

УДК 539.26:548.73

ДВУМЕРНЫЕ СЕЧЕНИЯ ЦЕЛЕВОЙ ФУНКЦИИ – ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ПРОФИЛЯ ПЛОТНОСТИ В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2013 г. С. Б. Астафьев¹, Б. М. Щедрин^{1,2}, Л. Г. Янусова¹

¹ Институт кристаллографии РАН, Москва
E-mail: bard@crys.ras.ru

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Поступила в редакцию 06.06.2012 г.

Рассмотрен метод построения и анализа сечений функционала χ^2 при решении обратной задачи рефлектометрии, позволяющий наблюдать движение локальных минимумов при изменении одновременно нескольких параметров модели и облегчающий поиск глобального минимума в заданной области параметров. Алгоритм вычисления двумерных и трехмерных сечений реализован в пакете программ BARD (Basic Analysis of Reflectometry Data), визуализация получаемых результатов осуществлялась в среде Matlab. Продемонстрированы возможности использования двумерных сечений для анализа структурных особенностей реальных образцов слоистых пленок на твердой подложке.

DOI: 10.7868/S0023476113020021

ВВЕДЕНИЕ

Целью рефлектометрического эксперимента является восстановление профиля электронной плотности в глубь пленки путем поиска параметров модели, соответствующей минимуму функционала невязок χ^2 между модельной и экспериментальной кривыми интенсивности зеркального рассеяния излучения, падающего на образец при малых углах скольжения.

Искомую модель обычно представляют в виде набора ступенчатых слоев [1] с однородной плотностью, где каждый слой описывается четырьмя параметрами: толщиной d , действительной δ и мнимой β составляющими электронной плотности и шероховатостью σ , характеризующей размер области сглаживания скачка плотности на межслоевой границе. Такой способ описания содержит ряд упрощений, наличие которых не дает возможности добиться в процессе минимизации полного совпадения расчетной и экспериментальной кривых, а лишь позволяет максимально приблизить решение к истинному значению. Кроме того, параметры электронной плотности, шероховатости и толщины слоев не являются независимыми, что приводит к необходимости выбора оптимальной модели среди набора решений, соответствующих локальным минимумам с близкими значениями χ^2 .

Для поиска модели могут быть использованы различные математические методы минимизации, имеющие те или иные достоинства в каждом конкретном случае, но для выбора решения, от-

вечающего реальному профилю плотности, чаще всего необходимо привлекать дополнительную информацию и анализировать физический смысл получаемых параметров [2]. В ряде случаев существенно упростить поиск модели могут графические методы, разрешающие наглядно представить процесс нахождения решения. Предложенный в [3] алгоритм вычисления для анализируемой модели двух- и трехмерных сечений функционала χ^2 по заданному набору параметров реализован в пакете программ BARD. Для визуализации получаемых результатов использована связь со средой Matlab. Это позволяет следить за поведением локальных минимумов при изменении соответствующих параметров модели и облегчает отыскание глобального минимума в заданной области.

ДВУМЕРНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДЛЯ ОДНОСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ

Наиболее эффективно использовать двумерные сечения для анализа структурных особенностей пленки (на подложке с известными параметрами), поперечный профиль плотности которой может быть представлен в виде одноступенчатой модели. В этом случае модель имеет только четыре варьируемых параметра (d , δ , β , σ), из которых β очень слабо по сравнению с δ влияет на изменение поверхности χ^2 , а σ частично зависит от d . Поэтому можно рассматривать только два параметра слоя (d и δ) и, построив двумерное сечение χ^2 в заданной области поиска, получить искомое решение в графическом виде, не прибегая к слож-

ной процедуре минимизации. Одновременно можно визуально оценить, какова погрешность полученных параметров, насколько устойчиво решение и единственно ли оно в заданной области.

Именно так была найдена модель профиля плотности δ (рис. 1а) монослоя ТВД6а – молекулярных диад порфирина-фуллера (рис. 1а врезка), нанесенного на кремниевую подложку методом Ленгмюра–Шефера. Соответствующие графики зависимости нормированной интенсивности зеркального рентгеновского рассеяния от величины нормальной составляющей вектора рассеяния q_z – экспериментальная $I^{\text{exp}}(q_z)$ и модельная $I^{\text{mod}}(q_z)$ рефлектометрические кривые – представлены на рис. 1б.

