

На правах рукописи

Вальковский Глеб Андреевич

Исследование структуры интерфейсов многослойных систем методами
малоуглового рентгеновского рассеяния

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе
Российской академии наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе
Байдакова Марина Владимировна

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник ФТИ им. А. Ф. Иоффе
Кютт Регинальд Николаевич

доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой Санкт-Петербургского Государственного
Политехнического Университета «СПбГПУ»
Александров Сергей Евгеньевич

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального образования Санкт-
Петербургский Государственный Университет

Защита состоится 21 февраля 2013 года в 15:00 час. на заседании
диссертационного совета Д 002.205.01 при ФТИ им. А. Ф. Иоффе по адресу:
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе.

Автореферат разослан «21» января 2013 года.
Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Петров А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Многослойные системы являются элементами современных приборов микроэлектроники и широко применяются, в частности, в светодиодах, устройствах записи информации, зеркалах для литографических установок нового поколения. Условия получения многих из них неравновесные и сопровождаются процессами самоорганизации, т. е. процессами формирования регулярных стохастически самоподобных структур. Многослойные системы с толщинами слоев менее 50 нм характеризуются стохастически самоорганизованными интерфейсами, амплитуда шероховатости которых соизмерима с толщинами слоев. Исследование структуры интерфейсов таких наносистем является важной задачей, поскольку морфология интерфейсов в значительной степени предопределяет особенности физических свойств многослойных систем.

Обобщенный способ описания морфологии интерфейсов заключается во введении набора статистических параметров, характеризующих корреляционные свойства шероховатости. Количественное определение статистических параметров шероховатости является актуальным, поскольку позволяет выявить суть процессов самоорганизации. Определение количественных параметров шероховатости интерфейсов в многослойных наносистемах возможно рентгеновскими методами, являющимися неразрушающими. К таким методам относятся, в частности, методы малоуглового рентгеновского рассеяния, реализуемые с помощью лабораторных и синхротронных установок.

Методы малоуглового рентгеновского рассеяния позволяют исследовать широкий класс многослойных наносистем с различными типами морфологии интерфейсов от сверхгладких до островковых. Примером многослойных наносистем, характеризующихся сверхгладкими интерфейсами, являются периодические структуры Mo/Si. Такие системы служат в качестве отражающих элементов в литографии экстремально дальнего ультрафиолетового диапазона, позволяющей на порядок увеличить разрешение по сравнению с традиционной фотолитографией. Примером объектов с островковой морфологией являются наноразмерные частицы кобальта и протяженные “микрогофры”, формирующиеся на поверхности CaF₂. Эти объекты представляют интерес для создания устройств магнитной памяти с высокой плотностью записи информации.

Задача изучения свойств самоорганизованных материалов с целью последующей реализации их потенциальных возможностей может быть решена посредством адаптации методов малоуглового рентгеновского рассеяния для количественного описания морфологии интерфейсов многослойных наносистем. Необходимость решения этой задачи определяет актуальность представленной работы.

Цель и задачи диссертационной работы. Целью диссертационной работы является выявление закономерностей в самоорганизации шероховатости многослойных наносистем с различными типами морфологии интерфейсов, полученных при послыном росте в неравновесных условиях.

Для достижения поставленной цели решались следующие конкретные задачи:

- Разработка комплексной методики анализа многослойных периодических систем (МПС) Mo/Si с свехгладкими наноразмерными слоями, выращенных методом магнетронного распыления. Комплексное исследование шероховатости интерфейсов и кристаллической структуры слоев для набора МПС Mo/Si, полученных при различных технологических условиях.
- Исследование структуры интерфейсов в МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ с периодами в диапазоне 1.5÷20 нм, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) при 100°C на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$.
- Исследование структуры интерфейсов в МПС InGaN/GaN с периодом 2 нм, выращенных методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений (МОС-гидридная эпитаксия) посредством циклического удаления In из слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ в атмосфере водорода.
- Определение огранки, формы, размера и корреляции в расположении наноразмерных островков Co/ $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ и “микрогофр” $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$, выращенных методом МЛЭ.

Методы исследования. Основными методами, использованными в работе, являлись методы малоуглового рентгеновского рассеяния. К ним относятся: рентгеновская рефлектометрия (РР, X-ray Reflectometry), малоугловое диффузное рентгеновское рассеяние (МДР, Small-angle diffuse x-ray scattering) и малоугловое рентгеновское рассеяние при скользящем падении (СПМУРР, Grazing-incidence small-angle x-ray scattering). Кроме того, привлекались методы рентгеновской дифрактометрии (РД), рефлектометрии экстремально дальнего ультрафиолетового диапазона, а также фотолюминесценции (ФЛ). Для визуализации шероховатости и микроструктуры использовались: атомно-силовая (АСМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

Научная новизна. Применение комплексного подхода к исследованию различных типов морфологии интерфейсов в многослойных наносистемах, полученных при послойном росте в неравновесных условиях, позволило расширить возможности приложения методов малоуглового рентгеновского рассеяния для определения количественных характеристик шероховатости. Все результаты и выводы работы являются оригинальными. В работе впервые:

- предложена методика определения степени текстурированности поликристаллических слоев Mo в многослойных системах Mo/Si с наноразмерными слоями на основе данных РД;
- выявлена зависимость коэффициента отражения МПС Mo/Si при длине волны 13.5 нм от фрактального параметра шероховатости интерфейсов;
- определен тип морфологии интерфейсов МПС InGaN/GaN с периодом 2 нм, выращенных посредством циклического удаления In из слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ в атмосфере водорода;
- определена огранка островков Co/ $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ и установлена корреляция в расположении “микрогофр” $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$.

Практическая значимость.

Разработанная комплексная методика анализа периодических систем Mo/Si с сверхгладкими наноразмерными слоями позволяет осуществлять контроль качества многослойных зеркал для элементов оптических систем литографов, работающих на длине волны 13.5 нм.

С применением полученных данных о структуре интерфейсов МПС $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}/\text{GaN}$, содержащих комбинацию ям и барьерных слоев, была откорректирована технология получения синие-зеленых светодиодов с улучшенной внешней квантовой эффективностью излучения в диапазоне длин волн 530÷560 нм.

