

УДК 538.915

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛИРОВАННЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖЕК МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДОВ ИХ ОЧИСТКИ

© 2021 г. Ю. А. Волковский^{a, b, *}, А. Ю. Серегин^{a, b}, М. С. Фоломешкин^{a, b}, П. А. Просеков^{a, b}, М. Д. Павлюк^a, Ю. В. Писаревский^{a, b}, А. Е. Благоев^{a, b}, М. В. Ковальчук^{a, b, c}

^aИнститут кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

^bНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: irlandez08@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.

После доработки 25.03.2021 г.

Принята к публикации 28.03.2021 г.

Исследовано состояние приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек и влияние на него процедур очистки поверхности – промывки в ультразвуковой ванне, травления и вакуумного отжига. Методом рентгеновской рефлектометрии определены среднеквадратичная шероховатость, толщина и плотность приповерхностного нарушенного слоя. Показано, что подложки имеют приповерхностный нарушенный слой толщиной 1.5 нм, наиболее ярко проявляющийся после отжига при 350°C. На основе процедур травления и последующего вакуумного отжига предложен подход к очистке поверхности от загрязнений, нарушенного слоя и получению подложек со среднеквадратичной шероховатостью $\sigma_z = 0.42$ нм. Этот подход может быть применен, в частности, при нанесении тонких органических пленок.

Ключевые слова: рентгеновская рефлектометрия, шероховатость, кремниевая подложка, поверхность, отжиг, нарушенный слой.

DOI: 10.31857/S102809602109020X

ВВЕДЕНИЕ

Кремниевые пластины широко используются в качестве основы для формирования органических, гибридных пленок. Такую популярность они обрели вследствие хорошо развитых технологий получения гладкой поверхности с ультрамалой шероховатостью и активных исследований морфологии поверхности. В индустрии микроэлектроники, где кремниевые подложки применяются в производстве в качестве одного из основных материалов, хорошо изучены рост и структура оксида кремния на поверхности пластин [1, 2] и влияние подготовки поверхности с использованием процедур полировки и травления на ее шероховатость [3]. Поверхность таких подложек изучают различными методами: атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, малоуглового рентгеновского рассеяния [4], рентгеновской рефлектометрии [5–7].

В последние годы активно развиваются технологии создания и диагностики органических и гибридных планарных систем, в частности с помощью ленгмюровской технологии переноса слоев на твердые подложки [8–13]. Специфика таких систем предъявляет дополнительные требования к химической чистоте и нейтральности поверхности подложек по отношению к изучаемым объектам (слоям), для чего широко применяются ультразвуковые ванны и очистители [14]. Характерные толщины слоев в единицы нанометров делает необходимым использование подложек с соответствующей гладкостью поверхности.

Существует ряд методов химической очистки кремниевых подложек от органических и неорганических примесей и получения поверхности с шероховатостью не выше 1.0–1.5 нм [15]. Однако применение таких методов очистки может приводить к формированию приповерхностных нарушенных слоев. Малая или сопоставимая по срав-

нению с подложкой рассеивающая способность органических пленок требует учета влияния нарушенного приповерхностного слоя, затрудняющего интерпретацию результатов рентгеновского эксперимента.

В настоящей работе проведено рефлектометрическое исследование влияния ряда процедур очистки поверхности (промывки в ультразвуковой ванне, травления и вакуумного отжига) и их сочетаний на структуру приповерхностного слоя полированных кремниевых подложек.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Материалы и подготовка исследуемых образцов

Подложки представляли собой монокристаллические кремниевые пластины БПКЖ 90.01.000 ТУ толщиной 380 ± 20 мкм с односторонней химико-механической полировкой [16]. Срез поверхности отклонялся от кристаллографического направления [100] на $4^\circ \pm 0.5^\circ$ в направлении [110]. Размер пластин составлял 20×15 мм. Исследовали подложки после проведения вакуумного отжига без предварительной очистки, вакуумного отжига после промывки в ультразвуковой ванне, вакуумного отжига после промывки в ультразвуковой ванне и травления.

Вакуумный отжиг образцов проводили в термовакуумной ячейке (Anton Paar, DHS-1100) с прозрачным для рентгеновского излучения куполом, установленной на рентгеновском дифрактометре. Нагрев осуществляли в вакууме 10^{-3} мбар со скоростью 3.6 град/мин. После того как образец нагревался до заданной температуры, поверхность исследовали методом рентгеновской рефлектометрии. Перед началом измерений образец выдерживали при заданной температуре в течение 5 мин. После достижения конечной температуры отжига образцы охлаждались (в вакууме) со скоростью 12 град/мин до комнатной температуры, после чего так же проводились рентгеновские исследования.