Построение двумерного сечения по $\{d, \delta\}$ (рис. 1в) поверхности функционала невязок χ^2 выявило в области ожидаемых значений два достаточно близких по глубине минимума с разными значениями d и δ . Это позволило не только выбрать нужное решение, но и подтвердить его единственность, в то время как в процессе численной минимизации получение адекватных структурных параметров пленки зависело от удачного выбора стартовой модели и серьезной дополнительной проверки того, что найденный минимум является глобальным. Дополнительный анализ двумерных сечений при разных значениях шероховатости слоя σ показал, что в данном случае этот параметр слабо влияет на положение глобального минимума. Профиль плотности, найденный путем численной минимизации, практически совпал по значениям параметров d и δ с найденным ранее по двумерным сечениям.

Последующее уточнение профиля плотности того же монослоя двухступенчатой моделью (рис. 2а) выполнялось с помощью построения двумерных сечений по нескольким парам параметров $\{d_1, d_2\}$, $\{d_1, \delta_1\}$, $\{d_2, \delta_2\}$ (рис. 2б, в, г). Представленные двумерные сечения наглядно продемонстрировали сложный многоэкстремальный характер поверхности χ^2 . Хотя отдельные двумерные сечения не дают полного представления о многомерной области вблизи минимума, однако с их помощью удалось проследить тенденцию изменения параметров, оценить особенности поведения функционала невязок: скорость перемещения и изменение формы областей экстремумов, их количество в заданных границах и выявить глобальный минимум для двухступенчатой модели профиля плотности.

ДВУМЕРНЫЕ СЕЧЕНИЯ ДЛЯ ДВУХ- И ТРЕХСЛОЙНОЙ ПЛЕНКИ

Продemonстрируем применение двумерных сечений для исследования строения оптически прозрачной пленки ИТО/ZnDHD6еe, пригото-

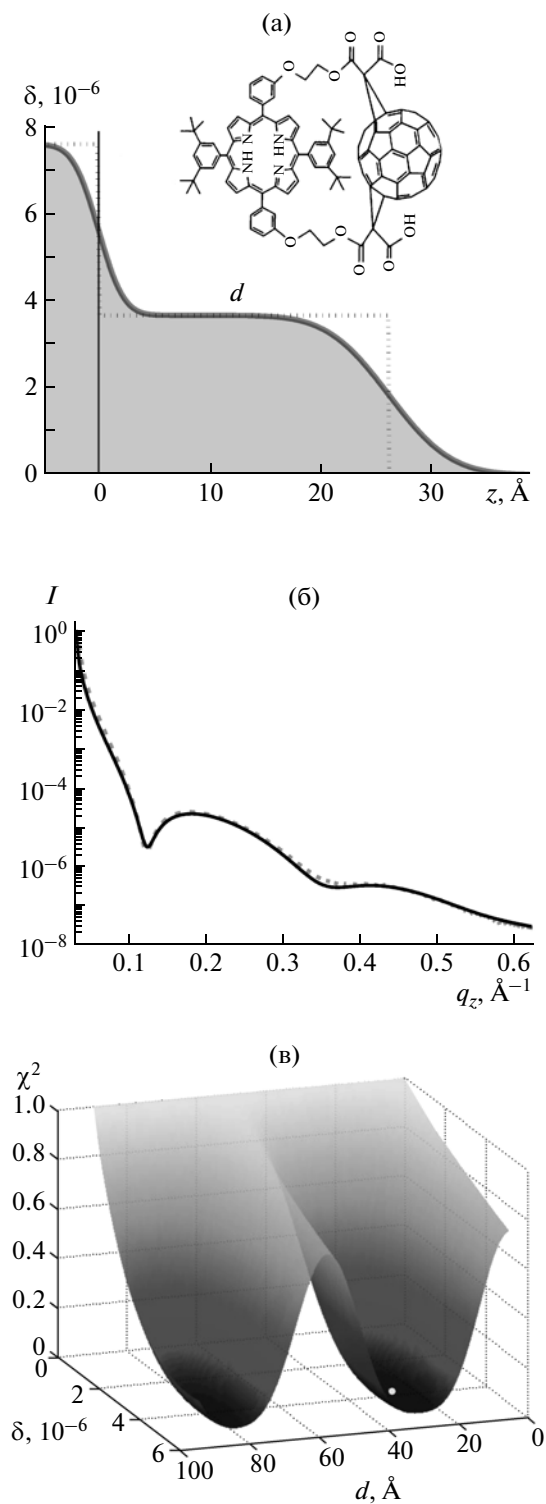


Рис. 1. Результат восстановления профиля электронной плотности монослоя ТВД6а на кремниевой подложке одноступенчатой моделью: а – модели профиля плотности $\delta(z)$ без учета (точки) и с учетом (сплошная линия) шероховатости; на врезке – структурная формула ТВД6а; б – экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) рефлектометрические кривые $I(q_z)$ для указанной модели; в – двумерное сечение по параметрам $\{d, \delta\}$ поверхности χ^2 .

