

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Юрия Олеговича ВОЛКОВА "Диагностика поверхностей твердотельных и комплексных жидкофазных систем методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния в условиях скользящего падения излучения", представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Развитие теории, экспериментальных методов и соответствующего программного обеспечения для решения прямых и обратных задач рентгеновской рефлектометрии неоднородных приповерхностных слоев, тонких пленок, многослойных периодических и аperiodических наноструктур является актуальной задачей современной рентгеновской диагностики. Особенно это касается изучения не полностью упорядоченных структур с сильно нарушенными нерегулярными границами раздела. Наибольший интерес представляет развитие общих модельно независимых подходов для интерпретации экспериментальных данных с корректным учетом как зеркального, так и диффузного рассеяния, в том числе данных, полученных при различных температурных воздействиях, непосредственно в процессах формирования во времени неорганических и органических слоев и т.п. Решению ряда именно этих задач и посвящена настоящая диссертационная работа.

Диссертация изложена на 164 страницах, содержит Введение, 5 глав, основные результаты и выводы, включает 53 рисунка, 4 таблицы, список цитируемой литературы из 130 наименований и список из 8-ми публикаций автора в рецензируемых журналах из списка ВАК.

Во введении сформулирована актуальность темы диссертации, цели и задачи диссертационной работы, научная новизна, практическая значимость, научные положения, выносимые на защиту, указаны 9 конференций и совещаний, на которых апробировалась работа, а также отмечен личный вклад автора.

В первой главе, объемом 22 стр., содержится краткий обзор современного состояния проблемы исследования особенностей отражения рентгеновского излучения в условиях скользящего падения на шероховатую поверхность и на многослойную структуру с размытыми и шероховатыми границами раздела. Приведены основные соотношения, которые описывают связь в общем случае неоднородного распределения диэлектрической проницаемости с пространственно-угловым распределением интенсивности рассеяния. Особое внимание уделено статистическому описанию шероховатой поверхности с помощью автокорреляционной функции высот шероховатостей и спектральной плотности мощности поверхностных шероховатостей (так называемой PSD-функции), а также вкладу рассеяния на шероховатостях в

коэффициент зеркального отражения.

Во второй главе, объемом 33 стр., обсуждаются различные подходы к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии. Автор использовал некоторые тестовые распределения диэлектрической проницаемости и, зная заранее ответ, подробно проанализировал пределы применимости и корректность получаемого решения обратной задачи тремя различными методами: модельный подход с поэтапным уточнением параметрической модели, стохастический подход на основе максимизации энтропии, и метод асимптотического продолжения коэффициента отражения. Целевой функцией численной минимизации является хорошо известная функция невязки. При этом критерием успешности и правильности восстановления профиля диэлектрической проницаемости при анализе кривой отражения в заданном угловом интервале служит попадание значения функции невязки в интервал статистической экспериментальной ошибки.

На основе анализа ряда модельных профилей показано, что модельный подход наиболее эффективен при наличии некоторого объема предварительной информации. При выборе даже не очень правильного начального приближения использование в дальнейшем метода последовательного уточнения приводит к вполне приемлемым результатам, однако не гарантирует однозначность получаемого решения. Ситуацию можно значительно улучшить с привлечением методов глобальной минимизации, однако они недостаточны при анализе слоев с плавным изменением диэлектрической проницаемости по глубине. Метод на основе максимизации энтропии хорошо “работает” для уточнения тонких особенностей структуры, однако в ряде случаев приводит к физически неразумным результатам и требует адекватного начального приближения профиля поляризуемости. Наиболее хорошие результаты получаются в сочетании с модельным подходом.

Главный вывод этой главы состоит в том, что наиболее эффективным является подход на основе асимптотического продолжения кривой отражения, причем даже в случае отсутствия априорной информации. В заключительном параграфе 2.1 главы описан итерационный самосогласованный подход, при котором в рамках единой процедуры одновременно (параллельно) проводится расчет как распределения диэлектрической проницаемости по глубине, так и анализ PSD-функции, связанной с диффузным рассеянием на шероховатостях границы раздела, вкуче с анализом коэффициента интегрального отражения.

Эта глава читается с удовольствием. Она изложена по логически правильному принципу “от простого к сложному” и свидетельствует о глубоком понимании автором

сути проблем и имеющихся в них многочисленных “подводных камней”.

