

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В.ШУБНИКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

*На правах рукописи*

СЕРЕГИН АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЛОИСТЫХ СИСТЕМ  
МЕТОДОМ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
член-корреспондент РАН  
М.В. Ковальчук

Москва 2013

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....  | 5  |
| ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....   | 16 |
| 1.1 Исследование слоистых систем на твердых подложках .....   | 18 |
| 1.1.1 Рентгеновская рефлектометрия .....  | 18 |
| 1.1.2 Стоячие рентгеновские волны .....   | 21 |
| 1.2 Исследование слоистых систем на поверхности жидкости .....  | 25 |
| 1.2.1 Рентгеновская рефлектометрия .....  | 25 |
| 1.2.2 Стоячие рентгеновские волны .....   | 28 |
| 1.3 Синхротронные станции, проводящие эксперименты на жидкости .....  | 31 |
| Выводы к главе 1 .....  | 34 |
| ГЛАВА II. РАЗВИТИЕ АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ НА<br>СТАНЦИИ «ЛЕНГМЮР» ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО<br>ИЗЛУЧЕНИЯ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» ДЛЯ<br>ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ НА СТАНЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ<br>ОБРАЗЦОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И НА ТВЕРДЫХ<br>ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН ..... | 36 |
| 2.1 Описание синхротронной станции «Ленгмюр» .....  | 37 |
| 2.2 Создание программы для управления системами регистрации<br>экспериментальных данных .....   | 40 |
| 2.3 Разработка программ для управления рентгенооптическими элементами<br>и узлами и обеспечения синхронизации их работы .....   | 43 |
| 2.4 Разработка и апробация рентгенооптической схемы регулировки угла<br>падения пучка синхротронного излучения на поверхности ленгмюровской<br>ванны .....  | 45 |
| 2.5 Разработка методики юстировки схемы регулировки угла падения пучка<br>синхротронного излучения на поверхности ленгмюровской ванны .....   | 47 |
| 2.6 Разработка программы для моделирования и обработки данных<br>рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области<br>полного внешнего отражения .....  | 49 |

|  |    |
|--|----|
| 2.6.1 Расчет поляризуемости слоев .....  | 50 |
| 2.6.2 Расчет рефлектометрии на основе рекуррентных соотношений<br>Парратта .....   | 51 |
| 2.6.3 Расчет распределения интенсивности стоячей рентгеновской волны и<br>угловой зависимости выхода флуоресценции .....   | 54 |
| 2.6.4 Размытия межслойных границ .....   | 56 |
| 2.6.5 Обработка экспериментальных данных .....   | 57 |
| Выводы к главе 2.....  | 58 |
| <b>ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В МОНОСЛОЯХ<br/>ЦИНК СОДЕРЖАЩЕЙ ПОРФИРИН - ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ДИАДЫ НА<br/>ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОЙ СУБФАЗЫ И ПРИ ИХ ПЕРЕНОСЕ НА<br/>ТВЕРДУЮ ПОДЛОЖКУ .....</b>  |    |
| 3.1 Исследуемые образцы .....  | 59 |
| 3.2 Исследование монослоев на поверхности жидкой субфазы .....   | 62 |
| 3.3 Исследование монослоев, перенесенных на кремниевые подложки .....  | 67 |
| 3.3.1 Описание синхротронной станции КМС-2 (BESSY-II, Берлин).....   | 68 |
| 3.3.2 Описание лабораторного рентгеновского дифрактометра SmartLab<br>(ИК РАН, Москва) .....   | 71 |
| 3.3 Выводы к главе 3.....  | 78 |
| <b>ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В<br/>МНОГОСЛОЙНЫХ Si/Ge СИСТЕМАХ .....</b>   |    |
| 4.1 Исследуемые образцы .....  | 80 |
| 4.2 Проведение эксперимента. Результаты эксперимента.....  | 81 |
| Выводы к главе 4.....  | 95 |
| <b>ГЛАВА V. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И<br/>ФАЗОВОГО СОСТАВА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОИСТЫХ<br/>СТРУКТУРАХ ALPDRE ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ<br/>КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ <math>i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}</math> В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА<br/>.....</b> |    |
|  | 97 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 5.1 | Исследование процесса перемешивания слоев Pd и Re при образовании квазикристаллической фазы $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ в результате постадийного вакуумного отжига ..... | 98  |
| 5.2 | In-situ исследование изменения фазового состава при образовании квазикристаллической фазы $i\text{-AlPdRe}$ в результате вакуумного отжига...  | 113 |
|     | Выводы к главе 5.....  | 119 |
|     | ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....  | 120 |
|     | ЛИТЕРАТУРА .....   | 122 |

## ВВЕДЕНИЕ

В современном материаловедении тонкопленочные планарные системы представляют собой одно из наиболее интенсивно развиваемых направлений, так как последовательная комбинация веществ с различными физическими свойствами позволяет формировать структуры и системы с управляемыми функциональными свойствами [1, 2]. Например, квантовые точки, формирующиеся в полупроводниковых гетероструктурах, являются крайне перспективными для создания на их основе оптоэлектронных устройств [3], а квазикристаллические тонкопленочные покрытия и пленки могут быть применены для улучшения прочностных, антикоррозионных и адгезионных свойств, и характеристик материалов [4].

Органические и биоорганические тонкопленочные системы, а также гибридные структуры на их основе, включающие в себе неорганические компоненты, получают все большее распространение в самых различных областях (оптические и электронные компоненты, сенсоры, фильтры, фотовольтаические элементы) [2, 5]. Одно из перспективных и актуальных применений органических и биоорганических слоистых систем – моделирование биомембран для изучения различных биофизических и биохимических процессов, протекающих в клетках. При этом целесообразно исследование таких систем на поверхности жидкой субфазы, когда не нарушается конформация молекул и сохраняется их функциональная активность [6-8].

При разработке и изучении подобных систем возникает необходимость проведения структурных исследований с целью изучения процессов самоорганизации, интердиффузии элементов, характеристики степени совершенства границ раздела. Для этого применяется широкий спектр методик, основанных на взаимодействии излучения с веществом: рассеяние электронов, нейтронов, рентгеновских лучей, а также, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия и др. Особо следует выделить рентгеновские

методики, так как они позволяют проводить неразрушающие структурные исследования, сканируя тонкопленочные системы по глубине [9].

Отдельное место среди них занимают фазочувствительные методы, в частности, метод стоячих рентгеновских волн [10, 11]. Его применение позволяет получить профили распределения атомов разного сорта по глубине структуры, что особенно актуально для изучения многокомпонентных систем. Характерные толщины слоев тонкопленочных систем лежат в нанометровом диапазоне, что обуславливает малую интенсивность полезного сигнала. Лабораторные рентгеновские источники не в полной мере удовлетворяют современным требованиям экспериментальных методов по яркости, энергетическому и пространственному разрешению. Таким требованиям отвечают источники синхротронного излучения, на которых создаются специализированные экспериментальные комплексы (синхротронные станции), включающие в себя различные рентгенооптические элементы, гониометры, детекторы. Для проведения на них исследований необходимо создание и модификация методик и систем автоматизированного управления с учетом специфики исследуемых объектов и реализуемых экспериментальных методов.

### **Цели работы:**

- Развитие аппаратно-методической базы на станции «Ленгмюр» источника синхротронного излучения Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ) для возможности проведения на станции исследований сложных структур на поверхности жидкости и на твердых подложках методом стоячих рентгеновских волн.
- Исследование особенностей строения и фазового состава технически важных неорганических и органических многокомпонентных слоистых структур с использованием синхротронных и лабораторных источников рентгеновского излучения.

В ходе выполнения диссертационной работы решались следующие **задачи:**

1. Разработка рентгенооптической схемы регулировки угла падения пучка на поверхность ленгмюровской ванны на синхротронной станции «Ленгмюр».

2. Создание для синхротронной станции «Ленгмюр» программного комплекса управления оптическими элементами, сцинтилляционным и энергодисперсионным детекторами.

3. Развитие методических подходов для проведения на синхротронной станции «Ленгмюр» исследований органических систем на поверхности жидкости, а также систем на твердых подложках методом стоячих рентгеновских волн.

4. Исследование особенностей структуры монослоя цинк содержащей порфиринов - фуллереновой диады на поверхности жидкой субфазы и при его переносе на твердую подложку.

5. Исследование строения границ раздела в многослойных Si/Ge системах.

6. Изучение эволюции структуры и фазового состава тонкопленочных слоистых систем AlPdRe при формировании икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига.

#### **Научная новизна:**

1. Разработана рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости и методика ее юстировки для проведения на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт» экспериментов по исследованию образцов на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн.

2. Определена преимущественная ориентация монослоев порфиринов - фуллереновой диады ZnDHDбее на поверхности жидкой субфазы и при переносе на твердую подложку методами Ленгмюра-Шеффера и Ленгмюра-Блоджетт.

3. Определены закономерности изменения характера границ раздела в многослойных периодических Si/Ge системах, выращенных методом

низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, при увеличении толщины слоев Ge.

4. Установлены закономерности эволюции структуры и фазового состава в тонкопленочных слоистых структурах AlPdRe при формировании икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига.

**Научная и практическая значимость:** Полученное распределение электронной плотности и атомов германия по глубине Si/Ge многослойных систем дает возможность уточнить механизмы формирования нанометровых Ge – островков. Такие системы являются перспективной основой для создания элементной базы СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств.

Результаты изучения процесса перемешивания слоев и изменения фазового состава при формировании квазикристаллической фазы  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига тонкопленочных слоистых систем AlPdRe важны для понимания фазовых превращений в данной системе и могут быть использованы для отработки технологии получения тонкопленочных квазикристаллических покрытий.

Полученные данные об ориентации молекул в монослоях порфирина - фуллереновой диады ZnDHDбее на поверхности жидкой субфазы и при их переносе на твердую подложку позволили оптимизировать условия формирования подобных ленгмюровских пленок, являющихся перспективной основой для органических и гибридных фотовольтаических устройств.

Разработанные для синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт» алгоритмы и методология проведения экспериментов по исследованию образцов на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн позволили реализовывать данные эксперименты на отечественном источнике синхротронного излучения.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Методология проведения экспериментов по исследованию образцов на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн на синхротронной станции «Ленгмюр».

2. Ориентация монослоев Zn-содержащей порфирин - фуллереновой диады на поверхности жидкой субфазы и при переносе монослоев на твердую подложку.

3. Распределение атомов Ge на границах раздела в многослойных периодических Si/Ge системах, выращенных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии.

4. Структура и фазовый состав тонкопленочных слоистых систем AlPdRe при формирования икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига.

**Вклад автора.** Автором разработана методология проведения на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт» экспериментов по исследованию образцов на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн. Автором были написаны программы для управления системами регистрации и рентгенооптическими узлами синхротронной станции «Ленгмюр». При активном участии автора разработана и апробирована рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости.

При непосредственном участии автора выполнены экспериментальные исследования монослоев Zn-содержащей порфирин-фуллереновой диады, многослойных Si/Ge систем, слоистых структур AlPdRe рентгеновскими методами: рефлектометрия, стоячие рентгеновские волны, рентгенофазовый анализ.

Обработка данных рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн, и интерпретация полученных результатов проведена автором.

**Апробация.** Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на следующих семинарах и конференциях:

1. 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, XTOP (Linz, Austria, 15-19 September 2008);
2. Вторая международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)» (Великий Новгород, 1-5 сентября, 2008);
3. VII и VIII Национальная конференция «Рентгеновское синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК (Москва, 16-21 ноября 2009, Москва, 14-18 ноября 2011);
4. Международная научно-техническая конференция «Нанотехнология функциональных материалов» НФМ (Санкт-Петербург, 22-24 сентября 2010);
5. III Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (Москва, 1-3 ноября 2010);
6. Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 19-21 мая 2011);
7. XXII Congress and General Assembly International Union of Crystallography, IUCr (Madrid, Spain, 22-30 august 2011);
8. First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies, EMCMRE-1 (Marrakech, Morocco. 21-25 November 2011);
9. 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, XTOP (Saint-Petersburg, Russia, 15-20 September 2012);
10. International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials ( Nice, France, 3-5 October 2012)
11. Научные семинары в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы представлены в 20 публикациях, из которых 5 статьи в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК Министерства образования и науки РФ.

**Статьи:**

1. Серегин А. Ю., Махоткин И.А., Якунин С. Н., Ерко А. И., Терещенко Е. Ю., Шайтура Д. С., Чикина Е. А., Цетлин М. Б., Михеева М. Н., Ольшанский Е.Д. Исследование процесса термической диффузии при образовании квазикристаллической фазы в тонкопленочных системах Al-Pd-Re// Кристаллография. -2011. -Т.56. № 3. -С.533-537.

2. Махоткин И. А., Якунин С. Н., Серегин А. Ю., Шайтура Д. С., Цетлин М. Б., Терещенко Е. Ю. Исследование формирования квазикристаллической фазы Al-Pd-Re in-situ процессе отжига// Кристаллография. -2011. -Т.56. № 5. - С.980-983.

3. Карайченцев В. Г., Ковальчук М. В., Кузнецов М. Г., Мозгин А. А., Серегин А. Ю., Терещенко Е. Ю., Чистюнин В. Ф., Якунин С. Н. Система автоматизированного управления синхротронной станцией и особенности автоматизации эксперимента на станции «Ленгмюр» источника синхротронного излучения РНЦ «Курчатовский институт» //ПТЭ. -2011, №3. -С.33-45.

4. Roddatis V. V., Yakunin S. N., Vasiliev A. L., Kovalchuk M. V., Seregin A. Y., Burbaev T. M., Gordeev M. N. The microstructural and optical properties of Ge/Si heterostructures grown by low-temperature molecular beam epitaxy// Journal of Materials Research. -2013. - V.28; No.11. –P. 1432-1441.

5. Серегин А.Ю., Дьякова Ю.А., Якунин С.Н., Махоткин И.А., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н.В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. Определение преимущественной ориентации молекул в монослоях порфирина-фуллереновой диады ZnDHDбее методами стоячих рентгеновских волн и рентгеновской рефлектометрии//Кристаллография. -2013. -Т.58,№6. -С.940-945.

### Тезисы к конференциям:

1. Терещенко Е. Ю., Желудева С. И., Махоткин И. А., Серегин А. Ю., Беседин С. П., Михеева М. Н., Цетлин М. Б., Шайтура Д. С., Долгий Д. И., Ольшанский Е. Д., Ерко А. И. Исследование процесса формирования квазикристаллов в тонкопленочных наноструктурах методом стоячих рентгеновских волн// Тез. докл. II международной молодёжной научной школы-семинара «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия) » 1-5 сентября 2008.

2. Seregin A. Yu., Tereschenko E. Yu., Zheludeva S.I., Makhotkin I.A., Besedin S.P., Lider V.V., Shishkov V.A., Shilin Yu. N. Synchrotron station "Langmuir" and its possibilities for realization TR-XSW technique// Abstract 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, Linz, Austria, 15-19 september 2008.

3. Makhotkin I.A., Zheludeva S. I., Tereschenko E. Yu., Seregin A. Yu., Besedin S. P., Mikheeva M. N., Tsetlin M. B., Shaitura D. S., Dolgii D. I., Ol'shanskii E. D., Erko A. I. A TR-XSW study of quasicrystal formation in layered nanostructures under heat treatment // Abstract 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, Linz, Austria, 15-19 september 2008.

4. Якунин С. Н., Терещенко Е. Ю., Серегин А. Ю., Махоткин И. А. Исследование сверхрешеток Si-Ge методом стоячих рентгеновских волн // Тез. докл. VII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 16-21 ноября 2009.

5. Махоткин И. А., Терещенко Е. Ю., Серегин А. Ю., Якунин С. Н., Шайтура Д. С., Цетлин М. Б., Михеева М. Н., Ерко А. И., Zizak I., Ковальчук М.В. IN-SITU исследование формирования квазикристаллической фазы AlPdRe в процессе отжига тонкопленочных структур // Тез. докл. VII

Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 16-21 ноября 2009.

6. Серегин А.Ю., Терещенко Е.Ю., Махоткин И.А., Якунин С.Н., Шайтура Д.С., Цетлин М.Б., Михеева М.Н., Ерко А.И., Zizak I., Ковальчук М.В. Исследование процессов термической диффузии элементов Pd и Re при формировании квазикристаллической фазы в результате отжига тонкопленочных структур AlPdRe // Тез. докл. VII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 16-21 ноября 2009.

7. Роддатис В.В., Якунин С.Н., Васильев А.Л., Серегин А.Ю., Ковальчук М.В. Электронная микроскопия и рентгеновские исследования гетероструктур на основе Si/Ge, выращенных при низких температурах// Труды Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'10)». 2010. Санкт-Петербург. С. 608-609.

8. Дьякова Ю.А., Серегин А.Ю. Фотоиндуцированный перенос зарядов и пространственная ориентация молекул в органических монослоях//III Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 1-3 ноября 2010.

9. Серегин А.Ю., Терещенко Е.Ю., Ковальчук М.В. «Структурные исследования неорганических и органических слоистых планарных систем методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения» Сборник конспектов лекций и тезисы докладов второй школы молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов, Нижний Новгород 19-21 мая 2011г. С.78-80.

10. Seregin A. Yu., Makhotkin I. A. , Yakunin S .N., Shaitura D. S., Tsetlin M. B., Tereschenko E. Yu., Kovalchuk M.V. «Structural characterization of thin

ALPdRe quasicrystalline film formation during annealing process» XXII International Congress and General Assembly of the IUCr Международный кристаллографический конгресс , Мадрид, Испания, 22-30 August 2011.

11. Дьякова Ю.А., Орехов А.С., Серегин А.Ю., Якунин С.Н., Суворова Е.И., Клечковская В.В., Алексеев А.С., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Е.Ю., Лемметюйнен Х., Ковальчук М.В. «Структурные исследования органических пленок порфирина-фуллереновых диад» // VIII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, 14-18 ноября 2011, С. 107

12. Dyakova Yu.A., Orekhov A.S., Seregin A.Yu, Suvorova E.I., Alekseev A.S., Klechkovskaya V.V. , Tereshchenko E.Yu. «Donor-Acceptor Dyads Monolayers and Their Structural Investigation»// First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1) 21-25 November 2011, P 110.

13. Dyakova Yu A., Seregin A. Yu., Chembeleeva M. A., Yakunin S.N., Tereschenko E. Yu. The investigations of orientational properties of porphyrin-fullerene dyads by XSW method. 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP 2012), Saint Petersburg, Russia, 15-20 September 2012. P.221.

14. Dyakova Yu.A., Seregin A.Yu., Chembeleeva M.A., Orekhov A.S., Yakunin S.N., Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Alekseev A.S., Tereschenko E.Yu., Tkachenko N.V., Kovalchuk M.V. Structural investigations of the active layer of photovoltaic systems //International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nice, France, 3-5 October 2012. P.234.

15. Dyakova Yu. A., Seregin A.Yu., Chembeleeva M.A., Yakunin S.N., Tereschenko E.Yu. Investigation of organic monolayers by XSW method //4th Russian-German Travelling Seminar. (Берлин – Гамбург-Гренобль), 3-15 сентября 2012, стр. 4.

**Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 156 наименований. Диссертация изложена на 140 страницах, включает 19 таблиц и 36 рисунков.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Произошедший в последние десятилетия переход от объемных материалов к тонким пленкам определил развитие современного материаловедения. Начиная со второй половины XX века, идет непрерывное развитие технологий изготовления неорганических и органических тонких пленок и многослойных наноразмерных структур, так как последовательная комбинация веществ с различными физическими свойствами позволяет формировать структуры и системы с управляемыми функциональными свойствами [1, 2]. При разработке подобных систем возникает необходимость проведения структурной диагностики с целью отработки технологических процессов, выявления взаимосвязи особенностей формирования, структуры и свойств таких систем и т.п. для получения систем с контролируемыми параметрами и свойствами.

Разнообразие исследуемых объектов определило широкий спектр методов исследования, используемых для их изучения, в том числе, основанных на взаимодействии излучения с веществом: электронов, нейтронов, рентгеновских лучей, а также, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия и др. Особый интерес представляло развитие неразрушающих методик, например основанных на рассеянии, поглощении и дифракции рентгеновского излучения, так как это позволяет проводить поэтапные исследования систем по мере их изготовления или модификации в ходе технологических операций. К таким методикам относятся рентгеновская рефлектометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, малоугловое рассеяние, поверхностная дифракция в геометрии скользящих углов падения, рентгенофазовый анализ, метод стоячих рентгеновских волн. С их помощью возможно получение следующей информации об исследуемых системах: химический состав образца, распределение электронной плотности по глубине структуры, качество границ раздела и параметры слоев в многослойной структуре, латеральная двумерная упорядоченность структуры вдоль поверхности образца, геометрические параметры неровностей

поверхности образца, распределение атомов определенного сорта по глубине образца.

Одним из наиболее широко применяемых методов для исследования планарных структур является рентгеновская рефлектометрия, которая позволяет проводить исследования качества поверхности и определения параметров (шероховатостей, толщин, плотностей) планарных периодических и аperiodических наносистем. Метод основан на регистрации зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения от угла скользящего падения на поверхность исследуемой системы. При этом величина интенсивности для каждого значения угла скользящего падения сложным образом зависит от интерференции между лучами, рассеянными в слоях разной электронной плотности. Решение обратной задачи – восстановление профиля электронной плотности по нормали к поверхности позволяет судить о структурных особенностях исследуемых систем [12, 13].

Необходимость исследования нарушенных приповерхностных слоев в совершенных кристаллах полупроводников привела к становлению метода стоячих рентгеновских волн (СРВ)[10]. Данный метод основан на анализе угловых зависимостей рентгеновского отражения и выхода вторичного процесса в условиях динамической дифракции и позволяет получить информацию о положении изучаемых атомов на поверхности или в приповерхностном слое, с точностью до десятых долей ангстрема – в зависимости от периода структуры изучаемого объекта и ее совершенства [11, 14].

Исходно метод СРВ предполагал получение угловых зависимостей рентгеновского отражения и выхода вторичного излучения (в частности, флуоресцентного) в диапазоне углов падения рентгеновских лучей, отвечающих условию дифракции Брэгга–Вульфа, что сразу налагало существенные ограничения на исследуемые объекты. Так как период СРВ в условиях брэгговской дифракции определяется периодом структуры,

формирующей дифракционный пик Брэгга, данный метод позволяет исследовать только периодические структуры, на которых возможна реализация дифракции рентгеновских лучей, такие как: кристаллы [15-17], синтетические многослойные периодические структуры [18], периодические ЛБ пленки [18] или более сложные объекты – аморфные пленки, нанесенные на периодические структуры [20-22].

Потребность в исследовании слоистых систем (аперiodических многослойных структур, органические пленки) период и качество границ раздела которых не позволял использовать метод СРВ в условиях брэгговской дифракции, привела к развитию его модификации - метода СРВ в области полного внешнего отражения (ПВО). Данный метод предполагает совместную регистрацию угловых зависимостей зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода флуоресцентного излучения от образца в области скользящих углов [23-25].

В данной работе основными методами исследования были рентгеновская рефлектометрия и метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения. Ниже приведен обзор литературы по применению данных методов для изучения различным слоистым системам на поверхности жидкости и твердых подложках.

## 1.1 Исследование слоистых систем на твердых подложках

### 1.1.1 Рентгеновская рефлектометрия

Рентгеновская рефлектометрия широко применяется для исследования поверхности и проверки качества подложек. Так, использование рефлектометрии с применением синхротронного излучения позволило проследить эволюцию поверхности подложек из минерала рутила ( $\text{TiO}_2$ ) при различных технологиях полировки [26]. Было показано образование приповерхностного слоя пониженной плотности толщиной 4.0 нм, более детальный анализ позволил выявить наличие в нем градиента плотности.

В работе [26] исследовалась диффузия атомов Nb из пленок в кристаллические подложки на основе  $Y_2O_3 - ZrO_2$  при различных температурах отжига. Рентгеновская рефлектометрия применялась для изучения границ раздела NbO/Nb и Nb/подложка, был определен профиль электронной плотности по глубине структуры и параметры переходных слоев.

В [28] предложен метод подготовки пластинок слюды для возможности их использования в качестве подложек при исследовании методом рентгеновской рефлектометрии наноразмерных пленок. Приведены результаты исследования ряда пленок на подложках из слюды: Cr–Au пленка; полимер; фосфолипидный монослой.

Исследовались [29] границы раздела вода-кремний, глицерин-кремний, определены параметров граничных слоев. Проведено исследование слоя наночастиц Au на границе раздела жидкость-жидкость [30]. Модификация границ раздела Pt/Y и Au/Y, происходящие при нагреве до  $100^\circ C$ , описывается в [31].

В ряде работ рентгеновская рефлектометрия была применена для исследования процессов осаждения и роста пленок. Приведены сравнение параметров получаемых пленок Yb в зависимости от используемой технологии осаждения [32]. Для алмазоподобных пленок, полученных магнетронным напылением при комнатной температуре, изучено влияние параметров осаждения (энергии газа, используемого при напылении) на их плотность ( $1.9-3 \text{ г/см}^3$ ) [33]. Исследован процесс роста пленок Cr на Si подложках при электроннолучевом осаждении и формирование  $CrSi_2$  при последующем отжиге до температуры  $600^\circ C$  [34]. В работе [35] изучался процесс роста высококачественных эпитаксиальных пленок ZnO. Исследовалась структура тонких пленок гидрогенизированного углерода [36].

Основной областью применения метода рентгеновской рефлектометрии является определение профиля распределения электронной плотности по

глубине для неорганических [37-42] и органических [44-47] пленок и многослойных систем на их основе, монослоев на поверхности жидкости [45]. Исследовались пленки Ni толщиной 50 нм [37] и ультратонкие (менее 1 нм) пленки золота [38]. В пленках  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  по профилю электронной плотности оценивалась концентрация атомов Zr [39]. В [40] проводились исследования многослойных систем  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  общей толщиной 120 нм. Было показано, что усредненная плотность слоев ZnO отличается от плотности кристалла ZnO не более чем на 5%, в то время как усредненная плотность слоев  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 80% меньше чем у кристаллического Al. Международным Бюро Мер и Весов в рамках работы по стандартизации использования рентгеновской рефлектометрии для характеристики наноразмерных пленок были проведены сравнительные измерения многослойной системы GaAs/AlAs в 20 европейских лабораториях [41]. Исследовалась степень совершенства межслоевых границ в многослойных пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  [42]

В работе [43] исследовались органические многослойные системы, компонентов гибридной электроники Изменение структуры и морфологии поверхности бислойных липидных пленок DMPC на Si подложках при добавлении присадки из молекул NaI приведено в [44]. Показано, что добавление NaI разрыхляет пленку и приводит к увеличению способности воды проникать через нее. Исследовались монослои ДНК с буферными подслоями на поверхности жидкости [45].

Так же освещено в литературе исследования процессов диффузии и структурных модификаций в слоистых системах под внешним воздействием (температура, облучение). В работе [46] изучалась термостабильность полимерных слоев на кремниевой подложке. Так при отжиге до 100°C наблюдалось уменьшение наклона молекул относительно подложки, что сопровождалось увеличением толщины пленки и контраста в профиле электронной плотности. Исследовалась термостабильность полимерных пленок при нагреве в вакууме и в воздушной среде [47]. Описаны

структурные изменения в многослойных пленках W/Fe, происходящие при облучении высокоэнергитичными ионами золота ( $120 \text{ МэВ Au}^{9+}$ ) [48]. Было показано увеличение межслоевых шероховатостей с ростом дозы облучения. Исследовался процесс интердиффузии в 10 нм эпитаксиальных пленках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  при вакуумном отжиге [49]. Изучались структурные изменения происходящие при нагреве в многослойных периодических Mo/Si [50] и C/ $\text{V}_4\text{C}$  [51] пленках

### 1.1.2 Стоячие рентгеновские волны

Для реализации метода СРВ необходимо выполнение условий формирования стоячей рентгеновской волны при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом. Одна из угловых областей где это возможно – область полного внешнего отражения: при отражении рентгеновских лучей от плоской поверхности в области малых углов скольжения (от 0 до критического угла) над границей присутствуют две когерентных волны, сравнимых по интенсивности падающая и зеркально отраженная, интерференция между которыми приводит к формированию над отражающей поверхностью вдоль вертикальной оси z, нормальной к отражающей поверхности, сложного "замороженного" распределения интенсивности волнового поля – стоячей рентгеновской волны [52].

Независимость метода СРВ в области ПВО от периодической структуры образца позволили успешно применить его для исследования таких разнообразных слоистых систем, как многослойные неорганические [53-55] и органические пленки [56-59] (в том числе периодические пленки Ленгмюра-Блоджетт).

Так в [60] на основе сочетания метода стоячих рентгеновских волн с анализом тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения проведено исследование процесса роста фазы CoSi в системе Si/Co/Si. Изучалось осаждение атомов Au и Cu на очищенную поверхность Si [61]. Исследовались [62ф3] границы раздела пленка/подложка в системах ZnO/Si.

В работе [63] показаны возможности метода CPV в области ПВО по проведению синхротронных исследований неорганических и органических планарных систем на примере Ge слоев (толщины от 29 до 309 нм) на кремниевых подложках и 80 нм слоев полистирола на покрытых кластерами Au кремниевых подложках. Исследование морфологии и структуры пленок  $\text{CoPt}_3$  освещено в [64]. В работе [65] продемонстрированы возможности синхротронной станции КМС-2 (BESSY, Берлин) проводить исследования с высоким пространственным разрешением. В качестве примера показаны результаты исследования распределения элементов по глубине Si/W/Si слоев. Для увеличения чувствительность и точность измерений исследуемые слои были расположены между двумя пленками Au, образующими волноводную структуру. В результате было достигнуто разрешение при определении профилей распределения элементов в 1 нм.

