

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Волкова Ю.О.
«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

Успехи последних лет в области микроэлектроники, физики конденсированного состояния, биохимии, биофизики и в других областях связаны с широким применением новых и совершенствованием уже известных диагностических методов. Среди методов, получивших широкое применение, необходимо выделить рентгеновские методы. Для изучения поверхностных и переходных слоев, контроля структуры планарных многослойных систем перспективно применение различных рефлектометрических методов и методов GISAXS (рассеяние в условиях скользящего падения). Применимость этих методов на практике связана с трудностями интерпретации данных рефлектометрии и рассеяния, что обусловлено рядом фундаментальных и технических проблем. При исследовании реальных систем не до конца разработаны подходы одновременного учета отраженного и рассеянного излучений, а имеющиеся данные носят ограниченный, а иногда и противоречивый характер. Для обработки экспериментальных данных, полученных рентгеновской рефлектометрией, используются программные пакеты, заточенные для анализа планарных многослойных структур, как правило, с хорошо известной структурой, периодичностью и контрастными межслойными интерфейсами. В то же время мы постоянно сталкиваемся с необходимостью исследования не упорядоченных структур с нарушенными границами раздела, включая жидкофазные. Надежное извлечение полезной информации о структуре и свойствах особенно многослойных систем требует дальнейшего развития методик и заточенного под решение этих задач программного обеспечения. **В связи с этим диссертационная работа Ю.О. Волкова является актуальной, затребованной временем и полезной для широкого круга специалистов.**

В диссертационной работе Ю.О. Волкова на тестовых распределениях диэлектрической проницаемости при решении обратной задачи рефлектометрии определены условия применимости и корректности получаемого результата при использовании единого подхода и трех методов анализа различных типов структур:

- на использовании параметрической модели, которая оказалась перспективной для диагностики регулярных многослойных структур с заранее известным строением;
- на максимизации энтропии;
- на асимптотическом продолжении коэффициента отражения (АПКО).

Применение двух последних методов ограничивается неоднородными нерегулярными слоями толщиной от единиц до десятков нанометров. Апробирование проходило на большом количестве разнообразных образцов: полированные кристаллические подложки, некристаллические эпитаксиальные слои на твердых подложках и органические пленки на поверхности жидкости с учетом влияния шероховатости поверхности, что усложнило задачу и потребовало применение итераци-

онного самосогласованного подхода при реконструкции профилей поляризуемости с привлечением угловых распределений диффузного рассеяния на поверхности рельефа.

Параметрический метод применен при исследовании наноразмерных пленок оксида гафния, полученных различными эпитаксиальными методами на кремнии. Итерационный самосогласованный подход впервые в полном объеме применен Ю.О. Волковым при анализе изменений в структуре нарушенного слоя полированного лейкосапфира и выявлении статистических параметров шероховатости при высокотемпературных отжигах. Методы параметрической модели и АПКО были применены независимо друг от друга при изучении эффекта спонтанного упорядочения макроскопически плоских слоев модельного фосфолипида на поверхности кремнезоля.

Успешное выполнение поставленных сложнейших задач потребовало от Ю.О. Волкова тщательнейшей проработки публикаций по тематике, планирования эксперимента, подготовки образцов, создания современного программного обеспечения, модернизации оборудования и критического анализа полученных теоретических и экспериментальных результатов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 130 наименований, включая список публикаций по материалам работы и цитируемую литературу. Ее содержание изложено на 164 страницах, включая 53 рисунков и 4 таблицы.

Во введении диссертации четко обоснована актуальность проводимых исследований, поставлена цель и основные задачи исследования, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту, описана практическая значимость результатов работы, представлены сведения об апробации работы и основных публикациях, указан личный вклад автора.

Первая глава представляет собой кратко и профессионально написанный литературный обзор по теме диссертационного исследования, в котором отражены особенности и механизмы отражения и диффузного рассеяния рентгеновского излучения от слабошероховатой поверхности при скользящем падении рентгеновского излучения, приведен необходимый математический аппарат.

Во второй главе рассматриваются различные подходы (модельные и модельно независимые) к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии, которая заключается в восстановлении профиля диэлектрической проницаемости в направлении, нормальном к поверхности образца, на основании кривой отражения зондирующего излучения, измеренной в узком диапазоне волновых векторов:

1. модельный подход с поэтапным уточнением параметрической модели;
2. «стохастический» подход на основе максимума энтропии;
3. подход на основе асимптотического продолжения коэффициента отражения (АПКО);
4. итерационный самосогласованный подход (развитие подхода АПКО), основанный на одновременном анализе зеркального отражения и углового распределения диффузного рассеяния на шероховатостях поверхности.

