

# АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND STRUCTURAL STUDY METHODS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 92—102.  
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-92-102

УДК 621.315.592:548.74

## Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности

© 2022 г. К. Д. Щербачев<sup>1,2,✉</sup>, М. И. Воронова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach–Homersdorf 91220, Germany

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия

✉ Автор для переписки: chterb@gmail.com

**Аннотация.** Монокристаллы ZnO применяют для лазерных мишеней (JIM) квантоскопов, излучающих в УФ–диапазоне при облучении высокоэнергетическими электронами, и подложек под гомоэпитаксию при создании лазеров. Технология производства УФ–светодиодов на основе ZnO предъявляет высокие требования к качеству подготовки поверхности. Химико–механическая полировка (ХМП) обеспечивает хорошее качество поверхности, однако, известно, что полировка полярных поверхностей ZnO может быть разной. Для исследования структуры полярных (0001) и (000–1) граней ZnO после ХМП использовали методы рентгеновской дифракции высокого разрешения (РДВР) и рентгеновской рефлектометрии (РР), чувствительные к качеству поверхности. Две двухсторонне полированные подложки ZnO (0001) были вырезаны из разных слитков, выращенных гидротермальным методом. Профили глубины повреждения и плотности для Zn– и O–сторон образцов были восстановлены по кривым дифракционного отражения (КДО) и кривым зеркального отражения соответственно. Распределение интенсивности вблизи узлов обратной решетки ZnO (0002) и ZnO (0000) измеряли в трехкристальной геометрии на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker–AXS, Германия). Для разделения когерентного и некогерентного вкладов в рассеяние анализировали интенсивность на участках, перпендикулярных к вектору дифракции и расположенных на разных расстояниях от узлов обратной решетки. Результаты РДВР и РР сравнивали с данными, полученными методом атомно–силовой микроскопии (АСМ). Метод РДВР выявил наличие поврежденного слоя на обеих сторонах образцов, но толщина слоя различается для стороны Zn и O: 5–7 нм для Zn–стороны и 10–11 нм для O–стороны. Метод РР показал, что обе стороны достаточно гладкие. Эти результаты были подтверждены измерениями АСМ (среднеквадратичное значение шероховатости  $\sim 0,23 \pm 0,07$  нм). Однако было обнаружено изменение концентрации электронов в приповерхностном слое. Толщина слоя больше для O–стороны. Сделано предположение, что наблюдаемые эффекты вызваны различным химическим взаимодействием Zn– и O–поверхностей с полировальными реагентами.

**Ключевые слова:** оксид цинка, лазерные мишени, поверхность, решетка

**Благодарность:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031) и на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075–15–2021–696).

**Для цитирования:** Щербачев К.Д., Воронова М.И. Применение методов рентгеновской дифрактометрии и рефлектометрии для анализа нарушенного слоя полярных граней ZnO после химико–механической обработки поверхности. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 92–102. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-92-102>

## Application of X–ray diffraction and reflectometry methods for analysis of damaged layers on polar faces of ZnO after surface chemical–mechanical treatment

K. D. Shcherbachev<sup>1,2,✉</sup>, M. I. Voronova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach–Hormersdorf 91222, Germany*

<sup>2</sup>*National University of Science and Technology MISiS,  
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

✉ *Corresponding author: chterb@gmail.com*

**Abstract.** ZnO single crystals are used for the fabrication of laser targets for high–energy electron irradiated UV laser cathode–ray tubes and homoepitaxial substrates for lasers. The technology of ZnO based UV LEDs imposes strict requirements to surface quality. Chemical–mechanical polishing delivers good surface quality but it is known that polishing of ZnO polar faces may yield different results. Surface–sensitive high–resolution X–ray diffraction (HRXRD) and X–ray reflectometry (XRR) methods have been used for studying the structure of (0001) and (000–1) polar faces of ZnO after chemical–mechanical polishing. Two double–sided polished (0001) ZnO substrates have been cut out from different hydrothermally grown ingots. The damage and density depth profiles for the Zn and O faces of the specimens have been retrieved from the X–ray diffraction curves and the specular reflection curves, respectively. Intensity distributions in the vicinity of the (0002) and (0000) reciprocal lattice points have been taken on a D8 Discover X–ray diffractometer (Bruker–AXS, Germany) in a triple–axis setup. For separating the coherent and incoherent scattering components, the intensity profiles have been analyzed along sections perpendicular to the diffraction vector and located at different distances from the reciprocal lattice sites. The HRXRD and XRR data have been compared with atomic force microscopy (AFM) data. The HRXRD method has revealed damaged layers at both faces of the specimens, with the layer thicknesses differing for the Zn and O faces, i.e., 5–7 nm for the Zn face and 10–11 nm for the O face. The XRR method has shown that both faces are sufficiently smooth. These results have been confirmed by AFM (RMS roughness  $\sim 0.23 \pm 0.07$  nm). However, the concentration of electrons in the superficial layers has been found to change. The layer thickness proves to be greater for the O face. We have hypothesized that the phenomena observed are caused by the difference in the chemical interaction of the Zn and O faces with the polishing agents.

**Keywords:** zinc oxide, laser targets, surface, lattice

**Acknowledgment:** The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within State Assignment (Fundamental Research

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Project No. 0718–2020–0031) on the equipment of the Joint Use Center for Materials Science and Metallurgy and with State financial support from the Ministry of Science and Higher Education, Grant No. 075–15–2021–696.

**For citation:** Shcherbachev K.D., Voronova M.I. Application of X-ray diffraction and reflectometry methods for analysis of damaged layers on polar faces of ZnO after surface chemical–mechanical treatment. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(1): 92–102. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-92-102>

## Введение

Полупроводниковая электроника, оптоэлектроника и другие области твердотельной электроники базируются на использовании полупроводниковых материалов, диэлектриков и металлов: кремниевые многоуровневые УСБИС, гетеролазеры, лазерные электронно–лучевые приборы и др. В большинстве случаев приборы создаются на сложных эпитаксиальных плёнках, выращенных на монокристаллических подложках. Подготовка поверхности подложек — это необходимая и сложная часть технологии разработки и серийного производства электронных приборов различного назначения.