Очистку в ультразвуковой ванне осуществляли в растворе этанола особо чистого при температуре 50°C на протяжении 1 ч. Затем подложки промывали сверхчистой водой (сопротивление 18 МОм · см), полученной с помощью системы Simplicity 185 (Millipore). Воду с поверхности подложки сгоняла струя сжатого воздуха.

Травление проводили с использованием полирующего травителя в виде водного раствора 46% плавиковой кислоты с добавлением соли $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 6.52 : 1 при температуре 25°C . Скорость травления составляла ≈ 1 нм/с. После травления подложки так же про-

мывали сверхчистой водой, а воду сгоняли струей сжатого воздуха.

Метод рентгеновской рефлектометрии

Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии проводили на дифрактометре SmartLab (Rigaku), оснащенном рентгеновским источником мощностью 9 кВт с вращающимся молибденовым анодом. Использовали спектральную линию $\text{MoK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.70932 \text{ \AA}$), интенсивность пучка регистрировали с помощью сцинтилляционного детектора. Для формирования квазипараллельного пучка применяли многослойное зеркало Гебеля (СВО, Rigaku). Угловое разрешение в плоскости дифракции, обеспечиваемое системой падающей и приемных щелей, составляло 0.012° . Перед детектором дополнительно был установлен K_{β} -фильтр, чтобы исключить вклад спектральной линии K_{β} рентгеновского излучения в угловое распределение интенсивности. В поперечном направлении падающий пучок засвечивал практически весь образец. Рефлектометрическую кривую регистрировали в диапазоне значений вектора рассеяния q 0–10 nm^{-1} .

Анализ данных рентгеновской рефлектометрии

Для анализа экспериментальных данных применяли следующий подход. Исследуемый образец представлял собой слоистую систему с характерным ступенчатым профилем распределения электронной плотности по нормали к поверхности (по глубине). Каждый слой такой системы отличался толщиной и поляризуемостью, определяемой атомарным составом. Для учета не идеальности границ раздела (шероховатости, переходного слоя) границу раздела между слоями задавали в виде сглаженной функции ошибок.

Сглаженный профиль электронной плотности, построенный с учетом переходных слоев, разбивали на элементарные ламели (подслои). Толщину ламелей подбирали так, чтобы в пределах их толщины изменением электронной плотности можно было пренебречь. Для сформированного набора ламелей методом рекуррентных соотношений Парратта [17] проводили теоретический расчет рефлектометрической кривой для данной модели. Путем минимизации функции χ^2 , характеризующей расхождения между экспериментальными данными и теоретическими значениями, нелинейным методом наименьших квадратов (метод Левенберга–Марквардта [18]) были получены профили распределений электронной плотности по глубине приповерхностной области исследуемых образцов.

Таблица 1. Параметры модели приповерхностного слоя при ступенчатом вакуумном отжиге до 150°C

Температура, °C	d , нм	ρ_e	σ_z , нм	χ^2
25	1.1	0.89	0.29	1.5
50	1.1	0.90	0.27	1.6
100	0.7	0.85	0.22	1.8
150	0.8	0.88	0.22	1.8
После отжига	1.0	0.90	0.28	1.4

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ступенчатый вакуумный отжиг без предварительной очистки

Нагрев образца осуществляли постадийно – с шагом 25°C до 50°C и с шагом 50°C до 150°C. После каждой стадии нагрева перед началом измерений образец выдерживали при заданной температуре в течение 5 мин. Время регистрации рефлектометрической кривой при фиксированной температуре составляло 30 мин.

Для обработки экспериментальных данных использовали бислойную модель (подложка/приповерхностный слой), так как простейшая модель – подложка – не позволяла описать экспериментальную зависимость. В табл. 1 представлены результаты обработки рефлектометрической кривой: указана расчетная толщина d , приведены электронная плотность ρ_e относительно подложки, шероховатость σ_z и значение χ^2 . До отжига шероховатость приповерхностного слоя исходной подложки составляла 0.29 нм. При увеличении температуры нагрева происходило уменьшение шероховатости и увеличение электронной плотности приповерхностной области. Наиболее значительно шероховатость $\Delta\sigma_z = 0.05$ нм и электронная плотность изменялись в диапазоне температур от 50 до 100°C (рис. 1а, 1б), что может быть связано с испарением воды и легких органических соединений. Последующий нагрев до 150°C слабо повлиял на шероховатость поверхностного слоя.

После охлаждения подложек до комнатной температуры и последующего напуска воздуха в термовакуумную ячейку (рис. 1б, 1г) наблюдается возрастание шероховатости приповерхностного слоя на $\Delta\sigma_z = 0.06$ нм – до 0.28 нм – и увеличение электронной плотности до 0.90, что, возможно, связано с окислением приповерхностного слоя и загрязнением вследствие напуска воздуха (атмосферы) в ячейку. Изменение шероховатости приповерхностного слоя до нагрева и после составило

0.01 нм. Вакуумный отжиг при 150°C слабо влияет на поверхность кремниевой подложки (табл. 1).

