

13,09

Диагностика атомной структуры металлических мультислойных наногетероструктур по данным рефлектометрии: новый подход к низкоконтрастным системам

© Ю.А. Бабанов¹, Ю.А. Саламатов¹, В.В. Устинов¹, Э.Х. Мухамеджанов²

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

E-mail: babanov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2013 г.
В окончательной редакции 13 марта 2014 г.)

Разработан новый метод определения концентрационного профиля элементов металлических многослойных наногетероструктур для низкоконтрастных систем по данным рентгеновской рефлектометрии. Метод основан на решении интегрального уравнения Фредгольма первого рода, связывающего коэффициент отражения с концентрационными профилями элементов, входящих в состав образца. Обратная некорректная задача по определению концентрационного профиля решается методом регуляризации. Эффективность предлагаемого метода подтверждается модельными расчетами, выполненными для четырехслойной структуры Cr/Gd/Fe/Cr/Si, где имеются как высококонтрастные пары (Cr/Gd), так и пары с низкой контрастностью (Fe/Cr). Получены экспериментальные результаты по определению концентрационного профиля поверхностного слоя тонких эпитаксиальных пленок Cr и трехслойной структуры Cr/Fe/Cr, нанесенных на подложку Al₂O₃.

Измерения выполнены в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий (Москва).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“ (проект № 12-П-2-1032), РФФИ (грант № 12-02-31563-мол_а) и Президентской программы ведущих научных школ НШ-6172.2012.2.

1. Введение

Бурный рост исследований в России в сфере нанотехнологий и планируемый широкомасштабный переход от лабораторного уровня изготовления наноструктурированных материалов с уникальными свойствами к промышленному производству изделий из них требуют решения проблем метрологического обеспечения и качественного, а впоследствии и количественного контроля параметров выпускаемой продукции. Откликом на эту потребность является разработка высокоразрешающей методики диагностики различных наноструктурированных объектов, в частности металлических многослойных наногетероструктур.

Рентгеновская рефлектометрия (РР) является высокочувствительным и неразрушающим методом исследования профиля электронной плотности в направлении, перпендикулярном поверхности плоского образца. Метод применяется для широкого круга объектов, в том числе и для мультислойных наногетероструктур, которые обладают уникальными физическими свойствами. Известен, например, гигантский магниторезистивный эффект, который используется при изготовлении прецизионных магниторезистивных датчиков магнитных полей (в том числе в устройствах магнитной записи/чтения).

Для нахождения функции распределения электронной плотности по глубине из рефлектометрических данных

традиционно применяется метод наименьших квадратов, использующий теорию Парратта [1]. При этом нет необходимости находить фазу рассеянной волны, так как согласия рассчитанного сигнала с экспериментальными данными добиваются, варьируя параметры постулируемой модели. Однако известно, что в этом случае нет ни устойчивости, ни единственности решения [2]. Особенно большие трудности возникают при интерпретации рефлектометрических данных для низкоконтрастных систем. К таким системам относятся образцы, в которых чередуются слои, состоящие из элементов, близких в Периодической таблице. Примером может служить мультислойный образец с парой Fe/Cr. Считается, что связано это с близостью по величине характеристик рассеяния рентгеновских лучей этими элементами. Для таких образцов определяют, как правило, среднюю толщину пары слоев Fe/Cr.

Имеется несколько обзоров и монографий [2–4], которые посвящены обсуждению ряда сложных проблем рентгеновской рефлектометрии: 1) неоднозначности решения; 2) „фазовой проблеме“; 3) трехмерной морфологии тонкой пленки; 4) „проблеме низкой контрастности“. Например, в работах Кожевникова [5–8] рассмотрены вопросы решения обратной задачи и „фазовая проблема“. Но в литературе недостаточно внимания было уделено системам низкой контрастности. В работе [9] проведен

анализ рентгеновского отражения от низкоконтрастных полимерных систем, где использовался метод Фурье-преобразования данных, заданных на очень коротком интервале; искалась функция Паттерсона для двухслойной системы. Другой подход — использование аномальной дисперсии для увеличения контрастности между соседними слоями [10].

Для высококонтрастных систем в рефлектометрии описание ведется, как правило, в терминах электронной плотности, но известны также и другие методы, в которых используется функция атомной плотности. К таким методам относятся рентгеновское рассеяние на аморфных системах, EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ARXPS) и др. Кроме того, недавно был предложен новый метод, который сочетает в себе две методики: рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS с угловым разрешением [11]. Этот метод позволяет определить для многослойных наногетероструктур селективный концентрационный профиль и парциальные межатомные расстояния на любой заданной глубине от поверхности образца. Рассмотрение проводится в терминах канонических атомных функций распределения [12].

Настоящая работа посвящена новому подходу при решении только одной проблемы РР — “низкой контрастности” мультислойных систем. Именно поэтому была выбрана простейшая модель: одномерный случай, кинематическое приближение, известный в литературе подход к решению „фазовой проблемы“ [13] и хорошо зарекомендовавший себя при решении обратных некорректных задач метод регуляризации Тихонова [14–16]). В нашей модели отсутствует диффузное рассеяние, которое в настоящее время интенсивно изучается [10,17,18].

В настоящей работе предложен метод получения из рефлектометрических данных концентрационных профилей элементов, входящих в состав исследуемого образца. За основу взято интегральное уравнение, полученное в рамках первого борновского приближения и описывающее связь коэффициента отражения с распределением электронной плотности [3]. Показано, что оно может быть преобразовано в уравнение, связывающее коэффициент отражения с концентрационными профилями элементов $p_j(z)$. Эта функция представляет собой вероятность найти атом сорта j на глубине z .

В разделе 2 работы изложена теория метода. Часть формул из этого раздела перенесена в Приложение. В разделе 3 для проверки работоспособности предложенных алгоритмов приведены результаты модельных численных экспериментов. Суть этих экспериментов сводится к следующему. Строятся концентрационные профили $p'_j(z) \equiv \frac{dp_j(z)}{dz}$ для исследуемой системы низкой контрастности (например, Fe/Cr), в которой положение интерфейса, казалось бы, мало влияет на сигнал. Для этих концентрационных профилей с использованием интегральных уравнений вычисляется „экспериментальный“ сигнал (осциллирующая часть рентгеновской

рефлектометрической кривой), на который накладывается статистический шум. Это так называемая „прямая задача“. С этими исходными данными решается „обратная задача“ по восстановлению концентрационного профиля с использованием предложенного в работе интегрального уравнения. Полученное решение сравнивается с модельной функцией. О разрешающей способности предложенного метода можно судить по совпадению этих функций с определенной точностью. В разделе 4 приводятся экспериментальные результаты.

2. Теория метода

2.1. Концентрационный профиль элемента j в многослойном образце $p_j(z)$. Введем понятие концентрационного профиля элемента. Рассмотрим многослойный образец, состоящий из чередующихся слоев элементов, например A и B . Определим атомную плотность элемента A на некоторой глубине z как

$$n_A(z) = N_A(z)/V. \quad (1)$$

Здесь V — некоторый элементарный объем на глубине z ; $N_A(z)$ — число атомов сорта A в этом объеме на глубине z . При практическом использовании формулы (1) можно рассматривать объем элементарной ячейки и среднее число атомов интересующего нас сорта в ней.

Обозначим через n_A^0 плотность атомов A в глубине чистого слоя этого элемента. Тогда можно ввести селективную атомную функцию распределения [12]

$$p_A(z) = n_A(z)/n_A^0, \quad (2)$$

которая по своему смыслу является вероятностью найти атом сорта A на глубине z .

Свойства этой функции следующие:

1) $p_A(z) = 1$ в глубине слоя A , т.е. в тех его областях, где отсутствует перемешивание атомов различных сортов;

2) $p_A(z) = 0$ в глубине слоя B ;

3) между слоями A и B имеется интерфейс i . Пусть z_l^i и z_r^i — координаты левой и правой границ области интерфейса. Расположение интерфейса и характер возрастания (убывания) $p_A(z)$ могут быть любыми в зависимости от гладкости и формы интерфейса.

Функцию $p_A(z)$ будем называть концентрационным профилем элемента A в образце.

