

# МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ РЕФЛЕКТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР

**Н**а базе рентгеновского рефлектометра разработан экспериментальный образец измерительного комплекса для исследования наноструктур. Запатентованная рентгенооптическая схема обеспечивает параллельные измерения данных на нескольких спектральных линиях. Широкие аналитические возможности комплекса иллюстрируются на примерах определения параметров образцов в различных режимах.

Разработанный комплекс (рис.1) обеспечивает уникальное сочетание аналитических возможностей для неразрушающего контроля различных наноструктур и матриц с наноразмерными включениями. Для практического применения впервые предлагаются режимы относительной рентгеновской рефлектометрии и рефрактометрии. Используемая замкнутая схема водяного охлаждения и сравнительно малая мощность рентгеновского генератора позволяют размещать систему в лаборатории без специальной подготовки помещений.

## МЕТОД ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

В наиболее часто применяемом в лабораторной практике спектральном диапазоне  $\lambda \sim 0,1$  нм возникает необходимость проведения точных рефлектометрических измерений при малых углах скольжения  $\theta$ . Для стандартных метрологических схем и при размере образца  $\sim 1$  см и  $\theta < 10$  мрад реализуются условия облучения, при которых исследуемая поверхность "купается" в зондирующем пучке (рис.2), перехватывая только часть падающего потока.

Поскольку распределение плотности потока в сечении пучка точно неизвестно, возникает неоднозначность процедуры

калибровки, так как действительное отношение отраженной и падающей на поверхность интенсивностей оказывается неопределенным. Дополнительная неопределенность вносится ошибками позиционирования образца относительно пучка. Очевидно, условием полного перехвата отражающей поверхностью падающего на нее первичного пучка является неравенство  $D < L \sin \theta$ , где  $D$  и  $L$  – соответственно полная ширина сечения пучка и размер отражающей грани образца в плоскости падения и  $D > D_{\text{ПШПВ}}$ , где  $D_{\text{ПШПВ}}$  – полная ширина на полувысоте.

При величине  $D \approx 100$  мкм,  $\lambda = 0,154$  нм и  $\theta = 0,7^\circ$  для монокристалла Si и полиметилметакрилата получаются соответственно следующие оценки требуемого размера образца:  $L > 3,7$  и  $L > 5$  см. Однако выбор образцов большого размера может приводить к дополнительным ошибкам измерений, обусловленным изменением параметров слоистой структуры в пределах поверхности образца и влиянием ее кривизны. Указанная метрологическая проблема может быть решена при измерении интенсивности отраженного излучения на двух спектральных линиях [1].

## ОПИСАНИЕ СХЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерительная плоскость рефлектометра (рис.3) является горизонтальной. В качестве источника излучения (1) используются острофокусные рентгеновские трубки с рабочей проекци-



Рис.1 Многофункциональный рентгеновский рефлектометр

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН.

<sup>2</sup> Московский государственный институт электронной техники.

<sup>3</sup> Институт рентгеновской оптики (Москва).

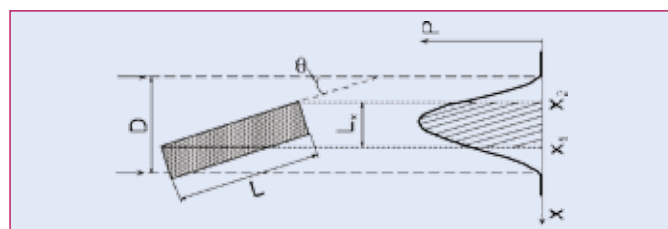


Рис.2 Геометрия облучения образца при скользющем падении рентгеновского пучка:  $D$  – ширина сечения первичного пучка,  $L$ ,  $L_x$  – размеры отражающей поверхности и ее проекции,  $P$  – плотность потока излучения,  $x$  – координата в плоскости падения

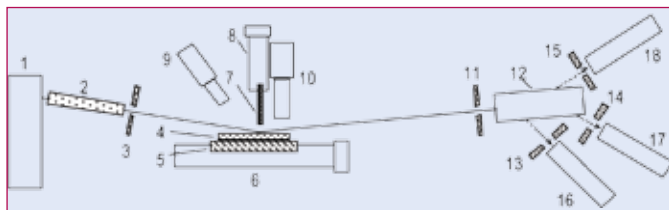


Рис.3 Измерительная схема рентгеновского рефлектометра

ей фокуса 8 мм x 20 мкм. Элементы схемы 5–10 и образец (4) располагаются на поворотном столе гониометра, а элементы 11–18 – на поворотном плече. Минимальный угловой шаг гониометра – 0,0002°.