На основе полученных данных о параметрах наноразмерных островков Co(001) и “микрогофр” $\text{CaF}_2(110)$ обоснованы практические рекомендации по выбору режимов в технологии выращивания обменно-смещенных наногетероструктур, содержащих комбинацию ферромагнитного и антиферромагнитного материалов, с целью создания устройств магнитной памяти с высокой плотностью записи информации.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Тип морфологии и фрактальные параметры шероховатости интерфейсов, такие как латеральная и вертикальная длины корреляции, и фрактальная размерность, определенные с помощью комплекса методов малоуглового рентгеновского рассеяния, полностью характеризуют процессы самоорганизации в твердотельных наносистемах, полученных при послойном росте в неравновесных условиях.

2. Увеличение фрактального параметра (с 0.3 до 1) и латеральной длины корреляции шероховатости интерфейсов (с 10 нм до 50 нм) для многослойных периодических систем Mo/Si с периодом ~ 7 нм, выращенных методом магнетронного распыления, сопровождается уменьшением коэффициентов отражения при длине волны 13.5 нм.

3. Интерфейсы в многослойных периодических системах $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ с периодом менее 7 нм, полученных методом МЛЭ при 100°C на поверхности буферного слоя CaF_2 , характеризуются топологической шероховатостью, коррелированной в вертикальном направлении.

4. Многослойные системы InGaN/GaN , полученные посредством циклического удаления In из слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ толщиной 2 нм в атмосфере водорода, характеризуются шероховатостью, обусловленной градиентным изменением концентрации In в пределах периода.

5. Распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в обратном пространстве от наноразмерных островков Co, полученных методом МЛЭ на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ с сохранением ориентации буферного слоя, зависит от огранки, формы и размера этих островков.

Апробация работы. Результаты исследований, составляющих основу диссертационной работы, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях и школах: Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования материалов (РСНЭ-НБИК)»

(Москва 2007, 2009, 2011); Международный научный семинар и школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных и актуальные проблемы рентгеновской оптики» (Великий Новгород 2008, 2011); Второй международный форум по нанотехнологиям (Москва 2009); Biennial Conference on High Resolution X-ray Diffraction and Imaging (ХТОР) (Линц, Австрия 2008; Варвик, Великобритания 2010; Санкт-Петербург, Россия 2012); 13 International Conference on Defects-Recognition, Imaging and Physics in Semiconductors (DRIP) (Вилинг, США 2009); 25 International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-25) (Санкт-Петербург, Россия 2009); 10 International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2010) (Рим, Италия 2010); EMRS 2011 Spring Meeting, (Ницца, Франция 2011); 11 International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN) (Санкт-Петербург, Россия 2011); 2 International Conference on nanomaterials «Synthesis, Characterization and Application (ICN 2012)» (Керала, Индия 2012); 7 Leptos User Meeting (Минск, Белоруссия 2010); 45 Школа ПИЯФ РАН (Санкт-Петербург 2011); Международная зимняя школа по физике полупроводников (Санкт-Петербург – Зеленогорск 2009, 2010), а также на Низкоразмерном семинаре ФТИ им. А.Ф. Иоффе и семинарах лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в четырех статьях, перечень которых представлен в конце автореферата, а также в девятнадцати тезисах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 122 страницы текста, включая 42 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 107 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов и методов исследования; сформулированы цель и основные задачи работы; показаны научная новизна, практическая значимость полученных результатов; приведены научные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приводится обзор литературных данных по методам и материалам, использованным в диссертационной работе. В первом разделе главы рассмотрены возможности малоугловых рентгеновских методов. Показано, что информация о структуре сложных наносистем получается посредством сопоставления данных эксперимента и результатов моделирования. В частности, моделирование кривых РР позволяет получить параметры тонких слоев и интерфейсов: период (T) и толщины слоев, электронные плотности слоев, среднеквадратичную амплитуду шероховатости интерфейсов (σ). МДР дает информацию о корреляционных свойствах негладкости интерфейсов, поскольку шероховатость приводит к рассеянию с ненулевой латеральной компонентой вектора рассеяния. Этот метод позволяет определить такие статистические параметры шероховатости, как латеральная длина корреляции (ξ_{later}) и фрактальный параметр (H). Отмечено, что наследование шероховатости интерфейсов

многослойных систем в вертикальном направлении может быть описано в рамках модели Минга посредством определения вертикальной длины корреляции (ξ_{vert}) [1]. Преимуществом метода СПМУРР по сравнению с МДР для анализа шероховатости интерфейсов является отсутствие ограничения на диапазон измеряемой латеральной компоненты вектора рассеяния за счет использования некомпланарной геометрии [2]. Также метод СПМУРР хорошо подходит для исследования ансамбля нанобъектов (островков) на поверхности [3]. Сделан вывод о том, что в случае исследования наносистем возникает необходимость получения большой интенсивности рентгеновского пучка и, как следствие, необходимость использования высококачественных источников рентгеновского излучения. Отмечено, что в отличие от методов РР и МДР, для реализации метода СПМУРР, вследствие использования некомпланарной геометрии, как правило, требуется использование источников синхротронного излучения.

Второй раздел настоящей главы посвящен основным экспериментальным методикам проведения рентгеновских измерений, примененным в работе. Обсуждаются особенности проведения рентгеновских экспериментов в режимах РД и малоугловых рентгеновских измерений (РР и МДР) на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker, в котором высокая интенсивность рентгеновского пучка обеспечивается источником с вращающимся анодом. При этом хорошее спектральное ($\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$) и угловое ($\sim 0.003^\circ$) разрешение достигается за счет использования параболического зеркала Гёбеля и монохроматора Бартеля Ge(022). В разделе также описана методика проведения экспериментов СПМУРР с использованием источников синхротронного излучения: Европейского центра синхротронных исследований (Франция) и Фотонной фабрики (Япония). Отмечено, что эксперименты рефлектометрии экстремально дальнего ультрафиолетового диапазона проводились автором на синхротроне «Элеттра» (Италия).