Так, финишная обработка монокристаллов ZnO необходима для лазерных мишеней (ЛМ) квантоскопов, излучающих в УФ–диапазоне при облучении высокоэнергетическими электронами, и подложек под гомоэпитаксию при создании лазеров. Особенность работы ЛМ из полупроводников  $A^{II}B^{VI}$  заключается в том, что эффективное преобразование энергии электронного пучка в свет протекает на глубине меньше 10 мкм от поверхности монокристаллической ЛМ. Поэтому необходимо получить кристаллически совершенную поверхность ЛМ, имеющую высоту шероховатости рельефа  $a < 1\div 2$  нм, плоскостность  $< 5$  нм на диаметре 50 мм и толщину 5–20 мкм без микро– и макродефектов.

Оксид цинка (ZnO) представляет интерес как прозрачный, проводящий и дешевый электрод, а также в качестве потенциальной альтернативы оксиду индия и олова (ИТО) в органических оптоэлектронных устройствах [1–4]. В отличие от ИТО, ZnO дополнительно дает возможность получать атомно–гладкие поверхности, тем самым позволяя исследовать процессы переноса заряда в гетеропереходе ZnO/органический полупроводник (OSC) с четко определенной геометрией интерфейса и энергетикой.

Подложки ZnO, вырезанные перпендикулярно к направлению роста [0001], характеризуются полярностью противоположных поверхностей, что обусловлено кристаллической структурой ZnO. Вдоль направления [0001] чередуются слои атомов Zn и O (рис. 1). Процесс химико–механической полировки (ХМП) для формирования гладких

поверхностей протекает с разной скоростью на Zn– и O–сторонах. В оптимальных условиях ХМП скорость удаления Zn– и O–сторон составляла 0,2 и 0,02 мкм/мин соответственно [5]. Различие характеристик травления анионной и катионной сторон связано с большим количеством ионной составляющей в химических связях: с увеличением ионной составляющей разница между сторонами «B» и «A» в скорости травления увеличивается. Травитель и продукты химических реакций с ZnO по–разному адсорбируются на поверхности и по–разному влияют на морфологию рельефа. Поверхность халькогенида ZnO более химически активна и более склонна к образованию сложных коллоидных соединений при растворении, которые не полностью растворяются, сорбируются на поверхности и образуют аморфные слои. Труднорастворимые комплексы объясняют более низкую скорость полировки.

Цель работы — демонстрация возможностей методов рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции высокого разрешения для выявления структурных различий полярных граней ZnO после ХМП композициями аморфного коллоидного кремнезема и исследование структуры нарушенного приповерхностного слоя пластин.

## Образцы и методы исследования

В качестве образцов для исследования были выбраны две полированные подложки ZnO (0001) размером  $10 \times 10 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, которые были вырезаны из разных слитков, выращенных гидротермальным методом. Подложки из ZnO имели светло–зе-

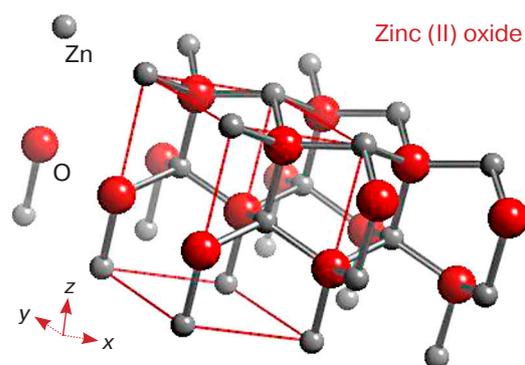


Рис. 1. Слоистая кристаллическая структура ZnO  
Fig. 1. Layered crystalline structure of ZnO

леную окраску и не подвергались термообработке до и после полировки. Уровень примеси в гидротермальных кристаллах, согласно данным работы [6], составляет порядка  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  % (мас.). Ранее было показано успешное применение этих подложек для создания высококачественных гомоэпитаксиальных пленок ZnO [7].

Рентгеноструктурные исследования проводили в ЦКП «Материаловедение и металлургия» (НИТУ «МИСиС») на многоцелевом рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Bruker—AXS, Германия) методами рентгеновской рефлектометрии (РР) и рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения (РДВР). Источником рентгеновского излучения являлась рентгеновская трубка мощностью 1,6 кВт с медным анодом. Параллельный пучок формируется зеркалом Гёбеля. Рефлектометрические измерения выполняли в схеме низкого разрешения. Угловая расходимость рентгеновского пучка в такой геометрии составляла  $0,03^\circ$ . В схеме высокого разрешения с помощью четырехкратного монохроматора Бартельса ( $n; +n$ ) вырезали  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  составляющую излучения. Ширина инструментальной функции прибора в этой схеме составляет  $12''$ .

Шероховатость поверхности образцов определяли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в режиме топографии. Использовали кантилевер Asyelec-01 с резонансной частотой 120 кГц и жесткостью  $k = 2$  Н/м. Типичные площади сканирования составляли  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, а частота сканирования — 0,8 Гц. Изображения анализировали в программе Gwyddion ([www.gwyddion.com](http://www.gwyddion.com)).

Профиль глубины повреждения для Zn- и O-сторон образцов был восстановлен по дифракционным кривым, полученным методом РДВР [8]. Распределение интенсивности в окрестности узла обратной решетки (0002) анализировали с использованием трехосной схемы. Для разделения когерентного и некогерентного вкладов в дифракцию интенсивность анализировали вдоль участков, перпендикулярных к вектору дифракции и расположенных на разных расстояниях от узла обратной решетки. Процедура, описанная в работе [9], которую применяют для анализа карты обратного пространства, основана на следующих предположениях относительно распределения дифракционной интенсивности вдоль оси  $q_x$  ( $\mathbf{q}$  — вектор, характеризующий отклонение вектора дифракции  $\mathbf{Q}$  от вектора обратной решетки  $\mathbf{G}$ ;  $q_x$  — составляющая вектора отклонения, параллельная поверхности образца; длина волнового вектора  $|\mathbf{K}| = (2\pi/\lambda)$ , где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения):

– предполагаемый когерентный пик имеет форму колокола, что означает отсутствие рассеивания из-за мозаичности или зернистости;

– полная ширина на полувысоте (FWHM) диффузной составляющей пика больше (в 2 раза и более), чем ширина составляющей, соответствующей когерентному рассеянию. Полуширина когерентного пика должна быть сравнима с шириной аппаратной функции дифрактометра ( $\sim 12''$ ) и должна быть практически такой же по направлению  $q_x$  ( $q_x$  — компонента вектора отклонения, перпендикулярная к поверхности образца);

– интенсивность когерентного рассеяния  $I_{\text{coh}}$  уменьшается как  $I \sim q^{-n}$  при  $n > 5$ , в то время как интенсивность диффузного рассеяния  $I_{\text{diff}}$  уменьшается гораздо слабее, при  $1 < n < 4$ .