Коллиматор (2), выходная (3) и приемная (11) щели – сменные. Зондирующий пучок окончательно формируется поглощающим экраном (7). Предусмотрена возможность линейного сканирования образца (4) с помощью устройства перемещения (6), которое, как и поворотный стол (ось вращения  $\omega$ ) и поворотное плечо гониометра (ось вращения  $2\theta$ ), приводится в движение шаговыми двигателями. Ширина зазора между поверхностью образца и поглощающим экраном изменяется устройством перемещения (8) с сервоприводом. Поверхность исследуемого образца и зазор между элементами (4) и (7) визуализируются с помощью видеокамеры (9). Для анализа элементного состава образца по вторичному флуоресцентному излучению используется кремниевый полупроводниковый детектор (ППД) (10) фирмы Amptek [2], имеющий двухкаскадную систему охлаждения на базе элементов Пельтье. При площади 7 и 25 мм<sup>2</sup> энергетическое разрешение измерительного канала на стандартной линии 5,9 кэВ 185 и 210 эВ, соответственно [2]. ППД может устанавливаться также на поворотное плечо  $2\theta$  гониометра для измерения спектров рассеянного или прошедшего через образец излучения (режим спектрофотометрии). Для локального анализа состава коллиматор (2) заменяется фокусирующей поликапиллярной линзой [3]. Излучатель и коллиматор могут перемещаться относительно гониометра вдоль оси рентгеновского пучка.

Из отраженного или рассеянного образцом полихроматического излучения с помощью расщепителя (12) выделяются спектральные линии, генерируемые анодом рентгеновской трубки. Расщепитель (рис.4) содержит два пленочных полупрозрачных рентгеновских монохроматора (ПРМ) (24, 25) толщиной 30–50 мкм. Последний по ходу пучка монохроматор (26) – объемный и имеет толщину 0,5 мм.

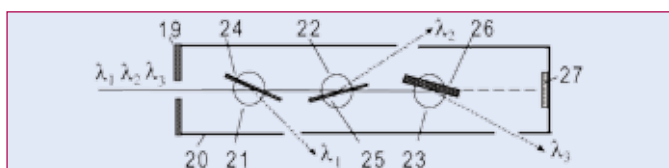


Рис.4 Узел расщепителя рентгеновского пучка: 19 – входная диафрагма, 20 – защитный кожух, 21–23 – юстировочные поворотные устройства, 24–26 – монохроматоры, 27 – поглощающий экран

Все монохроматоры изготовлены из пиролитического графита. Типичные пиковые коэффициенты отражения ПРМ и массивного монохроматора равны 0,3 и 0,45, соответственно. Настройка монохроматоров на заданные брэгговские углы осуществляется с помощью поворотных устройств (21–23). Выделенные монохроматорами спектральные линии регистрируются с помощью сцинтилляционных детекторов (16–18) (см. рис.3). Для монохроматоров предусмотрена возможность линейного перемещения перпендикулярно оси прямого рентгеновского пучка. Неиспользуемая жесткая часть полихроматического излучения поглощается экраном (27). Путь распространения потока в рентгенооптической схеме от фокуса источника до приемной щели общий для всех длин волн излучения, что обеспечивает выполнение условия подобия и возможность корректных измерений коэффициента отражения.

При моноэлементном материале анода трубкой генерируются две интенсивные спектральные линии  $K_\alpha$  и  $K_\beta$ . В случае анода смешанного состава или пленки, напыленной на его поверхность, для измерения могут одновременно использоваться три и более спектральные линии.

## ПРИМЕРЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОСТРУКТУР

### Рефлектометрия

Проведено исследование многослойной периодической наноструктуры Mo-Si на кремниевой подложке, используемой, в частности, в качестве рентгеновских зеркал нормального падения при рентгеновской литографии для длин волн  $\lambda \approx 13$  нм.