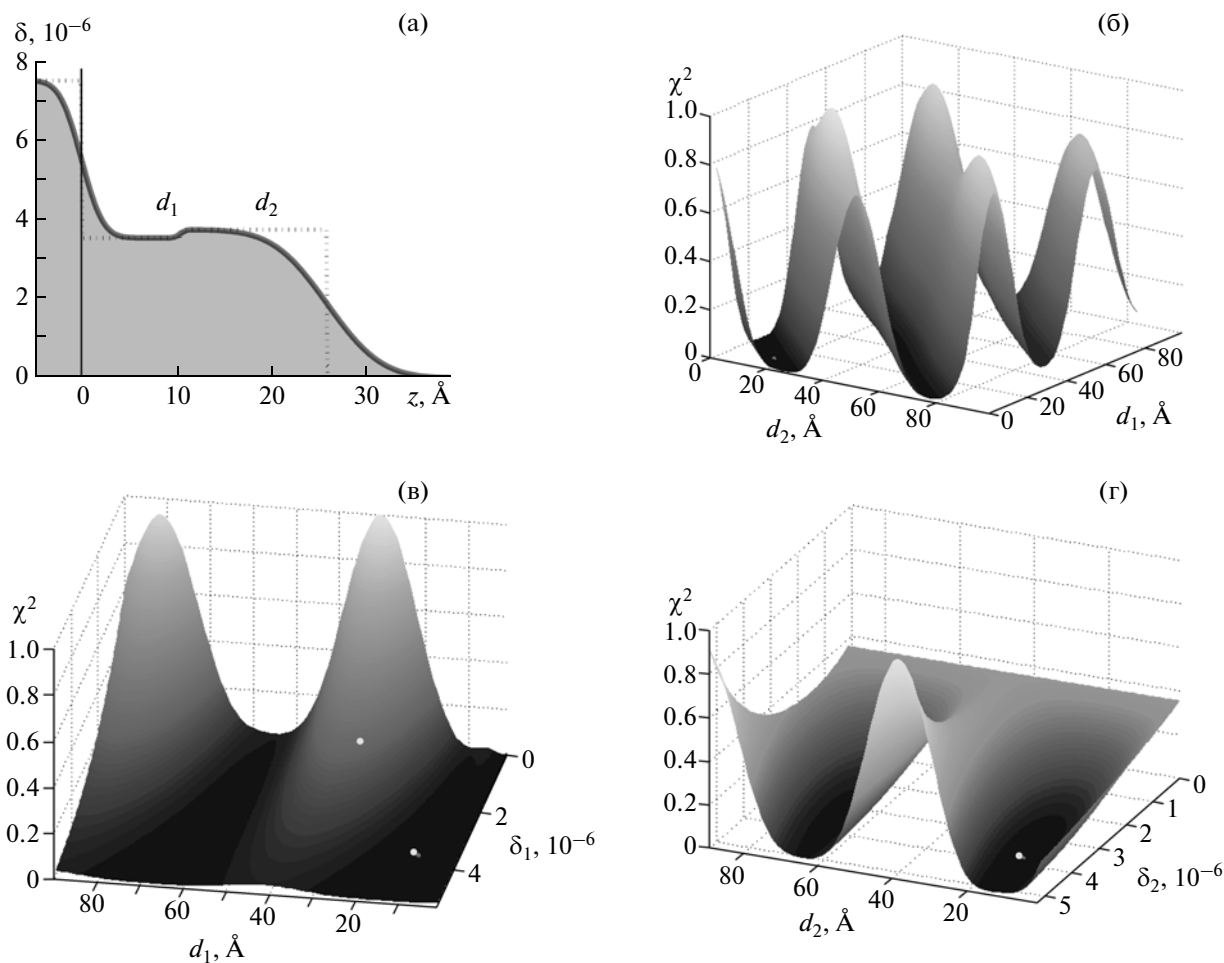


Рис. 2. Уточненная двухступенчатая модель пленки ТВД6а (врезка, рис. 1а): а – профиль плотности $\delta(z)$ без учета (точки) и с учетом (сплошная линия) шероховатости; б, в, г – соответствующие двумерные сечения χ^2 по параметрам $\{d_1, d_2\}$, $\{\delta_1, \delta_2\}$ для ступеней 1 и 2 модели (контрастными точками на графиках отмечены положения минимумов).