Ступенчатый вакуумный отжиг при 350°C после очистки в ультразвуковой ванне

Для очистки подложки от осевшей пыли и легких органических загрязнений ее отмывали в ультразвуковой ванне в этаноле и потом промывали дистиллятом. После промывки образец подвергался ступенчатому нагреву до температуры 350°C с переменным шагом: от 25 до 50°C с шагом 25°C, от 50 до 150°C с шагом 50°C, от 150 до 300°C с шагом 75°C и от 300 до 350°C с шагом 50°C. После каждой стадии нагрева перед началом измерений образец выдерживали в течение 5 мин. Время регистрации рефлектометрической кривой при фиксированной температуре составляло 30 мин. В табл. 2 представлены результаты обработки углового распределения интенсивности с применением бислойной модели (подложка/приповерхностный слой). Следует отметить, что после очистки образца в ультразвуковой ванне шероховатость слоя увеличилась на 0.05 нм и уменьшилась электронная плотность приповерхностной области по сравнению с образцом без очистки (рис. 2а, 2б), что обусловлено вымыванием легкорастворимых органических фракций с поверхности подложки.

Характер уменьшения шероховатости приповерхностного слоя при нагреве до 150°C (табл. 2) аналогичен тому, что наблюдался при вакуумном отжиге без предварительной очистки (табл. 1). При нагреве от 150 до 300°C шероховатость изменяется незначительно. В диапазоне 300–350°C плотность приповерхностного слоя увеличивается, что вместе с уменьшением шероховатости приводит к проявлению на профиле распределения электронной плотности границы раздела слой–подложка в виде ступени (рис. 2в, 2г). Можно предположить, что данный эффект обусловлен испарением летучих загрязнений из приповерхностного нарушенного слоя образца. Толщина такого слоя составляет 1.5 нм.

