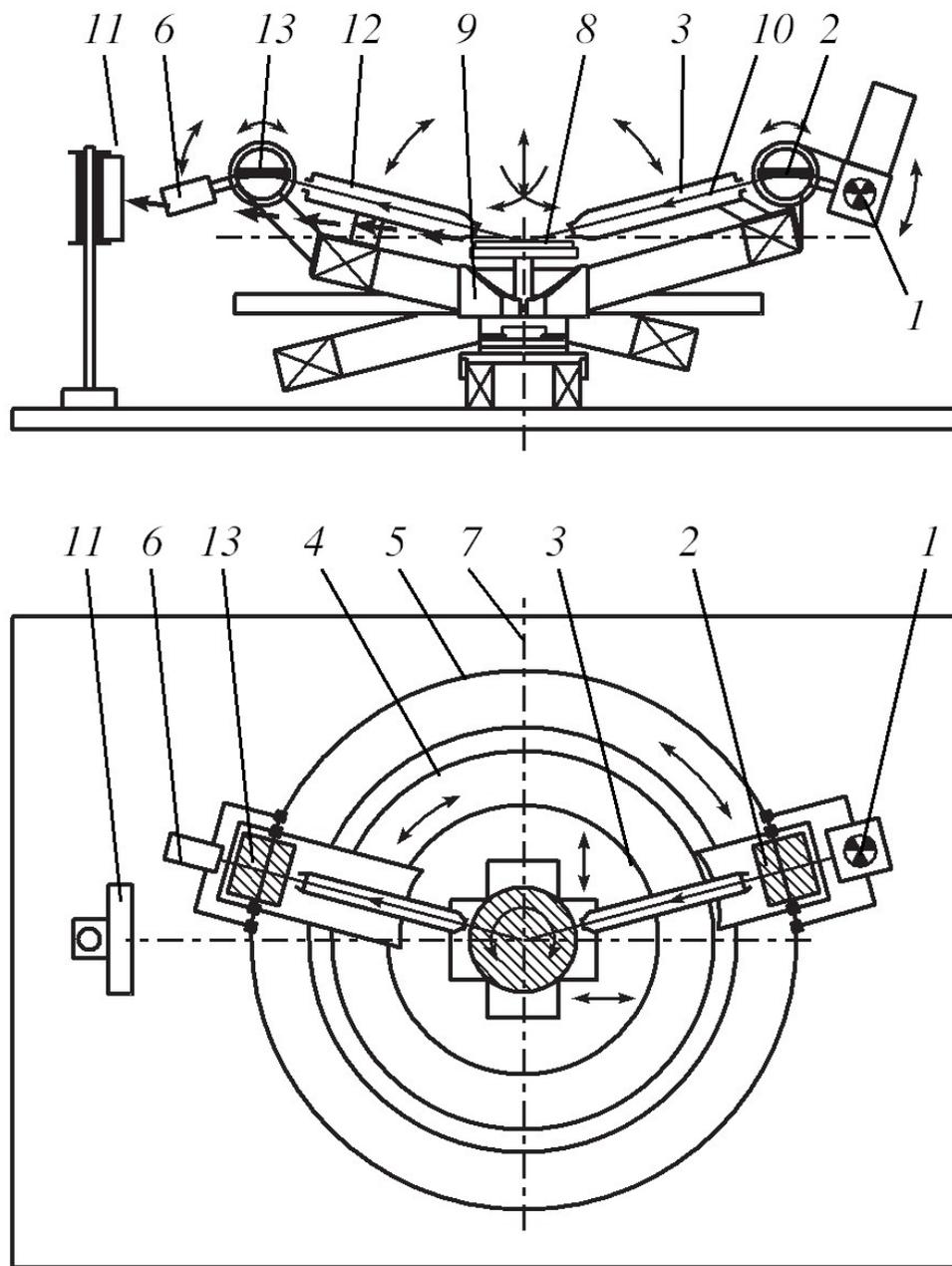
$$\Pi(\theta) = \frac{I_d(\theta) \cdot R_\Sigma}{\sum_j (I_d(\theta_j) \Delta\theta)} \quad (3.4)$$

В то же время линейная аппроксимация индикатрисы рассеяния (3.2) корректна только в случае, когда индикатриса в пределах апертуры приёмной щели изменяется линейно. Это, однако, может не выполняться в случае широкой щели. Следует отметить, в частности, что при рассеянии от поверхности с регулярным структурированным рельефом индикатриса содержит дифракционные пики, соответствующие периодической структуре, с угловой шириной порядка десятков секунд. Соответственно, для корректной регистрации подобных характерных особенностей на индикатрисе рассеяния от поверхности с периодической структурой необходимо проводить измерение с достаточно узкой приёмной щелью детектора. Это влечёт за собой уменьшение регистрируемой интенсивности и, как следствие, существенное увеличение времени эксперимента.

### 3.1.2. Дифрактометр с подвижной системой излучатель-детектор

Рентгеновский дифрактометр ДРШ [66], изготовленный в СКБ Института кристаллографии РАН, позволяет проводить широкий спектр рентгеновских экспериментов. В частности, горизонтальное неподвижное расположение образца даёт возможность проводить исследования поверхности жидких сред.

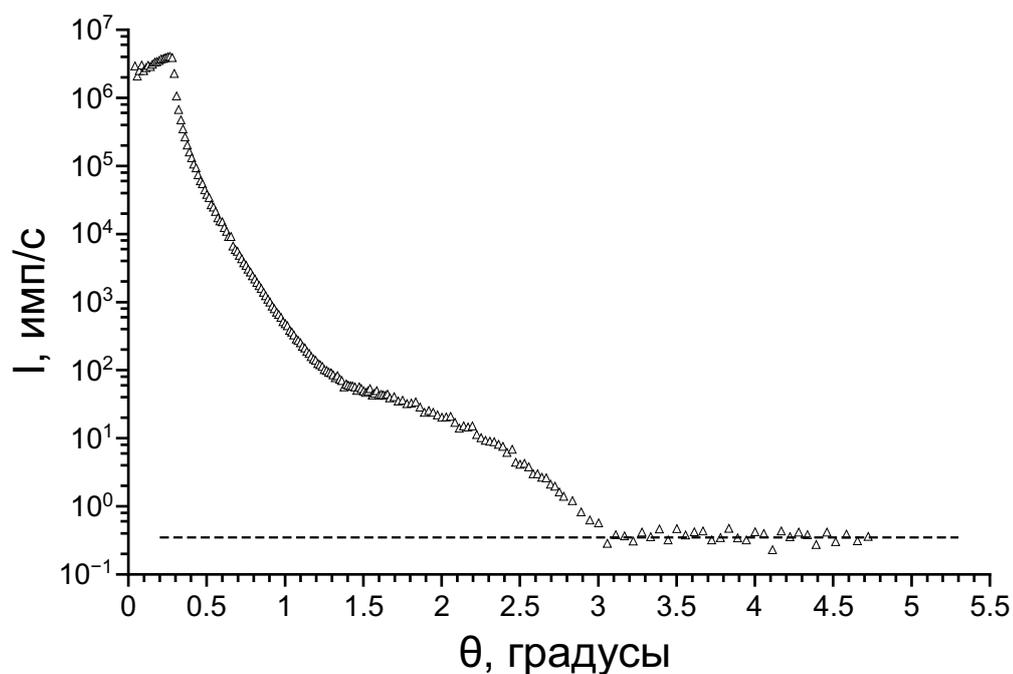
Конструктивная схема дифрактометра приведена на рис. 3.3. Серийно выпускаемая рентгеновская трубка (1), размещённая в одном блоке с кристаллом-



**Рис. 3.3.** Схема дифрактометра ДРШ: 1 – рентгеновская трубка; 2 – монохроматор; 3,12 – вакуумированная коллимационная система; 4 – кольцевая опора рентгеновской трубки; 5 – кольцевая опора детектора; 6 – сцинтилляционный детектор; 7 – ось вращения кольцевых опор; 8 – образец; 9 – юстировочный столик; 10 – рентгеновский пучок; 11 – координатный детектор; 13 – кристалл-анализатор.

монохроматором (2), вместе с коллимационной системой (3) закреплена на кольцевой опоре (4); с противоположной стороны на идентичной опоре (5) закреплён сцинтилляционный детектор (6). Трубка и детектор вращаются как вокруг горизонтальной оси (7), так и в плоскости кольцевых опор вокруг вертикальной оси, проходящей через центр образца (8). Образец размещается на трёхосном юстировочном столике (9), обеспечивающем качание и азимутальный поворот образца в горизонтальной плоскости, а также смещение его в вертикальном направлении. Контроль положения кольцевых опор и азимутального положения юстировочного столика осуществляется датчиками угловых перемещений. Совокупность механизмов позиционирования рентгеновской трубки, детектора и юстировочного столика эквивалентна единому 5-кратному рентгеновскому гониометру. Линейный позиционно-чувствительный детектор (11) предназначен для измерения распределения интенсивности излучения в горизонтальной плоскости в ходе экспериментов по рентгеновской микротомографии; при получении представленных в настоящей работе экспериментальных данных он не использовался.

Поскольку в процессе измерения коэффициента отражения перемещаются как источник, так и детектор, прямое измерение уровня фона для дифрактометра ДРШ не является корректным. Для определения фонового шума было проведено тестовое измерение отражения от чистой подложки из полированного лейкосапфира. За уровень фонового шума было принято усреднённое значение экспериментального сигнала в области больших углов скольжения, где интегральная интенсивность отражённого излучения меньше предела чувствительности сцинтилляционного детектора (горизонтальная линия на рис. 3.4). Согласно результатам измерения, фоновый шум составляет  $\sim 0.37$  имп/с, а коэффициент отражения может быть измерен вплоть до значения  $10^{-7}$ .



**Рис. 3.4.** К измерению фонового шума дифрактометра ДРШ. Пунктирная линия соответствует оценочному уровню фона.

## 3.2. Измерения диффузного рентгеновского рассеяния

### 3.2.1. Исследование изотропных поверхностей

Технологии формирования покрытий для оптики видимого, ультрафиолетового и рентгеновского диапазона предъявляют жёсткие требования к параметрам шероховатости подложек. Так, для изготовления многослойных зеркал шероховатость исходной подложки не должна превышать 1–2 ангстрем, что соответствует атомно-гладкому состоянию поверхности. Получение таких поверхностей достигается, например, методом химико-механической полировки с применением агрессивных химических суспензий [67].

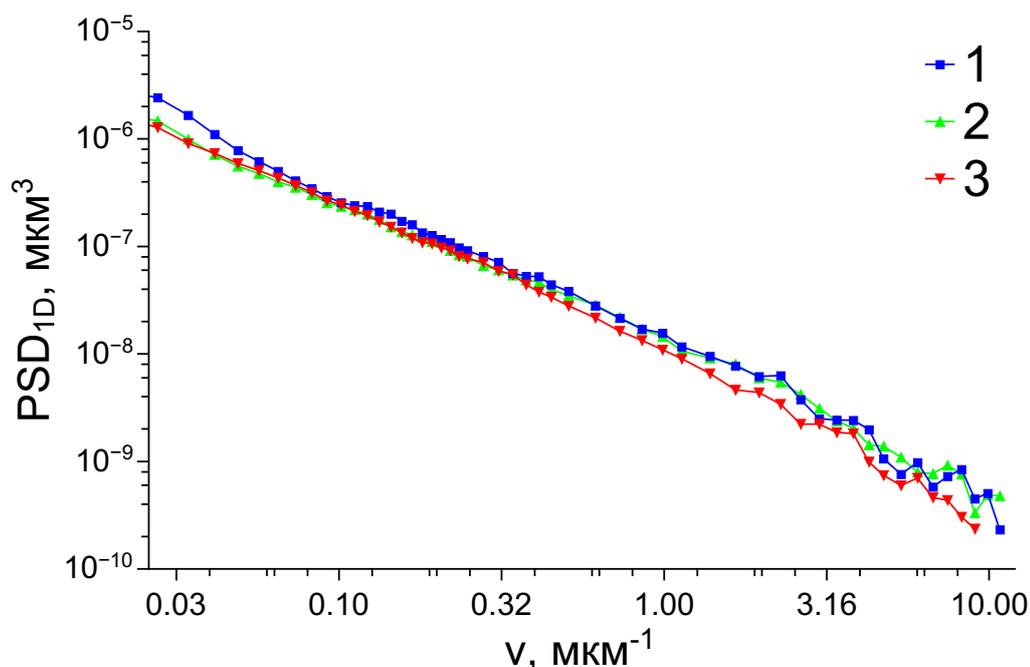
Контроль столь малых значений шероховатости методом диффузного рентгеновского рассеяния сопряжён с рядом методических сложностей. В частности, как указывалось выше, регистрируемая интенсивность диффузно рассеянного излучения в условиях ПВО на 6 и более порядков ниже интенсивности зеркального отражения и, как правило, близка к уровню фонового шума. Это обстоя-

тельность существенно ограничивает возможности по измерению двумерных индикатрис рассеяния на лабораторных источниках излучения.

Одномерные индикатрисы рассеяния, представленные в настоящей работе, были измерены при угловой апертуре приёмной щели в азимутальной плоскости, равной  $1.5^\circ$ ; таким образом, в ходе измерения двумерная индикатриса рассеяния аппаратно интегрировалась по азимутальному углу  $\varphi$  в достаточно широких пределах. Это позволило, с одной стороны, повысить уровень регистрируемого сигнала и, с другой стороны, использовать при интерпретации экспериментальных данных сравнительно простую формулу (1.51). Однако такой подход позволяет извлечь только одномерную PSD-функцию шероховатости, в то время как полное статистическое описание рельефа поверхности в общем случае обеспечивается двумерной PSD-функцией, как описано в разделе 1.2.

Одним из материалов, полированная поверхность которого обладает изотропной шероховатостью, является ситалл — стеклокерамика на основе оксида кремния  $\text{SiO}_2$ . Суперполированные подложки из ситалла находят широкое применение в производстве многослойных оптических зеркал для кольцевых лазерных гироскопов [68]. Для достижения требуемых параметров чувствительности гироскопа необходимо по возможности снизить обратное рассеяние формируемых зеркал; как было показано в [69], это достижимо путём уменьшения шероховатости исходных подложек.

В качестве примера на рис. 3.5 приведены результаты исследования поверхности ситалловой подложки производства НПО «Полюс». Три одномерные PSD-функции, извлечённые из угловых распределений диффузного рассеяния под азимутальными углами  $0$ ,  $45^\circ$  и  $90^\circ$  относительно фиксированного направления, практически совпадают друг с другом; значения эффективной шероховатости в диапазоне пространственных частот  $\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$  для всех измерений составляют  $2.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Следует отметить, что достигнутые в ходе полировки значения шероховатости соответствуют мировому уровню качества



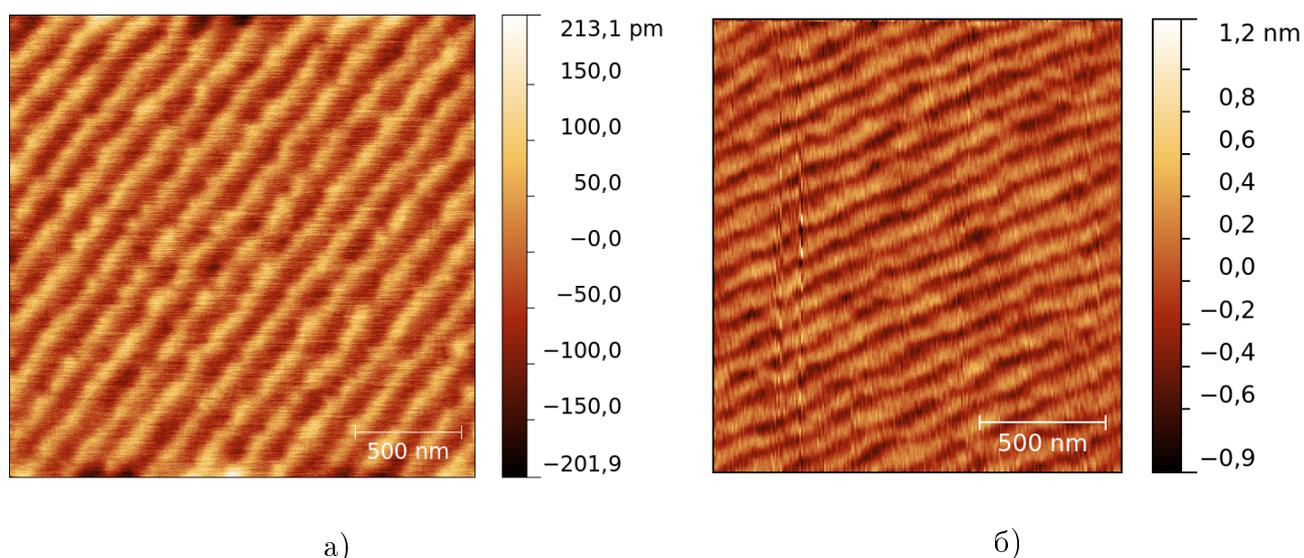
**Рис. 3.5.** PSD-функции шероховатостей, извлечённые для ситалловой подложки в азимутальной ориентации 0 (1), 45 (2) и 90 градусов (3).

для суперполированного ситалла [70].

Совпадение одномерных PSD-функций, измеренных в разных азимутальных ориентациях ситалловой подложки, свидетельствует об изотропном характере её шероховатости. Однако полированные поверхности кристаллических материалов, как правило, проявляют заметную степень анизотропии рельефа.

### 3.2.2. Исследование поверхностей с регулярной наноструктурой

Примером материала, анизотропия шероховатости поверхности которого изменяется при внешних воздействиях, может служить монокристаллический лейкосапфир ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Благодаря сочетанию уникальных физических и химических свойств (высокой температуре плавления, твёрдости, радиационной и химической стойкости) сверхгладкие сапфировые подложки применяются, в частности, для получения эпитаксиальных слоёв кремния на сапфире (КНС) с последующим формированием на их основе радиационно стойких интегральных схем [71–73], а также как основа для элементов рентгеновской оптики с



**Рис. 3.6.** АСМ-изображения структурированных поверхностей размером  $1.5 \times 1.5$  мкм образцов сапфира, изготовленных в ИК РАН, с разориентацией среза  $0.5^\circ$  (а) и  $3^\circ$  (б) относительно кристаллографической плоскости (0001). Данные предоставлены Муслимовым А. Э. (ИК РАН)

высокой тепловой стойкостью [74, 75].

Анизотропия шероховатости сверхгладких поверхностей лейкосапфира, подвергнутого температурной обработке, связана с тем, что при разориентацией до  $5^\circ$  относительно базовой кристаллической грани на поверхности формируется регулярный террасно-ступенчатый наноструктурированный рельеф — вицинальные ступени [76, 77]. Причиной возникновения подобных регулярных структур является естественная анизотропия поверхностной энергии, приводящая к эффекту огранки [78].

Следует отметить, что ступенчатые наноструктуры наблюдаются также на поверхностях естественного скола других кристаллов: Si [79],  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  [80]. В свою очередь, агрессивная полировка поверхности сапфира, обусловленная его высокой механической твёрдостью, как правило, приводит к возникновению аморфизированного нарушенного слоя, препятствующего поверхностному упорядочению рельефа.

Линейные размеры формирующихся в ходе высокотемпературного отжига

вицинальных ступеней (рис. 3.6) зависят как от угла разориентации плоскости среза, так и от режима отжига образца [81]. Помимо этого, на регулярность ступенчатой структуры существенно влияет качество полировки: как было показано в [82], при уменьшении величины среднеквадратичной шероховатости до параметра ячейки кристалла в направлении, нормальном к поверхности, характер рельефа меняется от стохастического к регулярному.

К настоящему моменту террасно-ступенчатые структуры на поверхности сапфира изучались методами дифракции медленных электронов [83], двухкристалльной рентгеновской дифракции [84] и атомно-силовой микроскопии (в том числе в ряде случаев с атомным разрешением [85]). Однако метод диффузного рентгеновского рассеяния также позволяет извлечь информацию о характеристических параметрах и ориентации регулярной структуры на поверхности. Особенности рентгеновского рассеяния в сравнении с атомно-силовой микроскопией заключаются в усреднении данных по большей анализируемой площади и слабой чувствительности к загрязнению поверхности. В то же время результаты АСМ зависят от размера области сканирования; к тому же на исследуемой поверхности в атмосфере неизбежно возникает адгезионная плёнка, состоящая в основном из молекул воды и углеводородных соединений, которая вносит существенные погрешности в атомно-силовые измерения [86].

Нами было проведено сравнительное исследование двух сапфировых подложек кристаллографической ориентации (0001), изготовленных в ИК РАН с применением различных полирующих составов (маркировка образцов M0103B0 и E0031X5). Для выявления анизотропии поверхностного рельефа измерения рассеяния были проведены при различных азимутальных ориентациях  $\varphi$  зондирующего пучка относительно базового среза ( $1\bar{1}02$ ).

Отметим, что в случае анизотропии рельефа поверхности автокорреляционная функция  $C(\rho)$  (и, соответственно, двумерная спектральная плотность мощности шероховатости  $PSD_{2D}(f)$ ) приобретают зависимость от направле-

ния радиус-вектора  $\rho(x, y)$ . Это приводит к тому, что для корректного измерения одномерной индикатрисы рассеяния необходимо проводить интегрирование по углу  $\varphi$  в пределах  $[0, 2\pi]$ . В то же время азимутальная угловая апертура щели очевидным образом ограничена аппаратно. Как следствие, индикатрисы рассеяния, измеренные в различных азимутальных направлениях, различаются между собой, а рассчитанные по ним одномерные PSD-функции являются неэквивалентными друг другу.

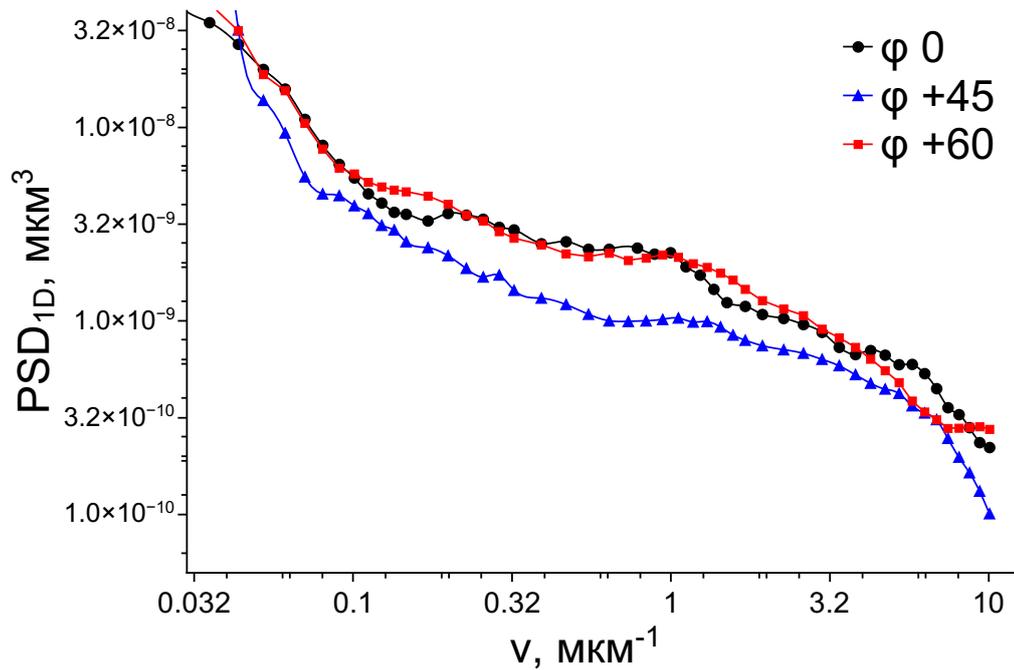
С учётом данного обстоятельства в настоящей работе при анализе шероховатости анизотропных поверхностей рассматривались условные «одномерные PSD-функции в сечении поверхности» [64]:

$$PSD(\nu_x) = 4 \int_0^{\infty} C(x, 0) \cos(2\pi\nu_x x) dx, \quad (3.5)$$

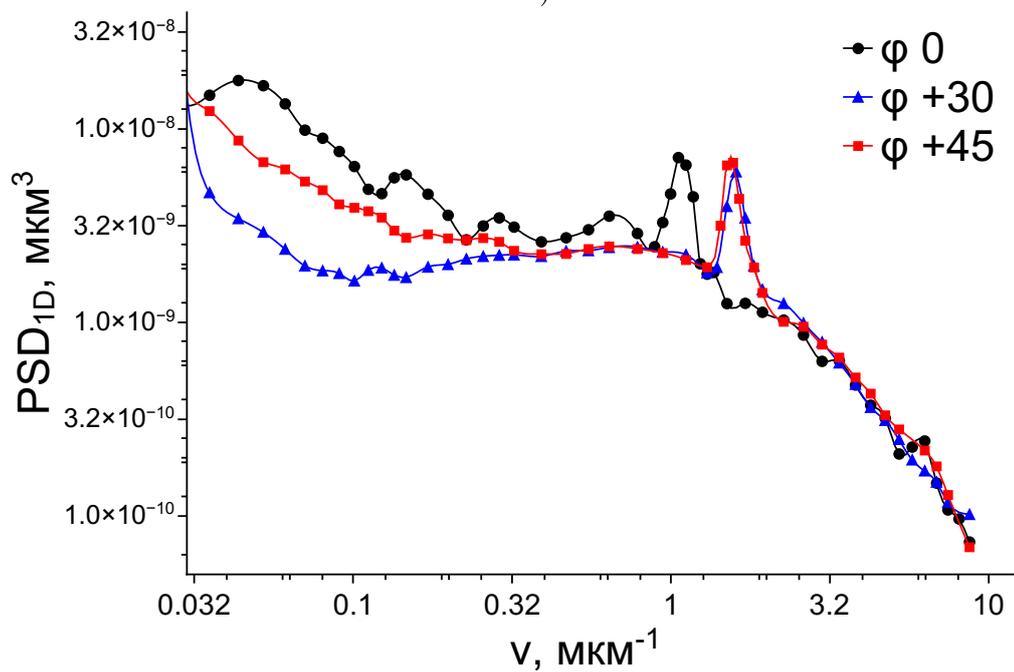
где  $C(x, 0)$  – сечение двумерной корреляционной функции вдоль некоторого выбранного направления  $x$ , по которому проводится интегрирование.

Одномерные PSD-функции шероховатости поверхности сапфира в различных азимутальных сечениях, рассчитанные из измерений рассеяния, представлены на рис. 3.7; соответствующие значения эффективной высоты шероховатости, рассчитанные в диапазоне пространственных частот  $\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$ , приведены в табл. 3.1. Следует отметить, что эффективная шероховатость обоих образцов не превышает  $1 \text{ \AA}$ , т. е. их поверхность, по сути, является атомно гладкой. Поскольку подобные значения количественно сравнимы с погрешностью измерений атомно-силового микроскопа, исследование таких поверхностей методом АСМ, как правило, затруднительно; таким образом, использование рентгеновского излучения позволяет более точно определить шероховатость поверхности в более широком диапазоне пространственных частот.

Для образца E0031X5 все PSD-функции близки друг к другу и имеют гладкий вид; дифракционных пиков не наблюдается, что свидетельствует об отсут-



a)



б)

**Рис. 3.7.** Одномерные PSD-функции шероховатостей, извлечённые при различных азимутальных ориентациях для поверхностей образца E0031X5 (а) и M0103B0 (б).

ствии периодичности рельефа. В то же время в азимутальном сечении  $\varphi = 45^\circ$  от базового среза PSD-функция проходит ниже остальных, что указывает на незначительную анизотропию полировки.