Ю.О. Волковым убедительно показано, что в случае модельного подхода отличный результат получается при использовании метода адаптивной имитации отжига, который показал существенные преимущества перед градиентными методами в силу его независимости от выбранного начального приближения, что упростило процедуру решения обратной задачи. Подход на основе максимизации эн-

тропии в отличие от модельного подхода позволяет достаточно точно описать профиль поляризуемости для случаев, когда внутреннее строение исследуемых образцов плохо известно. Самосогласованный итерационный подход (развитие подхода АПКО), предложенный И.В. Кожевниковым и далее развиваемый Ю.О. Волковым, ограничивает количество решений обратной задачи путем моделирования асимптотического поведения коэффициента отражения в области больших углов скольжения.

Далее приводится сравнение эффективности первых трех подходов на различных модельных тестовых структурах, доказывающее объективность выбранных подходов при восстановлении профилей диэлектрической проницаемости и уточнение области их применимости.

Итерационный самосогласованный подход, ранее предложенный И.В. Кожевниковым и его коллегами, получил дальнейшее развитие в этой работе.

Глава заканчивается заключением, в котором определяются области применимости различных подходов к решению обратной задачи рентгеновской рефлектометрии.

В третьей главе представлены методики проведения экспериментов по измерению зеркального отражения и диффузного рассеяния, обработки экспериментальных данных, приводится описание экспериментальных установок с учетом их модификации, режимы и установочные данные. Для измерения угловых зависимостей коэффициента отражения использовался дифрактометр широкого назначения с подвижной системой излучатель-детектор (ДРШ), а для измерения угловых распределений рентгеновского рассеяния в условиях ПВО – модифицированный дифрактометр на базе стандартного гониометра двухкристального топографического спектрометра (ДТСМ).

Использование диффузного рентгеновского рассеяния позволило Ю.О. Волкову провести надежное исследование шероховатостей поверхностей ситалла и лейкосапфира, получить новые экспериментальные результаты.

Интересными являются исследования качества двух монохроматоров с различной степенью совершенства для проведения рефлектометрических исследований на дифрактометре ДРШ и решения обратной задачи: монокристалла кремния, срезанного по плоскости (111), и монокристалла фторида лития, срезанного по плоскости (200). Модельной структурой при анализе вклада монохроматоров в результат решения обратной задачи выбрана однородная пленка углерода толщиной 40 мкм (α -графит) на кремниевой подложке. Проведена оценка искажения в области критического угла, вносимая различными монохроматорами: кремниевый не вносит искажений и практически не влияет на форму кривой отражения в целом, а монохроматор из фторида лития полностью сглаживает все осцилляции Киссига и существенно искажает положение критического угла ПВО. По рассчитанным кривым отражения проведено восстановление соответствующих им профилей поляризуемости. Показана возможность восстановления внутренней структуры образца по фрагменту кривой отражения, находящемуся вдали от области ПВО, если известны оптические постоянные материала подложки. Для лабораторных источников рентгеновского излучения при проведении рефлектометрических исследований перспективно совместное использование как высококачественных монохроматоров (для измерения тонких особенностей кривой отражения вблизи критического угла), так и монохроматоров низкого качества (для измерений на больших углах скольжения).

Исследование приповерхностных слоев и пленочных покрытий (параграф 3.3.2) показало, что для учета влияния на кривую отражения длиннопериодных шероховатостей вместо зеркального требуется проведение измерений интегрального коэффициента отражения. Использование интегрального коэффициента отражения позволяет при решении обратной задачи рефлектометрии увеличить точность реконструкции внутренней структуры образца. Получение дополнительной информации о статистике рельефа поверхности, позволяет провести учет искажений в экспериментальной кривой отражения, вносимых диффузным рассеянием на мелкомасштабных шероховатостях.

Интересными являются результаты сравнения возможностей дифрактометра ДРШ (при использовании в качестве рентгеновского источника, рентгеновской трубки БСВ-29 (излучение Cu-K_α с энергией 8052 эВ) и монокристаллического монохроматора) и синхротронного источника (канал X19C Brookhaven National Laboratory, США) при сравнении экспериментальных кривых отражения от многослойной пленки фосфолипида DSPC на подложке из жидкого кремнезоля.

Четвертая глава содержит результаты исследования методом рефлектометрии внутренней структуры эпитаксиальных пленок оксида гафния толщиной 5 и 20 нм, синтезированных в НИИ физики им. Фока (г. Санкт-Петербург) на кремниевых подложках по технологии атомного наслаивания и по технологии гидридной эпитаксии. Пленки оксида гафния интересны перспективностью их применения в качестве подзатворного диэлектрика МОП-структур.