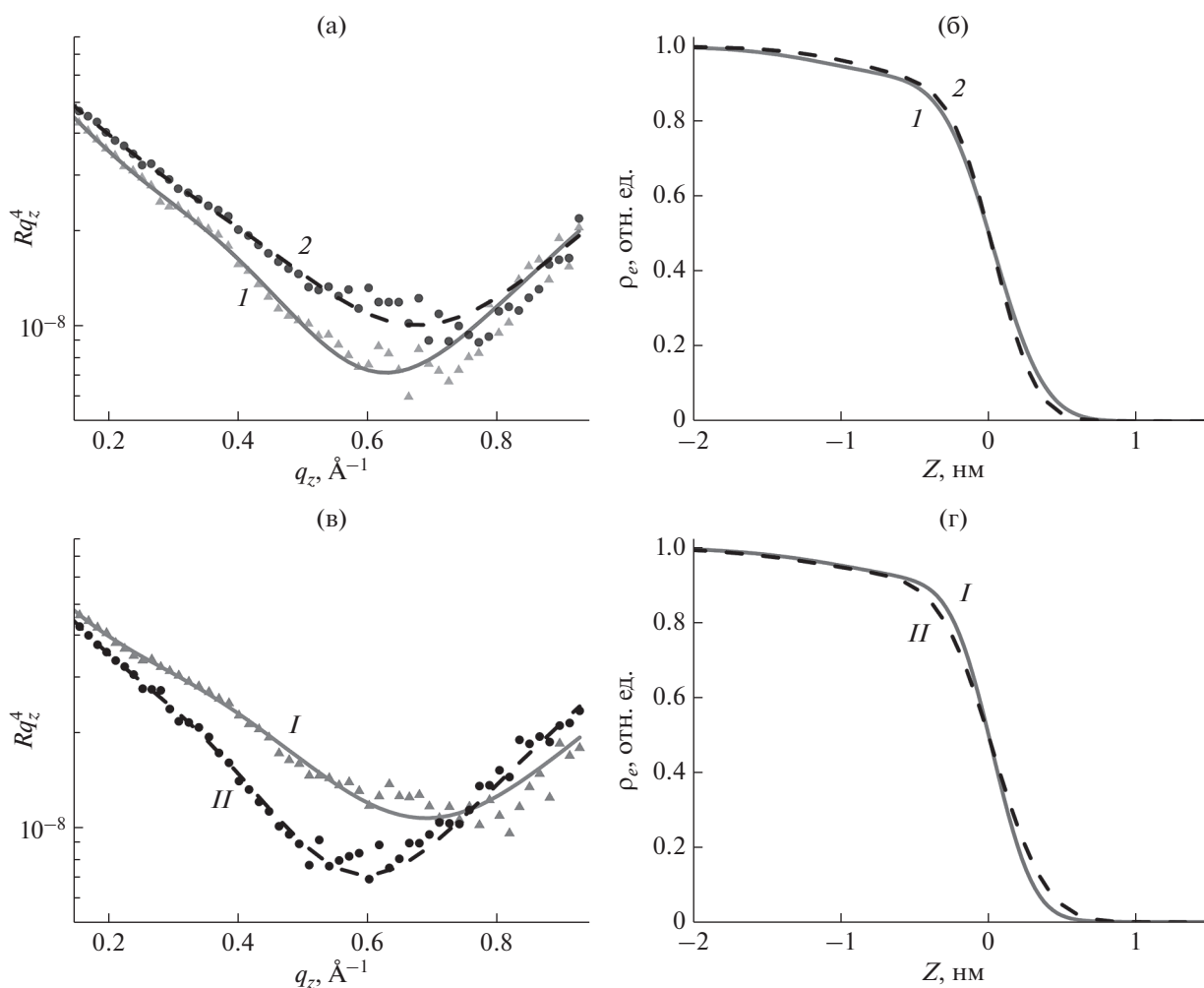


Рис. 1. Результаты исследований при ступенчатом вакуумном отжиге до 150°C: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образца при нагреве до 50 (I), 100 (2), 150°C (I), после отжига (II). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_z^4 . Точки – эксперимент, линии – расчет.

После охлаждения образца и последующего напуска воздуха в термовакуумную ячейку шероховатость незначительно увеличилась на 0.02 нм, также наблюдалось увеличение толщины проявленного приповерхностного слоя. Следует отметить различие в изменении шероховатости образцов на воздухе после отжига. Если для образца без предварительной очистки после вакуумного отжига до 150°C увеличение шероховатости составило 0.06 нм, то для образца после очистки в ультразвуковой ванне и отжига до 350°C – 0.02 нм. Это говорит о том, что на очищенную в ультразвуковой ванне поверхность подложки при отжиге до 350°C и заполнении воздуха термовакуумной ячейки оседает меньше пыли и органических загрязнений из атмосферы, чем на поверхность без

предварительной очистки и с меньшей температурой нагрева.

Изменение шероховатости приповерхностного слоя до и после отжига составило 0.04 нм. Можно предположить, что после отжига с поверхности образца выпарилась не только вода, но и были удалены тяжелые загрязнения, которые “замывали картину” вблизи границы приповерхностного слоя на профиле электронной плотности, маскируя этот слой.

Одностадийный вакуумный отжиг при 350°C после промывки в ультразвуковой ванне

Поскольку время измерения одной кривой рефлектометрии составляет 30 мин, то представляло интерес провести эксперимент, минуя регистра-

Таблица 2. Параметры модели приповерхностного слоя при ступенчатом вакуумном отжиге до 350°C с предварительной очисткой в ультразвуковой ванне

Температура, °C	d , нм	ρ_e	σ_z , нм	χ^2
25	0.7	0.75	0.34	0.9
50	1.1	0.84	0.33	1.0
100	1.1	0.90	0.29	1.2
150	1.1	0.87	0.29	1.4
225	1.1	0.83	0.29	1.4
300	1.4	0.90	0.29	1.5
350	1.5	0.92	0.28	1.5
После отжига	1.8	0.95	0.30	1.1

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

Таблица 3. Параметры модели приповерхностного слоя при одностадийном вакуумном отжиге до 350°C с предварительной очисткой в ультразвуковой ванне

Температура, °C	d , нм	ρ_e	σ_z , нм	χ^2
25	1.6	0.80	0.35	1.2
350	1.5	0.94	0.27	1.4
После отжига	1.5	0.91	0.29	1.0

Примечание: d – толщина приповерхностного слоя, ρ_e – электронная плотность приповерхностного слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

цию кривой при промежуточных температурах. Проводилась очистка образца в ультразвуковой ванне, далее осуществлялся непрерывный нагрев до 350°C без промежуточных стадий. Время нагрева составляло 1.5 ч, выдерживание при 350°C перед регистрацией рефлектометрической кривой – 5 мин. При обработке экспериментальных данных (табл. 3) также была применена бислойная модель (подложка/приповерхностный слой).

Данные рентгеновской рефлектометрии показывают аналогичный характер изменения шероховатости и плотности приповерхностного слоя образца при многостадийном и одностадийном отжиге до 350°C. На профиле электронной плотности проявляется “ступенька”, отражающая приповерхностный слой толщиной 1.5 нм. После охлаждения образца шероховатость увеличилась на 0.02 нм, как в случае ступенчатого отжига (табл. 2). В дальнейших исследованиях образцы подвергались одностадийному отжигу.