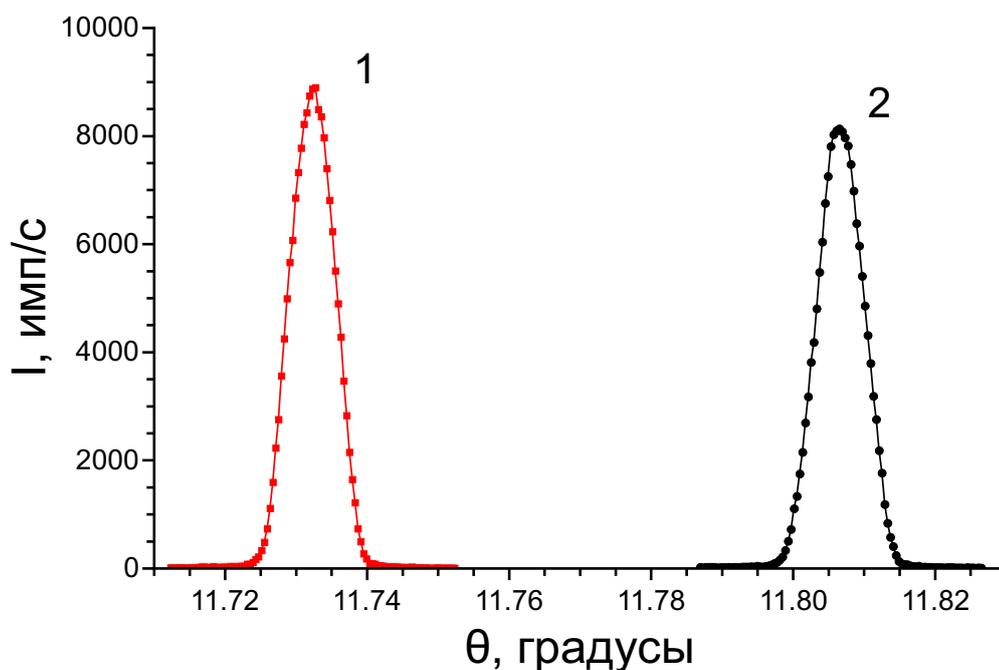
В свою очередь, на PSD-функциях образца M0103B0 во всех азимутальных сечениях присутствует выраженный дифракционный пик в области пространственных частот  $1.1\text{--}1.5\text{ мкм}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии на поверхности регулярной периодической структуры. Из положений дифракционного пика в зависимости от ориентации зондирующего пучка были рассчитаны азимутальная ориентация ступеней  $\varphi_s$ , которая составила  $35 \pm 2^\circ$ , и характерная ширина их террас, равная  $600 \pm 15\text{ нм}$ . Это позволяет предполагать, что ступени сформированы системой плоскостей пинакоида  $(0001)$  и призмы  $(2\bar{1}\bar{1}0)$ .

Поскольку наноразмерные ступени, как было указано выше, представляют собой выход атомных плоскостей на поверхность, то по характерному размеру их террас возможно оценить угол разориентации плоскости среза. Расстояние  $d$  между плоскостями Al и O  $(0001)$  в решётке сапфира равно  $4.47\text{ \AA}$  [87]. Предполагая, что угол при вершине ступеней является прямым, оценочный угол разориентации плоскости среза для образца M0103B0 составляет  $\theta_{dis} = \arcsin(d/L) \approx 0.04^\circ$  (2.4 угловые минуты).

С целью независимого контроля разориентации поверхности было проведено дополнительное исследование образца M0103B0 методом двухкристалльной рентгеновской дифракции [88]. Кривые дифракционного отражения рефлек-

<b>E0031X5</b>		<b>M0103B0</b>			
азимут $\varphi$	$\sigma_{eff}, \text{ \AA}$	азимут $\varphi$	$\sigma_{eff}, \text{ \AA}$	$\nu_{peak}, \text{ мкм}^{-1}$	$d_{eff}, \text{ нм}$
$0^\circ$	0.93	$0^\circ$	0.90	1.08	920
$45^\circ$	0.75	$30^\circ$	0.80	1.60	625
$60^\circ$	0.89	$45^\circ$	0.87	1.52	660

**Таблица 3.1.** Эффективная высота шероховатости образцов согласно измеренным PSD-функциям. Диапазон пространственных частот  $0.05 \dots 10\text{ мкм}^{-1}$ .



**Рис. 3.8.** Кривые дифракционного отражения рефлекса (024) для образца M0103B0 при азимутальной ориентации  $57^\circ$  (1) и  $237^\circ$  (2). Данные предоставлены Просековым П. А. (ИК РАН).

са (024), измеренные в компланарной геометрии дифракции при двух антипараллельных азимутальных ориентациях зондирующего пучка, приведены на рис. 3.8. Максимальное расхождение в положении пиков КДО равно  $\Delta\theta = 0.07^\circ$ ; искомый угол разориентации, соответственно, составил  $\theta_{dis} = \Delta\theta/2 = 0.035^\circ$  (2.1 угловые минуты), что хорошо согласуется с оценкой разориентации по параметрам наноразмерного ступенчатого рельефа.

Таким образом, для получения методом диффузного рассеяния корректной информации о шероховатости поверхности с учётом возможной анизотропии требуется провести множественные измерения при различных азимутальных ориентациях зондирующего пучка. В свою очередь, в случае присутствия на поверхности регулярно упорядоченного рельефа возможно оценить его исходные параметры по характерным особенностям рассчитанных одномерных сечений PSD-функции.

### 3.3. Рентгеновские рефлектометрические измерения

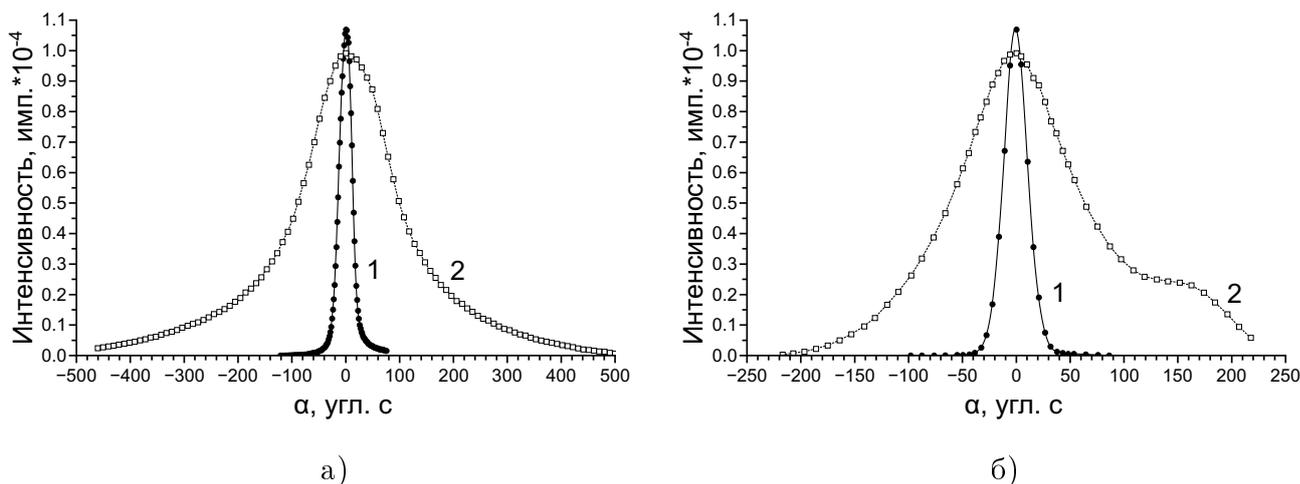
#### 3.3.1. Выбор монохроматоров для проведения рефлектометрических исследований

Как было указано ранее, восстановление структуры границ раздела в планарных системах — результат решения обратной задачи — является плохо обусловленной процедурой, причём значительный вклад в это вносят экспериментальные факторы. В частности, необходимость измерения кривой отражения в возможно большем диапазоне углов скольжения требует высокой интегральной интенсивности зондирующего излучения. С другой стороны, высокая чувствительность кривой отражения к малым изменениям профиля диэлектрической проницаемости требует высокой угловой точности измерений и, соответственно, малой угловой ширины первичного пучка. Однако для лабораторных источников требования к высокой интенсивности и малой ширине являются взаимно противоречивыми.

Применение различных кристаллов для монохроматизации зондирующего пучка 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 решения обратной задачи.

Для сравнения в рамках настоящей работы были выбраны два монохроматора с различной степенью совершенства: монокристалл кремния, срезанный по плоскости (111), и монокристалл фторида лития (LiF), срезанный по плоскости (200). Измерения и моделирование проводились на энергии излучения 8048 кэВ (характеристическая линия  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ).

Для оценки качества выбранных кристаллов на дифрактометре ДРШ были измерены их кривые качания в двухкристалльной схеме [89]. В качестве



**Рис. 3.9.** а) Экспериментальные кривые качания, измеренные в двухкристалльной схеме. б) Экспериментальные профили пучков, падающих на образец после трёхщелевой коллимации. Кривая 1 соответствует монокристаллу Si, кривая 2 — кристаллу LiF.

эталонного кристалла был использован симметричный германиевый монохроматор (220). Измеренные кривые приведены на рис. 3.9а. Для монокристалла кремния полуширина кривой качания составила 8.7 угловых секунд, что близко к теоретическому значению 8.6 угл. секунд [90]. В свою очередь, для кристалла фторида лития полуширина кривой качания составила более 210 угл. с, что существенно превышает теоретическую. Это может быть объяснено, с одной стороны, несовершенством самого кристалла, и с другой стороны, низким качеством обработки его поверхности.

Измеряемый коэффициент отражения  $R$  расходящегося пучка от поверхности можно представить как свёртку идеального коэффициента отражения  $R_0$  с функцией расходимости пучка  $A$ :

$$R(\theta) = \frac{\int_0^\alpha R_0(\theta + \alpha) \cdot A(\alpha) d\alpha}{\int_0^\alpha A(\alpha) d\alpha} \quad (3.6)$$

где  $\theta$  — угол скольжения,  $\alpha$  — угловая ширина пучка.

Поскольку в дифрактометре ДРШ конструктивно присутствует коллимационная система, дополнительно ограничивающая форму зондирующего пучка

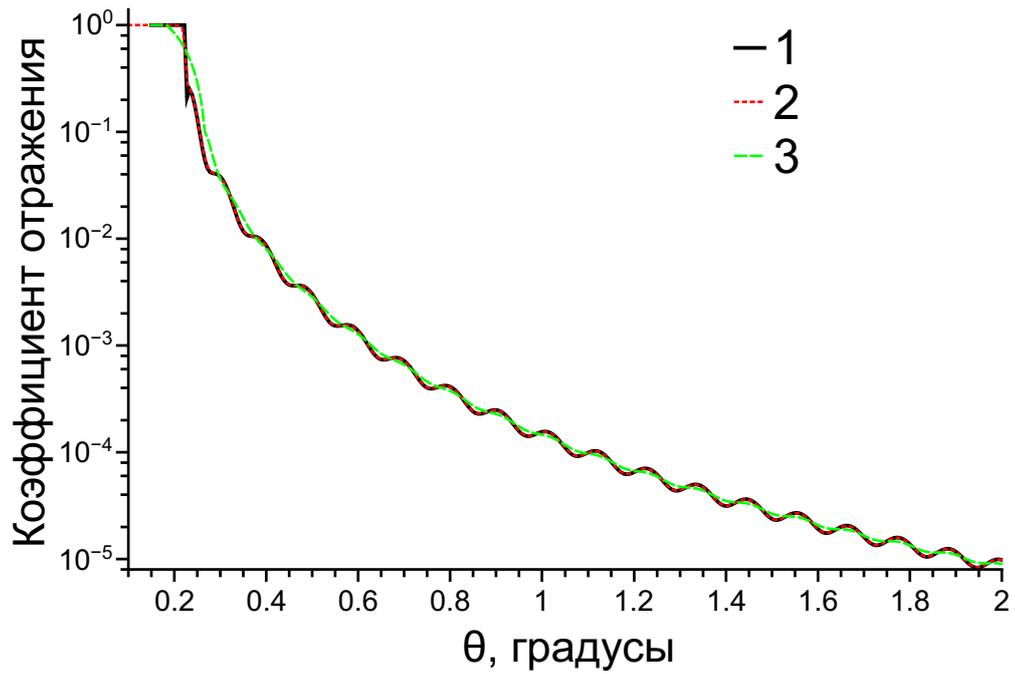
(см. рис. 3.3), в качестве функций  $A(\alpha)$  для моделирования были использованы профили прямого пучка, падающего на образец после коллимации (рис. 3.9б). Характеристики сформированных пучков приведены в таблице 3.2. Следует отметить, что при использовании трёхщелевой коллимационной схемы с кристаллом Si профиль формируемого пучка практически не изменяется. При использовании кристалла LiF часть боковых «крыльев» пучка отсекается в ходе коллимации, вследствие чего угловая ширина итогового пучка сокращается на 24% по сравнению с исходной кривой качания, однако профиль пучка искажается вследствие дифракции на краях щелей.

В качестве модельной структуры для анализа вклада монохроматоров в результат решения обратной задачи была выбрана однородная плёнка углерода ( $\alpha$ -графит) толщиной 40 нм на кремниевой подложке. Разность между табличными значениями поляризуемости кристаллического графита и кристаллического кремния составляет 5%; данное значение контраста границы раздела является минимальным, при котором амплитуда осцилляций Киссига на расчётной кривой отражения превышает экспериментальную погрешность измерения.

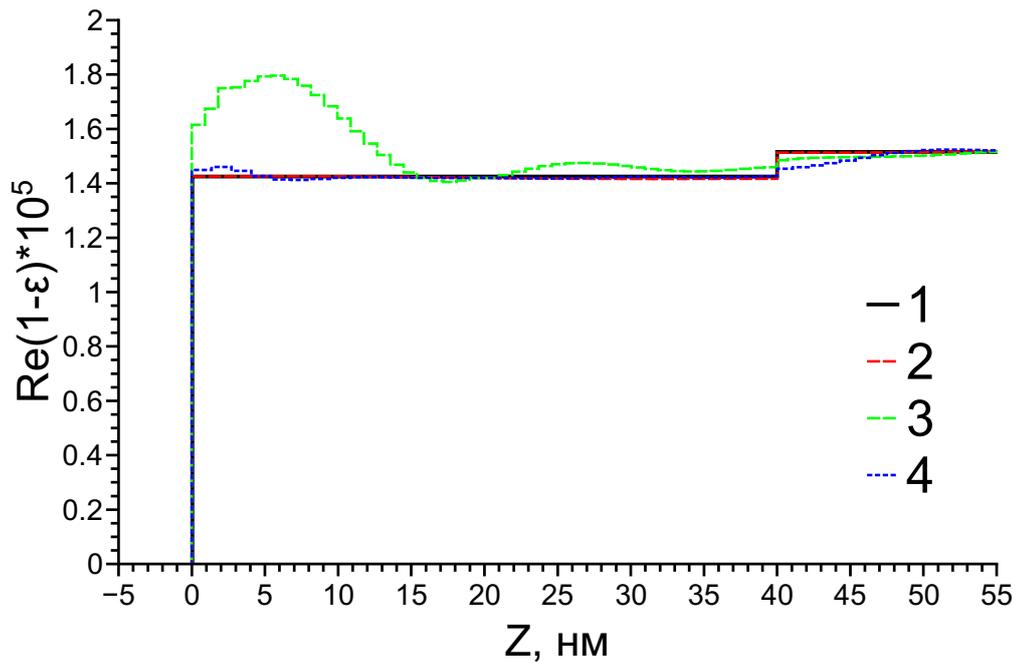
Расчётные кривые отражения от углеродной плёнки в идеальном случае и при использовании двух различных монохроматоров приведены на рис. 3.10а. Видно, что кремниевый монохроматор (кривая 2) вносит незначительные искажения в области критического угла, однако почти не влияет на форму кривой отражения в целом. В свою очередь, монохроматор из фторида лития (кривая

Кристалл	Si(111)	LiF (200)
Интегральная интенсивность, имп/с	9000	27500
Полуширина, угл. с	8.7	160
Общая ширина, угл. с	36	205

**Таблица 3.2.** Параметры пучков, сформированных монохроматорами Si и LiF в системе с трёхщелевой коллимацией.



а)



б)

**Рис. 3.10.** а) Теоретические угловые зависимости коэффициента отражения и б) реконструированные по ним профили поляризуемости для плёнки С толщиной 40 нм в отсутствие расходимости (1), с кристаллом Si (2), а также с кристаллом LiF с учётом (3) и без учёта (4) области  $\theta < 0.4^\circ$ .

3), во-первых, полностью сглаживает все осцилляции Киссига (период которых близок к значению угловой ширины падающего пучка) и, во-вторых, существенно искажает положение критического угла ПВО.

На основе рассчитанных кривых отражения было проведено восстановление соответствующих им профилей поляризуемости  $\delta(z)$ ; результаты показаны на рис. 3.10б. При использовании кремниевого монохроматора (кривая 2) восстановленный профиль практически совпадает с исходным, за исключением незначительного расхождения в значениях оптической постоянной углеродной плёнки (менее 1%). В свою очередь, при использовании монохроматора из фторида лития (кривая 3) восстановленный профиль значительно отличается от исходного; в частности, на поверхности плёнки возникает аномальный скачок плотности. По-видимому, это связано с тем, что смещение критического угла, вызываемое уширением падающего пучка, противоречит априорному значению оптической плотности подложки.

В то же время, если оптические постоянные материала подложки известны априори (что доступно в значительной части реальных рефлектометрических экспериментов), то возможно провести восстановление внутренней структуры образца по фрагменту кривой отражения, находящемуся вдали от области ПВО. В обсуждаемом модельном случае из расчётной кривой для монохроматора LiF была предварительно отброшена область  $\theta < 0.4^\circ$ . Восстановленный в результате такой процедуры профиль поляризуемости (рис. 3.10б, кривая 4) существенно ближе к исходному профилю, однако граница раздела между плёнкой и подложкой оказывается сильно сглажена.

Таким образом, использование в экспериментах монохроматоров, формирующих сильно расходящийся зондирующий пучок, с одной стороны, приводит к значительной потере информации о состоянии тонких границ раздела, и с другой стороны, вызывает смещение положения критического угла, приводящее к заведомо некорректному решению обратной задачи. Следовательно,

в рефлектометрических исследованиях тонкоплёночных структур для получения достоверной информации о структуре исследуемых образцов необходимо использовать монохроматоры с как можно меньшей расходимостью. В то же время применение менее совершенных монохроматоров обеспечивает существенно бóльшую интегральную интенсивность зондирующего пучка, что позволяет регистрировать сигнал в более широких пределах углов скольжения. Поэтому при проведении рефлектометрических исследований на лабораторных источниках представляется перспективным совместное применение как высококачественных монохроматоров для измерения тонких особенностей кривой отражения вблизи критического угла, так и монохроматоров худшего качества для измерений на больших углах скольжения.

Для получения экспериментальных результатов, приводимых в настоящей работе, использовались монохроматоры на основе монокристаллов Ge(220) и Si(111), в совокупности с трёхщелевой коллимационной системой обеспечивающие расходимость пучка в пределах 40 угловых секунд.

Следует отметить, однако, что не для всех рентгеновских методов требование минимальной расходимости зондирующего пучка является обязательным. Например, как обсуждалось в [91], при обработке экспериментальных данных в рентгеновской микротомографии увеличение ширины пучка оказывает, наоборот, частично положительный эффект.

### **3.3.2. Исследования приповерхностных слоёв и плёночных покрытий**

Процедура измерения экспериментальных кривых отражения ограничена рядом особенностей:

- Диффузное рассеяние рентгеновского излучения на шероховатостях приводит к перераспределению интенсивности между зеркально отражённой,

проходящей и рассеянной компонентами. Как следствие, коэффициент отражения от шероховатых поверхностей спадает быстрее с увеличением угла скольжения, что может привести к существенному искажению (либо утере тонких особенностей) кривой отражения.

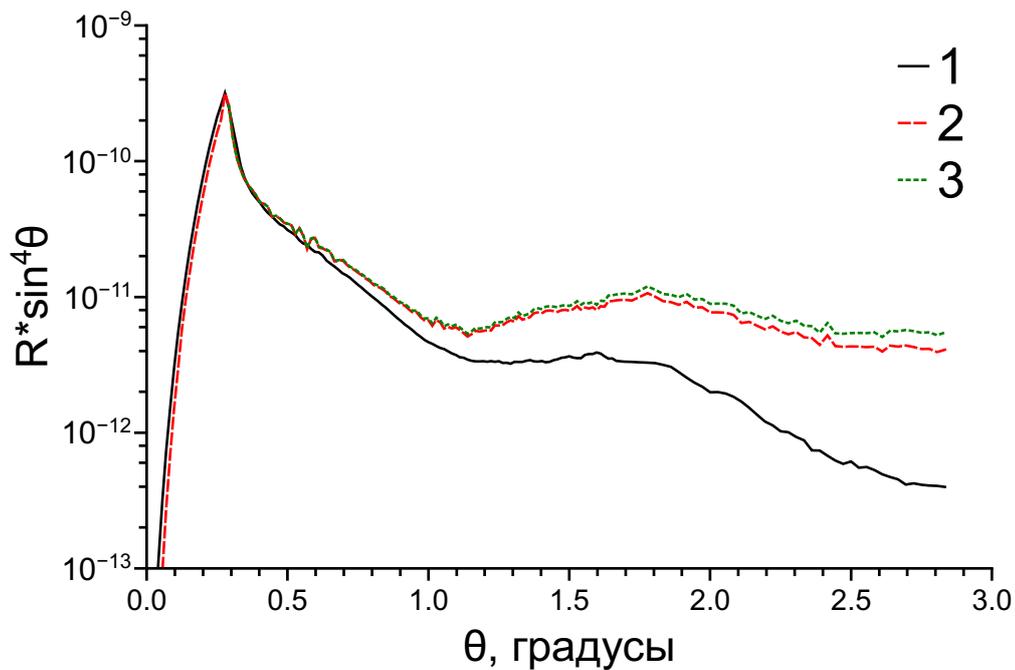
- Глубина проникновения излучения в поглощающий образец зависит от угла скольжения и изменяется от единиц нанометров в области ПВО до сотен нанометров вне её. Таким образом, при измерении коэффициента отражения от толстых покрытий и многослойных структур информация о глубоких границах раздела может теряться при сужении экспериментального интервала углов скольжения.

Как было изложено в разделе 1.2, для шероховатостей, угол наклона которых пренебрежимо мал по сравнению с углом скольжения, диффузное рассеяние сосредоточено вблизи пика зеркального отражения. При этом доля рассеянной интенсивности количественно характеризуется фактором Дебая-Валлера (1.53). Его важная особенность заключается в том, что коэффициент интегрального отражения, описывающий суммарную интенсивность направленного в вакуум излучения, совпадает с коэффициентом отражения для идеально гладкой поверхности [36]:

$$R_{\Sigma}(\theta_0) = R(\theta_0) + TIS(\theta_0) \cong R_0(\theta_0) \quad (3.7)$$

Отсюда следует, что для учёта влияния длиннопериодных шероховатостей на кривую отражения необходимо проводить измерение интегрального коэффициента отражения вместо зеркального. На практике это реализуется посредством увеличения угловой апертуры щели детектора в ходе измерения.

В качестве примера на рис. 3.11 приведены экспериментальные кривые зеркального отражения от полированной подложки лейкосапфира, измеренные при угловой апертуре щели детектора  $\alpha$ , равной  $0.1^\circ$  (зеркальное отражение,



**Рис. 3.11.** Экспериментальные угловые зависимости коэффициента отражения излучения с энергией  $E = 8$  кэВ от поверхности полированной сапфировой подложки, измеренные при угловой апертуре щели детектора  $0.1^\circ$  (1) и  $0.85^\circ$  (2), а также интегральный коэффициент отражения, скорректированный на эффект шероховатостей путём введения фактора Неве-Кроса, при  $\sigma = 1.9 \text{ \AA}$  (3).

кривая 1) и  $0.85^\circ$  (интегральное отражение, кривая 2). При угле скольжения  $\theta \approx 2.5^\circ$  интенсивность зеркального отражения падает вследствие диффузного рассеяния более чем в 10 раз. Очевидно, что использование интегрального коэффициента отражения позволит существенно увеличить точность реконструкции внутренней структуры образца при решении обратной задачи рефлектометрии.

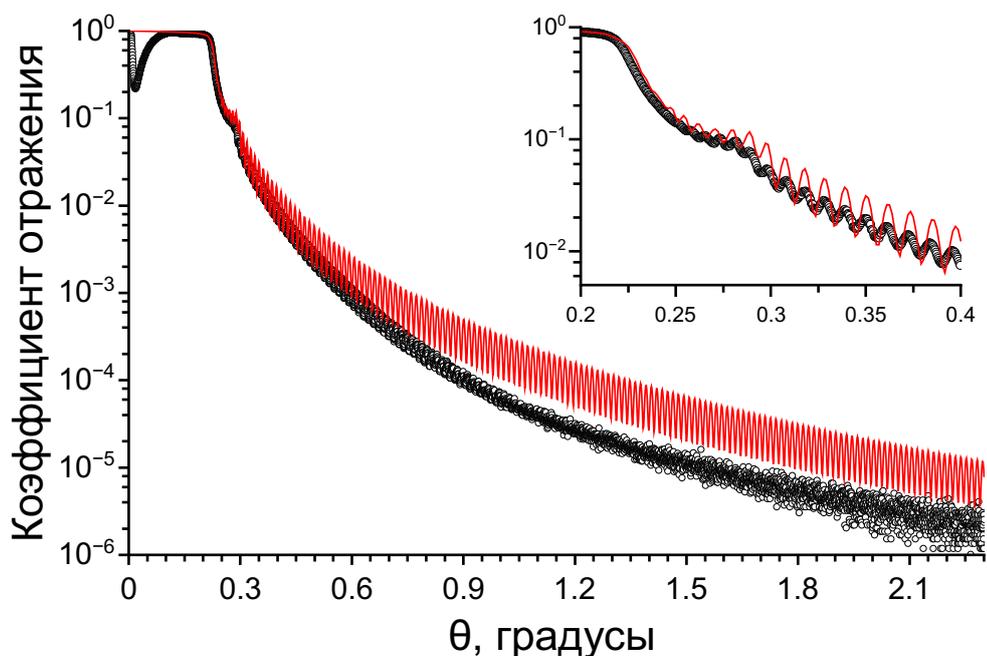
В свою очередь, присутствие на поверхности шероховатостей с малым радиусом корреляции эквивалентно «размытию» границы раздела вещество-вакуум на глубину, соответствующую эффективной высоте шероховатости (как было указано в разделе 1.2). Таким образом, для учёта искажений, вносимых диффузным рассеянием на мелкомасштабных шероховатостях в экспериментальную кривую отражения, требуется дополнительная информация о статистике рельефа поверхности.

Интегральный коэффициент отражения для той же сапфировой подложки, скорректированный на эффект рассеяния на шероховатостях путём введения фактора Нево-Кроса (1.57), дополнительно приведён на рис. 3.11 (кривая 3). Используемое для коррекции значение эффективной высоты шероховатости  $\sigma$  было предварительно определено методом диффузного рассеяния и равнялось 1.9 Å. При угле скольжения  $\theta \approx 2.5^\circ$  расхождение между экспериментальным и скорректированным коэффициентами отражения составляет 15%, что существенно меньше по сравнению со вкладом рассеяния на длиннопериодных шероховатостях.

С другой стороны, как отмечалось выше, применение фактора Нево-Кроса ограничено рядом предположений о статистических свойствах поверхности. В то же время значение эффективной шероховатости, рассчитанное по данным диффузного рассеяния, зависит от скачка диэлектрической проницаемости на границе раздела. Поэтому более точный учёт вклада рассеяния на короткопериодных шероховатостях требует совместного анализа кривой отражения и индикатрисы рассеяния в рамках самосогласованного подхода (раздел 2.6).