Полученные Ю.О. Волковым результаты показывают, что при синтезе пленок оксида гафния методом гидридной эпитаксии внешняя поверхность сформированной структуры является более шероховатой, чем при синтезе методом атомного наслаивания. Эффективная шероховатость внешней поверхности пленки, осажденной методом атомного наслаивания, составляет $\sim 2 \text{ \AA}$ и соответствует шероховатости подложки, заявленной производителем. Внутренняя структура представляется в виде простой трехслойной модели $\text{C/HfO}_2/\text{SiO}_2/\text{Si}$, но для выбора корректного решения необходимо сравнение различных по толщине нескольких пленок и привлекать для исследования другие методы. Показано, что метод атомного наслаивания является наиболее подходящим методом для синтеза пленок высокой степени совершенства.

Пятая глава посвящена экспериментальным рефлектометрическим исследованиям структуры поверхности и приповерхностных неоднородных слоев различной природы: лейкосапфиру, подвергнутому с целью рекристаллизации нарушенных слоев высокотемпературному отжигу (параграф 5.1), жидким кремнезольям с нанесенными тонкими слоями поверхностно активного вещества – фосфолипида (параграф 5.2). Восстановление приповерхностных слоев сапфира проводилось в рамках подхода АПКО в предположении наличия единственной шероховатой границы раздела, на которой поляризуемость изменялась скачкообразно. Сопоставление профилей распределения поляризуемости по глубине при различных режимах термообработки подложек лейкосапфира позволил предположить, что происходит частичное упорядочение рельефа, но для глубокой релаксации нарушенных слоев необходима температура отжига $\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Проведены исследования тонкой структуры поверхностного расслоения в кремнезоле, уточнено распределение поверхностного заряда по глубине. Методом малоуглового рассеяния (измерения проведены В.В. Волковым, ИК РАН, Москва), проанализировано распределение частиц по размерам для

различных растворов. Влияние неоднородности распределения частиц в приповерхностном слое на форму кривых отражения проверена при решении обратной задачи рефлектометрии. Восстановление профилей поляризуемости проведено независимо по модельному подходу с использованием 4-слойной системы (на основе теоретического представления о структуре двойного заряженного слоя на поверхности) и по АПКО. Экспериментальные данные для разных подходов с высокой степенью точности совпали.

В этой главе проведено также исследование приповерхностного слоя кремнезоль при нанесении на них липидной пленки, что приводило к исчезновению «обедненного» слоя на поверхности и смещению плотного слоя наночастиц непосредственно к липидной стенке. Восстановление профилей поляризуемости проводилось в рамках подхода АПКО.

Ю.О. Волковым убедительно доказано, что при нанесении на поверхность ионной кремнезоля монослоя фосфолипида наблюдается конденсация в нем отрицательно заряженных наночастиц из жидкости. Это объясняется накоплением в липидном слое положительно заряженных ионов стабилизатора. Нанесение на поверхность кремнезоля толстой пленки фосфолипида вызывает под воздействием поверхностного электрического поля в пленке спонтанное упорядочение молекул и формирование липидного мультислоя.

Выводы по работе четко сформулированы и полностью отражают основные научные и практические результаты. Большинство результатов получены Ю.А. Волковым впервые, являются оригинальными и пионерскими.

Диссертационная работа выполнена на высоком уровне с заметным запасом к требованиям ВАК РФ и представляет собой законченное исследование с высоким научным и практическим потенциалом.

Главные выводы по работе основываются на тщательной проработке литературных данных, а также полученных теоретических и экспериментальных результатов и сводятся к следующему.

1. Проведен сравнительный анализ возможностей трех подходов при решении обратной задачи рентгеновской рефлектометрии. Показано, что модельный подход в сочетании с алгоритмом поэтапным уточнения модели и глобальной численной оптимизацией позволяет восстановить распределение поляризуемости по глубине, если известен априори приблизительный вид внутренней структуры образца. Подход с применением максимизации энтропии позволяет уточнить тонкие детали структуры, если доступно хорошее начальное приближение. Подход АПКО наиболее точно восстанавливает распределение поляризуемости в случае нарушенных и неоднородных слоев.

Показано, что пренебрежение поглощением в случае энтропийного и модельно-независимого подходов ограничивает доступную толщину единицами нанометров для массивных образцов и десятками нанометров для менее поглощающих материалов.