ленной из последовательно нанесенных на стеклянную подложку достаточно толстого оптически-прозрачного подслоя оксида индия–олова (ITO) и монослоя цинковых диад фуллерена-порфирина (ZnDHD66e). Такие ленгмюровские слои, перенесенные на поверхность прозрачной подложки, при однородной ориентации донорно-акцепторных диад в слое обладают возможностью направленного фотоиндуцированного переноса электрона и перспективны для создания тонкопленочных структур, способных превращать солнечный свет в электрическую энергию. Именно поэтому важно знать ориентацию молекул в формируемой пленке.

Наличие упорядоченности и преимущественную ориентацию диад в монослое можно оценить, восстанавливая профиль электронной плотности в поперечном сечении пленки при решении обратной задачи по данным рентгеновской рефлектометрии. Сложность заключается в необходимости выделения вклада в рассеяние от

образца весьма слабого изменения плотности тонкого органического слоя ZnDHD66e на контрасте с резким скачком плотности на границе с гораздо более толстым подслоем ITO. Двумерные сечения и в данном случае могут быть использованы для облегчения поиска адекватной модели.

Исследуемая пленка состоит из слоев, резко контрастирующих между собой как по толщинам (от одного до нескольких десятков нанометров), так и по плотностям, различающимся в несколько раз (причем наиболее важно выделить именно малококонтрастные детали). Перечисленные особенности порождают достаточно сложную для расшифровки форму рефлектометрической кривой $I(q_z)$: очень широкая область полного внешнего отражения (ПВО), затрудняющая оценку соотношения плотностей подложки и образующих пленку слоев, слабо выраженные низкочастотные колебания кривой (определяемые малой толщиной и контрастностью в слое диад ZnDHD66e) на фоне высокочастотных осцилляций Киссига (со-