Структура изготовлена в Университете им. Ф. Шиллера (Германия) последовательным распылением в магнетроне Si и Mo и осаждением слоев на оптически полированную подложку Si(100). Напыление 20 бислоев производилось без удаления оксидного слоя подложки. При контакте с воздухом верхний слой Si частично окислялся. Были заданы период  $d=6,90$  нм и параметр  $\gamma_d=0,4$  (отношение толщины отражаю-

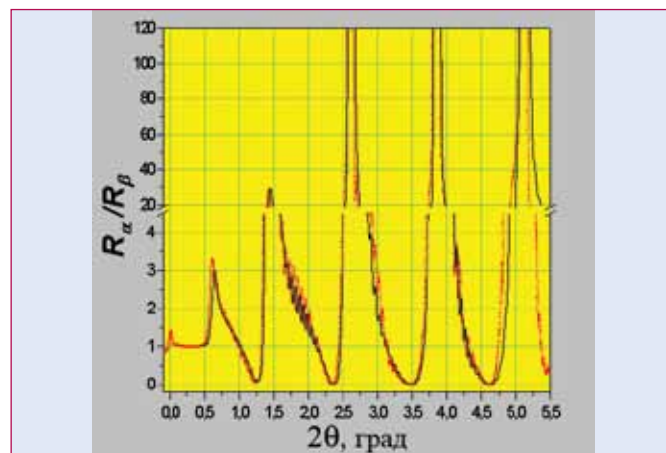
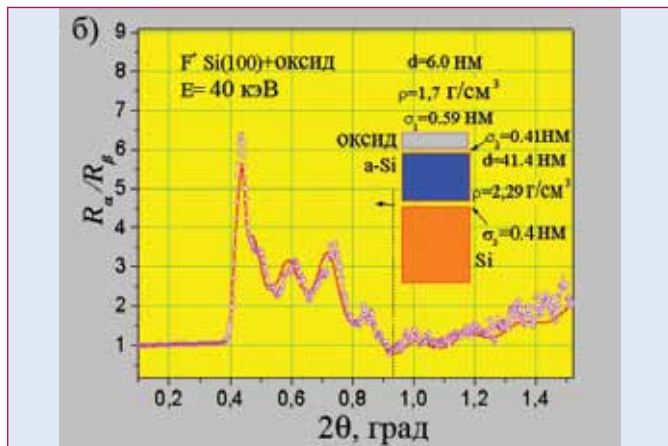
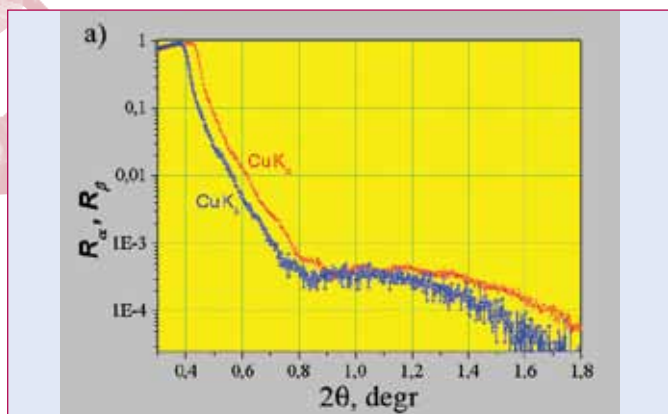


Рис.5 Угловая зависимость отношения коэффициентов отражения  $R_\alpha/R_\beta$  для многослойной структуры Mo- Si/Si, 20 бислоев (непрерывная линия – расчет)

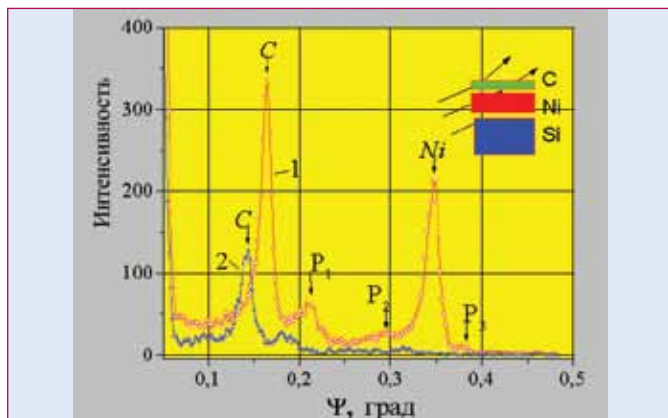


**Рис.6** Угловая зависимость коэффициентов отражения (а) и отношения коэффициентов отражения  $R_\alpha/R_\beta$  (б) для структуры Si, аморфизированной ионами  $F^+$  (непрерывная линия – расчет)

щего слоя Mo к периоду). Размер образцов в измерительной плоскости – 20 мм.