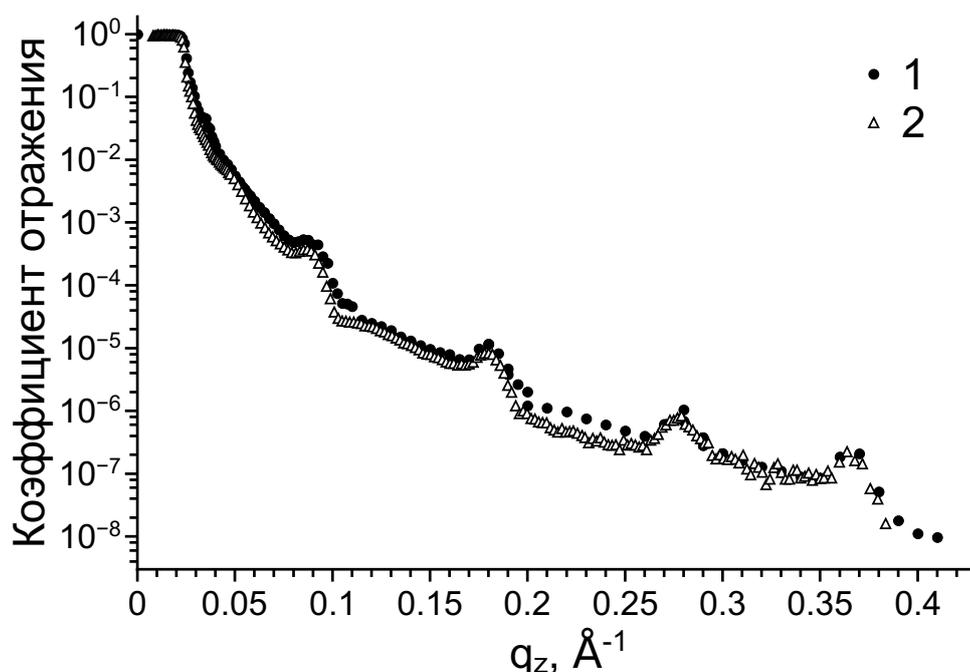
Ограничение на толщину исследуемого покрытия актуально при рефлектометрических измерениях многослойных структур и толстых плёнок. Примером может служить исследование слоёв монокристаллического кремния, выращиваемых на сапфировых подложках (КНС-структур [71]). На рис. 3.12 приведены кривые отражения от КНС-структуры толщиной  $\sim 400$  нм, изготовленной в ИК РАН.

Поскольку на измеренной кривой различимы осцилляции Киссига, по их периоду можно уточнить толщину слоя кремния. Расчёт показывает значение  $380 \pm 5$  нм, что на 5% меньше, чем ожидалось изготовителем. Однако период осцилляций сопоставим с угловой расходимостью зондирующего пучка, что приводит к их размытию и существенно затрудняет более точное восстановление границ раздела.



**Рис. 3.12.** Экспериментальная (точки) и идеальная модельная (линия) кривые отражения от КНС-структуры толщиной 380 нм. На врезке показан увеличенный фрагмент кривой вблизи критического угла.

Таким образом, при проведении измерений с использованием рентгеновского дифрактометра ДРШ при энергии излучения порядка 8 кэВ целесообразными для исследования представляются структуры с общей толщиной покрытия до 200 нм. Данное ограничение обусловлено, прежде всего, возможностью разрешить экстремумы на отдельных осцилляциях Киссига с достаточной точностью. Последнее определяется, с одной стороны, расходимостью зондирующего пучка и, с другой стороны, угловой точностью позиционирования детектора. Следует отметить, что период осцилляций Киссига увеличивается при использовании излучения с большей длиной волны. Однако лабораторные источники излучения в мягком рентгеновском спектре ( $\lambda > 1$  нм), как правило, не обеспечивают достаточно высокую интенсивность зондирующего пучка, вследствие чего для измерений в мягкой области спектра требуется синхротронный источник [92].



**Рис. 3.13.** Экспериментальные кривые отражения от мультислоя фосфолипида на жидкой подложке, измеренные на синхротронном канале X19C (1) и на дифрактометре ДРШ с коррекцией фона (2). Кривая 1 предоставлена А. М. Тихоновым (ИФП РАН).

### 3.3.3. Сравнение возможностей дифрактометра ДРШ с синхротронными источниками

При использовании монокристаллического монохроматора, рентгеновской трубки БСВ-29 (излучение  $\text{Cu-K}_\alpha$  с энергией 8052 эВ) в качестве источника и вакуумировании рентгеновского тракта дифрактометр ДРШ позволяет проводить измерения в диапазоне углов отражения до  $30^\circ$  с разрешением до 5 угловых секунд. В то же время, предельное регистрируемое падение измеряемой интенсивности с учётом фонового шума составляет 7 порядков. Таким образом, полученные экспериментальные результаты в ряде случаев не уступают результатам измерений, проведённых с использованием синхротронных источников.

Иллюстрацией может служить рис. 3.13, где приведено сравнение экспериментальных кривых отражения от многослойной плёнки фосфолипида DSPC на подложке из жидкого кремнезоля, измеренных на синхротронном канале X19C, Brookhaven National Laboratory, США (энергия излучения  $E = 15$  кэВ) и на ди-

фрактометре ДРШ ( $E = 8$  кэВ). Экспериментальные результаты измерения на синхротронном источнике были предоставлены А. М. Тихоновым из Института физических проблем РАН [93]. Для приведения кривых к единому масштабу по оси абсцисс, экспериментальные углы  $\theta$  были приведены к  $Z$ -компонентам отклонения волнового вектора  $q_z = |\kappa_0 - \kappa| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ .

В то же время лабораторный источник существенно проигрывает синхротронному во времени эксперимента: так, в случае кривых, приведённых на рис. 3.13, измерение на дифрактометре ДРШ потребовало более 6 часов, что существенно превышает время, затрачиваемое на синхротронные измерения (около 1.5 часов).

### 3.4. Заключение

Обобщим основные особенности постановки и проведения экспериментов по рентгеновской рефлектометрии и рассеянию.

Поскольку интенсивность лабораторных рентгеновских источников, как правило, недостаточна для качественной регистрации двумерных распределений рассеяния, в рамках настоящей работы измерялись одномерные индикатрисы рассеяния, проинтегрированные по азимутальному углу. Это привело к необходимости множественных измерений при различных азимутальных ориентациях образца для получения наиболее полной информации о характере рельефа поверхности. С другой стороны, при наличии на поверхности упорядоченного периодического рельефа возможно извлечь линейные параметры периодической структуры и их разброс путём анализа положения и формы дифракционного пика рассеяния.

При измерении угловых зависимостей зеркального отражения, в особенности от многослойных планарных структур, для сохранения тонких особенностей на кривой отражения необходимо обеспечивать минимальную расходимость зон-

дирующего пучка при большой угловой апертуре щели детектора. Это обуславливает высокие требования к качеству используемых монохроматоров. В то же время можно предполагать, что в отдельных случаях, требующих повышения регистрируемой интенсивности отражения, может быть целесообразно применение менее совершенных монохроматоров.

Использованные в рамках настоящей работы лабораторные приборы, оснащённые кристаллическими кремниевыми монохроматорами и вакуумированием рентгеновского тракта, позволяют получать экспериментальные результаты, по регистрируемому интервалу волновых векторов и интегральному коэффициенту отражения не уступающие результатам измерений на некоторых синхротронных источниках. Это обстоятельство особенно важно для проведения исследований жидких образцов. В то же время возможности лабораторных приборов по исследованию слоистых структур ограничены общей толщиной покрытия не более сотен нанометров.

# Исследование структуры эпитаксиальных плёнок оксида гафния

В связи с миниатюризацией элементов современной микроэлектроники существенно ужесточаются требования к подзатворным диэлектрикам в МОП-структурах (*металл-окисел-полупроводник*). Целевой материал должен обеспечивать высокое значение диэлектрической проницаемости, малость токов утечки и низкую концентрацию электрически активных дефектов при толщине плёнки в единицы атомных слоёв. Одним из наиболее перспективных соединений с такими свойствами — так называемых «high-k» диэлектриков — в настоящее время считается аморфный оксид гафния  $\text{HfO}_2$  [94–96].

Однако при создании многослойных структур для микроэлектроники и рентгеновской оптики целевые физические параметры формируемой структуры существенно зависят как от качества полученных сверхтонких слоёв (плотность, кристалличность, пористость и т. д.), так и от строения и протяжённости интерфейсов на границах раздела между слоями. В свою очередь, параметры выращиваемой плёнки в значительной мере определяются технологическими условиями процесса осаждения.

Как правило, для синтеза многослойных структур в рентгеновской оптике применяется технология магнетронного напыления [97]. Её существенные недостатки заключаются в сравнительной сложности контроля качества границ раздела и химической чистоты плёнки в процессе нанесения. Вследствие этого в микроэлектронике для создания планарных структур более распространены технологии газофазной эпитаксии — атомное наслаивание (*atomic layer deposition*) [98] и гидридная эпитаксия (*metal-organic chemical vapor deposition*) [99]. В обоих случаях технологический процесс позволяет контролировать ко-

личество осаждаемого вещества и, соответственно, предсказывать толщину осаждаемых плёнок с точностью до одного моноатомного слоя. Помимо этого, эпитаксиальные методы позволяют регулировать пористость осаждаемой плёнки и концентрацию примесей в ней. Это, как правило, обеспечивает достаточное количество априорной информации о внутреннем строении образца для составления адекватной модели. В то же время качество полученных слоёв и границ раздела между ними определяются технологическими особенностями процесса осаждения.

В главе изложены результаты исследования двух серий плёнок  $\text{HfO}_2$  толщиной 5 нм и 20 нм, синтезированные на кремниевых подложках ориентации (100). Образцы были предоставлены Е. О. Филатовой из Научно-исследовательского института физики им. Фока, Санкт-Петербург. В первой серии образцов слои оксида гафния были осажжены по технологии атомного наслаивания, во второй — по технологии гидридной эпитаксии.

#### **4.1. Анализ шероховатости поверхности плёнок**

Диффузное рассеяние от системы плёнка-подложка в общем случае представляет собой интерференционную картину излучения, рассеянного от каждой из границ раздела. Для толстых и сильно поглощающих плёнок, как правило, компонента рассеяния от скрытого интерфейса мала по сравнению с рассеянием от внешней поверхности. Однако глубина проникновения рентгеновского излучения в поглощающий образец даже в области полного внешнего отражения составляет не менее пяти нанометров, поэтому для плёнок сопоставимой толщины нельзя пренебречь рассеянием от внутренних границ раздела.

В работах [100, 101] представлен подход, позволяющий рассчитывать из угловых распределений диффузного рассеяния как PSD-функции скрытых интерфейсов, так и статистическую взаимосвязь между ними; этот подход требует

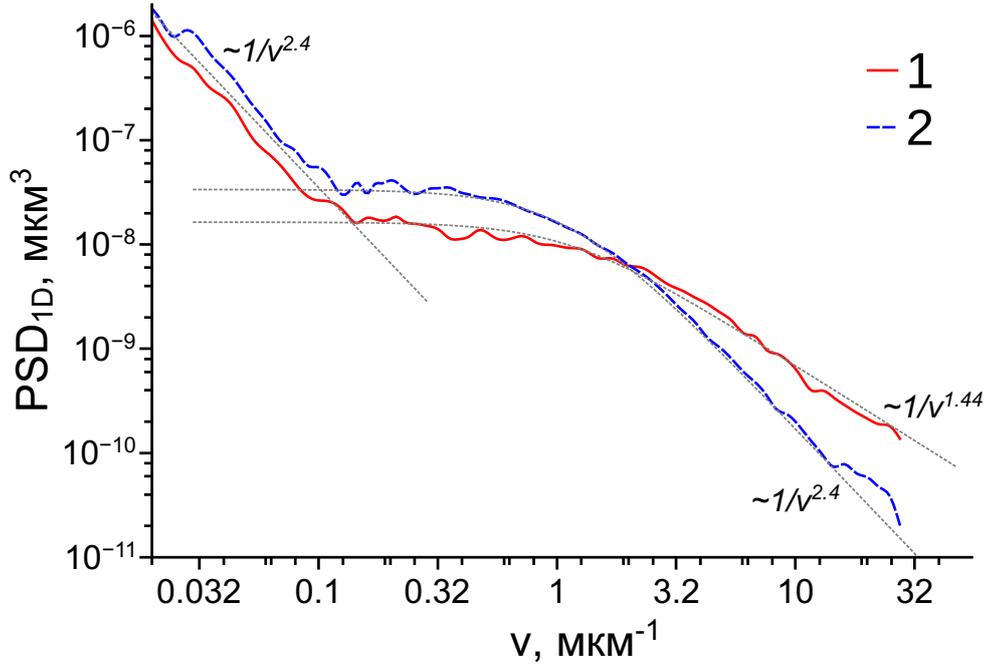
множественных измерений индикатрис рассеяния при различных условиях (изменение угла скольжения либо толщины плёнки). Однако в связи с тем, что вне области ПВО интенсивность отражённого и рассеянного излучения резко снижается, для корректного измерения дополнительных индикатрис рассеяния необходим источник высокой интенсивности. Поскольку в рамках настоящей работы все измерения проводились на лабораторных источниках, удалось проделать лишь часть необходимых измерений. Полученные экспериментальные данные позволили извлечь информацию о шероховатости внешней поверхности плёнок толщиной 20 нм.

Индикатрисы рассеяния были измерены в диапазоне углов  $0.2 \dots 3.5^\circ$ , что соответствует интервалу пространственных частот  $[0.03 \dots 30]$   $\text{мкм}^{-1}$ . Полученные одномерные функции спектральной плотности мощности шероховатости плёнок толщиной 20 нм приведены на рис. 4.1. Эффективная шероховатость составила  $2.1 \text{ \AA}$  для плёнки, осаждённой атомным наслаиванием, и  $2.3 \text{ \AA}$  для плёнки, сформированной гидридной эпитаксией. Это незначительно превышает значение эффективной шероховатости исходных подложек, составлявшей  $2 \text{ \AA}$  согласно информации, предоставленной изготовителем. Также на PSD-функциях обеих плёнок присутствует точка перегиба, соответствующая пространственной частоте  $\nu_S = 0.15 \text{ мкм}^{-1}$ .

В литературе эволюцию шероховатости при росте и травлении, как правило, принято описывать теорией динамического скейлинга [102]. Согласно ей, в ходе осаждения либо травления материала среднеквадратичная шероховатость увеличивается со временем по закону  $\sigma(t) \sim t^\beta$ , при этом шероховатость исходной поверхности постепенно замещается ростовой шероховатостью:

$$\sigma^2(t) = \sigma_S^2(t) + \sigma_G^2(t) \quad (4.1)$$

При этом, когда радиус корреляции ростовой шероховатости достигает размеров исследуемой области  $\zeta(t) \approx L$ , дальнейший рост не изменяет статистиче-



**Рис. 4.1.** PSD-функции шероховатостей внешней поверхности плёнок оксида гафния толщиной 20 нм, осаждённых по технологии атомного наслаивания (1) и гидридной эпитаксии (2). Пунктирные линии соответствуют аппроксимациям экспериментальных данных в областях высоких и низких частот согласно К-корреляционной модели.

ских свойств поверхности («насыщенная шероховатость»  $\sigma_{sat} \sim L^\alpha$ ). Соответственно, для характеристики динамики процесса роста/травления вводятся параметры  $\alpha$  и  $\beta$ , называемые статической и динамической *скейлинговыми экспонентами*. Статическая экспонента  $\alpha$  определяет асимптотику PSD-функции шероховатости в области больших пространственных частот [102]:

$$PSD_{1D}(\nu \rightarrow \infty) \sim \nu^{-(1+2\alpha)} \quad (4.2)$$

В свою очередь, динамическая экспонента  $\beta$  характеризует зависимость ростовой шероховатости  $\sigma_G$  от времени роста/травления.

Одним из ключевых вопросов в скейлинговой теории является разделение вклада ростовой шероховатости и вклада шероховатости исходной подложки в итоговую шероховатость внешней поверхности плёнки. Например, в рамках линейной модели роста [103] компонента шероховатости, соответствующая исходной подложке, сохраняется постоянной  $\sigma_S(t) \equiv \sigma_S(0) = \text{const}$  до тех пор,

пока корреляционный радиус ростовой шероховатости  $\zeta(t)$  много меньше корреляционного радиуса шероховатости подложки  $\zeta_S$ . В противном случае, т. е. при  $\zeta(t) \gg \zeta_S$ , шероховатость подложки изменяется согласно  $\sigma_S(t) = \sigma_S(0)\zeta_S/\zeta(t)$ . Соответственно, в общем случае для описания поведения компоненты шероховатости подложки используется следующее выражение [103]:

$$\sigma_S(t) = \frac{\sigma_S(0)}{(1 + t/t_S)^{\beta/\alpha}}, \quad (4.3)$$

где  $t_S$  – время напыления, при котором  $\zeta(t_S) \approx \zeta_S$ ;  $\alpha, \beta$  – статическая и динамическая экспоненты.

Для исследованных плёнок оксида гафния статические экспоненты ростовой шероховатости были извлечены путём аппроксимации измеренных PSD-функций К-корреляционной моделью (1.32) (пунктирные линии на рис. 4.1). Отметим, что в области низких пространственных частот ( $\nu < \nu_S$ ) PSD-функция следует шероховатости исходной подложки, при этом статическая экспонента шероховатости подложки одинакова для обоих образцов и составляет  $0.7 \pm 0.02$ . Однако для извлечения динамических экспонент необходимо *in situ* измерение PSD-функций шероховатости плёнок на нескольких различных этапах процесса осаждения (как, например, в работе [104]), что не было доступно в рамках проведённых нами экспериментов. Как следствие, полностью охарактеризовать кинетику процесса роста плёнок оксида гафния в настоящей работе не удалось.

Исходя из параметров К-корреляционной модели для области высоких частот, статические экспоненты равны  $0.22 \pm 0.02$  для плёнки, осаждённой атомным наслаиванием, и  $0.7 \pm 0.04$  для плёнки, осаждённой гидридной эпитаксией. Параметр модели, соответствующий критической корреляционной длине шероховатости подложки  $\zeta_S$  (точка перегиба PSD-функций на рис. 4.1), равен  $1.0 \pm 0.2$  мкм для обоих плёнок.

Анализ литературных данных показывает, что полученное значение статической экспоненты для метода атомного наслаивания  $\alpha = 0.22 \pm 0.02$  близ-

ка к статической экспоненте, соответствующей предсказаниям уравнения роста/травления Курамото-Сивашинского [105]:  $\alpha_{KS} = 0.25 - 0.28$ ; в свою очередь, значение статической экспоненты для метода гидридной эпитаксии  $\alpha = 0.7 \pm 0.04$  практически совпадает со статической экспонентой молекулярно-лучевой эпитаксии  $\alpha_{MBE} = 0.7$  [102]. Тем не менее, без знания динамической экспоненты невозможно сделать однозначный вывод о применимости указанных уравнений роста к обсуждаемым процессам синтеза плёнок.

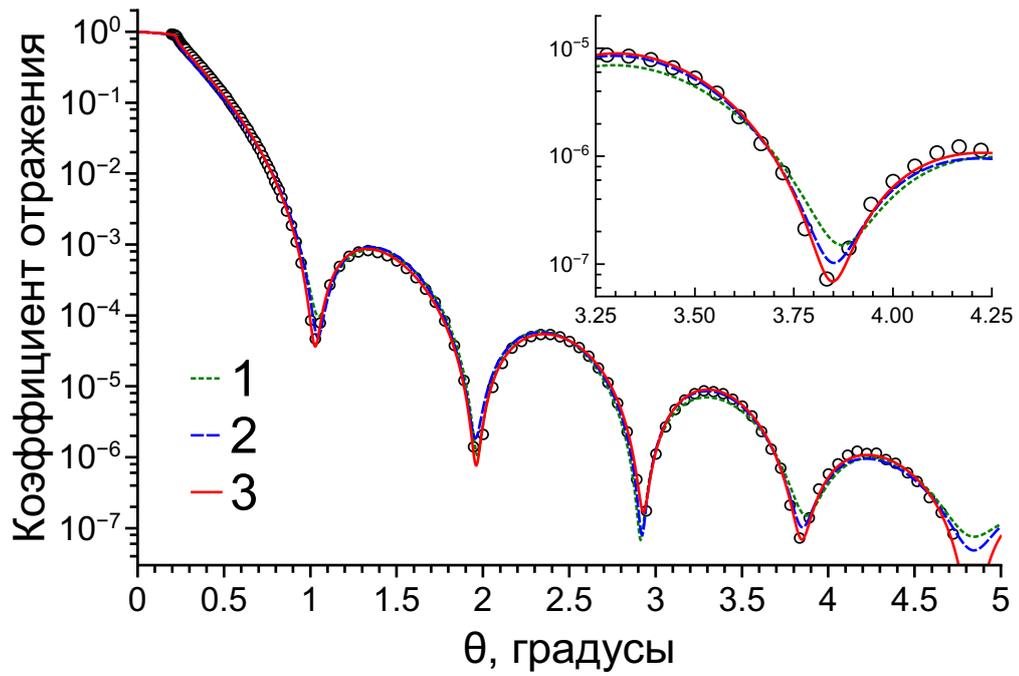
## 4.2. Анализ внутренней структуры плёнок методом рефлектотрии

### 4.2.1. Подбор и анализ параметрической модели. Проблема локальных минимумов

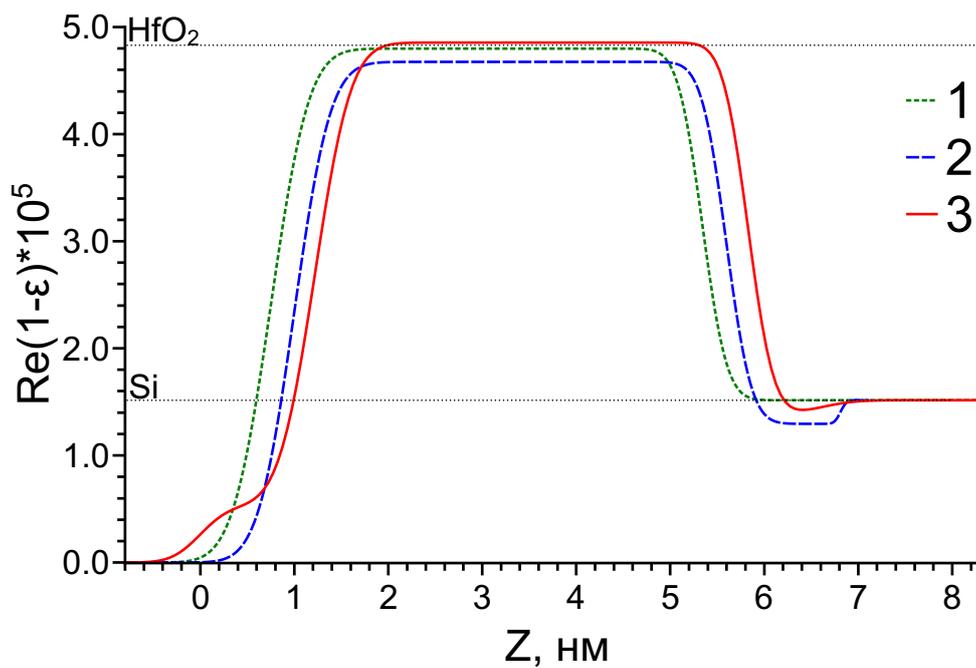
Угловые зависимости коэффициента отражения от плёнок  $\text{HfO}_2$  были измерены на дифрактометре ДРШ при энергии зондирующего излучения 8048 эВ ( $K_\alpha$ -линия меди); относительная статистическая ошибка измерения  $\Delta R_{exp}/R_{exp}$  не превышала 10%.

Знание параметров синтеза исследуемой структуры, как правило, обеспечивает хорошее априорное представление о внутреннем строении изучаемого образца. В частности, для обсуждаемых плёнок известны их химический состав и оценочная толщина по данным производителя; это позволяет составить для них физически разумную параметрическую модель. Следует также отметить, что сравнительно высокое значение оптической постоянной поглощения для гафния в сочетании с толщиной плёнок порядка 20 нм не позволяют пренебречь поглощением в ходе восстановления; это препятствует корректному применению методов максимизации энтропии и АПКО.

Подбор модели был проведён на примере плёнки толщиной 5 нм, синтези-



а)



б)

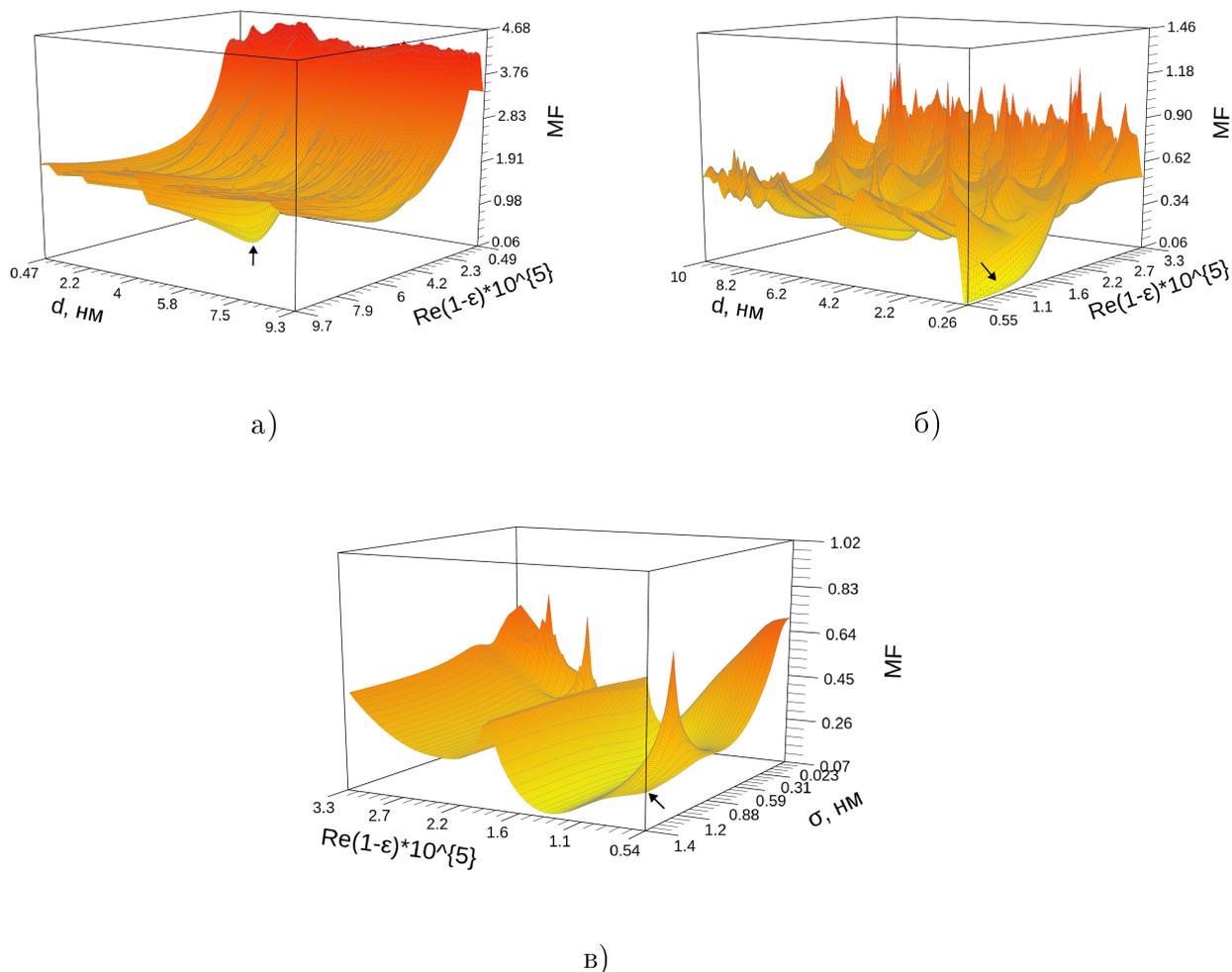
**Рис. 4.2.** (а) Экспериментальная (точки) и расчётная (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для плёнки  $\text{HfO}_2$  толщиной 5 нм. На врезке представлен увеличенный фрагмент графика, демонстрирующий точность подгонки. (б) Восстановленные профили поляризуемости для 1-слойной (1), 2-слойной (2) и 3-слойной (3) моделей. Горизонтальные линии соответствуют оптическим постоянным массивного  $\text{HfO}_2$  (плотность  $9.68 \text{ г/см}^3$ ) и кристаллического Si (плотность  $2.33 \text{ г/см}^3$ ).