Формулу (2) можно переписать в ином виде, из которого следует простое, но полезное условие нормировки. Подставим в (2) атомные плотности, вычисленные по формуле (1) для элементарной ячейки,

$$p_A(z) = (N_A(z)/V_{ec})(V_{ec}/N_{ec}) = N_A(z)/N_{ec}. \quad (3)$$

Здесь $N_{ec} = N_A + N_B$ — полное число атомов в элементарной ячейке. Оно зависит только от типа кристаллической решетки мультислойной пленки и постоянно на

любой глубине. Поэтому можно записать условие нормировки для концентрационных профилей различных элементов

$$p_A(z) + p_B(z) = 1 \quad \text{или} \quad p'_A(z) + p'_B(z) = 0. \quad (4)$$

Формула (4) справедлива и для двух соседних слоев, в каждом из которых имеются элементы либо *A*, либо *B*. Смешивание элементов происходит в интерфейсной области.

Если имеются частицы *K* различных сортов, то

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_K = \sum_{j=1}^K N_j.$$

Рассмотрим величину

$$\begin{aligned} & \left[(N_1(z) + N_2(z) + \dots + N_K(z)) / V_{\text{ec}} \right] (V_{\text{ec}} / N) \\ &= N_1(z) / N + N_2(z) / N + \dots + N_K(z) / N \\ &= p_1(z) + p_2(z) + \dots + p_K(z) = 1. \end{aligned} \quad (5)$$

Итак, мультислойный образец можно описать *K* концентрационными профилями $p_j(z)$, $j = 1, 2, \dots, K$.

Следует отметить, что формулы (3)–(5) верны только тогда, когда можно пренебречь изменением объема элементарной ячейки на различных глубинах в образце. Тем не менее это условие с хорошей точностью выполняется почти всегда. Исходя из технологических особенностей изготовления многослойных пленок выбираются материалы с одинаковым типом структуры и близкими параметрами элементарной ячейки.

2.2. Интегральное уравнение рентгеновской рефлектометрии. Хорошо известно [2,3], что в кинематическом приближении интенсивность зеркального отражения рентгеновских лучей от поверхности образца $I(s)$ определяется интегральным соотношением

$$I(s) = R(s)R^*(s) = \frac{1}{s^2} \left| \int \frac{dU(z)}{dz} \exp(isz) dz \right|^2, \quad (6)$$

где s — z -компонента вектора рассеяния s ; $R(s)$ — коэффициент отражения, а потенциал рассеяния $U(z)$ связан с показателем преломления $n(z)$ уравнением

$$\begin{aligned} U(z) &= k^2(1 - n(z)^2) = \left[1 - (1 - \delta(z) + i\beta(z))^2 \right] \\ &\approx 2k^2[\delta(z) - i\beta(z)], \end{aligned} \quad (7)$$

где k — волновое число, $k = 2\pi/\lambda$; λ — длина волны рентгеновского излучения; δ — действительная часть поправки к показателю преломления, которая определяет отражение рентгеновских лучей от границ раздела с воздухом и между различными слоями внутри образца; β — мнимая часть поправки к показателю преломления, которая определяет поглощение излучения внутри образца. Эти величины табулированы, их энергетические зависимости можно получить, например, на Интернет-ресурсе [19]. Оба коэффициента связаны с электронной

плотностью $\rho(z)$ образца, который состоит из *K* элементов [3],

$$\begin{cases} \delta(z) = (\rho_s(z)\lambda^2)/2\pi \sum_{j=1}^K (f_j^0(s) + f'_j(E))/Z, \\ \beta(z) = (\rho_s(z)\lambda^2)/2\pi \sum_{j=1}^K (f_j^0(s) + f''_j(E))/Z. \end{cases} \quad (8)$$

Здесь $\rho_s(z) = r_e\rho(z)$ — плотность длины рассеяния (scattering length density), r_e — классический радиус электрона, Z — полное число электронов в элементарной ячейке. Амплитуда рассеяния $f_j(s, E)$ на атоме j является комплексной величиной [3], $f_j(s, E) = f_j^0(s) + f'_j(E) + if''_j(E)$, где $f_j^0(s)$ — атомный формфактор, равный при нулевом угле рассеяния числу электронов в атоме, $f'_j(E)$ — первая аномальная добавка к амплитуде рассеяния, $f''_j(E)$ — вторая аномальная добавка; первая добавка определяет дисперсию, а вторая поглощение энергии излучения E . Энергию фотонов E в данной задаче следует рассматривать как параметр. В Приложении дан вывод формулы, устанавливающей связь электронной плотности $\rho(z)$ с концентрационным элементным профилем $p_j(z)$ (см. (П8)). Тогда для коэффициента отражения $R(s)$ в терминах концентрационного элементного профиля получим

$$\begin{aligned} R(s) &= \frac{(4\pi r_e)}{s^2} \sum_{j=1}^K n_j^0 f_j(s, E) \int_0^\infty \left(\frac{dp_j(z)}{dz} \right) \exp(isz) dz \\ &\equiv \sum_{j=1}^K \int_0^\infty K_j(s, E, z) p'_j(z) dz. \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь K — число сортов частиц в образце, n_j^0 — плотность элемента j в глубине чистого слоя. Суммирование ведется по сортам атомов образца. Ядро интегрального уравнения для концентрационного профиля элемента j записывается как

$$K_j(s, E, z) = \frac{(4\pi r_e)}{s^2} n_j^0 f_j(s, E) \exp(isz). \quad (10)$$

Запишем действительную и мнимую части уравнения (9) как

$$\begin{aligned} \text{Re } R(s) &= \frac{(4\pi r_e)}{s^2} \sum_{j=1}^K n_j^0 \\ &\times \int_0^\infty [\tilde{f}_j(s, E) \cos(sz) - f''_j(E) \sin(sz)] p'_j(z) dz, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \text{Im } R(s) &= \frac{(4\pi r_e)}{s^2} \sum_{j=1}^K n_j^0 \\ &\times \int_0^\infty [\tilde{f}_j(s, E) \sin(sz) + f''_j(E) \cos(sz)] p'_j(z) dz. \end{aligned} \quad (12)$$

В последних двух уравнениях введено обозначение $\tilde{f}_j(s, E) = f_j^0(s) + f'_j(E)$. Из полученных уравнений явно

следует, что осциллирующий вклад в интенсивность рассеяния системой элементов, входящих в образец, определяется не только амплитудой рассеяния данного элемента, но и количеством элементов в образце и распределением по z . Это интегральный вклад. При рассмотрении многослойной системы небольшое различие в амплитудах рассеяния элементов еще не означает, что система будет обладать низкой контрастностью. В настоящей работе рассмотрен типичный случай низкоконтрастной системы (Cr/Fe). Далее описаны модельные численные эксперименты, а также обработаны экспериментальные данные, полученные для слабоконтрастных систем. По экспериментально определенным производным концентрационных профилей $p'_{Fe}(z)$ и $p'_{Cr}(z)$ рассчитаны парциальные вклады для функции $\text{Re } R(s)$.

При формулировке задачи в терминах концентрационных профилей элементов (уравнение (9)) возникает проблема „многокомпонентности“. Вместо одной неизвестной функции (производной электронной плотности) имеется несколько неизвестных функций $p'_j(z) = (dp_j(z)/dz)$ (по числу элементов в системе).

Покажем, как можно обойти эту проблему. Записав уравнение (9) для всех элементов в образце, заменяем суммирование по числу элементов суммированием по числу интерфейсов. При этом для соседних слоев используем соотношение (4): $p'_j = -p'_{j-1}$, не делая никаких предположений ни о форме интерфейсов, ни о том, где именно они расположены. В этом случае можно ввести функцию интерфейсов $p'_{\text{int}}(z)$, зная только последовательность напыления слоев:

$$R(s) = \sum_{i=1}^M \int_{z_i^i}^{z_r^i} (K_B^i(s, z) - K_A^i(s, z)) p'_{\text{int}}(z) dz. \quad (13)$$

Здесь $K_A^i(s, E, z)$, $K_B^i(s, E, z)$ — ядра интегрального уравнения для элементов A и B соседних слоев, между которыми имеется интерфейс i ; M — число интерфейсов в системе, которое, как правило, больше, чем число элементов в многослойной системе. Производная функции интерфейсов $p'_{\text{int}}(z)$ представляет собой сумму неотрицательных значений всех производных концентрационных профилей элементов образца. Подложка считается однородной, поэтому $p'_{\text{int}}(z) \equiv 0$ для всех z , превосходящих значение, которое соответствует интерфейсу с подложкой.