На рис. 5 показаны результаты математической обработки и измерения многослойной структуры в относительном режиме. Наилучшие результаты получены при расчетных параметрах:  $d=6,95$  нм,  $\gamma_d=0,41$ ; внешний слой Si окислен на глубину 2,1 нм. Среднее значение параметра  $\sigma$ , характеризующего размытие внутренних границ раздела, равно 0,35 нм и от подложки к поверхности монотонно возрастает (от 0,23 до 0,5 нм).

Другой важный пример, иллюстрирующий преимущество относительного метода, – слабо возмущенные слоистые структу-



**Рис.7** Рефрактограмма бислоя C-Ni (36 нм/110 нм) на подложке Si при  $\theta=0,053^\circ$ : 1 –  $C_{\alpha}K_\alpha$ , 2 –  $C_{\beta}K_\beta$ ;  $\psi$  – угол отклонения рассеянного излучения от направления первичного пучка. Справа – схема ввода пучка при рефрактометрии

ры, в частности, возникающие при ионной имплантации образцов, поскольку плотность и декремент показателя преломления аморфизированного слоя кристалла может мало отличаться от плотности исходного. Были исследованы образцы кремния, полученные имплантацией ионов  $F^+$  через слой  $SiO_2$  толщиной 42,5 нм. Облучение образцов ионами проводилось при энергии  $F^+$  40 кВ с дозой  $9,25 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>, заведомо превышающей порог аморфизации. Наличие слоя диоксида позволяло приблизить границу раздела между аморфным и кристаллическим слоями Si к поверхности образца, что повышало интенсивность отражения от внутренней границы раздела. После имплантации слой  $SiO_2$  удалялся химическим травлением.

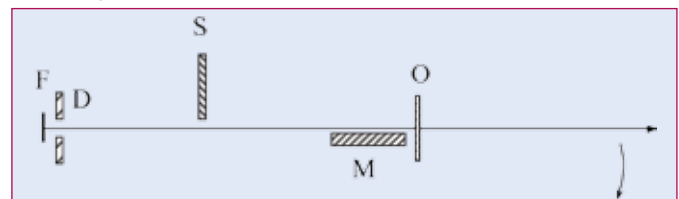
Из (рис.6а, б) видно, что переход к отношению коэффициентов отражения позволяет резко усилить осцилляции на экспериментальной зависимости, что необходимо для корректного решения обратной задачи. Определенные по зависимости параметры структуры приведены на рис. 6б. Важен следующий результат: размытие границы a-Si – Si всего 0,4 нм, что совпадает с параметром шероховатости исходной подложки кремния.

## Рефрактометрия

Использование комплекса позволило впервые применить метод рентгеновской рефрактометрии для аналитических целей. Суть его – определение угла отклонения первичного пучка при прохождении через слоистую наноструктуру, что позволяет непосредственно измерить физическую плотность слоев нанометровой толщины.

На рис.7 показаны угловые диаграммы рефракции от бислойной структуры C-Ni на подложке Si(100), изготовленной в Институте атомной физики (Амстердам) методом термического испарения электронным пучком. Параметр шероховатости исходной подложки  $\sigma$  по данным рефлектотрии – 0,3 нм. После осаждения каждого слоя поверхность пленок облучалась наклонным пучком ионов  $Ar^+$ , что обеспечило для внешней границы параметр шероховатости  $\sigma \approx 0,45$  нм.