Из этих предположений следует, что каждое  $q_x$ -сечение можно рассматривать как сумму двух колоколообразных функций с разной скоростью уменьшения интенсивности:

$$I(q_x) = I_{\text{coh}}(q_x) + I_{\text{diff}}(q_x) + bkgr = \frac{A_1}{1 + \left(\frac{q_x - \Delta_1}{hw_1}\right)^{n_1}} + \frac{A_2}{1 + \left(\frac{q_x - \Delta_2}{hw_2}\right)^{n_2}} + bkgr,$$

где  $A_i$  — максимальная интенсивность пика ( $i = 1, 2$ );  $hw_i$  — FWHM соответствующего дифракционного пика;  $n_i$  — скорость уменьшения интенсивности;  $\Delta_i$  — отклонение от  $q_x = 0$  для когерентной и диффузной составляющих соответственно;  $bkgr$  — постоянная составляющая интенсивности, вызванная шумом детектора.

Образцы ориентировали таким образом, чтобы направление  $q_x$  было параллельно нормали образца, поэтому значение параметра  $\Delta_i = 0$ . Разделение когерентной и рентгеновской составляющих из экспериментально полученной карты обратного пространства предполагает последовательный анализ каждого  $q_x$ -сечения в разных положениях  $q_z$  с использованием процедуры оптимизации.

Для исследования структурных нарушений использовали подход, который применяется для восстановления профилей деформации и статического фактора Дебая—Валлера при изучении ионно-имплантированных слоев [8]. Моделирование кривых дифракционного отражения (КДО) проводили на основе динамической теории дифракции. Профиль глубины повреждения описывается статическим профилем фактора Дебая—Валлера ( $\exp(-L_H)$ )( $z$ ), который можно определить по форме КДО. Величина  $L_H$  зависит от среднеквадратичных смещений  $\langle u^2 \rangle$  атомов из их узлов в кристаллической решетке:

$$L_H = 8(\pi \sin \theta_B / \lambda)^2 \langle u^2 \rangle.$$

Тогда Фурье-компоненты поляризуемости в искаженном кристалле можно переписать как  $\chi_H = \chi_H^0 e^{-L_H}$ .

Поскольку  $0 < \exp(-L_H) \leq 1$ , введение множителя приводит к уменьшению отражательной способности поврежденного слоя и, следовательно, к уменьшению амплитуды дифрагированной волны, пропорциональной  $|\chi_H^*|$ . Крылья дифракционного пика чувствительны к наличию нарушенного слоя. Такой подход позволяет контролировать качество поверхностных слоев наноразмерной толщины.

Профиль деформации и статического фактора Дебая—Валлера задавали набором базовых точек. Кривую, соответствующую профилю, проводили, соединяя базовые точки методом кубической сплайн-интерполяции. После чего, полученный профиль разбивали на 200 ламелей. Значение толщины ламели зависит от полной толщины нарушенного слоя. При моделировании КДО менялось положение базовых точек профиля деформации и статического фактора Дебая—Валлера с помощью компьютерной программы оптимизации, использующей генетический алгоритм. Таким образом добивались наилучшего совпадения расчетной и экспериментальной кривых. Для оценки качества совпадения был использован критерий  $\chi^2$ .

Для получения информации о распределении электронной плотности по глубине нарушенного слоя методом РР измеряли два скана в окрестности узла обратной решетки ZnO (0000). Первый — это зеркальный скан, при выполнении которого детектор поворачивается с угловой скоростью, в два раза большей, чем образец. Вектор  $\mathbf{Q}$  параллелен нормали к поверхности, потому что падающий и отраженный лучи остаются всегда симметричными по отношению к поверхности. При таком сканировании мы измеряем распределение интенсивности вдоль вектора  $\mathbf{Q}$ . Вклад в рассеяние дает как распределение электронной плотности, так и рельеф поверхности и внутренних границ в нарушенном слое.

Второй тип сканирования — скан со смещением. Это также тип скана, когда детектор поворачивается с угловой скоростью, в два раза большей, чем образец. Однако в своем стартовом угловом положении образец смещен на малый угол от своего симметричного зеркального положения. Таким образом, он представляет собой прямую линию, как и зеркальный скан, но наклоненную по отношению к нормали к поверхности (или  $\mathbf{Q}_z$ ). При таком скане мы исследуем распределение рассеяния для  $Q_x \neq 0$ . Основной вклад в рассеяние дает диффузное рассеяние на шероховатости поверхности и внутренних границ.

Сопоставляя интенсивности на этих двух сканах (рис. 2), можно сделать вывод об основном механизме рассеяния: рассеяние на рельефе или на изменении электронной плотности. Для всех образцов, измеренных в данной работе, основной вклад в

рассеяние давало плавное изменение электронной плотности по глубине нарушенного слоя.

Если из кривой отражения, полученной при зеркальном сканировании, вычесть кривую, полученную при сканировании со смещением, то в результате получим кривую, которую можно описать с помощью уравнений Паратта. Это позволило получить профиль распределения электронной плотности в нарушенном слое с помощью процедуры «подгонки», описанной в работах [10—12].

Процедура подгонки основана на методе проб и ошибок, в котором экспериментальная кривая сравнивается с расчетной до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее совпадение. В качестве критерия совпадения могут быть выбраны различные функции. Вначале рассчитывают рефлектометрическую кривую по исходным параметрам образца. Затем эту кривую сравнивают с экспериментальной для вычисления разницы между ними. Потом модель уточняют путем изменения ее параметров (толщины слоя, шероховатости/толщины границ и плотности слоев) и параметров эксперимента (интенсивность, фон) и моделируют новую. Процесс повторяют до тех пор, пока не будет выполнен какой-либо критерий выхода из процедуры «подгонки» (достигнута заданная степень совпадения расчетной и экспериментальной кривых, превышено число итераций, невозможно уменьшить значение целевой функции, которая описывает критерий совпадения). В данной работе уровень фона определялся кривой диффузного рассеяния.