рованной методом атомного наслаивания. Экспериментальная кривая для этого образца приведена на рис. 4.2а (кружки). В качестве параметров модели были приняты толщина плёнки  $d$ , её плотность  $\rho$ , а также «эффективные толщины» интерфейсов на границах раздела  $\sigma$ , описывающие суммарный эффект шероховатости и взаимодиффузии материалов плёнки и подложки. Оптические постоянные рассчитывались на основе массовой плотности через атомный фактор рассеяния (формула (1.5)). Вклад переходных слоёв на границах раздела в коэффициент отражения учитывался согласно формуле Неве-Кроса (1.57), что соответствует изменению профиля поляризуемости по функции ошибок (1.55). Для соблюдения физической корректности искомого решения на все параметры дополнительно было наложено условие неотрицательности их значений. Минимизация проводилась с использованием алгоритма сверхбыстрого отжига [61].

Простейшей из возможных является модель одиночной однородной плёнки  $\text{HfO}_2$  на однородной подложке  $\text{Si}$ . Массовая плотность подложки предполагалась известной ( $2.33 \text{ г/см}^3$ ). Рассчитанная по данной модели кривая отражения и соответствующий ей профиль действительной части диэлектрической проницаемости приведены на рис. 4.2 (кривая 1). Среднеквадратичное отклонение расчётной кривой отражения от экспериментальных данных при этом составляет  $s = 23\%$ , что существенно превышает экспериментальную ошибку в  $10\%$ . Таким образом, однослойная модель недостаточно точно описывает изучаемую структуру и требует уточнения.

На следующем шаге в модели был учтён слой естественного окисла на поверхности кремниевой подложки. Следует отметить, что толщина такого слоя при естественном окислении кремния в атмосфере не превышает  $1\text{--}2 \text{ нм}$ . Для двухслойной модели  $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (рис. 4.2, кривая 2) точность описания несколько улучшилась; однако значение невязки равно  $s = 18\%$ , что по-прежнему превышает экспериментальную ошибку.

Наконец, в модель был добавлен естественный адгезионный слой, возни-



**Рис. 4.3.** Параметрические проекции для функции невязки трёхслойной модели в проекциях: а) поляризуемость/толщина слоя  $\text{HfO}_2$ ; б) поляризуемость/толщина слоя  $\text{SiO}_2$ ; в) поляризуемость/«эффективная толщина» интерфейса  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Стрелкой отмечено положение глобального минимума.

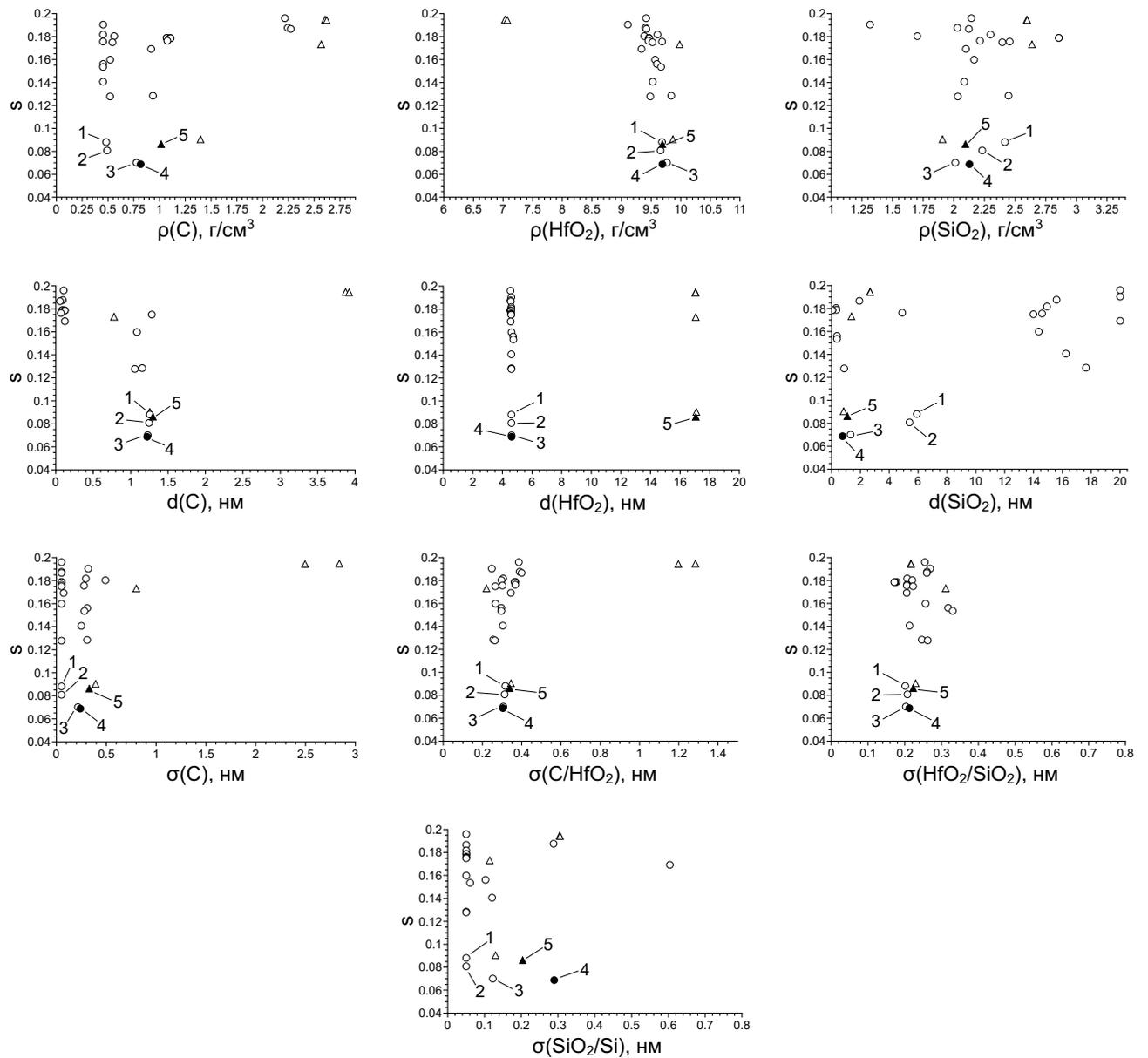
кающий в атмосфере на любой открытой поверхности, состоящий в основном из молекул углеводородов и воды и имеющий толщину порядка единиц нанометров. Для модели  $\text{C}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  среднеквадратичное отклонение расчётной кривой отражения (рис. 4.2а, кривая 3) от эксперимента равно  $s = 7.2\%$ , что укладывается в ошибку измерений. Таким образом, следует ожидать, что обсуждаемые плёнки корректно описываются физически разумной трёхслойной моделью с 10 подгоночными параметрами (рис. 4.2б, кривая 3).

В то же время, как отмечалось в разделах 2.1 и 2.2, даже при малом

числе параметров оптимизация модели является плохо обусловленной задачей и может приводить к неоднозначности получаемого решения. Иллюстрацией служит рис. 4.3, на котором приведены некоторые параметрические проекции  $10 + 1$ -мерной функции невязки на трёхмерное пространство. Видно, что в проекции параметров слоя  $\text{HfO}_2$  (а) минимум хорошо выражен, в то время как для проекций параметров слоя  $\text{SiO}_2$  (б, в) окрестность минимума имеет большую ширину и малый градиент, что обуславливает низкую точность определения соответствующих параметров.

Также необходимо отметить, что даже в случае сравнительно простой трёхслойной модели функция невязки обладает большим набором локальных минимумов. В частности, для обсуждаемой плёнки толщиной 5 нм в результате минимизации при случайных наборах начальных значений параметров с применением алгоритма локального поиска (модифицированный алгоритм Бroyдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [106]) было найдено более 200 локальных минимумов различной глубины, значение функции невязки в них составило 0.07–2.15. Очевидно, что большая часть этих минимумов, в которых значение невязки существенно превышает экспериментальную ошибку, может быть сразу отброшена. Однако проблема выбора решения по-прежнему сохраняется.

Значения локальных минимумов, функция невязки в которых не превышает  $2\Delta R_{exp}/R_{exp} = 20\%$ , в зависимости от каждого из 10 подгоночных параметров для структуры  $\text{C}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$  приведены на рис. 4.4 (кружки). Видно, что в пределы экспериментальной погрешности ( $s < 10\%$ ) попадают сразу три возможных решения, содержащие физически разумные значения подгоночных параметров (точки 1, 2, 3). Следует отметить, что значения параметров слоя  $\text{HfO}_2$  (плотность, толщина и «эффективный переходной слой») практически совпадают во всех представленных на рисунке решениях, в то время как разброс в значениях параметров двух других слоёв существенно больше. В частности,



**Рис. 4.4.** Значения функции невязки  $s$  в минимумах в зависимости от 10 подгоночных параметров, найденные для плёнок  $\text{HfO}_2$  толщиной 5 нм (кружки) и 20 нм (треугольники). Цифрами (1), (2), (3) обозначены локальные минимумы, соответствующие пределам экспериментальной ошибки; (4), (5) – минимумы, найденные посредством глобальной оптимизации. Значения  $\sigma(A/B)$  определяют эффективную ширину границы раздела между соседними слоями  $A$  и  $B$ .

существуют решения с относительно небольшим значением функции невязки в минимуме ( $s < 15\%$ ), приводящие к физически бессмысленным толщинам естественного окисла  $\text{SiO}_2$  в 16–18 нм. Это обусловлено, во-первых, тем, что на энергии излучения 8 кэВ диэлектрические проницаемости  $\text{SiO}_2$  и чистого Si различаются лишь на единицы процентов и, во-вторых, тем, что форма кривой отражения в наибольшей степени определяется существенно более толстым и массивным слоем  $\text{HfO}_2$ , в то время как тонкие и лёгкие окисный и адгезионный слои приводят лишь к появлению слабых особенностей на кривой отражения (врезка на рис. 4.2).

Вариант, соответствующий наименьшему из найденных минимумов (решение 3 на рис. 4.4), является единственным, приводящим к наиболее разумному значению толщины естественного окисла  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 1.5$  нм); в то же время, он практически совпадает с результатом, найденным с применением глобальной оптимизации (решение 4). Таким образом, по-видимому, данное решение можно выбрать в качестве правильного. Однако в общем случае при выборе решения следует соблюдать осторожность, поскольку в ряде случаев математический глобальный минимум может соответствовать физически бессмысленному профилю поляризуемости. Подобный пример обсуждается, в частности, в [104] применительно к исследованию поверхности растущей плёнки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Более корректный подход к однозначному выбору решения из нескольких доступных состоит в том, чтобы сопоставить найденные локальные минимумы для несколько различающихся образцов. Следует ожидать, что значения параметров, общих для обеих плёнок, должны при этом совпасть. В разделе 2.1 было отмечено, что один из вариантов указанного подхода, а именно сопоставление кривых отражения от одинаковых структур, нанесённых на подложки из различных материалов (так называемый разностный подход [51]), позволяет в ряде случаев восстановить фазу амплитудного коэффициента отражения, что упрощает выбор корректного решения обратной задачи. Однако его применение

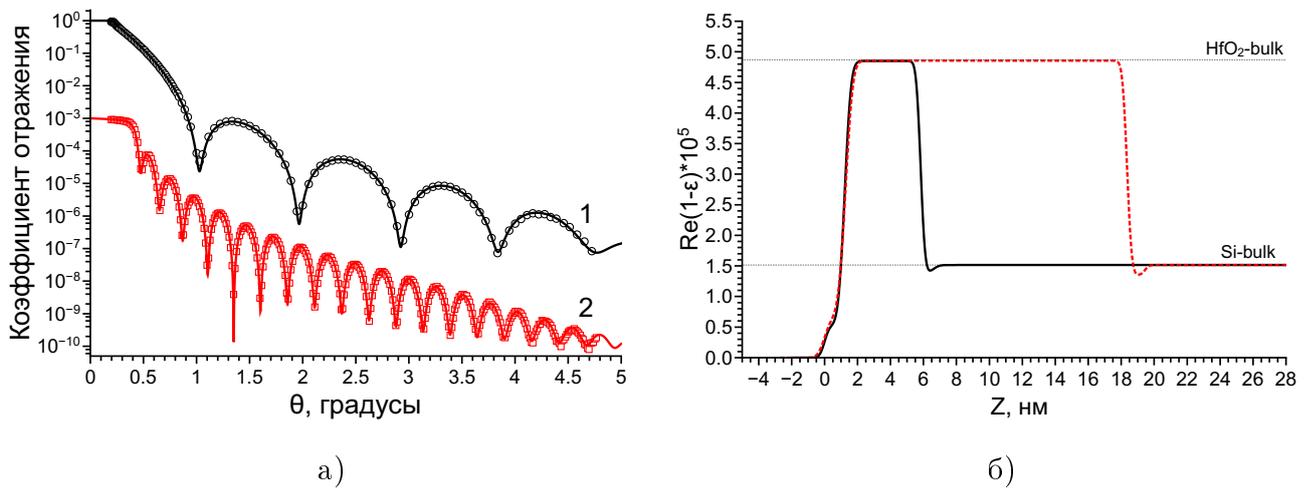
существенно ограничено тем обстоятельством, что рост одной и той же плёнки на различных подложках не всегда протекает единообразно. Поэтому в настоящей работе были рассмотрены плёнки  $\text{HfO}_2$  различной толщины (5 и 20 нм), нанесённые на одинаковые подложки.

Значения найденных локальных минимумов функции невязки для плёнки толщиной 20 нм приведены на рис. 4.4 (треугольники). Следует отметить, что для этой плёнки лишь одно из найденных решений расположено ниже уровня экспериментальной ошибки, что существенно облегчает последующий анализ. Сравнение решений 4 (плёнка толщиной 5 нм) и 5 (плёнка толщиной 20 нм) наглядно демонстрирует, что значения параметров исследованных образцов для них практически совпадают. Исключением является плотность адгезионного слоя, что, вероятно, связано с его слабым влиянием на кривую отражения от толстой плёнки. Таким образом, естественно предположить, что из множества минимумов именно решение 4 для плёнки толщиной 5 нм соответствует реальности; именно оно обсуждается в настоящей работе применительно к профилям поляризуемости соответствующей плёнки.

#### **4.2.2. Сравнение структуры плёнок, полученных различными эпитаксиальными методами**

Экспериментальные кривые отражения от обоих образцов, осаждённых методом атомного наслаивания, представлены на рис. 4.5а. Соответствующие им результаты восстановления профилей поляризуемости по глубине — на рис. 4.5б. Восстановление проводилось по модельному подходу согласно 3-слойному начальному приближению «С/ $\text{HfO}_2$ / $\text{SiO}_2$ /Si-подложка», изложенному в предыдущем подразделе. Значения функции невязки составили 7.2% и 8.6% соответственно.

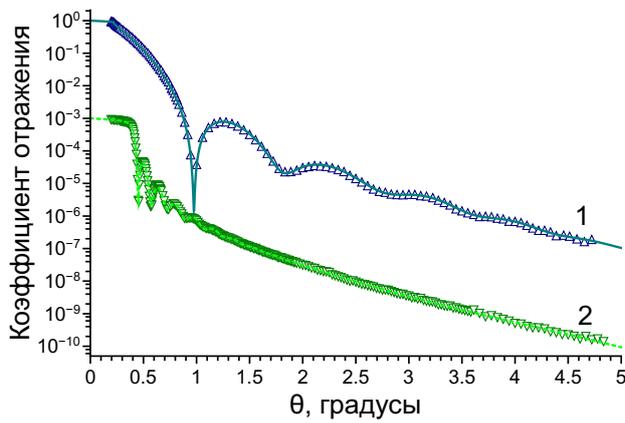
Согласно результатам восстановления, приведённым на рис. 4.5б, толщина



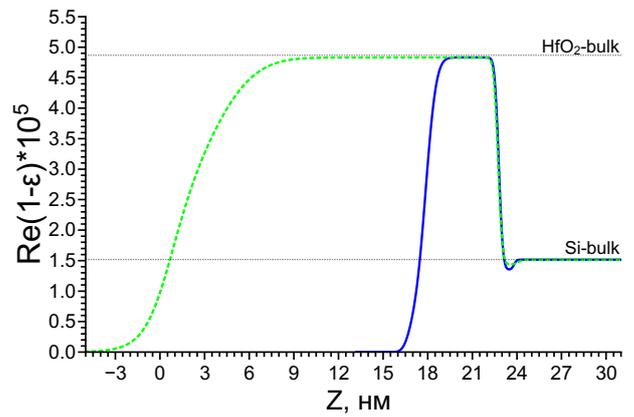
**Рис. 4.5.** (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от плёнок оксида гафния толщиной 5 нм (1) и 20 нм (2), синтезированных по технологии атомного наслаивания. Для ясности кривая 2 смещена по вертикали на фактор 1000. (б) Профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения. Профиль плёнки толщиной 5 нм (сплошная линия) идентичен профилю 3-слойной модели на рис. 4.2б. Горизонтальные линии соответствуют оптическим постоянным массивных  $HfO_2$  и Si.

обеих слоёв  $HfO_2$  оказалась незначительно меньшей, чем предполагал изготовитель, и составила 4.6 нм и 17.1 нм соответственно. В то же время плотность плёнки по глубине практически постоянна, а характерные параметры переходных слоёв на границах раздела не превышают 0.2 нм, что соответствует значениям эффективной высоты шероховатости. Это свидетельствует о высоком качестве формируемой структуры. Толщина слоя  $SiO_2$  на поверхности кремниевой подложки составляет около 1 нм, что соответствует естественному окислу.

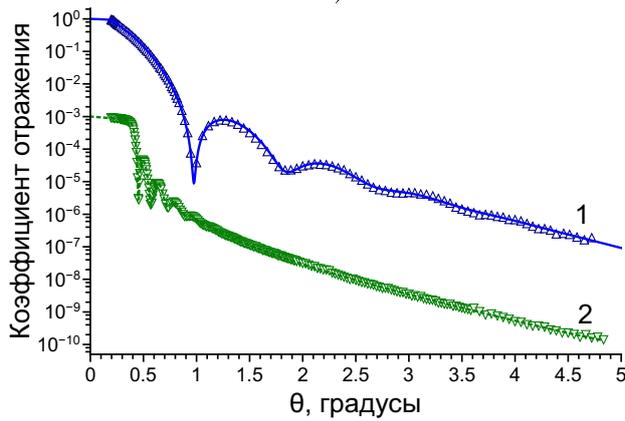
В свою очередь, восстановление профилей поляризуемости для образцов, осаждённых методом гидридной эпитаксии, приводит к двум фундаментально различным вариантам решения (рис. 4.6). В обоих случаях значение функции невязки составляет 6.6% для тонкой и 5.8% для толстой плёнки соответственно. Осцилляции Киссига на кривых отражения быстро затухают, что указывает на присутствие сильно нарушенных интерфейсов; однако вследствие наличия фазовой проблемы невозможно однозначно определить, какая именно из границ



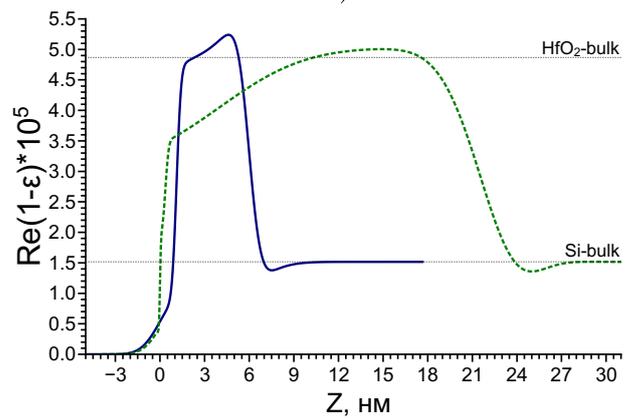
а)



б)



в)



г)

**Рис. 4.6.** (а),(в) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от плёнок оксида гафния толщиной 5 нм (1) и 20 нм (2), синтезированных по технологии гидридной эпитаксии. Для ясности кривая 2 смещена по вертикали на фактор 1000. (б),(г) Профили поляризуемости, соответствующие двум вариантам восстановления по экспериментальным кривым отражения. Горизонтальные линии соответствуют оптическим постоянным массивных  $\text{HfO}_2$  и Si.

раздела размыта.

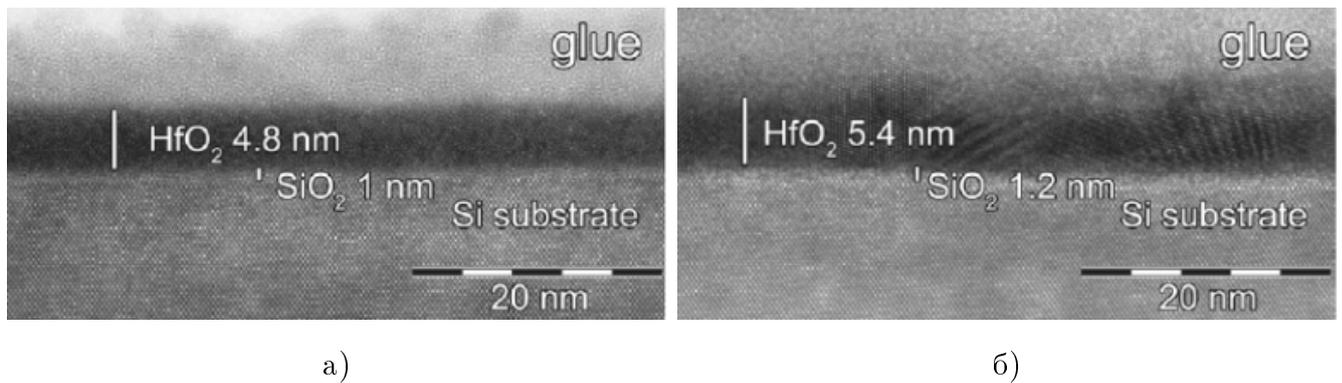
Первый вариант решения (рис. 4.6а,б) соответствует постоянной плотности слоёв  $\text{HfO}_2$  по толщине, но толстому переходному слою пониженной плотности на внешней поверхности. Границы раздела плёнка-подложка, а также естественные окисные слои  $\text{SiO}_2$  на поверхности подложки практически идентичны для обеих плёнок, что свидетельствует в пользу правильности данного решения. Однако характерные параметры  $\sigma$  внешнего интерфейса составляют 0.57 нм для тонкой и более 2.5 нм для толстой плёнки, что существенно превосходит зна-

чения эффективной высоты шероховатости внешних поверхностей, полученные из измерений диффузного рассеяния.

Второй вариант решения (рис. 4.6в,г), наоборот, приводит к существенно-му размытию интерфейса плёнка-подложка. Поляризуемость самих плёнок при этом сильно неоднородна и в глубине превосходит поляризуемость массивного  $\text{HfO}_2$  на 5–12%; помимо этого, толщина слоя  $\text{SiO}_2$  на внутренней границе раздела почти втрое превышает толщину окисла, формирующегося на поверхности кремния естественным путём. В то же время в ряде работ по исследованию систем  $\text{HfO}_2/\text{Si}$  методами рентгенофазного анализа, эллипсометрии и фотоэлектронной спектроскопии [107, 108] утверждается, что при осаждении оксида гафния на кремниевую подложку по технологии гидридной эпитаксии на границе раздела между плёнкой и подложкой формируется аморфный силикат гафния  $\text{HfSiO}_4$ , плотность которого составляет  $10.8 \text{ г/см}^3$ .

По результатам одной лишь рентгеновской рефлектометрии ни одно из найденных решений нельзя признать однозначно верным; таким образом, для выбора корректного варианта необходимо привлекать дополнительные методы исследования. В работе [109] обсуждаемые плёнки были изучены методами высокоразрешающей дифрактометрии, а также рефлектометрии в мягком рентгеновском диапазоне на синхротронном источнике. Согласно представленным в этой публикации результатам, при осаждении оксида гафния по технологии атомного наслаивания формируется полностью однородная аморфная плёнка, однако при осаждении по технологии гидридной эпитаксии сформированный слой является поликристаллическим и химически неоднородным по глубине.

В свою очередь, в работе [110] приведены результаты исследования обсуждаемых плёнок толщиной 5 нм посредством просвечивающей электронной микроскопии. Согласно данным ПЭМ (рис. 4.7), для обеих технологий синтеза плотность слоя  $\text{HfO}_2$  однородна по глубине, а граница раздела плёнка-подложка остаётся резкой; в то же время внешняя поверхность плёнки, синтезированной



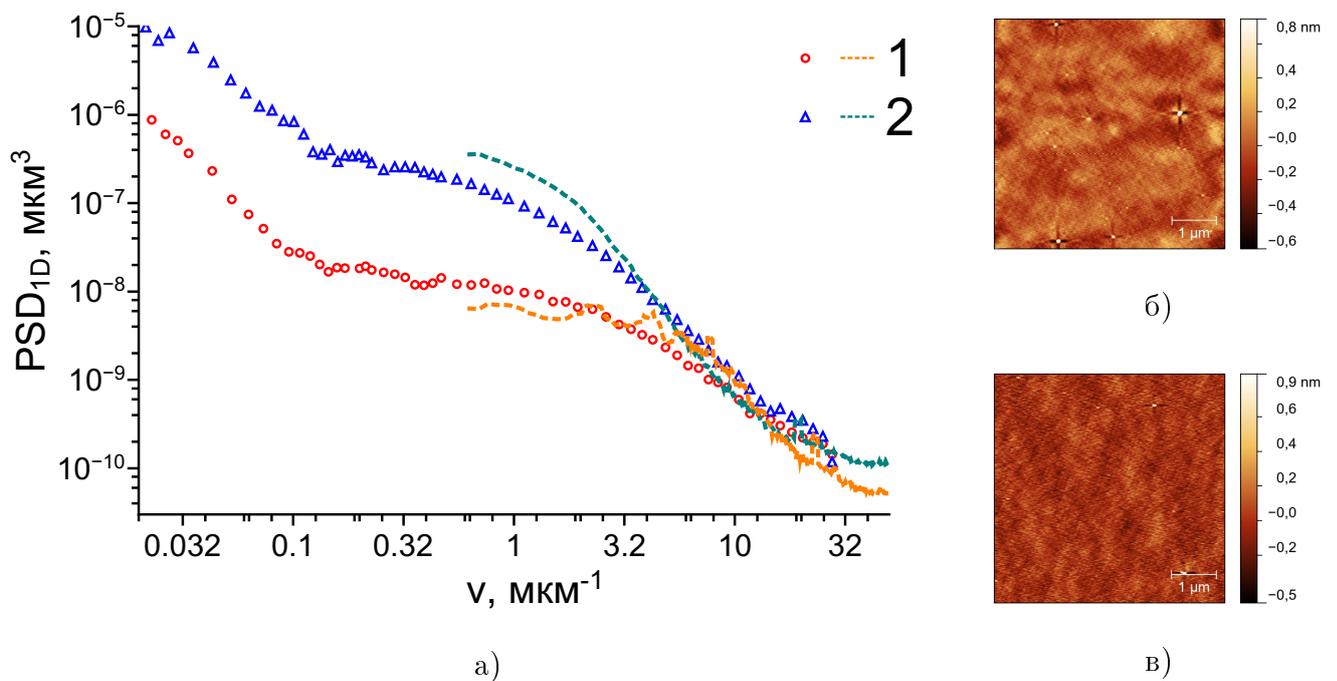
**Рис. 4.7.** Изображения внутренней структуры плёнок  $\text{HfO}_2$  толщиной 5 нм, синтезированных методами (а) атомного наслаивания и (б) гидридной эпитаксии по данным просвечивающей электронной микроскопии (из работы [110]).

методом гидридной эпитаксии, существенно разрыхлена. Таким образом, на основании дополнительных данных о внутренней структуре изучаемых образцов следует выбрать первый вариант решения (рис. 4.6а,б).