Много работ посвящено исследованию распределения атомов металла в органических пленках. В [66] исследовались многослойные органические структуры на основе самоорганизующихся хромофорных пленок, характеризующиеся нелинейными оптическими свойствами. Пленки были сформированы на многослойных периодических Si/Mo синтетических структурах – генераторах стоячей рентгеновской волны, измерения проводились в угловом диапазоне полного внешнего отражения и в области первого брэгговского пика. Полученное распределение атомов Br показало хорошую упорядоченность и регулярность многослойных пленок. В работе [67] проводилось исследования пленок нитробензола на кремниевых подложках до и после осаждения атомов Au. В [68] изучались многослойные металлсодержащие фосфонатные пленки. Для изучения методом рентгеновской рефлектометрии пленки формировали на кремниевых подложках, для исследования методом стоячих рентгеновских волн – на многослойных периодических структурах Si/Mo. В качестве флуоресцентных маркеров применялись атомы Zr и Hf, причем пленки были сформированы так, что атомы Hf присоединялись только к последнему слою,

а атомы Zr присутствовали во всех слоях. Такое расположение атомов металла обеспечило высокую структурную чувствительность угловых зависимостей выхода флуоресценции. Проведя совместный анализ данных рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн с высокой точностью были восстановлено распределение металлов и электронной плотности по толщине пленок.

В [69, 70] на примере многослойных периодических Pt/C пленок показано, что сочетая метод рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн возможно определение величин межслоевых шероховатостей и элементного состава переходных слоев. Показана возможность исследовать процессы интердиффузии элементов в слоистых структурах [71]

В работах [72, 73] применен ряд методов для определения профилей распределения имплантированных ионов по глубине: численное моделирование в специализированных программах; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; масс-спектрометрия; стоячие рентгеновские волны в области полного внешнего отражения; обратное резерфордовское рассеяние; рентгенофлуоресцентный анализ в сочетании с химическим травлением. В качестве объектов исследования выступали кремниевые пластины, имплантированные ионами Co с дозой  $1 \times 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. В работе [74] представлена разработка Физико-Техническим институтом Германии и Национальный метрологической институт Германии методики определения распределения имплантированных ионов по глубине. Исследовалась имплантация ионов золота в многослойные периодические пленки Pt/C [75] и Pt/Ni/C [76]. Представлена конструкция спектрометра [77] для проведения исследований имплантации ионов мышьяка в слои Hf методом СРВ

Ряд [78, 79] работ посвящен исследованию аэрозольных частиц на основе метода СРВ в области ПВО и рентгенофлуоресцентного анализа.

В работе [80] рассматривается влияние вторичного возбуждения флуоресценции на ее угловые зависимости при исследовании периодических

многослойных пленок. Представлен [81], моделенезависимый подход при обработке экспериментальных данных.

## 1.2 Исследование слоистых систем на поверхности жидкости

### 1.2.1 Рентгеновская рефлектометрия

Ряд работ посвящен развитию метода рентгеновской рефлектометрии для исследования органических систем на поверхности жидкости. В работе [82] применен новый подход по уточнению данных, полученных при исследовании липидных монослоев на основе фосфолипида димиристоил фосфатидной кислоты (ДМФК) на поверхности воды. Дополнение используемой ранее двухслойной модели функциями распределения пространственной организации надмолекулярных фрагментов головных групп позволило получить детальную информацию о структурной организации липидов. В работе [83] представлен обзор последних достижений в разработках новых экспериментальных схем, позволяющих провести точные измерения ширины межфазных слоев на границе раздела вода/масло. Приведены примеры исследования упорядочения поверхностно-активных веществ, адсорбированных на границе раздела.

Одним из типичных объектов исследования являются пленки на основе полимеров. Так в [84] исследовались анионные амфифильные диблок-сополимеры на поверхности воды. Было показано, что монослой разделяется на два подслоя: более плотную гидрофобную верхнюю часть и гидрофильную нижнюю. Влиянию pH водной среды на структуру подобных пленок освещено в [85]. Проведено исследование влияние концентрации соли на структуру полимерных монослоев, формировался на водном растворе NaCl [86]. Исследовались амфифильные триблок-сополимерные пленки методом рентгеновской рефлектометрии и измерения поверхностного давления [87]. Наблюдалась перестановка полимерных цепочек с горизонтальной ориентации на вертикальную на границе раздела воздух/жидкость.

Применение антимикробных пептидов (AP), как антибиотиков нового поколения требует комплексного исследования взаимодействия этих

пептидов с клеточной мембраной (СМ). Подобные исследования представлены в [88]. Изучалась структура и жесткость на изгиб фосфолипидных монослоев, сформированных на границе раздела гексадекан/вода в присутствии или отсутствии антимикробных пептидов. Полученные в работе результаты показали, что за счет взаимодействия между монослоем и пептидом, жесткость на изгиб уменьшается после инъекции пептида.

Рентгеновская рефлектометрия активно применяется для исследования молекул ДНК. Приведены результаты [89], которые свидетельствуют о формировании комплекса ДНК с цвиттерионным монослоем дипальмитоил фосфатидилхолина (ДПФХ) на границе воздух-вода в присутствии катионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Показано, что присутствие катионов  $\text{Ca}^{2+}$  имеет важное значение для формирования такого комплекса. Полученная структура исследовалась методом рентгеновской рефлектометрии и эллипсометрии. Показано, что ДНК сохраняет форму двойной спирали при подключении к цвиттерионному монослою липидов. В [90, 45] представлены структурные и спектроскопические исследования комплексов, образованных при прикреплении ДНК к лангмюровским слоям, в частности, октадециламину. Обнаружено, что в присутствии аминокислот даже если субфаза содержит ДНК в своей родной форме в виде двойной спирали, формирующийся комплекс состоит из денатурированной, одноцепочечной ДНК, напротив более общего случая, в котором образуется комплекс с ДНК в своей родной, двухцепочечной форме. Полученный результат подтверждается также ИК-Фурье спектроскопией и эллипсометрическими исследованиями. Обнаруженный эффект может быть использован для создания датчика ДНК.

Химические реакции, протекающие на границе раздела с водой, определяются пограничным слоем, нанометровой толщины, свойства которого могут отличаться от объемных свойств соответствующих фаз. Применение рентгеновской рефлектометрии расширяют возможности подобных структурных исследований. В работе [91] изучалось средство

двухвалентных ионов ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ) в водных растворах к заряженной поверхности фосфатидной кислоты (РА). Для определения плотности распределения заряда на границе воздух/вода был сформирован монослой ДМФК. Обнаружено, что для растворов чистых солей ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{BaCl}_2$ ) при концентрациях  $10^{-3}$  М число связанных ионов на границе достигает насыщения. Результаты показывают более высокое сродство РА для Са по сравнению с Ва. Для растворов  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$  в соотношении 1:1 соотношение концентрации ионов на границе составляет 4:1. Исследовалась абсорбция органических веществ на границе раздела гексан/вода [92].

Проведены структурные исследования моделей биологических мембран на основе аминокислотного пептида на границе раздела твердое тело/жидкость [93]. Получена информация о структуре границы раздела с разрешением 0.1 нм. В работе [94] показаны использование рентгеновских лучей с энергией 18 кэВ для рефлектометрических исследований фосфолипидных мембран на границе раздела твердое тело/жидкость. Исследовались две различные мембранные системы: однокомпонентная на основе 1,2-диолеоил-sn-глицеро-3-фосфохолин (DOPC); двухкомпонентная (1 к 9) - 1,2-дилаурил-sn-глицеро-3-фосфохолин (DLPC), 1,2-дистеарил-sn-glycerо-3-фосфохолин (DSPC). Проведено сравнение полученных результатов с проводимыми ранее исследованиями данных систем методом нейтронной рефлектометрии. Так, более широкий динамический диапазон измерений позволил с гораздо большей точностью определить распределение плотности по глубине мембран. Предложена [29] новая экспериментальная схема измерения коэффициента отражения  $R$  рентгеновского излучения от границы раздела жидкость/твердое тело в диапазоне углов полного внешнего отражения. С помощью разработанной схемы измерены угловые зависимости  $R$  для границ раздела вода/кремний и глицерин/кремний и определены параметры граничных слоев.

Исследовались монослой липополисахаридов (LPS) в качестве модели внешней оболочки бактерии *Pseudomonas aeruginosa* [95]. Восстановленные

профили плотности показывают, что присутствие  $\text{Ca}^{2+}$  ионов вызывает значительные изменения в конформации заряженных полисахаридных головных групп. Изучена [96] внутренняя структура пространственно стабилизированных магнитных жидкостей на водной и масляной основе непосредственной близости от границе раздела жидкость/воздух. Было установлена существенная неоднородность распределения магнитных наночастиц в приграничном слое.

В [97] рассматриваются особенности экспериментальных методов на основе рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения, с помощью которых проводятся исследования границы раздела с жидкостью. В частности, рассматривается структура приграничных водных слоев и то, также их зависимость от свойств подложки основных классов минералов: оксидов, карбонатов, сульфатов, фосфатов, силикатов, галогенидов и хроматов. Результаты, полученные рентгеновскими методами, сравниваются с результатами других структурных и спектроскопических методов.

### 1.2.2 Стоячие рентгеновские волны

В работах [98, 99] описано исследование содержащих металлы монослоев фталоцианина и фосфолипида на поверхности жидкости. Полученные данные позволили получить информацию о распределении ионов металлы в монослоях.

Метод стоячих рентгеновских волн был применен для исследования процессов самоорганизации в протеин - липидных пленках на поверхности жидкости [6]. Численный анализ данных флуоресценции позволил найти положение атомов P, Zn и Ni и получить информацию о распределении фосфолипидов (содержащих P ионов) и молекул белка (содержащего ионы Zn) по глубине пленки.

В [7] исследовались процессы самоорганизации в сформированных на поверхности субфазы протеиновых пленках на основе щелочной фосфатазы и ферментов оксидазы глюкозы. Определен состав биоорганических систем.

Было установлено, что ионы металла из сверхчистой воды спонтанно добавляются в белковые пленки, сформированные на поверхности жидкости. Анализ экспериментальных данных позволил определить положение ионов металла, включенных в следовых количествах из воды субфазы в пленки. Было показано, что белковые молекулы самоорганизуются в отдельном слое, без молекул фосфолипидов. Установлено, что в полученных белково-липидных пленках, интенсивность волнового поля характеризуется резонансным усилением, что приводит к повышению интенсивности выхода флуоресценции от атомов.

Проведены исследования влияния токсичных реагентов (тяжелые металлы, мочевины) на белково-липидные пленки на поверхности жидкости [8]. Представленные исследования биоорганических пленок на жидкости наглядно демонстрируют возможности метода XSW в исследовании механизма повреждения токсичными веществами белково-липидной модели клеточной мембраны в состоянии, приближенном к естественным условиям для функционирования клеточных биомембран. Анализ угловых зависимостей выхода флуоресценции позволил определить положение белковых молекул. Показано, что даже малые дозы токсичных веществ существенно влияют на молекулярную организацию белково-липидных пленок. Определено, что малые дозы мочевины (не вызывая денатурацию белковых молекул) значительно влияют на процесс адсорбции металла белковой макромолекулы, изменяя микро элементарный состав биоорганических систем. Предложен механизм данного явления: мочевина вызывает конформацию молекулы белка, что делает доступнее центры адсорбции.

В [100] СРВ, сформированная при помощи расположенной в водной субфазе золотой пластины, применялась для исследования обратимости образования ионных связей на границе раздела мембрана/жидкость. Для полимеризованного фосфолипидного монослоя на поверхности разбавленного раствора хлорида Zn измерялось изменение распределения

атомов цинка при изменении рН раствора от 5.8 до 2.0 и обратно до 5.8. Так получено, что при повышении концентрации ионов  $H^+$  (изменении рН с 5.8 до 2.0) количество Zn в приповерхностном слое уменьшилась с  $1.4 \cdot 10^{13}$  до  $1.0 \cdot 10^{12}$  ион/см<sup>2</sup>. При обратном изменении рН концентрация Zn на границе раздела возвратилась к предыдущему значению. Исследовалось распределение ионов брома на границе поверхностно-активного вещества цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ) с жидкостью [101].

Для исследования биологических систем интенсивно используется адсорбция полинуклеотидов на отрицательно заряженную поверхность посредством двухвалентных ионов [102]. Анализ механизмов адсорбции проводили с помощью модели, учитывающей влияния рН на плотность поверхностных зарядов и взаимодействие между двухвалентными ионами и поверхностными группами. Проведено исследования адсорбции полиуридиловой кислоты, содержащей ртуть, из раствора хлорида Zn на гидроксильную отрицательно заряженную поверхность кремния. Получены данные по *in situ* изменениям профилей распределения атомов Hg и Zn по глубине.

В [103] были проанализированы рентгеновские стоячие волны, создаваемые в условиях полного внешнего отражения на различных типах интерфейсов, с целью определения вертикального распределения интерференционного контраста. Такой контраст между узлами и пучности поля имеет большое значение для интерпретации кривых флуоресценции. Исследования проводились при энергии от 10 до 15,5 кэВ на серии образцов: кремниевые пластины, покрытые наночастицами, полимерные слои и пленки жидкости, содержащей ионы.

Методом стоячих рентгеновских волн изучалась осаждение атомов Rb и Sr из водного раствора на поверхность рутила (110) [104]. Проведенные исследования показали, что применение метода СВ для изучения процессов адсорбции на границе жидкость/твердое тело (используется стоячая рентгеновская волна, возникающая в условиях дифракции на

кристаллической основе) позволяет прецизионно, в том числе и *in situ*, определять положения ионов. В [105] представлено исследование методом СРВ активности минеральных поверхностей при контакте с водными растворами, содержащими ионы металлов. Получены данные для *in situ* адсорбции Pb(II) и Pb(II)/Se(VI) на поверхность  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) и (1-102). Показано, что  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с ориентацией (1-102) имеет большее сродство к Pb, чем (0001). Присутствие ионов Se приводит к значительному увеличению адсорбции Pb для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1-102) и не оказывает значимого влияния для  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001). В [106] описывается подход по прямому определению трехмерного распределения элементов на границе раздела с жидкостью с разрешением 0.1 нм без использования стартовых моделей. Данный метод применен для получения распределения ионов Sr<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Y<sup>3+</sup>, адсорбированных на поверхность рутила(110). На примере адсорбция соединения селена (SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) на поверхность гематита (100) исследовались трехмерные структуры адсорбционных комплексов на поверхностях минералов [106].

Исследовалось [108] взаимодействие ионов на границе раздела монослой/жидкость. Приведены данные для пленок на основе бегеновой кислоты на субфазе, содержащей различные ионы K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>. В [109] исследовалось распределение ионов на границе раздела кремний/водный раствор Вг и Rb, при рН в диапазоне 2.2 до 9.

Поведено исследование распределения наночастиц золота на границе раздела жидкость-жидкость при сжатии [110].

### 1.3 Синхротронные станции, проводящие эксперименты на жидкости

Обзор профильных зарубежных синхротронных станций показывает, что для исследования органических и биоорганических систем на поверхности жидкости с использованием рентгеновского излучение возможно применение следующих методов:

1. Рентгеновская рефлектометрия. Метод, чувствительный к распределению электронной плотности структуры по глубине. Позволяет получить данные о качестве границ, толщине слоев и диэлектрических свойствах. Для его реализации требуется относительно большой диапазон углового сканирования по образцу.

2. Метод стоячих рентгеновских волн. Метод, сочетающий в себе высокое пространственное разрешение рентгеновской рефлектометрии и селективность флуоресцентного анализа. Дает информацию о распределении в пленке по глубине атомов определенного сорта. Для его реализации требуется очень высокая степень монохроматизации пучка и высокая точность углового позиционирования в геометрии скользящих углов падения.

3. Поверхностная дифракция в геометрии скользящих углов падения. Данный метод позволяет из экспериментальных данных восстановить параметры упорядоченной двумерной структуры. Для его реализации требуется относительно большой диапазон углового сканирования по образцу, наличие щелей Соллера и возможности сканирования детектором вокруг нормали к образцу.

4. Малоугловое рассеяние. Метод дает информацию об усредненных по поверхности геометрических размерах и формах неровностей поверхности образца. Для его реализации требуется относительно большой диапазон углового сканирования.

5. Рентгенофлуоресцентный анализ в области полного внешнего отражения. Позволяет определить химический состав поверхности образца.

В мире существует только порядка двух десятков синхротронных станции, где возможна реализация измерений на жидкости, часть из них рассмотрена в таблице 1.1.

**Таблица 1.1** – Синхротронные станции, проводящие эксперименты на жидкости [111-113].

| Станция | Синхротрон        | Источник          | Реализуемые методы в соответствии с приведённом выше списком |
|---------|-------------------|-------------------|--|
| ID10B   | ESRF, Франция     | Ондулятор         | 1, 2, 3, 4, 5  |
| 15-ID-C | APS, США          | Ондулятор         | 1,2, 3, 4  |
| 9-ID-C  | APS, США          | Ондулятор         | 1, 3, 4  |
| 6-ID-B  | APS, США          | Ондулятор         | 1, 3, 4, 5   |
| BW1     | HASYLAB, Германия | Ондулятор         | 1, 3, 4  |
| D4.1    | HASYLAB, Германия | Поворотный магнит | 1, 3   |
| X19C    | NSLS, США         | Поворотный магнит | 4  |
| X22B    | NSLS, США         | Поворотный магнит | 1, 3, 4  |

При исследовании жидких образцов возникает необходимость применения специализированных рентгенооптических узлов, так как в отличие от твердотельных образцов, когда угловые зависимости получают, вращая образец вокруг оси пучка СИ, исследования на свободной поверхности жидкости требуют изменения угла падения самого пучка на образец. Данное требование делает оптическую систему отклонения рентгеновского пучка одним из ключевых элементов экспериментальной установки.

Проведенный обзор показывает, что на большинстве станций основными методами являются: рентгеновская рефлектометрия, поверхностная дифракция и малоугловое рассеяние. Необходимо отметить, что только на

нескольких из них можно проводить исследования методом стоячих рентгеновских волн.

### Выводы к главе 1

Рентгеновская рефлектометрия является одним из наиболее распространенных неразрушающих методов диагностики слоистых планарных систем. При регистрации угловой зависимости зеркальной компоненты отражения рентгеновского излучения величина интенсивности при каждом значении угла сложным образом зависит от интерференции лучей, рассеянных в слоях разной электронной плотности в поперечном сечении слоистой структуры. Анализ данных рефлектометрии позволяет получать информацию о качестве поверхности и определять параметры слоев и границ раздела планарных систем – шероховатости, толщины, плотности.

Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения основан на одновременной регистрации угловых зависимостей зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода рентгеновской флуоресценции. Форма угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения несет информацию о распределении электронной плотности по глубине, определяющей картину волнового поля стоячей волны. Угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции определяется как профилем распределения атомов определенного сорта по глубине, так и распределением интенсивности стоячей рентгеновской волны в структуре. Совместный анализ данных рефлектометрии и выхода флуоресценции позволяет восстанавливать распределение электронной плотности и определять распределения флуоресцирующих элементов по глубине структуры.

Проведенный обзор литературных источников показал, что, несмотря на все более увеличивающийся интерес к исследованиям органических систем на поверхности жидкости, в мире существует не более двух десятков синхротронных станций, позволяющих выполнять рентгеновские

исследования таких объектов. И только на нескольких из них можно проводить исследования методом стоячих рентгеновских волн. В частности, это обусловлено необходимостью применения специализированных рентгенооптических узлов для изменения угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости. Для проведения на них исследований необходимо создание и модификация методик и систем автоматизированного управления с учетом специфики исследуемых объектов и реализуемых экспериментальных методов.

До последнего времени в Российской Федерации не существовало экспериментальной установки для проведения синхротронных исследований на поверхности жидкости. Для проведения подобных исследований в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН был разработан проект станции «Ленгмюр» для синхротронного источника НИЦ «Курчатовский институт». Ключевой задачей данной работы являлось развитие методологии для проведения на станции «Ленгмюр» исследований образцов на поверхности жидкости и на твердых подложках и апробация выполненных разработок на ряде неорганических и органических многокомпонентных слоистых структур.

## ГЛАВА II. РАЗВИТИЕ АППАРАТНО-МЕТОДИЧЕСКОЙ БАЗЫ НА СТАНЦИИ «ЛЕНГМЮР» ИСТОЧНИКА СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» ДЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ НА СТАНЦИИ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗЦОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И НА ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ МЕТОДОМ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

Для большинства современных прецизионных рентгеновских методик необходимы высокоинтенсивные источники рентгеновского излучения. Современные лабораторные источники не в полной мере удовлетворяют требованиям экспериментальным схем по яркости, энергетическому и пространственному разрешению. Таким требованиям отвечают источники синхротронного излучения (СИ), представляющие из себя сложные научно-технические комплексы. Во многих странах, в том числе и России, созданы крупные центры [111-114] по использованию синхротронного излучения с практически универсальной программой исследований (физика, химия, биология и др.).

Особые свойства источников СИ обуславливают создание специализированных, часто уникальных, экспериментальных установок – синхротронных станций, которые существенно отличаются от традиционного оборудования, применявшегося с обычными источниками рентгеновского излучения [9, 115, 116].

Расположенная на источнике СИ НИЦ «Курчатовский институт» (Москва) синхротронная станция «Ленгмюр» является единственной отечественной экспериментальной установкой, специально спроектированной для исследований органических и неорганических систем на поверхности жидкости и на твердых подложках рентгеновскими поверхностно-чувствительными и спектрально-селективными методами, в частности методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения [117]. Назначение станции накладывает ряд специфических требований на ее

конструкцию: возможность встраивание ленгмюровской ванны; синхронизированные каналы регистрации рентгеновского отражения и флуоресцентного сигнала; возможность изменения угла наклона пучка к поверхности жидкости с сохранением неподвижной точки засветки образца пучком.

Для исследования на синхротронной станции «Ленгмюр» образцов на твердых подложках и на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения нами были выполнены ряд работ.

## 2.1 Описание синхротронной станции «Ленгмюр»

Синхротронная станция «Ленгмюр», расположенная на канале 1.2 Курчатовского источника синхротронного излучения, является многофункциональной экспериментальной установкой и позволяет проводить исследования границ раздела рядом рентгеновских методов: рефлектометрия; поверхностная дифракция при скользящих углах падения; рассеяние в области малых углов; стоячие рентгеновские волны.

Возможность проведения на синхротронной станции экспериментов на поверхности жидкости накладывает ряд специфических требований на ее конструкцию: встраивание ленгмюровской ванны; синхронизированные каналы регистрации рентгеновского отражения и флуоресцентного сигнала; возможность изменения угла падения пучка на поверхность жидкого образца.

Конструктивно станция «Ленгмюр» включает в себя несколько функциональных модулей: блок монохроматизации; блок управления пучком; модуль образца (в том числе, модуль формирования органических монослоев на поверхности жидкости); модуль регистрации; щели и ослабители пучка (рисунок 2.1).

Блок монохроматизации используется для формирования рентгеновского пучка заданной энергии ( $E$ ) и хорошим энергетическим разрешением  $\Delta E/E \leq 10^{-3}$ . Такое разрешение обеспечивается двухкристалльным

монохроматором, изготовленным из достаточно совершенных кристаллов кремния, германия, алмаза. Кроме того, данный тип монохроматоров обеспечивает возможность плавного изменения энергии пучка. На станции «Ленгмюр» используется двухкристальный монохроматор (с кристаллами Si (111)), который не только позволяет плавно изменять энергию монохроматизированного пучка в диапазоне  $2 \div 38$  кэВ, но и сохраняет пространственное положение пучка на выходе монохроматора неизменным при переходе от одной энергии к другой.

Блок управления пучком состоит из двух плоских кварцевых зеркал (второе зеркало покрыто вольфрамом), работающих в условиях полного внешнего отражения. Зеркала отвечают за изменения угла падения пучка на поверхность жидкости и уменьшают интенсивность высших гармоник в спектре пучка. Диапазон углов наклона ограничен в пределах нескольких критических углов для воды.

Блок образца включает в себя антивибрационную защиту, на которую устанавливается ленгмюровская ванна с вспомогательными устройствами, в которой находится жидкий образец. Для твердых образцов, вместо ванны устанавливается многокружный гониометр который позволяет проводить исследования методами рефлектометрии и рентгеновской дифрактометрии в широком угловом диапазоне.

В модуль регистрации входят детекторы и системы сбора и обработки информации. Выбор детекторов определяется проводимыми измерениями. Кроме того, в систему детектирования включены мониторы пучка (ионизационные камеры), установленные между рентгенооптическими элементами и фиксирующие изменения интенсивности первичного пучка при его формировании, а также позволяющие отслеживать его нестабильность.

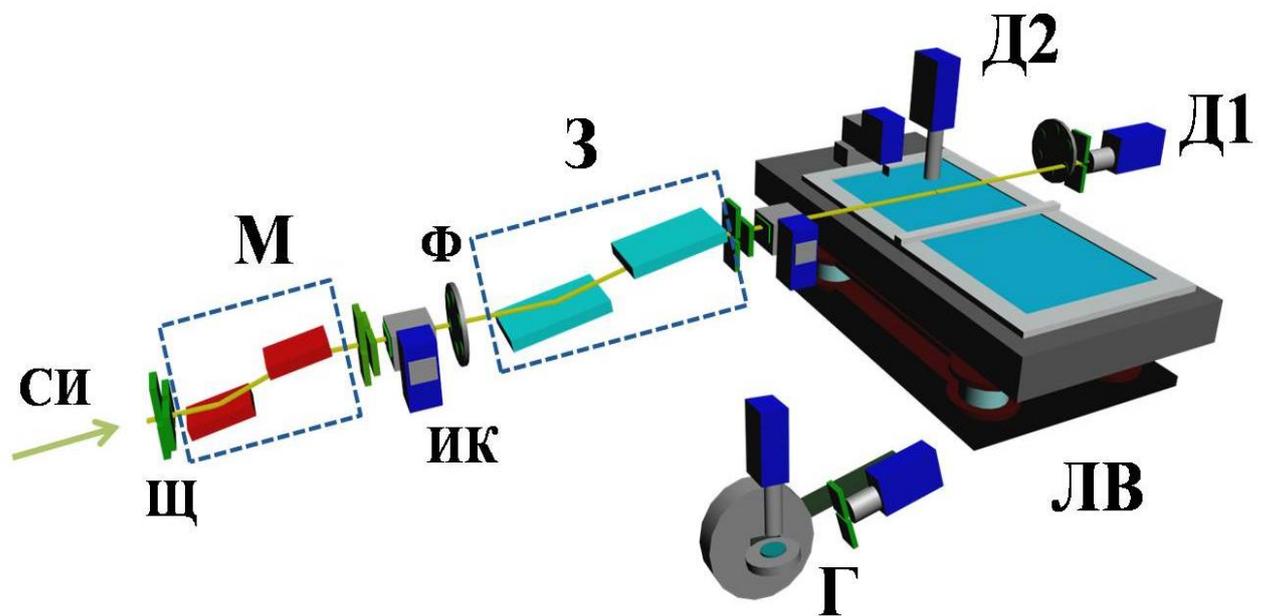


Рис. 2.1. Оптическая схема синхротронной станции «Ленгмюр»: СИ – рентгеновский пучок; Щ – щели; М – блок монохроматизации; ИК – ионизационные камеры; Ф – ослабители пучка; З – блок управления пучком; ЛВ – модуль формирования органических монослоев на поверхности жидкости (ленгмюровская ванна); Г – гониометр; Д1 – сцинтилляционный детектор; Д2 – энергодисперсионный детектор.

## 2.2 Создание программы для управления системами регистрации экспериментальных данных

Автором создана программа для управления системами регистрации экспериментальных данных, построенными на базе спектрометрического оборудования фирмы Canberra (США). Системы регистрации включают в себя: энергодисперсионный детектор X-PIPS и многоканальный анализатор DSA-1000 для флуоресцентного сигнала; сцинтилляционный детектор Vicron с встроенным многоканальным анализатором uniSpec для отраженного/дифрагированного сигнала; спектрометрической среда Genie 2000. Genie 2000 построена по принципу клиент-сервер, что позволило создавать собственные клиентские приложения, управляющие оборудованием посредством библиотек, предоставленных серверной частью Genie 2000 - VDM (виртуальным диспетчером данных).

Функционально программа состоит из ряда модулей (рисунок 2.2).

Графический интерфейс предоставляет пользователям формы и диалоговые окна для настройки и управления детекторами:

- Выбор времени экспозиции;
- Выбор времени экспозиции;
- Возможность задания предустановок по набору данных;
- Выбор диапазонов по каналам спектра, по которым будет произведено интегрирование;
- Отображение информации о текущем состоянии детекторов, процессе набора спектров, построение графиков угловых зависимостей интенсивности зеркально отраженного рентгеновского излучения и интенсивности выхода рентгеновской флуоресценции в процессе эксперимента.