Для первого интерфейса ($i = 1$, граница с воздухом) полагаем $K_A(s, z) = 0$, т.е. рентгенооптическими характеристиками воздуха пренебрегаем. Нетрудно обобщить выражение для функции интерфейса на случай напыления сплава.

Из уравнения (6) видно, что, измеряя в эксперименте интенсивность сигнала $I(s)$, мы получаем только квадрат модуля коэффициента отражения $R(s)$. Фаза сигнала теряется. Это обстоятельство получило название фазовой проблемы. Она характерна для многих других задач рассеяния.

Решение фазовой проблемы для задачи рентгеновской рефлектометрии было предложено Клибановым и Саксом [13]. Они показали, что при некоторых ограничениях, накладываемых на вид потенциала рассеяния, можно восстановить фазу $\varphi(s)$ коэффициента отражения $R(s)$ по формуле

$$\varphi(s) = -\pi + \frac{1}{2\pi} \times \int_{-1}^1 \ln [I(s)I(1/\xi)/(I(s + \xi)I(s + 1/\xi))] (d\xi/\xi). \quad (14)$$

Здесь $I(s) = |R(s)|^2$.

Формула (14) называется логарифмическим дисперсионным соотношением. Фаза, определяемая по этой формуле, единственная, если коэффициент отражения не имеет нулей в верхней комплексной полуплоскости.

Клинтон [20] показал, что для многослойных систем условие отсутствия нулей в верхней полуплоскости выполняется при использовании высококачественных подложек Al_2O_3 и метода молекулярно-лучевой эпитаксии при напылении образцов.

Решение обратной некорректной задачи с учетом восстановления фазы рассеяния при обработке экспериментальных данных для зеркального отражения рентгеновских лучей впервые было получено в работе Ван дер Ли [21].

После того как фаза найдена, действительная и мнимая части коэффициента отражения могут быть рассчитаны по обычным формулам

$$\text{Re } R(s) = |R(s)| \cos \varphi, \quad (15)$$

$$\text{Im } R(s) = |R(s)| \sin \varphi. \quad (16)$$

Здесь коэффициент отражения R определен интегральным уравнением (9).

Запишем действительную и мнимую части коэффициента отражения $R(s)$ для производной функции интерфейсов $p'_{\text{int}}(z)$ с учетом (13) в виде

$$\begin{aligned} \text{Re } R(s) = \frac{4\pi r_e}{s^2} \sum_{i=1}^M \int_{z_i^i}^{z_r^i} & [(n_B^0 \tilde{f}_B(s, E) - n_A^0 \tilde{f}_A(s, E)) \cos(sz) \\ & - (n_B^0 f_B''(E) - n_A^0 f_A''(E)) \sin(sz)] p'_{\text{int}}(z) dz, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \text{Im } R(s) = \frac{4\pi r_e}{s^2} \sum_{i=1}^M \int_{z_i^i}^{z_r^i} & [(n_B^0 \tilde{f}_B(s, E) - n_A^0 \tilde{f}_A(s, E)) \sin(sz) \\ & + (n_B^0 f_B''(E) - n_A^0 f_A''(E)) \cos(sz)] p'_{\text{int}}(z) dz. \end{aligned} \quad (18)$$

Здесь индексы A, B обозначают химические элементы слоев, между которыми находится интерфейс i .

Уравнения (17), (18) являются интегральными уравнениями Фредгольма первого рода. Это два эквивалентных уравнения, решения которых совпадают. В настоящей работе приводятся результаты для уравнения (17). Для решения этой обратной некорректной задачи требуются специальные методы, например метод регуляризации Тихонова [14].

2.3. Обратная задача рентгеновской рефлектометрии. Представим уравнение (17) в символической форме

$$y = Ax.$$

Задача нахождения функции $x \equiv p'_{\text{int}}(z)$ принадлежит к семейству обратных задач, которые являются некорректно поставлены [14,15]. Отличительной особенностью таких задач является то, что сколь угодно малые искажения исходных данных приводят к произвольно большим искажениям решения. Более того, одним и тем же экспериментальным данным соответствует бесконечное множество решений, эквивалентных по точности. Следовательно, необходим принцип отбора решений. Совершенно естественно при таком отборе учитывать априорную физическую информацию об искомом решении. Функции x должны удовлетворять следующим требованиям.

1. Решение x должно быть таково, чтобы при действии на него интегрального оператора A норма невязки не превосходила ошибки в экспериментальных данных δ , т. е.

$$\|Ax - y\|_{L_2[c,d]} = \left(\int_c^d |Ax - y|^2 ds \right)^{1/2} < \delta.$$

Здесь $x \in L_2[a, b]$, т. е. решение как функция z ищется на интервале значений $[a, b]$ в пространстве L_2 измеримых функций, 2 — степень интегрируемости; c, d — границы задания экспериментальных данных y . Требование 1 является главным критерием корректности отбора приближенного решения в методе наименьших квадратов. Однако этот метод является неустойчивым в отношении возмущения исходных данных, что приводит к большим трудностям при интерпретации результатов.

2. Решение должно быть достаточно гладким.

3. Решение должно быть положительным, так как это функция вероятности, $x \geq 0$ для любого z .

4. Для соседних слоев A и B при любом z должно выполняться условие $P_A(z) = 1 - p_B(z)$.

Традиционный метод построения решения системы интегральных уравнений Фредгольма первого рода заключается в следующем: 1) оператор A заменяется матрицей A_{qp} ; 2) функции y и x — векторами y_q и x_p , где q и p — длины векторов; 3) решается система линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Традиционный подход к решению СЛАУ для некорректных задач неприемлем из-за неустойчивости. Возникающая в этом случае матрица плохо обусловлена или даже вырождена, т. е. детерминант этой матрицы близок к нулю или

равен нулю. В этом случае нельзя искать решение в виде $x = A^{-1}y$. Полученное решение не аппроксимирует решение исходной задачи при стремлении шага дискретизации к нулю. На этом пути нельзя построить устойчивый алгоритм.

Алгоритм решения задачи (17) по методу регуляризации Тихонова обладает свойством устойчивости к малым изменениям исходных данных и позволяет учитывать априорную информацию, сформулированную в требованиях 1–4. Фундаментальную роль в теории решения некорректных задач сыграло введение Тихоновым [14] понятий регуляризующего оператора и регуляризованного решения.

Выделим условно три этапа построения регуляризованного решения.

I. Регуляризация. В качестве регуляризованного приближенного решения задачи (17) принимается вектор x , минимизирующий на пространстве L_2 функционал Тихонова

$$\min \left[\|Ax - y\|_{L_2[c,d]}^2 + \alpha \|x - x^{\text{tr}}\|^2 + \beta \left\| \frac{d}{dz}(x - x^{\text{tr}}) \right\|^2 \right] : x \in L_2[a, b]. \quad (19)$$

Присутствие в функционале членов с положительными малыми параметрами регуляризации α (гладкость решения) и β (гладкость производной решения) приводит к устойчивости задачи и обеспечивает выполнение требования гладкости 2; x^{tr} — пробная функция или нуль. Доказано [14], что при согласованном с уровнем ошибок δ уменьшении параметров α и β приближенное решение стремится к точному.

II. Дискретизация. Для численного решения задачи (17) необходимо предварительно провести ее дискретизацию. Используя необходимое условие экстремума — равенство нулю частных производных по вектору x целевого функционала (19) в дискретной форме, приходим к системе линейных алгебраических уравнений. Матрица такой системы положительно определена. Это позволяет для обращения матрицы применять известные методы линейной алгебры. В настоящей работе был применен метод квадратного корня [22].