Рентгеновский пучок вводился через боковую поверхность со стороны подложки при угле скольжения  $\theta=0,053^\circ$  (см. рис.7). Определенные по угловому положению пиков рефракции величины физической плотности соответствуют табличным данным для графита и никеля [4]. На границе раздела Si-Ni при  $\theta=0,053^\circ$  для обеих спектральных линий выполняется условие полного внешнего отражения (ПВО), поток излучения со стороны подложки полностью отражается на границе Ni/Si, и пик рефракции от Si отсутствует. Вследствие K-скачка фотопоглощения в Ni для линии  $C_{\alpha}K_\beta$  при выбранных условиях справедливо  $L_s \gg L_e$ , где  $L_s$  –



**Рис.8** Схема измерения малоуглового рассеяния: F – фокус

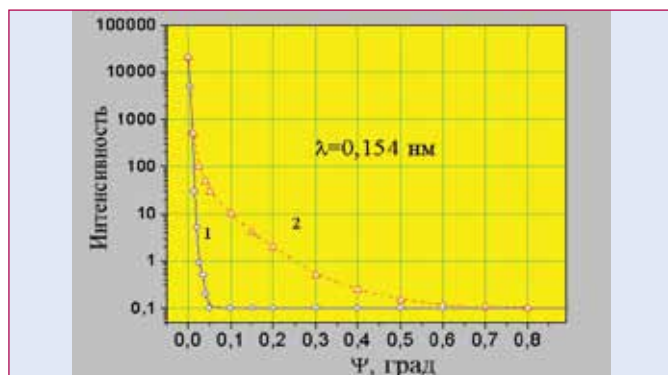


Рис.9 Угловые диаграммы малоуглового рассеяния

среднее расстояние от входной грани до границы раздела в пленке Ni,  $L_e$  – средняя длина пробега фотонов в Ni для указанной линии. В результате пик рефракции от пленки Ni практически не отличим от уровня фона (расчетное положение  $\psi=0,318^\circ$ ).

### Измерения малоуглового рассеяния

Малоугловые измерения рассеянного образцом рентгеновского излучения с длиной волны  $\approx 0,1$  нм позволяют определять характерные размеры и концентрацию частиц и пор в диапазоне от 1 до 100 нм.

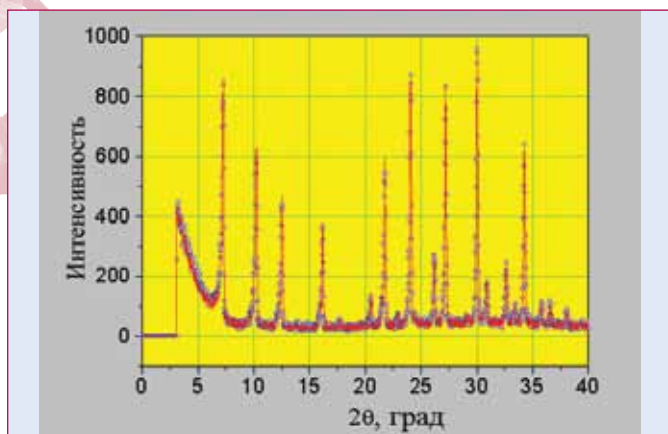
Для измерений «на просвет» на устройстве перемещения поглощающего экрана (7) (см. рис.3) устанавливается держатель образца, обеспечивающий его ориентацию перпендикулярно прямому пучку. Для регистрации данных используется схема (рис.8).

Поверхность плоского зеркала  $M$  устанавливается параллельно оси рентгеновского пучка. Пучок коллимируется тремя элементами схемы: прямоугольным краем экрана  $S$ , для которого предусмотрена возможность перемещения перпендикулярно пучку, нижним краем диафрагмы  $D$  и зеркалом  $M$ . (Диафрагма служит для первичного ограничения угловой расходимости и уменьшения влияния афокального излучения.) Как и при фокусировке по Кратки [5], выходная щель перед образцом  $O$  отсутствует, что позволяет минимизировать фон рассеянного излучения. Измерения диаграммы рассеяния осуществляются в показанном стрелкой направлении в теневой зоне за зеркалом.

На рис.9 приведены угловые диаграммы рассеяния прямого пучка (кривая 1) и пластины графита толщиной 1 мм (кривая 2). Образец вырезан из токосъемного элемента до начала его эксплуатации. Наблюдаемая зависимость обусловлена рассеянием на присутствующих в образце порах размером  $\sim 10$  нм.

