

Разработка стандартных образцов и методов калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров для сертификации и стандартизации продукции наноиндустрии

А. С. АВИЛОВ**, А. С. БАТУРИН*, В. В. ВОЛКОВ**, Ю. А. ДЬЯКОВА**,
М. А. ЕРМАКОВА***, А. Ю. КУЗИН*, М. А. МАРЧЕНКОВА**,
В. Б. МИТЮХЛЯЕВ*, А. Ю. СЕРЕГИН**, С. Н. СУЛЬЯНОВ**, Е. Ю. ТЕРЕЩЕНКО**,
П. А. ТОДУА***

* Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума, Москва, Россия, e-mail: fgupnicpv@mail.ru

** Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, Москва, Россия

*** Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

Разработаны стандартные образцы толщины бислоев ленгмюровских пленок стеарата свинца на кварцевой подложке и методы калибровки с их использованием малоугловых рентгеновских дифрактометров.

Ключевые слова: стандартные образцы, ленгмюровские пленки, малоугловые рентгеновские дифрактометры, калибровка.

The certified reference materials of the thickness of bilayers of Langmuir—Blodgett PbSt₂ films on the quartz substrate for calibration of small-angle X-ray diffractometers used for certification and standardization of nanoindustry productions were developed.

Key words: certified reference materials, Langmuir—Blodgett films, small-angle X-ray diffractometers, calibration.

В современных технологиях широкое применение находят тонкие пленки толщиной от единиц до нескольких десятков атомов или молекул. Пленочные покрытия, планарные и объемные микроэлектронные устройства, сенсорные датчики и другие подобные структуры часто содержат элементы слоистых структур. Функциональные свойства таких наноразмерных объектов определяются не только составом, но и параметрами толщины слоев, поэтому метрологическое обеспечение измерений этих характеристик является важнейшей областью нанотехнологий. Рентгеновская рефлектометрия в малых углах (обычно не более 5—10°) — один из основных методов определения структурных параметров пленок в нано- и субнанометровом диапазонах. Достоверность таких измерений должна обеспечиваться стандартными образцами (СО) и методиками калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров.

Определение размерных параметров тонких пленок в случае сложных систем является математически плохо обусловленной задачей, поэтому получаемые при помощи какого-либо алгоритма обработки структурные результаты должны быть подтверждены измерениями аттестованных СО и сравнением с результатами, найденными с использованием аттестованных методик.

Разработка образцов наноразмерных по толщине пленок представляет собой сложную комплексную задачу, в рамках которой следует выбрать подходящие типы молекул для формирования слоев и условия получения упорядоченных мономолекулярных слоев на поверхности твердой подложки, обеспечивающие стабильность толщины и однородность покрытия.

Стандартный образец тонкой пленки — это одно- или многослойная пленка, нанесенная на плоскую твердую подложку мономолекулярными слоями, в которых молекулы одинаково ориентированы относительно подложки. Совокупность операций получения таких пленочных образцов является основой метода Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ), в котором пленки получают из амфифильных молекул путем переноса мономолекулярного структурированного слоя, сформированного на поверхности водной субфазы, на подложку с малой шероховатостью поверхности, например кремниевую. Стабильность образцов обеспечивается выбором подходящих химически инертных органических соединений с молекулами нужного размера и структуры.

Метод рентгеновской рефлектометрии позволяет исследовать размерные параметры тонких пленок в процессе их получения: определить период повторения слоев и даже найти поперечный профиль электронной плотности. Применение синхротронного излучения существенно повышает точность получаемых экспериментальных данных, сокращая время измерений; в работе его использовали для подтверждения данных, полученных на лабораторных рентгеновских установках. Особое внимание уделено разработке и созданию СО, методике подтверждения их характеристик и калибровке малоугловых рентгеновских дифрактометров при помощи СО.

Разработка и создание СО на основе пленок нанометровой толщины. В качестве СО для калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров и рентгеновских дифрактометров в режиме рефлектометров использовали периодические органические пленки, полученные методом ЛБ [1].