#### Описание профиля распределения плотности.

Для расчета коэффициента отражения рентгеновского излучения от шероховатых поверхностей мы использовали модель, основанную на представле-

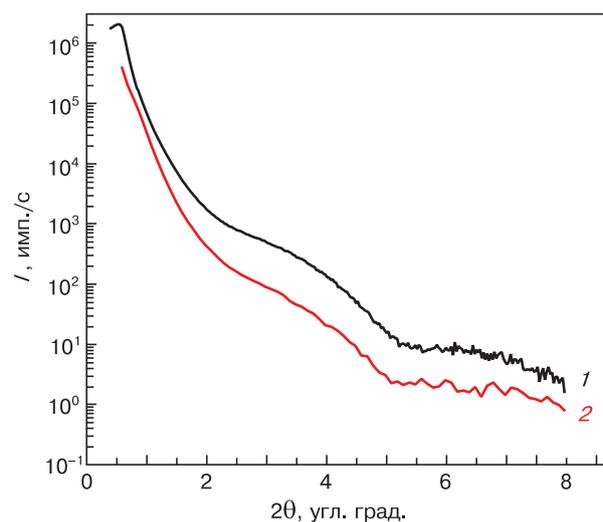


Рис. 2. Распределение зеркального (1) и диффузного (2) рассеяния, измеренное на образце № 2 с О-стороны. Кривая 2 получена при измерении скана со смещением  $\Delta\omega = 0,1^\circ$

Fig. 2. (1) Specular and (2) diffuse scattering distributions for Specimen 2 at the O face. Curve 2 is scanned with displacement  $\Delta\omega = 0,1^\circ$

нии шероховатой границы раздела  $j$  в виде серии гладких переходных слоев [13], показатель преломления которых следует гладкой функции  $n_j(z) = n_j + (n_{j+1} - n_j)F(z, \sigma_j)$ , где  $z$  — координата по вертикальной глубине (перпендикулярно к многослойной поверхности);  $n_j, n_{j+1}$  — показатели преломления для двух сред вдали от границы раздела. Для каждого переходного слоя  $k$  показатель преломления предполагается постоянным и равным показателям для средней точки  $z_k$  переходного слоя,  $n_j(z_k)$ . Функцию связи  $F(z, \sigma_j)$  можно считать линейной [15], синусоидальной [16] или, чаще всего, как в данной работе, функцией ошибок [17]. Для функции ошибок (которая соответствует гауссовскому распределению вертикальной шероховатости) показатель преломления можно записать как

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} + \frac{n_j + n_{j-1}}{2} \operatorname{Erf} \left( \frac{z}{\sqrt{2}\sigma_j} \right).$$

Метод переходных слоев является наиболее точным способом моделирования шероховатости и позволяет использовать любой вид распределения шероховатости, но он также требует гораздо больше времени для вычислений и обычно не применяется для моделирования многослойных структур [18]. Правильный выбор минимального количества переходных слоев важен для правильного моделирования отражательной способности.

**Анализ неопределенностей полученных значений параметров моделей.** Величину  $\chi^2$  используют в статистическом анализе не только как минимизируемый функционал в методе оценки параметров оптимизации, но и как критерий проверки статистической гипотезы, позволяющий установить качество подгонки или выбрать наиболее оптимальную модель, если имеется несколько вариантов описания спектра.

$$\chi^2(\mathbf{\beta}) = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{(I_i^E - I_i^T(\mathbf{\beta}))^2}{s_i^2}, \quad (1)$$

где  $s_i$  — ошибка измерения интенсивности  $I_i^E$ ;  $n$  — число точек на кривой;  $n_p$  — число изменяемых параметров модели (размерность вектора параметров оптимизации  $\mathbf{\beta}$ ).

Точность определения вектора параметров оптимизации  $\mathbf{\beta}$  можно оценить, определив обратную ковариационную матрицу  $C_{kl}^{-1}$  (размера  $n_p \times n_p$ ), которая рассчитывается на этапе оптимизации по методу Марквардта—Левенберга [19]:

$$C_{kl}^{-1} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{s_i^2} \left[ \frac{\partial I_i^T}{\partial \beta_k} \frac{\partial I_i^T}{\partial \beta_l} \right] \Bigg|_{\mathbf{\beta}=\mathbf{\beta}_0}, \quad (2)$$

где  $s_i$  — ошибка измерения  $I_i^E$ ;  $n$  — число точек на кривой;  $\mathbf{\beta}_0$  — вектор параметров, полученный после

окончания работы процедуры оптимизации. Тогда стандартная ошибка  $\sigma_i$  может быть определена из следующего соотношения:

$$\sigma_i = \sqrt{C_{ii}\chi^2}, \quad (3)$$

где  $C_{ii}$  — диагональный элемент ковариационной матрицы.

В формуле (1) фигурирует не некая средняя по всей КДО статистическая ошибка, а реальная ошибка в каждой конкретной точке отдельно. Таким образом, учитывается разная информативность различных точек КДО. Ясно, что точки с большими ошибками измерения  $I$  оказывают слабое влияние на значения извлекаемых параметров. Так как коэффициент отражения меняется на несколько порядков в исследуемом интервале углов, для представления экспериментальных данных и просмотра качества подгонки удобно использовать логарифмическую шкалу. При этом формула (1) может быть переписана для логарифмического масштаба, однако, надо учесть изменение величины ошибки [20]:

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{|\log I_i^E - \log I_i^T|}{s_i^2}, \quad (4)$$

где  $s_i$  — относительная ошибка измерения интенсивности для каждой точки. Авторы работы [21] указывают на высокую эффективность использования логарифмического представления функционала невязки именно при анализе спектров с разбросом значений интенсивности в несколько порядков (случай дифракции высокого разрешения и РР).