Третий раздел данной главы представляет собой обзор современного состояния направления, связанного с многослойными наносистемами, полученными при послойном росте в неравновесных условиях. Существенное внимание уделено МПС Mo/Si. Наличие обширной литературы по этим системам указывает на перспективность их применения в литографии экстремально дальнего ультрафиолетового диапазона (на длине волны около 13.5 нм). В разделе освещаются механизмы роста слоев и формирования интерфейсов, приводится описание методов осаждения и методов диагностики МПС Mo/Si. Освещаются работы, в которых обсуждается влияние статистических характеристик шероховатости, измеряемых методами АСМ и МДР, а также кристаллической структуры Mo слоев на отражательные свойства МПС при длине волны ~ 13.5 нм. Показано, что выводы различных авторов не согласуются. Отмечено, что СПМУРР является единственным методом, позволяющим корректно определять статистические параметры шероховатости в широчайшем диапазоне латеральных размеров ($1 \div 1000$ нм) [2]. При этом на сегодняшний день исследование интерфейсов МПС Mo/Si методом СПМУРР приводится только в работе [4].

В третьем разделе также содержится обзор литературных данных по МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, выращенных методом МЛЭ. МПС с $T > 7$ нм были исследованы методом РД, и показано, что они являются псевдоморфными и обладают высоким структурным совершенством. При этом в МПС с $T > 15$ нм отмечена начальная стадия релаксации, сопровождающаяся образованием дефектов на гетерогранице с подложкой. Детальное изучение структурных и люминесцентных свойств короткопериодных МПС (с $T < 7$ нм) методами РД и РР, а также катодolumинесценции и рентгеноспектрального микроанализа было проведено совсем недавно [5]. В этой работе высказано предположение, что несовершенство короткопериодных МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$, главным образом, определяется шероховатостью интерфейсов.

Освещаются вопросы технологии получения и применения МПС InGaN/GaN для создания светодиодов сине-зеленого диапазона. Отмечены трудности в технологии систем, основанных на InGaN . Показано, что возрастание концентрации In сопровождается фазовым распадом InGaN , что приводит к существенным пространственным неоднородностям получаемых структур. Данные различных авторов показали целесообразность применения для создания светодиодов сине-зеленого диапазона короткопериодных МПС InGaN/GaN в качестве альтернативы квазиобъемным слоям InGaN с целью уменьшения пространственной неоднородности. Обсуждается перспективность получения короткопериодных МПС InGaN/GaN методом МОС-гидридной эпитаксии посредством прерывания роста с конвертацией приповерхностной области InGaN в GaN в атмосфере водорода. Отмечено, что в силу разрозненности проведенных исследований не сформировано единое представление о структуре таких МПС. Сделан вывод о том, что для характеристики структуры интерфейсов в таких МПС, необходимо проведение комплексного исследования.

Рассматриваются объекты с островковой морфологией, в частности, наноразмерные островки Co , полученные методом МЛЭ на поверхности $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$. Исследование таких островков методом РД показало, что они имеют гранецентрированную кубическую структуру и сохраняют ориентацию буфера [6]. Анализ трехмерных карт распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения в обратном пространстве выявил наличие протяженных тяжей, проходящих через Брэгговские рефлексы. Появление таких тяжей может быть обусловлено как огранкой этих островков, так и большим количеством дефектов упаковки. Использование метода СПМУРР позволяет разделить влияние указанных факторов, поскольку картина СПМУРР не содержит вклада, связанного с дефектами упаковки.

В последней части третьего раздела первой главы рассматриваются аспекты исследования морфологии поверхности слоев $\text{CaF}_2(110)$, выращенных методом МЛЭ на подложке $\text{Si}(001)$. Показано, что использование двухтемпературной методики позволяет получить слой фторида кальция, не наследующий ориентацию подложки. Согласно данным АСМ на поверхности слоев $\text{CaF}_2(110)$ формируется массив протяженных в одном направлении “микрогофр” с характерной длиной > 1000 нм и поперечным размером ~ 10 нм. Отмечена ограниченность возможностей метода АСМ в исследовании объектов с таким аспектным отношением. Сделан вывод о том, что в

дополнение к АСМ необходимо использовать комплементарный метод, например СПМУРР.

Во **второй главе** представлены результаты комплексной диагностики МПС Mo/Si с $T \sim 7$ нм, выращенных методом магнетронного распыления. Для исследования этих МПС применялись методы МДР, СПМУРР, РР, РД, ПЭМ, АСМ, а также рефлектометрия экстремально дальнего ультрафиолетового диапазона.

Первый раздел главы посвящен отработке технологии подготовки подложек для МПС Mo/Si. В результате была отработана технология сглаживания шероховатости подложек, которая заключается либо в нанесении слоя аморфного Si, либо в ионно-лучевом травлении исходных химико-динамически полированных пластин Si(001). Полученные подложки имеют среднеквадратичную амплитуду шероховатости $\sigma \sim 0.2$ нм.

Второй раздел данной главы посвящен исследованию набора образцов МПС Mo/Si, выращенных при различных технологических условиях на сглаженных подложках. Представлены результаты определения геометрических параметров и кристаллической структуры слоев. Методом РР были определены периоды МПС и толщины отдельных слоев, оценены среднеквадратичные амплитуды шероховатости слоев молибдена (σ_{Mo}) и кремния (σ_{Si}). Следует отметить, что для всех исследованных МПС $\sigma_{Si} \leq 0.3$ нм. Полученные параметры приведены в Таблице 1.

Таблица 1 – Параметры МПС Mo/Si.

Образец	T , нм	t_{Mo} , нм	Температура подложки, °С	Кристаллическая структура Mo-слоев	σ_{Mo} , нм	ξ_{later} , нм	H	$R_{exp.}$: $R_{calc.}$
#А	7.71	3.0	40	текстура+ поликристалл	0.4	12±4	0.3	0.81
#В	6.95	1.8	40	аморфный	0.6	10±4	0.4	0.76
#С	5.81	2.8	220	поликристалл	0.9	50±4	1	0.32
#D	8.04	4.3	40	текстура	0.7	6±4	0.7	0.65

T – период МПС Mo/Si, t_{Mo} – толщина Mo-слоя, σ_{Mo} – среднеквадратичная амплитуда шероховатости Mo слоев. Среднеквадратичная амплитуда шероховатости Si слоев - $\sigma_{Si} \leq 0.3$ нм.