III. Итерационное уточнение. Если приближенное решение x не удовлетворяет требованию 3 (положительности решения) или его точность неудовлетворительна, то необходимо использовать итерационную процедуру

$$x^{n+1} = P(A^*A + B)^{-1}(A^*y + \alpha x^n). \quad (20)$$

Здесь A — матрица полученной системы алгебраических уравнений, $(*)$ — знак сопряжения, P — оператор метрического проектирования, обеспечивающий положительность решения, n — номер итерации, B — матрица диагонального вида, содержащая параметры регуляризации α и β . Наиболее подробно алгоритм решения задачи описан в [23–26].

3. Модельные численные эксперименты

Рассмотрим в качестве первого модельного примера пленку Cr толщиной 150 Å на подложке Al₂O₃ со слоем окисла CrO на поверхности. На рисунках показаны рассчитанный для модели сигнал (с наложенным статистическим шумом и без него, рис. 1), производная модельного профиля $p'_{Cr}(z)$ и полученное решение (рис. 2). Предложенный алгоритм решения задачи позволяет с высокой точностью определить толщину пленки. Статистический шум приводит к незначительному уширению интерфейсов с воздухом и подложкой.

При решении проблемы „низкой контрастности“ мультислойных наноструктур в разделе 2 было предложено определять не профиль электронной плотности, как было принято для высококонтрастных систем, а кон-

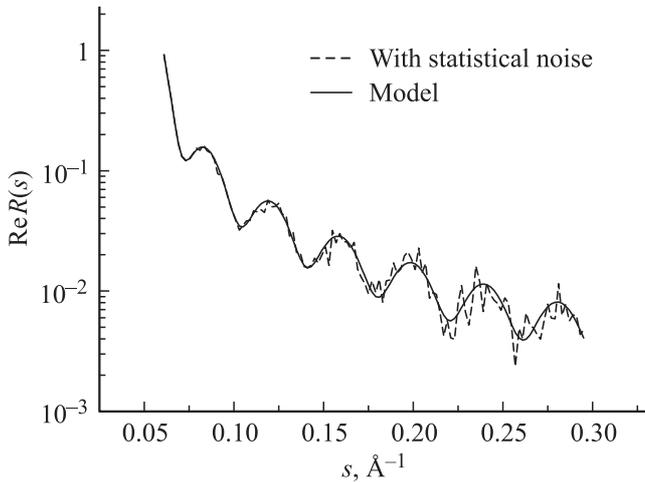


Рис. 1. Модельная зависимость $Re R(s)$ с наложенным статистическим шумом и без него для пленки Cr(150 Å)//Al₂O₃.

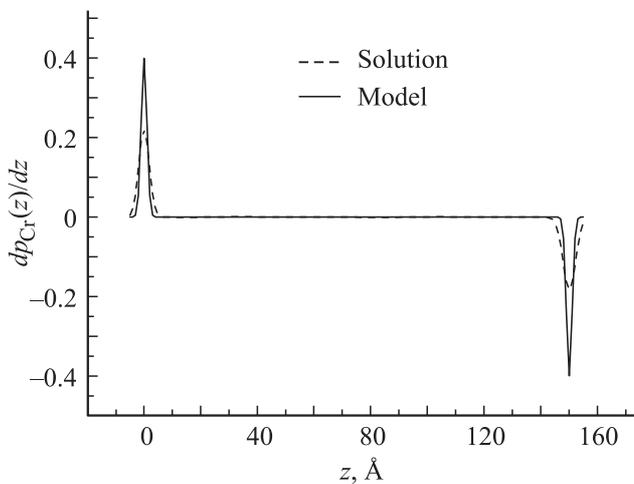


Рис. 2. Модельная производная концентрационного профиля Cr $dp_{Cr}(z)/dz$ и полученное решение обратной задачи для сигнала с наложенным статистическим шумом.

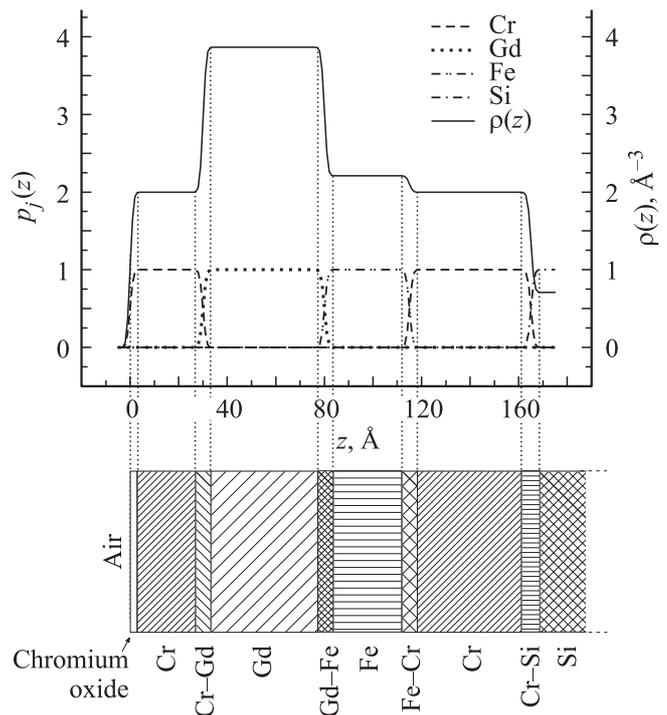


Рис. 3. Концентрационные профили элементов $p_j(z)$ для образца 30 Å Cr/50 Å Gd/35 Å Fe/50 Å Cr/Si и соответствующая кривая электронной плотности $\rho(z)$.

центрационный профиль элементов, входящих в состав образца. Рассмотрение ведется в терминах селективной атомной канонической функции $p_A(z)$, которая по своему смыслу является вероятностью найти атом сорта A на глубине z [12].

В модельных расчетах, например для трехслойной структуры A, B, C, функция $p_j(z)$ задается как

$$p_j(z) = \begin{cases} 0, & A, \\ \frac{2}{\pi} \arctg\left(\frac{z-z_l}{z-z_r}\right), & A \rightarrow B, \\ 1, & B, \\ 1 - \frac{2}{\pi} \arctg\left(\frac{z-z_l}{z-z_r}\right), & B \rightarrow C. \end{cases}$$

Здесь z_l и z_r — координаты „начала“ и „конца“ области интерфейса.

Для выяснения вопроса о том, что дает переход к концентрационному элементному профилю, рассмотрим образец 30 Å Cr/50 Å Gd/35 Å Fe/50 Å Cr/Si, в котором присутствуют как тяжелые атомы (Gd), так и близкие в Периодической таблице атомы (Fe и Cr). Используя формулы из подраздела 2.1 и Приложения, построим для этого образца как кривую электронной плотности, так и концентрационные профили элементов Cr, Gd, Fe и Si (рис. 3).

На рис. 4 представлены производные электронной плотности $\rho(z)$ (a) и функций концентрационных профилей элементов $p_j(z)$ (b) для четырехслойного об-

разца Cr/Gd/Fe/Cr//Si. Из этого рисунка ясно видно, чем отличается высококонтрастная система (Cr/Gd) от низкоконтрастной (Cr/Fe) при формулировке задачи в терминах электронной плотности. Пик на кривой электронной плотности от низкоконтрастной пары Cr/Fe по своей величине составляет всего лишь несколько процентов от значения для высококонтрастной пары Cr/Gd. Именно в этом случае говорят о проблеме низкой контрастности в рентгеновской рефлектометрии. При формулировке задачи в терминах концентрационных профилей элементов (уравнение (9)) взамен проблемы контрастности возникает проблема многокомпонентности. Вместо одной неизвестной функции (производной электронной плотности) имеется несколько неизвестных функций $p'_j(z)$ (по числу элементов в системе). Так, для указанного образца суммирование в (9) должно быть проведено по четырем элементам (Cr, Gd, Fe, Si)

$$R(s) = \int_0^\infty K_1(s, z)p'_1(z)dz + \int_0^\infty K_2(s, z)p'_2(z)dz + \int_0^\infty K_3(s, z)p'_1(z)dz + \int_0^\infty K_4(s, z)p'_2(z)dz.$$

Здесь 1 — Cr, 2 — Gd, 3 — Fe, 4 — Si.