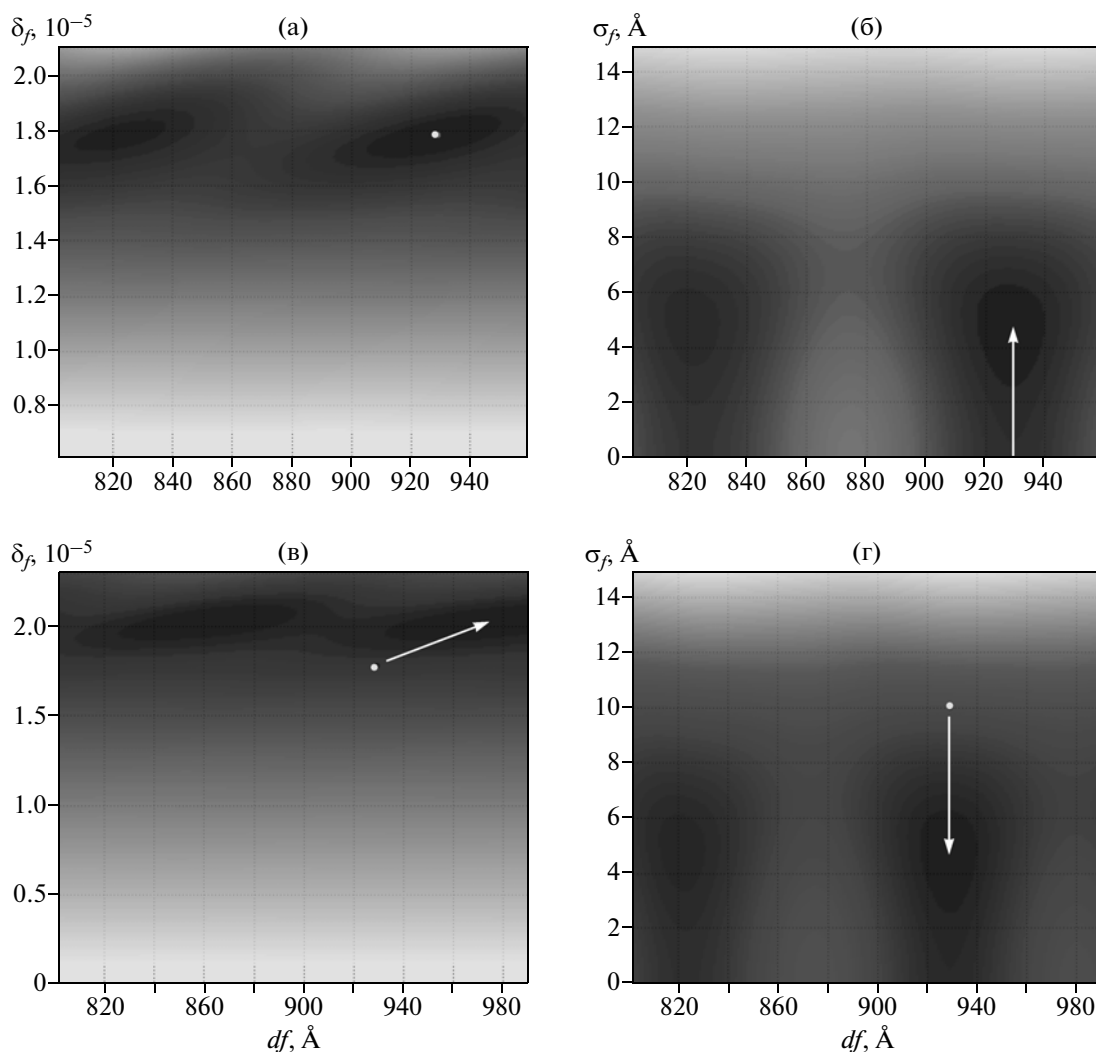


Рис. 3. Двумерные сечения χ^2 по параметрам первичной однослойной модели пленки (*f*) ITO\ZnDHDбее на стеклянной подложке (*s*) при варьировании нескольких пар параметров: а – $\{d_f, \delta_f\}$ и б – $\{d_f, \sigma_f\}$ при $\sigma_f = 0$; в – $\{d_f, \delta_f\}$ и г – $\{d_f, \sigma_f\}$ при $\sigma_f = 10 \text{ \AA}$ (контрастными точками и стрелками на графиках отмечены положения минимумов).

ответствующих значительной общей толщине пленки). В результате многомерная поверхность целевой функции χ^2 имеет множество близких по глубине локальных минимумов, попадания в каждый из которых в процессе минимизации почти равновероятны при незначительном изменении стартовых моделей. Это серьезно осложняет выбор решения, наилучшим образом отвечающего реальной структуре образца.

Использование двумерных сечений оказывается продуктивным на начальных этапах оценки структурных параметров пленки и отдельных ее слоев, поскольку подогнать к экспериментальной кривой, рассчитанную для сильно упрощенной модели, практически невозможно и требуется только оценить тенденции влияния отдельных параметров на форму модельной кривой. Первый этап поиска модели проводим на укороченном

участке кривой $I(q_z)$ вблизи области ПВО для однослойной модели без учета шероховатости. На этом участке форма рефлектометрической кривой определяется преимущественно параметрами плотности и поглощения наиболее плотного слоя (слой ITO), именно их пытаемся найти в первом приближении. Найденная таким образом первичная модель не позволяет получить хорошего приближения к экспериментальной кривой $I(q_z)$ на всем диапазоне измерения.

Поэтому при формировании стартовой модели необходимо проследить тенденции взаимного влияния изменения параметров на форму поверхности χ^2 . Такой анализ был проведен в ходе построения двумерных сечений χ^2 по нескольким парам параметров (рис. 3). В предлагаемой упрощенной модели (параметры стеклянной подложки и пленки обозначим индексами *s* и *f* соответ-