Методы РД и ПЭМ применялись для определения кристаллической структуры Mo слоев. Использование геометрии скользящего падения в РД позволило детектировать максимумы отражения Mo (211) и (200), перекрываемые интенсивным пиком подложки Si(400) на дифракционной кривой θ - 2θ -сканирования. Анализ соотношения интегральных интенсивностей (I) пиков Mo различных отражений показал, что кристаллическая структура Mo слоев зависит от толщины Mo слоев. Исследованные образцы обладают различной кристаллической структурой Mo слоев: от аморфной до поликристаллической и текстурированной в направлении [110] (Таблица 1). Приводится описание разработанной методики определения степени текстурированности, т.е. среднего угла разворота зерен текстуры относительно

выделенного направления [110] и доли текстурированной фазы по отношению к поликристаллической. Методика основана на анализе соотношения интенсивностей пиков $Mo I_{211}/I_{110}$ в зависимости от угла падения рентгеновского излучения на образец (в диапазоне $2 \div 14^\circ$). Применение методики для МПС Mo/Si с текстурированными Mo слоями показало, что средний угол разворота зерен текстуры составляет $\sim 12^\circ$. Кроме того, показано, что для образца #А доля текстурированной фазы как минимум в 3 раза превышает долю поликристаллической. Все результаты о кристаллической структуре Mo слоев, полученные методом РД, согласуются с данными ПЭМ.

Третий раздел данной главы посвящен определению параметров шероховатости поверхности и внутренних интерфейсов МПС Mo/Si. Сопоставление морфологии поверхностей МПС было проведено методом АСМ. Анализ функций спектральной плотности мощности показал, что шероховатость МПС, полученных при характерной температуре подложки 40°C (образцы #А, #В, #С), хорошо описывается в рамках модели Стирнса [7]. Это означает, что интерфейсы таких МПС являются самоаффинными, при этом среднеквадратичная амплитуда шероховатости поверхности МПС сопоставима с σ подложки (~ 0.2 нм.). Тогда как, для МПС, полученных при особых условиях роста (например, при температуре подложки 220°C , образец #С), наблюдается значительное увеличение низкочастотной амплитуды шероховатости поверхности по сравнению с МПС, выращенными при характерной температуре подложки. Это увеличение шероховатости произошло в процессе роста тонкой пленки и связано с присутствием крупномасштабных возмущений внутренних интерфейсов. Однако, эти возмущения не проявляются на изображениях ПЭМ.

Для исследования шероховатости внутренних интерфейсов использовался метод МДР. Латеральные длины корреляции, определенные в результате моделирования ω -кривых МДР, приведены в Таблице 1. Из Таблицы видно, что для МПС, выращенных при характерной температуре подложки, $\xi_{\text{later}} \sim 10$ нм. Полученное значение свидетельствует о том, что собственная шероховатость, формируемая в процессе роста, является мелкомасштабной и сама по себе не приводит к существенному рассеянию при $\lambda \approx 13.5$ нм. Тогда как, для МПС, выращенных при температуре подложки 220°C (образец #С), $\xi_{\text{later}} \sim 50$ нм. Увеличение ξ_{later} для #С хорошо согласуется с увеличением амплитуды низкочастотной шероховатости поверхности, показанное методом АСМ, и приводит к значительному рассеянию при $\lambda \approx 13.5$ нм.

Были получены карты СПМУРР для образцов, отличающихся толщинами и, как следствие, кристаллической структурой Mo слоев. На Рис. 1 приведены карты для #А и #В с текстурированными и аморфными слоями, соответственно. Видно, что на картах присутствует система максимумов (Брэгговских полос) диффузной интенсивности вдоль линии $q_y = 0$, положение которых отвечает периоду МПС. Значительная протяженность максимумов в латеральном направлении говорит о присутствии вертикальной корреляции шероховатости интерфейсов. При этом, для #А (Рис. 1а) максимумы менее протяженные, чем для #В (Рис. 1б).

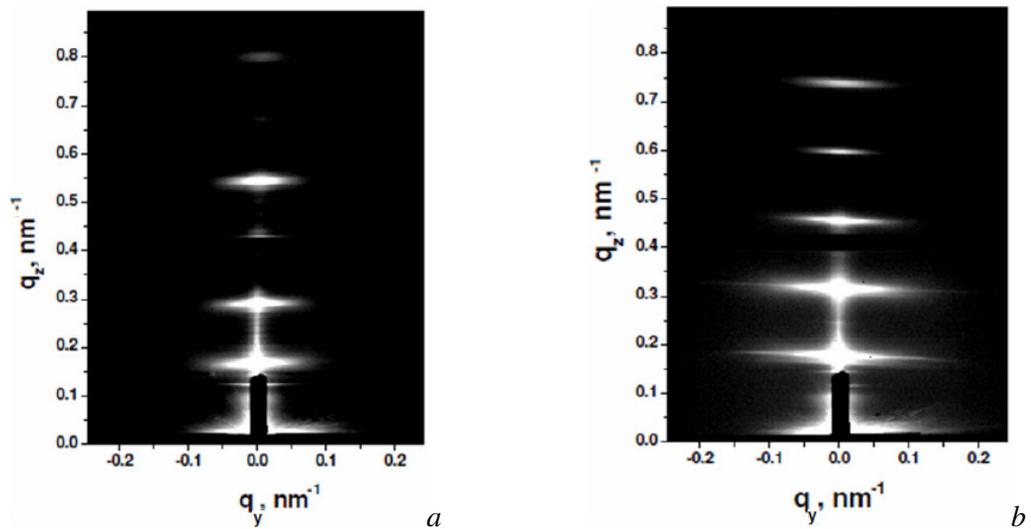


Рис. 1 – Карты СПМУРР для МПС Mo/Si с текстурированными – образец #А (а) и аморфными – образец #В (b) Мо слоями, соответственно. Различная протяженность Брэгговских полос диффузной интенсивности указывает на различие статистических параметров шероховатости интерфейсов. Черные прямоугольники на картах вблизи начала координат отвечают областям, защищенным поглотителем.

Описана методика количественного анализа карт СПМУРР, заключающаяся в интегрировании второй Брэгговской полосы по q_z (с отклонением по q_z от центра полосы на $\pm 1/T$, где T – период МПС). Аппроксимация полученных кривых (зависимости интенсивности от q_y) проводилась посредством построения модельных кривых с использованием K -корреляционной функции [8]. При этом варьировались ξ_{later} и H с целью получения наилучшего соответствия модельных и экспериментальных кривых.

Полученные в результате параметры приведены в Таблице 1. Данные Таблицы свидетельствуют об отсутствии корреляции между значениями H и кристаллической структурой Мо слоев.