Одностадийный вакуумный отжиг после очистки в ультразвуковой ванне и травления

С целью удаления приповерхностного нарушенного слоя и испарения летучих загрязнений осуществляли травление поверхности, промывку дистиллятом и последующий отжиг при 350°C.

Характерная толщина выявленного при отжиге нарушенного приповерхностного слоя составляет около 1.5 нм (табл. 2, 3). Исходя из толщины нарушенного слоя и концентрации раствора травителя (скорость травления ≈ 1 нм/с) были подобраны времена травления – 2, 4, 6 и 12 с.

После травления регистрировали рефлектометрическую кривую при комнатной температуре. Наличие осцилляций на кривых (рис. 3а, 3б) свидетельствует о формировании на поверхности подложек слоя толщиной около 1 нм, который может быть обусловлен остатками как нарушенного приповерхностного слоя, так и травителя после промывки поверхности подложки дистиллятом. Поэтому при обработке данных образцов после травления, но до отжига использовали модель подложка/двухкомпонентный слой. В табл. 4 представлены параметры модели слоя на поверхности подложек после травления с разным временем выдерживания по данным рентгеновской рефлектометрии, полученным при комнатной температуре. Поскольку такой слой имеет сложную структуру, при увеличении времени травления от 2 до 4 с сначала уменьшается его толщина за счет компонента, соответствующего остаткам нарушенного слоя подложки, что сопровождается уменьшением шероховатости. При дальнейшем увеличении времени травления от 4 до 12 с на-