Используя полученные распределения поляризуемости по глубине, скорректируем расчёт PSD-функций шероховатости из раздела 4.1. Следует отметить, что в случае нерезкой границы раздела нельзя однозначно определить значение скачка поляризуемости, поэтому вместо упрощённой формулы (1.51) необходимо использовать более общее уравнение (1.49).

Уточнённые PSD-функции шероховатости внешней поверхности плёнок толщиной 20 нм приведены на рис. 4.8а (точки). Эффективная шероховатость в интервале пространственных частот  $[0.03 \dots 30]$   $\text{мкм}^{-1}$  для плёнки, синтезированной атомным наслаиванием, составляет  $2.2 \text{ \AA}$ , что практически совпадает со значением, рассчитанным без учёта профиля поляризуемости. В свою очередь, для плёнки, синтезированной гидридной эпитаксией, значение эффективной шероховатости в том же интервале частот превышает  $6.4 \text{ \AA}$ . Отметим, что полученный результат хорошо согласуется с независимым расчётом PSD-функций по данным атомно-силовой микроскопии (рис. 4.8а, пунктирные линии).

Дальнейшее применение самосогласованного подхода существенно осложняется тем обстоятельством, что для коррекции угловой зависимости коэффи-



**Рис. 4.8.** а) 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 с учётом восстановленных профилей поляризуемости (рис. 4.5б, 4.6б); линии — расчёт по данным атомно-силовой микроскопии. б), в) АСМ-изображения поверхностей плёнок. Данные АСМ предоставлены Муслимовым А. Э. (ИК РАН)

циента отражения от плёночной структуры с учётом рассеяния необходимо знать не только спектры шероховатости плёнки  $PSD_{ff}$  и подложки  $PSD_{ss}$ , но и статистическую функцию корреляции между ними  $PSD_{sf}$  [44]. Поскольку эта информация не была доступна в рамках проведённых экспериментов, следующее уточнение профилей поляризуемости не проводилось. Тем не менее, полученные результаты позволяют утверждать, что при синтезе тонких плёнок методом гидридной эпитаксии внешняя поверхность полученной структуры является существенно более шероховатой, чем при синтезе методом атомного наслаивания.

### 4.3. Заключение

Исследование тонких плёнок оксида гафния различной толщины на кремниевых подложках, синтезированных различными методами, показало, что эффективная шероховатость внешней поверхности слоя, осаждённого методом атомного наслаивания, составляет порядка  $2 \text{ \AA}$  что близко к шероховатости использованной подложки по данным производителя. В свою очередь, эффективная шероховатость слоя, синтезированного методом гидридной эпитаксии, существенно превосходит шероховатость исходной подложки. Статические скэйлинговые экспоненты, найденные в результате анализа PSD-функций шероховатости внешней поверхности плёнок толщиной  $20 \text{ нм}$ , для образца, синтезированного методом атомного наслаивания, соответствуют предсказаниям уравнения Курамото-Сивашинского, а для образца, синтезированного методом гидридной эпитаксии — предсказаниям уравнения молекулярно-лучевой эпитаксии.

Поиск модельного описания внутренней структуры исследованных плёнок приводит к сравнительно простой трёхслойной модели  $\text{C}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -подложка. Тем не менее, даже для такой модели получаемое решение является неоднозначным. Показано, что для выбора корректного решения необходимо проводить сравнение нескольких плёнок, различных по толщине, а также привлекать результаты исследования тех же образцов с использованием других методов.

Анализ восстановленных профилей поляризуемости плёнок, синтезированных различными методами, демонстрирует, что в процессе атомного наслаивания формируется плёнка  $\text{HfO}_2$  однородной плотности и высокого качества, хотя её реальная толщина на  $10\text{--}14\%$  меньше предсказанной из параметров синтеза. Как следствие, атомное наслаивание является наиболее подходящим методом для синтеза плёнок высокой степени совершенства.

В свою очередь, в процессе осаждения плёнки по технологии гидридной

эпитаксии плотность формируемого слоя  $\text{HfO}_2$  сравнительно однородна, однако на её внешней границе раздела присутствует толстый переходной слой, соответствующий увеличению шероховатости поверхности. Соответственно, применение гидридной эпитаксии плохо подходит для синтеза слоёв, к которым предъявляются жёсткие требования качества.

# Исследование структуры приповерхностных неоднородных слоёв различной природы

Глава посвящена экспериментальным рефлектометрическим исследованиям структуры поверхностей и приповерхностных слоёв твердотельных и жидких образцов.

В разделе 5.1 рассмотрены полированные подложки из лейкосапфира, подвергнутые высокотемпературному отжигу. С физической точки зрения, каждая из таких подложек представляет собой гомогенную структуру с единственной границей раздела — поверхностью; неоднородности в приповерхностном слое обусловлены отклонениями плотности от идеальной однородной среды постоянного химического состава. Благодаря этому распределение поляризуемости, восстанавливаемое методом рефлектометрии, эквивалентно распределению массовой плотности материала по глубине.

В разделе 5.2 представлены результаты по изучению строения приповерхностного слоя жидких кремнезольей, а также изменений в этом слое, возникающих при нанесении на кремнезоль поверхность активного вещества — фосфолипида. Структура приповерхностных слоёв коллоидных систем обусловлена эффектом диэлектрического изображения, возникающими вследствие резкого скачка диэлектрической проницаемости на границе раздела воздух-жидкость. Однако при этом внутренние границы раздела между формирующимися внутренними слоями заведомо являются размытыми, а их конфигурация чувствительна к состоянию поверхности жидкости.

## 5.1. Полированные сапфировые подложки

Применение для полировки лейкосапфира технологий химико-механической полировки, как правило, приводит к возникновению на полируемой поверхности аморфизированного нарушенного слоя. С целью рекристаллизации нарушенных слоёв сапфировые подложки в ходе финишной обработки подвергаются высокотемпературному отжигу.

В ходе работ по анализу влияния температурной обработки на характер рельефа нами были исследованы два комплекта полированных 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 отожджены при различных условиях. Первый комплект (условное обозначение Р-51) был отожджён на воздухе при температуре 1400 °С; второй комплект (условное обозначение У-02) был отожджён в вакууме при температуре 900 °С.

Следует отметить, что применению модельного подхода для реконструкции приповерхностных слоёв препятствует неоднозначность построения модели. Поскольку технологический процесс полировки поверхности неравномерен и, как правило, приводит к аморфизации нарушенного слоя, то поиск аналитической функции, корректно описывающей профиль поляризуемости в переходном слое модели, является нетривиальной задачей. Таким образом, необходимо использовать подходы, не зависящие от априорных знаний об образце — в частности, восстановление приповерхностных слоёв сапфира далее проводилось в рамках подхода АПКО (раздел 2.4).

Для наиболее корректного извлечения информации о строении приповерхностного слоя был проведён совместный анализ угловых зависимостей коэффициента отражения и индикатрис диффузного рассеяния в рамках самосогласо-

ванного подхода [44], алгоритм которого был изложен выше в разделе 2.6.

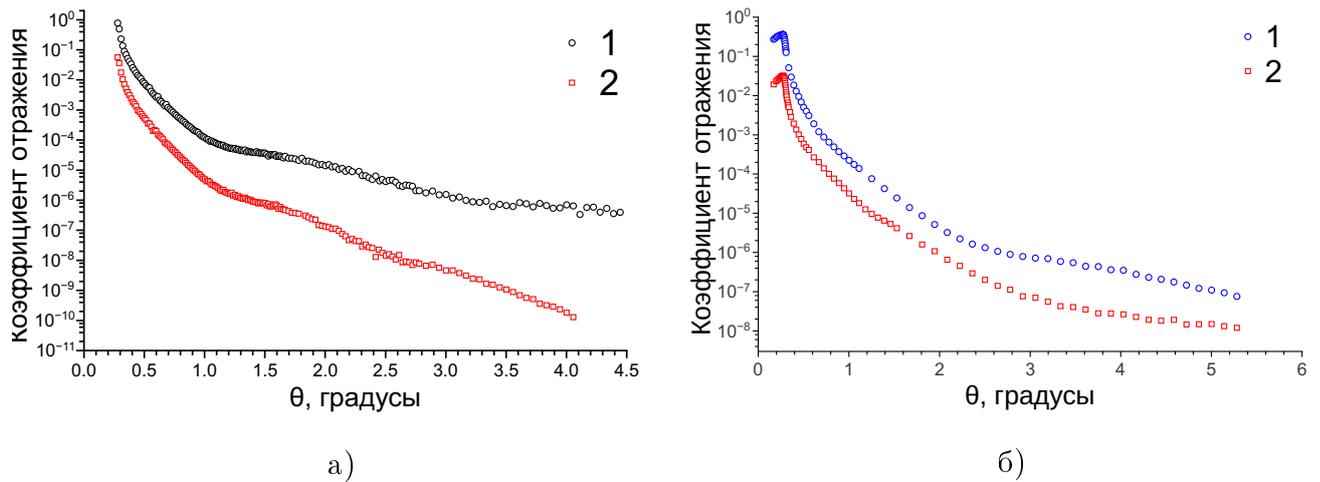
Измерения были проведены на  $K_\alpha$ -линии меди (что соответствует длине волны  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  и энергии излучения 8052 эВ). Коэффициент отражения измерен в угловом интервале  $0 \dots 5^\circ$  (рис. 5.1); индикатрисы рассеяния измерены в угловом интервале  $0 \dots 3^\circ$  при угле скольжения зондирующего пучка  $0.22^\circ$  (рис. 5.2). С целью дополнительного контроля изотропности поверхности измерения диффузного рассеяния проводились в двух перпендикулярных азимутальных ориентациях для каждого из образцов; при дальнейшей реконструкции по самосогласованному алгоритму PSD-функции шероховатости рассчитывались из индикатрис рассеяния, отснятых в той же азимутальной ориентации, что и кривые отражения.

Асимптотики экспериментальных кривых отражения спадают в среднем *приблизительно* по закону  $\sin^4 \theta \dots \sin^5 \theta$ ; это свидетельствует, что в структуре всех образцов присутствует как минимум одна особая точка нулевого порядка, соответствующая поверхности, при этом отклонение асимптотик от строгой зависимости  $\sin^4 \theta$  обусловлено, по-видимому, рассеянием на шероховатостях. Таким образом, в ходе восстановления структуры предполагалось наличие единственной шероховатой границы раздела, поляризуемость на которой изменялась скачкообразно.

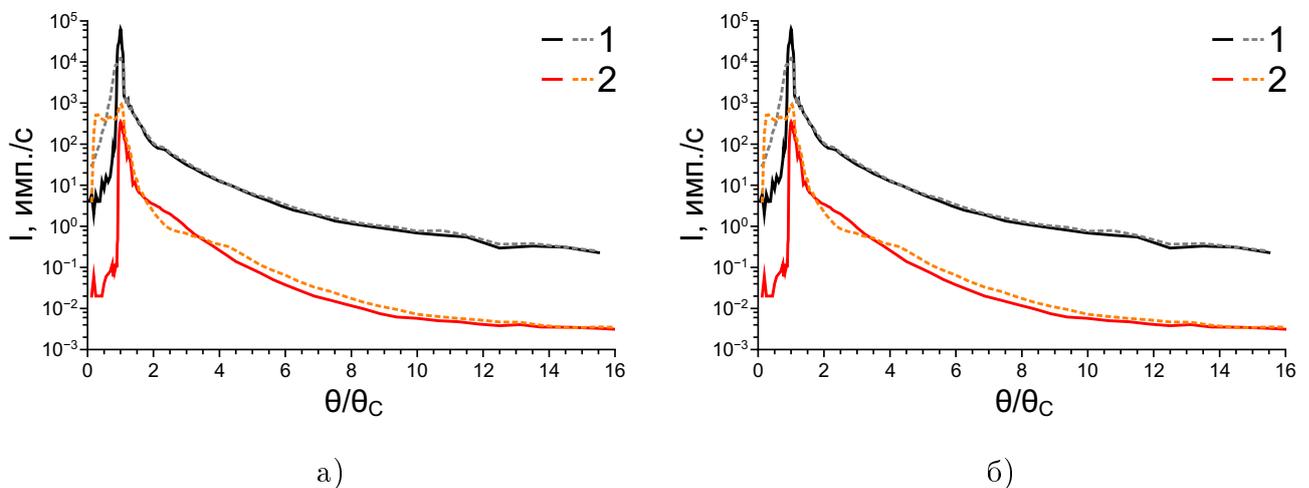
Восстановленные профили поляризуемости и PSD-функции шероховатости поверхности исходного фрагмента пластины Р-51 для первых пяти итера-

№ итерации	1	2	3	4	5	6
$\sigma_{orig}, \text{ \AA}$	3.85	3.28	3.39	3.42	3.41	<b>3.41</b>
$\sigma_{anneal}, \text{ \AA}$	5.96	5.43	5.64	5.66	5.53	<b>5.52</b>

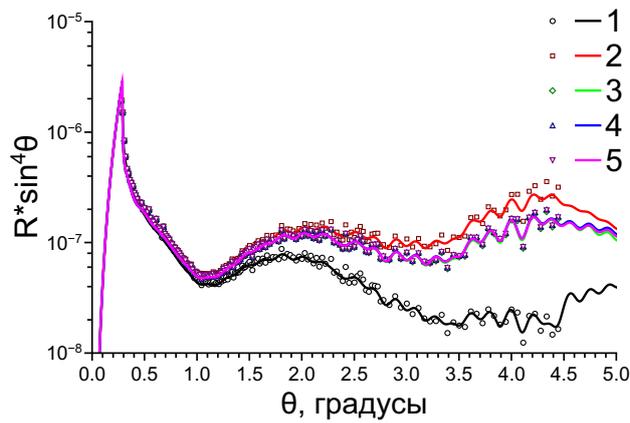
**Таблица 5.1.** Значения эффективной высоты шероховатости образца Р-51, рассчитанные в интервале  $\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$  для нескольких последовательных итераций процедуры восстановления.



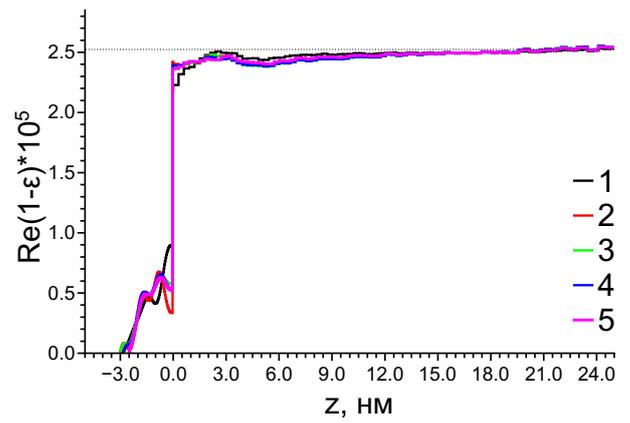
**Рис. 5.1.** (а) Экспериментальные кривые отражения от исходного (1) и отожжённого при 1400 °С (2) фрагментов пластины Р-51. (б) Экспериментальные кривые отражения от исходного (1) и отожжённого при 900 °С (2) фрагментов пластины У-02. Для ясности кривые на обоих графиках смещены по вертикали на фактор 10.



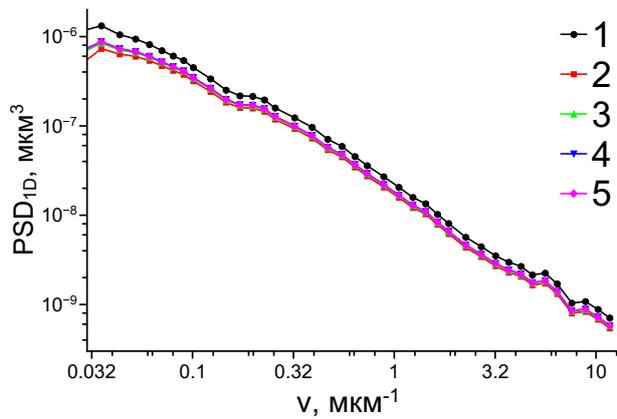
**Рис. 5.2.** (а) Угловые распределения интенсивности рассеяния от исходного (1) и отожжённого (2) фрагментов пластины Р-51. (б) Угловые распределения интенсивности рассеяния от исходного (1) и отожжённого (2) фрагментов пластины У-02. Угол скольжения зондирующего пучка 0.22°. Пунктирными линиями обозначены результаты измерений в перпендикулярной азимутальной ориентации образцов. Для ясности кривые на обоих графиках смещены по вертикали на фактор 100.



а)



б)



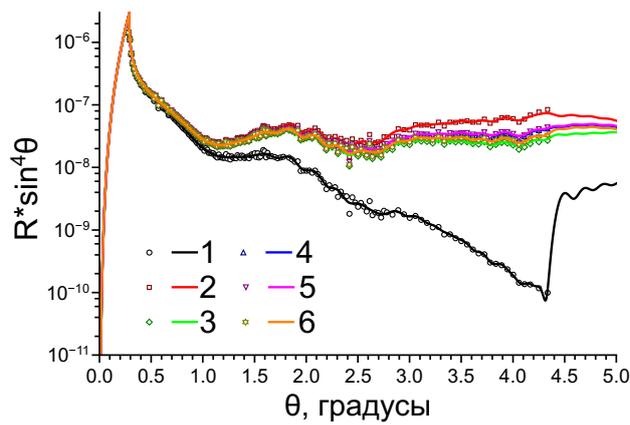
в)

**Рис. 5.3.** (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от исходного фрагмента пластины Р-51, приведённые к  $\sin^4 \theta$ , для первых пяти итераций самосогласованного подхода. (б) Восстановленные профили поляризуемости с учётом рассеяния. (в) PSD-функции, рассчитанные с учётом профилей поляризуемости. Нумерация кривых соответствует порядковым номерам итераций.

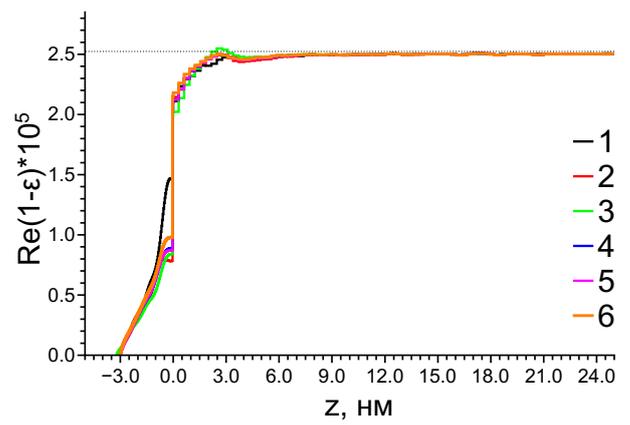
ций самосогласованного подхода приведены на рис. 5.3. Расхождения между результатами четвёртой и пятой итераций как для профиля поляризуемости, так и для PSD-функции не превышают 1%, а результаты последующих итераций практически совпадают между собой. В свою очередь, значения эффективной высоты шероховатости поверхности в интервале пространственных частот  $\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$  приведены в табл. 5.1 (первая строка).

Отметим, что при внесении в кривую отражения поправки на диффузное рассеяние на шероховатостях её асимптотика с каждой последующей итерацией приближается к строгой зависимости  $\sin^4 \theta$ . Это свидетельствует о том, что учёт шероховатости в ходе процедуры восстановления проведён корректно.

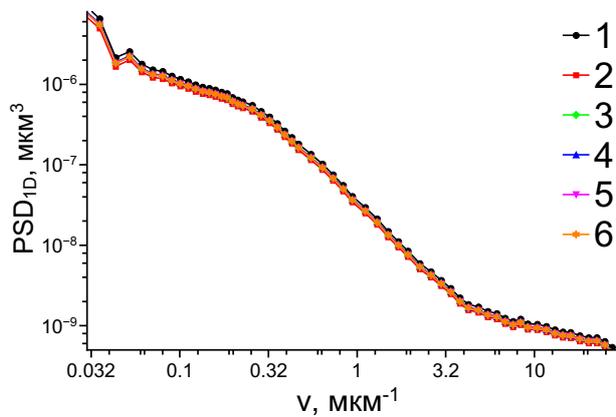
Результаты восстановления профиля поляризуемости и PSD-функции



а)



б)

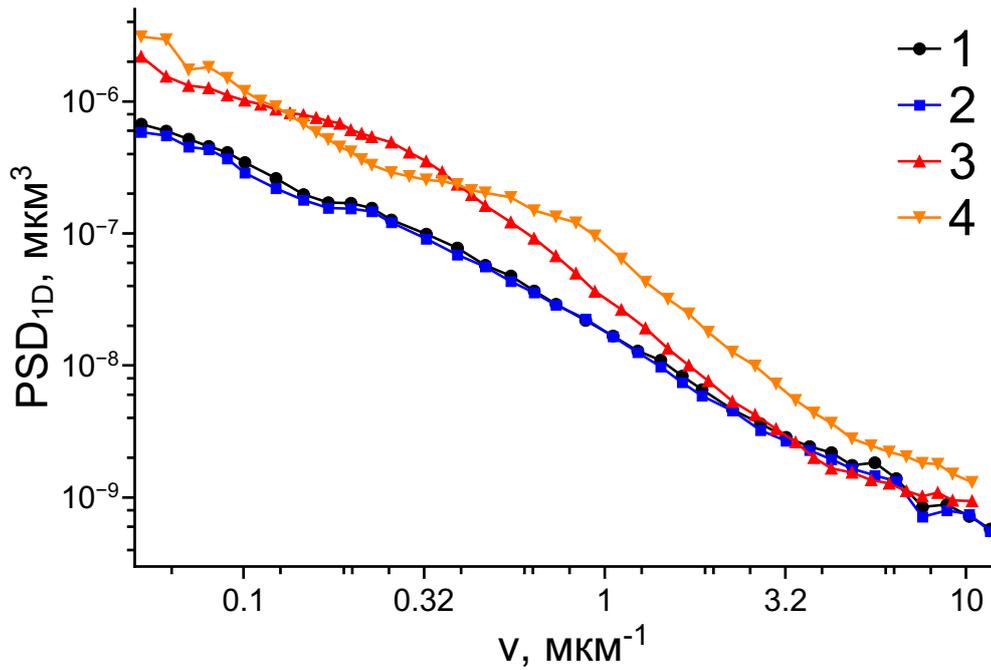


в)

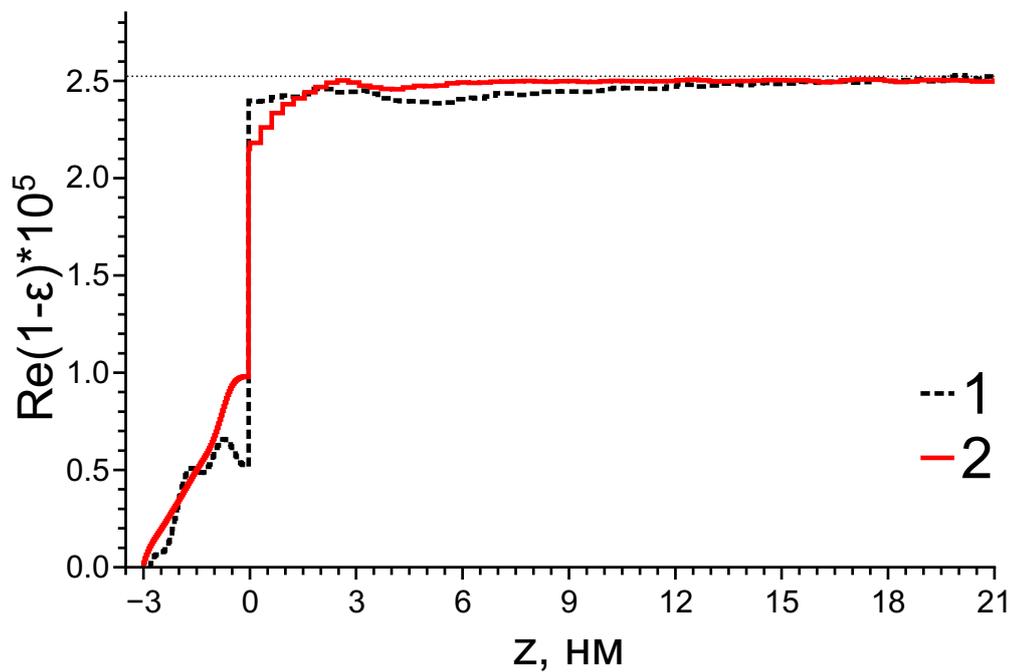
**Рис. 5.4.** (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от отожжённого фрагмента пластины Р-51, приведённые к  $\sin^4 \theta$ , для первых шести итераций самосогласованного подхода. (б) Восстановленные профили поляризуемости с учётом рассеяния. (в) PSD-функции, рассчитанные с учётом профилей поляризуемости. Нумерация кривых соответствует порядковым номерам итераций.

шероховатости для фрагмента, отожжённого при  $1400^\circ\text{C}$ , представлены на рис. 5.4; видно, что самосогласованный алгоритм сходится в течение шести итераций. Соответствующие эффективные высоты шероховатости поверхности приведены в табл. 5.1 (вторая строка).

Сравнение PSD-функций, рассчитанных для фрагментов пластины Р-51 до и после отжига, приведено на рис. 5.5. Расчёт PSD-функций в перпендикулярном направлении проведён с учётом профилей, рассчитанных в рамках самосогласованного подхода. Видно, что для исходного образца PSD-функции в различных азимутальных направлениях (кривые 1 и 2) практически совпадают, т. е. поверхность является изотропной; эффективная шероховатость в интервале пространственных частот  $\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$  при этом составляет



**Рис. 5.5.** PSD-функции шероховатостей, извлечённые для исходного фрагмента пластины лейкосапфира Р-51 в азимутальной ориентации 0 (1) и  $\pi/2$  (2), а также фрагмента, отожжённого при 1400 °С, в азимутальной ориентации 0 (3) и  $\pi/2$  (4).

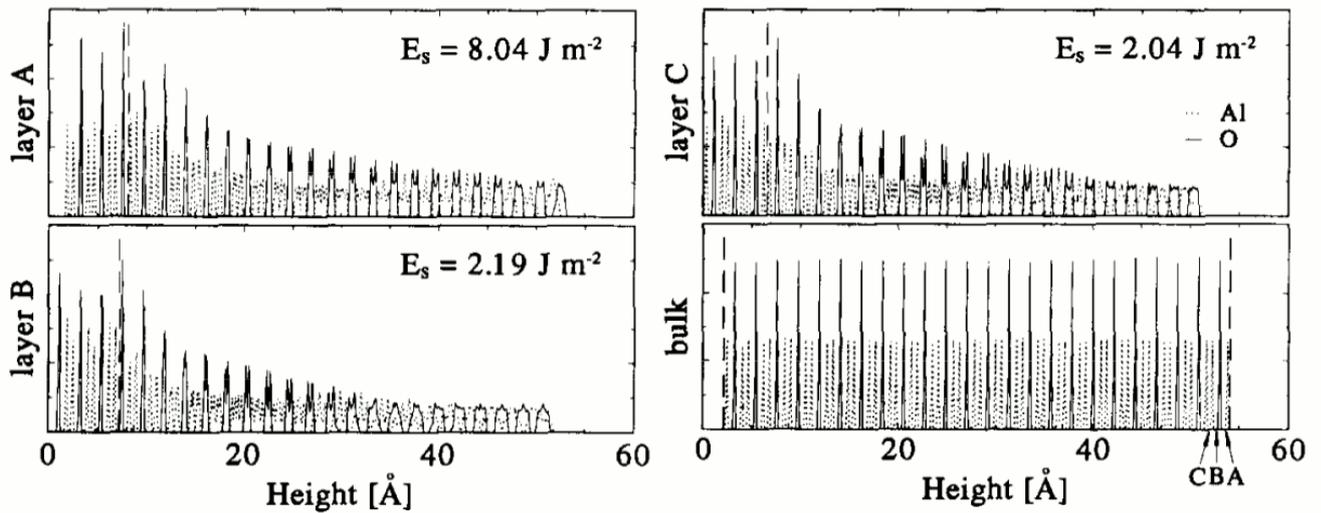


**Рис. 5.6.** Профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения для исходного фрагмента пластины лейкосапфира Р-51 (1), а также отожжённого при 1400 °С (2). Горизонтальная линия соответствует табличному значению поляризуемости однородного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

$3.4 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . Однако после отжига при  $1400^\circ\text{C}$  в воздушной среде эффективное значение шероховатости в той же области пространственных частот возрастает до  $5.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ . При этом PSD-функции, рассчитанные для этого образца в перпендикулярных азимутальных ориентациях, существенно различаются (кривые 3 и 4); рельеф поверхности становится анизотропным. Предположительно, это связано с процессом наноструктурирования поверхности сапфира, указанным выше в разделе 3.2, однако в отсутствие разориентации среза относительно кристаллографической плоскости (0001) формирования выраженных наноступеней не наблюдается. Отметим, что в ряде работ (например, [111]) утверждается, что ступенчатый рельеф на поверхности сапфира с малой разориентацией возможно получить, отжигая образец при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$ .