Создание и изучение структурных особенностей монослоев, а также их перенос на твердые подложки, осуществляют при помощи ленгмюровской ванны. Для формирования монослоя на поверхности жидкости (в частности воды) молекулы используемого вещества должны быть амфифильными, т. е. одна часть молекулы должна быть гидрофильной, другая — гидрофобной, тогда полярные группы располагаются в водной (полярной) фазе, а гидрофобные части вытесняются из водной среды. Благодаря этому молекулы могут образовывать ориентированный монослой на поверхности. Процесс самоорганизации в монослой по мере увеличения концентрации и, следовательно, уменьшения площади, занимаемой молекулами, выражается в последовательности состояний слоя: разреженный газ, жидкость, жидкокристаллическая и двумерно-кристаллическая фазы, коллапс [2]. Структура монослоя на поверхности жидкости зависит от выбранного вещества, физико-химического взаимодействия его молекул между собой и с компонентами субфазы. Перенос монослоев на подложку обычно осуществляется при состоянии монослоя, соответствующем твердому телу или жидкокристаллической фазе. Вследствие межмолекулярного взаимодействия в органическом монослое формируемые многослойные системы менее чувствительны к качеству подложки, чем неорганические периодические системы.

Для изготовления СО были выбраны ленгмюровские пленки стеарата свинца PbSt_2 , так как они имеют довольно простую молекулярную структуру и хорошо изучены. Были проведены исследования влияния различных факторов на формирование и перенос монослоев на твердые подложки: pH субфазы, температуры среды, типов подложек, скорости переноса и др. [1, 3, 4]. Особенности структурной организации пленок исследовали различными методами (дифракции электронов, дифрактометрии и рефлектометрии рентгеновских лучей, рефлектометрии нейтронов, атомно-силовой микроскопии и др.) на протяжении многих лет и продолжают исследовать до сих пор [3—5]. Также найден период многослойных пленок стеарата свинца [6], параметры кристаллической решетки [7—11], установлены температуры фазовых переходов [12, 13]. Период d бислоя пленок PbSt_2 , равный $(4,9 \pm 0,2)$ нм, зависит от размеров молекул и условий формирования.

Выбор системы PbSt_2 обусловлен особенностью структурной организации пленки, которая представляет собой чередующиеся слои ионов тяжелого металла и легких элементов (водород, кислород, углерод), причем ионы свинца образуют тонкий слой с высокой плотностью и четкими границами. Благодаря большому периоду у таких органических пленок, брэгговские максимумы малых порядков располагаются на угловых зависимостях рентгеновского отражения в области малых углов. Наличие областей с высоким контрастом электронной плотности, а также отсутствие плавных пе-

реходных слоев между ними обеспечивают формирование хорошо выраженных дифракционных пиков дальних порядков. Таким образом, указанные особенности структуры пленок созданных СО позволяют калибровать дифрактометры в угловом диапазоне до $5\text{—}10^\circ$, что невозможно осуществить при использовании неорганических кристаллических образцов из-за их малого межслоевого периода. Кроме того, к достоинствам пленок PbSt_2 относится хорошая временная стабильность. Процесс получения органических пленок происходит без применения токсичных компонентов, является недорогим, достаточно простым и воспроизводимым на любом типе ленгмюровских ванн. Разработанные СО получили название стандартных образцов толщины бислоев в многослойной структуре на основе стеарата свинца на кварцевой подложке.

Конструкция СО не содержит маркеров, нанесение которых может вызвать нестабильность в процессе хранения, масса с оправой не превышает 0,01 кг, габаритные размеры без оправы от 10×10 до 20×25 мм, толщина кварцевой подложки 0,5—1,0 мм. Схематичное изображение строения СО показано на рис. 1.

Была изготовлена серия из 25 СО. Контроль за структурой осуществлялся путем измерения угловой зависимости зеркальной составляющей рентгеновского отражения от многослойной пленки PbSt_2 (8 и 10 бислоев), полученной на многофункциональном дифрактометре SmartLab (Rigaku) с вращающимся анодом и энергией излучения 8 кэВ. Монохроматизацию и коллимацию пучка обеспечивали фокусирующим зеркалом.

Созданные СО аттестовали в соответствии с программой, включающей оценку неоднородности, определение аттестованного значения, характеристик его погрешности и установления прослеживаемости аттестованных значений СО к единицам СИ, оценку стабильности и срока годности экземпляра.

Методика аттестации являлась основной частью программы испытаний созданных СО, а аттестуемой характеристикой было значение средней толщины бислоев в многослойной структуре. Диапазон допускаемых значений составлял 4—6 нм, границы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,2$ нм.

Аттестация СО. Способ определения аттестованного значения СО основан на регистрации угловых зависимостей дифрагированного от СО рентгеновского излучения и последующей обработке полученных данных. Измерения выполняли на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (рентгеновская трубка с медным анодом, $\lambda = 0,1542$ нм, фокусировка Брега—Брентано). Типичный вид полученной дифрактограммы представлен на рис. 2.