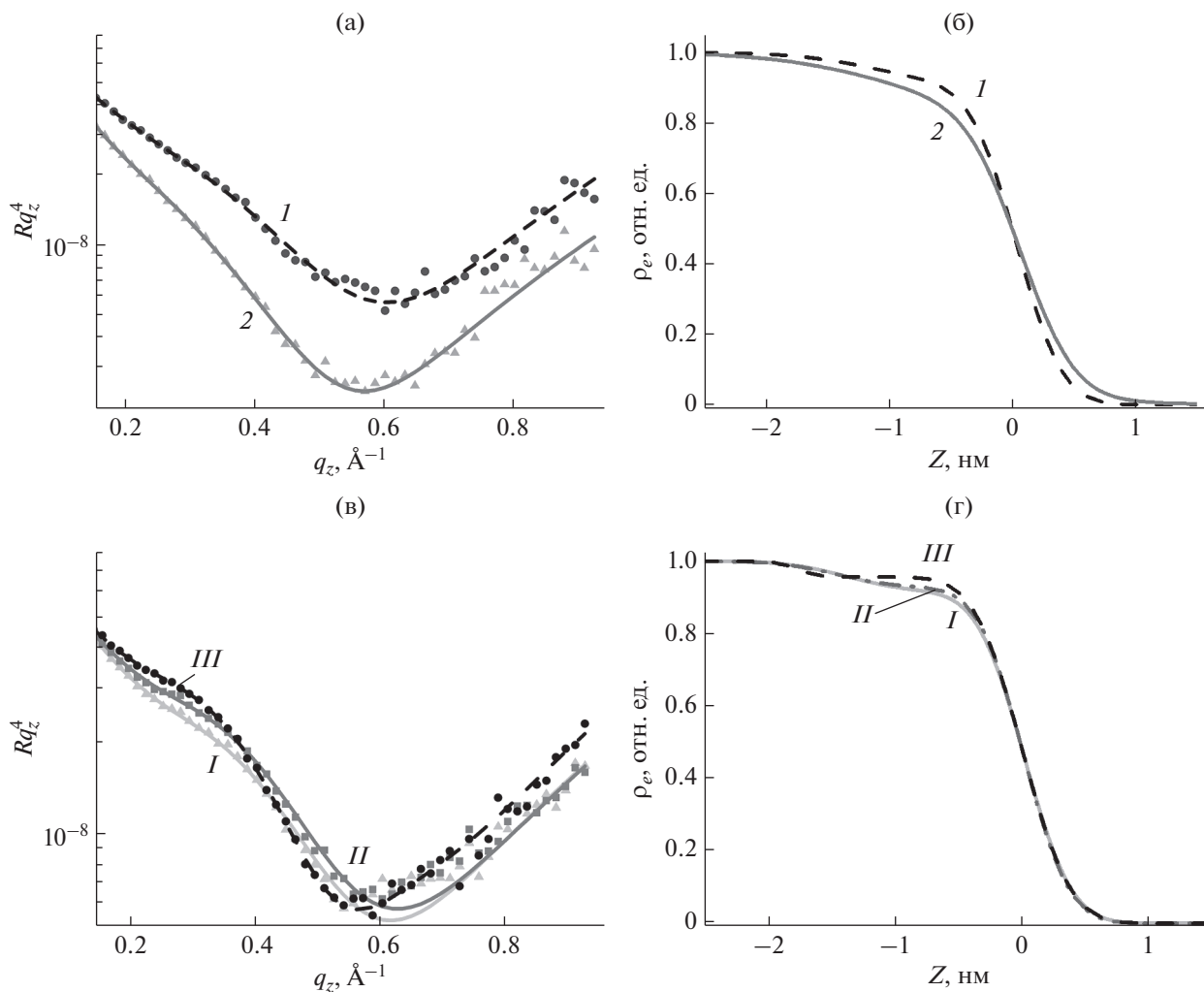


Рис. 2. Результаты исследований при вакуумном отжиге до 350°C после промывки в ультразвуковой ванне: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образца без промывки (I), с промывкой (2) при комнатной температуре в вакуумной камере, при нагреве до 300 (I), 350°C (II), после охлаждения (III). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_z^4 . Точки – эксперимент, линии – расчет.

блюдается увеличение толщины слоя за счет присутствия остатков травителя.

В дальнейшем образцы были подвергнуты отжигу при 350°C (время нагрева 1.5 ч, выдержива-

Таблица 4. Параметры при 25°C модели слоя на поверхности подложки после травления

Время травления, с	d , нм	ρ_e	σ_z , нм	χ^2
2	1.2	0.57	0.60	1.3
4	0.7	0.77	0.42	1.4
6	0.9	0.50	0.31	1.2
12	1.1	0.73	0.38	2.2

Примечание: d – толщина слоя, ρ_e – электронная плотность слоя относительно подложки, σ_z – шероховатость приповерхностного слоя.

ние при температуре 350°C в течение 5 мин) и последующему охлаждению до комнатной температуры (25°C) с напуском воздуха в термовакуумную ячейку. Экспериментальные рефлектометрические кривые (рис. 3в, 3г) хорошо описываются упрощенной моделью – подложкой без дополнительных подслоев, что говорит о том, что нарушенный слой был удален путем травления, а слой из остатков травителя испарился после отжига. В табл. 5 приведены значения среднеквадратичной шероховатости подложек после травления, отжига при 350°C и последующего охлаждения. После отжига шероховатость поверхности образцов, протравленных в течение 2 и 4 с, уменьшается, что можно объяснить испарением остатков водного раствора травителя. У образцов со време-