### Результаты и их обсуждение

Метод АСМ не выявил различий между Zn- и O-сторонами исследованных подложек. Значение среднеквадратической шероховатости лежало в диапазоне  $(0,30 \pm 0,32) \pm 0,07$  нм.

Однако методом РР удалось надежно выявить разницу в распределении плотности в тонком приповерхностном слое между O- и Zn-сторонами. На рис. 3, а и б показаны экспериментальные рефлектометрические кривые с наложенными на них кривыми, рассчитанными по моделям профилей распределения плотности, которые представлены на рис. 3, в и г.

Рефлектометрические кривые, измеренные на разных сторонах образцов, различаются по форме (см. рис. 3, а и б). Следовательно, значимо различаются и профили распределения плотности по глубине приповерхностного слоя (см. рис. 3, в и г). Толщина слоя с измененной плотностью на Zn-стороне составляет менее 3 нм. В то же время слой на O-стороне как минимум на 1 нм толще.

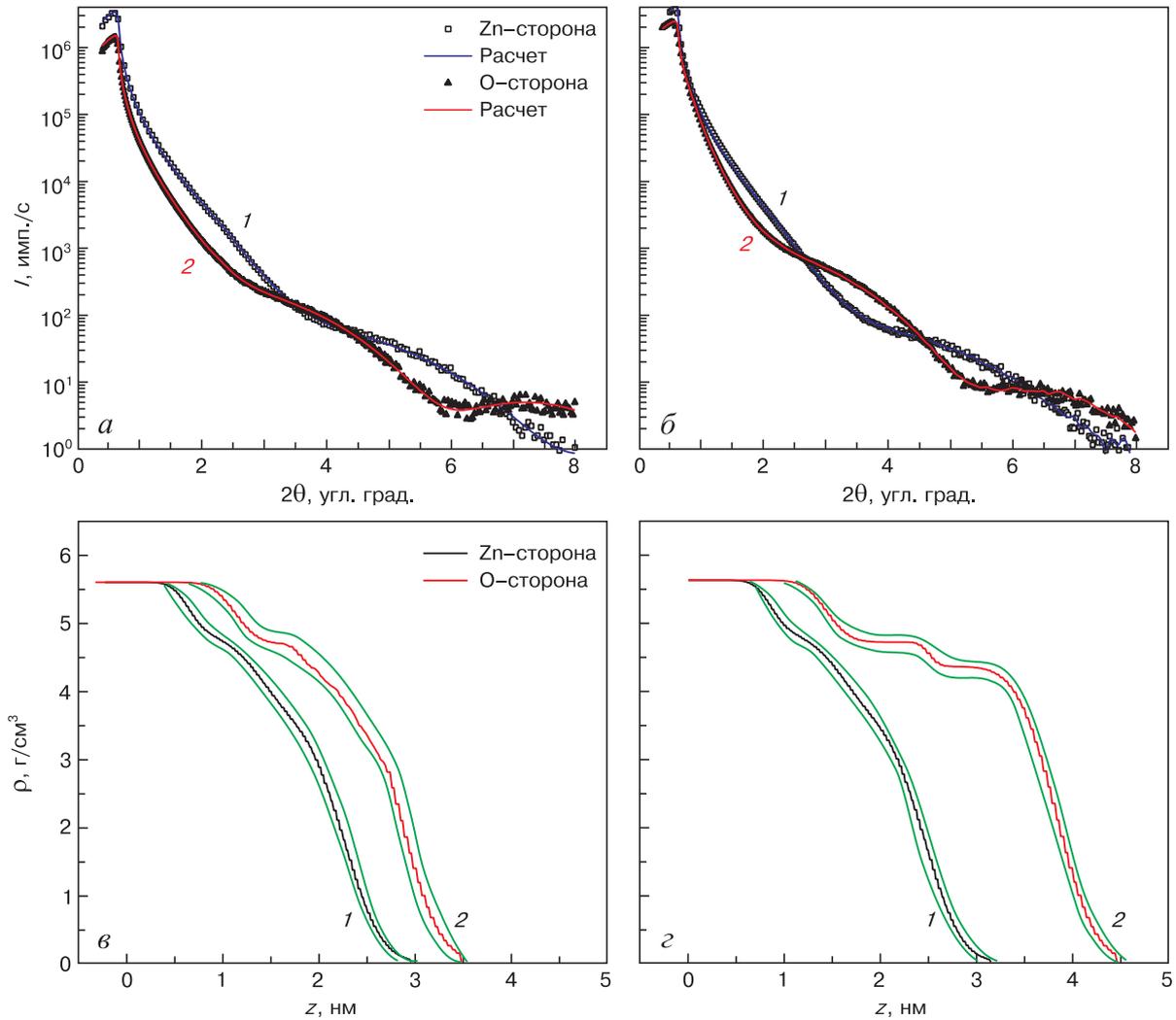


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные рефлектометрические кривые (а, б) и профили распределения плотности по толщине нарушенного слоя  $z$  и их доверительные интервалы  $\Delta\chi^2 = 3$  (в, г) для Zn–(1) и O–сторон (2) образцов № 1 и № 2 соответственно

Fig. 3. (a and б) Experimental and calculated reflectometric curves and density depth profiles for damaged layer  $z$  and (в and г) their confidence ranges  $\Delta\chi^2 = 3$  for (1) Zn and (2) O faces of Specimens 1 and 2, respectively

Таким образом, метод РР показал свою высокую чувствительность к плотности приповерхностных слоев после ХМП. Однако этот метод ничего не может сказать об изменении кристаллической структуры материала. С целью оценки степени нарушения кристаллической структуры мы использовали метод РДВР.

Используя процедуру разделения когерентного и некогерентного диффузного рассеяния, была выделена когерентная составляющая рассеяния. На крыльях распределения этой составляющей интенсивность должна убывать по квадратичному закону. Наличие дефектов вблизи поверхности заставляет интенсивность убывать быстрее (рис. 4, а). Разница в скорости убывания интенсивности на крыльях КДО более заметна, если построить график зависимости приведенной интенсивности от угла отклонения от точного брегговского положения [22] (рис. 4, б).