Согласно восстановленным профилям поляризуемости (рис. 5.6), на поверхности исходного образца (кривая 1) присутствует нарушенный слой глубиной 10 нм, плотность которого на 5–6% ниже объёмного значения. По-видимому, этот слой сформирован в ходе химико-механической полировки поверхности. В свою очередь, на образце, отожжённом при  $1400^\circ\text{C}$  на воздухе (кривая 2), толщина нарушенного слоя уменьшается до 3 нм, однако при этом его плотность снижена более чем на 10% по сравнению с объёмной. Таким образом, в результате отжига в воздушной среде приповерхностный слой «разрыхляется» почти в 2 раза. Также следует отметить, что поляризуемость слоя адсорбционного загрязнения на поверхности образца в результате отжига существенно возрастает.

Существует ряд теоретических работ, в которых морфология приповерхностного слоя лейкосапфира анализируется на атомном уровне с помощью молекулярно-динамических расчётов [112, 113]; в частности, утверждается, что аморфизированный переходной слой глубиной 5 нм формируется даже на свободно сколотой поверхности, при этом его поверхностная энергия и распределение атомной плотности по глубине различаются в зависимости от плоскостей упаковки кристаллической ячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в направлении [0001], по которым про-

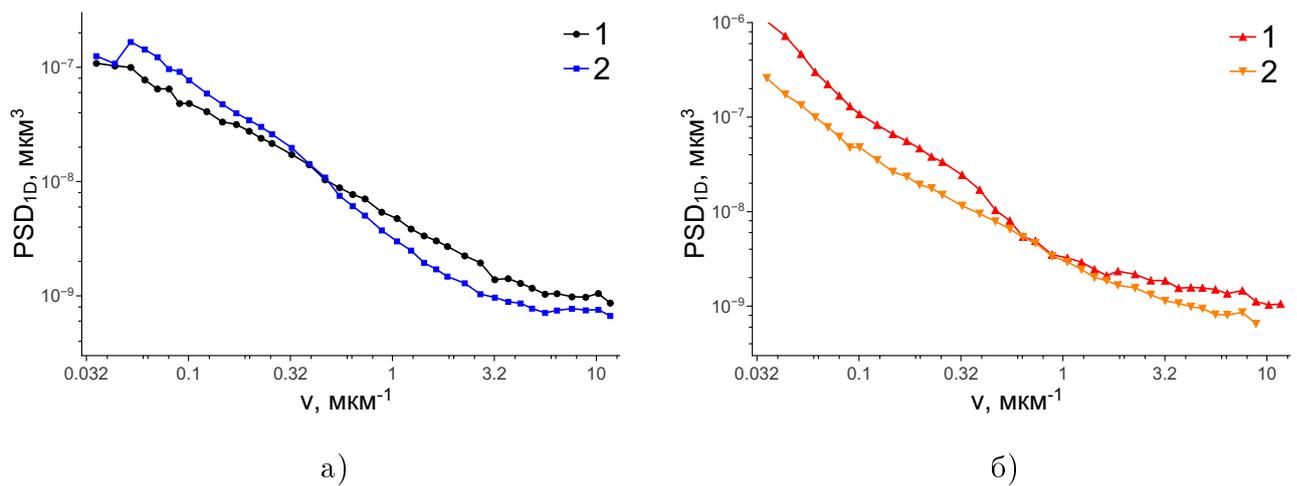


**Рис. 5.7.** Распределение атомов в приповерхностном слое лейкосапфира в направлении (0001) по результатам молекулярно-динамических расчётов (из работы [112]). А, В, С – плоскости упаковки алюминия и кислорода,  $E_s$  – поверхностная энергия (Дж/м<sup>2</sup>).

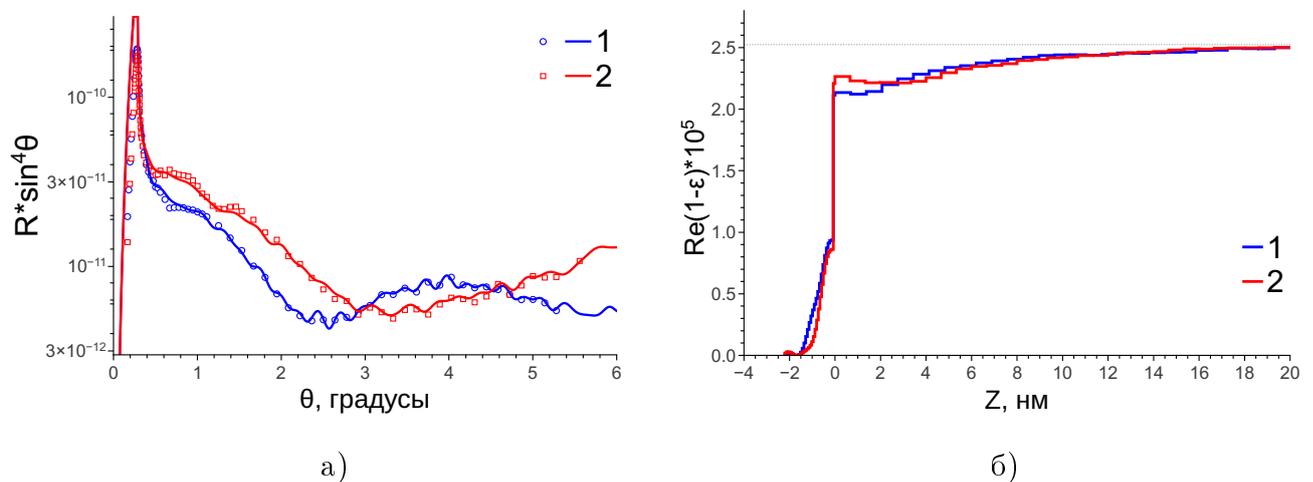
изведён скол. Таким образом, восстановленный нами профиль поляризуемости в нарушенном слое после отжига (кривая 2 на рис. 5.6) качественно согласуется с теоретическим представлением о строении переходного слоя на поверхности лейкосапфира ориентации (0001), соответствующим выходу на поверхность плоскости упаковки атомов алюминия (рис. 5.7).

Помимо этого, в ряде публикаций методом молекулярно-динамических расчётов анализируется взаимодействие поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) с адсорбированными парами воды [114, 115]. В данных работах указывается, что при температурной релаксации поверхности сапфира возможна диффузия атомов водорода из адсорбированной водяной плёнки в приповерхностный слой подложки, приводящая к его разрыхлению. Интенсивность процесса диффузии также зависит от плоскости упаковки структуры, по которой произведён скол поверхности.

Для случая образца У-02 сравнение PSD-функций шероховатости, рассчитанных до и после отжига при 900 °С в вакууме, приведено на рис. 5.8. Видно, что рельеф поверхности исходного образца является анизотропным; значение эффективной шероховатости в интервале пространственных частот



**Рис. 5.8.** PSD-функции шероховатостей, извлечённые для (а) — исходного и (б) — отожжённого в вакууме при 900 °С фрагментов пластины лейкосапфира У-02 в азимутальной ориентации 0 (1) и  $\pi/2$  (2).



**Рис. 5.9.** (а) Скорректированные экспериментальные (точки) и расчётные (линии) кривые отражения от исходного (1) и отожжённого в вакууме при 900 °С (2) фрагментов пластины У-02. (б) Восстановленные профили поляризуемости с учётом рассеяния.

$\nu = [0.05 \dots 10] \text{ мкм}^{-1}$  составляет  $1.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . В результате отжига анизотропия рельефа увеличивается, эффективная высота шероховатости также возрастает до  $1.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$ .

Сравнение результатов восстановления профилей поляризуемости представлено на рис. 5.9. На исходном образце присутствует нарушенный слой пониженной плотности глубиной более 15 нм, предположительно сформированный в ходе химико-механической полировки. После термообработки глубина и общая конфигурация нарушенного слоя изменяется незначительно; это указывает, что

температура отжига 900 °С недостаточна для глубокой релаксации нарушенных слоёв сапфира. В то же время поляризуемость приповерхностной области толщиной 3 нм после отжига в вакууме возрастает на 5–7%; данный результат противоположен эффекту, наблюдаемому при отжиге в воздушной среде.

В литературе известно, что поверхность лейкосапфира ориентации (0001) может формировать несколько фаз с различной степенью разупорядочения, переходы между которыми происходят при температурной обработке поверхности при различных условиях [116, 117]. В частности, при отжиге и температурной релаксации сапфира в вакууме приповерхностный слой обедняется атомами кислорода, что приводит к возрастанию относительной доли алюминия в структуре и соответствующему увеличению поляризуемости.

Таким образом, сопоставление полученных нами профилей распределения поляризуемости (и соответствующей ей массовой плотности) по глубине при термообработке в различных условиях позволяет предположить, что в процессе отжига лейкосапфировых подложек во всех случаях происходит частичное упорядочение рельефа, однако релаксация нарушенных слоёв наблюдается только при температурах отжига порядка 1400 °С.

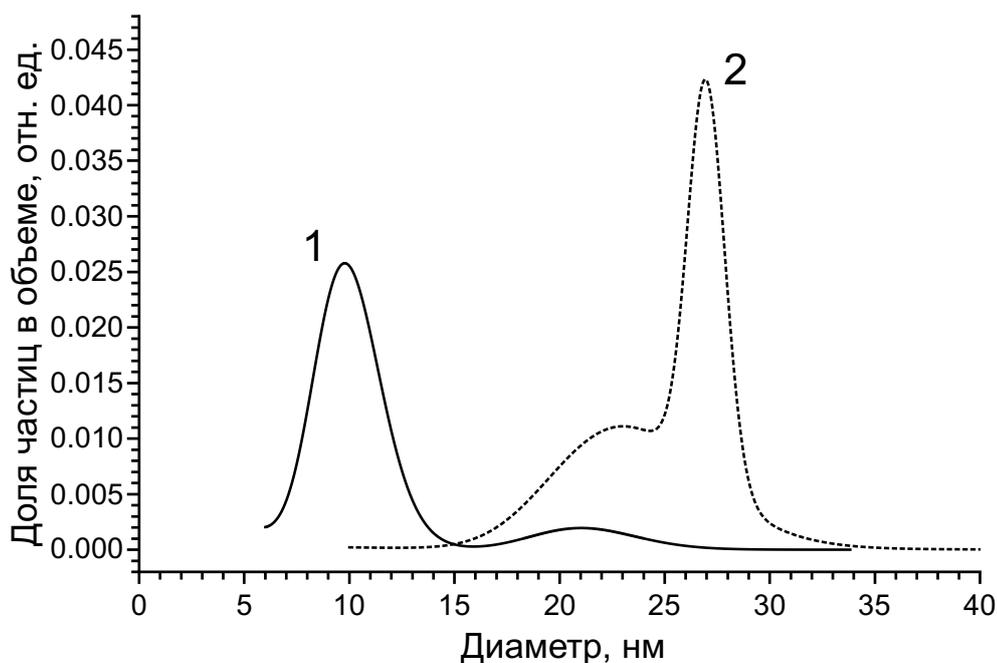
## 5.2. Липидные плёнки на кремнезоле

### 5.2.1. Ионные жидкости. Эффект приповерхностного расслоения.

Кремнезоль представляет собой коллоидный раствор наночастиц  $\text{SiO}_2$  в воде, содержащей небольшое количество  $\text{NaOH}$  [118]. В подобных растворах наночастицы накапливают отрицательный электростатический заряд в результате гидратации, что обуславливает сильную поляризацию границы раздела жидкость–воздух. Как следствие, ряд макроскопических параметров (в частности, сила поверхностного натяжения) зависит от размеров частиц [119, 120]. Помимо этого, удельный заряд наночастиц превосходит заряд стабилизирующих катионов  $\text{Na}^+$  в  $\sim 10^3$  раз, что приводит к существенной разнице в силах «электростатического изображения» на поверхности и, как следствие, эффекту приповерхностного расслоения [121, 122].

К настоящему моменту анализ эффекта расслоения на поверхности ионных жидкостей по данным рентгеновской рефлектометрии проводился, как правило, в рамках эмпирической модели двойного заряженного слоя. В работах [121, 123] были оценены её основные структурные параметры (толщина слоя и концентрация частиц в нём), а также качественно проанализирована их зависимость от радиуса стабилизирующих щелочных ионов.

В настоящей работе было проведено исследование тонкой структуры приповерхностного расслоения в кремнезоле и уточнено распределение пространственного заряда по глубине. В качестве образцов нами были использованы стандартные коллоидные растворы Ludox SM-30 (30%  $\text{SiO}_2$  и 0.2%  $\text{Na}$  по массе, удельная плотность  $1.25 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$ ) и Ludox TM-50 (50%  $\text{SiO}_2$  и 0.3%  $\text{Na}$  по массе, удельная плотность  $1.40 \pm 0.01 \text{ г/см}^3$ ) производства Grace-Davison. Образцы кремнезольей приготавливались и изучались во фторопластовой тарелке диаметром 100 мм. Чтобы компенсировать испарение жидкости с поверхности, образец размещался в герметичной ячейке с дополнительными ёмкостями, заполненными



**Рис. 5.10.** Объёмное распределение частиц по диаметру в растворах SM-30 (1) и TM-50 (2) согласно результатам малоуглового рассеяния. Данные предоставлены Волковым В.В. (ИК РАН)

ми водой, и приводился в равновесие при комнатной температуре ( $295 \pm 1$  К) в течение  $\sim 12$  часов.

Для учёта дисперсности частиц по размерам оба раствора предварительно были исследованы методом малоуглового рассеяния с применением методики, описанной в [124]. Малоугловые измерения были проведены и обработаны Волковым В. В. (Институт кристаллографии РАН) с использованием рентгеновского дифрактометра АМУР-К [125]. Полученные объёмные распределения для частиц в растворах SM-30 и TM-50 приведены на рис. 5.10. Результаты анализа дисперсности в предположении нормального распределения показали, что характерный диаметр частиц  $d \pm \sigma_d$  для раствора SM-30 составляет  $9.8 \pm 3.1$  нм, при этом в незначительной концентрации (менее 2% от общей массы) обнаружены также частицы размера  $21.2 \pm 3.7$  нм. Это позволяет рассматривать раствор SM-30 как монодисперсный. В свою очередь, в растворе TM-50 в равных массовых концентрациях присутствуют два набора частиц с характерными диа-

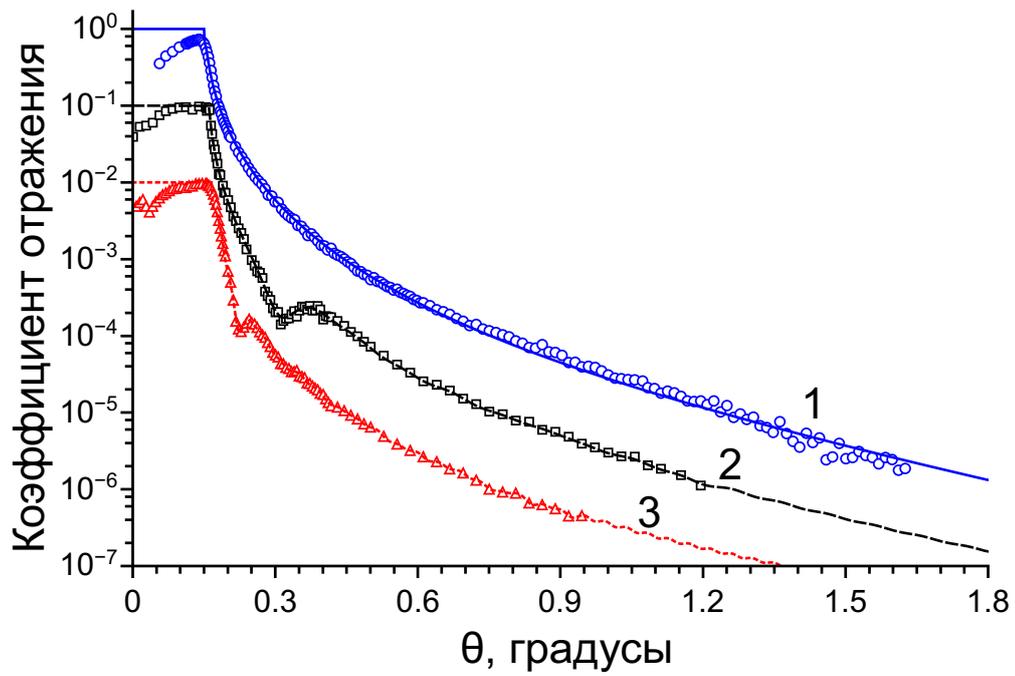
метрами  $23.6 \pm 7.1$  и  $27.0 \pm 1.9$  нм соответственно; таким образом, кремнезоль ТМ-50 является полидисперсным.

На рис. 5.11а приведены экспериментальные угловые зависимости коэффициента отражения  $R$  от поверхностей очищенной воды и растворов SM-30 и ТМ-50. Характерные особенности в области  $0.2\text{--}0.4^\circ$  кривых отражения для кремнезольей, по всей видимости, связаны с неоднородностями распределения частиц в приповерхностном слое. Эта гипотеза может быть проверена в частности при решении обратной задачи рефлектометрии.

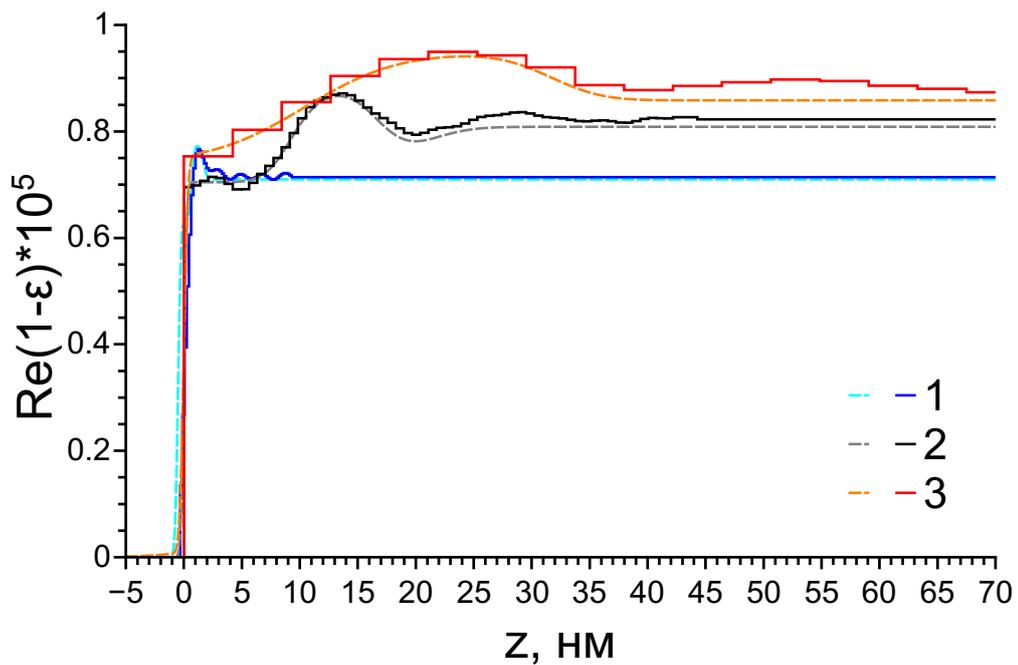
Восстановление профилей поляризуемости  $\delta = \text{Re}(1 - \varepsilon)$  было независимо проведено по модельному подходу с использованием 4-слойной модели, составленной на основе теоретического представления о структуре двойного заряженного слоя на поверхности [123] (рис. 5.11б, пунктир, значение невязки расчётных и экспериментальных данных  $s_{mdl} = 8.9\%$ ), а также по подходу АПКО (рис. 5.11б, сплошные линии, значение невязки  $s_{free} = 8.7\%$ ). Поскольку 4-слойная модель описывает экспериментальные данные с хорошей точностью и хорошо согласуется с результатом АПКО, то дополнительное уточнение тонкой структуры с применением подхода по максимизации энтропии было сочтено излишним.

Видно (рис. 5.11б), что значения оптической постоянной в глубине жидкостей сходятся к теоретическим значениям:  $\delta_{H_2O} = 7.14 \cdot 10^{-6}$ ,  $\delta_{SM30} \approx 1.15\delta_{H_2O}$ ,  $\delta_{TM50} \approx 1.2\delta_{H_2O}$ . Осцилляции профиля оптической постоянной воды вблизи поверхности, по-видимому, связаны с наличием в воде в малых количествах остаточных примесей, что привело к возникновению эффекта «электростатического изображения» для примесных ионов.

В приповерхностной структуре кремнезольей наблюдается выраженный слой повышенной плотности, расположенный на удалении 14 нм (SM-30) и 25 нм (ТМ-50) от границы с воздухом. Толщина плотного слоя составляет  $\sim 10$  нм и  $\sim 30$  нм соответственно. Максимальное значение оптической постоянной в плот-

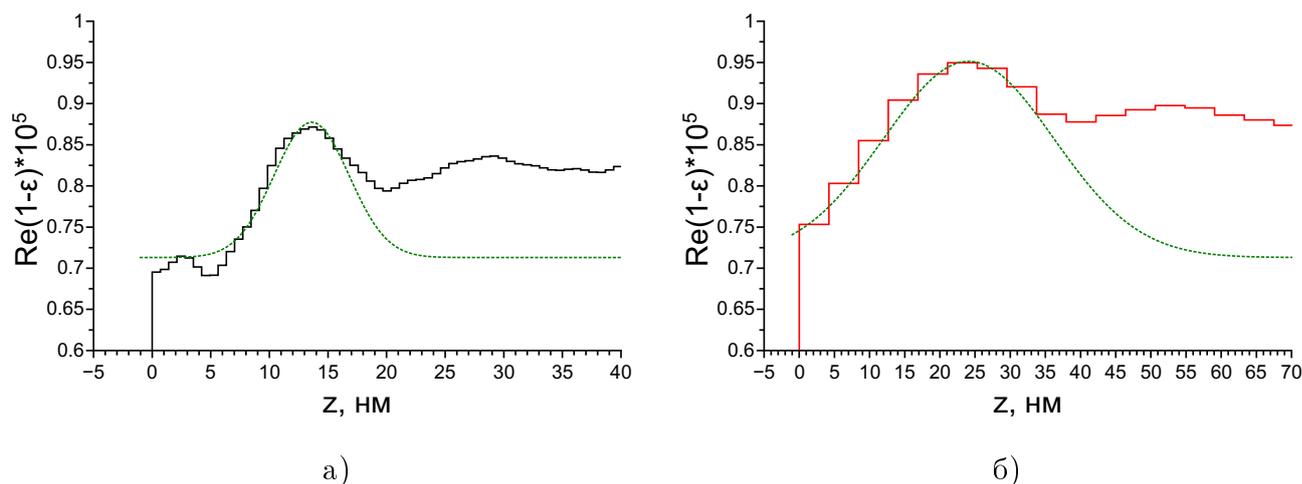


а)



б)

**Рис. 5.11.** (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для поверхности воды (1), раствора SM-30 (2) и раствора ТМ-50 (3). Для ясности кривые отражения смещены по вертикали на фактор 10. (б) Профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения с применением модельного (штриховые) и АПКО (сплошные линии) подходов.



**Рис. 5.12.** Аппроксимация плотного слоя а) кремнезоля SM-30 и б) кремнезоля ТМ-50 в предположении нормального распределения частиц в слое.

ном слое достигает  $\delta_{\max} \approx 8.9 \cdot 10^{-6}$  для раствора SM-30 и  $9.45 \cdot 10^{-6}$  для раствора ТМ-50, 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 теоретической модели, предложенной в [123]. Также на глубине 30 нм (SM-30) и 55 нм (ТМ-50) наблюдается второй плотный слой идентичной толщины, выраженный более слабо.

Для оценки степени упорядочения частиц внутри плотного слоя были рассчитаны параметры дисперсии оптической постоянной в области пространственного заряда. В качестве базового уровня было принято значение оптической постоянной чистой воды. Для плотного слоя в кремнезоле SM-30 параметр стандартного отклонения  $\sigma_{prf}$  равен 3.2 нм (рис. 5.12а), что почти совпадает со стандартным отклонением диаметра наночастиц по данным малоуглового рассеяния.

В свою очередь, в кремнезоле ТМ-50 значение  $\sigma_{prf}$  для плотного слоя составило 12.0 нм (рис. 5.12б), что почти в 1.7 раз превышает наибольшее отклонение диаметра частиц. Это, по-видимому, объясняется тем, что в общую дисперсию

оптической постоянной одновременно вносят вклад как дисперсия самих частиц по размерам, так и дисперсия расстояний от центра частицы до границы раздела:  $\sigma_{prf}^2 = \sigma_d^2 + \sigma_z^2$ .

Указанное соотношение позволяет численно оценить степень разупорядоченности частиц по глубине в плотном слое как параметр  $\sigma_z$ . Для кремнезоля SM-30 его значение равно 0.8 нм, что указывает на плоскую двумерную «стенку» наночастиц-макроионов, формирующую пространственный заряд. В свою очередь, для кремнезоля TM-50 этот параметр составил 9.7 нм, что свидетельствует о неравномерности распределения электрического поля в двойном заряженном слое и «размытии» области пространственного заряда по глубине. Последнее, по-видимому, обусловлено полидисперсностью частиц в растворе.

Также непосредственно на поверхности кремнезоля SM-30 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  $\text{Na}^+$ , на которые слабее действуют силы электрического изображения по причине меньшего удельного заряда. Для кремнезоля TM-50 водный слой на поверхности менее выражен вследствие эффекта «размытия» двойного заряженного слоя, обсуждавшегося выше.

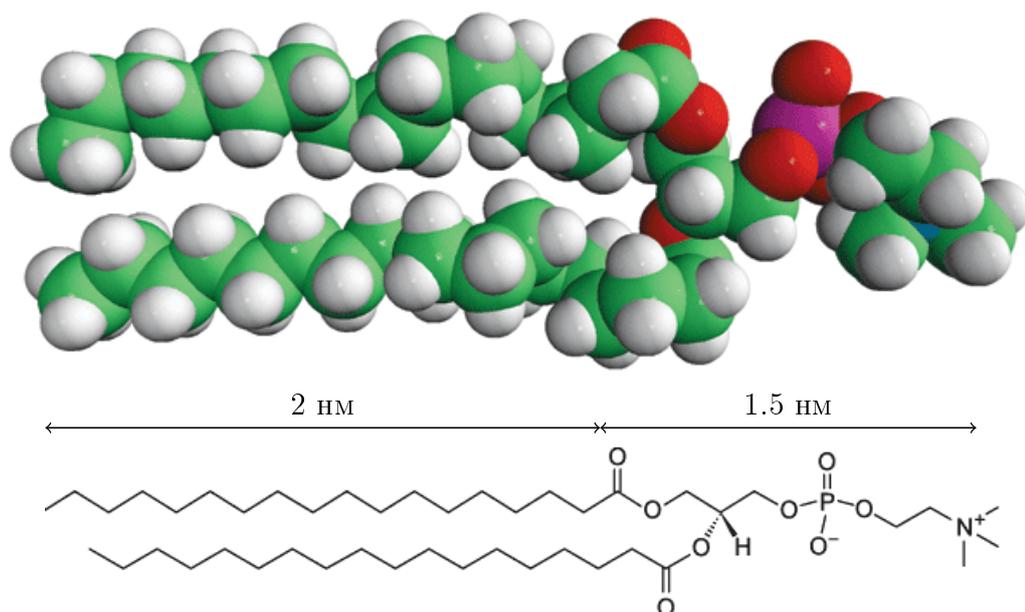
Полученный результат в целом согласуется с представленными в работе [123]. оценками структурных параметров двойного заряженного слоя на поверхности. Однако распределения оптической постоянной, восстановленные по модельно-независимому подходу, свидетельствуют о более чем в два раза протяжённой, чем предполагалось ранее, области расслоения кремнезоля. Предположительно, вторичное расслоение связано с тем, что формирование первого плотного слоя макроионов эквивалентно возникновению дополнительной границы раздела, на которой также наблюдается эффект «электростатического изображения» для заряженных частиц, находящихся в объёме кремнезоля.