2. Предложен и реализован на практике при исследовании тонких эпитаксиальных слоев оксида гафния на кремнии, нарушенного слоя на поверхности полированного лейкосапфира и приповерхностного расслоения в коллоидной жидкости – кремнезоль комплексный подход к восстановлению распределения диэлектрической проницаемости по глубине, сочетающий все три подхода решения обратной задачи рефлектометрии и учитывающий функции спектральной мощности поверхностных шероховатостей, получаемые из угловых распределений диффузного рас-

сеяния.

3. Уточнена толщина нарушенного химико-механической полировкой слоя переменной плотности, исследовано упорядочение рельефа поверхности при проведении высокотемпературного отжига.

4. Отжиг лейкосапфира в вакууме приводит к возрастанию на 5–7% поляризуемости приповерхностного слоя толщиной 3 нм, что обусловлено обеднением в процессе отжига поверхности атомами кислорода. При отжиге в воздушной среде поляризуемость данного слоя уменьшается на 5%, что связано с диффузией в приповерхностный слой атомов водорода из адсорбированных на поверхности водяных паров.

5. На поверхности коллоидной жидкости возникает расслоение частиц, обусловленное силами электростатического изображения. Толщина и конфигурация возникающего слоя ионизированных частиц хорошо согласуется с теоретическими представлениями о структуре двойного заряженного слоя. Обнаружено формирование в глубине среды вторичного уплотненного слоя частиц.

6. Под воздействием поверхностного электрического поля выявлен процесс формирования упорядоченных макроскопически плоских фосфолипидных пленок на поверхности кремнезоля (до 5 липидных бислоев), основанный на эффекте спонтанного структурирования липидного слоя.

Можно утверждать, что представленная диссертационная работа Ю.О. Волкова выполнена на высоком профессиональном и научном уровне, сочетает в себе все необходимые теоретические и экспериментальные аспекты. В работе использовались современные диагностические методы и математический аппарат. Достоверность полученных экспериментальных и теоретических результатов не вызывает сомнения и подтверждается 8 публикациями в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и многочисленными выступлениями на крупных научных форумах, включая международные.

Диссертация и автореферат прекрасно оформлены. Тексты диссертации и автореферата написаны грамотным научным языком, понятным для широкого круга специалистов, и дают полное представление о проблемах, путях их решения и основных результатах. Практически отсутствуют опечатки и орфографические ошибки. Рисунки и таблицы к тексту в полной мере отражают полученный результат и удачно расположены по тексту.

Личный вклад автора в работу и его высокий профессиональный уровень не вызывает сомнения.

Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе Ю.О. Волкова можно сделать ряд небольших замечаний, не снижающих ее высокую оценку.

1. В главе 2 в описании подходов максимума энтропии и АПКО не обоснован выбор шага разбиения и количества подслоёв в «блочном» представлении профиля поляризуемости. Отсутствует оценка влияния шага разбиения на точность восстановления структуры.

2. В разделе 2.5 представлены расчёты на неких модельных профилях поляризуемости. Не указано, встречаются ли структуры подобного вида в реальности, или же они полностью вымышлены автором.

3. В выводах главы 2 указывается, что пренебрежение поглощением в материале ограничивает толщину восстановления единицами нм, однако обосновано

это лишь ссылкой на другую публикацию. Каким образом определено данное ограничение и проводилась ли аналогичная оценка самим автором?

4. В разделе 5.1 приведены результаты исследования двух подложек, отождённых при различных температурах в различных средах. Однако отсутствует сравнение образцов, отождённых, например, при различных температурах в одной и той же среде. Проводились ли автором такие исследования, если нет, то почему?

Подчеркнем еще раз, что эти замечания не снижают высокий научный и практический уровень диссертации.

Диссертационная работа Ю.О. Волкова полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК к диссертациям на соискания ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, и ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени.

Официальный оппонент, доктор физико-математических наук, профессор кафедры технических и естественнонаучных дисциплин Филиала Санкт-Петербургского государственного экономического университета в г. Великом Новгороде

 В.А.Ткаль

Подпись В.А. Ткаля заверяю,
Директор Филиала Санкт-Петербургского государственного экономического университета в г. Великом Новгороде, к.э.н., доцент



И.Р. Кормановская

173000, г. Великий Новгород, ул. Большая Московская д.7/8, Филиал Санкт – Петербургского государственного экономического университета в г. Великом Новгороде, старший научный сотрудник, доктор физико-математических наук, профессор кафедры Технические и естественнонаучных дисциплин, тел. 8-902-283046-53, E-mail: valery.tkal@yandex.ru