Модуль управления обеспечивает контроль и управление трактами регистрации и реализует:

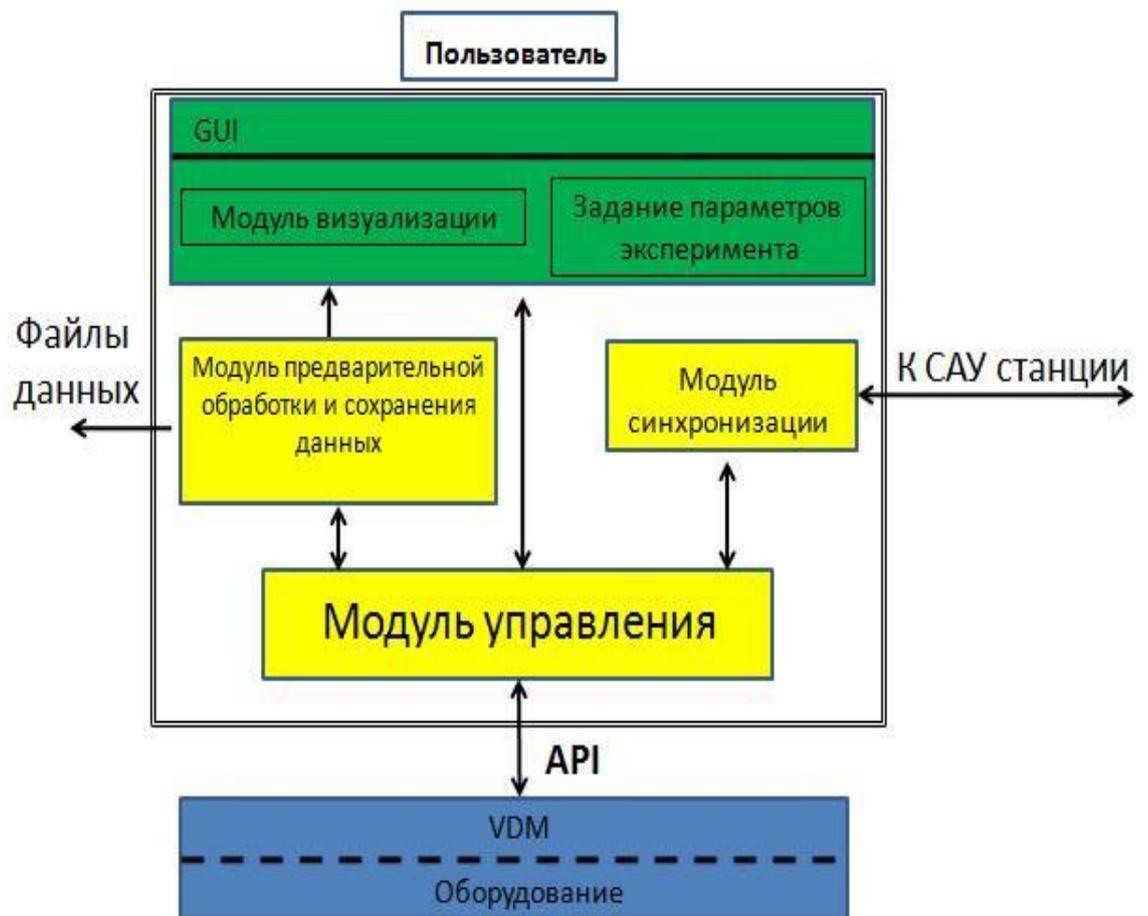


Рис. 2.2. Функциональная схема программы управления системами регистрации энергодисперсионного и сцинтилляционного детектора.

-Синхронное и асинхронное управление и сбор данных с трактов регистрации рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского отраженного или дифрагированного сигнала;

- Работу в режиме одиночных измерений, реализация команд «старт», «стоп», «пауза», «сохранить данные», «очистить память».

Модуль синхронизации обеспечивает синхронизацию детекторов с работой системы автоматизированного управления станции (САУ). Реализована возможность организации с внешними приложениями посредством чтения и перезаписи двух текстовых файлов, каждый из которых может содержать «0» или «1». В зависимости от прочтенного значения из одного из файлов программа принимает решение о начале своей работы или ожидании окончания работы другой программы. В случаи начала работы детекторов в файл записывается символ ожидания для внешнего приложениями, по окончанию набора – пишет в файл символ разрешения для его работы.

Модуль сохранения данных обеспечивает сбор данных, их предварительную обработку и запись в файлы:

- Спектров энергодисперсионного и сцинтилляционного детектора в каждой экспериментальной точки, как в виде текстовых файлов, так и в виде бинарных файлов во внутреннем формате Genie 2000.

- Текстового файла с угловыми зависимостями интенсивностей регистрируемых сигналов, проинтегрированных по заданным зонам интереса.

-Для каждого из детекторов создание и сохранение текстового файла, содержащего двумерный массив, отображающий картину углового распределения спектров.

-Сохранение параметров эксперимента.

### 2.3 Разработка программ для управления рентгенооптическими элементами и узлами и обеспечения синхронизации их работы

Синхротронная станция представляет собой сложный исследовательский комплекс, включающий в себя (раздел 2.1) рентгенооптические элементы (монохроматоры, зеркала, коллимационные щели), гониометрические приставки для изменения положения рентгенооптических элементов и для позиционирования твердотельных образцов, ленгмюровская ванна для жидких образцов и различные детекторы (рисунок 2.3).

В процессе настройки и работы станции необходимо синхронизировано изменять положения различных компонентов в соответствии со спецификой проводимых исследований, что осуществляется 37 электроприводами и контролируется датчиками точного позиционирования (рисунок 2.3). Обязательным условием работы станции является наличие системы автоматизированного управления, обеспечивающей централизованное дистанционное управление узлами и элементами станции.

Для расширения функциональных возможностей станции и интеграции нового оборудования были проведены работы по модернизации САУ. Проведенные нами работы позволили, основываясь на парадигме использования интерфейса командной строки, создавать и редактировать пользовательские макросы (текстовые командные массивы), тем самым обеспечивая гибкость системы автоматизации эксперимента. Управление САУ было реализовано на базе пакета MatLab. Проведена интеграция оборудования в САУ «Ленгмюр» путем создание программных модулей, обеспечивающего возможность обращения из среды MatLab к функциям оборудования, обеспеченным их драйверами, и взаимосвязь со стандартизированными и пользовательскими макросами. Успешная реализация данного этапа работ во многом определила работоспособность станции «Ленгмюр».

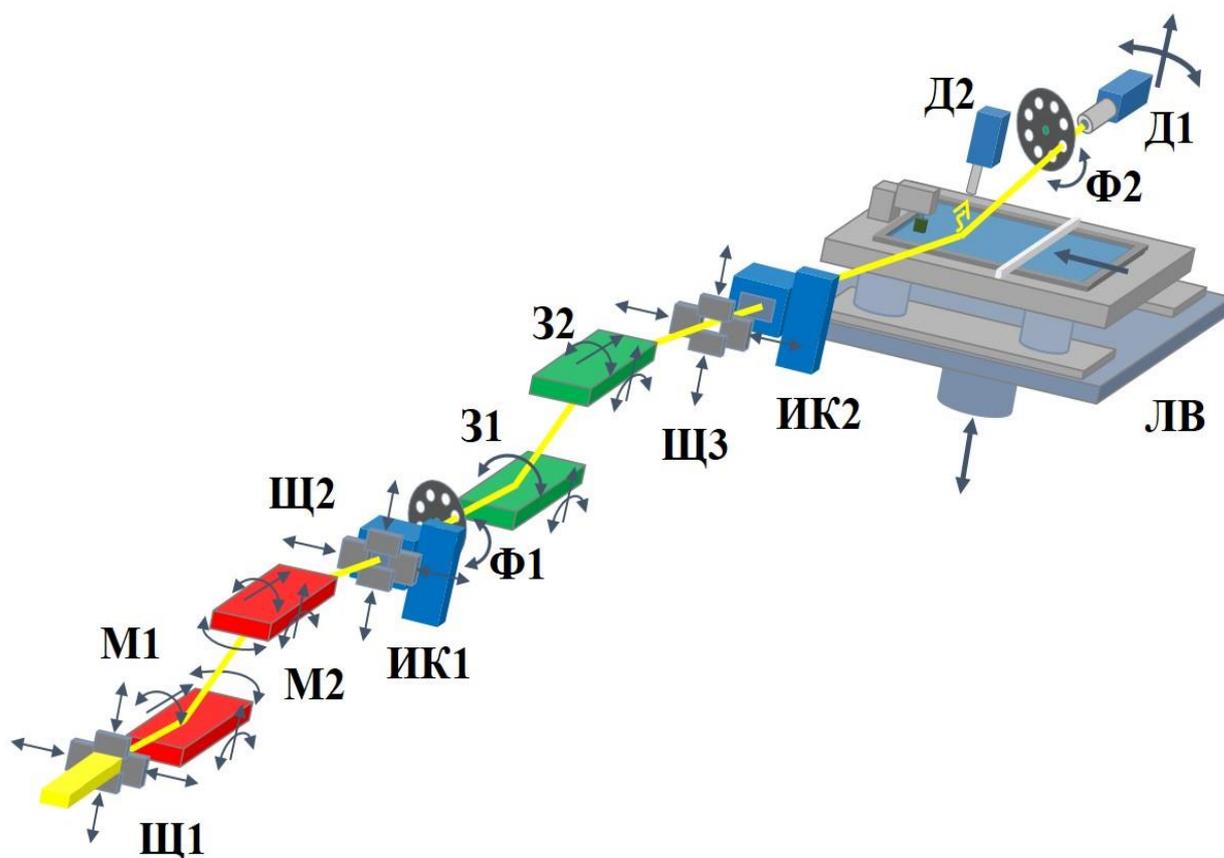


Рис. 2.3. Схема синхротронной станции «Ленгмюр» с обозначением осей движения электроприводов ее компонентов: СИ – рентгеновский пучок; Щ1, Щ2, Щ3– щели; М1, М2 – монохроматоры; ИК1, ИК2 – ионизационные камеры; Ф1, Ф2 – ослабители пучка; З1, З2 – зеркала; ЛВ – ленгмюровская ванна; Д1 – сцинтилляционный детектор; Д2 – энергодисперсионный детектор.

## 2.4 Разработка и апробация рентгенооптической схемы регулировки угла падения пучка синхротронного излучения на поверхности ленгмюровской ванны

Обычно в экспериментах на синхротронных станциях для получения угловых зависимостей рентгеновского отражения твердотельный образец поворачивают относительно пучка, тем самым меняя угол падения излучения на образец. Этот подход абсолютно неприменим для получения угловых зависимостей при исследовании жидких образцов. В этой ситуации необходимо изменять угол падения пучка СИ на поверхность жидкости. Данная проблема решается созданием специализированных рентгенооптических узлов.

Для станции «Ленгмюр» к.ф.-м.н. В.В. Лидером (ИК РАН) была предложена схема плавного изменения угла падения пучка на поверхность жидкости на основе движения и изменения угла наклона двух зеркал (рисунок 2.4а) [118]: первое зеркало выводит пучок из горизонтального положения, второе - направляет пучок на образец (изменяя свой наклон и совершая согласованное перемещения по вертикали и по направлению к образцу). Благодаря наличию первого зеркала появляется возможность варьировать угол падения пучка на образец от нулевого значения с использованием всего фронта пучка.

При проведении тестовых измерений было получено, что совокупное техническое воплощение узлов блока зеркал не обеспечивает необходимую для реализации данной схемы точность перемещения второго зеркала. Была разработана и успешно апробирована на оборудовании станции «Ленгмюр» рентгенооптическая схема изменения угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости на основе изменения угла наклона второго зеркала и перемещения ленгмюровской ванны (рисунок 2.4б). В разработанной схеме значение максимального угла падения пучка на поверхность ванны составляет  $2 \div 3$  критических угла для воды, что позволяет проводить исследования образцов на жидкости методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения.

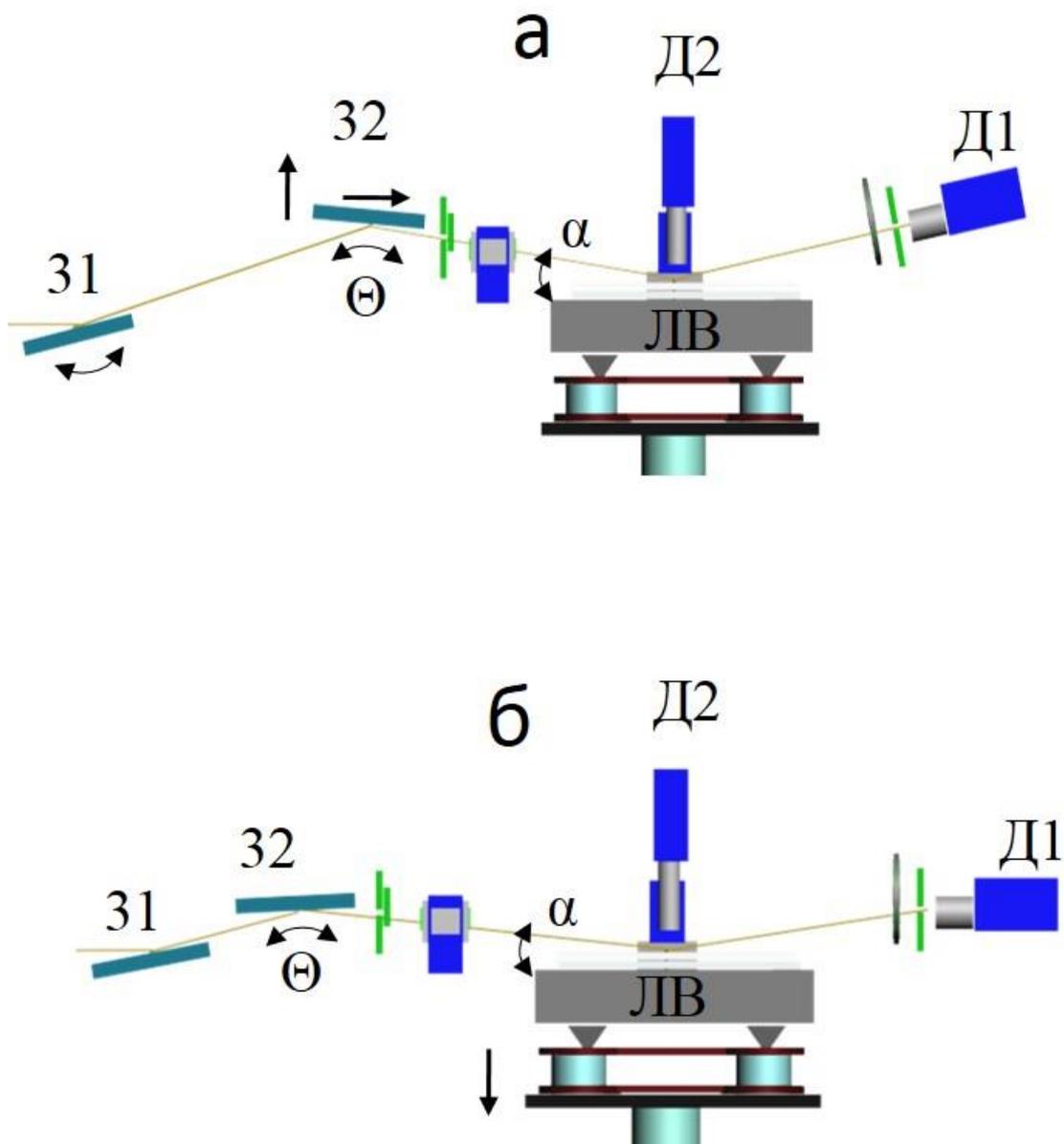


Рис. 2.4 Рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка на поверхность ленгмюровской ванны: а – Схема на основе движения двух зеркал; б – Схема на основе изменения положения ленгмюровской ванны и угла наклона второго зеркала. 31 – первое зеркало; 32 – второе зеркало;  $\alpha$  – угол падения пучка на поверхность жидкости;  $\Theta$  – угол наклона второго зеркала; ЛВ – ленгмюровская ванна; Д2 – энергодисперсионный детектор, Д1 – сцинтилляционный детектор.

## 2.5 Разработка методики юстировки схемы регулировки угла падения пучка синхротронного излучения на поверхности ленгмюровской ванны

Разработана методика юстировки угла наклона пучка, позволяющая определять угол наклона второго зеркала блока управления пучком при котором пучок будет параллелен поверхности жидкости.

Процедура состоит в следующем. Выставляем угол наклона второго зеркала ( $\Theta_T$ ), так чтобы угол падения пучка на поверхность жидкости находился в пределах полного внешнего отражения. Опускаем вертикальной подвижкой ленгмюровскую ванну так, чтобы она не перегоразживала пучок.

С помощью вертикальной подвижки выставляем сцинтилляционный детектор на максимум интенсивности прошедшего пучка, запоминаем вертикальную координату детектора (рисунок 2.5а). Поднимаем ванну так, чтобы она полностью перекрывала пучок. С помощью вертикальной подвижки детектора выставляем сцинтилляционный детектор на максимум интенсивности отраженного от поверхности ванны пучка, запоминаем новую вертикальную координату детектора (рисунок 2.5б). Вычисляем значение  $\alpha$  - угла падения пучка на поверхность жидкости по формуле

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{|z_1 - z_2|}{L}, \quad (2.1)$$

где  $z_1$  и  $z_2$  - вертикальные координаты детектора, соответствующие максимуму интенсивности прошедшего и отраженного от поверхности жидкости пучка;  $L$  - горизонтальное расстояние между серединой ленгмюровской ванны и приемным окном детектора равное расстоянию между центром вращения второго зеркала и центром ванны.

Угол наклона второго зеркала  $\Theta_0$ , при котором пучок будет параллелен поверхности жидкости, определяется по формуле

$$\Theta_0 = \Theta_T - \alpha, \quad (2.2)$$

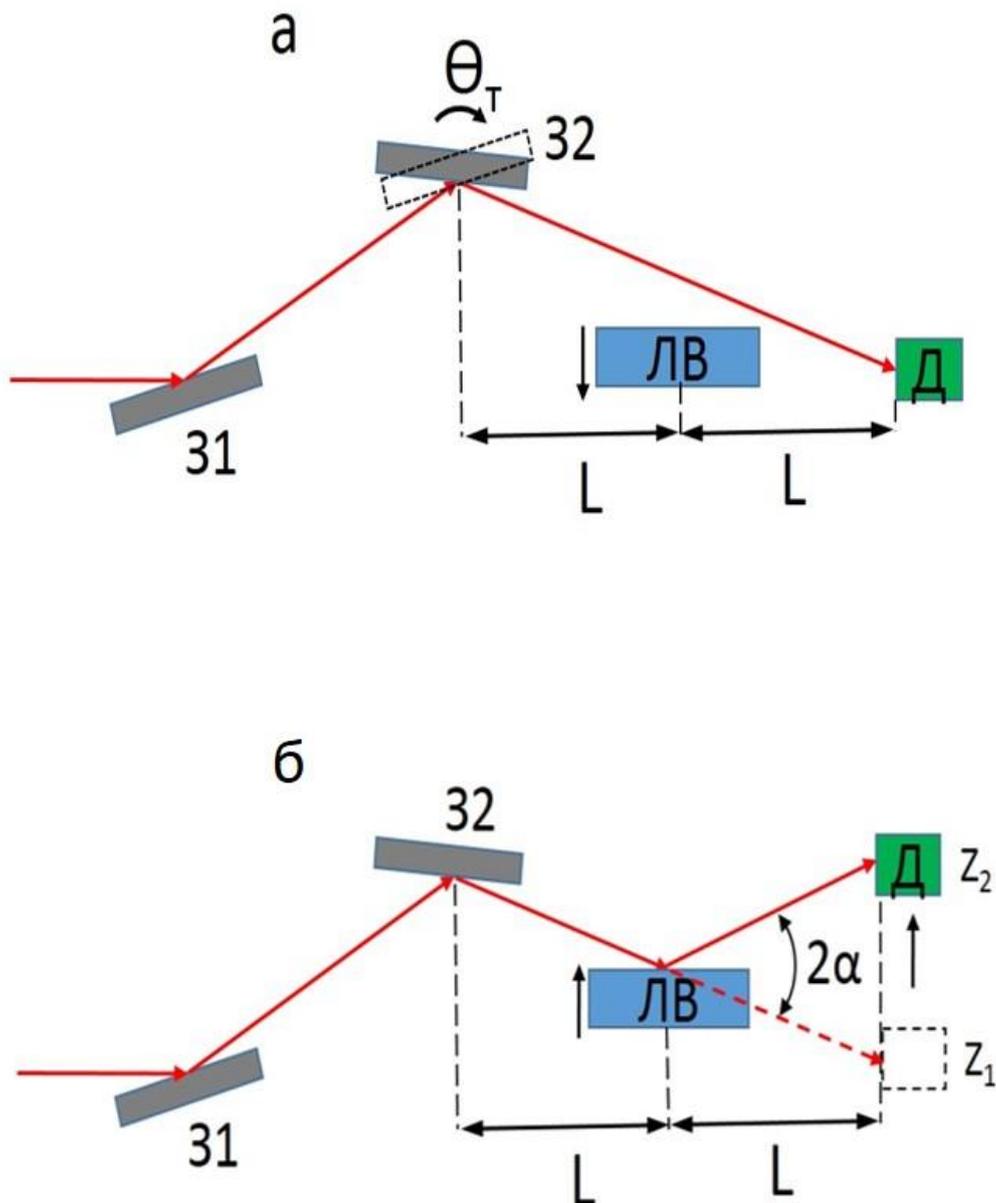


Рис. 2.5. Схема определения координаты прошедшего над поверхностью жидкости (а) и отраженного жидкостью (б) пучка синхротронного излучения: 31 и 32 первое и второе зеркало; ЛВ – ленгмюровская ванна; Д – сцинтилляционный детектор;  $L$  расстояние между центром вращения второго зеркала и центром ванны;  $\alpha$  - угол падения пучка на поверхность жидкости.

где  $\Theta_T$  - установленный угол наклона второго зеркала;  $\alpha$  – значение угла падения пучка (1) на поверхность жидкости.

## 2.6 Разработка программы для моделирования и обработки данных рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения

При регистрации угловой зависимости зеркальной компоненты отражения рентгеновского излучения величина интенсивности при каждом значении угла сложным образом зависит от интерференции лучей, рассеянных в слоях разной электронной плотности в поперечном сечении слоистой структуры.

Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения основан на одновременной регистрации угловых зависимостей зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода рентгеновской флуоресценции. Форма угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения дает информацию о распределении общей электронной плотности по нормали к поверхности, которая определяет распределение интенсивности стоячей рентгеновской волны (СРВ). Угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомов определенного сорта определяется как профилем распределения данного элемента по глубине, так и распределением интенсивности СРВ.

Решая обратную задачу методом последовательных приближений из экспериментальных угловых зависимостей рефлектометрии и интенсивности выхода флуоресценции возможно получение профиля распределения электронной плотности и профилей распределения выбранных элементов по толщине исследуемой структуры. Для этого исследуемый образец представляется в виде модели - слоистой системы (внешняя среда, подслои пленки, подложка), характеризующейся ступенчатыми профилями электронной плотности и распределения атомов определенного сорта по глубине. Каждый слой такой системы задается набором параметров: толщина, электронная плотность, неидеальность межслоевой границы,

относительная концентрация атомов определенного сорта. На основе рекуррентных соотношений Парратта проводится расчет угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и интенсивности стоячей рентгеновской волны, выход рентгеновской флуоресценции рассчитывается в дипольном приближении. Параметры модели уточняются путем минимизации методом наименьших квадратов расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

### 2.6.1 Расчет поляризуемости слоев

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом слоя будет определяться значением его показателя преломления. Для электромагнитного излучения рентгеновского диапазона длин волн показатель преломления вакуума  $n_0 = 1$ . Поскольку собственная частота колебаний электронов большинства веществ меньше частоты электромагнитных колебаний рентгеновского излучения, показатель преломления среды  $n$  вещества меньше единицы и является комплексной величиной:

$$n = 1 + \frac{\chi_r}{2} + i \frac{\chi_i}{2} \quad , \quad (2.3)$$

где  $\chi_r$  и  $\chi_i$ —действительная и мнимая компоненты поляризуемости, отвечающие соответственно за преломления и поглощение рентгеновского излучения. Значения  $\chi_r$  и  $\chi_i$  определяются элементарным составом слоя и рассчитываются для вещества, состоящего из одного сорта атомов, по формулам:

$$\chi_r = \frac{r_e * N_A}{\pi} * \lambda^2 * \frac{\rho_m}{M} * f_1, \quad (2.4)$$

$$\chi_i = \frac{r_e * N_A}{\pi} * \lambda^2 * \frac{\rho_m}{M} * f_2, \quad (2.5)$$

где  $r_e$ - классический радиус электрона;  $N_A$ -число Авогадро;  $\lambda$  -длина волны падающего излучения;  $\rho_m$ — массовая плотность вещества;  $M$  -молярная

масса;  $f1$  и  $f2$  - действительная и мнимая часть атомного фактора рассеяния для данной длины волны падающего излучения и данного химического элемента [119].

Для слоя, состоящего из нескольких химических элементов, значение поляризуемости рассчитываются по формулам:

$$\chi_r = -2 * \delta = -\frac{r_e * N_A * \lambda^2 * \rho_{соед}}{\pi * N_{общ}} * \frac{\sum_{i=1}^n (N_i * f1_i)}{\sum_{i=1}^n M_i}, \quad (2.6)$$

$$\chi_i = -2 * \beta = \frac{r_e * N_A * \lambda^2 * \rho_{соед}}{\pi * N_{общ}} * \frac{\sum_{i=1}^n (N_i * f2_i)}{\sum_{i=1}^n M_i}, \quad (2.7)$$

где  $N_{ком}$  - число атомов данного сорта в соединении;  $N_{общ} = \sum_{i=1}^n N_{ком}$  -

суммарное число атомов, входящих в соединение;  $\rho_{соед}$  -массовая плотность соединения.

## 2.6.2 Расчет рефлектометрии на основе рекуррентных соотношений

### Парратта

При падении плоской электромагнитной волны  $E_0$  на границу раздела двух сред с различными показателями преломления  $n_0$  и  $n_s$ , происходит расщепление падающей волны на отраженную  $E_1$  и прошедшую (преломленную)  $E_2$  (рисунок 2.6а). При отражении рентгеновского излучения от нескольких границ раздела происходит расщепление падающей волны на серию отраженных  $E^r$  и преломленных  $E^t$  волн (рисунок 2.6б).

Электрическое поле в слое будет равняться сумме прошедших и отраженных волн:

$$E_j(z) = E_j^t e^{iS_j z} + E_j^r e^{-iS_j z}, \quad (2.8)$$

где  $S_j$ -вектор рассеяния:

$$S_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\theta_0^2 + \chi_{jr} + i\chi_{ji}}, \quad (2.9)$$

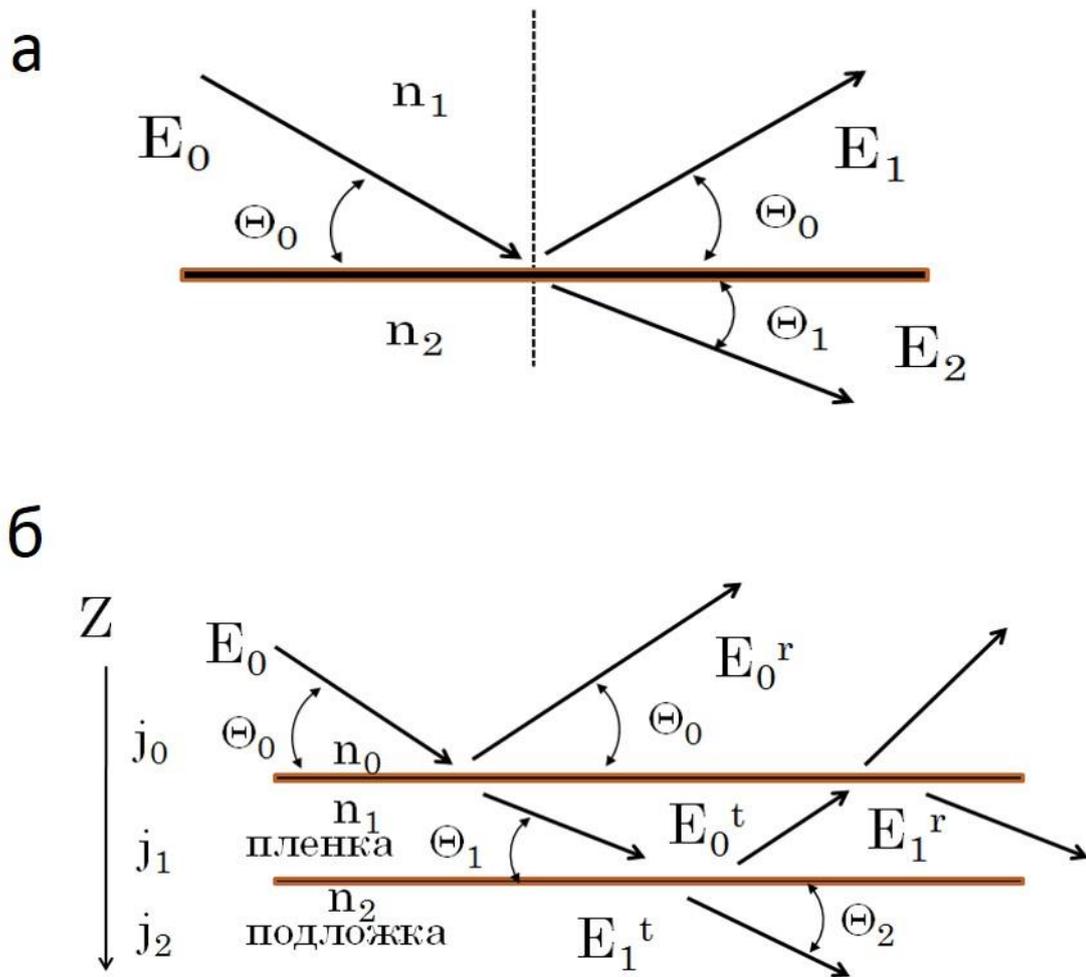


Рис. 2.6. а - Отражение рентгеновского излучения от границы раздела двух сред; б - Отражение рентгеновского излучения от системы пленка-подложка.

где  $\Theta_0$  – угол падения пучка на образец вектор рассеяния;  $\chi_r$  и  $\chi_i$  – действительная и мнимая компоненты поляризуемости вещества слоя.

Из условия непрерывности тангенциальных составляющих электромагнитного поля и их производных на границе раздела сред можно составить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} E_j^t e^{iS_j Z} + E_j^r e^{-iS_j Z} = E_{j+1}^t + E_{j+1}^r \\ S_j E_j^t e^{iS_j d_j} - S_j E_j^r e^{-iS_j d_j} = S_{j+1} (E_{j+1}^t + E_{j+1}^r) \end{cases} \quad (2.10)$$

Решая систему уравнений (2.10) можно найти выражение для  $R_j$  – коэффициента отражения рентгеновского излучения от заданной границы:

$$R_j = \frac{r_j + R_{j+1}}{1 + R_{j+1} r_j} e^{2iS_j d_j}, \quad (2.11)$$

где  $R_{j+1}$  – коэффициент отражения рентгеновского излучения от нижележащей границы;  $r_j$  – коэффициент Френеля для заданной границы:

$$r_j = \frac{S_j - S_{j+1}}{S_j + S_{j+1}}, \quad (2.12)$$

Для подложки коэффициент отражения будет равен коэффициенту Френеля:

$$R_{\text{подложки}} = r_{\text{подложки}}, \quad (2.13)$$

Интенсивность зеркальной компоненты отражения для определенного угла падения определяется выражением:

$$I_R(\theta) = |R_0|^2, \quad (2.14)$$

где  $|R_0|$  – модуль амплитуды отражения от границы раздела с внешней средой.