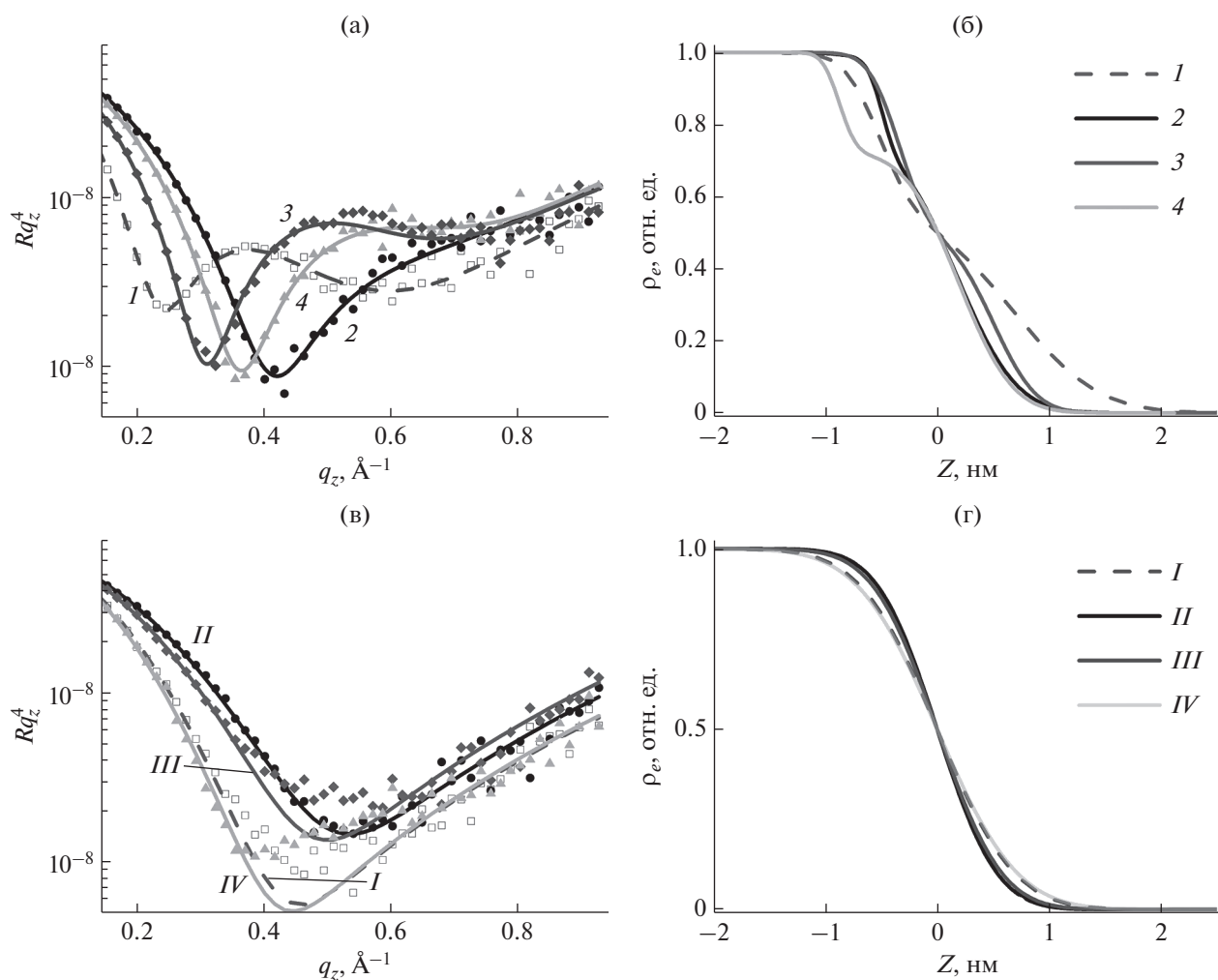


Рис. 3. Результаты исследований при травлении и последующем вакуумном отжиге до 350°C: а, в – кривые рентгеновской рефлектометрии; б, г – соответствующие им профили электронной плотности по глубине образцов после травления в течение 2 (1, I), 4 (2, II), 6 (3, III) и 12 с (4, IV), полученные при комнатной температуре (1–4) и после нагрева и охлаждения до комнатной температуры (I–IV). Для наглядности кривые рентгеновской рефлектометрии нормированы на q_z^4 . Точки – эксперимент, линии – расчет.

нем травления 6 и 12 с шероховатость увеличивается, что, возможно, связано с удалением слоя толщиной больше 1.5 нм и образованием пустот вследствие неоднородности травления поверхности кремния.

Таблица 5. Среднеквадратичная шероховатость подложек (σ_z) после травления, отжига при 350°C и последующего охлаждения

Время травления, с	σ_z , нм	χ^2
2	0.54	2.7
4	0.42	1.8
6	0.45	2.9
12	0.56	4.1

Данные рентгеновской рефлектометрии показывают, что оптимальным временем травления изученных образцов является 4 с – наблюдается наименьшая шероховатость подложки и наиболее резкая граница раздела (рис. 3а, 3б, табл. 5). В результате после травления и отжига удается получить очищенную от примесных и органических загрязнений подложку с шероховатостью 0.42 нм и удалить приповерхностный слой, наблюдаемый в образцах кремниевых пластин до травления (рис. 3в, 3г, табл. 5). Стоит отметить, что электронная плотность подложек после травления в течение 2 и 12 с и отжига при 350°C заметно меньше, чем при длительности травления 4 и 6 с. И профиль электронной плотности имеет более “размы-

тые” границы раздела в первом случае по сравнению со вторым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния вакуумного отжига, очистки в ультразвуковой ванне и травления поверхности кремниевых подложек на структуру приповерхностного слоя методом рентгеновской рефлектометрии. Показано, что предварительная очистка в ультразвуковой ванне без последующего отжига удаляет легко растворимые в этаноле органические загрязнения, но увеличивает шероховатость приповерхностного слоя подложки на 0.05 нм. Отжиг при температуре 150°C выпаривает водную составляющую приповерхностного слоя и позволяет получить поверхность подложки с шероховатостью 0.28 нм. Отжиг при температуре 350°C дополнительно очищает поверхность от более тяжелых (преимущественно органических) загрязнений и позволяет выявить приповерхностный нарушенный слой толщиной 1.5 нм с шероховатостью 0.3 нм.

Применение обработки поверхности кремниевых пластин в виде травления со скоростью 1 нм/с в течение 4 с и последующего отжига при 350°C позволяет получить очищенную подложку без приповерхностного слоя с шероховатостью 0.42 нм.