В третьей главе, объемом 29 стр., описана методика проведения экспериментов и обработки рентгеновских рефлектометрических данных. Следует отметить, что одним из основных достоинств диссертации является тесная связь теоретико-расчетной части во 2-й главе с конкретными экспериментами в последующих главах 3-5. В начале главы проведено описание рентгеновского дифрактометра, обсуждены методические особенности измерения кривых отражения и интенсивности диффузного рассеяния. Обсуждаются такие архиважные для прецизионных измерений вопросы как угловая коллимация и спектральная монохроматизация первичного пучка, пределы сканирования по углу, угловая точность измерений и т.д.

Тестовые эксперименты и расчеты показали, что использование монокристаллов Si(111) и Ge(220) и рентгеновской трубки с медным анодом позволяют получать кривые отражения с динамическим диапазоном изменения интенсивности до 6-8-ми порядков величины с угловым разрешением на уровне 10 угл.сек, что вполне приемлемо для проведения долговременных и высокостабильных экспериментов в угловом интервале 0-3 градуса. Оригинальный рентгеновский дифрактометр ДРШ позволяет осуществлять горизонтальное расположение неподвижного образца, что крайне важно для исследования поверхности жидких сред. В параграфе 3.3.3 убедительно показано, что, не затрагивая вопрос о временах измерений, экспериментальные результаты, полученные на дифрактометре ДРШ, не уступают результатам, проведенным с использованием синхротронных источников. Помимо исследования изотропных поверхностей атомарно-гладкого ситалла (стеклокерамика на основе оксида кремния SiO_2) получены очень интересные результаты по изучению поверхностей с регулярной наноструктурой и анизотропией шероховатостей (на примере монокристаллического лейкосапфира $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

В четвертой главе, объемом в 20 стр., приведены и обсуждены результаты исследований структуры эпитаксиальных пленок оксида гафния HfO_2 . Актуальность этого материала обусловлена высоким значением диэлектрической проницаемости, малостью токов утечки и низкой концентрацией электрически активных дефектов, что перспективно для их использования в элементах микроэлектроники на основе структур “металл-окисел-полупроводник”. Известно, что при синтезе многослойных структур физические параметры этих структур сильно зависят от технологических условий осаждения тонких нанометровых пленок, от ширины интерфейсов, от их плотности, пористости и степени кристалличности пленок. В связи с этим в работе методами рефлектометрии и диффузного рассеяния были исследованы две серии пленок оксида

гафния с толщинами 5 нм и 20 нм, выращенных на поверхности Si(100), соответственно, методами газофазной эпитаксии и гидридной эпитаксии.

В качестве наиболее интересного результата, помимо уже ставшего стандартным определения среднеквадратичных высот шероховатостей, является проведенный автором анализ статической и динамической скейлинговых характеристик, которые описывают вклады в итоговую шероховатость пленки шероховатости исходной подложки и ростовой шероховатости, случайным образом возникающей в процессе роста пленки. В процессе большой и кропотливой работы показано, что трехслойная модель с адгезионным и переходным слоями C/HfO₂/SiO₂/Si наиболее адекватно описывает экспериментальные данные, а метод атомного наслаивания является наиболее подходящим для синтеза пленок с высокой степенью совершенства.

В пятой главе, объемом 27 стр., излагаются результаты рефлектометрических исследований подложек из лейкосапфира (Al₂O₃), подвергнутых высокотемпературному отжигу, и результаты по изучению строения приповерхностного слоя жидких кремнезольей, а также изменений в этом слое, которые возникают при нанесении на него поверхностно активного вещества в виде фосфолипида.

С совместным использованием метода асимптотического продолжения кривых отражения и индикатрис диффузного рассеяния показано, что в исходных образцах лейкосапфира присутствует нарушенный приповерхностный слой толщиной около 10 нм. После отжига на воздухе при 1400⁰С толщина нарушенного слоя уменьшается до 3-х нм, а его плотность снижается на 5-7%, т.е. он становится более рыхлым. Высота шероховатостей возрастает с примерно 0.34 нм до 0.55 нм, а из поведения PSD-функций, измеренных при различных ориентациях кристалла, следует, что рельеф поверхности становится анизотропным. Автор объясняет это наноструктурированием в процессе отжига. Для образцов, отожженных в вакууме при температуре 900⁰С, наоборот, плотность приповерхностной области толщиной 3 нм увеличивается на 5-7%, что автор объясняет обеднение атомами кислорода и увеличением относительной доли атомов алюминия. Рельеф поверхности также становится анизотропным, а высоты шероховатостей практически не меняются (0.15 нм и 0.18 нм до и после отжига).