Алгоритм расчета угловой зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения:

1 Задаются параметры слоистой модели;

2 Задается массив значений угла падения рентгеновского излучения на образец. Для каждого угла:

- Рассчитываются значения вектора рассеяния (2.9) в слоях.
- Рассчитывается значение коэффициента Френеля (2.12) для границ раздела.
- Начиная с подложки для каждой границы раздела согласно (2.11) рассчитывается коэффициент отражения.
- Рассчитывается интенсивность зеркальной компоненты отражения от поверхности (2.14).

### 2.6.3 Расчет распределения интенсивности стоячей рентгеновской волны и угловой зависимости выхода флуоресценции

Амплитуды прошедшей и отраженной от границы раздела компоненты электрического поля выражаются через соотношения:

$$E_j^r = R_j E_j^t, \quad (2.15)$$

$$E_j^t = \frac{e^{iS_{j-1}d_{j-1}} + R_{j-1}e^{-iS_{j-1}d_{j-1}}}{1 + R_j} E_{j-1}^t \quad (2.16)$$

Задав граничные условия ( $E_0^t=1$ ) можно используя выражение (2.15), (2.16) и (2.8) рассчитать распределения интенсивности стоячей рентгеновской волны (рисунок 2.7):

$$I_{\text{field}}(\theta, z) = \left| E_j^t e^{iS_j z} + E_j^r e^{-iS_j z} \right|^2 \quad (2.17)$$

Выход флуоресценции от элемента, заданного распределением  $C(z)$ , будет определяться выражением:

$$I_{\text{fluor}}(\theta) \approx \int_{z_1}^{z_2} I_{\text{field}}(\theta, z) * C(z) dz \quad (2.18)$$

где  $I_{\text{field}}(\theta, z)$  – распределения интенсивности стоячей рентгеновской волны (2.17).

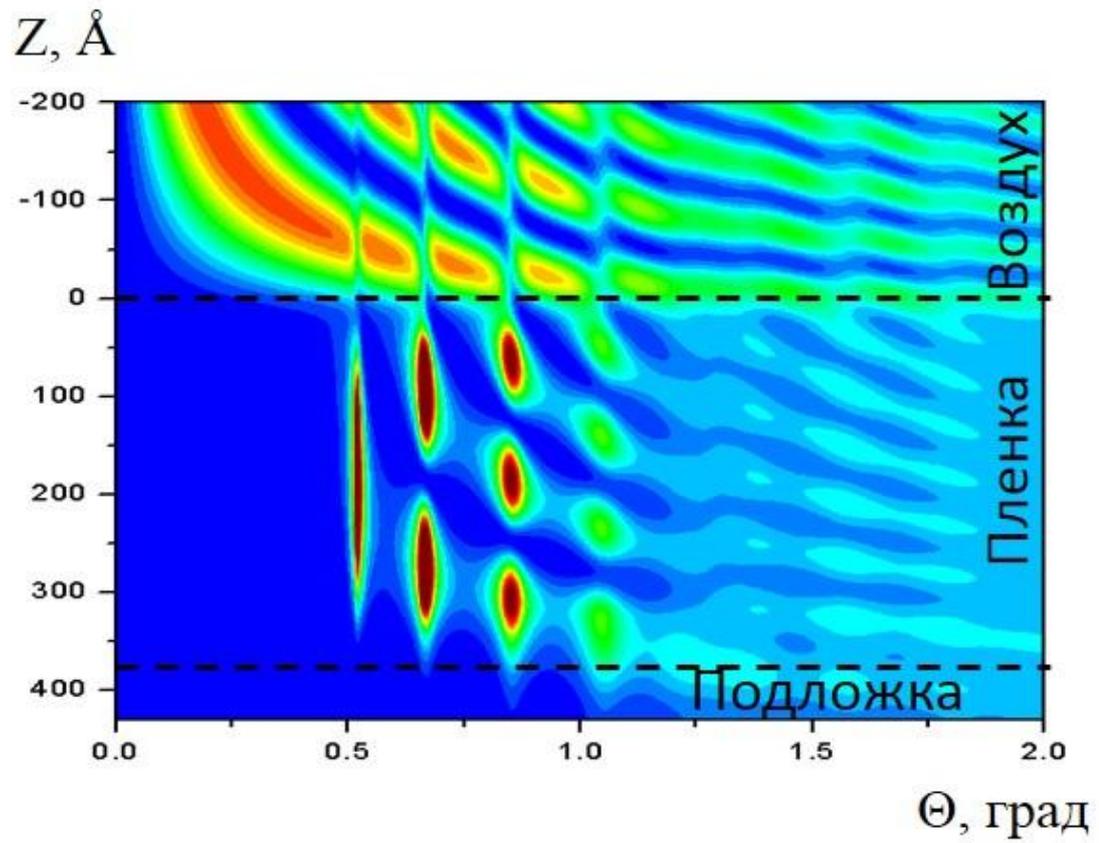


Рис. 2.7. Моделирование интерференционной картины стоячей рентгеновской волны для многослойной структуры Pd/Al/Re/Подложка (сапфир).

Алгоритм расчета угловой зависимости интенсивности выхода флуоресценции:

- Задаются параметры слоистой модели;
- Задается массив значений угла падения рентгеновского излучения на образец. Для каждого угла:
  - Рассчитываются значения вектора рассеяния (2.9) в слоях;
  - Рассчитывается значение коэффициента Френеля (2.12) для границ раздела;
  - Начиная с подложки для каждой границы раздела согласно (2.11) рассчитывается коэффициент отражения;
  - Рассчитываются амплитуды прошедших и отраженных от границ раздела модели компонент электрического поля (2.15) и (2.16);
  - Интенсивность выхода флуоресценции рассчитываются согласно (2.17) и (2.18).

#### 2.6.4 Размытия межслойных границ

Для учета и численной характеристики взаимной диффузии элементов и шероховатости межслоевых границ при создании слоистых моделей образцов применяется подход [120] по аппроксимации размытия межслойных границ переходными слоями, описываемыми функций вида

$$F(z) = \frac{1}{1 + e^{\frac{-(z-z_i)}{L_i}}} \quad (2.19)$$

где  $z_i$  – глубина залегания границы;  $L_i$  – параметр переходного слоя, связанная с  $\sigma$  - среднеквадратичной шероховатостью соотношением

$$\sigma_i = 1.67L_i \quad , \quad (2.20)$$

В стартовой слоистой модели исследуемого образца задаются предполагаемые значения шероховатостей, на основе (2.19) и (2.20) строится сглаженный (с учетом переходных слоев) профиль электронной плотности и профиль распределения элементов. Построенные профили разбиваются на подслои, в пределах толщин которых изменением профилей можно

пренебречь. Для полученной совокупности подслоев угловые зависимости рефлектометрии и выхода флуоресценции рассчитываются согласно (2.14) и (2.18).

### 2.6.5 Обработка экспериментальных данных

Производится поиск значений параметров модели образца, соответствующих минимуму функции оценки расхождения теоретических и экспериментальных угловых зависимостей (функция «хи-квадрат»), описываемой функционалом

$$\chi^2(p) = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^N \left( \frac{I_{\text{эксп}}(\Theta_i) - I_{\text{теор}}(\Theta_i | p)}{\sigma(\Theta_i)} \right)^2 \quad (2.21)$$

где:

- $\chi^2(p)$  – значение функции оценки расхождения теоретической и экспериментальной угловой зависимости;
- $N$  – число точек в угловой зависимости;
- $i$  – номер угловой точки;
- $k$  – число варьируемых параметров слоистой модели;
- $p$  – массив значений варьируемых параметров слоистой модели;
- $I_{\text{эксп}}(\Theta_i)$  – значение экспериментальной интенсивности, соответствующее угловой точки с текущим номером;
- $I_{\text{теор}}(\Theta_i | p)$  – значение теоретической интенсивности (рассчитанной по 2.14 для рентгеновской рефлектометрии или по 2.18 для выхода флуоресценции), соответствующее угловой точки с текущим номером;
- $\sigma(\Theta_i)$  – значение погрешности измерения экспериментальной интенсивности, соответствующее угловой точки с текущим номером;

Поиск минимума функции «хи-квадрат» в работе осуществлялся нелинейным методом наименьших квадратов, основываясь на алгоритмах реализованных в библиотеке ALGLIB [121].

## Выводы к главе 2

На основе созданных программ, разработанной рентгенооптической схемы и методики юстировки была отработана методология проведения на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт» исследований методом стоячих рентгеновских волн органических систем на поверхности жидкости, а также систем на твердых подложках.

## ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В МОНОСЛОЯХ ЦИНК СОДЕРЖАЩЕЙ ПОРФИРИН - ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ДИАДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОЙ СУБФАЗЫ И ПРИ ИХ ПЕРЕНОСЕ НА ТВЕРДУЮ ПОДЛОЖКУ

Благодаря особым фотоэлектрическим свойствам, донорно-акцепторные диалы имеют большие перспективы применения в качестве функциональных элементов молекулярной электроники [5]. Для получения максимального эффекта от фотоиндуцированного переноса электронов необходимо обеспечить однородную ориентацию донорно-акцепторных молекул в монослоях. Синтез порфириин-фуллереновых диал с гидрофильными группами позволяет формировать из них высоко упорядоченные монослойные структуры ленгмюровскими методами. Гидрофильные группы можно присоединить к порфириновой или фуллереновой частям диалы, что обеспечит формирование монослоя с определенной ориентацией диал на поверхности жидкости [122]. Следует подчеркнуть важность структурной характеристики формируемых монослоев на всех стадиях эксперимента для оптимизации процесса изготовления перспективных органических фотовольтаических устройств на их основе.

В данной главе представлены исследования ориентации молекул в монослоях цинк содержащей порфириин - фуллереновой диалы на поверхности жидкой субфазы и на кремниевых подложках методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного внешнего отражения (ПВО) и рентгеновской рефлектометрии.

### 3.1 Исследуемые образцы

Исследовались монослои молекул ZnDHDбее (рисунок 3.1): - порфириин-фуллереновой диалы, с внедренным в порфириновое кольцо в качестве флуоресцентного репера атомом цинка, и монослои из смеси ZnDHDбее с молекулами октадециламина (ODA). Состав диалы ZnDHDбее [5]: 61,62-

Диэтил[10,20-(3-(2-гидроксиэтокси) фенил)порфирин-5,15-диилбис(1-фенил-3-окси)-диэтилен цинк (II)] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (Рисунок 3.1). Диады ZnDHDбее были предоставлены к.ф.м.н. Н.В. Ткаченко (Технологический университет Тампере, Финляндия).

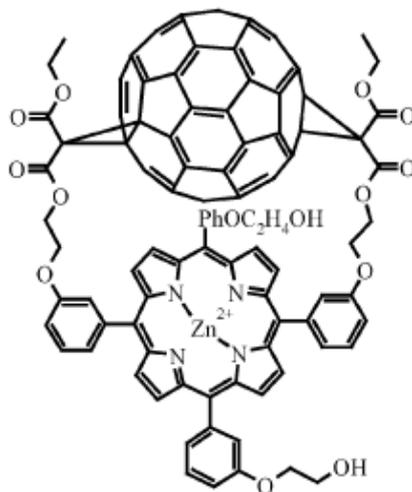


Рис. 3.1. Структура молекулы ZnDHDбее порфирин-фуллереновой диады, имеющей атом цинка в порфириновой части.

Для интерпретации экспериментальных данных Дьяковой Ю.А. (ИК РАН) было выполнено предварительное компьютерное моделирование структуры молекул ZnDHDбее (рисунок 3.2а) и октадециламина (рисунок 3.2б), в основе которого лежало использование стандартных длин химических связей соответствующего типа и поиск минимума потенциальной энергии взаимного расположения атомов. В результате выполненных расчетов получена модель молекулы ZnDHDбее, в которой можно условно выделить три фрагмента, различающихся по составу: слой, содержащий фуллерен; промежуточный слой; слой, содержащий порфирин. Аналогичные расчеты для молекулы ODA показывают равномерное распределение атомов по нормали к поверхности жидкости. Так как в диадах ZnDHDбее гидрофильные группы присоединены к порфириновой части, то молекулы ориентированы на поверхности жидкости порфириновым кольцом к воде. На основе изотерм сжатия определена площадь, занимаемая молекулой ZnDHDбее в монослое на поверхности жидкости [123].

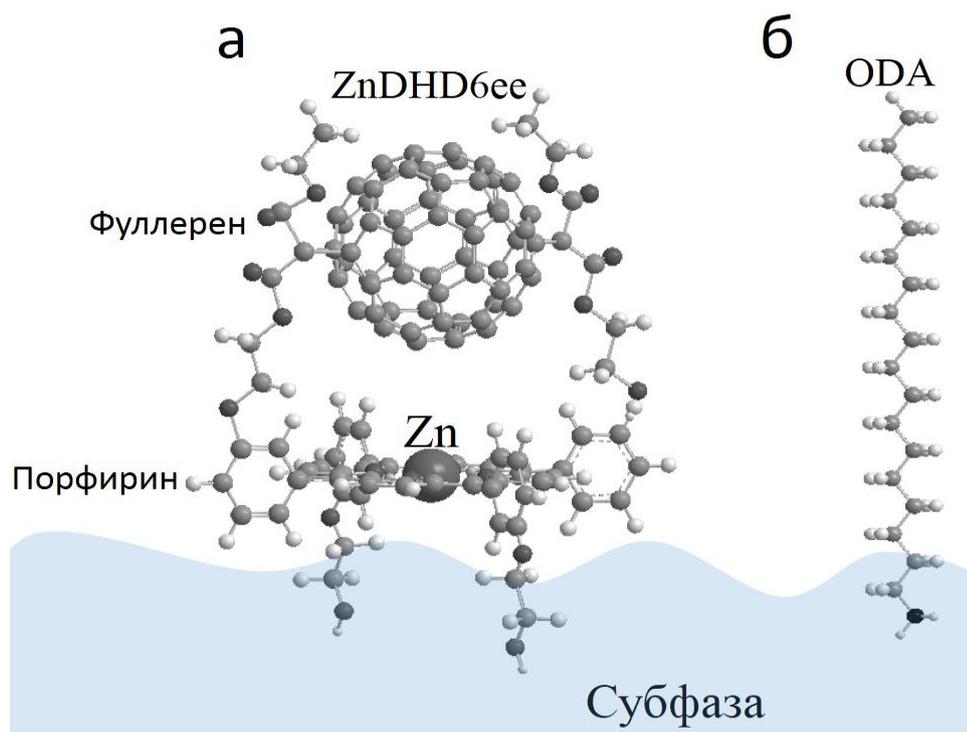


Рис. 3.2. Модель молекул на поверхности субфазы: а - порфирин-фуллереновая диада ZnDHD6ee, имеющей атом цинка в порфириновой части; б - октадециламин.

### 3.2 Исследование монослоев на поверхности жидкой субфазы

Исследования ориентации молекул диад ZnDHD6ee на поверхности жидкости проводились методом СРВ в области ПВО на синхротронной станции «Ленгмюр» (НИЦ «Курчатовский институт», Москва), использовалось излучение с энергией  $12 \pm 0.2$  кэВ. Регистрировались угловые зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения (рентгеновская рефлектометрия) и выхода рентгеновской флуоресценции от атомов Zn (линия  $K\alpha$ ). Описание рентгенооптической схемы станции и реализации на ней экспериментов по исследованию монослоев на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения приведено в главе 2.

Монослои формировались на входящей в состав станции «Ленгмюр» ленгмюровской ванне Nima 601A (Nima Technology, Финляндия). В качестве субфазы использовалась особо чистая вода, полученная при помощи системы очистки Milli-Q (Millipore, США) с фосфатным буфером, содержащим 0,5мМ раствора  $Na_2HPO_4$  и 0,1мМ раствора  $NaH_2PO_4$ , pH=7,0. Для формирования монослоев на поверхность водной субфазы наносился раствор соответствующих молекул в хлороформе. Монослой формировался при перемещении барьера ванны вплоть до достижения заданного поверхностного давления в слое, при котором в дальнейшем монослой мог быть перенесен на подложку. Во время эксперимента поверхностное давление сформированного монослоя поддерживалось постоянным, а смещение барьера было незначительным. Благодаря тому, что в диадах ZnDHD6ee (рисунок 3.2) гидрофильные группы присоединены к порфириновой части молекулы, следовало ожидать, что на поверхности жидкости молекулы будут иметь определенную ориентацию – порфириновым кольцом к воде.

На основе информации, полученной из молекулярного моделирования, нами была предложена стартовая слоистая модель монослоя ZnDHD6ee (рисунок 3.3, таблица 3.1).

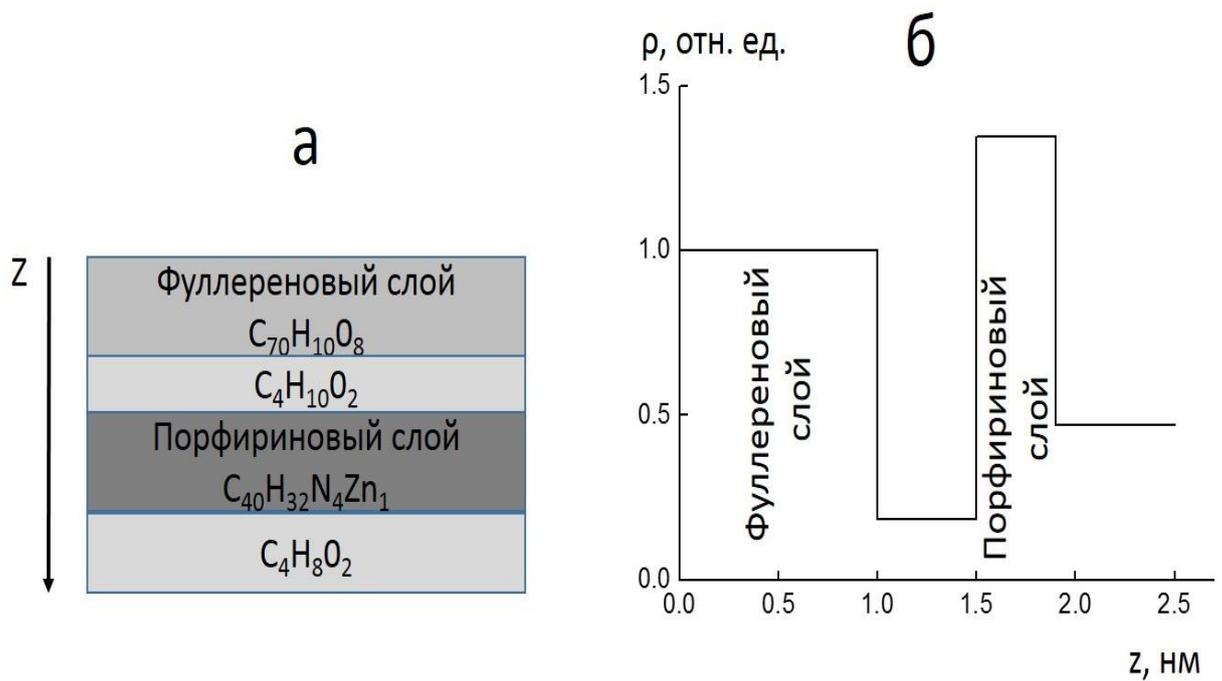


Рис. 3.3. Модель монослоя ZnDHD6: а – состав подслоев; б – профиль электронной плотности по нормали к поверхности монослоя.

Таблица 3.1 – Стартовая слоистая модель монослоя диады ZnDHD6ее .

| Состав              | Толщина, нм | Относительно е содержание Zn в слое |
|---------------------|-------------|-------------------------------------|
| $C_{70}H_{10}O_8$   | 1.0         | 0                                   |
| $C_4H_{10}O_2$      | 0.5         | 0                                   |
| $C_{32}H_{21}N_4Zn$ | 0.5         | 1.0                                 |
| $C_4H_8O_2$         | 0.5         | 0                                   |

Построенная модель монослоя ZnDHDбее (рисунок 3.3) была использована автором для описания исследуемых образцов в виде слоистых систем, характеризующихся ступенчатым профилем электронной плотности и распределением атомов Zn по глубине. Каждый слой такой системы задавался набором параметров: толщина, электронная плотность, неидеальность межслоевой границы, относительная концентрация атомов Zn. На их основе рассчитывались теоретические угловые зависимости рефлектометрии и выхода флуоресценции. Алгоритм расчета описан в главе 2. Исходные параметры слоистых систем уточнялись путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными, что позволяло получить профиль электронной плотности и профиль распределение Zn по нормали к поверхности исследуемого образца.

На рис. 3.4 представлены угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения, и выхода флуоресценции Zn Ka для монослоя ZnDHDбее на поверхности жидкости и соответствующие им профили электронной плотности и распределение Zn по нормали к поверхности жидкости. Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Модель монослоя диады ZnDHDбее на поверхности жидкости.

| Слой  | Поляризуемость     | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Zn в слое |
|---|--------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| C <sub>70</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>    | -2.04e-6+i*1.58e-9 | 1.0         | 0.40                            | 0                                  |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>     | -3.2e-6+i*2.8e-9   | 1.0         | 0.50                            | 0                                  |
| C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> Zn | -5.33e6+i*5.76e-8  | 0.80        | 0.20                            | 1.0                                |
| Субфаза H <sub>2</sub> O                          | -3.20e-6 4.52e-9   | -           | 0.50                            | 0                                  |

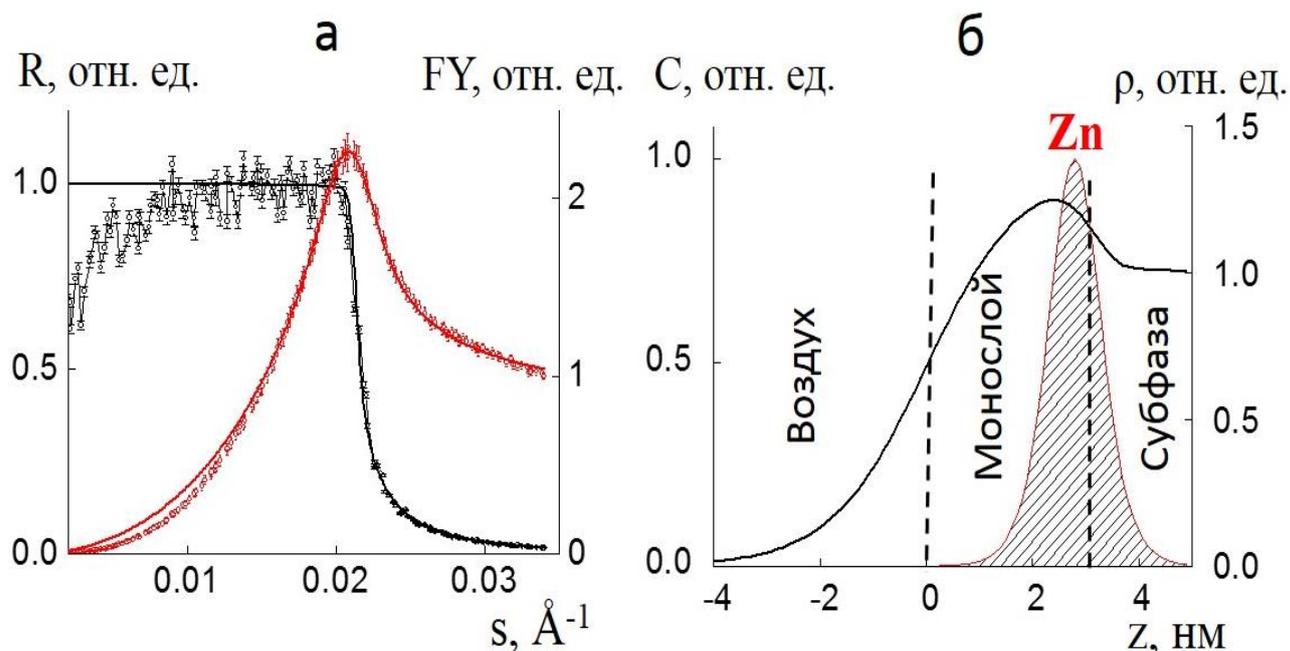


Рис. 3.4. Монослой диады ZnDHD666 на поверхности жидкости: а - экспериментальные и расчетные угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  (FY); б - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и распределения (C, заштрихованная область) атомов Zn по нормали к поверхности жидкой субфазы. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Zn приведен к единице.

Полученное распределение атомов Zn по глубине пленки (рис. 3.4б) показывает, что молекулы диады ZnDHD666 ориентированы порфириновым

кольцом, содержащим цинк, к поверхности жидкости, что соответствует данным технологов [5] о свойствах и структуре молекулы, и результатам предварительного моделирования.

### 3.3 Исследование монослоев, перенесенных на кремниевые подложки

Для получения образцов на твердых подложках, формирование монослоев и их перенос производился с использованием системы LB Minitrough (KSV Instruments, Финляндия). Было подготовлено два типа образцов, для которых предполагалась различная ориентация диад относительно подложки – перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) [124, 125]. Для приготовления пленок, в которых диады ориентированы фуллереновой частью к подложке, монослой переносился ЛШ методом и полностью состоял из молекул диады. Попытки переноса ленгмюровского монослоя, полностью состоящего из молекул диады, на твердую подложку ЛБ способом оказались безуспешными. Поэтому для получения образцов с противоположной ориентацией на поверхности жидкости формировали монослой из смеси активных молекул диады и нейтральных молекул октадециламина (ODA) с молярным соотношением 1:4 [5]. В этом случае пленка переносилась на подложку ЛБ методом при ее перемещении из субфазы на воздух. При проведении экспериментов температура субфазы поддерживалась постоянной ( $18,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Перенос на подложки происходил при поверхностном давлении в ленгмюровском монослое, равном 15 мН/м. Значение коэффициентов переноса было близким к единице.

Измерения образцов методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения проведены на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY II (Германия), энергии  $12 \pm 0.2$  кэВ. Одновременно регистрировались угловые зависимости выхода характеристической рентгеновской флуоресценции  $Zn\ K\alpha$  и зеркальной компоненты рентгеновской отражения. Для регистрации флуоресцентного сигнала использовался энергодисперсионный детектор, для рентгеновского отражения – сцинтилляционный детектор.

Исследование образцов методом рентгеновской рефлектометрии проводилось на дифрактометре SmartLab (Институт кристаллографии РАН, Москва) на энергии падающего излучения  $\text{Cu } K\alpha_1=8.04$  кэВ.

### 3.3.1 Описание синхротронной станции КМС-2 (BESSY-II, Берлин)

КМС-2 – многофункциональная синхротронная станция (BESSY-II, Берлин) позволяющая реализовывать эксперименты в диапазоне энергий от 5 до 15 кэВ такими рентгеновскими методами, как рефлектометрия, дифрактометрия, спектроскопия тонкой структуры спектров поглощения, аномальное рассеяние.

На рисунке 3.5 приведена рентгенооптическая схема проведения на станции КМС – 2 эксперимента методом стоячих волн. Для монохроматизации пучка используется два градиентных кристалла SiGe(111), первый кристалл охлаждается водой. Дальнейшая фокусировка пучка в двух плоскостях и фильтрация высоких гармоник обеспечивается тороидальным зеркалом с двухслойным Rh/Pt покрытием. Разрешение по энергии составляет  $\Delta E/E \sim 2.5 \times 10^{-4}$ .

Станция оборудована 6-ти круглым гониометром, позволяющим проводить юстировку образца и реализовать эксперименты в требуемой геометрии (рисунок 3.6).

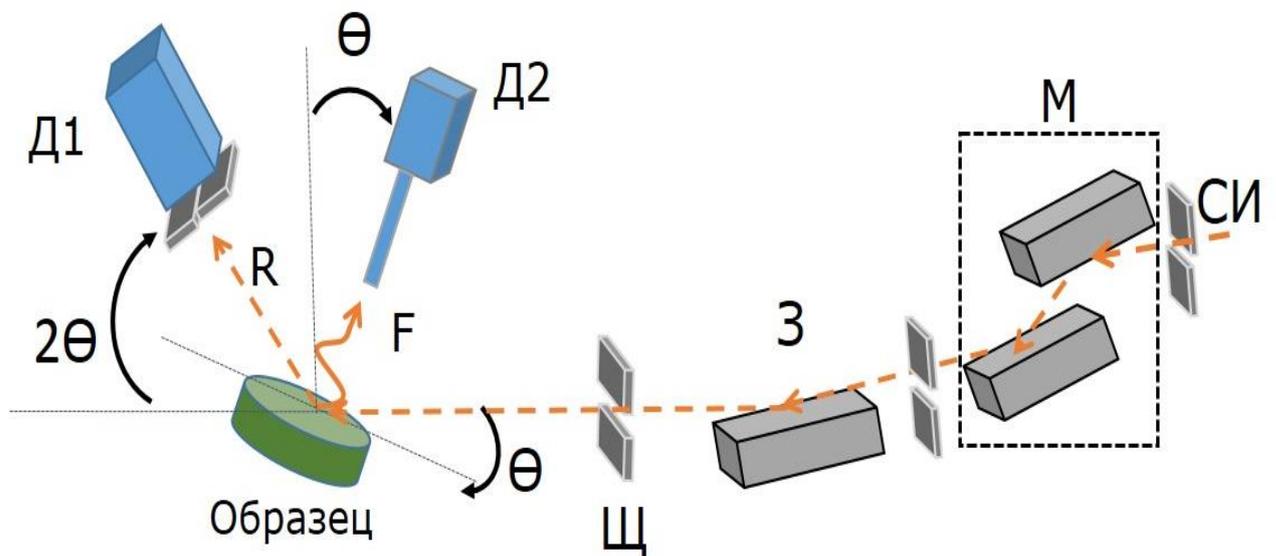


Рис. 3.5 Схема проведения на станции КМС – 2 (BESSY-II, Берлин) эксперимента методом стоячих рентгеновских волн: СИ – синхротронный пучок; М – монохроматор; З – фокусирующее зеркало; Щ – щели; Д1 – сцинтилляционный детектор; Д2 – энергодисперсионный детектор; R – отраженный сигнал; F – флуоресцентный сигнал;  $\Theta$  - угол падения синхротронного пучка на образец.