Были измерены спектры отражения при фиксированных углах падения в области длин волн близких к 13.5 нм. Положение и интенсивность максимума на полученных спектрах зависит от периода и соотношения толщин слоев МПС. Для сопоставления данных об отражательных способностях МПС с параметрами шероховатости значения экспериментальных коэффициентов отражения R_{exp} нормировались на значения R_{calc} , рассчитанные по данным РР для идеальных МПС [9].

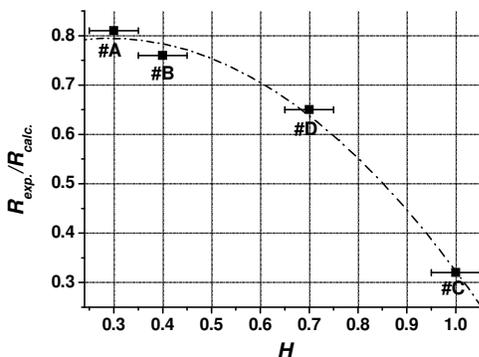


Рис. 2 – Зависимость отношения экспериментального коэффициента отражения к теоретическому ($R_{exp.}:R_{calc.}$) от фрактального параметра шероховатости интерфейсов (H) для МПС Mo/Si (образцы #A, #B, #C, #D). Измерения проводились при длине волны ~ 13.5 нм. Штрихпунктирной линией показана тенденция изменения $R_{exp.}:R_{calc.}$ при увеличении H .

Следует отметить, что отношение экспериментального коэффициента отражения к теоретическому ($R_{exp.}:R_{calc.}$) слабо зависит от ξ_{later} (при $\xi_{later} < 13$ нм) (Таблица 1). Зависимость $R_{exp.}:R_{calc.}$ от фрактального параметра шероховатости интерфейсов приведена на Рис. 2. Из рисунка видна обратная корреляция между $R_{exp.}:R_{calc.}$ и значениями H .

Полученная зависимость может быть использована для оценки отражательной способности Mo/Si структур, выращенных с целью применения в качестве зеркал для литографии при длине волны 13.5 нм: увеличение фрактального параметра до 0.6 приводит уменьшению коэффициента отражения до 30% от теоретического значения.

Третья глава посвящена исследованию шероховатости интерфейсов в МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ с периодом $T = 1.5 \div 20$ нм. Эти МПС выращивались методом МЛЭ при 100°C на поверхности высокотемпературных (400°C) буферных слоев CaF_2 , осажденных на подложки Si(111).

В первом разделе настоящей главы приведены результаты исследования МПС методом РР. В результате моделирования кривых РР были построены профили распределения плотности материала по глубине. Анализ полученных профилей показал, что среднеквадратичная амплитуда шероховатости значительно больше для короткопериодных МПС (с $T = 1.5 \div 7$ нм), чем для МПС с $T \approx 20$ нм, и составляет ~ 1 нм и ~ 0.5 нм, соответственно. Следует отметить, что для МПС с $T \approx 1.5$ нм, значения σ оказываются сравнимы с толщинами слоев.

На Рис. 3 приведена характерная карта МДР для образца с короткопериодной МПС ($T \approx 1.5$ нм). В распределении интенсивности на карте присутствует как четко выраженная узкая полоса зеркальной интенсивности, так и резонансная полоса диффузной интенсивности, проходящая через сверхрешеточный спутник первого порядка (отмечен как SL+1). Наличие полосы диффузной интенсивности указывает на вертикальную корреляцию шероховатостей интерфейсов, что, в свою очередь, свидетельствует о топологическом характере шероховатости.

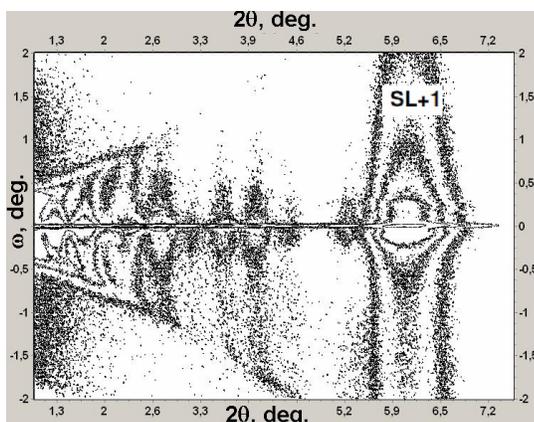


Рис. 3 – Характерная карта МДР для короткопериодной МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ ($T \approx 1.5$ нм).

Сверхрешеточный спутник первого порядка отмечен как SL+1. Наличие полосы резонансного диффузного рассеяния (проходящей через SL+1) указывает на вертикальную корреляцию шероховатости интерфейсов.

Для определения параметров, характеризующих корреляционные свойства шероховатости, было проведено моделирование ω -кривых МДР различных порядков в рамках модели Минга. В результате было показано, что МПС с $T \approx 20$ нм и суммарной толщиной (t_Σ) ~ 110 нм характеризуются следующими параметрами: $\sigma \approx 0.5$ нм, $\xi_{\text{vert}} > 110$ нм, $H \approx 1$, $\xi_{\text{later}} \sim 150$ нм. Тогда как, МПС с $T = 1.5 \div 7$ нм и $t_\Sigma \sim 15$ нм: $\sigma \approx 1$ нм, $\xi_{\text{vert}} \sim 5 \div 13$ нм, $H \approx 0.5$, $\xi_{\text{later}} \sim 90 \div 160$ нм.

Полученные значения ξ_{vert} сравнимы с t_Σ как для МПС с $T \approx 20$ нм, так и для короткопериодных МПС, что в обоих случаях указывает на полную вертикальную корреляцию шероховатости или, другими словами, наследование шероховатости нижележащих интерфейсов вышележащими. При этом наследуемая шероховатость носит различный характер, поскольку описывается существенно различными величинами H при близких значениях ξ_{later} .

Из данных АСМ известно, что морфология слоев МПС $\text{CaF}_2/\text{CdF}_2$ определяется: “фасеточной” морфологией высокотемпературного буфера фторида кальция, характеризующейся пирамидальным рельефом с высотой пирамидок ≤ 7 нм; собственной “фасеточной” морфологией слоев CdF_2 при 100°C , сходной с морфологией высокотемпературного фторида кальция; собственной морфологией слоев CaF_2 при 100°C , поверхность которых существенно более гладкая в сравнении с поверхностью слоев CdF_2 .