Толщину нарушенного монокристаллического слоя  $l$  можно оценить в рамках кинематической теории дифракции [22]:

$$l = \frac{\lambda}{4\pi\Delta\theta \cos\theta_B},$$

где  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения;  $\theta_B$  — угол Брегга для отражения ZnO(0002);  $\Delta\theta$  — угол отклонения от узла обратной решетки, когда интенсивность рассеяния начинает убывать быстрее, чем  $I \sim \Delta\theta^{-2}$ .

Для образца № 1 оценочное значение толщины  $l$  составило 5 нм для Zn–сторон и 10 нм для O–сторон. Для образца № 2 эти значения — 6 и 12 нм соответственно.

Распределения по глубине нарушенного слоя для фактора Дебая—Валлера для исследованных образцов были получены из анализа фор-

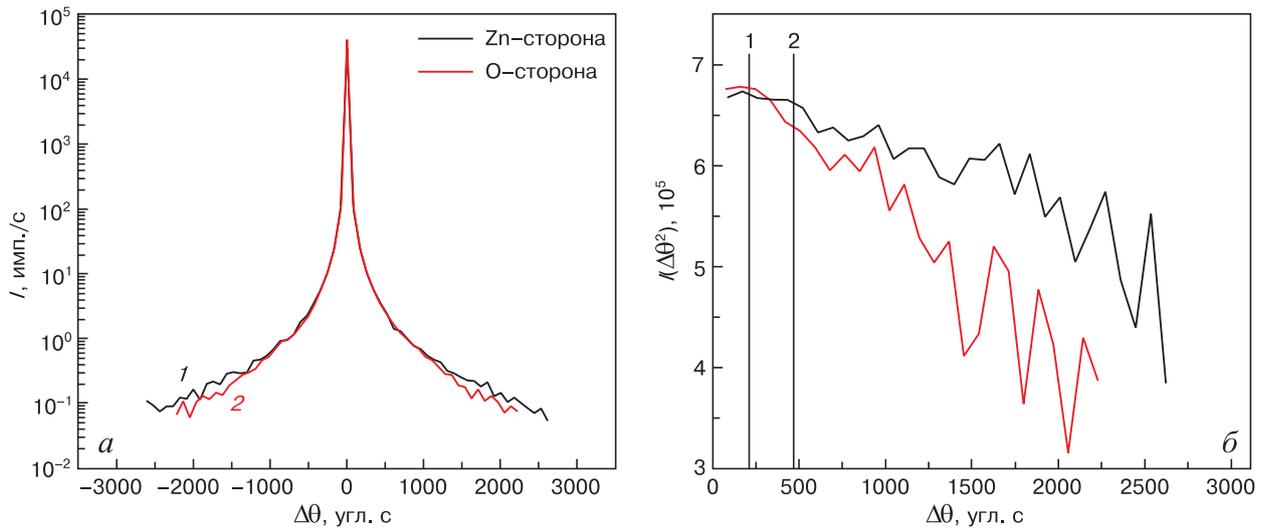


Рис. 4. КДО для образца №1 (а) и зависимости приведенной интенсивности на КДО от отклонения от узла обратной решетки ZnO(0002) (б):

а: 1, 2 — Zn- и O-сторона соответственно; б: 1, 2 — углы отклонения от узла обратной решетки, когда интенсивность рассеяния начинает убывать быстрее, чем  $I \sim \Delta\theta^{-2}$  для Zn- и O-сторон соответственно

Fig. 4. (a) Diffraction curves for Specimen 1 and (б) normalized diffraction intensity vs angular deviation from reciprocal lattice site ZnO(0002): (a): 1 and 2: Zn and O faces, respectively; (б): 1 and 2: angular deviation from reciprocal lattice site at which intensity starts decreasing steeper than  $I \sim \Delta\theta^{-2}$  for Zn and O faces, respectively

мы КДО (рис. 5). Для образца № 1 среднее значение толщины нарушенного слоя составило 5 нм для Zn-стороны и 10 нм для O-стороны. Для образца № 2 эти значения 7 и 11 нм соответственно. Оценки, сделанные в рамках кинематической теории дифракции, оказались близки к значениям, полученным по динамической теории. Таким образом, результаты РДВР также показывают, что толщина нарушенного слоя на Zn-стороне меньше, чем на O-стороне.

При интерпретации профилей фактора Дебая—Валлера следует учитывать тот факт, что

в данном эксперименте невозможно различить переход «монокристалл — аморфное состояние» и «монокристалл — поликристалл». В обоих случаях  $\exp(-L_H) \rightarrow 0$ .

Можно предполагать, что слои с уменьшающейся плотностью на поверхности пластин образованы плохо растворимыми продуктами химических реакций компонентов травителя с ZnO. Эти продукты по-разному адсорбируются на Zn- и O-сторонах поверхности монокристаллических подложек, формируя аморфные слои разной толщины.

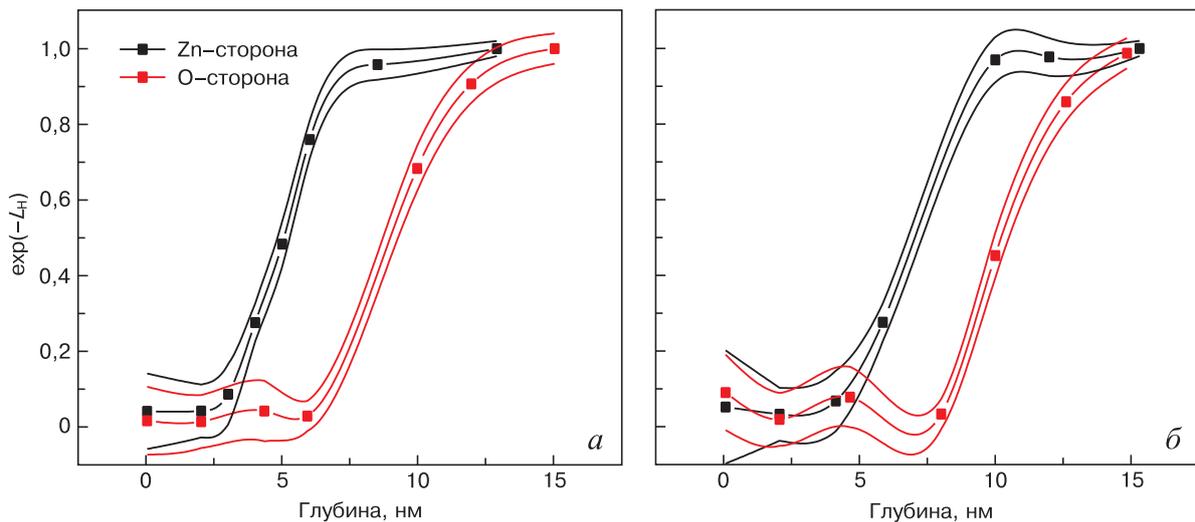


Рис. 5. Профили распределения фактора Дебая—Валлера по глубине нарушенного слоя на Zn- и O-сторонах образцов № 1 (а) и № 2 (б).