Однако, используя свойства канонической атомной функции распределения $p_j(z)$, которая описывает концентрационный профиль элемента в мультислойном образце (см. подраздел 2.1, а именно соотношение (4): $p'_j = -p'_{j-1}$), можно ввести одну универсальную функцию интерфейсов $p_{\text{int}}(z)$:

$$R(s) = \int_{z_1^1}^{z_r^1} K_1(s, z)p'_1(z)dz + \int_{z_1^2}^{z_r^2} [K_2(s, z) - K_1(s, z)]p'_2(z)dz + \int_{z_1^3}^{z_r^3} [K_3(s, z) - K_2(s, z)]p'_3(z)dz + \int_{z_1^4}^{z_r^4} [K_4(s, z) - K_3(s, z)]p'_1(z)dz + \int_{z_1^5}^{z_r^5} [K_4(s, z) - K_1(s, z)]p'_4(z)dz = \sum_{i=1}^5 \int_{z_i^1}^{z_r^i} (K_B^i(s, z) - K_A^i(s, z)) p'_{\text{int}}(z)dz.$$

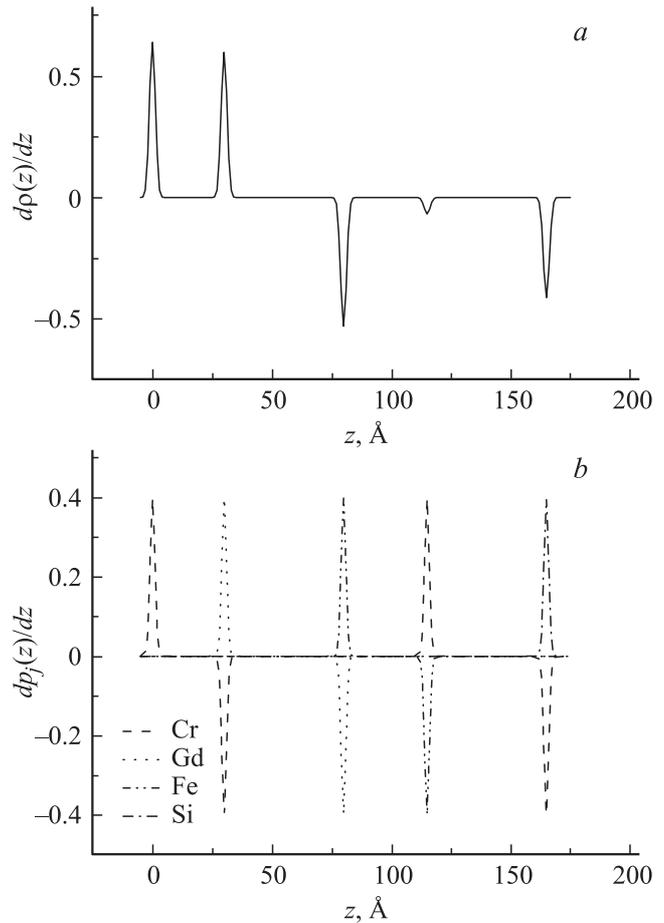


Рис. 4. Производные электронной плотности $d\rho(z)/dz$ (a) и функций концентрационных профилей элементов $dp_j(z)/dz$ (b) для четырехслойного образца Cr/Gd/Fe/Cr//Si (сравнение высококонтрастных слоев Cr/Gd и низкоконтрастных слоев Fe/Cr).

Производная функции интерфейсов $p'_{\text{int}}(z)$ представляет собой сумму неотрицательных значений всех производных концентрационных профилей элементов образца $p'_j(z)$, при этом не делается никаких предположений ни о форме интерфейсов, ни о расположении. Важна информация только о последовательности напыления слоев. Эта функция является одной неизвестной функцией в такой формулировке обратной задачи рентгеновской рефлектометрии, если мы знаем последовательность слоев в образце при напылении. Таким образом, проблема многокомпонентности в этой задаче снимается.

Для первого интерфейса ($i = 1$) с воздухом считаем, что $K_A(s, z) = K_0(s, z) = 0$, т.е. рассеянием рентгеновских лучей на воздухе пренебрегаем. Подложку считаем однородной, так что $\frac{dp_j(z)}{dz} \equiv 0$ везде, кроме интерфейса.

Для этого примера производная функции интерфейса $p'_{\text{int}}(z)$ показана на рис. 5. Функция $p'_{\text{int}}(z)$ дает информацию о форме и расположении интерфейсов. Это набор из пиков (в модельном примере гауссовых), все пики являются положительными.

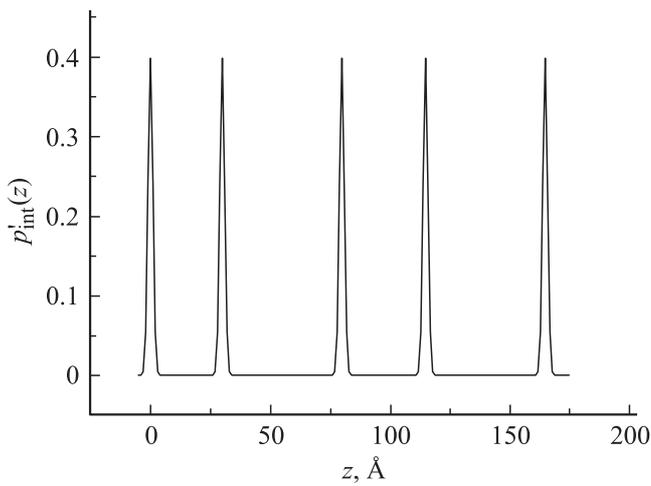


Рис. 5. Производная функции интерфейсов $p'_{int}(z)$ для образца 30 Å Cr/50 Å Gd/35 Å Fe/50 Å Cr//Si.

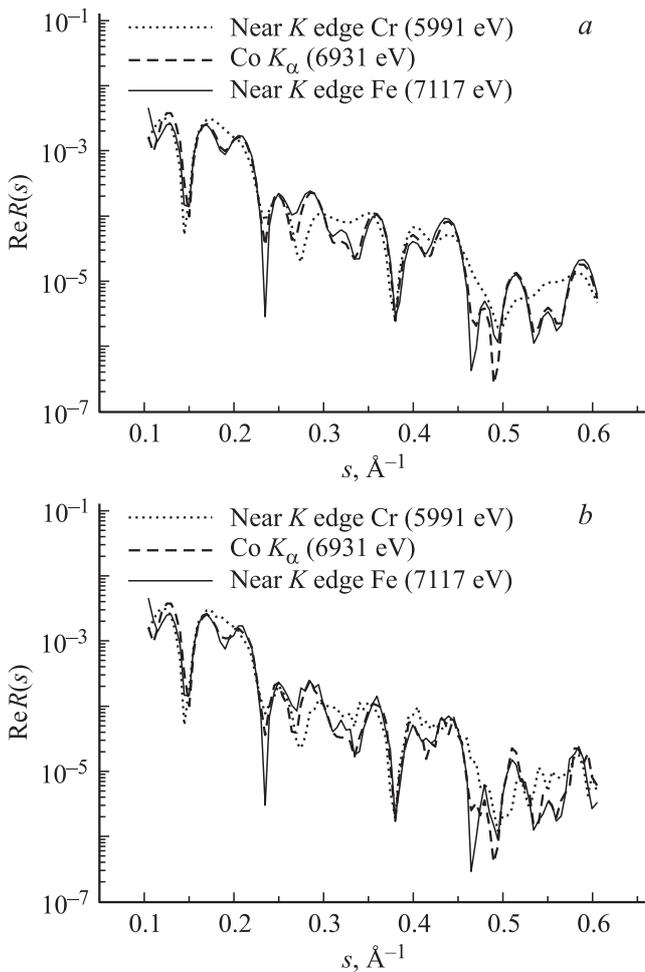


Рис. 6. Модельные рефлектометрические кривые $ReR(s)$ для образца 30 Å Cr/50 Å Gd/35 Å Fe/50 Å Cr//Si, вычисленные без шума (a) и с наложенным статистическим шумом (b). Пунктир — излучение вблизи K-края Cr, штриховая линия — излучение CoK_{α} , сплошная — излучение вблизи K-края Fe.