Кремниевые подложки с модифицированной вышеуказанным образом поверхностью могут быть использованы при нанесении и изучении органических и гибридных планарных наносистем (в том числе слабо рассеивающих рентгеновское излучение), что позволит повысить точность определения параметров их слоистой структуры и исследовать влияние поверхности подложки на формирование тонких пленок.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035) в части подготовки образцов и реализации экспериментов, а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12043 мк) в части развития вычислительных методов анализа рентгеновских данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morita M., Ohmi T., Hasegawa E., Kawakami M., Ohwada M.* // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 1272.
2. *Bauza D.* // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Imprint: Academic Press, 2001. P. 115.
3. *Wallace W.E., Wu W.L., Carpio R.A.* // Thin Solid Films 1996. V. 280. P. 37.
4. *Teichert C., MacKay J.F., Savage D.E., Lagally M.G., Brohl M., Wagner P.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66. P. 2346.
<https://doi.org/10.1063/1.113978>
5. *Sinha S.K.* // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 1996. V. 1. Iss. 5. P. 645.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80046-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80046-5)
6. *Благов А.Е., Васильев А.Л., Голубева А.С., Иванов И.А., Кондратьев О.А., Писаревский Ю.В., Пресняков М.Ю., Просеков П.А., Серегин А.Ю.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 3. С. 356.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114030059>
7. *Благов А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М., Климов Е.А., Кондратьев О.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Пушкарев С.С., Серегин А.Ю., Ковальчук М.В.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355.
<https://doi.org/10.7868/S002347611703002X>
8. *Ковальчук М.В., Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Марченкова М.А., Ополченцев А.М., Писаревский Ю.В., Просеков П.А., Серегин А.Ю.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 4. С. 650.
<https://doi.org/10.7868/S0023476117040129>
9. *Благов А.Е., Дьякова Ю.А., Ковальчук М.В., Кон В.Г., Марченкова М.А., Писаревский Ю.В., Просеков П.А.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 366.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116030048>
10. *Alekseev A., Ihalainen P., Ivanov A., Domnin I., Rosqvist E., Lemmetyinen H., Vuorimaa-Laukkanen E., Peltonen J., Yuz'min S.* // Thin Solid Films. 2018. V. 645. P. 108.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.10.018>
11. *Бойкова А.С., Дьякова Ю.А., Ильина К.Б., Марченкова М.А., Серегин А.Ю., Просеков П.А., Волковский Ю.А., Писаревский Ю.В., Ковальчук М.В.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 703.
12. *Фоломешкин М.С., Бойкова А.С., Волковский Ю.А., Марченкова М.А., Просеков П.А., Серегин А.Ю.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 851.
13. *Kovalchuk M.V., Boikova A.S., Dyakova Yu.A., Ilina K.B., Konarev P.V., Marchenkova M.A., Pisarevskiy Yu.V., Prosekov P.A., Rogachev A.V., Seregin A. Yu.* // Thin Solid Films. 2019. V. 677. P. 13.
14. *Hou Y., Jaffrezic-Renault N., Martelet C., Tlili C., Zhang A., Pernollet J.-C., Briand L., Gomila G., Errachid A., Samitier J., Salvagnac L., Torbiéro B., Temple-Boyer P.* // Langmuir. 2005. V. 21. Iss. 9. P. 4058.
<https://doi.org/10.1021/la0471801>
15. *Kern W.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. Iss. 6. P. 1887.
16. http://www.telstv.ru/?page=ru_silicon_wafers.
17. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. Iss. 2. P. 359.
18. *Marquardt D.W.* // J. Soc. Industr. Appl. Math. 1963. V. 11. Iss. 2. P. 431.

X-Ray Reflectometry Study of the State of the Surface Layer of Polished Silicon Substrates Depending on the Methods of Their Cleaning

Yu. A. Volkovsky^{1,2,*}, A. Yu. Seregin^{1,2}, M. S. Folomeshkin^{1,2}, P. A. Prosekov^{1,2}, M. D. Pavlyuk¹,
Yu. V. Pisarevsky^{1,2}, A. E. Blagov^{1,2}, and M. V. Kovalchuk^{1,2,3}

¹*Institute of Crystallography FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia*

²*National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow, 123182 Russia*

³*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, 199034 Russia*

**e-mail: irlandez08@yandex.ru*

The state of the surface layer of polished silicon substrates and the effect of surface cleaning procedures, such as washing in an ultrasonic bath, etching, and vacuum annealing, was studied. The X-ray reflectivity technique was used to determine the root-mean-square roughness, thickness, and density of the damaged near-surface layer. It was shown that the substrates had a surface damaged layer 1.5 nm thick, which was most pronounced after annealing at 350°C. Based on the etching procedures and subsequent vacuum annealing, an approach is proposed for cleaning the surface from contaminants, a damaged layer and obtaining substrates with a root-mean-square roughness $\sigma_z = 0.42$ nm. This approach can be used, in particular, for the deposition of thin organic films.

Keywords: X-ray reflectivity, roughness, silicon substrate, surface, annealing, damaged layer.