Обработку данных проводили следующим образом: из измеренной кривой зеркального отражения вычиталась монотонно спадающая кривая, после чего к результирующей кривой применяли преобразование Фурье (см. рис. 2). Это позволило определить периодичности осцилляций кривой зеркального отражения. Средний период бислоя — среднее расстояние между пиками кривой на рис. 3 составило 4,95 нм.

Прослеживаемость измерений обеспечивалась проверкой дифрактометра ARL X'TRA с использованием СО SRM 1976a дифракционных свойств кристаллической решетки (оксида алюминия) и процедурой его утверждения в качестве государственного. Дифрактограммы данного СО имеют рефлек-



Рис. 1. Схема расположения амфифильных молекул на поверхности подложки СО

сы в угловой области более $24,5^\circ$. Наличие на рефлектограммах СО пленок жирных кислот интенсивных осцилляций в угловой области, начиная от малых углов и до $50\text{--}60^\circ$, обеспечивает прослеживаемость измерений толщин пленок в малоугловой области.

Для определения погрешности аттестованного значения проводили оценку неоднородности материала СО на основе данных измерений 25 экземпляров СО в соответствии с [14]. Обработка полученных данных дала значение $S_n = 0,06$ нм, характеризующее неоднородность средней толщины слоев СО.

Оценку характеристики абсолютной погрешности результатов измерений проводили в соответствии с [14] по результатам измерений в $N = 5$ различных областях СО, где в каждой области выполняли по $m = 3$ параллельных измерений аттестуемой характеристики. Полученная таким образом абсолютная погрешность измерений составила $\Delta = 0,16$ нм. Допускаемая абсолютная погрешность, которую находили с учетом погрешности от неоднородности в соответствии с [14] по формуле

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\Delta^2 + 4S_n^2}, \quad (1)$$

составила 0,2 нм, где S_n — оценка однородности, вычисляемая как корень квадратный из суммы квадратов отклонений толщины, измеренной на различных участках образца, от среднего значения по всем измерениям.

Абсолютная погрешность аттестованного значения СО, рассчитанная по (1) с учетом погрешности от неоднородности S_n , составила 0,3 нм.

Оценку стабильности материала СО и срока годности экземпляра проводили по методике ускоренного старения в соответствии с [15]. Для этого СО нагревали до температуры ниже температуры плавления $60 \pm 1^\circ\text{C}$. Полученные экспериментальные угловые зависимости зеркальной составляющей рентгеновского отражения (рис. 4) показывают, что угловое положение брэгговских максимумов при нагревании структуры не изменяется, что свидетельствует о сохранении периода пленки. Обработка результатов измерений по методике [15] позволила установить, что срок годности СО составляет не менее 5 лет.

Для подтверждения размерного параметра СО на основе тонких пленок PbSt_2 исследовали образец, состоящий из десяти бислоев, на станции синхротронного излучения, где установлен CCD-детектор фирмы MARRESEARCH Rayonix SX165 (2048×2048 пикс.) [16]. В результате были получены двумерные дифракционные картины, на которых видно достаточно много порядков отражения от бислоев. Проведено интегрирование (усреднение по углу дифракции) зарегистрированных интенсивностей при помощи программ и методик [17]. Для дополнительного уточнения геометрии съемки на облучаемую область пленки нанесен тонкий слой Si № 640 по стандарту NIST и получена еще одна дифракционная картина. По отклонениям трех пиков Si от эталонного положения в интересующей области построена поправочная зависимость, при помощи которой уточнены угловые положения семи дифракционных пиков от пленки. Угловые координаты дифракционных пиков определены их интерполяцией функцией pseudo-Voigt. Среднее значение периода идентичности составило $5,041(2)$ нм (в скобках указано среднее квадратическое отклонение). Это значение близко к

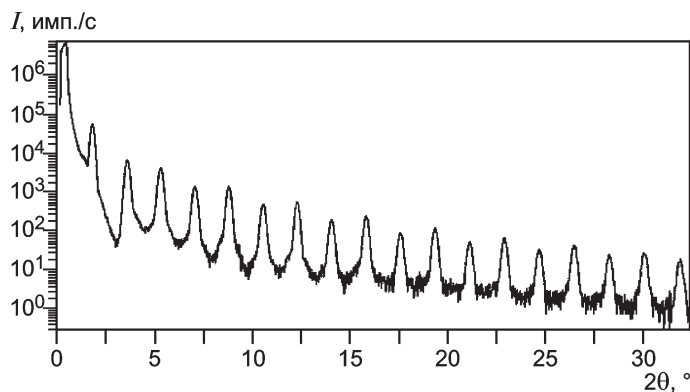


Рис. 2. Рефлектограмма образца многослойной пленки PbSt_2 (8 бислоев) на кварцевой подложке:

I — интенсивность дифрагированного рентгеновского луча;
 θ — половина угла дифракции рентгеновского луча

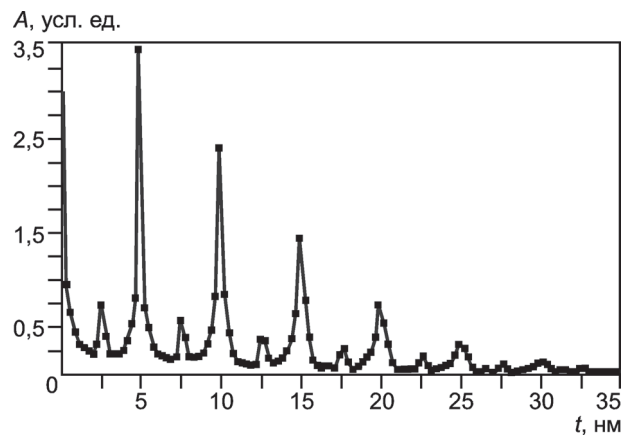


Рис. 3. Результат преобразования Фурье исследуемой модифицированной рефлектограммы:

A — амплитуда фурье-спектра; t — толщина слоя пленки

периоду, определенному при помощи рентгеновского дифрактометра в режиме рефлектометра $d = 4,92$ нм.

Разработка методик калибровки. Объектом калибровки является рентгеновский дифрактометр, позволяющий находить толщину и период повторяемости слоев тонких пленок в режиме рефлектометра. Экспериментально определяемой метрологической характеристикой является поправочный коэффициент шкалы оси углов.

Неопределенность калибровки при определении этого коэффициента обусловлена как дискретностью положения регистрируемого электронного схемой сбора данных импульса, так и неконтролируемым кратковременным дрейфом направления первичного пучка рентгеновского излучения. В качестве средства калибровки использовали разработанные выше СО тонких пленок. Необходимость применения образцов такого типа связана с тем, что для поверки линейности угловой шкалы в области углов рассеяния менее 10° необходимо, чтобы межплоскостные расстояния в структуре образца составляли несколько нанометров и обеспечивали наблюдение 5—10 дифракционных пиков в этом диапазоне углов. Измеряли кривую интенсивности зеркального отражения в угловом диапазоне, захватывающем не менее

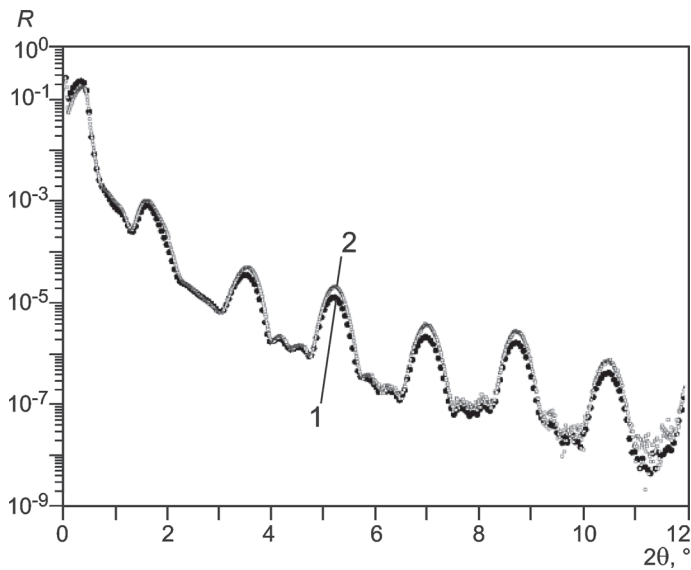


Рис. 4. Угловые зависимости зеркальной составляющей рентгеновского отражения R от 2θ (8 бислоев) при температурах 20 и 60 °C — соответственно кривые 1, 2

3—4 дифракционных (брегговских) пиков. При этом скорость сканирования выбирали такую, чтобы отношение сигнал — шум кривой интенсивности было не ниже десяти максимумов брегговских пиков.