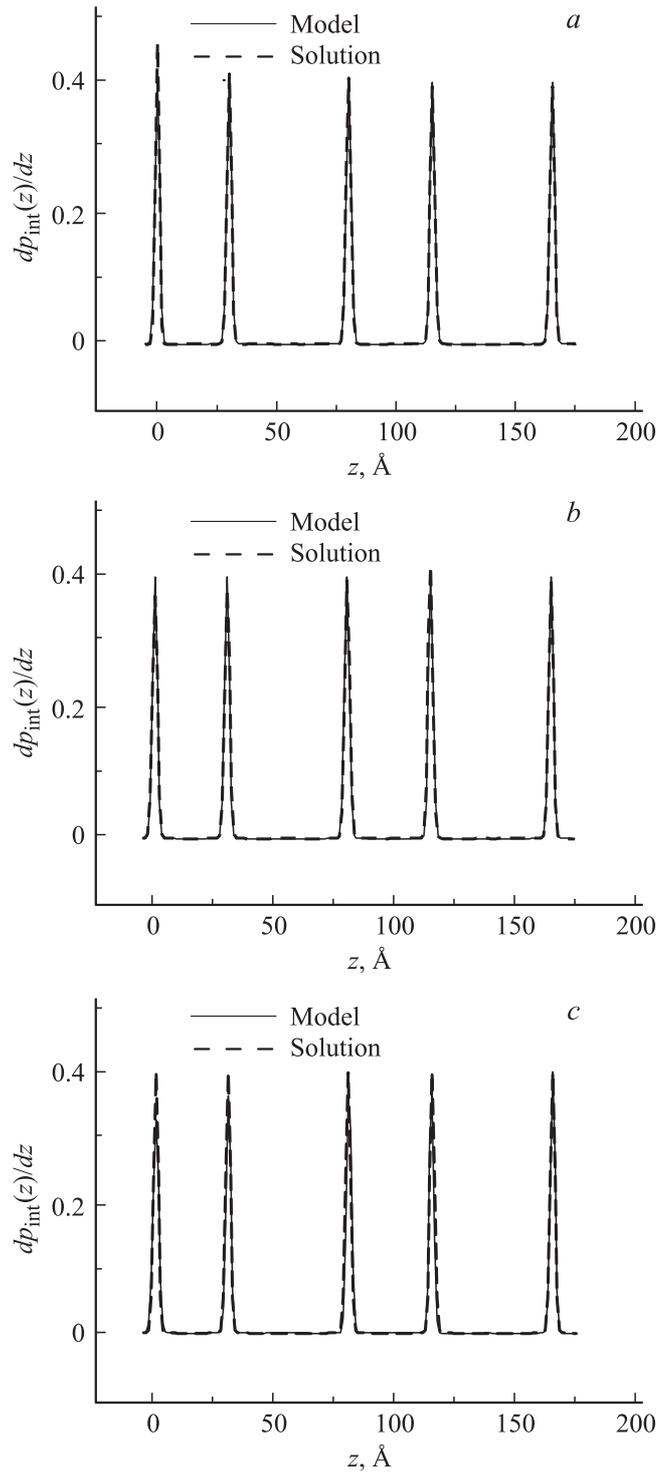


Рис. 7. Модельная кривая $dp_{int}(z)/dz$ и решение обратной задачи для исходных данных с наложенным статистическим шумом (образец 30 Å Cr/50 Å Gd/35 Å Fe/50 Å Cr//Si). a — излучение вблизи K-края Cr, b — излучение CoK_{α} , c — излучение вблизи K-края Fe.

На рис. 6 представлены исходные модельные данные (осциллирующая часть рентгеновской рефлектометрической кривой) для образца 30 Å Cr/50 Å Gd/

35 Å Fe/50 Å Cr/Si, вычисленные с использованием уравнения (17) без шума (a) и с наложенным статистическим шумом (b) в трех случаях: 1) излучение вблизи Cr K-края, 2) излучение вблизи Fe K-края, 3) излучение Co K α (длина волны, которая используется для системы Fe/Cr в лабораторных экспериментах).

На рис. 7 показаны модельные кривые для концентрационных профилей и решения обратной задачи $p'_{int}(z)$. Эти результаты свидетельствуют о том, что для предложенного алгоритма нет никакой разницы, какие пары рассматриваются (высококонтрастные Cr/Gd или низкоконтрастные Fe/Cr). Также очевидно, что можно использовать стандартные рентгеновские трубки, которые применяются при лабораторных исследованиях.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Образцы многослойных наногетероструктур для проведения синхротронных исследований были синтезированы методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке „Катунь-С“ лаборатории электрических явлений Института физики металлов УрО РАН. Всего было синтезировано два образца с различной конфигурацией слоев.

1. Пленка чистого хрома Cr(150 Å)//Al₂O₃.
2. Трехслойная пленка Cr(40 Å)/Fe(40 Å)/Cr(70 Å)//Al₂O₃.

Железо и хром в твердом состоянии обладают объемноцентрированной кубической структурой, причем параметры решетки этих металлов очень близки. Это позволяет получать наиболее совершенную кристаллическую структуру при последовательном напылении слоев Fe и Cr. Чистота исходных материалов составляет 99.999%. В качестве подложки был выбран лейкосапфир Al₂O₃ из-за хорошего соответствия кристаллической решетке напыляемых металлов и высокого качества поверхности.

Рентгеновские измерения проводились на станции прецизионной рентгеновской оптики синхротрона „Сибирь-2“ в Курчатовском центре синхротронного излучения и нанотехнологий (Москва) [27].

Выделение фотонов необходимой энергии из первичного пучка синхротронного излучения производилось посредством вакуумного двухкристального монохроматора. Вертикальный размер пучка составлял 18 μm, горизонтальный — 6.2 mm. Дополнительной монохроматизации отраженного пучка не производилось, его интенсивность регистрировалась полупроводниковым германиевым детектором и нормировалась на интенсивность первичного пучка, которая измерялась пролетной мониторирующей камерой МК2. Все эксперименты проводились на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении без приложения магнитных полей.

Экспериментальный сигнал для пленки Cr (излучение вблизи K-края Cr, 5991 eV) сравнивается с сигналом,

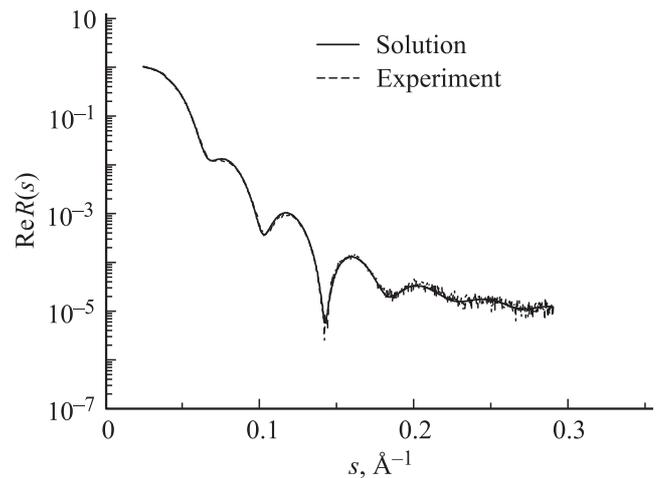


Рис. 8. Экспериментальная рефлектометрическая кривая $Re R(s)$ для пленки Cr (излучение вблизи K-края Cr, 5991 eV) и кривая, рассчитанная по найденному из решения (17) концентрационному профилю (рис. 9, штриховая линия). R-фактор составляет 2.4%.

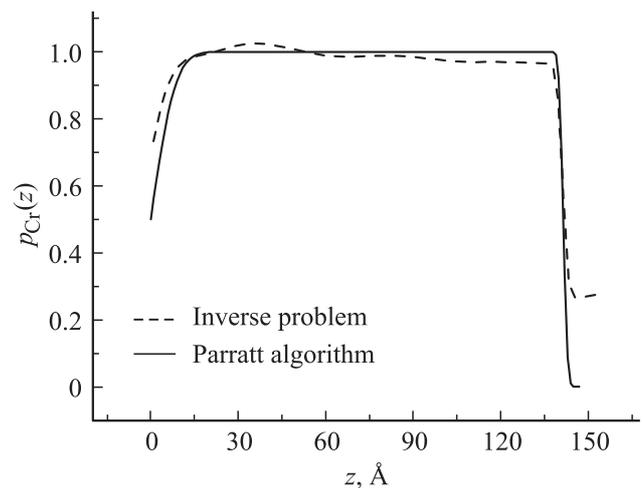


Рис. 9. Функция $p_{Cr}(z)$ — решение обратной задачи методом, изложенным в настоящей работе, и результат, полученный с помощью алгоритма Парратта [1].