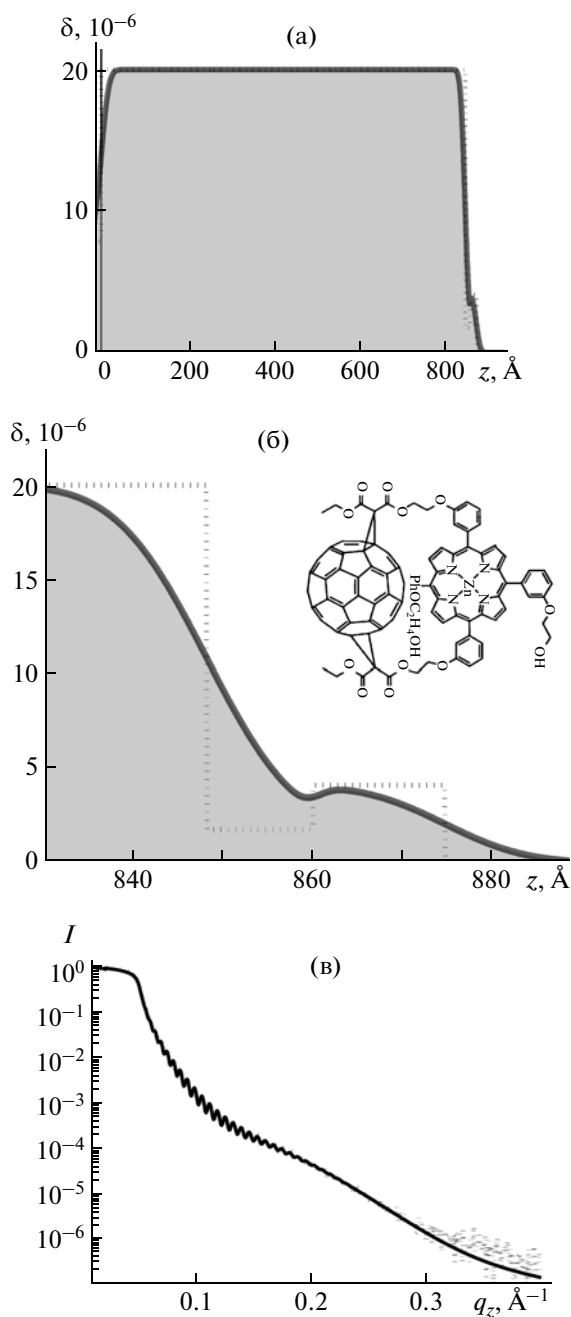


Рис. 4. Результат восстановления $\delta(z)$ пленки ITO/ZnDHD бее на стеклянной подложке трехступенчатой моделью: а – найденная модель профиля плотности $\delta(z)$, б – элемент модели (а) с увеличением, соответствующий монослою ZnDHD бее без учета (точки) и с учетом (сплошная линия) шероховатости; на врезке – структурная формула молекулярной диады ZnDHD бее; в – рефлектометрические кривые $I(q_z)$: экспериментальная (точки) и рассчитанная для найденной модели (сплошная линия).

ственно) варьировались три параметра: d_f , δ_s , δ_f (параметры шероховатости σ_s , σ_f первоначально обнулялись, а величины $\beta_s = 0$, $\beta_f = 1.7 \times 10^{-6}$ оценивались по характеру спада кривой вблизи обла-

сти ПВО и далее в процессе минимизации не варьировались). Анализ полученных сечений для однослойной модели позволил сделать вывод о том, что с ростом шероховатости пленки параметры минимума плавно сдвигаются по δ_f в область большей плотности и по d_f в сторону меньшей толщины, причем χ^2 проходит через минимум при изменении шероховатости σ_f от нуля до 10 Å. Учет этой тенденции и моделирование при фиксированном $\sigma_s = 0$ облегчили процесс минимизации на полном диапазоне измерения кривой рассеяния (рис. 4в) для более сложной трехступенчатой стартовой модели (рис. 4а).

Поскольку параметры наиболее плотного подслоя ITO были надежно оценены еще в процессе минимизации одноступенчатой модели, то, вводя трехслойную модель, оказалось возможным получить информацию и о строении более легкого слоя DHD (рис. 4б), структурная формула которого представлена на врезке рис. 4б. Достоверность полученных результатов подтверждена как построением серии двумерных сечений, так и тем фактом, что усложнение модели до шести ступеней с соответствующим увеличением числа варьируемых параметров не привело к искажению профиля, а лишь уточнило более тонкие детали.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты подтверждают правильность направления поиска модели, выбранного с помощью двумерных сечений. На примере восстановления профилей электронной плотности двух реальных образцов пленок продемонстрирована эффективность использования двумерных сечений для оценки особенностей поверхности функционала χ^2 , исследования области глобального минимума и выбора границ значений параметров для поиска моделей как однослойных, так и более сложных пленок.

Показано, что двумерные сечения χ^2 помогают существенно сократить ресурсоемкие численные расчеты, а также облегчают проверку адекватности получаемых решений в задачах рефлектометрии.

Авторы выражают благодарность А.С. Алексею за приготовление пленок и обсуждение результатов и А.Ю. Серёгину за предоставление данных рефлектометрических измерений, выполненных с использованием оборудования ЦКП ИК РАН при поддержке Минобрнауки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parrat L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359.
2. Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 5. С. 935.
3. Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.