По значению межслоевого периода d , найденному по результатам прямых независимых измерений и указанному в паспорте СО, вычисляли теоретические значения положений брегговских пиков для n измеренных пиков по формуле $q_i^T = i2\pi/d$, где $i = 1, 2 \dots n$ — порядковый номер брегговского пика.

Используя уравнение аппроксимирующей параболы вида $aq^2 + bq + c = q^T$ (q — экспериментальное значение модуля вектора рассеяния, q^T — теоретическое), решали систему линейных уравнений методом наименьших квадратов, чтобы найти коэффициенты a , b , c :

$$\begin{cases} \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n q_i^2 q_i^T - a \sum_{i=1}^n q_i^4 - b \sum_{i=1}^n q_i^3 - c \sum_{i=1}^n q_i^2 \right) = 0; \\ \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n q_i q_i^T - a \sum_{i=1}^n q_i^3 - b \sum_{i=1}^n q_i^2 - c \sum_{i=1}^n q_i \right) = 0; \\ \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n q_i^T - a \sum_{i=1}^n q_i^2 - b \sum_{i=1}^n q_i \right) - c = 0. \end{cases}$$

Подставив найденные a , b , c в уравнение аппроксимирующей параболы, вычисляли новые значения угловых отсчетов $q_k = aq^2 + bq + c$. В качестве экспериментальных угловых отсчетов q по данной методике можно использовать номера каналов детектора без перевода их в размеры модуля вектора рассеяния. Поправочный (масштабный) коэффициент шкалы оси углов вычисляли по формуле

$$K = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{q_{i,k}}{q_i}.$$

Результаты работы и выводы. В настоящее время в РФ назрела насущная потребность в обеспечении единства измерений в наноиндустрии и создании системы подтверждения соответствия продукции наноиндустрии, в частности, материалов на основе тонких пленок. Малоугловая рентгеновская рефлектометрия — один из основных методов определения размерных параметров пленок в нано- и субнанометровом диапазоне, для которого до настоящего времени не существовало СО, позволяющих проводить угловую калибровку измерений.

В статье рассмотрены разработанные методики синтеза и определены структурные характеристики СО тонких пленок и созданы два СО толщины бислоев в многослойной структуре на основе стеарата свинца на кремниевой подложке со значением средней толщины (аттестуемой характеристики) 4,9 нм и определен их срок службы, составивший не менее 5 лет; методики подтверждения характеристик СО на основе пленок нанометровой толщины; методики калибровки малоугловых рентгеновских дифрактометров и рефлектометров при помощи созданных СО.

Все это позволяет оснастить СО и методиками калибровки малоугловые рентгеновские дифрактометры и рефлектометры национальной нанотехнологической сети (научно-исследовательские организации и учреждения, научно-образовательные центры, центры коллективного пользования научным оборудованием и иные организации, деятельность которых входит в сферу нанотехнологий, разработки и производства приборно-аналитического и технологического оборудования для нанотехнологий), что в свою очередь создает условия для внедрения в отечественное производство передовых достижений нанотехнологий, позволяет поднять достоверность, точность измерений и уровень отечественных разработок высокотехнологичной промышленной продукции, способствует повышению качества и конкурентоспособности отечественной продукции нанотехнологий.

По своим характеристикам СО для калибровки соответствуют зарубежным аналогам.

Результаты можно использовать при создании рентгеновских станций на специализированном источнике синхротронного излучения в РНЦ «Курчатовский институт» и других синхротронных центрах России.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, (государственный контракт № 14.518.11.7027) с использованием оборудования ЦКП МФТИ, ЦКП ИК РАН и уникального оборудования НИЦ «Курчатовский институт».

Л и т е р а т у р а

1. **Blodgett K. B.** Films built by depositing successive monomolecular layers on a solid surface // J. Am. Chem. Soc. 1935. V. 57. N 6. P. 100—1022.
2. **Блинов Л. М.** Ленгмюровские пленки // УФН. 1988. Т. 155. № 3. С. 443—480.
3. **Schwartz D. K.** Langmuir-Blodgett Film Structure // Surf. Sci. Rep. 1997. V. 27. P. 241—334.
4. **Peng J. B., Barnes G. T., Gentle I. R.** The structures of Langmuir-Blodgett films of fatty acids and their salts // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 91. N 2. P. 163—219.
5. **Клечковская В. В. и др.** Исследование процесса образования нанокристаллов PbS в пленках Ленгмюра—Блоджетт стеарата и бегената свинца методами электронографии и рентгеновской рефлектометрии // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. 2007. № 6. С. 20—25.