Наиболее интересные результаты с точки зрения новизны объектов исследования получены во второй части этой главы, в которой рассмотрена ионная жидкость (кремнезоль), представляющая собой коллоидный раствор наночастиц SiO₂ в воде с небольшим количеством NaOH. Цель заключалась в исследовании тонкой структуры приповерхностного расслоения в кремнеземе и в уточнении распределения поверхностного заряда по глубине.

В расчетах распределений поляризуемости модельный расчет (по теории модели двойного слоя) и расчет методом асимптотического продолжения кривых отражения были выполнены независимо друг от друга и хорошо сошлись, что еще раз свидетельствует об эффективности используемых автором методов решения обратных задач. Показано, что в приповерхностной структуре кремнезольей двух типов на глубине 14 нм и 25 нм имеется слой повышенной плотности с толщиной, соответственно, примерно 10 нм и 30 нм. Это находится в прямой корреляции с соответствующими характерными диаметрами наночастиц SiO_2 . На глубинах 30 нм и 55 нм находится второй менее плотный слой с примерно такой же шириной, а непосредственно на поверхности зольей имеется обедненный слой с толщиной 5 нм и с плотностью, близкой к плотности воды. На основании этих данных автор делает вывод, что плотные слои формируются наночастицами, вытесненными с поверхности в глубь жидкости под действием электростатических сил, т.е. они соответствуют области пространственного заряда. Нанесение липидной пленки на поверхность приводит к исчезновению обедненного слоя на поверхности, а также к смещению более плотного слоя с наночастицами ближе к липидному слою. При этом максимальная концентрация наночастиц SiO_2 начинает превышать объемную концентрацию почти в два раза.

В целом диссертация Ю.О. Волкова производит самое благоприятное впечатление. В первую очередь благодаря своей целостности, использованию нескольких методов решения обратных задач, четкостью и продуманностью самих экспериментов, привлечением ряда экспериментальных данных, полученных другими независимыми методами.

По диссертации можно сделать следующие замечания, часть из которых носит характер пожеланий:

1. Считаю, что утверждение на стр. 68 о том, что метод решения обратной задачи на основе асимптотического продолжения кривой отражения *всегда* хорошо применим, сформулирован излишне категорично, поскольку оно основано на анализе лишь некоторого ограниченного числа кривых отражения и профилей. Кроме того, такой вывод сделан в приближении пренебрежимо малого поглощения.
2. В параграфе 2.6. излагаются лишь общие принципы итерационного самосоглазованного подхода. Желательно было бы видеть примеры конкретных расчетов, как это было ярко продемонстрировано в предыдущих параграфах 2-й главы.
3. Расположение п. 3.3.1, посвященного выбору монохроматора, после разделов, посвященных конкретным экспериментальным исследованиям, а не в п. 3.1, в котором

дано описание экспериментальных установок, явно нарушает целостность и хронологию изложения.

4. В п. 4.1, посвященном исследованию PSD-функции пленок оксида гафния, желательно было бы хотя бы приближенно оценить ошибку, связанную с пренебрежением вклада от PSD-функции границы раздела пленка-подложка.

5. Автор всегда приводит данные по измеренным эффективным высотам шероховатостей для большого числа экспериментов с разными объектами, однако практически ничего не говорит (за исключением стр. 103) о такой другой важнейшей характеристике шероховатостей, как радиус корреляции.

Диссертация изложена четко, грамотно и очень аккуратно. Многочисленные тщательно подобранные цветные рисунки и графики хорошо иллюстрируют основные полученные автором результаты. Автор умеет давать простую и наглядную физическую интерпретацию результатам, полученным из громоздких аналитических формул или компьютерных расчетов. Все четыре защищаемых положения сформулированы четко и правильно. Формулировка основных результатов в конце каждой главы хорошо помогает восприятию текста. Автореферат дает исчерпывающее представление о материале диссертации. Результаты диссертации неоднократно докладывались на представительных совещаниях и конференциях и получили высокую оценку специалистов.

Считаю, что по объему полученных результатов, их новизне, актуальности, практической и научной значимости представленная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Ю.О. Волков, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика конденсированного состояния.

Профессор кафедры физики твердого тела
физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова
доктор физико-математических наук
119991 ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 2,
МГУ, физический факультет
тел. 8(495) 939-12-26, e-mail: vabushuev@yandex.ru
25 ноября 2015 г.

Владимир Алексеевич Бушуев

Подпись проф. В.А. Бушуева заверяю
декан физического факультета МГУ,
профессор



Н.Н. Сысоев