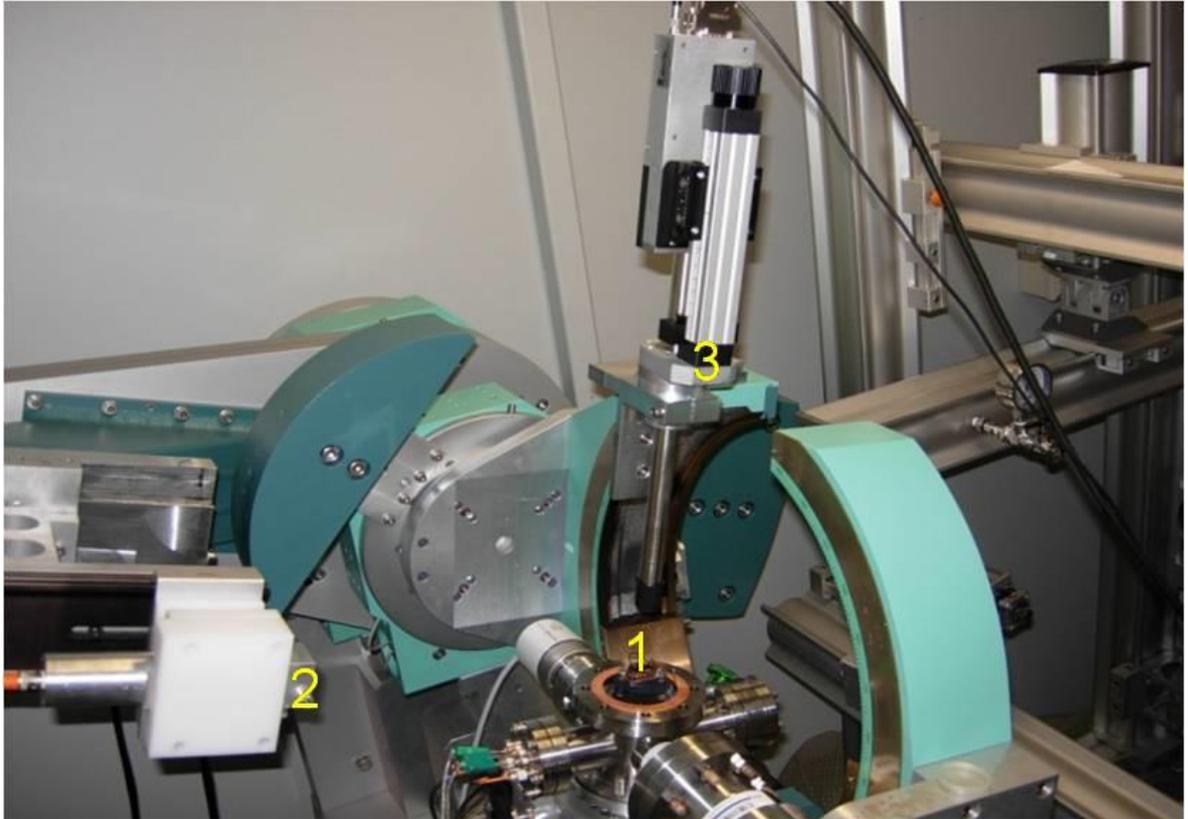


Рис. 3.6 Фотография гониометра станции КМС – 2 (BESSY-II, Берлин): 1- образец; 2- сцинтилляционный детектор; 3 – энергодисперсионный детектор.

### 3.3.2 Описание лабораторного рентгеновского дифрактометра SmartLab (ИК РАН, Москва)

Рентгеновский дифрактометра SmartLab (Rigaku, Япония) представляет собой многофункциональную экспериментальную установку позволяющую реализовывать широкий спектр задач по исследованию тонкопленочных систем и порошков. Дифрактометр включает в себя:

- рентгеновскую трубку с вращающимся анодом мощностью 9кВт;
- вертикальный высокоточный  $\Theta$ -  $\Theta$  гониометр с модулем поворота плеча гониометра для анализа в плоскости образца;
- блок формирования пучка: фокусирующее зеркало, щели Соллера или монохроматоры 2xGe (220), 4xGe (220), щели;
- держатель образца;
- блок коллимации регистрируемого сигнала: щели Соллера или монохроматор 2xGe(220), блок щелей, сцинтилляционный детектор;

Для возможности проведения экспериментов с регистрацией рентгеновской флуоресценции (рентгенофлуоресцентный анализ, стоячие рентгеновские волны) прибор был дооборудован в ИК РАН энергодисперсионным детектором X-Pips (Canberra, США). Автором осуществлена синхронизация работы детектора с системой автоматизированного управления дифрактометра.

На рисунке 3.7 приведена рентгенооптическая схема проведения на дифрактометре SmartLab экспериментов методом рентгеновской рефлектометрии. Источник рентгеновская трубка с вращающимся Cu анодом. Энергия падающего на образец рентгеновского излучения  $\text{Cu } K\alpha_1=8.04$  кэВ. Для монохроматизации и коллимации рентгеновского пучка применяется фокусирующее зеркало, двукратный монохроматор Ge (220) и щели Соллера.

На рисунке 3.8 приведено изображение гониометра рентгеновского дифрактометра SmartLab в конфигурации позволяющей проведения экспериментов методом рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн.

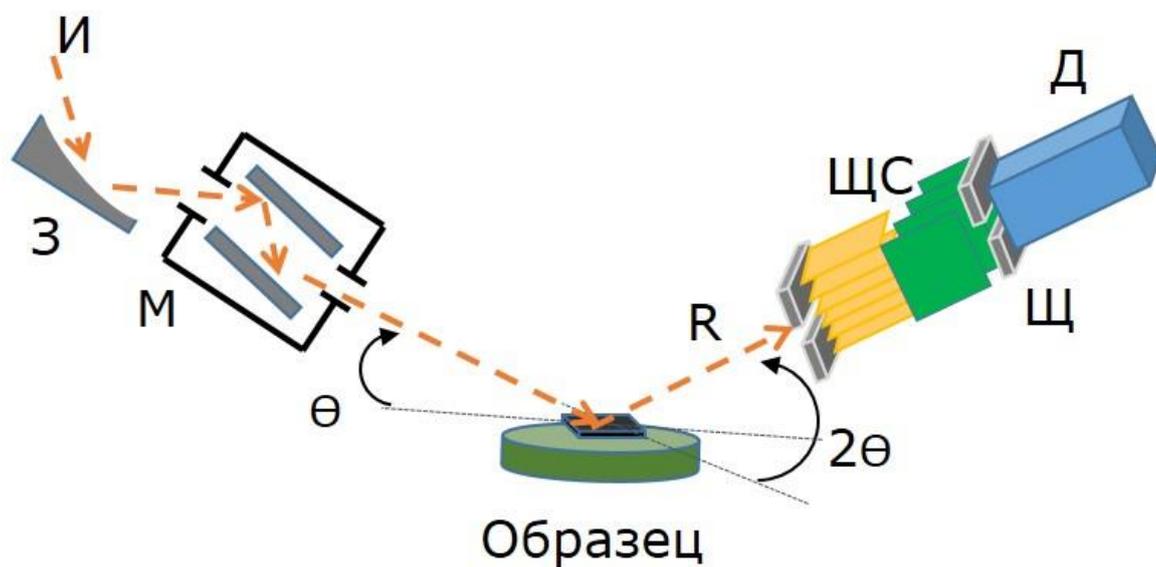


Рис. 3.7 Схема проведения на дифрактометра SmartLab (ИК РАН) эксперимента методом рентгеновской рефлектометрии: И – рентгеновская трубка с вращающимся анодом; З – фокусирующее зеркало; М – монохроматор; Щ – щели; ЩС – щели Соллера; Д – сцинтилляционный детектор; R – отраженный рентгеновский пучок;  $\Theta$  - угол падения рентгеновского пучка на образец.

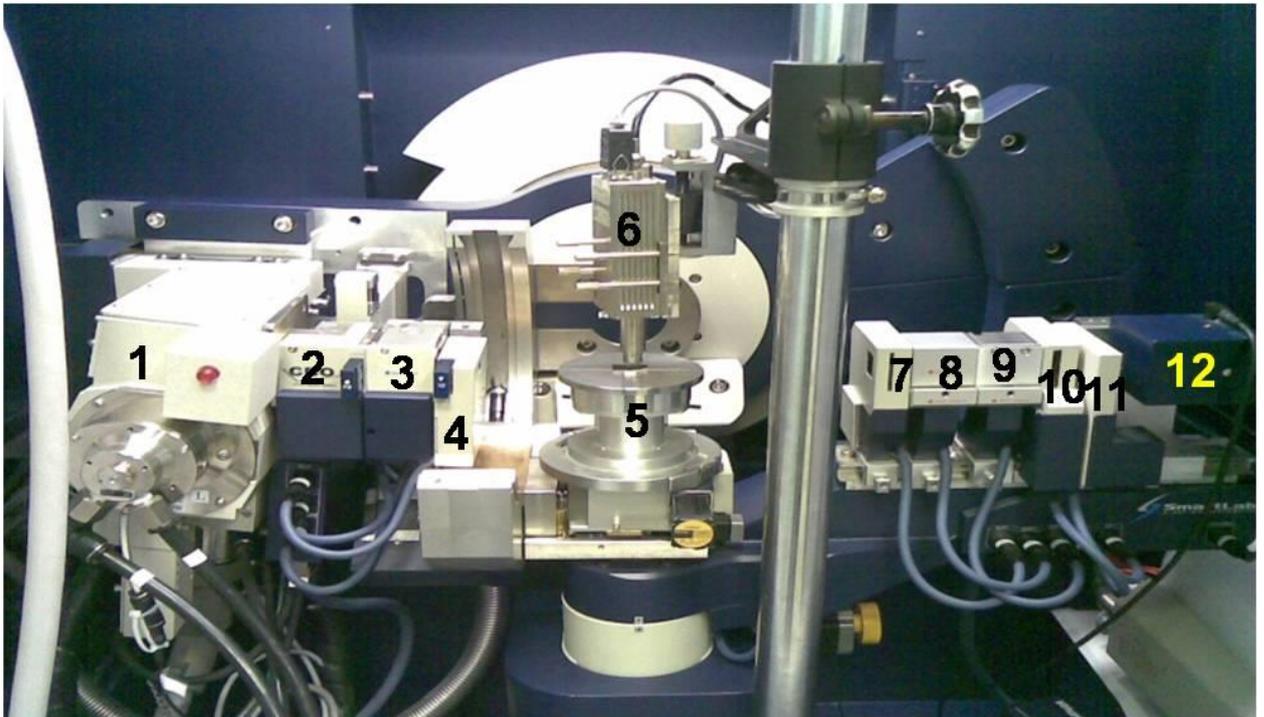


Рис. 3.8 Фотография гониометра рентгеновского дифрактометра SmartLab (ИК РАН) с установленным энергодисперсионным детектором. Обозначения: 1 – рентгеновская трубка с вращающимся анодом; 2 – фокусирующее зеркало; 3 – блок монохроматоров; 4, 7 и 11 – щели; 5 – столик образца; 6 – энергодисперсионный детектор; 8 и 9 – щели Соллера; 10 – блок аттенюаторов; 12 – сцинтилляционный детектор.

### 3.2.3 Результаты исследований

На рисунке 3.9 представлены данные для монослоя молекул ZnDHD6ee, перенесенного на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера. Толщина переходного слоя на границах пленки составляет около 0.5 нм и, по-видимому, обусловлена наследованием рельефа подложки. Усредненная по площади образца толщина монослоя составляет  $2.8 \pm 0.5$  нм. На профиле электронной плотности прослеживается наличие слоя пониженной плотности между подложкой и цинксодержащим слоем, что соответствует слою между фуллереном и порфирином в стартовой модели молекулы ZnDHD6ee (рисунок 3.3). Распределение атомов Zn по глубине (рисунок 3.9в) показывает, что молекулы ориентированы порфириновым кольцом, содержащим цинк, к границе раздела воздух/пленка. Установленная ориентация молекул ZnDHD6ee соответствует способу переноса пленки – методу ЛШ. Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Модель монослоя диады ZnDHD6ee, перенесенного на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера.

| Слой  | Поляризуемость      | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Zn в слое |
|---|---------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> Zn | -1.03e-5+i*1.09e-8  | 0.68        | 0.26                            | 1.0                                |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>     | -3.85e-6+i*6.42e-10 | 0.74        | 0.53                            | 0                                  |
| C <sub>70</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>    | 1.78e-6+i*7.57e-10  | 1.3         | 0.37                            | 0                                  |
| SiO <sub>2</sub>                                  | -4.74e-6+i* 2.04e-8 | 0.7         | 0.28                            | 0                                  |
| Si  | -4.95e-6+i*3.86e-8  | -           | 0.7                             | 0                                  |

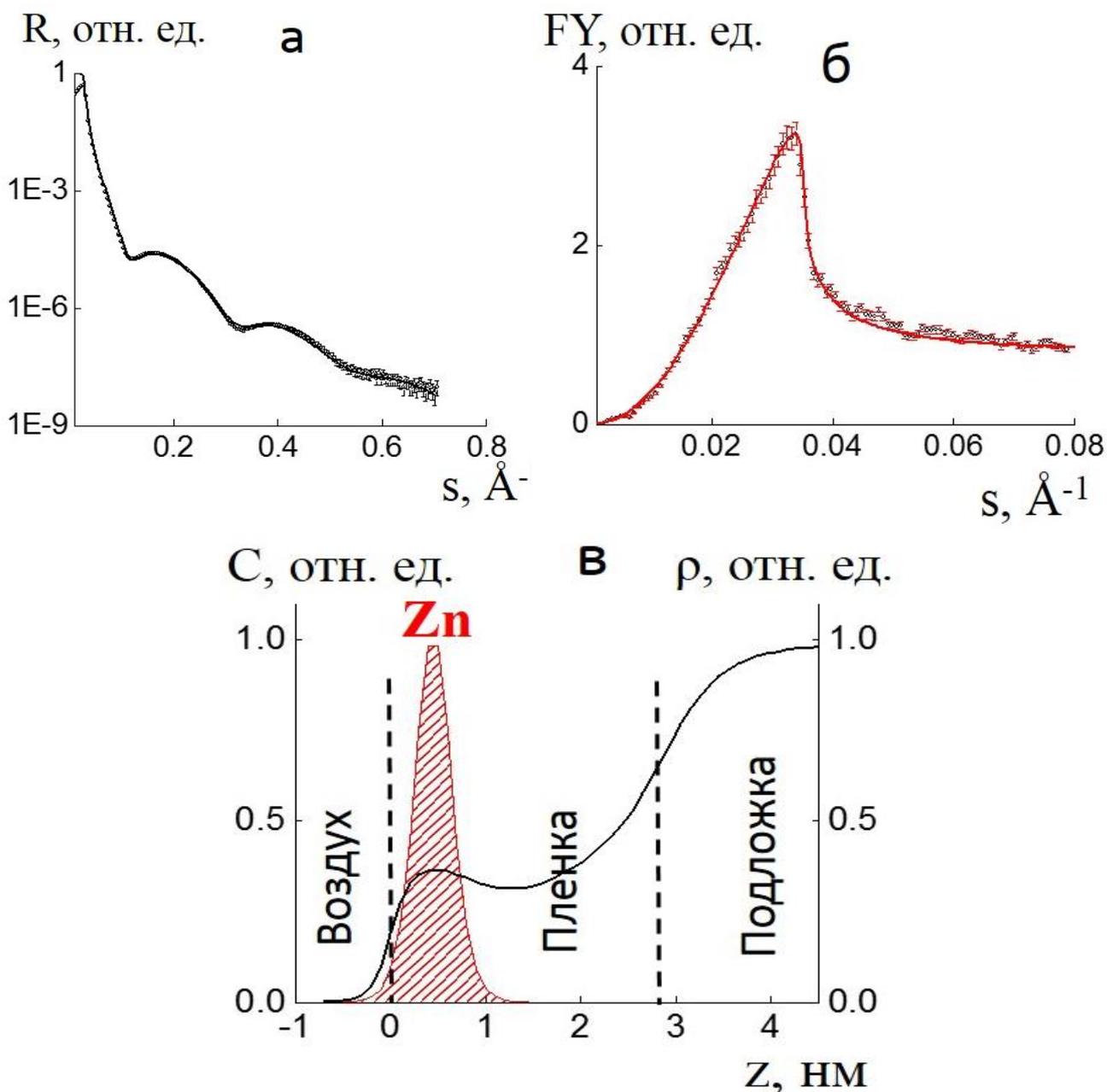


Рис. 3.9. Монослой молекул ZnDHD66, перенесенный на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера: а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ ) и профиль распределения ( $C$ ) атомов Zn по нормали к подложке. ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Zn по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Zn приведен к единице.

На рисунке 3.10 представлены данные для монослоя смеси молекул диады ZnDHD6ee и ODA, перенесенного на Si подложку методом ЛБ. Восстановленный профиль электронной плотности имеет равномерное распределение по глубине, это может быть обусловлено наличием в монослое молекул октадециламина. Переходные слои на границах пленки составляют около 0.5 нм и обусловлены рельефом подложки. Усредненная по площади образца толщина монослоя составляет  $2.8 \pm 0.5$  нм, что, с учетом наличия переходных областей на его границах, соответствует размерам молекул ZnDHD6ee и ODA в направлении нормали к поверхности подложки, полученным нами из молекулярного моделирования, а также экспериментально определенных методами дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии [123]. Распределение атомов Zn по глубине (рисунок 3.10в) показывает, что порфириновые части молекул диад (содержат цинк), находятся ближе к подложке, чем фуллереновые, что соответствует условиям переноса монослоя с водной поверхности методом ЛБ (снизу вверх). Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Модель монослоя диады ZnDHD6ee, перенесенного на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера.

| Слой                | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Zn в слое |
|---------------------|----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| $C_{70}H_{10}O_8$   | $-2.2e-6+i*1.71e-9$  | 0.8         | 0.46                            | 0                                  |
| $C_4H_{10}O_2$      | $-1.15e-6+i*1.0e-9$  | 1.15        | 0.2                             | 0                                  |
| $C_{32}H_{21}N_4Zn$ | $-2.09e-6+i*2.26e-8$ | 0.9         | 0.3                             | 1                                  |
| $SiO_2$             | $-6.43e-6+i*3.78e-8$ | 0.7         | 0.28                            | 0                                  |
| Si                  | $-6.76e-6+i*7.14e-8$ | -           | 0.3                             | 0                                  |

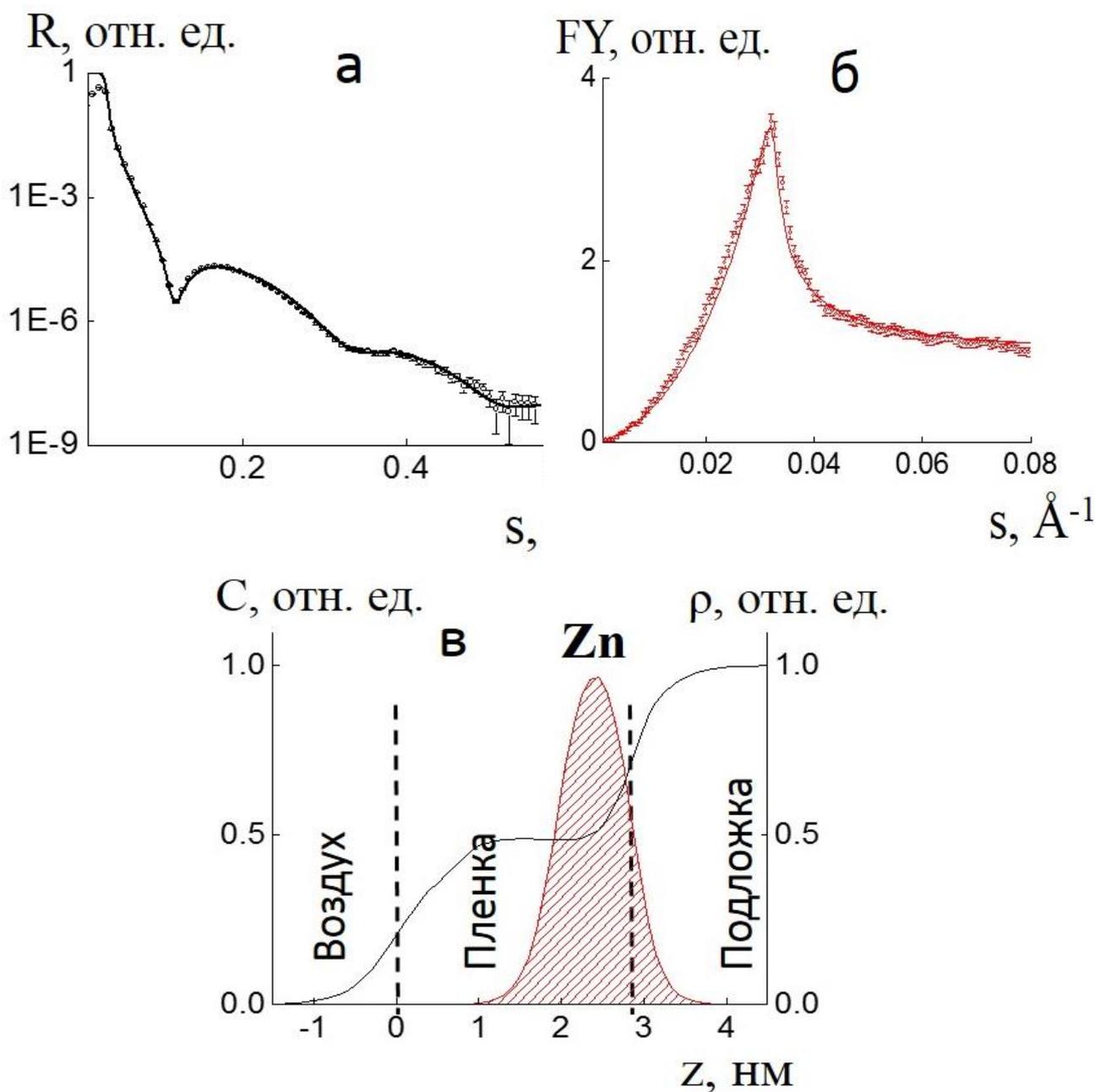


Рис. 3.10. Монослой молекул ZnDHD666 в матрице октадециламина, перенесенный на Si подложку методом Ленгмюра-Блоджетт: а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Zn по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Zn приведен к единице.

### Выводы к главе 3

Методом стоячих рентгеновских волн и рентгеновской рефлектометрии проведено исследование монослоев порфирина - фуллереновой диады ZnDHDбее на поверхности жидкой субфазы и при переносе на твердую подложку. Рассчитаны профили распределения атомов Zn и электронной плотности по глубине пленки, из анализа которых сделаны выводы о преимущественной ориентации молекул диады ZnDHDбее в монослоях. Установлено, что на поверхности жидкости молекулы ZnDHDбее обращены к поверхности воды порфириновой частью. В монослое, перенесенном на подложку методом Ленгмюра-Блоджетт, молекулы диад ориентированы порфириновой частью к подложке, а при переносе методом Ленгмюра-Шеффера, к подложке ориентирована фуллереновая часть диады.

Полученные данные показывают, что высокая упорядоченность и преимущественная ориентация молекул в ленгмюровском монослое, сформированном на поверхности водной субфазы, полностью сохраняются после его переноса на твердые подложки как ЛШ, так и ЛБ методом

## ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА В МНОГОСЛОЙНЫХ Si/Ge СИСТЕМАХ

Большой интерес к квантовым структурам на основе традиционных материалов Si и Ge вызван возможностью создания на их основе новой элементной базы для СВЧ-электроники гигагерцового и терагерцового диапазонов, оптоэлектронных устройств, и квантовой вычислительной техники. В связи с этим приобретает особую актуальность поиск путей получения наноструктур с ультратонкими (<5 нм) квантовыми точками Ge в Si.

Механизм начальной стадии самоформирования и упорядочения ансамблей нанокластеров при высокотемпературной (500-700°C) гетероэпитаксии германия на кремнии достаточно хорошо изучен и представлен в большом количестве обзорных работ [126-138]. Известно, что при высоких температурах эпитаксия Ge на Si идет по механизму Странского-Крастанова. При нанесении слоев германия с толщиной больше 0.3 нм (что соответствует двум монослоям) происходит образование сплошного напряженного слоя германия (смачивающего слоя), который в матрице кремния проявляется как квантовая яма для дырок. При превышении критической толщины (4 монослоя) на напряженном смачивающем слое возникают трехмерные nanoостровки – квантовые точки. За счет достаточно большого размера островков и высокой концентрации дефектов вероятность экситонной рекомбинации в таких структурах невелика, и, следовательно, перспективы их использования в качестве излучателей, по-видимому, не удовлетворительны.

При низких температурах роста 250-350°C можно ожидать формирование структур с новыми характеристиками из-за низкой подвижности атомов и подавления взаимной диффузии элементов [139-143]. Так методами электронной микроскопии и анализа тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения [140] наблюдалось формирование Ge островков в виде обращенных пирамид.

В данной главе представлены исследования методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения и рентгеновской рефлектометрии многослойных периодических Si/Ge пленок, выращенных методом низкотемпературной эпитаксией.

#### 4.1 Исследуемые образцы

Изучена серия из шести многослойных Si/Ge пленок, отличающихся друг от друга толщиной слоев Ge. Образцы представляли собой структуру из четырех слоев германия, разделенных слоями кремния, на буферном слое Si (100) толщиной 0.2 мкм (рисунок 4.1). Толщина слоев Si составляла 10 нм, толщина слоев германия составляла: 2, 3, 5, 7, 10, 12 монослоя (таблица 4.1). Толщина одного монослоя Ge составляет 0.14 нм.

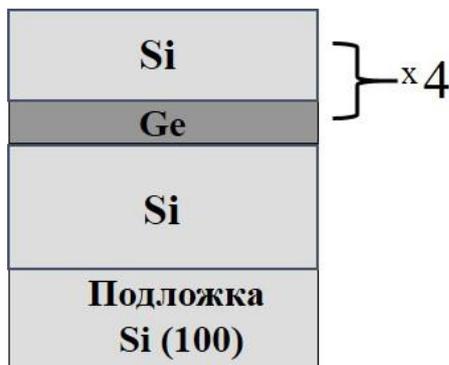


Рис. 4.1. Схема организации многослойного образца на основе чередующихся слоев кремния и германия.

Таблица 4.1 – Изученные многослойные периодические Si/Ge системы.

| № образца | Толщина слоев Ge, монослои |
|-----------|----------------------------|
| 1         | 2                          |
| 2         | 3                          |
| 3         | 4                          |
| 4         | 7                          |
| 5         | 10                         |
| 6         | 12                         |

Образцы были выращены М.М. Ржаевым (Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва) методом низкотемпературной молекулярно-

лучевой эпитаксии: 300 °С для слоев Ge; слои Si растили в две стадии: 300 °С первые 2 нм и 450 °С оставшиеся 7 нм.

#### 4.2 Проведение эксперимента. Результаты эксперимента

Исследования методом рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн проводились на синхротронной станции “Ленгмюр”, НИЦ «Курчатовский институт». В экспериментах использовалось излучение с энергией  $12 \pm 0.2$  кэВ. Регистрировались угловые зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода рентгеновской флуоресценции от атомов германия (линия  $K\alpha$  и  $K\beta$ ). Рентгенооптическая схема экспериментов аналогичны описанным в главе 2.

В результате обработки экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии и стоячих волн были получены распределения атомов Ge и электронной плотности по глубине образцов. Для этого исходная система пленка-подложка задавалась моделью, характеризующейся ступенчатым профилем электронной плотности и распределением атомов Ge по глубине. На их основе рассчитывались теоретические угловые зависимости рефлектометрии и выхода флуоресценции. Алгоритм расчета описан в главе 2.

На рисунке 4.2 для образца с толщиной слоев Ge 2 монослоя представлены экспериментальные и расчетные угловые зависимости рефлектометрии (рисунок 4.2а) и выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  (рисунок 4.2б) и соответствующие им профили электронной плотности и распределение Ge по нормали к поверхности жидкости (рисунок 4.2в).

Так как в методе рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения регистрация сигнала происходит при скользящих углах падения, а толщина буферного слоя кремния на границе раздела подложка/пленка составляет 0.2 мкм, то влиянием границы раздела (буферный слой/подложка) на вид экспериментальных данных можно пренебречь. Поэтому в задаваемых слоистых моделях образцов буферный слой рассматривался как подложка.