Тонкие линии — доверительные интервалы

Fig. 5. Debye–Waller depth profiles for the damaged layers at the Zn and O faces of Specimens (a) 1 and (б) 2. Thin curves mark the confidence ranges

Различие характеристик травления анионной и катионной сторон в соединениях  $A^{II}B^{VI}$ , в отличие от  $A^{III}B^V$ , связано с большим количеством ионной составляющей в химических связях: с увеличением ионной составляющей разница между скоростью травления сторон «В» и «А» увеличивается. Травитель и продукты химических реакций с ZnO по-разному адсорбируются на поверхности и по-разному влияют на морфологию рельефа. Поверхность халькогенида ZnO более химически активна и более склонна к образованию сложных коллоидных соединений при растворении, которые не полностью растворяются, сорбируются на поверхности и образуют аморфные слои, которые выявляются методами РР и РДВР.

### Заключение

Комбинация методов РР и РДВР позволяет исследовать структурные особенности приповерхностных слоев на Zn- и O-сторонах подложек ZnO (0001), подвергнутых двухсторонней ХМП. Оба метода статистически надежно выявляют различие в толщинах нарушенных слоев, сформированных на полярных гранях пластин ZnO в результате ХМП. Метод РДВР показал наличие нарушенного слоя на обеих сторонах образцов, но толщина слоя различается для стороны Zn и O: 5—7 нм для стороны Zn и 10—11 нм для стороны O. Толщины переходных слоев, оцененные методом РР, составили 3 нм для Zn-стороны и 3,5—4,5 нм для O-стороны двух исследованных подложек. При этом АСМ не выявил различий между сторонами. Среднеквадратичная шероховатость была на уровне  $0,3 \pm 0,07$  нм. Предполагается, что наблюдаемые эффекты вызваны различным химическим взаимодействием Zn- и O-поверхностей с полировальными реагентами.

### Библиографический список

1. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductor for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. 2005; 20(4): S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>
2. Bhosle V., Prater J.T., Yang F., Burk D., Forrest S.R., Narayan J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications. *Journal of Applied Physics*. 2007; 102(2): 023501—023501-5. <https://doi.org/10.1063/1.2750410>
3. Owen J., Son M.S., Yoo K.-H., Ahn B.D., Lee S.Y. Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode. *Applied Physics Letters*. 2007; 90(3): 033512. <https://doi.org/10.1063/1.2432951>
4. Kim Y.H., Kim J.S., Kim W.M., Seong T.-Y., Lee J., Müller-Meskamp L., Leo K. Realizing the potential of ZnO with alternative non-metallic co-dopants as electrode materials for small molecule optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(29): 3645—3652. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202799>
5. Фарафонов С.Б. Химико-механическое полирование монокристаллов ZnO, NiSb, Cu и цилиндрических подложек Si: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: НИТУ «МИСиС»; 2011. 213 с.
6. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука; 1984. 166 с.
7. Артёмов А.С., Горбатенко Л.С., Новодворский О.А., Соколов В.И., Фарафонов С.Б., Храмова О.Д. Подготовка подложек ZnO и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для создания УФ лазеров. *Нанотехника*. 2007; 4(12): 46—50.
8. Shcherbachev K.D., Bublik V.T., Mordkovich V.N., Pzhin D.M. The influence of photoexcitation in situ on a generation of defect structure during ion implantation into Si substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005; 38(10A): A126. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10a/024>
9. Shalimov A., Shcherbachev K.D., Bak-Misiuk J., Misiuk A. Defect structure of silicon crystals implanted with H<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials*. 2007; 204(8): 2638—2644. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675697>
10. Bowen D.K., Tanner B.K. X-ray metrology in semiconductor manufacturing. Boca Raton: CRC Press; 2006. 279p. <https://doi.org/10.1201/9781315222035>
11. Holy V., Baumbach T. Non-specular X-ray reflection from rough multilayers. *Physical Review B*. 1994; 49(15): 10668—10676. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.10668>
12. ISO 16413:2020. Evaluation of thickness, density and interface width of thin films by X-ray reflectometry – Instrumental requirements, alignment and positioning, data collection, data analysis and reporting. Publ. 08.2020. <https://www.iso.org/standard/76403.html>
13. Croce R., Nevot L. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de Physique Appliquée (Paris)*. 1976; 11(1): 113—125. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01976001101011300>
14. Artioukov I.A., Asadchikov V.E., Kozhevnikov I.V. Effects of a near-surface transition layer on X-ray reflection and scattering. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 1996; 6(3): 223—243. <https://doi.org/10.3233/xst-1996-6301>
15. Croce R., Nevot L., Pardo B. Contribution a l'étude des couches minces par réflexion spéculaire de rayons X. *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*. 1972; 3(1): 37—50. <https://doi.org/10.1088/0029-4780/3/1/307>
16. Underwood J.H., Barbee T.W. Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance. *Applied Optics*. 1981; 20(17): 3027—3034. <https://doi.org/10.1364/ao.20.003027>
17. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanenko A. Theoretical concepts of X-ray nanoscale analysis. Theory and applications. Springer; 2014. 318 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38177-5>
18. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. *The Rigaku Journal*. 1997; 14(2): 22—37.
19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. NY: Cambridge University Press; 1996. 994 p.
20. Афанасьев А.М., Чуев М.А., Имамов Р.М., Ломов А.А., Мокеров В.Г., Федоров Ю.В., Гук А.В. Ис-

следование многослойных структур на основе слоев GaAs–In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs методом двухкристалльной рентгеновской дифрактометрии. Кристаллография. 1997; 42(3): 514—523.