восстановленным по полученному решению $p_{Cr}(z)$, на рис. 8. Невязка в этом случае $R = 2.4\%$. На рис. 9 приведены функции $p_{Cr}(z)$ и кривая, вычисленная по методу Парратта. Следует обратить внимание на различие этих кривых. Это явное свидетельство неравномерности процесса напыления.

Fe и Cr относятся к группе переходных 3d-металлов и имеют сходную электронную структуру. Это приводит к малому различию атомных факторов, описывающих рассеяние рентгеновских лучей. В силу этого разделение вкладов от слоев соответствующих элементов в рефлектометрическую интерференционную картину, а также получение информации о толщинах этих слоев является довольно сложной и неоднозначной задачей. В нашем исследовании регистрация картин рассеяния

Положение и ширина интерфейсов для трехслойного образца Cr/Fe/Cr//Al₂O₃

Слой или интерфейс	Толщина, Å	Ожидаемые значения, Å
Cr	42.8 ± 0.4	40
Cr/Fe	3.1 ± 0.4	
Fe	42.2 ± 0.5	40
Fe/Cr	4.3 ± 0.9	
Cr	64.5 ± 0.2	70
Cr/Al ₂ O ₃	5.3 ± 0.2	

проводилась в условиях аномальной дисперсии вблизи К-края Cr (5989 eV), а именно при энергии 5991 eV (длина волны λ = 2.06951 Å). Картина рассеяния для

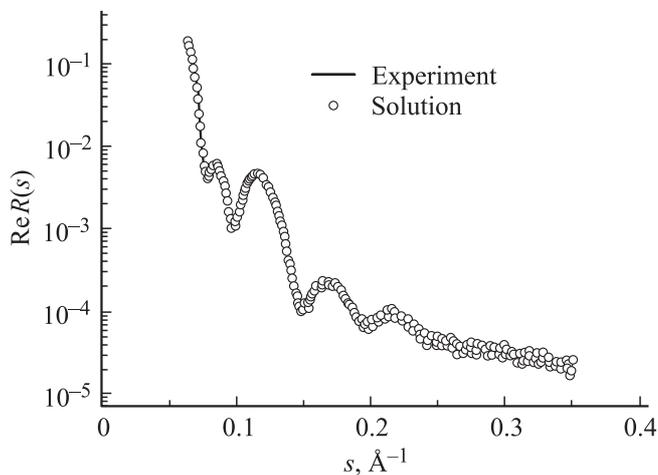


Рис. 10. Сравнение экспериментальной рефлектометрической кривой $ReR(s)$ для трехслойного образца 40 Å Cr/40 Å Fe/70 Å Cr//Al₂O₃ излучение вблизи К-края Cr, 5991 eV с восстановленным по полученному решению (рис. 11) сигналом. R-фактор равен 3.5%.

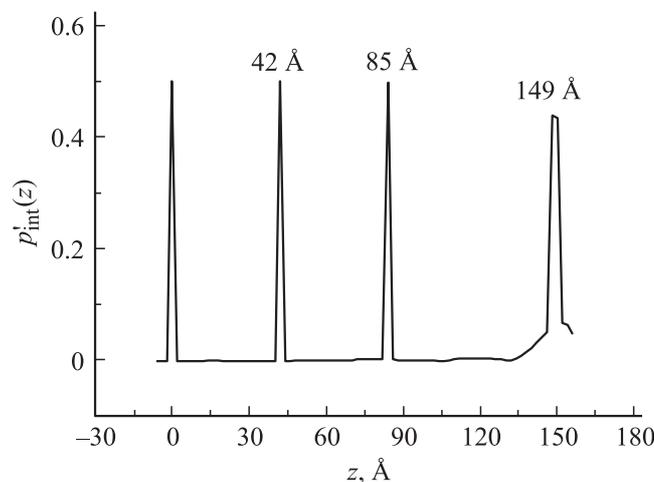


Рис. 11. Решение обратной задачи $p'_{int}(z)$ для данных, полученных при излучении вблизи края Cr, 5991 eV (см. рис. 10).

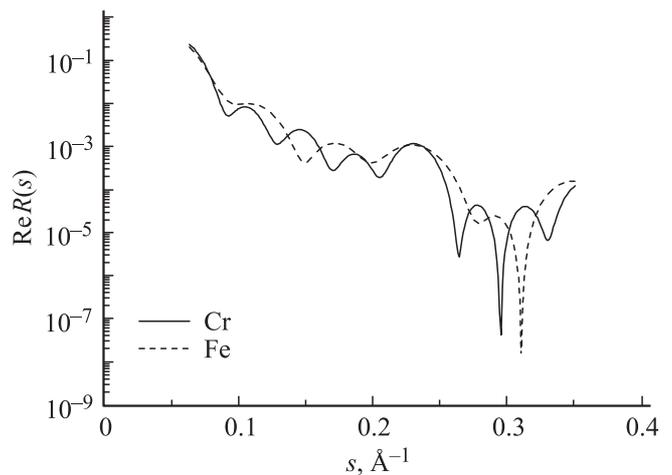


Рис. 12. Парциальные вклады элементов Fe и Cr в действительную часть рефлектометрической кривой $ReR(s)$ для трехслойного образца 40 Å Cr/40 Å Fe/70 Å Cr//Al₂O₃, рассчитанные по решению, приведенному на рис. 11.

образца Cr(40 Å)/Fe(40 Å)/Cr(70 Å)//Al₂O₃ приведена на рис. 10.

Кривая, полученная в результате решения обратной задачи (13), показана на рис. 11 (численные значения приведены в таблице). Получены четкие пики на расстояниях, близких к ожидаемым.

На рис. 12 показаны парциальные вклады элементов Fe и Cr в экспериментальный сигнал $ReR(s)$ для трехслойного образца (Cr/Fe/Cr//Al₂O₃), рассчитанные по решению приведенному на рис. 11. Различный ход этих кривых свидетельствует о том, что в предложенном алгоритме не возникает „проблемы низкой контрастности“.

5. Заключение

До недавнего времени даже среди математиков [22] считалось, „что некорректные задачи лишены физического смысла и их не имеет смысла решать. Однако имеется много важных прикладных задач физики, техники, геологии, астрономии, механики и т.д., математически описываемых адекватно и тем не менее являющихся некорректными, что сделало актуальной проблему разработки эффективных методов их решения“. К таким задачам безусловно относятся и математические проблемы рентгеновской рефлектометрии. Метод регуляризации, используемый в данной работе, в настоящее время является самым совершенным.

Предложенный новый метод для определения концентрационного профиля элемента в зависимости от глубины по данным рентгеновской рефлектометрии для гетеросистем низкой контрастности не требует получения предварительной информации о строении многослойной структуры, например о положении и ширине интерфейсов, а также их форме.

Подобно тому как для высококонтрастной системы ищется одна функция — производная распределения электронной плотности, здесь в качестве неизвестной функции используется тоже одна функция — производная функции интерфейса $p'_{\text{int}}(z)$.

Необходимо также отметить, что уравнение (6), описывающее интенсивность зеркального отражения рентгеновских лучей от поверхности образца, представляет собой нелинейное интегральное уравнение Фредгольма первого рода. Для его решения недавно был применен метод Левенберга–Марквардта [28]. Это эффективный способ избежать фазовой проблемы.

Полученные экспериментальные результаты, а также результаты численного моделирования показывают, что предлагаемый метод может играть важную роль в лабораторных экспериментах, когда по какой-либо причине не существует возможности проведения более одного измерения.

Малоугловое рентгеновское рассеяние — один из основных методов определения размерных характеристик нанопленок. Как верно отмечалось в [29], достоверность таких измерений должна обеспечиваться как стандартными образцами, так и методиками калибровки рентгеновских рефлектометров, а также устойчивыми методами обработки экспериментальных данных. Настоящая работа посвящена именно методам обработки картин РР для систем низкой контрастности, но проверяться эти методы должны только на стандартных образцах.