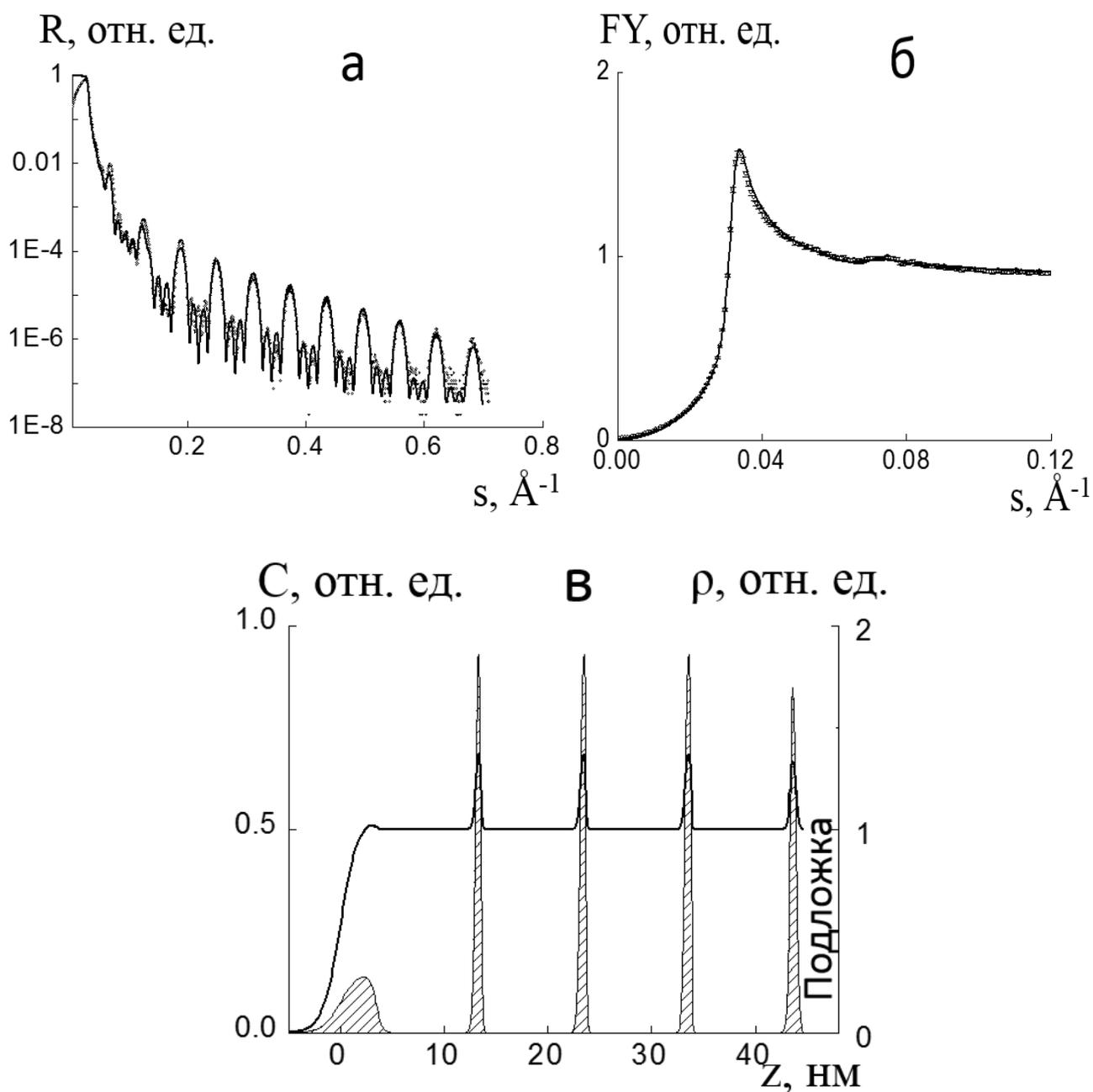


Рис. 4.2. Si/Ge образец №1 (толщина слоев Ge 2 монослоя): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

На экспериментальных угловых зависимостях рентгеновского отражения наблюдаются сверхструктурные пики, обусловленные периодической структурой образцов. В исследованных образцах наблюдается различное число осцилляций между сверхструктурными пиками. Изначально наличие такого эффекта связывалось с нарушенной очередностью слоев. В ходе исследования данных структур методами просвечивающей электронной микроскопии в НИЦ «Курчатовский институт» (В. В. Роддатис, А.Л. Васильев) не было обнаружено никаких нарушений за исключением поверхностного слоя окисла кремний-германиевого соединения. После учета в теоретической модели такого слоя было получено лучшее совпадение расчетных и экспериментальных угловых зависимостей. Параметры модели образца №1 (толщина слоев Ge 2 монослоя), соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Слоистая модель Si/Ge образца №1 (толщина слоев Ge 2 монослоя).

| Слой     | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Ge в слое |
|----------|----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| SiGe     | $-1.61e-5+i*4.43e-7$ | 3.43        | 1.40                            | 0.15                               |
| Si       | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | 9.54        | 0.50                            | 0                                  |
| Ge       | $-2.12e-5+i*6.31e-7$ | 0.61        | 0.23                            | 1.0                                |
| Si       | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | 9.54        | 0.10                            | 0                                  |
| Ge       | $-2.12e-5+i*6.31e-7$ | 0.61        | 0.23                            | 1.0                                |
| Si       | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | 9.54        | 0.10                            | 0                                  |
| Ge       | $-2.12e-5+i*6.31e-7$ | 0.61        | 0.23                            | 1.0                                |
| Si       | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | 9.54        | 0.10                            | 0                                  |
| Ge       | $-2.12e-5+i*6.31e-7$ | 0.61        | 0.23                            | 1.0                                |
| Подл. Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | -           | 0.20                            | 0                                  |

На рисунке 4.3 представлены данные для Si/Ge образца №2 (толщина слоев Ge 3 монослоя). Параметры модели образца, соответствующей наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.3. Распределение Ge по глубине, полученное из угловой зависимости выхода флуоресценции, подтверждает присутствие в образце приповерхностного слоя, частично содержащего германий. Полученное значение толщины слоев германия (0.82 нм) превышает толщину в три монослоя (0.42 нм), что может быть объяснено неоднородностью слоев.

Таблица 4.3 – Слоистая модель Si/Ge образца №2 (толщина слоев Ge 3 монослоя).

| Слой        | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Ge в слое |
|-------------|----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| SiGe        | $-1.69e-5+i*3.83e-7$ | 3.33        | 1.77                            | 0.15                               |
| Si          | $-1.47e-5+i*3.35e-7$ | 10.24       | 0.40                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.24e-5+i*6.65e-7$ | 0.82        | 0.24                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.47e-5+i*3.35e-7$ | 10.24       | 0.30                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.24e-5+i*6.65e-7$ | 0.82        | 0.24                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.47e-5+i*3.35e-7$ | 10.24       | 0.30                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.24e-5+i*6.65e-7$ | 0.82        | 0.24                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.47e-5+i*3.35e-7$ | 10.24       | 0.30                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.24e-5+i*6.65e-7$ | 0.82        | 0.24                            | 1.0                                |
| Подложка Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | -           | 0.20                            | 0                                  |

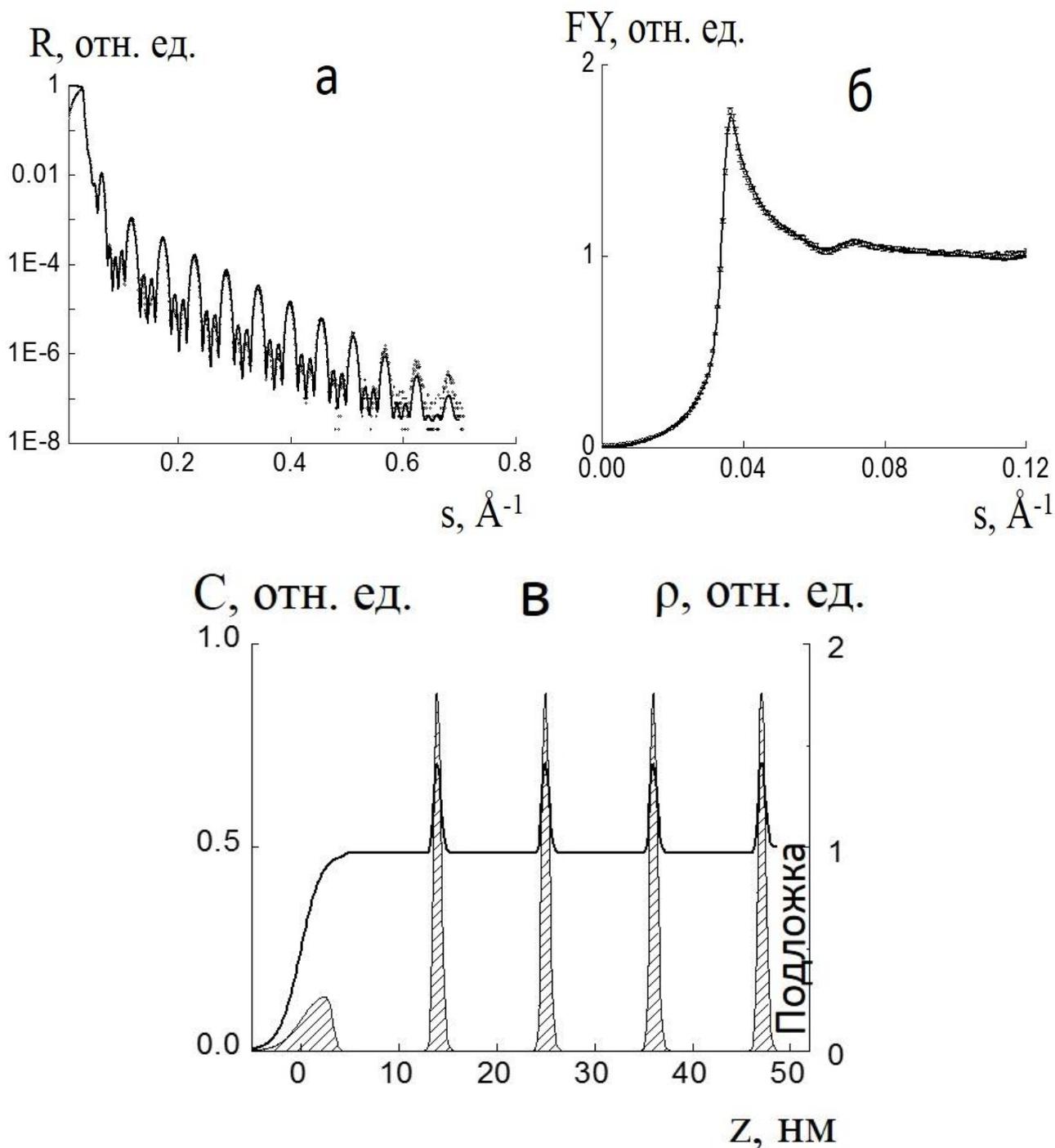


Рис. 4.3. Si/Ge образец №2 (толщина слоев Ge 3 монослоя): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной

плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

На рисунке 4.4 представлены данные для Si/Ge образца № 3 (толщина слоев Ge 5 монослоев). Параметры слоистой модели образца, соответствующей наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Слоистая модель Si/Ge образца №3 (толщина слоев Ge 5 монослоев).

| Слой        | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Ge в слое |
|-------------|----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| SiGe        | $-1.69e-5+i*3.83e-7$ | 3.51        | 1.51                            | 0.30                               |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.19        | 0.30                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 0.99        | 0.20                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.19        | 0.27                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 0.99        | 0.20                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.19        | 0.27                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 0.99        | 0.20                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.19        | 0.27                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 0.99        | 0.20                            | 1.0                                |
| Подложка Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | -           | 0.42                            | 0                                  |

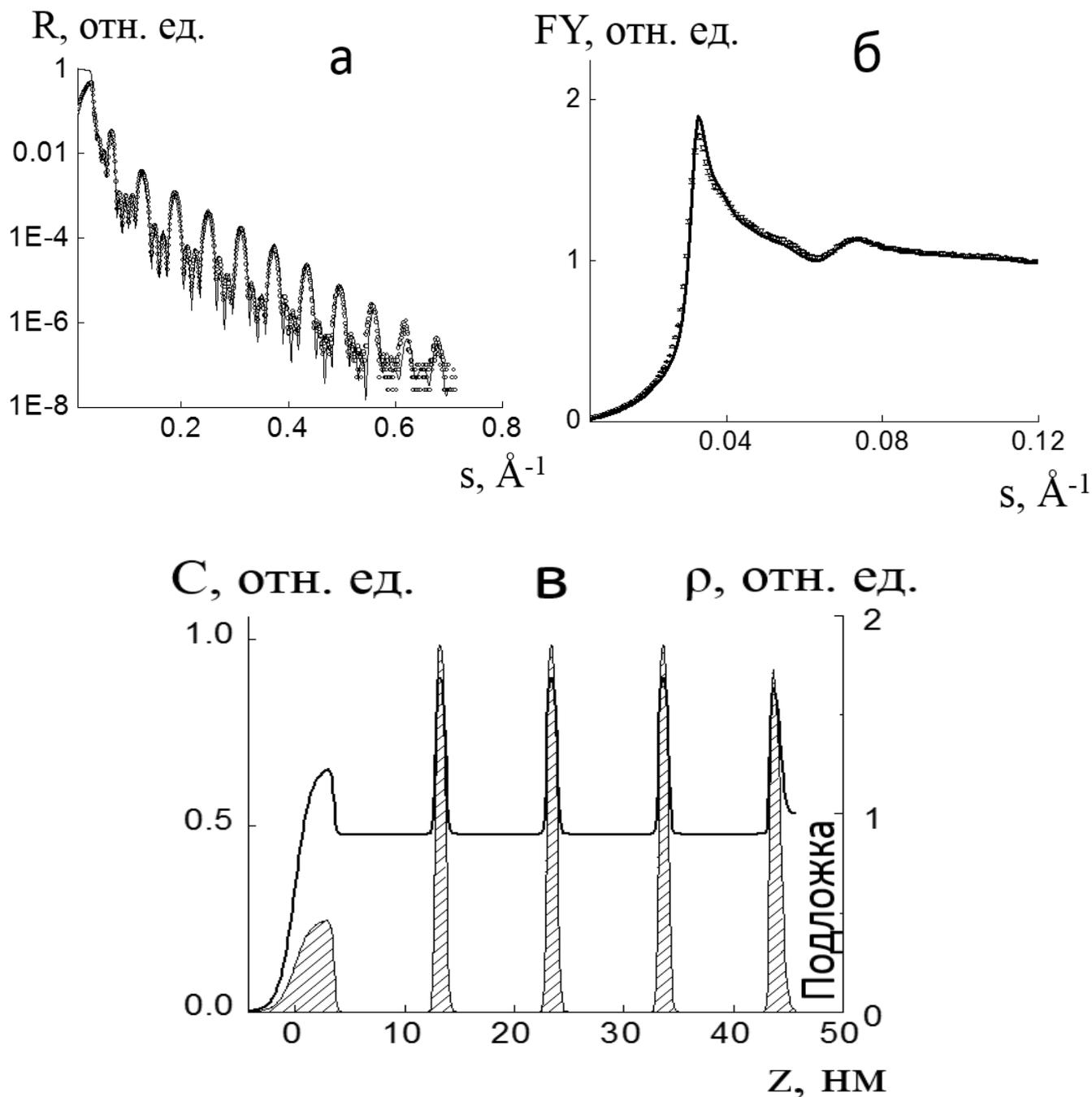


Рис. 4.4. Si/Ge образец №3 (толщина слоев Ge 5 монослоев): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

На рисунке 4.5 приведены данные для Si/Ge образца №4 (толщина слоев Ge 7 монослоев). Флуоресцентная кривая демонстрирует фазовую чувствительность - наблюдаются модуляции в угловых диапазонах, соответствующих первым двум брэгговским пикам. Параметры слоистой модели образца, соответствующей наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.5. Полученные данные показывают симметричный характер распределения атомов Ge по границам периодических слоев (рисунок 4.5в).

Таблица 4.5 – Слоистая модель Si/Ge образца №4 (толщина слоев Ge 7 монослоев).

| Слой           | Поляризуемость        | Толщин<br>а, нм | Полуширина<br>переходного<br>слоя, нм | Относитель<br>ное<br>содержание<br>Ge в слое |
|----------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|--|
| SiGe           | $-2.0e-5+i*5.54e-7$   | 3.40            | 1.70                                  | 0.30   |
| Si             | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 11.40           | 5.50                                  | 0  |
| Ge             | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.05            | 3.10                                  | 1.0  |
| Si             | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 11.40           | 4.80                                  | 0  |
| Ge             | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.05            | 3.10                                  | 1.0  |
| Si             | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 11.40           | 4.80                                  | 0  |
| Ge             | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.05            | 3.10                                  | 1.0  |
| Si             | $-1.40e-05+i*3.18e-7$ | 11.40           | 4.80                                  | 0  |
| Ge             | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.05            | 3.10                                  | 1.0  |
| Подложка<br>Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$  | -               | 3.40                                  | 0  |

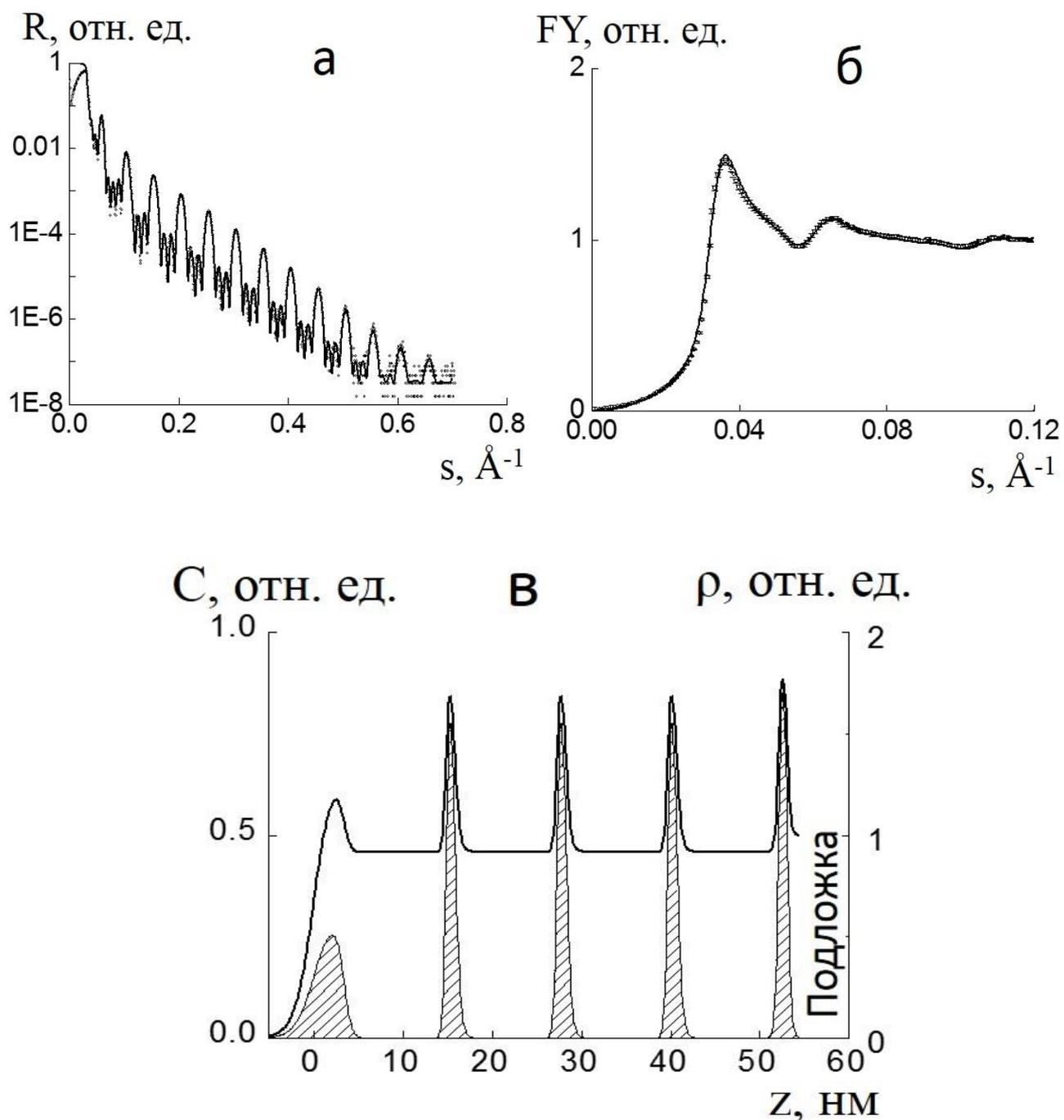


Рис. 4.5. Si/Ge образец №4 (толщина слоев Ge 7 монослоев): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

На рисунке 4.6 приведены данные для Si/Ge образца №5 (толщина слоев Ge 10 монослоев). Параметры слоистой модели образца, соответствующей наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.6.

На профилях электронной плотности и распределения Ge по глубине наблюдается увеличение толщины переходного слоя на нижней (относительно подложки) границе слоев Ge (рисунок 4.6в).

Таблица 4.6 – Слоистая модель Si/Ge образца №5 (толщина слоев Ge 10 монослоев).

| Слой        | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Ge в слое |
|-------------|----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| SiGe        | $-1.88e-5+i*5.17e-7$ | 3.56        | 1.50                            | 0.30                               |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.72        | 0.20                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 1.45        | 0.40                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.72        | 0.760                           | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 1.45        | 0.40                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.72        | 0.76                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 1.45        | 0.40                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$ | 9.72        | 0.76                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$ | 1.45        | 0.40                            | 1.0                                |
| Подложка Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$ | -           | 5.20                            | 0                                  |

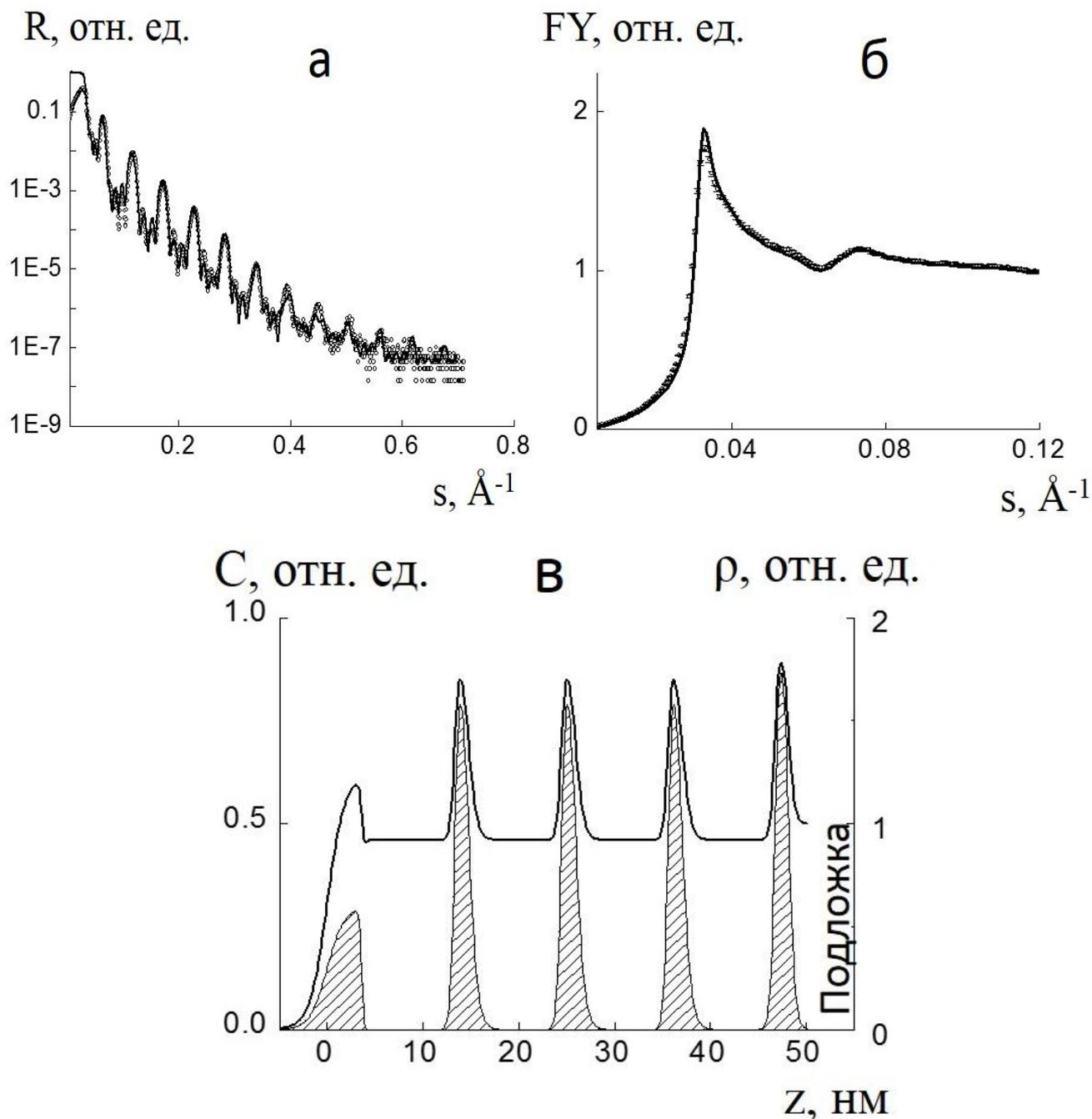


Рис. 4.6. Si/Ge образец №5 (толщина слоев Ge 10 монослоев): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованная область) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

На рисунке 4.7 приведены данные для Si/Ge образца №6 (толщина слоев Ge 12 монослоев). Параметры слоистой модели образца, соответствующей наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 4.7.

Полученные данные, показывают, что при увеличении толщины слоев Ge наблюдается преимущественное увеличение толщины переходного слоя на нижней (относительно подложки) границе слоев Ge (рисунок 4.7в).

Таблица 4.7 – Слоистая модель Si/Ge образца №6 (толщина слоев Ge 12 монослоев).

| Слой        | Поляризуемость        | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание Ge в слое |
|-------------|-----------------------|-------------|---------------------------------|------------------------------------|
| SiGe        | $-1.68e-5+i*4.61e-07$ | 3.46        | 0.30                            | 0.40                               |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 12.0        | 0.30                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.70        | 0.58                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 12.0        | 2.10                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.70        | 0.58                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 12.0        | 2.10                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.70        | 0.58                            | 1.0                                |
| Si          | $-1.40e-5+i*3.18e-7$  | 12.0        | 2.10                            | 0                                  |
| Ge          | $-2.90e-5+i*8.64e-7$  | 1.70        | 0.58                            | 1.0                                |
| Подложка Si | $-1.52e-5+i*3.45e-7$  | -           | 4.20                            | 0                                  |

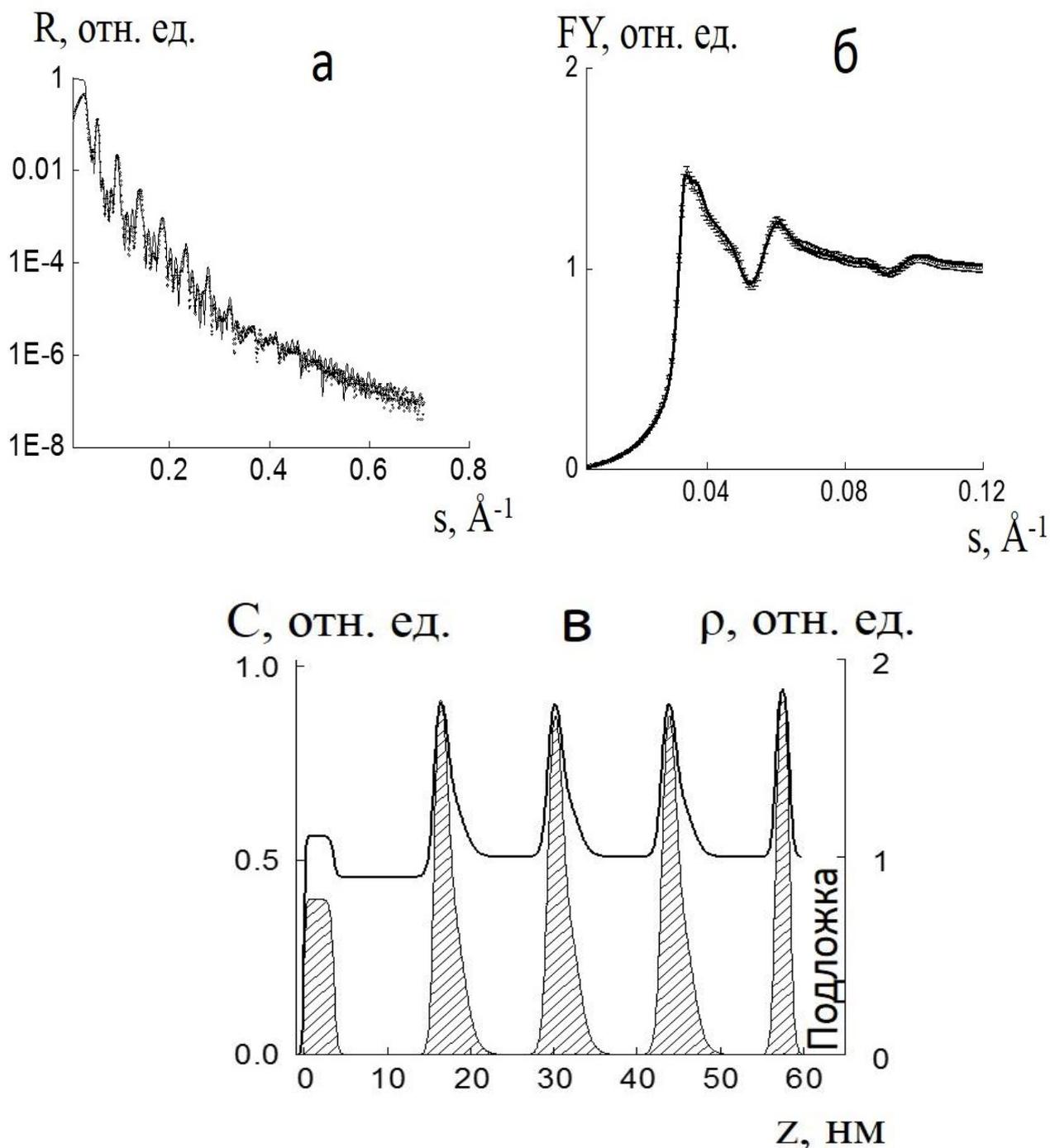


Рис. 4.7. Si/Ge образец №6 (толщина слоев Ge 12 монослоев): а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Ge  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профиль распределения ( $C$ , заштрихованные области) атомов Ge по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной

плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения Ge приведен к единице.

Таким образом, обнаружено что при увеличении толщины слоев Ge происходит изменение характера границ раздела. В образцах с №1 по №5 (толщина слоев Ge от 2 до 10 монослоев) верхние и нижние границы слоев Ge имеют преимущественно симметричное распределение (рисунок 4.2 - 4.6в, таблица 4.8). При увеличении толщины слоев Ge до 12 монослоев (образец №6) на их нижней границе раздела (обращенной к подложке) происходит увеличение толщины переходного слоя (рисунок 4.7в).