### 5.2.2. Липидные плёнки. Конденсация ионных частиц на мембране.

Молекулы липидных соединений — фосфатидилхолинов образуют в водной среде микроскопические агрегаты (везикулы), оболочка которых может рассматриваться как модель биологической мембраны. Мультислойные липидные плёнки также служат основой для биосенсоров и перспективных структур микроэлектроники. Таким образом, информация о строении липидного бислоя является существенной для решения множества задач современной клеточной биологии и нанотехнологии [126].

Как правило, при структурных исследованиях липидных мембран образцы приготавливаются на плоских твёрдых подложках из кристаллического кремния, стекла либо полимеров методом Ленгмюра-Блоджетт [127, 128]. Однако в работе [93] сообщалось, что на поверхности подложек из ионных жидкостей (в том числе кремнезольей) возможно формировать макроскопически плоские липидные мультислои высокого качества. Благодаря уникальным граничным условиям, обсуждавшимся в предыдущем подразделе, на поверхности ионных жидкостей существует направленное по нормали электрическое поле, способствующее упорядоченной ориентации молекул липида.

Нами было исследовано состояние приповерхностного слоя кремнезольей при нанесении на них липидной плёнки. В качестве модельного липида был использован 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолин (DSPC). Структурная модель молекулы DSPC приведена на рис. 5.13. В качестве подложек были использованы коллоидные растворы SM-30 и TM-50, описанные в предыдущем подразделе; подложки приготавливались по методике, изложенной выше. На поверхность приготовленной подложки с помощью шприца ёмкостью 10 мкл высаживались несколько капель раствора фосфолипида в хлороформе, при этом объём высаженного раствора рассчитывался, исходя из требуемого количества монослоёв. Растекание капли по поверхности сопровождалось падением поверх-



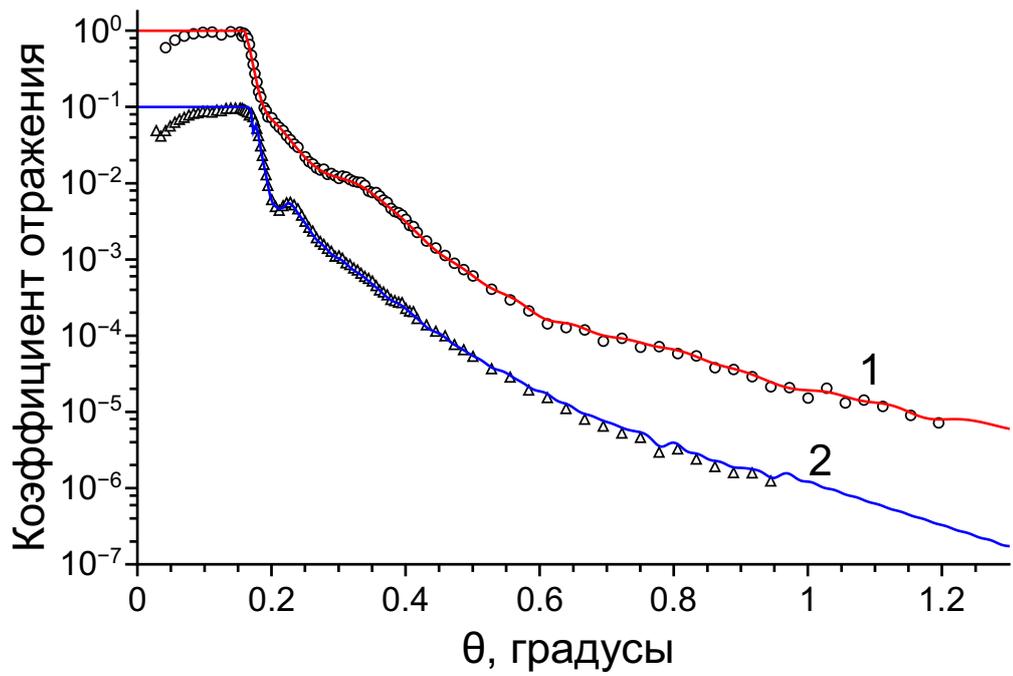
**Рис. 5.13.** Структурная модель молекулы 1,2-дистеароил-*sn*-глицеро-3-фосфохолина.

ностного натяжения  $\gamma$  границы воздух/кремнезоль с 74 мН/м до 50 мН/м, что регистрировалось методом Вильгельми с помощью датчика поверхностного давления (NIMA PS-2). После формирования плёнки образец приводился в равновесие при комнатной температуре в течение 12 часов.

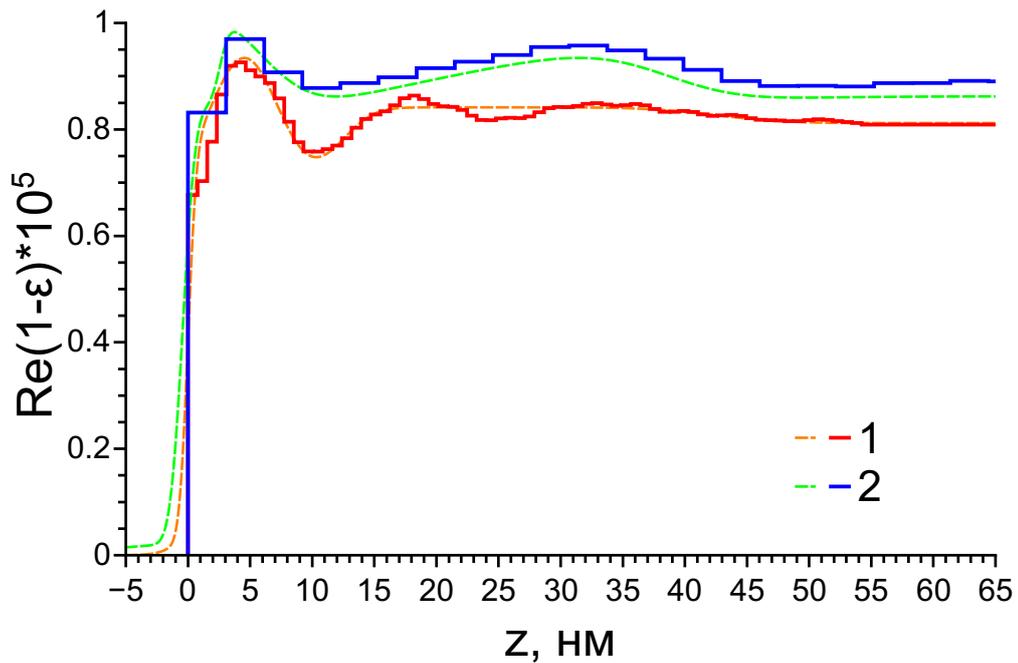
Раствор синтетического фосфолипида DSPC в хлороформе (концентрация  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л) был приобретён у компании Avanti Polar Lipids. Чистота исходного липида составляла 99%.

Экспериментальные угловые зависимости коэффициента отражения, измеренные от монослоя липида DSPC на поверхности различных кремнезоль, показаны на рис. 5.14а. При нанесении липида на подложку SM-30 на кривой отражения заметно сглаживание характерной особенности в интервале  $0.2-0.4^\circ$ , что свидетельствует об изменении структуры приповерхностного слоя. При нанесении липида на подложку TM-50, однако, эта особенность сохраняется.

Профили поляризуемости, восстановленные согласно подходу АПКО, приведены на рис. 5.14б. 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 слу-

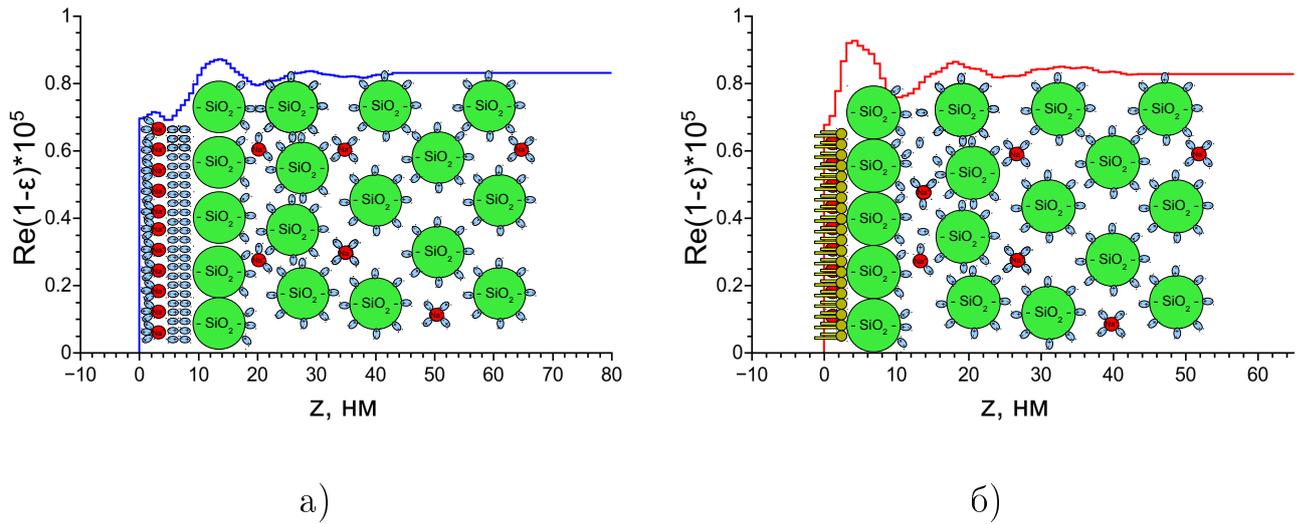


а)



б)

**Рис. 5.14.** (а) Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) угловые зависимости коэффициента отражения для монослоя DSPC на поверхности кремнезольей SM-30 (1) и TM-50 (2). Для ясности вторая кривая смещена по вертикали на фактор 10. (б) Профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения с применением модельного (штриховые) и модельно-независимого (сплошные линии) подходов.



**Рис. 5.15.** Качественная интерпретация эффекта приповерхностного расслоения для: (а) чистой поверхности кремнезоля; (б) кремнезоля с липидным монослоем.

чае раствора SM-30 максимальное значение поляризуемости достигает  $\delta_{\max} \approx 9.35 \cdot 10^{-6}$ , при этом максимальная концентрация частиц  $\text{SiO}_2$  превышает объёмную в  $\approx 2$  раза. В случае раствора ТМ-50 также наблюдается аналогичный эффект, однако толщина слоя повышенной плотности составляет 10–12 нм. Последнее, по-видимому, объясняется конденсацией на фосфолипидной стенке примесных наночастиц меньшего размера, присутствующих в растворе в малых количествах и не учтённых при анализе малоуглового рассеяния.

Известно, что молекулы DSPC гидратируются в водной среде, вследствие чего липидная стенка формирует сильно поляризованную гидрофильную поверхность [126]. Также в ряде работ [129, 130] обсуждалась способность некоторых щелочных ионов (в частности, ионов  $\text{Na}^+$ ) проникать в фосфолипидные мембраны и накапливаться в них, создавая таким образом положительный поверхностный потенциал. Совокупность данных эффектов может компенсировать силы электрического изображения, вызывая таким образом агрегацию отрицательно заряженных макроионов из объёма гидрозоля с липидной стенкой. Качественная иллюстрация описанного явления приведена на рис. 5.15.

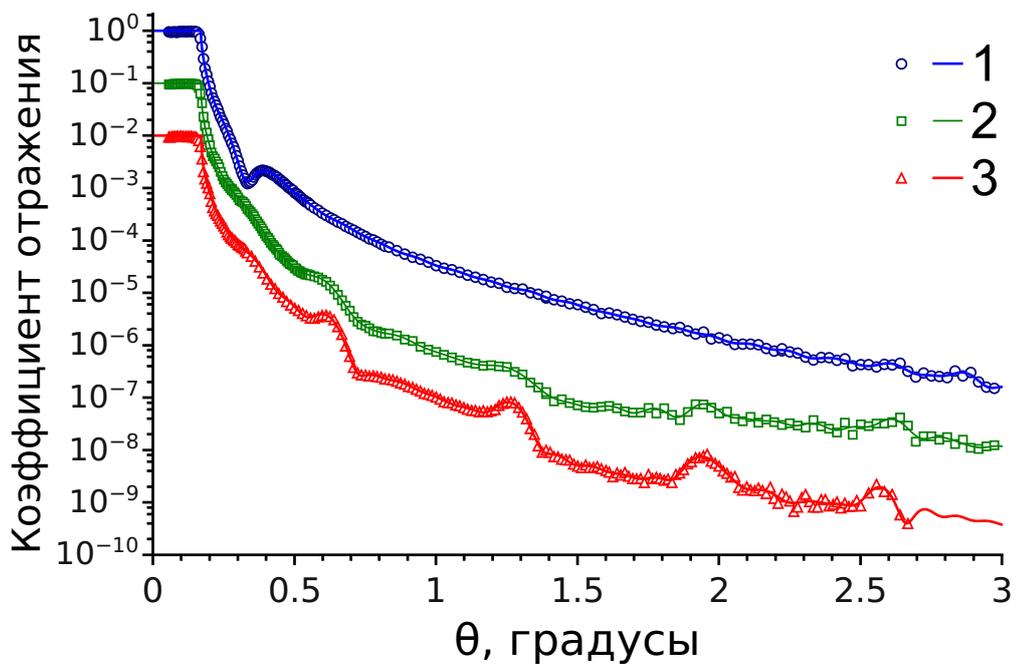
Для проверки возможности формирования упорядоченных структур с

большим количеством слоёв нами также была исследована многослойная плёнка липида DSPC, сформированная на подложке из кремнезоля SM-30. Как было установлено по результатам малоуглового рассеяния (см. рис. 5.10), кремнезоль TM-50 является полидисперсным, вследствие чего напряжённость электрического поля в двойном заряженном слое распределена неравномерно. Исходя из этого, для формирования многослойных плёнок кремнезоль TM-50 не использовался.

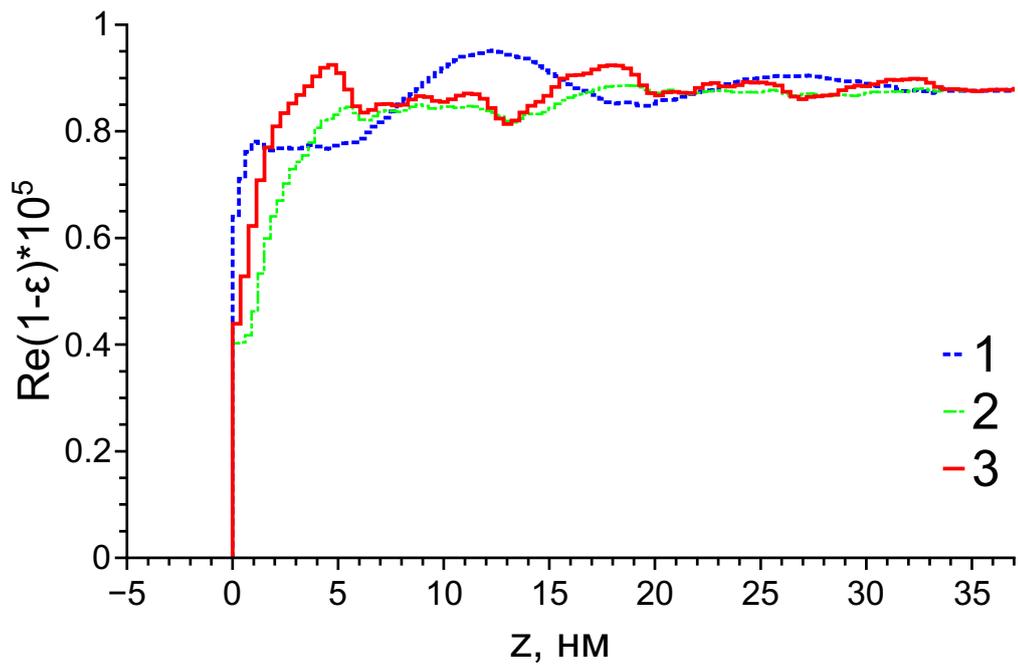
Образец приготавливался по методике, описанной выше; количество раствора, высаженного на подложку, было рассчитано согласно 10 монослоям фосфолипида. После нанесения липидного слоя образец выдерживался в течение 24 часов. Были измерены три кривые отражения: перед высаживанием липида (чистая подложка), спустя 1 час после нанесения липидной плёнки и спустя 24 часа.

Экспериментальные кривые отражения от чистого кремнезоля и нанесённой на него толстой плёнки липида приведены на рис. 5.16а. Кривая 1, соответствующая чистой поверхности, практически идентична измерениям, обсуждавшимся в предыдущем подразделе. Следует отметить, что вклад неоднородностей электронной плотности, связанных с распределением частиц  $\text{SiO}_2$  в приповерхностном слое, ограничен областью экспериментальных данных  $\theta < 0.4^\circ$ , как было указано в предыдущем подразделе; следовательно, особенности на кривых 2 и 3 при больших углах отражения обусловлены строением липидного слоя.

На угловой зависимости коэффициента отражения, измеренной спустя 1 час после нанесения липида (рис. 5.16а, кривая 2), характерная особенность, связанная с эффектом приповерхностного расслоения частиц, полностью сглаживается; это указывает на исчезновение двойного заряженного слоя в результате эффектов, описанных выше. В свою очередь, спустя 24 часа после нанесения липидной плёнки на угловой зависимости коэффициента отражения (кривая 3)

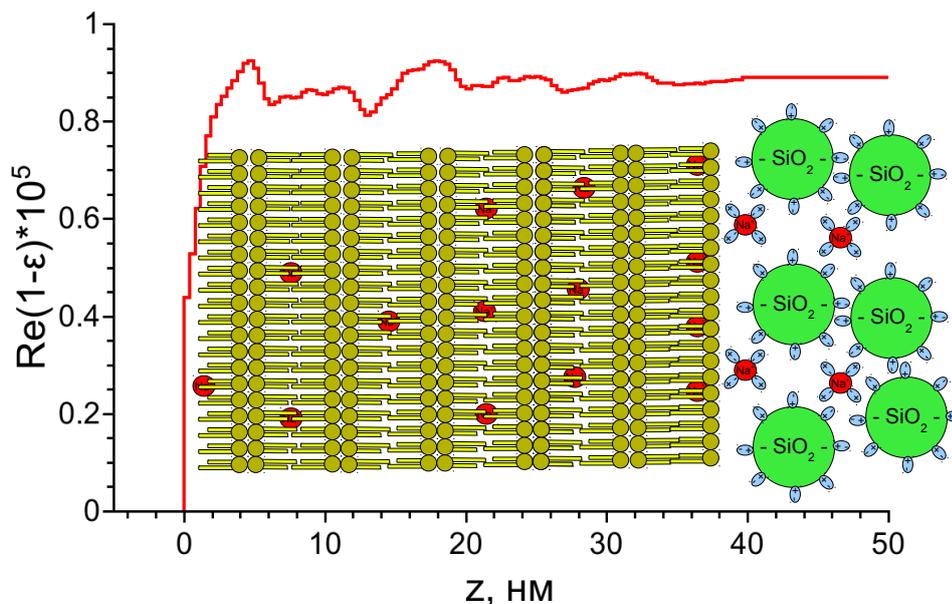


а)



б)

**Рис. 5.16.** (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) Профили поляризуемости, восстановленные по экспериментальным кривым отражения.



**Рис. 5.17.** Качественная интерпретация структуры мультислоя фосфолипида DSPC на кремнезоле.

обнаруживается набор характерных пиков со стабильным периодом  $0.65^\circ$ , что соответствует упорядоченной структуре толщиной 8–10 нм. Обнаруженные пики имеют острую форму, в то время как обычные осцилляции Киссига для единичной однородной плёнки являются более гармоническими. Исходя из этого, можно утверждать, что на поверхности кремнезоля в течение суток сформировался упорядоченный мультислой фосфолипида.

Восстановление профилей поляризуемости было проведено в рамках подхода АПКО. Результат восстановления приведён на рис. 5.16б. Следует отметить, что для обнаруженной структуры, несмотря на предположения об упорядоченности и периодичности, не удалось подобрать адекватную параметрическую модель.

Действительно, спустя 24 часа на поверхности обнаруживается слоистая структура с периодом  $8 \pm 1$  нм, по-видимому, соответствующая липидной плёнке; при этом общая толщина сформировавшейся структуры соответствует толщине области приповерхностного расслоения чистого кремнезоля ( $\sim 35$  нм).

Качественный анализ показывает, что липидный мультислой состоит из 5 последовательно упакованных бислоев и 1 дополнительного монослоя на поверхности (рис. 5.17). Общее количество слоёв по результату реконструкции расходится с оценкой, основанной на количестве высаженного на поверхность раствора фосфолипида; в то же время бислои, расположенные в глубине структуры вблизи границы раздела с кремнезольной подложкой, выражены менее чётко. Как следствие, 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  $\text{Na}^+$ , неполным растеканием раствора фосфолипида по поверхности подложки, а также колебаниями температуры в процессе приведения системы в равновесие.

Таким образом, продемонстрировано, что при нанесении монослоя фосфолипида на поверхность ионной жидкости (кремнезоля) наблюдается конденсация на этом монослое отрицательно заряженных наночастиц из объёма жидкости, что предположительно обусловлено накоплением в липидном слое положительно заряженных ионов стабилизатора. В то же время, нанесение на поверхность кремнезоля толстой плёнки фосфолипида приводит к спонтанному упорядочению молекул в плёнке под воздействием поверхностного электрического поля и формированию липидного мультислоя. Однако более аккуратная интерпретация внутренней структуры мультислоя требует проведения дополнительных экспериментов.

### 5.3. Заключение

В данной главе были исследованы два характерных типа не полностью упорядоченных структур, для анализа которых применяются методы рентгеновской рефлектометрии и рассеяния: единичная твердотельная поверхность, на которой присутствует нарушенный слой, а также поверхность коллоидной жидкости с приповерхностным расслоением. Отметим, что для реконструкции профиля поляризуемости в обоих случаях оказалось затруднительно составить простую модель, что демонстрирует необходимость применения модельно-независимых подходов к анализу подобных систем.

Исследование поверхности сверхгладких лейкосапфировых подложек ориентации (0001), подвергнутых высокотемпературному отжигу, показало, что возникающий на поверхности подложек в результате химико-механической полировки нарушенный слой переменной плотности достигает толщины 10–15 нм. В ходе последующего термического отжига подложек во всех случаях наблюдается частичное упорядочение рельефа поверхности, приводящее к возрастанию шероховатости и увеличению её анизотропии. Тем не менее, вследствие малой разориентации плоскости среза исследованных образцов формирования на их поверхности наноразмерных ступеней не обнаружено.

Сопоставление профилей поляризуемости для отожжённых образцов показывает, что изменения состояния приповерхностного слоя существенно зависят от условий термообработки. В частности, при отжиге в вакууме наблюдается возрастание поляризуемости слоя толщиной 2–3 нм вблизи поверхности, что, по-видимому, обусловлено обеднением поверхности атомами кислорода. При отжиге в воздушной среде, наоборот, наблюдается уменьшение поляризуемости слоя той же толщины; это может быть объяснено диффузией атомов водорода из адсорбированных на поверхности водяных паров в приповерхностный слой сапфира, приводящей к его разрыхлению. Данные эффекты находятся в каче-

ственном согласии с теоретическими предсказаниями на основе молекулярно-динамических расчётов поверхности кристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также следует отметить, что релаксация нарушенного слоя происходит при температурах порядка  $1400^\circ\text{C}$ .

Восстановление структуры двойного заряженного слоя на поверхности коллоидного раствора наночастиц кремнезёма в воде (кремнезоля) демонстрирует эффект приповерхностного расслоения. Структурные параметры возникающих слоёв согласуются с оценками, описанными в литературе; показано, что степень разупорядочения «ионной стенки» определяется дисперсностью наночастиц в растворе и для моодисперсных растворов не превышает 5%. Тем не менее, общая толщина области расслоения превосходит теоретические оценки более чем в два раза, что, предположительно, связано с возникновением вторичного расслоения.

При нанесении на поверхность кремнезоля монослоя модельного фосфолипида DSPC обнаружено смещение «ионной стенки» к поверхности и конденсация наночастиц из раствора на липидной плёнке. В свою очередь, при нанесении на поверхность кремнезоля толстого слоя фосфолипида наблюдается стратификация плёнки со временем, что приводит к формированию упорядоченного мультислоя (включающего до 5 бислоёв).

## Основные результаты и выводы

- Проведён сравнительный анализ возможностей трёх подходов различного характера к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии: метода параметрической модели, метода максимизации энтропии, а также подхода на основе асимптотического продолжения угловой зависимости коэффициента отражения (АПКО). Показано, что модельный подход в сочетании с алгоритмом поэтапного уточнения модели и глобальной численной оптимизацией 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 доступно хорошее начальное приближение. Наконец, подход АПКО позволяет наиболее точно восстановить распределение поляризуемости в случае нарушенных и неоднородных слоёв. Однако пренебрежение поглощением в случае «энтропийного» и модельно-независимого подходов ограничивает доступную толщину структур единицами нанометров для массивных и десятками нанометров для менее поглощающих материалов.
- Реализован комплексный подход к восстановлению распределения диэлектрической проницаемости по глубине, сочетающий модельный, энтропийный и модельно-независимый методы решения обратной задачи рефлектометрии. В рамках подхода учитываются функции спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей, получаемые из угловых распределений диффузного рассеяния. Подход применён для исследования тонких эпитаксиальных слоёв (5–20 нм) оксида гафния на кремнии, нарушенного слоя на поверхности полированного лейкосапфира (глубиной до 7 нм), а также приповерхностного расслоения (на глубине до 30 нм)

в коллоидной жидкости — кремнезоле.

- Установлено, что при синтезе тонких слоёв  $\text{HfO}_2$  на Si-подложке методом атомного наслаивания формируется плёнка постоянной плотности по глубине с резкими границами раздела, шероховатость которых составляет порядка  $2 \text{ \AA}$ . В то же время реальная толщина плёнки на 10–14% меньше ожидаемой из параметров осаждения. Определено, что статическая экспонента ростовой шероховатости равна  $0.22 \pm 0.02$ , что соответствует предсказаниям уравнения роста/травления Курамото-Сивашинского. В свою очередь, при синтезе слоёв  $\text{HfO}_2$  на Si методом гидридной эпитаксии внешняя поверхность формируемой плёнки сильно разрыхлена, при этом её шероховатость возрастает втрое по сравнению с шероховатостью подложки и превышает  $6 \text{ \AA}$ . Статическая экспонента ростовой шероховатости для этого метода равна  $0.7 \pm 0.04$ , что соответствует предсказаниям уравнения молекулярно-лучевой эпитаксии. Полученный результат позволяет утверждать, что на сегодняшний день для формирования высококачественных плёнок оксида гафния для микроэлектроники предпочтительной является технология атомного наслаивания.
- Показано, что в результате химико-механической полировки подложек из лейкосапфира на их поверхности формируется нарушенный слой переменной плотности толщиной 10–15 нм. В процессе последующего высокотемпературного отжига происходит частичное упорядочение рельефа поверхности, приводящее к увеличению его анизотропии и возрастанию эффективной высоты шероховатости в 1.5 раза. Релаксация нарушенного слоя наблюдается при температурах порядка  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ , однако не происходит при более низких температурах (порядка  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Обнаружено, что при отжиге лейкосапфира в вакууме поляризуемость

приповерхностного слоя толщиной 3 нм возрастает на 5–7%, что, по-видимому, обусловлено обеднением поверхности атомами кислорода в процессе отжига. В то же время при термообработке в воздушной среде поляризуемость данного слоя уменьшается на 5%; это может быть объяснено диффузией атомов водорода из адсорбированных на поверхности водяных паров в приповерхностный слой.