6. **Hohne Z. U., Mohwald H.** The influence of counterions and hydrophobic moieties on the thermostability of Langmuir-Blodgett multilayers // *Thin Solid Films*. 1994. V. 243. N 1—2. P. 425—430.

7. **Pietsch Z. U. e. a.** The domain structure of LB multilayers prepared from fatty acid salts // *Thin Solid Films*. 1996. V. 284/285. P. 387—391.

8. **Yang B., Qiao Y.** Structural characterization of Langmuir-Blodgett films by X-ray diffraction in transmission geometry // *Thin Solid Films*. 1998. V. 330. N 2. P. 157—160.

9. **Prakash M., Ketterson J. B., Dutta P.** Study of in-plane structure in lead-fatty acid LB films using X-ray diffraction // *Thin Solid Films*. 1985. V. 134. P. 1—4.

10. **Barberka T. A. e. a.** Investigation of the in-plane structure of Pb and Ni stearate multilayers by means of grazing incidence X-ray diffraction // *Thin Solid Films*. 1994. V. 244. P. 1061—1066.

11. **Malik A. e. a.** Structures of head-group and tail-group monolayers in a Langmuir-Blodgett film // *Phys. Rev. B*. 1995. V. 52. N 16. PR11654—R11657.

12. **Rothberg L. e. a.** Thermal disordering of Langmuir-Blodgett films of cadmium stearate on sapphire // *Chem. Phys. Lett.* 1987. V. 133. N 1. P. 67—72.

13. **Kenn R. M., Tippmann-Krayer P., Mohwald H.** Thickness and temperature dependent structure of Cd arachidate Langmuir-Blodgett films // *Thin Solid Films*. 1992. V. 210—211. N 2. P. 577—582.

14. **ГОСТ 8.531—2002.** ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

15. **Р 50.2.031—2003.** ГСИ. Рекомендации по метрологии. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

16. **Хейкер Д. М. и др.** Станция белковой кристаллографии на пучке СИ из поворотного магнита накопителя «Сибирь-2» // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. С. 374—380.

17. **Sulyanov S. N., Popov A. N., Kheiker D. M.** Using a two-dimensional detector for X-ray powder diffractometry // *J. Appl. Cryst.* 1994. V. 27. P. 934—942.

Дата принятия 05.02.2013 г.

ЛИНЕЙНЫЕ И УГЛОВЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ

621.9.08

Модернизированный базовый универсальный набор концевых мер

А. П. ФОТ, В. И. ЧЕПАСОВ, И. И. ЛИСИЦКИЙ

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия, e-mail: fot@mail.osu.ru

Предложена методика совершенствования универсальных наборов плоскопараллельных концевых мер, широко используемых в различных отраслях машиностроения. На основе анализа существующих наборов концевых мер разработан оригинальный алгоритм проектирования универсальных наборов с улучшенными характеристиками, обеспечивающий удобство их эксплуатации.

Ключевые слова: плоскопараллельная концевая мера, набор мер.

An improvement procedure for the universal sets of plane-parallel end measures widely used in various branches of mechanical engineering is suggested. On the base of the existing sets of end measures analysis an original algorithm of design of universal sets with improved characteristics ensuring the convenience of operation is developed.

Key words: plane-parallel end measure, set of measures.

Существуют наборы стальных плоскопараллельных концевых мер различных производителей, например, Южно-Уральского инструментального завода «КАЛИБР», Кировского завода «Красный инструментальщик» (Россия), Mitutoyo Corporation (Япония), Hexagon Metrology TESA (Швейцария) и др. Для поверки определенных изделий и измерительных приборов (проволочек, микрометров, штангенинструмента, опикаторов) используют специальные и универсальные стандартные наборы концевых мер [1], в которых требуемый размер (составленный размер) в широком диапазоне может быть получен сложением (притиранием) нескольких

концевых мер набора в разных сочетаниях. Достоинством наборов является удобство получения составленных размеров благодаря группам мер с фиксированным шагом размеров: 0,005; 0,010; 0,100; 0,500; 1,000; 10,000 мм. Однако согласно проведенному анализу [2, 3] в универсальных наборах используется избыточное количество концевых мер для получения составленных размеров, что ведет к увеличению массы и стоимости наборов. Известны наборы концевых мер (и предложения по составлению наборов) [2, 3], которые по сравнению с универсальными наборами позволяют расширить диапазон измерений (интервал ряда составленных