Таблица 4.8 – Параметры слоев Si и Ge по данным рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

| № образца | Толщина слоев Ge, нм | Толщина слоев Si, нм | Полуширина переходного слоя на границе слоев Ge, нм |                    |
|-----------|----------------------|----------------------|---|--------------------|
|           |                      |                      | На нижней границы                                   | На верхней границы |
| 1         | 1.70                 | 12.0                 | 2.10  | 0.58               |
| 2         | 1.45                 | 9.72                 | 0.76  | 0.40               |
| 3         | 1.05                 | 11.4                 | 0.48  | 0.31               |
| 4         | 0.99                 | 9.20                 | 0.27  | 0.2                |
| 5         | 0.82                 | 10.24                | 0.3   | 0.24               |
| 6         | 0.61                 | 9.54                 | 0.1   | 0.23               |

Результаты, полученные методами рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн (рисунок 4.2-4.7), хорошо согласуются с данными электронной микроскопии (рисунок 4.8), которые показывают, что при увеличении толщины слоев Ge до 12 монослоев, размытие границ слоев Ge, обращенных к подложке, имеет островковый характер (рисунок 4.8б).

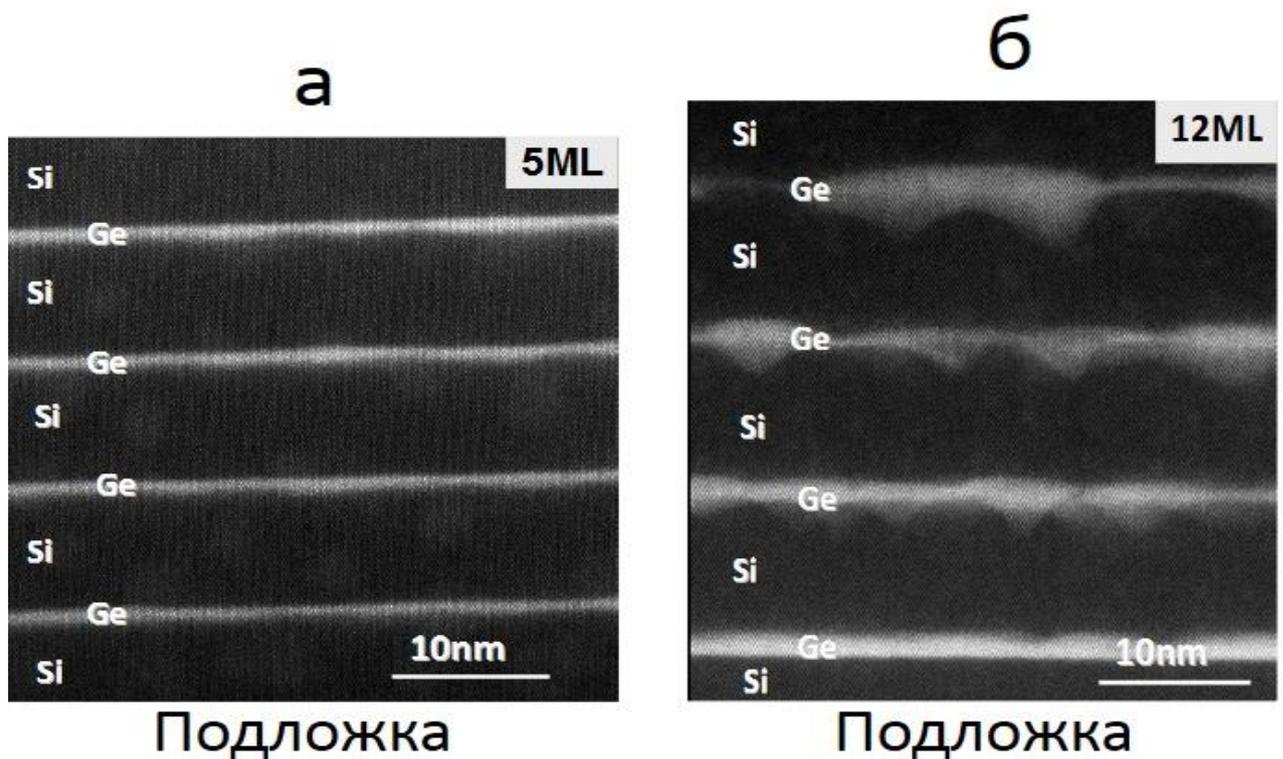


Рис. 4.8. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения пленки Si/Ge с толщиной слоев Ge 5 (а) и 12 (б) монослоев.

Необходимо отметить, что во всех исследованных образцах первый слой германия имеет равномерное размытие границ раздела. В образце №6 с (толщина слоев Ge 12 монослоев) в последующих слоях кремния и германия наблюдаются резкие изменения характера роста, что выражается в значительной неоднородности верхней границы кремния. Причем от слоя к слою данная неоднородность усиливается. Вероятно, данная толщина германия (12 монослоев) является достаточной для того, чтобы разность параметров кристаллических решеток кремния и германия оказала существенное влияние на характер роста последующих слоев кремния.

#### Выводы к главе 4

Методом стоячих рентгеновских волн, рентгеновской рефлектометрии и электронной микроскопии проведено исследование многослойных периодических Si/Ge систем, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что при увеличении толщины слоев Ge от 2 до 10 монослоев их поверхность характеризуется гладким

рельефом. При увеличении толщины слоев Ge от 10 до 12 монослоев разность параметров кристаллических решеток кремния и германия изменяет характер роста последующих слоев кремния, что выражается в значительной неоднородности верхней относительно подложки границы слоев Si. При этом наблюдается островковый характер обращенной к подложке границе раздела слоев Ge.

Примененные в данной работе рентгеновские методы и методы электронной микроскопии взаимно дополняют друг друга, так как интегральная (усредненная по поверхности образца) информация, полученная методом рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн, дополняется данными электронной микроскопии о локальной организации структуры. При этом в отличие от электронной микроскопии рентгеновские методы позволяют проводить неразрушающие исследования.

## ГЛАВА V. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ ALPDRE ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ИКОСАЭДРИЧЕСКОЙ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ В ПРОЦЕССЕ ОТЖИГА

Сплавы Al-Pd-Re привлекают внимание тем, что в них возможно формирование термодинамически стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы [144-146]. Квазикристаллы представляют собой металлические сплавы и характеризуются аperiодическим атомным дальним порядком. Одной из особенностей квазикристаллов является уменьшение его электросопротивления с ростом температуры. В результате чего отношение удельного сопротивления при температуре жидкого гелия к удельному сопротивлению при комнатной температуре  $R=\rho(4.2\text{ K})/\rho(295\text{ K}) >1$  [147]. Особый интерес к квазикристаллическим сплавам Al-Pd-Re также обусловлен тем, что значение  $R$  может достигать 300 [87], в то время как во всех других известных икосаэдрических квазикристаллах значение  $R$  находится в диапазоне 1,2-4 [4]. Это делает данные системы перспективными для разработки на их основе температурных датчиков и сенсоров.

Квазикристаллические пленки Al-Pd-Re получают в результате отжига аморфных пленок, нанесенных методом термического испарения на охлаждаемую подложку [146], или при отжиге слоистых образцов, нанесенных методом магнетронного распыления [146, 148].

Представляет интерес изучение двух процессов, сопутствующих образованию квазикристаллической фазы: диффузионного перемешивания элементов и последовательности фазовых превращений. Подобные исследования проводились для тонкопленочных структур системы Al-Cu-Fe. При этом методом рентгенофазового анализа (РФА) изучалось изменение фазового состава слоев при отжиге [149-151]. Перемешивание слоев в пленках Al-Cu-Fe, подвергнутых отжигу при различных температурах, исследовалось как методом Оже-спектроскопии в сочетании с ионным травлением [152], так и методом обратного резерфордского рассеяния

[151]. Анализ научной литературы показал, что для системы Al-Pd-Re исследований такого рода ранее не проводилось.

В данной главе представлены результаты проведенных нами исследований процессов, сопровождающих образование квазикристаллической фазы в тонкопленочных слоистых структурах Al-Pd-Re. Изменение распределения элементов по толщине пленки исследовалось методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения, модификации фазового состава образцов оценивались методом рентгенофазового анализа

### 5.1 Исследование процесса перемешивания слоев Pd и Re при образовании квазикристаллической фазы $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ в результате постадийного вакуумного отжига

Изучена серия однотипных образцов (рисунок 5.1), представляющих собой слоистую структуру из последовательно нанесенных на сапфировую подложку методом ионно-плазменного напыления слоев Re, Al, Pd. Напыление происходило из трех источников, состоящих из чистых исходных элементов, в качестве рабочего газа использовался криптон. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 2, 35, 8 нм. Область концентраций для приготовленных пленок находилась вблизи области образования икосаэдрической квазикристаллической фазы  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  ( $i$ -фазы) в массивных образцах [152, 154]. Размеры подложек;  $10 \times 20 \times 1$  мм. Образцы были предоставлены к.ф.-м.н. Цетлиным М. Б. (Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва).



Рис. 5.1. Схема организации образца тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe.

Ранее технологами был экспериментально установлен режим формирования стабильной икосаэдрической квазикристаллической фазы в слоистых структурах AlPdRe – двухступенчатый вакуумный отжиг: нагрев до 350 °С (выдержка в течение 3 ч), последующий нагрев до 700 °С (выдержка в течение 2 ч) [154]. Для четырех образцов в пределах отмеченного температурного интервала был выбран ряд режимов промежуточного отжига. Каждый из образцов отжигался до определенной температуры (таблица 5.1) с последующим охлаждением. Нагрев и охлаждение осуществлялся в вакуумной печи (давление  $3 \times 10^{-7}$  Па), нагрев производился со скоростью 5 °С/мин, охлаждение со скоростью 10 °С/мин.

Таблица 5.1 - Режимы отжига образцов

| Образец | Режим отжига                                     |
|---------|--|
| 1       | 250 °С (выдержка 1 ч)                            |
| 2       | 350 °С (выдержка 3 ч)                            |
| 3       | 350 °С (выдержка 3 ч) + 450 °С (выдержка 0.25 ч) |
| 4       | 350 °С (выдержка 3 ч) + 700 °С (выдержка 1 ч)    |

Образцы исследовались до и после отжига методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения. Фазовый состав образцов после отжига определялся методом рентгенофазового анализа.

Исследования образцов методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения проводились на синхротронной станции КМС-2 (BESSY-II, Берлин) при энергии падающего излучения  $11 \pm 0.2$  кэВ. Описание рентгенооптической схемы станции и реализации на ней экспериментов данным методом приведено в главе 3. Использование синхротронного излучения позволило получить статистическую погрешность по фотонам <5%, время набора в точке 10 с. Одновременно регистрировались угловые зависимости выхода характеристической рентгеновской флуоресценции (Re  $L\alpha$ , Pd  $L\alpha$ ) и зеркальной компоненты рентгеновской отражения (рефлектометрия). Для регистрации флуоресцентного сигнала использовался

энергодисперсионный детектор, для регистрации рентгеновского отражения – сцинтилляционный. Из анализа данных, полученных методом стоячих рентгеновских волн в области полного отражения, были получены профили распределения общей электронной плотности и профили распределения элементов Pd и Re по нормали к поверхности. Алгоритм обработки данных приведен в главе 2. Определение профиля распределения Al по глубине было осложнено тем, что данный элемент входит в состав подложки (сапфир). Определенная информация об изменении распределения Al была получена из совместного анализа профиля общей электронной плотности с профилями распределения элементов Pd и Re.

Исследования образцов методом рентгенофазового анализа проводилось на дифрактометре «SmartLab» (ИК РАН, Москва) на энергии падающего излучения Cu  $K\alpha=8.04$  кэВ. Угол падения пучка на образец ( $\omega$ ) составлял 3 градуса. Данная геометрия эксперимента обеспечивала максимально возможную плотность потока рентгеновского излучения в сочетании с максимальным засвечиваемым объемом пленки. Измерения дифрагированного сигнала производились в угловом диапазоне по  $2\Theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$  (рисунок 5.2). Описание рентгенооптической схемы дифрактометра дано в главе 3. Обработка данных рентгенофазового анализа была проведена Д.С. Шайтура (Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Москва).

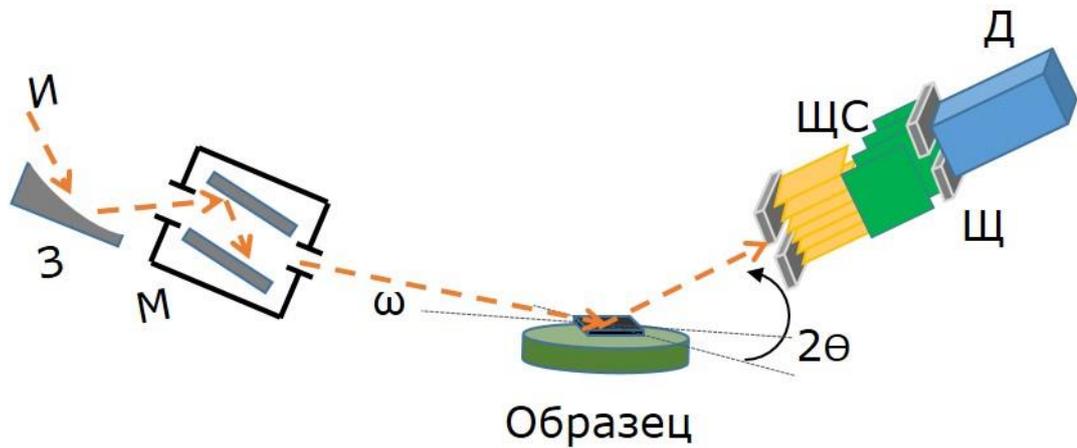


Рис.5.2. Схема эксперимента исследования фазового состава тонкопленочных слоистых структур AlPdRe методом рентгенофазового анализа: И – рентгеновская трубка с вращающимся анодом;  $\omega$  - угол падения пучка на образец; З – фокусирующее зеркало; М – монохроматор; Щ – щели; ЩС – щели Соллера; Д – сцинтилляционный детектор;  $2\theta$  - угол регистрации дифрагированного сигнала.

На рисунке 5.3 и представлены данные от одного из образцов до отжига. Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 5.2.

Плотности слоев составляют  $80 \div 90\%$  от объемных значений, что характерно для ионно-плазменного напыления. Приповерхностное размытие обусловлено сильно развитым рельефом поверхности, что подтверждают исследования атомно-силовой микроскопией и может быть объяснено формированием на поверхности сильно разупорядоченного слоя  $Al_2O_3$ . Наличие переходного слоя между Pd и Al может быть обусловлено зернистой структурой слоев. По данным рефлектометрии усредненная по площади засветки образца рентгеновским пучком толщина слоистой структуры составляет  $44 \pm 1$  нм. Измерения образцов до отжига показали, что отклонение между ними по параметрам слоев не превышает  $2 \div 3\%$ , что соответствует технологическим допускам. Среднеквадратичная шероховатость подложек не превышала 0.3 нм.

Таблица 5.2 – Модель тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe до отжига.

| Слой                   | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание элемента в слое |     |
|------------------------|----------------------|-------------|---------------------------------|--|-----|
|                        |                      |             |                                 | Pd                                       | Re  |
| Pd                     | $-2.34e-5+i*1.17e-6$ | 6.0         | 1.50                            | 1.0                                      | 0   |
| PdAl                   | $-3.4e-5+i*9.82e-7$  | 2.70        | 1.50                            | 0.50                                     | 0   |
| Al                     | $-6.94e-6+i*7.01e-8$ | 33.7        | 2.80                            | 0  | 0   |
| Re                     | $-4.62e-5+i*6.63e-6$ | 2.40        | 1.10                            | 0  | 1.0 |
| Подложка ( $Al_2O_3$ ) | $-1.35e-5+i*7.07e-8$ | -           | 0.20                            | 0  | 0   |

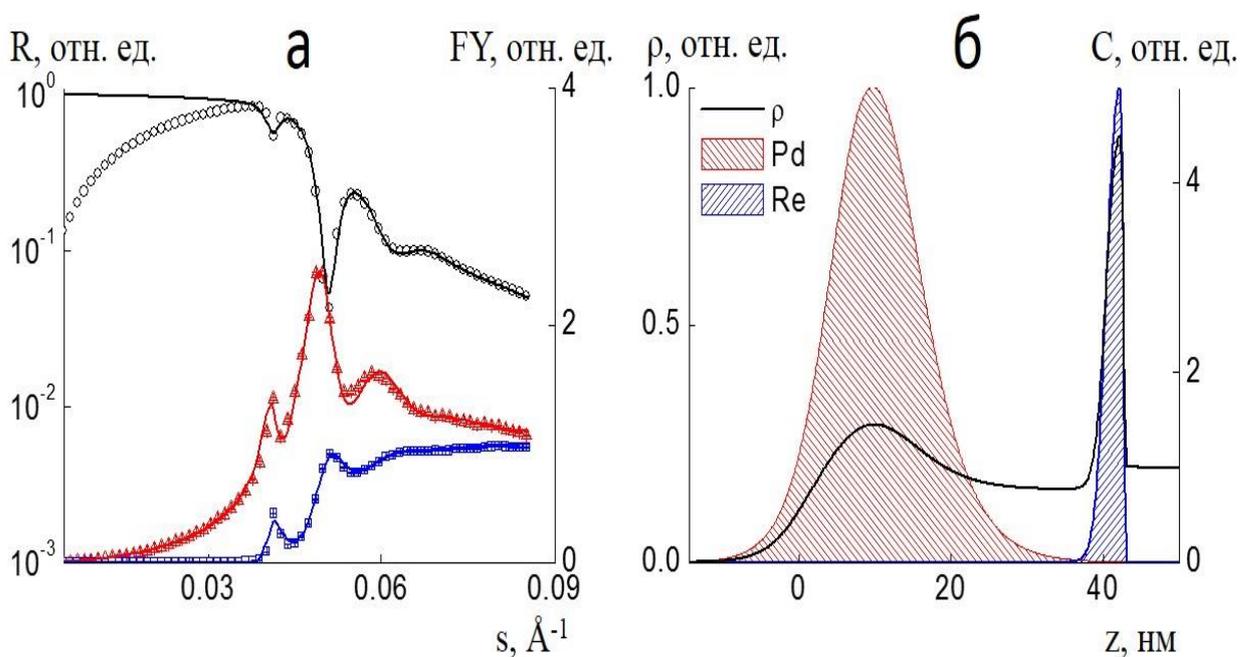


Рис.5.3. Тонкопленочная слоистая структура AlPdRe до отжига: а - Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и рентгеновской флуоресценции (FY) Pd (красный), Re (синий); б - Профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профили распределения (C, заштрихованная область) элементов Pd и Re по нормали к подложке. Угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния. Профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности подложки, профиль распределения элементов приведен к единице.

Уже при нагреве до 250°C и выдержки в течении 1 ч (рисунок 5.4) происходит активная диффузия Pd по структуре, в то время как распределение Re изменяется незначительно. Нижняя граница распределения Pd находится близко к Re, что свидетельствует об отсутствии слоя из чистого Al (рисунок 5.4б). По аналогии с системой Al-Cu-Fe [155] образуется двухслойная структура, состоящая из слоев Al/Pd и Al/Re. Распределение Pd и общей электронной плотности в слое Al/Pd, позволяет судить о равномерном распределении Al по слою. В образце наблюдаются фазы Al<sub>3</sub>Pd, Al<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> и следы Al<sub>11</sub>Re<sub>4</sub> (рисунок 5.4в)

Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Модель тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe после отжига до 250 °C (выдержка 1 ч).

| Слой                                       | Поляризуемость     | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание элемента в слое |      |
|--|--------------------|-------------|---------------------------------|--|------|
|  |                    |             |                                 | Pd                                       | Re   |
| Pd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>            | -1.67e-5+i*8.36e-7 | 38.4        | 6.0                             | 1.0                                      | 0    |
| Al <sub>11</sub> Re <sub>4</sub>           | -1.24e-5+i*4.72e-7 | 2.0         | 1.50                            | 0  | 0.20 |
| Al <sub>11</sub> Re <sub>4</sub>           | -4.11e-5+i*5.89e-6 | 2.60        | 0.50                            | 0  | 1.0  |
| Подложка (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | -1.35e-5+i*7.07e-8 | -           | 0.20                            | 0  | 0    |

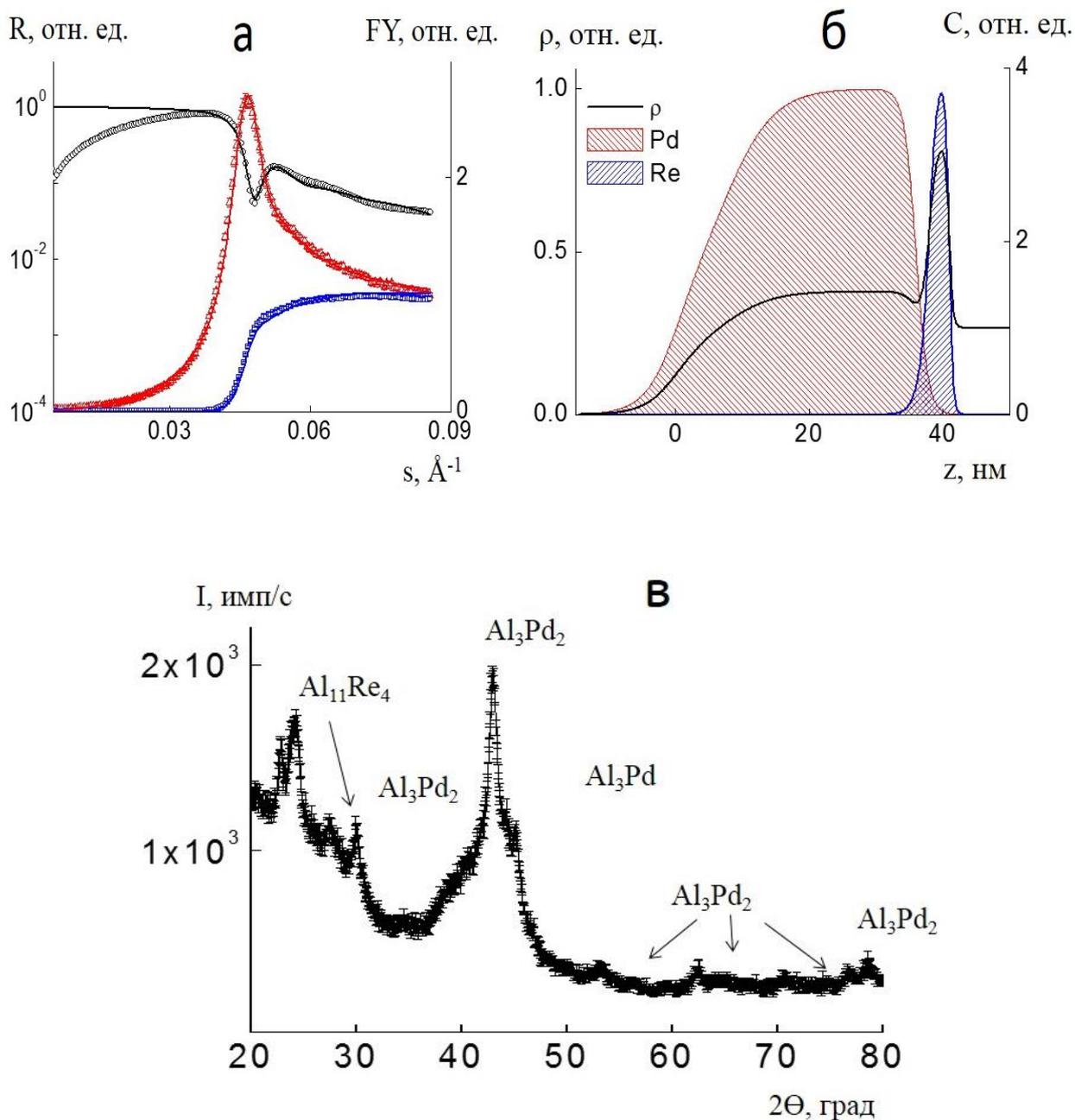


Рис.5.4. Тонкопленочная слоистая структура AlPdRe после отжига до 250 °C (выдержка 1 ч): а - Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ) и рентгеновской флуоресценции (FY) Pd (красный), Re (синий) рассеяния; б - Профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профили распределения ( $C$ , заштрихованная область) элементов Pd и Re по нормали к подложке; в - Рентгеновская дифрактограмма.

На рис. 5.5 представлены данные для отжига до 350 °С, выдержка в течении 3 ч. Происходит перераспределение элементов внутри слоя Al/Pd, наблюдается увеличение концентрации Pd в нижней части слоя. Начинается процесс размытия слоя Re. Можно предположить, что скорости диффузии Pd в Al значительно больше, чем Re в Al, поэтому размытие слоя Re наблюдается при более высокой температуре, чем в случае Pd. На дифрактограмме наблюдается рост интенсивности пиков соответствующих фазе Al<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> (рисунок 5.5в).

Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Модель тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe после отжига до 350 °С (выдержка 3 ч).

| Слой                                       | Поляризуемость      | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание элемента в слое |      |
|--|---------------------|-------------|---------------------------------|--|------|
|  |                     |             |                                 | Pd                                       | Re   |
| Al <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>            | -1.87e-5+i*4.63e-7  | 35.0        | 7.0                             | 1.0                                      | 0    |
| Al <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>            | -2.08e-5+i*4.67e-7  | 4.50        | 1.50                            | 0.50                                     | 0.50 |
| Al <sub>11</sub> Re <sub>4</sub>           | -2.17e-5+i* 8.27e-7 | 5.30        | 2.40                            | 0  | 1.0  |
| Подложка (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | -1.35e-5+i*7.07e-8  | -           | 0.20                            | 0  | 0    |

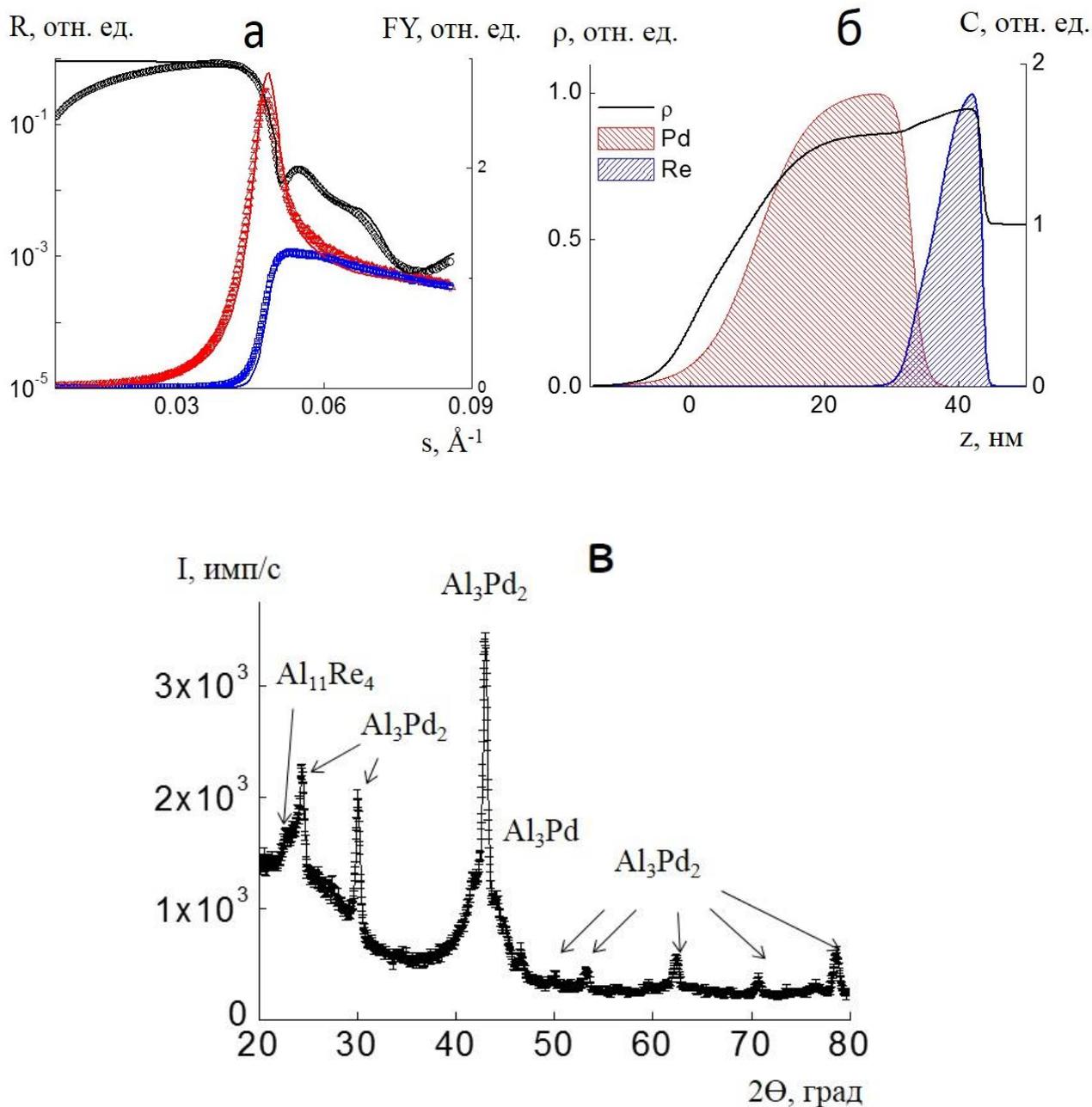


Рис.5.5. Тонкопленочная слоистая структура AlPdRe после отжига до  $350^\circ\text{C}$  (выдержка 3 ч): а - Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ) и рентгеновской флуоресценции ( $FY$ ) Pd (красный), Re (синий); б - Профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профили распределения ( $C$ , заштрихованная область) элементов Pd и Re по нормали к подложке; в - Рентгеновская дифрактограмма.

При дальнейшем нагреве (рисунок 5.6) Pd равномерно распределяется по всей толщине пленки и происходит дальнейшее размытие слоя Re. Параметры слоистой модели образца, полученные при обработке данных, приведены в таблице 5.5.