### Дифрактометрия

Многие порошковые объекты имеют характерный размер зерен или кристаллитов  $D$  порядка 100 нм и менее. Дифрактометрические измерения позволяют определить  $D$  по дифракционному уширению, а преимущественную ориентацию кристаллитов – по соотношению интенсивности дифракционных пиков [6,7]. Для измерений используется стандартная схема фокусировки по Брэггу-Брентано. Перед выходной щелью устанавливается се-



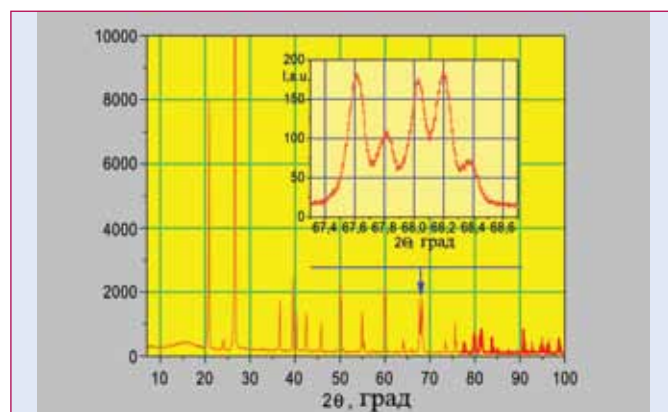
**Рис. 10** Дифрактограмма порошка цеолита ( $\lambda=0,154$  нм), фокусировка по Брэггу-Брентано

лективный фильтр для исключения спектральной линии  $K_{\beta}$ . Для расширения диапазона допустимых углов поворота держателя образца и детектирующей системы видекамера и ППД (элементы 9, 10) измерительной схемы (см. рис.3) удаляются.

На рис.10 показана дифрактограмма порошка цеолита при радиусе круга фокусировки 300 мм, экспозиции в точке измерения 2 с, ширине приемной щели 350 мкм; режим трубки: 28 кВ, 10 мА. Для иллюстрации воспроизводимости измерений 1-й цикл сбора данных показан экспериментальными точками, 2-й цикл сбора через 2 ч – сплошной линией.

Другим примером работы прибора, иллюстрирующим угловое разрешение, является дифрактограмма порошка кристаллического кварца в диапазоне углов  $2\Theta=0-110^\circ$  (рис.11). Угловые положения измеренных пиков соответствуют базе дифрактометрических данных. Режим трубки 28 кВ и 10 мА, щель коллиматора 1 мм, приемная щель 0,45 мм, угловой шаг  $\Delta(2\Theta)=0,1^\circ$ , экспозиция в каждой точке 10 с. Во вставке приведена в увеличенном масштабе дифрактограмма в области  $68^\circ$ . Наблюдаемое расщепление в виде пентиплета подтверждает высокое угловое разрешение дифрактометрической системы, а соответствие табулированным данным соотношения интенсивностей и расстояний между компонентами пентиплета свидетельствует о точности юстировки прибора.

По полуширине дифракционного рефлекса (311) на линии  $CuK_{\alpha 1}$  при  $2\Theta=83,9^\circ$  кварцевого мелкодисперсного порошка было определено, что средний размер области когерентности в зернах кварца составляет 85 нм. В зависимости от техно-



**Рис. 11** Дифрактограмма порошка кварца. Правый верхний угол – участок дифрактограммы в окрестности  $2\Theta=68^\circ$  в увеличенном масштабе

логии изготовления порошков размер области когерентности может совпадать с размером зерен или быть меньше. Такая информация может быть получена при использовании двух методов: малоуглового рассеяния и дифрактометрии.

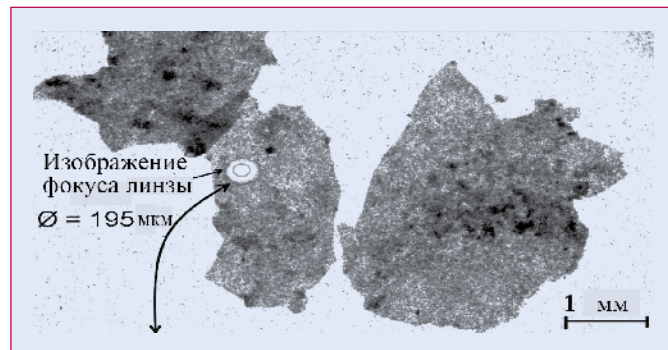
### ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ. ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ

Для исследования рентгеновских спектров впервые предусмотрена возможность установки сменных поликапиллярных линз для формирования квазипараллельного и сходящегося пучков. Спектры регистрируются с помощью энергодисперсионного канала на базе кремниевого ППД толщиной 0,5 мм и многоканального анализатора. Для локального флуоресцентного анализа состава образцов коллиматор (2) (см. рис.3) заменяется фокусирующей поликапиллярной линзой. Линейный фокус рентгеновской трубки меняется на точечный поворотом ее вокруг оси на  $90^\circ$ . Линза с юстировочным устройством показана на рис.12.