- 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. Степень разупорядочения «ионной стенки» хорошо коррелирует со степенью дисперсности частиц в объёме коллоидного раствора по данным малоуглового рассеяния. Обнаружено, что в глубине среды формируется вторичный уплотнённый слой частиц, выраженный более слабо.
- Экспериментально выявлен процесс формирования упорядоченных макроскопически плоских фосфолипидных плёнок (включающих до 5 липидных бислоёв) на поверхности кремнезоля, основанный на эффекте спонтанного структурирования липидного слоя под воздействием поверхностного электрического поля. Подобные фосфолипидные плёнки на жидкой подложке могут быть использованы для синтеза моделей биологических мембран.

# Благодарности

Автор выражает благодарность:

Кожевникову Игорю Викторовичу за руководство работой и бесценную помощь в теоретических вопросах;

Асадчикову Виктору Евгеньевичу за общую организацию научно-исследовательской деятельности;

Рощину Борису Сергеевичу за помощь в проведении рефлектометрических измерений;

Буташину Андрею Викторовичу и Дерябину Александру Николаевичу за постановку задач и предоставление образцов полированного лейкосапфира;

Филатовой Елене Олеговне (Институт физики им. Фока СПбГУ) за постановку задач и предоставление образцов эпитаксиальных плёнок оксида гафния;

Тихонову Алексею Михайловичу (ИФП РАН) за постановку задач и предоставление образцов кремнезоль и фосфолипида;

Волкову Владимиру Владимировичу за проведение и обработку экспериментов по малоугловому рассеянию;

Муслимову Арсену Эмирбеговичу за проведение и обработку экспериментов по атомно-силовой микроскопии;

Просекову Павлу Андреевичу за проведение и обработку рентгенодифракционных экспериментов;

Шкурко Владимиру Михайловичу за приборно-техническое обеспечение экспериментов;

а также Бузмакову А. В. (ИК РАН), Вартаньянцу И. А. (DESY, Гамбург), Каганеру В. М. (Институт им. Друде, Берлин), Ломову А. А. (ФТИАН), Якимчуку И. В. (ИК РАН), Кауфхольц М. (Технологический институт Карлсруэ), Соколову А. А. (Институт физики им. Фока СПбГУ) — за полезные обсуждения результатов работы.

## Публикации по материалам диссертации

- А1. 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.
- А2. 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.
- А3. 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.
- А4. 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.
- А5. 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.
- А6. 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.
- А7. 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.

- А8. 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. Рошин, Е. О. Филатова, В. Е. Асадчиков // Кристаллография. — 2013. — Т. 58, № 1. — С. 113–121.

## Литература

1. Comparative study of the roughness of optical surfaces and thin films by use of X-ray scattering and atomic force microscopy / V. E. Asadchikov, A. Duparré, S. Jakobs et al. // *Applied Optics*. — 1999. — Vol. 38, no. 4. — P. 684–690.
2. X-ray study of W/Si multilayers for the HEFT hard x-ray telescope / K. Madsen, F. Christensen, C. Jensen et al. // *SPIE Proceedings Vol. 5168*. — 2004. — P. 41–52.
3. Конструирование, изготовление и исследование многослойных широкополосных зеркал рентгеновского диапазона / И. В. Кожевников, В. Е. Асадчиков, А. С. Воронов и др. // *Кристаллография*. — 2006. — Т. 51, № 6. — С. 1146–1152.
4. Interface engineered ultrashort period Cr-Ti multilayers as high reflectance mirrors and polarizers for soft X-rays of  $\lambda = 2.74$  nm wavelength / N. Ghafoor, P. O. Å. Persson, J. Birch et al. // *Applied Optics*. — 2006. — Vol. 45, no. 1. — P. 137–143.
5. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. — М. : Наука, 1970. — 856 с.
6. М. А. Блохин. Физика рентгеновских лучей. — 2-е изд. — М. : Гостехиздат, 1957. — 518 с.
7. Henke B. L., Gullikson E. M., Davis J. C. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. — 1993. — Vol. 54. — P. 181–342.
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Уравнения электромагнитных волн // *Электродинамика сплошных сред. — Теоретическая физика, том VIII*. М. : Гостехиздат, 1957. — С. 357–400.
9. Martin P. C. Sum rules, Kramers-Kronig relations, and transport coefficients in charged systems // *Physical Review*. — 1967. — Vol. 161. — P. 143–155.
10. Зеркальная рентгеновская оптика / А. В. Виноградов, И. А. Брытов, А. Я. Грудский и др. — Л. : Машиностроение, 1989. — 463 с.

11. Tolan M. X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films. — Berlin : Springer-Verlag, 1999. — Vol. 148 of Springer Tracts in Modern Physics. — 197 p.
12. Л. К. Израилева, И. Б. Боровский. Исследование формул Френеля в рентгеновской области // Известия АН СССР. Серия физическая. — 1972. — Т. 36, № 2. — С. 438–450.
13. Ю. С. Кривоносов. Определение шероховатости подложек и тонких пленок по рассеянию рентгеновских лучей в условиях внешнего отражения : дисс... кандидата наук : 01.04.07 / Ю. С. Кривоносов ; Москва, ИК РАН. — 2003. — 125 с.
14. Kiessig H. Interferenz von Röntgenstrahlen an dñnnen Schichten // Annalen der Physik. — 1931. — Vol. 10. — P. 769–791.
15. Parratt L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays // Physical Review. — 1954. — Vol. 95. — P. 359–369.
16. Об эффeкте полного внешнего отражения рентгеновских лучей / А. В. Виноградов, Н. Н. Зорев, И. В. Кожевников, И. Г. Якушкин // ЖЭТФ. — 1985. — Т. 89, № 6. — С. 2124–2132.
17. Lekner J. Theory of reflection: of electromagnetic and particle waves. — Dordrecht : Nijhoff/Kluwer/Springer, 1987. — 279 p.
18. А. С. Давыдов. Квантовая механика. — 2-е изд. — М. : Наука, 1973. — 703 с.
19. Pershan P. S., Als-Nielsen J. X-Ray Reflectivity from the Surface of a Liquid Crystal: Surface Structure and Absolute Value of Critical Fluctuations // Physical Review Letters. — 1984. — Vol. 52. — P. 759–762.
20. Als-Nielsen J. Structure and Dynamic of Surfaces. — Berlin : Springer-Verlag, 1986. — Vol. 43 of Topics in Current Physics. — 414 p.
21. Hamley I. W., Pedersen J. S. Analysis of neutron and X-ray Reflectivity Data I. Theory // Journal of Applied Crystallography. — 1994. — Vol. 27. — P. 29–35.
22. Berry M. V. Semiclassically weak reflections above analytic and non-analytic potential barriers // Journal of Physics A. — 1982. — Vol. 15. — P. 3693–3704.

23. Kozhevnikov I. V. Physical analysis of the inverse problem of X-ray reflectometry // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. — 2003. — Vol. 508. — P. 519–541.
24. Thomas T. R. Rough Surfaces. — 2<sup>nd</sup> edition. — London : Imperial College Press, 1999. — 278 p.
25. Whitehouse D. J. Surfaces and their measurements. — London : Hermes Penton, 2002. — 432 p.
26. Whitehouse D. J. Handbook of Surface and Nanometrology. — London : IOP Publishing, 2003. — 1150 p.
27. Palasantzas G. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, no. 19. — P. 14472–14478.
28. Church E. L., Takacs P. Z. Surface scattering // Handbook of Optics / Ed. by M. Bass. — 2<sup>nd</sup> edition. — McGraw-Hill, 1995. — Vol. I. — P. 298–311.
29. Duff G., Naylor D. Differential Equations of Applied Mathematics. — Wiley, 1966. — 423 p.
30. А. В. Виноградов, И. В. Кожевников. Отражение и рассеяние рентгеновского излучения от слабошероховатых поверхностей // Труды ФИАН. — 1989. — Т. 196. — С. 18–46.
31. Kozhevnikov I. V., Pyatakhin M. V. Use of DWBA and perturbation theory in X-ray control of the surface roughness // Journal of X-ray Science and Technology. — 2000. — Vol. 8. — P. 253–275.
32. И. В. Кожевников. Общие закономерности отражения рентгеновского излучения от шероховатых поверхностей. I. Оптическая теорема. Закон сохранения энергии. // Кристаллография. — 2010. — Т. 55, № 4. — С. 581–587.
33. X-ray and neutron scattering from rough surfaces / S. K. Sinha, E. V. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley // Physical Review B. — 1988. — Vol. 38. — P. 2297–2336.
34. Bennett H. E. Scattering characteristics of optical materials // Optical Engi-

- neering. — 1978. — Vol. 17. — P. 48–488.
35. Maradudin A. A., Mills D. L. Scattering and absorption of electromagnetic radiation by a semi-infinite medium in the presence of surface roughness // *Physical Review B*. — 1975. — Vol. 11. — P. 1392–1415.
36. И. В. Кожевников. Общие закономерности отражения рентгеновского излучения от шероховатых поверхностей. II. Конформные шероховатости. // *Кристаллография*. — 2012. — Т. 57, № 4. — С. 558–567.
37. Beckmann P., Spizzichino A. The scattering of electromagnetic waves on rough surfaces. — New York : Pergamon Press, 1963. — 503 p.
38. Ф. Г. Басс, И. М. Фукс. Рассеяние волн на статистически неровной поверхности. — М. : Наука, 1972. — 424 с.
39. Л. А. Смирнов, Т. Д. Сотникова, Ю. И. Коган. Диффузное рассеяние при полном внешнем отражении рентгеновских лучей от шероховатой поверхности // *Оптика и спектроскопия*. — 1985. — Т. 58. — С. 400–405.
40. Hamilton W. A., Pinn R. Effect of surface roughness on the phase of neutron specularly reflected at grazing incidence // *Physica B*. — 1991. — Vol. 173. — P. 71–73.
41. И. В. Кожевников. Теория дифракции рентгеновского излучения от неоднородных слоистых сред : дисс. . . доктора наук : 01.04.07 / И. В. Кожевников ; Москва, ИК РАН. — 2014. — 356 с.
42. Névot L., Croce P. Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de verres silicates // *Revue de Physique Appliquée*. — 1980. — Vol. 15. — P. 761–779.
43. Johnson J. E. Computationally modeling the effects of surface roughness on soft X-ray multilayer reflectors. — 2006.
44. Kozhevnikov I. V., Peverini L., Ziegler E. Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 125439.

45. Б. М. Левитан. Обратные задачи Штурма-Лиувилля. — М. : Наука, 1984. — 240 с.
46. Ramm A. G. Multidimensional inverse scattering problems. — New York : Longman Scientific & Technical, 1992. — 379 p.
47. del Rio R., Gesztesy F., Simon B. Inverse Spectral Analysis with Partial Information on the Potential III. Updating Boundary Conditions // International Mathematics Research Notices. — 1997. — Vol. 15. — P. 751–758.
48. Horvath M. Inverse spectral problems and closed exponential systems // Annals of Mathematics. — 2005. — Vol. 162. — P. 885–918.
49. Majkrzak C. F., Berk N. F. Exact determination of the phase in neutron reflectometry // Physical Review B. — 1995. — Vol. 52. — P. 10827–10830.
50. Majkrzak C. F., Berk N. F. Exact determination of the phase in neutron reflectometry by variation of the surrounding media // Physical Review B. — 1998. — Vol. 58. — P. 15416–15418.
51. Разностный метод решения обратной задачи рефлектометрии многослойных плёнок / С. Б. Астафьев, С. Ф. Борисова, Б. М. Щедрин, Л. Г. Янусова // Кристаллография. — 2006. — Т. 51, № 4. — С. 727–732.
52. Kozhevnikov I. V., Peverini L., Ziegler E. Exact solution of the phase problem in *in situ* x-ray reflectometry of a growing layered film // Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 104. — P. 054914–6.
53. Kozhevnikov I. V., Peverini L., Ziegler E. Exact determination of the phase in timeresolved X-ray reflectometry // Optics Express. — 2008. — Vol. 16. — P. 144–149.
54. Cowley R. A., Ryan T. W. X-ray scattering studies of thin films and surfaces: thermal oxides on silicon // Journal of Physics D. — 1987. — Vol. 20. — P. 61–68.
55. Pedersen J. S., Hamley I. W. Analysis of neutron and X-ray Reflectivity Data II. Constrained Least-Squares Method // Journal of Applied Crystallography. — 1994. — Vol. 27. — P. 36–49.

56. Восстановление структуры тонких многослойных плёнок по данным рефлектометрии при помощи поэтапного уточнения модели / Л. Г. Янусова, С. Ф. Борисова, В. В. Волков и др. // Кристаллография. — 2003. — Т. 48, № 5. — С. 921–929.
57. О числе независимых структурных параметров тонких пленок по данным рентгеновской рефлектометрии / И. И. Самойленко, Л. А. Фейгин, Б. М. Щедрин, Л. Г. Янусова // Поверхность. Синхротронные, нейтронные и рентгеновские исследования. — 2000. — № 9. — С. 17–21.
58. Sivia D. S., Hamilton W. A., Smith G. S. Analysis of neutron reflectivity data: maximum entropy, Bayesian spectral analysis and speckle holography // Physica B. — 1991. — Vol. 173. — P. 21–138.
59. Samoilenko I. I., Shchedrin B. M., Feigin L. A. Global minimization in reconstruction of the scattering-length density profile by X-ray reflectivity data // Physica B. — 1996. — Vol. 221. — P. 542–546.
60. Kirkpatrick S., Gelatt C., Vecchi M. Optimization by simulated annealing // Science. — 1983. — Vol. 220, no. 4598. — P. 671–680.
61. Ingber L. Very fast simulated re-annealing // Mathematical and Computer Modelling. — 1989. — Vol. 12. — P. 967–973.
62. Maximum entropy and Bayesian data analysis / Ed. by J. Skilling. Fundamental theories of physics. — Dordrecht : Kluwer, 1989. — 548 p.
63. В. Е. Асадчиков, И. В. Кожевников, Ю. С. Кривоносов. Рентгеновские исследования поверхностных шероховатостей // Кристаллография. — 2003. — Т. 48. — С. 897–911.
64. Б. С. Роцин. Стрoение поверхностей аморфных и монокристаллических материалов, отличающихся по типу химической связи, и нанесённых на них многослойных покрытий по данным рентгеновской рефлектометрии : дисс. . . кандидата наук : 01.04.07 / Б. С. Роцин ; Москва, ИК РАН. — 2009. — 136 с.
65. Многослойное рентгеновское зеркало в форме эллипсоида вращения /

- А. А. Ахсахалян, А. Д. Ахсахалян, Е. Б. Ключенков и др. // Известия РАН. Серия физическая. — 2007. — Т. 71, № 1. — С. 69–72.
66. Рентгеновский дифрактометр с подвижной системой излучатель-детектор / В. Е. Асадчиков, В. Г. Бабак, А. В. Бузмаков и др. // Приборы и техника эксперимента. — 2005. — № 3. — С. 99–107.
67. Zantye P. B., Kumar A., Sikder A. K. Chemical mechanical planarization for microelectronics applications // Materials Science and Engineering Reports. — 2004. — Vol. 45. — P. 89–220.
68. Aronowitz F. Fundamentals of the ring laser gyro // Optical gyros and their application. — RTO-AG-339, 1999. — P. 3–45.
69. Связь шероховатости подложки с потерями света на интерференционных зеркальных покрытиях / М. Л. Занавескин, Б. С. Роцин, Ю. В. Грищенко и др. // Кристаллография. — 2008. — Т. 53. — С. 701–707.
70. Ситалловые полированные подложки для рентгеновской оптики / М. М. Барышева, Ю. А. Вайнер, Б. А. Грибков и др. // Поверхность. Синхротронные, нейтронные и рентгеновские исследования. — 2013. — № 7. — С. 9–13.
71. Colinge J. P. Thin film SOI technology: the solution for many submicron CMOS problems // IEEE Electron Devices Meeting. — 1989. — P. 817–820.
72. The operation of 0.35  $\mu\text{m}$  partially depleted {SOI} {CMOS} technology in extreme environments / Y. Li, G. Niu, J. D. Cressler et al. // Solid-State Electronics. — 2003. — Vol. 47, no. 6. — P. 1111–1115.
73. Advanced {SOI} {CMOS} transistor technology for high performance microprocessors / M. Horstmann, M. Wiatr, A. Wei et al. // Solid-State Electronics. — 2009. — Vol. 53, no. 12. — P. 1212–1219. — Papers Selected from the Ultimate Integration on Silicon Conference 2009, {ULIS} 2009.
74. Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: new type of mirrors for intense synchrotron radiation beams / N.I. Chkhalo, M.V. Fedorchenko, A.V. Zarodyshev et al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. — 1995. — Vol. 359, no. 1–2. —

- P. 127–130. — Proceedings of the 10th National Synchrotron Radiation Conference.
75. Nefedov A., Zabel H., Schäfers F. Sputtered V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayer X-ray mirrors for the water window // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. — 2001. — Vol. 467–468, Part 1. — P. 345–348. — 7th Int. Conf. on Synchrotron Radiation Instrumentation.
76. Kurnosikov O., Pham Van L., Cousty J. About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface // Surface Science. — 2000. — Vol. 459. — P. 256–264.
77. Shiratsuchi Y., Yamamoto M., Kamada Y. Surface structure of self-organized sapphire (0001) substrates with various inclined angles // Japanese J. Applied Physics. — 2002. — Vol. 41. — P. 5719.
78. А. А. Чернов. Процессы кристаллизации // Современная кристаллография. — М. : Наука, 1980. — Т. 3. — С. 5.
79. А. В. Латышев, А. Л. Асеев. Моноатомные ступени на поверхности кремния // Успехи физических наук. — 1998. — Т. 168, № 10. — С. 1117–1127.
80. Lee G. H. Realization of ultrasmooth surface with atomic scale step structure on *LiNbO<sub>3</sub>* and *LiTaO<sub>3</sub>* substrates // Optics Express. — 2002. — Vol. 10. — P. 556.
81. Особенности формирования террасно-ступенчатых наноструктур на поверхности (0001) кристаллов сапфира / А. В. Бутагин, В. П. Власов, В. М. Каневский и др. // Кристаллография. — 2012. — Т. 57, № 6. — С. 927–933.
82. Структурный вклад в шероховатость сверхгладкой кристаллической поверхности / А. В. Бутагин, А. Э. Муслимов, В. М. Каневский и др. // Кристаллография. — 2013. — Т. 58, № 3. — С. 473–477.
83. Structure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations / E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, K. F. McCarty // Physical Review B. — 2002. — Vol. 65. — P. 195405.

84. Особенности рентгеновской дифракции на монокристаллах сапфира с наноструктурированной поверхностью / А. Е. Благов, П. А. Просеков, Ю. В. Грищенко и др. // Поверхность. Рентгеновские и синхротронные исследования. — 2009. — № 6. — С. 33–36.
85. Gan Y., Wanless E., Franks G. Lattice-resolution imaging of the sapphire (0001) surface in air by AFM // Surface Science. — 2007. — Vol. 601. — P. 1064–1071.
86. Исследование шероховатости поверхности методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновского рассеяния и дифференциального рассеяния света / М. Л. Занавескин, И. С. Занавескина, Б. С. Рощин и др. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. — 2006. — № 3. — С. 80–82.
87. Synchrotron X-ray study of the electron density in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Steltsova et al. // Acta Crystallographica Section B. — 1993. — Vol. 49, no. 6. — P. 973–980.
88. Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. Высокораesшающая рентгеновская дифрактометрия и топография. — М. : Наука, 2002. — 274 с.
89. З. Г. Пинскер. Динамическое рассеяние лучей в идеальных кристаллах. — М. : Наука, 1974. — 369 с.
90. Stepanov S. Dynamical X-ray diffraction from strained crystals, multilayers and superlattices. — [http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid\\_sl.html](http://sergey.gmca.aps.anl.gov/gid_sl.html). — 1997. — Accessed: 15.09.2009.
91. Kak A. C., Slaney M. Principles of computerized tomographic imaging. — New York : IEEE Press, 1988. — 327 p.
92. Г. В. Фетисов. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. — М. : Физматлит, 2007. — 672 с.
93. А. М. Тихонов. Мультислой фосфолипидных мембран на гидрозолевой подложке // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — Т. 92, № 5. — С. 394–397.
94. High-k/metal-gate stack and its MOSFET characteristics / R. Chau, S. Datta, M. Doczy et al. // IEEE Electron Device Letters. — 2004. — Vol. 25. — P. 408–410.

95. Tan S. Y. Challenges and performance limitations of high-k and oxynitride gate dielectrics for 90/65 nm {CMOS} technology // *Microelectronics Journal*. — 2007. — Vol. 38, no. 6–7. — P. 783–786.
96. Optical and electrical properties of plasma-oxidation derived HfO<sub>2</sub> gate dielectric films / G. He, L.Q. Zhu, M. Liu et al. // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, no. 7. — P. 3413–3418.
97. Smith D. L. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. — McGraw-Hill, 1995. — 616 p.
98. George S. M. *Atomic Layer Deposition: An Overview* // *Chemical Reviews*. — 2010. — Vol. 110, no. 1. — P. 111–131.
99. *Chemical vapor deposition: principles and applications* / Ed. by M. Hitchman, K. Jensen. — London : Academic Press, 1993. — 677 p.
100. Kozhevnikov I. V. Analysis of X-ray scattering from a rough multilayer mirror in the first-order perturbation theory // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*. — 2003. — Vol. 498. — P. 482–495.
101. Roughness conformity during tungsten film growth: An in situ synchrotron x-ray scattering study / L. Peverini, E. Ziegler, T. Bigault, I. V. Kozhevnikov // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 045445.
102. Barabasi A.-L., Stanley H. E. *Fractal concepts in surface growth*. — Cambridge : Cambridge University Press, 1995. — 366 p.
103. Majaniemi S., Ala-Nissila T., Krug J. Kinetic roughening of surfaces: derivation, solution and application of linear growth equations // *Physical Review B*. — 1996. — Vol. 53. — P. 8071–8082.
104. Evolution of surface morphology at the early stage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film growth on a rough substrate / E. O. Filatova, L. Peverini, E. Ziegler et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2010. — Vol. 22. — P. 345003.
105. Numerical analysis of the noisy Kuramoto-Sivashinsky equation in 2+1 dimensions / J. T. Drotar, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang // *Physical Review E*. —

1999. — Vol. 59. — P. 177–185.
106. A limited memory algorithm for bound constrained optimization / R. H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal, C. Zhu // *SIAM Journal on Scientific Computing*. — 1995. — Vol. 16, no. 5. — P. 1190–1208.
107. Состав и строение плёнок оксида гафния на кремнии / Т. П. Смирнова, В. В. Каичев, Л. В. Яковкина и др. // *Неорганические материалы*. — 2008. — Т. 44. — С. 1086–1092.
108. Рентгеноспектроскопическое исследование тонких плёнок  $\text{HfO}_2$ , синтезированных на Si (100) методами ALD и MOCVD / А. А. Соколов, А. А. Овчинников, К. М. Лысенков и др. // *ЖТФ*. — 2010. — Т. 80. — С. 131–136.
109. Investigation of the structure of thin  $\text{HfO}_2$  films by soft X-ray reflectometry techniques / E. O. Filatova, A. A. Sokolov, I. V. Kozhevnikov et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21. — P. 185012.
110. Filatova E. O., Sokolov A. A., Kozhevnikov I. V. Characterization of High-k dielectrics internal structure by X-ray spectroscopy and reflectometry. New approaches to inter-layer identification and analysis // *High-k Gate Dielectrics for SMOS Technology* / Ed. by Gang He. — Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag, 2012. — P. 225–271.
111. Surface morphology of c-plane sapphire ( $\alpha$ -alumina) produced by high temperature anneal / F. Cuccureddu, S. Murphy, I. Shvets et al. // *Surface Science*. — 2010. — Vol. 604. — P. 1294–1299.
112. Blonski S., Garofalini S. H. Molecular dynamics simulations of  $\alpha$ -alumina and  $\gamma$ -alumina surfaces // *Surface Science*. — 1993. — Vol. 295. — P. 263–274.
113. Sun J., Stirner T., Matthews A. Molecular dynamics simulation of the (0001)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  surfaces // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601. — P. 1358–1364.
114. Wang X.-G., Chaka A., Scheffler M. Effect of the Environment on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) Surface Structures // *Physical Review Letters*. — 2000. — Vol. 84. —

- P. 3650–3653.
115. First-principles molecular dynamics simulations of H<sub>2</sub>O and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) / K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, W. Andreoni // Journal of Physical Chemistry B. — 2000. — Vol. 104, no. 23. — P. 5527–5540.
116. French T. M., Somorjai G. A. Composition and surface structure of the (0001) face of  $\alpha$ -alumina by low-energy electron diffraction // Journal of Physical Chemistry. — 1970. — Vol. 74, no. 12. — P. 2489–2495.
117. Ahn J., Rabalais J. W. Composition and structure of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0001-(1 × 1) surface // Surface Science. — 1997. — Vol. 388. — P. 121–131.
118. Dumont F., Warlus J., Watillon A. Influence of the point of zero charge of titanium dioxide hydrosols on the ionic adsorption sequences // Journal of Colloid Interface Science. — 1990. — Vol. 138. — P. 543–554.
119. Kharkats Yu. I., Ulstrup J. The electrostatic Gibbs energy of finite-size ions near a planar boundary between two dielectric media // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 1991. — Vol. 308. — P. 17–26.
120. Markin V. S., Volkov A. G. Quantitative theory of surface tension and surface potential of aqueous solutions of electrolytes // Journal of Physical Chemistry B. — 2002. — Vol. 106. — P. 11810–11817.
121. Tikhonov A. M. Water density in the electric double layer at the insulator/electrolyte solution interface // Journal of Physical Chemistry B. — 2006. — Vol. 110. — P. 2746–2750.
122. Tikhonov A. M. Compact layer of alkali ions at the surface of colloidal silica // Journal of Physical Chemistry C. — 2007. — Vol. 111. — P. 930–937.
123. Tikhonov A. M. Ion-size effect on the surface of silica hydrosol // Journal of Chemical Physics. — 2009. — Vol. 130. — P. 024512.
124. A small angle x-ray scattering study of the droplet–cylinder transition in oil-rich sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate microemulsions / D. I. Svergun, P. V. Konarev, V. V. Volkov et al. // Journal of Chemical Physics. — 2000. — Vol.

113. — P. 1651–1665.
125. Малоугловой рентгеновский дифрактометр с однокоординатным детектором / Л. Ю. Могилевский, А. Т. Дембо, Д. И. СвERGун, Л. А. Фейгин // Кристаллография. — 1984. — Т. 29. — С. 3.
126. Small D. M. The Physical Chemistry of Lipids. — New York : Plenum Press, 1986. — Vol. 4 of Handbook of lipid research. — 672 p.
127. Peterson I. R. Langmuir-Blodgett films // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1990. — Vol. 23. — P. 379–395.
128. Theato P., Zentel R. Formation of lipid bilayers on a new amphiphilic polymer support // Langmuir. — 2000. — Vol. 16. — P. 1801–1805.
129. Pandit S. A., Bostick D., Berkowitz M. L. Molecular dynamics simulation of a dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer with NaCl // Biophysical Journal. — 2003. — Vol. 84, no. 6. — P. 3743–3750.
130. Effects of alkali cations and halide anions on the DOPC lipid membrane / R. Vácha, W. Shirley, M. Petrov et al. // Journal of Physical Chemistry A. — 2009. — Vol. 113. — P. 7235–7243.