21. Wormington M., Panaccione C., Matney K.M., Bowen D.K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. *Philosophical*

*Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1999; 357: 2827. <https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0469>

22. Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. М.: Наука; 1989. 152 с.

### References

1. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semiconductor Science and Technology*. 2005; 20(4): S35. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>

2. Bhosle V., Prater J.T., Yang F., Burk D., Forrest S.R., Narayan J. Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications. *Journal of Applied Physics*. 2007; 102(2): 023501—023501-5. <https://doi.org/10.1063/1.2750410>

3. Owen J., Son M.S., Yoo K.-H., Ahn B.D., Lee S.Y. Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode. *Applied Physics Letters*. 2007; 90(3): 033512. <https://doi.org/10.1063/1.2432951>

4. Kim Y.H., Kim J.S., Kim W.M., Seong T.-Y., Lee J., Müller-Meskamp L., Leo K. Realizing the potential of ZnO with alternative non-metallic co-dopants as electrode materials for small molecule optoelectronic devices. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(29): 3645—3652. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202799>

5. Farafonov S.B. Chemical-mechanical polishing of ZnO, NiSb, Cu single crystals and cylindrical Si substrates. Diss. Cand. Sci. (Eng). Moscow: NUST MISiS; 2011. 213 p. (In Russ.)

6. Kuzmina I.P., Nikitenko V.A. Zinc oxide. Preparation and optical properties. Moscow: Nauka; 1984. 166 p. (In Russ.)

7. Artemov A.S., Gorbatenko L.S., Novodvorsky O.A., Sokolov V.I., Farafonov S.B., Khramova O.D. Preparation of ZnO and α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates for creating UV lasers. *Nanotechnology*. 2007; 4(12): 46—50. (In Russ.)

8. Shcherbachev K.D., Bublik V.T., Mordkovich V.N., Pazhin D.M. The influence of photoexcitation in situ on a generation of defect structure during ion implantation into Si substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005; 38(10A): A126. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/10a/024>

9. Shalimov A., Shcherbachev K.D., Bak-Misiuk J., Misiuk A. Defect structure of silicon crystals implanted with H<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials*. 2007; 204(8): 2638—2644. <https://doi.org/10.1002/pssa.200675697>

10. Bowen D.K., Tanner B.K. X-ray metrology in semiconductor manufacturing. Boca Raton: CRC Press; 2006. 279 p. <https://doi.org/10.1201/9781315222035>

11. Holy V., Baumbach T. Non-specular X-ray reflection from rough multilayers. *Physical Review B*. 1994; 49(15): 10668—10676. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.10668>

12. ISO 16413:2020. Evaluation of thickness, density and interface width of thin films by X-ray reflectometry – Instrumental requirements, alignment and positioning, data collection, data analysis and reporting. Publ. 08.2020. <https://www.iso.org/standard/76403.html>

13. Croce R., Névot L. Étude des couches minces et des surfaces par réflexion rasante, spéculaire ou diffuse, de rayons X. *Revue de Physique Appliquée (Paris)*. 1976; 11(1): 113—125. <https://doi.org/10.1051/rphysap:01976001101011300>

14. Artioukov I.A., Asadchikov V.E., Kozhevnikov I.V. Effects of a near-surface transition layer on X-ray reflection and scattering. *Journal of X-Ray Science and Technology*. 1996; 6(3): 223—243. <https://doi.org/10.3233/xst-1996-6301>

15. Croce R., Névot L., Pardo B. Contribution à l'étude des couches minces par réflexion spéculaire de rayons X. *Nouvelle Revue d'Optique Appliquée*. 1972; 3(1): 37—50. <https://doi.org/10.1088/0029-4780/3/1/307>

16. Underwood J.H., Barbee T.W. Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X-rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance. *Applied Optics*. 1981; 20(17): 3027—3034. <https://doi.org/10.1364/ao.20.003027>

17. Benediktovitch A., Feranchuk I., Ulyanenko A. Theoretical concepts of X-ray nanoscale analysis. Theory and applications. Springer; 2014. 318 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38177-5>

18. Stoev K., Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry. *The Rigaku Journal*. 1997; 14(2): 22—37.

19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. NY: Cambridge University Press; 1996. 994 p.

20. Afanas'ev A.M., Chuev M.A., Imamov R.M., Lomov A.A., Mokerov V.G., Federov Yu.V., Guk A.V. Study of multilayer GaAs–In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As/GaAs layer-based structure by double-crystal X-ray diffractometry. *Crystallography Reports*. 1997; 42(3): 467—476.

21. Wormington M., Panaccione C., Matney K.M., Bowen D.K. Characterization of structures from X-ray scattering data using genetic algorithms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1999; 357: 2827. <https://doi.org/10.1098/rsta.1999.0469>

22. Afanasyev A.M., Alexandrov P.A., Imamov R.M. X-ray diffraction diagnostics of submicron layers. Moscow: Nauka; 1989. 152 p. (In Russ.)

**Информация об авторах / Information about the authors**

**Щербачев Кирилл Дмитриевич** — исследователь, XRD Eigenmann GmbH, ул. Фельзингег, д. 6, Шнайтта-Хомерсдорф 91220, Германия; ведущий инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4455-9730>; e-mail: [chterb@gmail.com](mailto:chterb@gmail.com)

**Kirill D. Shcherbachev** — Researcher, XRD Eigenmann GmbH, 6 Felsenweg, Schnaittach-Hormersdorf 91222, Germany; Leading Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4455-9730>; e-mail: [chterb@gmail.com](mailto:chterb@gmail.com)

**Воронова Марина Игоревна** — ведущий инженер, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0233-7902>; e-mail: [mvoron@bk.ru](mailto:mvoron@bk.ru)

**Marina I. Voronova** — Leading Engineer, National University of Science and Technology MISiS, 4-1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7948-8050>; e-mail: [mvoron@bk.ru](mailto:mvoron@bk.ru)

*Поступила в редакцию 23.03.2022; поступила после доработки 08.04.2022; принята к публикации 10.04.2022  
Received 23 March 2022; Revised 8 April 2022; Accepted 10 April 2022*

\* \* \*