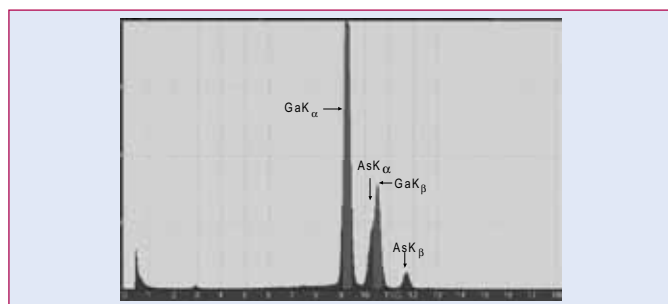
Размер фокуса линзы определяется расходимостью микроручков при выходе из капилляров, диаметром капилляров и разбросом угловой ориентации их осей относительно заданного фокуса. Для излучения медной трубки при длине фокусного расстояния ~25 мм, измеряемого от выходного торца линзы, размер фокуса составляет ~100 мкм. На рис.13 показаны изображение фокуса линзы (производство ООО «ИРО») и проекционное изображение исследуемого образца, полученные с помощью двухкоординатного рентгеновского детектора фирмы Photonic Science. Образцом являлось защитное нитроэмалевое



**Рис. 12** Юстировочное устройство с фокусирующей поликапиллярной линзой



**Рис. 13** Рентгеновское изображение образца и фокуса линзы



**Рис. 14** Спектр флуоресценции монокристаллической подложки GaAs

покрытие толщиной 0,5 мкм с фрагментами окислов Fe (области почернения). Окружность внутри пятна проведена по уровню полувывсо́ты распределения интенсивности.

При использовании щелевого коллиматора могут осуществляться измерения спектров флуоресценции при различных углах скольжения первичного пучка, что позволяет проводить исследования распределения состава по глубине. На рис.14 представлен спектр флуоресценции монокристаллической тестовой подложки GaAs (100) при облучении тормозным спектром медной трубки ( $U=35$  кВ) под углом скольжения первичного пучка  $\theta=10$  мрад. В случае использования монохроматической линии  $M_oK_{\alpha}$  и уменьшения угла скольжения до величины менее 2,5 мрад эффективная глубина возбуждения в GaAs может уменьшаться до величин менее 10 нм.

Следует отметить, что при установке поликапиллярной рентгеновской полулинзы [8] создается квазипараллельный рентгеновский пучок диаметром до 5–6 мм. Поскольку полулинза – широкополосный элемент, пропускающий тормозное излучение, то при введении образца между полулинзой и спектрометром обеспечивается дополнительная возможность измерения спектров поглощения. При установке кристалла-анализатора высокого разрешения может измеряться также тонкая структура спектров (EXAFS-метод).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Турьянский А.Г., Виноградов А.В., Пиршин И.В. Двух-волновой рентгеновский рефлектометр. – Приборы и техника эксперимента, 1999, № 1, с.105–111.
2. Amptek. X-Ray & Gamma Ray Detectors. XR-100CR Selection Guide. Brochure.
3. Nikitina S.V., Scherbakov A.S., Ibraimov N.S. – X-ray fluorescence analysis on the base of polycapillary Kumakhov optics. Rev. Sci. Instr., 1999, v.70, №7, p. 2950–2956.
4. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York: McGraw-Hill Book Co, 1979.
5. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986.
6. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Физматгиз, 1961.
7. Жданов Г.С. Физика твердого тела. – М.: изд-во МГУ, 1961.
8. Arkadiev V., Gruiev D. Kumakhov lenses investigation in energy range 1-100 keV. – SPIE. 1993, v.2011, p. 244–254.