Авторы благодарят Л.Н. Ромашева, М.А. Миляева, Т.П. Криницину, Е.А. Кравцова за участие в обсуждении результатов работы.

6. Приложение. Связь электронной плотности с концентрационным профилем $p_i(z)$

Выделим на глубине z малый объем V , такой, чтобы электронную плотность $\rho(z)$ в нем можно было считать однородной. Тогда, следуя [30], электронную плотность $\rho(z)$ можно записать как

$$\rho(z) = (n_e d_m(z) N_A r_e) / M(z), \quad (\text{П1})$$

где n_e — число электронов в атоме (молекуле, элементарной ячейке); r_e — классический радиус электрона; $d_m(z)$ — массовая плотность на глубине z , N_A — число Авогадро; $M(z)$ — молярная масса на глубине z ;

$$d_m(z) = m/V, \quad (\text{П2})$$

m — масса частиц в объеме V , выделенным на глубине z . Тогда

$$\rho = n_e r_e (m N_A) / (M V). \quad (\text{П3})$$

Количество вещества ν определяется как

$$\nu = m/M = N/N_A. \quad (\text{П4})$$

Тогда

$$m/M \cdot N_A = N, \quad (\text{П5})$$

$$\rho(z) = n_e r_e N(z) / V = n_e r_e n(z), \quad (\text{П6})$$

где $N(z)$ — число частиц на глубине z в элементарном объеме V ; $n(z)$ — концентрация частиц. Если в образце присутствуют частицы K сортов, то

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_K = \sum_{j=1}^K N_j. \quad (\text{П7})$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{n(z)}{n_0} &= \left[\frac{N_1(z) + N_2(z) + \dots + N_K(z)}{V} \right] \left(\frac{V}{N} \right) \\ &= p_1(z) + p_2(z) + \dots + p_K(z) = \sum_{j=1}^K p_j(z). \end{aligned}$$

Здесь $n_0 = N/V$ — средняя плотность частиц всего образца. Предполагается, что $n_0 = n_A^0 = n_B^0$, где элементы A и B заполняют любые соседние слои.

Подставив полученное выражение в (П6), получим искомую связь концентрационного профиля $p_i(z)$ с электронной плотностью $\rho(z)$

$$\begin{aligned} \rho(z) &= n_0 \frac{n(z)}{n_0} n_e r_e \\ &= (p_1(z) n_e^1 + p_2(z) n_e^2 + \dots + p_K(z) n_e^K) n_0 r_e \\ &= \left(\sum_{j=1}^K p_j(z) n_e^j \right) n_0 r_e. \end{aligned} \quad (\text{П8})$$

Список литературы

- [1] L.G. Parratt. Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- [2] X-ray and neutron reflectivity: principles and applications / Eds J. Daillant, A. Gibaud. Springer, Berlin–Heidelberg (2009). 348 p.
- [3] K.M. Zimmerman. Advanced analysis techniques for X-ray reflectivities: theory and application. Dissertation. Universität Dortmund, Karlsruhe (2005). 185 p.
- [4] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. Elements of modern X-ray Physics. 2nd ed. Wiley 2012. 432 p.
- [5] А.В. Виноградов, Н.Н. Зорев, И.В. Кожевников, И.Г. Якушкин. ЖЭТФ **89**, 2124 (1985).
- [6] I. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler. J. Appl. Phys. **104**, 054914 (2008).
- [7] I. Kozhevnikov, L. Peverini, E. Ziegler. Phys. Rev. B **85**, 12543 (2012).
- [8] Ю.О. Волков, И.В. Кожевников, Б.С. Рошин, Е.О. Филатова, В.Е. Асадчиков. Кристаллография **58**, 146 (2013).
- [9] O.H. Seeck, I.D. Kaendler, M. Tolan, K. Shin, M.H. Rafailovich, J. Sokolov. Appl. Phys. Lett. **76** 2713 (2000).
- [10] A. de Bernabe, M.J. Capitan, H.E. Fischer, C. Prieto. J. Appl. Phys. **84** 1881 (1998).
- [11] Yu.A. Babanov, Yu.A. Salamatov, E.Kh. Mukhamedzhanov. J. Phys.: Conf. Ser. **190**, 012030 (2009).

- [12] Дж. Займан. Модели беспорядка. Пер. с англ. Мир, М. (1982). 592 с.
- [13] M.V. Klibanov, P.E. Sacks. *J. Math. Phys.* **33**, *11*, 3813 (1992).
- [14] A.N. Tikhonov, V.Ya. Arsenin. *Solution of Ill-posed problems*. Winston, Washington (1977). 258 p.
- [15] V.V. Vasin, A.L. Ageev, *Ill-posed problems with a priori information*. Inverse and Ill-posed problems Ser. VSP, Utrecht, The Netherlands, (1995). 255 p.
- [16] Ю.А. Бабанов. В кн.: Д.И. Кочубей, Ю.А. Бабанов, К.И. За-мараев, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, Г.Н. Кулипанов, Л.Н. Мазалов, А.Н. Скринский, В.К. Фёдоров, Б.Ю. Хель-мер, А.Т. Шуваев. Рентгеноспектральный метод изуче-ния структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Под ред. Г.М. Жидомирова. Наука, Новосибирск (1988). С. 216–263.
- [17] V.P. Romanov, S.V. Ulyanov, V.M. Uzdin, G. Nowak, K. Shokuie, H. Zabel. *Phys. Rev. B* **82**, 165 416 (2010).
- [18] M. Sharma, M.K. Sanyal, M.K. Mukhopadhyay, M.K. Bera, B. Saha, P. Chakraborty. *J. Appl. Phys.* **110**, 102 204 (2011).
- [19] X-ray interactions with matter. URL: http://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [20] W.L. Clinton. *Phys. Rev. B* **48**, *1*, 1 (1993).
- [21] A. van der Lee. *Eur. Phys. J B* **13**, *4*, 755 (2000).
- [22] А.Ф. Верлань, В.С. Сизиков. *Интегральные уравнения*. Наук. думка, Киев (1986). 543 с.
- [23] Ю.А. Бабанов. Рентгеновские методы исследования атом-ной структуры аморфных тел. Ч. 1. Метод аномального рассеяния рентгеновских лучей. Изд-во Удмурт. ун-та, Ижевск (1995). 87 с.
- [24] Ю.А. Бабанов. Рентгеновские методы исследования атом-ной структуры аморфных тел. Ч. 2. Метод рентгеноспек-трального структурного анализа. Изд-во Удмурт. ун-та, Ижевск (1995). 127 с.
- [25] Д.И. Кочубей, Ю.А. Бабанов, К.И. За-мараев, Р.В. Вед-ринский, В.Л. Крайзман, Г.Н. Кулипанов, Л.Н. Мазалов, А.Н. Скринский, В.К. Фёдоров, Б.Ю. Хельмер, А.Т. Шу-ваев. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Под ред. Г.М. Жи-домирова. Наука, Новосибирск (1988). 306 с.
- [26] Yu.A. Babanov, O.M. Nemtsova, I.Yu. Kamensky, S.S. Mikhai-lova. *J. Electron Spectr. Related Phenom.* **182**, 90 (2010).
- [27] Описание станции прецизионной рентгеновской оптики КЦСИ. <http://www.kcsr.kiae.ru/stations/k6.6.php>
- [28] В.В. Васин, Г.Я. Пересторонина. *Тр. Ин-та математики и механики УрО РАН*, **17**, 53 (2011).
- [29] А.С. Авилов, В.В. Волков, С.П. Губин, Ю.А. Дьяко-ва, М.А. Ермакова, М.А. Запорожозец, Ю.А. Кузин, М.А. Марченковаа, В.А. Митюхляев, Е.Г. Рустомова, С.Н. Сульянов, П.А. Толау, Л.И. Чекрыгина. *Рос. нанотех-нологии* **8**, 5–6, 30 (2013).
- [30] T. Narayanan. In: *Soft matter Characterization* / Eds R. Dorbali, R. Recora. Springer, Heidelberg (2008). P. 899–952.