В результате исследования, проведенного в данной главе, было сделано заключение о природе шероховатости для МПС с различным периодом. Для МПС с $T \approx 20$ нм толщины слоев CaF_2 достаточно, чтобы сгладить “фасеточную” морфологию буфера и слоев CdF_2 , что обуславливает хорошую планарность интерфейсов. В МПС с $T = 1.5 \div 7$ нм в вертикальном направлении коррелирует негладкость

высокотемпературного буфера, поскольку толщины слоев малы, чтобы зарастить эту шероховатость или сформировать собственную прорастающую.

В четвертой главе представлены результаты исследования структурных параметров МПС InGaN/GaN методами РД, РР и МДР, а также методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ). Кроме того, приведены результаты изучения оптических свойств методом ФЛ.

МПС InGaN/GaN выращивались методом МОС-гидридной эпитаксии на поверхности буферных слоев GaN, осажденных на сапфировые подложки ориентации [0001]. Для формирования МПС применялась методика прерывания роста с конвертацией приповерхностной области InGaN в GaN в атмосфере водорода. В этой методике используются две фазы: фаза роста слоя $\text{In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ толщиной 2 нм и фаза прерывания роста с подачей водорода в реактор. Во время фазы прерывания роста происходит декомпозиция приповерхностной области InGaN и удаление In с поверхности, что приводит к образованию слоя GaN толщиной около 1 нм. В результате, была выращена серия МПС InGaN/GaN с периодом 2 нм, отличающихся числом повторений слоев.

Для количественного анализа межплоскостных расстояний и распределения химического состава слоев использовались данные ВРПЭМ. Изображения ВРПЭМ обрабатывались с помощью метода анализа геометрических фаз. Была проведена оценка двумерного распределения напряжений в слоях относительно матрицы GaN и, используя закон Вегарда, было показано, что средняя концентрация In в каждом слое InGaN составляет $8 \div 11$ %.

На спектрах ФЛ для полученных образцов излучению из МПС соответствуют две линии: одна линия — коротковолновая (I1) $\lambda \approx 420$ нм, другая — длинноволновая (I2) $\lambda \approx 450$ нм. Положение линии I1 отвечает длине волны излучения твердого раствора $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ при $x \approx 0.05$. Длинноволновая линия I2 становится доминирующей в спектре при увеличении числа повторений слоев и может быть связана с излучением из областей МПС, обогащенных In.

На Рис. 4а приведена характерная экспериментальная кривая РД в области углов отражения (0002). Наличие сверхрешеточных сателлитов (отмечены как SL) свидетельствует о том, что многослойная система является периодической. Анализ данных РД показал, что усредненное по всей МПС содержание In составляет $4 \div 5.5$ %. Полученное значение хорошо согласуется со значением состава, отвечающего положению линии I1 на спектрах ФЛ. На картах РД асимметричного отражения (11-24) максимумы отражения GaN буфера и сверхрешеточных сателлитов располагаются строго вдоль нормали к кристаллографическим плоскостям, что свидетельствует об отсутствии релаксации в структуре.

Для детального анализа распределения In внутри периода, а также для определения структуры интерфейсов в исследуемых МПС использовались методы РР и МДР. На Рис. 4б приведены экспериментальная (1) и модельная (2) кривые РР. На кривых присутствует сверхрешеточный сателлит первого порядка (отмечен как SL+1). В результате моделирования кривых РР было показано, что для всех образцов

характерно плавное изменение содержания In в пределах периода - сначала его концентрация возрастает до ~10%, а затем падает практически до нуля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что границы между отдельными слоями МПС являются не резкими, при этом, вблизи интерфейсов GaN/InGaN находятся области с повышенным содержанием In.

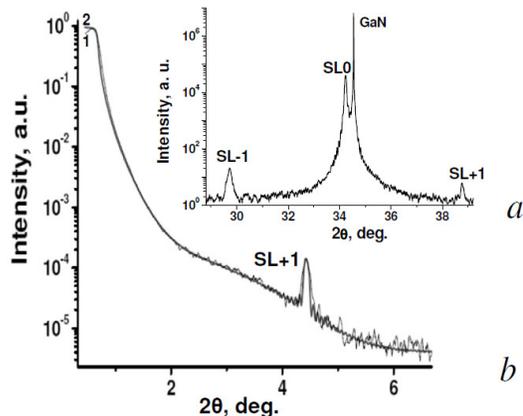


Рис. 4 – Данные рентгеновских методов для МПС InGaN/GaN: *a* – характерная кривая РД в области углов отражения (0002), *b* - кривые РР (1 -экспериментальная, 2 - расчетная). Наличие сверхрешеточных сателлитов (отмечены как SL) свидетельствует о периодичности структуры.

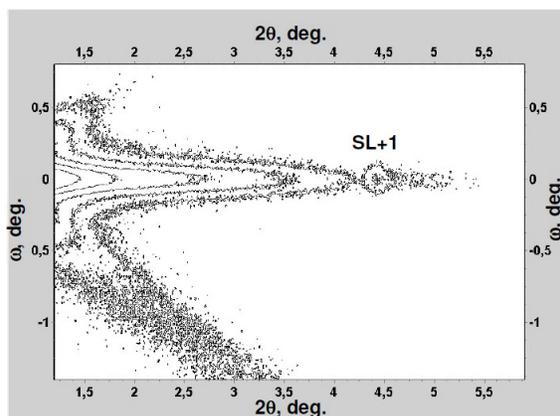


Рис. 5 – Характерная карта МДР для МПС InGaN/GaN. Сверхрешеточный сателлит первого порядка отмечен как SL+1. Отсутствие полосы резонансного диффузного рассеяния указывает на некоррелированность шероховатости в вертикальном направлении.

Характерная карта МДР приведена на Рис. 5. Из рисунка видно, что на карте отсутствуют резонансные полосы диффузного рассеяния. Это означает, что внутренние интерфейсы МПС имеют волнообразную шероховатость, некоррелированную в вертикальном направлении, что является типичным для случая градиентных интерфейсов.

В результате показано, что исследованные образцы InGaN/GaN представляют собой хорошо сформированные периодические структуры, обладающие высоким структурным совершенством. Интерфейсы между отдельными слоями в таких МПС характеризуются градиентным изменением концентрации In.

Пятая глава посвящена анализу возможностей методов АСМ и СПМУРР для исследования ансамбля нанобъектов на поверхности на примере структур, характеризующихся островковой морфологией, с целью определения огранки, формы, размера и корреляции во взаимном положении нанобъектов.

В первом разделе данной главы проведено исследование островков Co, выращенных методом МЛЭ на поверхности буферных слоев CaF₂(001)/Si(001) с сохранением ориентации подложки. Следует отметить, что подробное исследование островков Co других возможных ориентаций представлено в работе [6].

На Рис. 6 приведено типичное АСМ изображение полученной структуры. Из рисунка видно, что островки организованы в плотные массивы. В результате

количественного анализа изображения были определены: радиус основания островков $R=35\div65$ нм (при среднем радиусе 50 нм), высота островков $13\div27$ нм (при средней высоте ≤ 20 нм).

Для получения усредненной по большой площади информации о геометрических параметрах островков использовался метод СПМУРР. На Рис. 7 приведена карта СПМУРР, полученная при угле падения рентгеновского излучения на образец $\alpha_i=0.3^\circ$. На карте отчетливо наблюдаются тяжи (100) и (111), перпендикулярные соответствующим граням островков в прямом пространстве. Для восстановления трехмерной карты обратного пространства образец вращался вокруг нормали, и было установлено, что тяжи (111) возникают через 90° . Таким образом, показано, что форма островков - усеченная четырехугольная пирамида, ограниченная плоскостями типа {111} и плоскостью (100).

Детальный анализ данных СПМУРР осуществлялся посредством моделирования экспериментальных профилей (сечений карт). Полученная в итоге модельная карта практически идентична экспериментальной, как показано на Рис. 7. В результате подгонки были определены параметры островков: $R=42\div58$ нм (при среднем радиусе 50 нм), высота островков $24\div36$ нм (при средней высоте 30 нм). Результаты СПМУРР согласуются с данными АСМ.

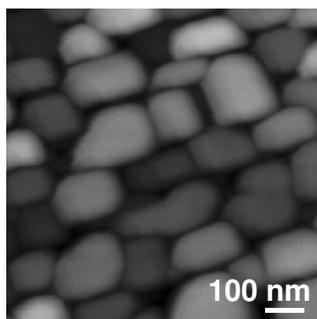


Рис. 6 – АСМ изображение островков Co, выращенных на $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$. Размер изображения $800 \text{ нм} \times 800 \text{ нм} \times 80 \text{ нм}$.

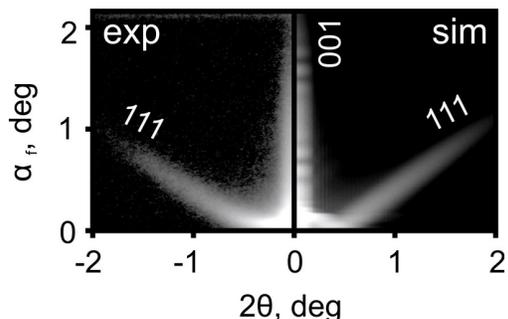


Рис. 7 – Экспериментальная (слева) и модельная (справа) карта СПМУРР для островков Co, выращенных на $\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$.

Тяжи интенсивности отмечены кристаллографическими индексами, соответствующими граням островка в прямом пространстве. Угол падения рентгеновского излучения на образец $\alpha_i=0.3^\circ$.

Во втором разделе данной главы проведено исследование поверхности слоев $\text{CaF}_2(110)$, выращенных методом МЛЭ на подложке $\text{Si}(001)$.

Согласно данным АСМ, на полученной поверхности $\text{CaF}_2(110)$ формируются “микрогофры” с поперечным размером ~ 10 нм. Анализ функции спектральной плотности мощности показал, что существует, по крайней мере, два характерных периода в расположении “микрогофр”: ~ 20 нм и ~ 70 нм. Тогда как, расстояние между ближайшими “микрогофрами”, определенное непосредственно из АСМ изображения,

составляет ~ 10 нм. При этом оценку длины “микрогофр” из изображения АСМ сделать достаточно сложно в силу ограниченности площади анализируемой области.

Для получения усредненной по большой площади информации как о геометрических параметрах “микрогофр”, так и об их взаимной корреляции использовался метод СПМУРР.

На карте СПМУРР, полученной при ориентации пучка вдоль “микрогофр”, отчетливо наблюдается “кольцо” и два вертикальных тяжа при $2\theta \approx \pm 0.6^\circ$. При повороте образца вокруг нормали к поверхности “кольцо” становится существенно асимметричным. Это “кольцо” является проявлением структурного фактора рассеяния “микрогофр”. Тогда как, вертикальные тяжи обусловлены проявлением интерференционной функции, определяемой периодичностью массива “микрогофр”.

В результате моделирования были получены геометрические параметры “микрогофр”: радиус основания $R \sim 5$ нм, длина $L = 1700$ нм (при разбросе по длинам 70%), высота $h \approx 3$ нм. Среднее расстояние между “микрогофрами” (период) составляет $8 \div 13$ нм (при среднем периоде 10.5 нм).

В целом, найденные параметры согласуются с данными АСМ. Следует отметить, что период “микрогофр”, определенный по данным СПМУРР, хорошо согласуется с усредненным расстоянием, определенным между ближайшими “микрогофрами” непосредственно из АСМ изображения (~ 10 нм), но не совпадает с данными, полученными посредством анализа функции спектральной плотности мощности. Это связано, в частности, с тем, что указанное расстояние сопоставимо с типичным радиусом иглы АСМ.

В результате было показано, что СПМУРР является существенным дополнением к методу АСМ для определения огранки, формы, размера, корреляции в пространственном расположении нанобъектов на поверхности.

В **заключении** перечисляются основные результаты диссертационной работы, свидетельствующие о полноте решения поставленных во введении задач.

1. Применение комплексной методики анализа многослойных периодических систем к МПС Mo/Si с периодом ~ 7 нм, выращенных методом магнетронного распыления при различных технологических условиях, показало, что в зависимости от толщины Mo слоев их кристаллическая структура может варьироваться от аморфной до поликристаллической и текстурированной в направлении [110]. Увеличение латеральной длины корреляции шероховатости интерфейсов ξ_{later} с ~ 10 до ~ 50 нм приводит к значительному ухудшению отражательной способности МПС Mo/Si в экстермально дальнем ультрафиолетовом диапазоне. Увеличение фрактального параметра до 0.6 приводит уменьшению коэффициента отражения при $\lambda \approx 13.5$ нм до 30% от теоретического значения.
2. Интерфейсы между отдельными слоями в МПС CaF₂/CdF₂ (выращенных методом МЛЭ при 100°C на поверхности CaF₂/Si(111)) характеризуются топологической шероховатостью, коррелированной в вертикальном направлении, как показано методом МДР. МПС с $T \approx 20$ нм отличаются от

короткопериодных МПС ($T = 1.5 \div 7$ нм) значениями среднеквадратичной амплитуды шероховатости σ (~ 0.5 и 1 нм, соответственно) и фрактального параметра H (~ 1 и 0.5 , соответственно) при близких значениях латеральной длины корреляции $\xi_{\text{later}} \sim 100$ нм. Для МПС с $T \approx 20$ нм интерфейсы планарные, тогда как, для короткопериодных МПС в вертикальном направлении коррелирует негладкость высокотемпературного буфера.

3. Многослойные системы InGaN/GaN, полученные методом МОС-гидридной эпитаксии посредством циклического удаления In из слоя $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ в атмосфере водорода, являются периодическими (период 2 нм) и характеризуются некоррелированной в вертикальном направлении шероховатостью, обусловленной градиентным изменением концентрации In в пределах периода, как показано методами РД, РР и МДР. Усредненное по всей МПС содержание In составляет $4 \div 5.5\%$. Вблизи интерфейсов GaN/InGaN находятся области с повышенным содержанием In ($\sim 10\%$).
4. СПМУРР позволяет определять форму, огранку геометрические параметры и корреляцию во взаимном положении наноразмерных островков Co/CaF₂/Si(001) и протяженных “микрогофр” CaF₂(110)/Si(001). Полученные результаты согласуются с данными АСМ.

В результате, комплексом методов малоуглового рентгеновского рассеяния проведено исследование многослойных наносистем, полученных при послойном росте в неравновесных условиях и отличающихся типами морфологии интерфейсов. Определены количественные параметры, характеризующие корреляционные свойства шероховатости стохастически самоорганизованных интерфейсов. Таким образом, продемонстрирована возможность описания многообразия морфологии интерфейсов набором параметров, определяемых с помощью комплекса методов малоуглового рентгеновского рассеяния.

Основные публикации по материалам диссертации

1. Г. А. Вальковский, М. В. Байдакова, П. Н. Брунков, С. Г. Конников, А. А. Ситникова, М. А. Яговкина, Ю. М. Задиранов. Комплексная диагностика многослойных систем с наноразмерными слоями на примере структур Mo/Si // ФТТ. – 2013. – Т. 55 – Вып. 3. – С. 591-601.
2. G. A. Valkovskiy, M. V. Baidakova, P. N. Brunkov, S. G. Konnikov, M. A. Yagovkina, Ju. M. Zadiranov. Study of roughness in multilayer Mo-Si mirrors // Phys. Stat. Sol. A – 2011. – Vol. 208. – P. 2623-2628. DOI:10.1002/pssa.201184274.
3. W. V. Lundin, A. E. Nikolaev, A. V. Sakharov, E. E. Zavarin, G. A. Valkovskiy, M. A. Yagovkina, S. O. Usov, N. V. Kryzhanovskaya, V. S. Sizov, P. N. Brunkov, A. L. Zakgeim, A. E. Cherniakov, N. A. Cherkachin, M. J. Hÿtch, E. V. Yakovlev, D. S. Bazarevskiy, M. M. Rozhavskaya, A. F. Tsatsul`nikov. Single quantum well deep-green LEDs with buried InGaN/GaN short-period superlattice // J. Cryst. Growth. – 2011. – Vol. 315. – P. 267-271.

4. Н. В. Крыжановская, В. В. Лундин, А. Е. Николаев, А. Ф. Цацульников, А. В. Сахаров, М. М. Павлов, Н. А. Черкашин, М. J. Нйтс, Г. А. Вальковский, М. А. Яговкина, С. О. Усов. Исследование оптических и структурных свойств короткопериодных сверхрешеток InGaN/GaN для активной области светоизлучающих диодов // ФТП. – 2010. – Т. 44. – Вып. 6. – С. 857-863.

Список цитируемой литературы

[1]. Z. N. Ming, A. Krol, Y. L. Soo [et. al.]. Microscopic structure of interfaces in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Ge}$ heterostructures and superlattices studied by x-ray scattering and fluorescence yield // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47. – No. 24. – P. 16373.

[2]. T. Salditt, T. H. Metzger, Ch. Brandt [et. al.]. Determination of the static scaling exponent of self-affine interfaces by nonspecular x-ray scattering // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51. – No. 9. – P. 5617.

[3]. G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with Grazing-Incidence Small Angle X-Ray Scattering // Surf. Sci. Reports. – 2009. – Vol. 64. – P. 255.

[4]. P. Siffalovic, E. Majkova, L. Chitu [et. al.]. Characterization of Mo/Si soft X-ray multilayer mirrors by grazing-incidence small-angle X-ray scattering // Vacuum. – 2010. – Vol. 84.– P. 19.

[5]. Г. А. Вальковский, М. В. Дурнев, М. В. Заморянская [и др.]. Исследование структуры и люминесцентных свойств сверхрешеток $\text{CdF}_2\text{-CaF}_2$ на Si (111) // ФТТ – 2013. – будет опубликована.

[6]. S. M. Suturen, V. V. Fedorov, A. M. Korovin, G. A. Valkovskiy [et. al.]. Structural properties of (111)-, (110)- and (001)-oriented cobalt nanoparticles grown on CaF_2/Si // J. Appl. Cryst. – 2013. – to be published.

[7]. D. G. Stearns, D. P. Gaines, D. W. Sweeney [et. al.]. Nonspecular x-ray scattering in a multilayer-coated imaging system // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84.–P. 1003–1028.

[8]. G. Palasantzas. Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the K-correlation model // Phys. Rev. B – 1993. – Vol. 48. – No. 19. – P. 14472–14478.

[9]. The Center for x-ray optics [Electronic resource] / – Official web page Berkeley lab – <http://www.cxro.lbl.gov/> (access 05.11.2012)