По мере нагрева происходит рост фаз с увеличенной концентрацией Pd: при 350°C - Al<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub>, при 450°C – AlPd. В фазовом составе образца преобладает фаза AlPd (рисунок 5.6в). Слабые по интенсивности линии фазы Al<sub>11</sub>Re<sub>4</sub> в образцах после отжига в области температур 250-450 °C свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Модель тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe после отжига до 350°C, (выдержка 3 ч) + 450°C (выдержка 0.25 ч).

| Слой                                       | Поляризуемость     | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание элемента в слое |     |
|--|--------------------|-------------|---------------------------------|--|-----|
|  |                    |             |                                 | Pd                                       | Re  |
| AlPd                                       | -1.24e-5+i*4.72e-7 | 13.4        | 7.0                             | 1.0                                      | 0   |
| AlPd                                       | -1.55e-5+i*5.75e-7 | 17.0        | 3.50                            | 1.0                                      | 0   |
| AlPd+Al <sub>11</sub> Re <sub>4</sub>      | -1.55e-5+i*5.75e-7 | 14.5        | 3.70                            | 1.0                                      | 1.0 |
| Подложка (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | -1.35e-5+i*7.07e-8 | -           | 0.20                            | 0  | 0   |

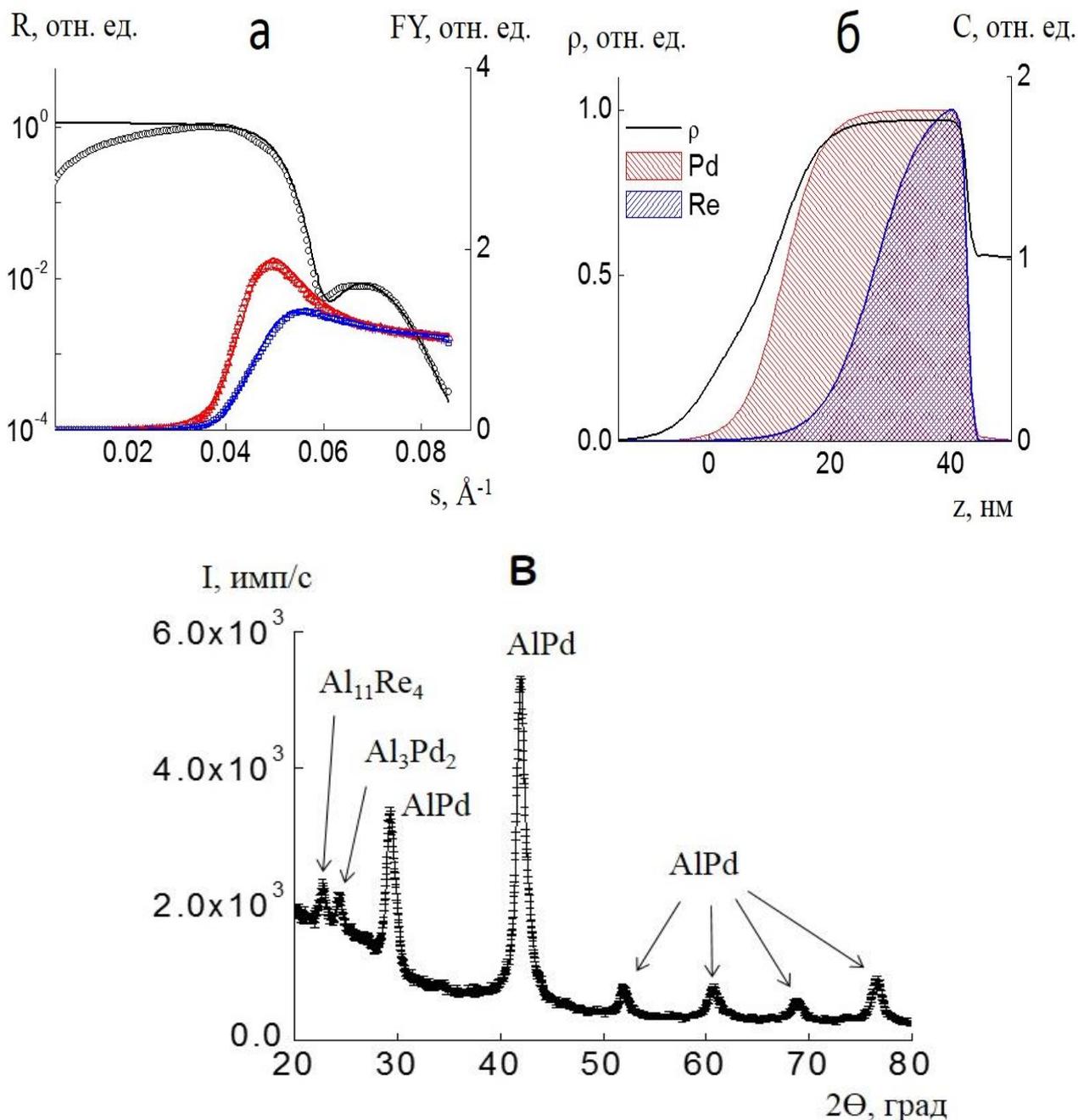


Рис.5.6. Тонкопленочная слоистая структура AlPdRe после отжига до  $350^\circ\text{C}$ , (выдержка 3 ч) +  $450^\circ\text{C}$  (выдержка 0.25 ч): а - Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ) и рентгеновской флуоресценции ( $FY$ ) Pd (красный), Re (синий); б - Профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профили распределения ( $C$ , заштрихованная область) элементов Pd и Re по нормали к подложке; в - Рентгеновская дифрактограмма.

При финальном отжиге наблюдается совпадение профилей распределения атомов Pd и Re (рисунок 5.7). На дифрактограмме наблюдаются пики соответствующие икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  (рисунок 5.7в). Параметры модели образца, соответствующие наилучшему совпадению расчетных и экспериментальных данных метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения, приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Модель тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe после отжига до  $350^\circ\text{C}$ , (выдержка 3 ч) +  $700^\circ\text{C}$  (выдержка 1 ч).

| Слой                                       | Поляризуемость       | Толщина, нм | Полуширина переходного слоя, нм | Относительное содержание элемента в слое |     |
|--|----------------------|-------------|---------------------------------|--|-----|
|  |                      |             |                                 | Pd                                       | Re  |
| Al7Pd2Re                                   | $-1.12e5+i*3.1e-7$   | 11.0        | 3.0                             | 1.0                                      | 1.0 |
| Al7Pd2Re1                                  | $-1.87e5+i*5.2e-7$   | 16.0        | 7.0                             | 1.0                                      | 1.0 |
| Al7Pd2Re1                                  | $-1.78e5+i*4.93e-7$  | 14.0        | 2.0                             | 1.0                                      | 1.0 |
| Al7Pd2Re1                                  | $-1.93e-5+i*5.36e-7$ | 4.0         | 1.50                            | 1.0                                      | 1.0 |
| Подложка (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | $-1.35e-5+i*7.07e-8$ | -           | 0.20                            | 0.0                                      | 0   |

Полученные нами данные показывают наличие трех стадий в процессе формирования квазикристаллической фазы в слоистой системе AlPdRe. На первом этапе ( $350^\circ\text{C}$ ) формируется составной слой из Pd и Al с преобладанием фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ . На следующем этапе ( $450^\circ\text{C}$ ) происходит образование фазы AlPd, одновременно наблюдается размытие слоя Re. Нагрев до  $700^\circ\text{C}$  способствует равномерному распределению Pd и Re с образованием квазикристаллической фазы.

Происходящие в образцах фазовые превращения соответствуют картине наблюдаемой при отжиге слоистых образцов Al-Pd.

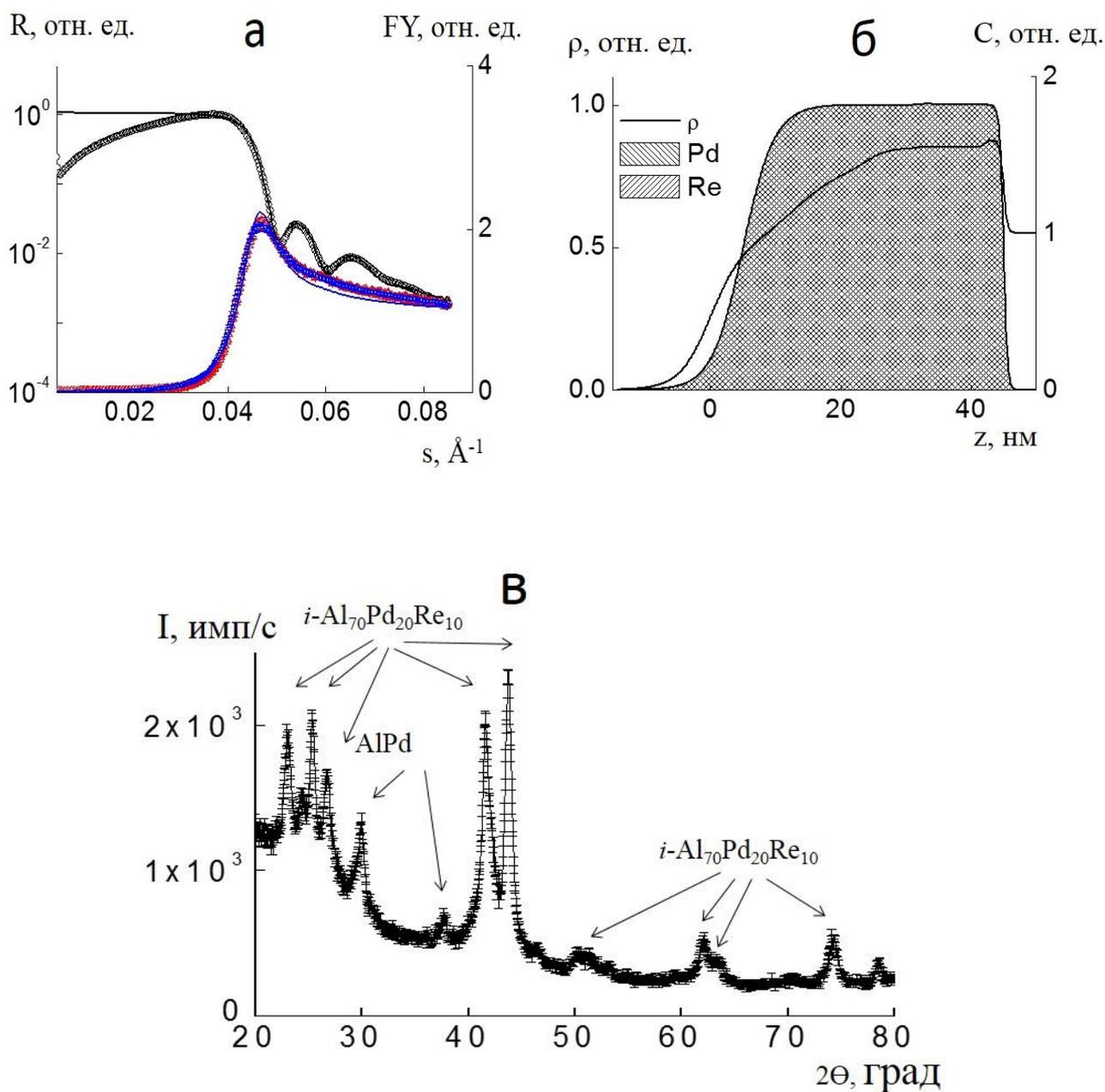


Рис.5.7. Тонкопленочная слоистая структура AlPdRe после отжига до  $350^\circ\text{C}$ , (выдержка 3 ч) +  $700^\circ\text{C}$  (выдержка 1 ч): а - Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ) и рентгеновской флуоресценции ( $FY$ ) Pd (красный), Re (синий); б - Профиль электронной плотности ( $\rho$ , линия) и профили распределения ( $C$ , заштрихованная область) элементов Pd и Re по нормали к подложке; в - Рентгеновская дифрактограмма.

Так в области температур 250-350 °С происходит рост фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  [118], а после отжига при температуре 350 °С в течении 1 ч образуются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  и  $\text{AlPd}$  [156].

## 5.2 In-situ исследование изменения фазового состава при образовании квазикристаллической фазы $i$ -AlPdRe в результате вакуумного отжига

Приведенные в разделе 5.1 исследования многослойных систем AlPdRe, прошедших отжиг при различных температурах в диапазоне, соответствующем рабочему режиму отжига, необходимого для формирования квазикристаллической фазы ( $250^{\circ}\text{C} - 750^{\circ}\text{C}$ ), показали, что, в зависимости от температуры отжига, возможно формирование различных промежуточных фаз  $\text{Al}_x\text{Pd}_y$ . Целью представленных в данном разделе исследований было проследить процесс формирования квазикристаллической фазы *in situ* при отжиге трехкомпонентных слоистых структур AlPdRe.

Изучена серия тонкопленочных слоистых структур Pd-Al-Re, отличающихся от образцов, описанных в разделе 5.1 большими толщинами слоев. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 3.9 нм, 52.2 нм, 12.3 нм, что соответствовало стехиометрии 4%, 76%, 20% и отвечало области концентраций формирования икосаэдрической квазикристаллической фазе  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  [154].

Исследования изменения фазового состава проводились методом рентгенофазового анализа. Эксперименты проводились на станции КМС-2 (BESSY-II, Берлин) (рисунок 5.13), при энергии синхротронного излучения 8 кэВ. Описание рентгенооптической схемы станции приведено в главе 3. Регистрация дифракционного сигнала осуществлялась двухкоординатным детектором (рисунок 5.8). Использовался пучок синхротронного излучения с энергией излучения 8 кэВ. Для проведения рентгеновских измерений во время отжига в широком угловом диапазоне вакуумная печь была оснащена полусферическим бериллиевым колпаком.

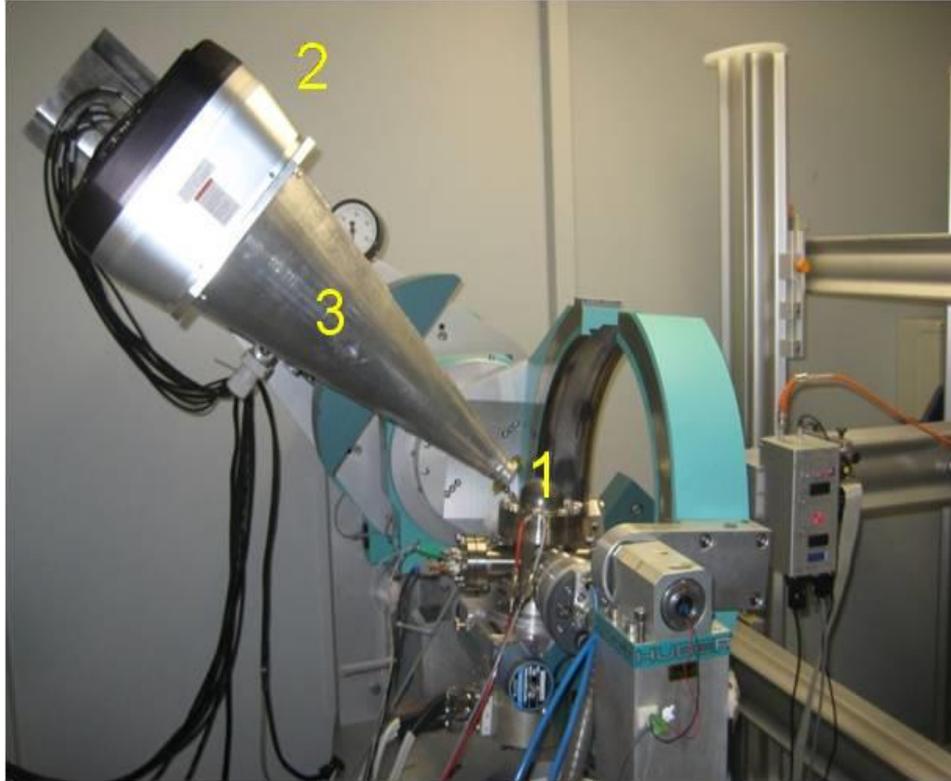


Рис. 5.8 Гониометр станции КМС-2 с установленной вакуумной печью и двухкоординатным детектором: 1- вакуумная печь с образцом; 2 – двухкоординатный детектор; 3 – кожух для ограничения рассеянного сигнала.

Печь устанавливали таким образом, чтобы угол скольжения рентгеновского излучения к поверхности образца составлял 3 градуса. В процессе измерения в печи поддерживался вакуум  $10^{-5}$  мБар. Нагрев проводился в следующем режиме: до  $700^{\circ}\text{C}$  со скоростью 5 град/мин, затем отжиг при температуре  $700^{\circ}\text{C}$  в течении 30 минут и охлаждение со скоростью 10 град/мин. Анализ дифракционного спектра (рисунок 5.9) показал, что положение наиболее интенсивных дифракционных пиков, отвечающих икосаэдрической квазикристаллической фазе составляет 42 и  $43,5$  градуса. Поэтому в условиях ограниченной приемной апертуры двухкоординатного детектора, был выбран диапазон углов от 36 до 48 градусов (по оси  $2\theta$ ), как наиболее информативный для изучения процессов формирования квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ .

Исследования показали, что формирование квазикристаллической фазы происходит при температуре  $680^{\circ}\text{C}$ . Процесс кристаллизации начинается с формирования фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  (при температуре больше  $260^{\circ}\text{C}$ ), которая переходит в  $\text{AlPd}$  при температуре около  $580^{\circ}\text{C}$  (рисунок 5.10). Фаза  $\text{AlPd}$  полностью исчезает в процессе монотонного отжига пленки при температуре  $700^{\circ}\text{C}$ .

В исследованной серии из шести однотипных образцов квазикристаллический слой сформировался только в одном образце. Следы квазикристаллической фазы также были обнаружены в одном из образцов при нагреве в диапазоне температур  $510\text{-}680^{\circ}\text{C}$ , после чего при дальнейшем отжиге сформировалась фаза  $\text{AlPd}$  (рисунок 5.11). В остальных образцах квазикристаллической фазы обнаружено не было. Отсутствие квазикристаллов в образцах №1, 3, 5, 6 объясняется тем, что для формирования квазикристаллического слоя необходимо строгое соблюдение пропорции между элементами структуры, в данном случае это – 76% Al, 20% Pd и 4% Re. В нашем случае толщины слоев в различных образцах отличались на несколько процентов из-за геометрии магнетронного напыления.

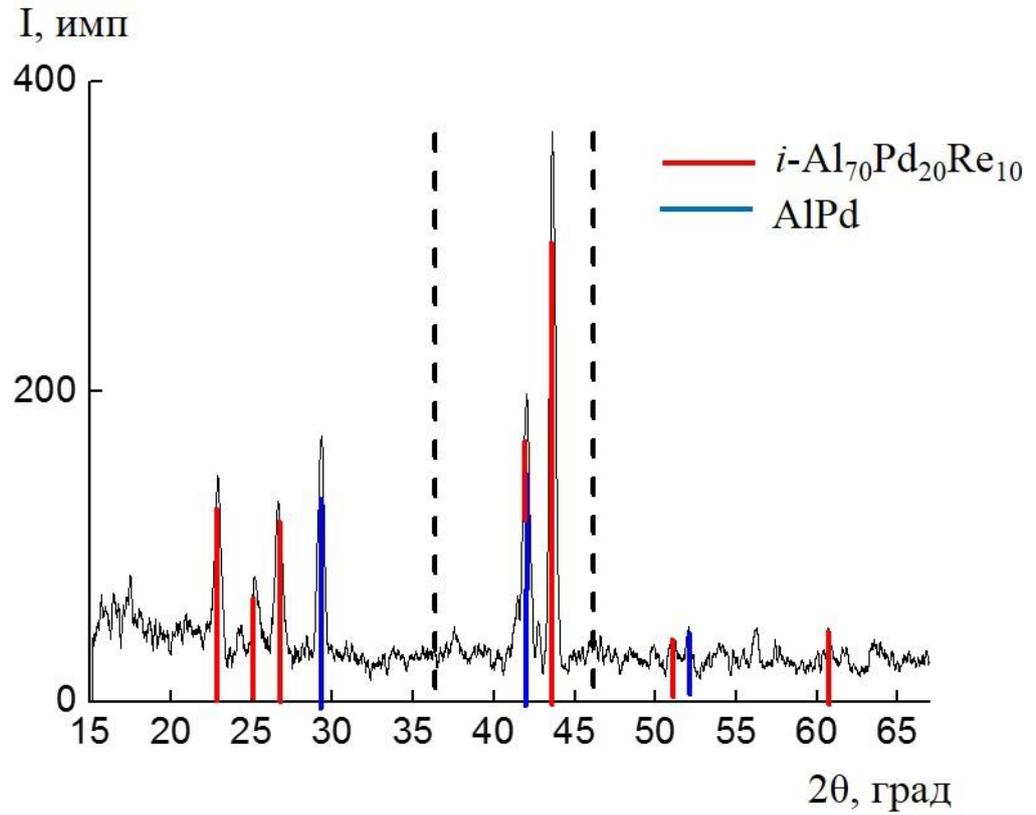


Рис.5.9 Рентгеновская дифрактограмма тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe после образования квазикристаллической фазы в результате отжига.

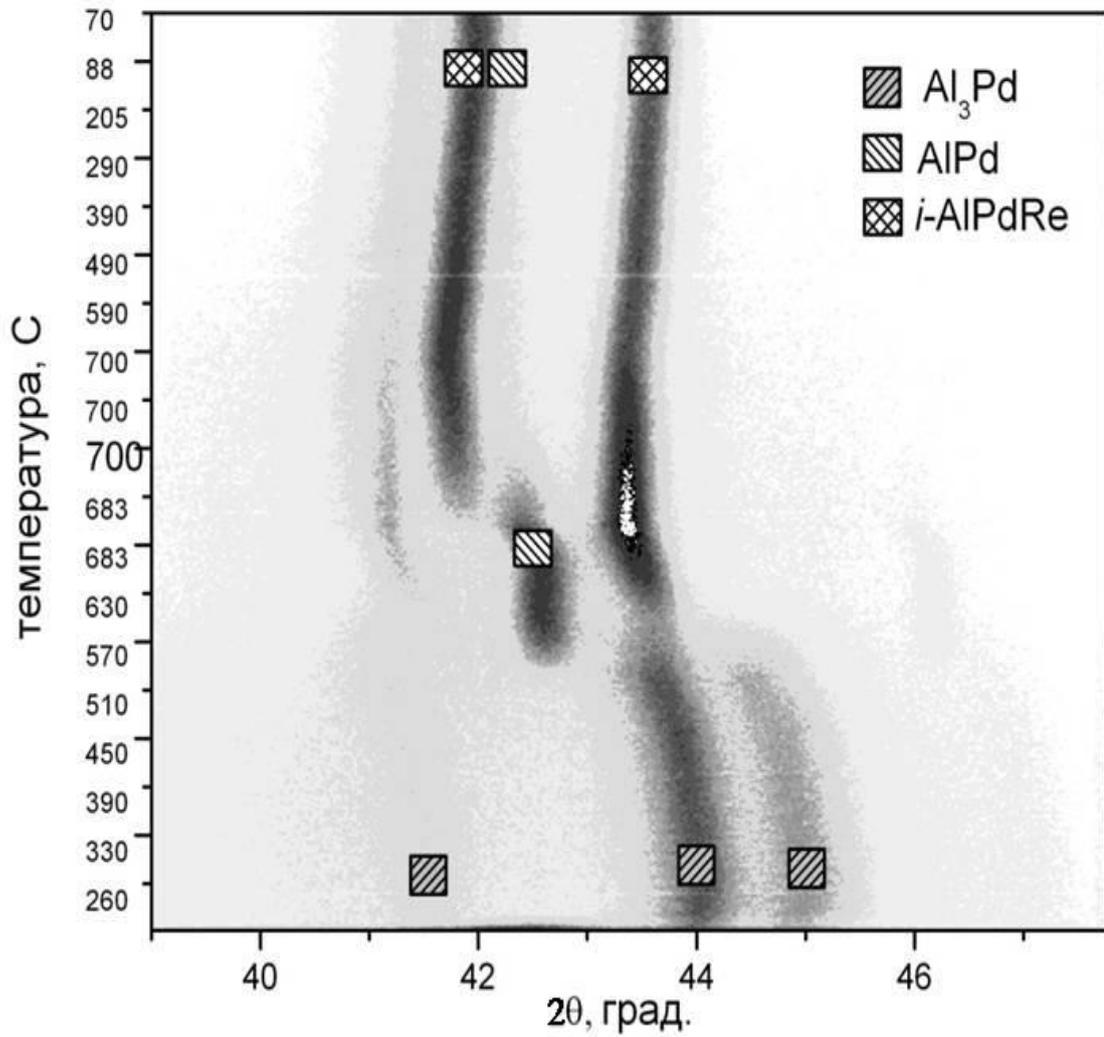


Рис.5.10 Изменение интенсивности дифракционных пиков в процессе отжига тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe в которой сформировался квазикристалл.

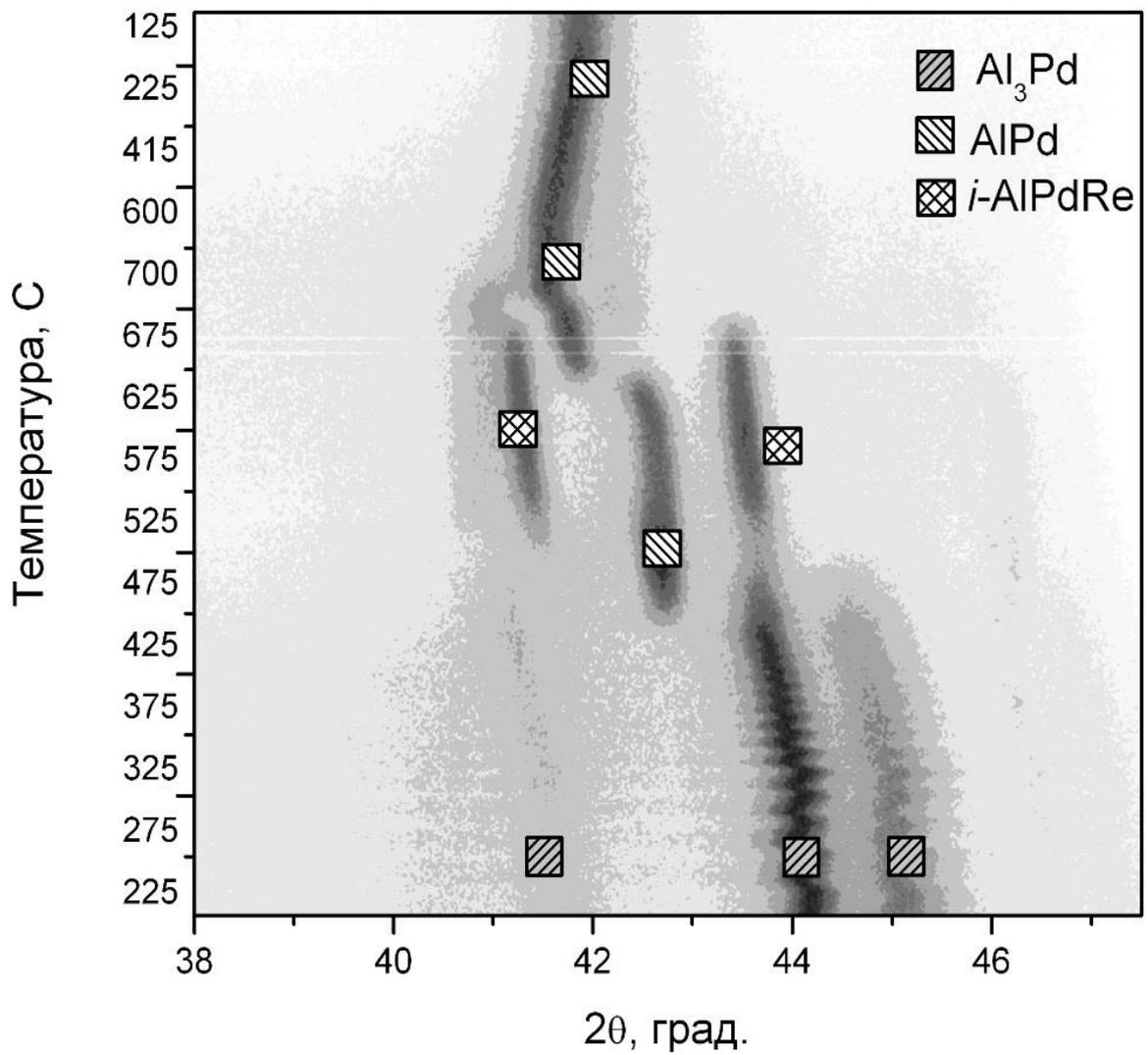


Рис. 5.11 Изменение интенсивности дифракционных пиков в процессе отжига тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe в которой не сформировалась устойчивая квазикристаллическая фаза.

Из приведенных данных видно, что квазикристаллическая фаза формируется в процессе нагрева, а не в процессе охлаждения, как считалось ранее. Присутствие следов квазикристалл в процессе отжига (рисунок 5.11) говорит о том, что возможно формирование кристалла и при нарушении стехиометрического соотношения элементов, но в неустойчивой форме.

### **Выводы к главе 5**

Установлены закономерности эволюции структуры и фазового состава в тонкопленочных слоистых структурах AlPdRe при формировании икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига. При температуре 250 °C формируется составной слой из Pd и Al, происходит образование фаз  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , AlPd. При этом наблюдается незначительное перемешивание слоев Re и Al с формированием фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ . По мере нагрева фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  и  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  переходят в AlPd, происходит увеличение размытия слоя Re. При температуре 700°C наблюдается равномерное распределение Pd и Re по толщине пленки с формированием квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ .

## ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Реализована возможность проведения исследований методом стоячих рентгеновских волн на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт». Создан аппаратурно-методический базис для исследований широкого класса объектов (органические и неорганические планарные системы на поверхности жидкости и на твердых подложках). В частности, создан программный комплекс управления узлами станции, разработана рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости и методика ее юстировки, отработана методология проведения экспериментальных исследований.
2. Впервые методом стоячих рентгеновских волн проведено исследование ориентации молекул порфирина - фуллереновой диады ZnDHD6ee в монослоях на поверхности жидкой субфазы и при переносе на твердую подложку. Установлено, что на поверхности жидкости молекулы ZnDHD6ee обращены к поверхности воды порфириновой частью. В монослое, перенесенном на подложку методом Ленгмюра-Блоджетт, молекулы диад ориентированы порфириновой частью к подложке, а при переносе методом Ленгмюра-Шеффера, к подложке ориентирована фуллереновая часть диады.
3. Методом стоячих рентгеновских волн, рентгеновской рефлектометрии и электронной микроскопии проведено исследование многослойных периодических Si/Ge систем, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что при увеличении толщины слоев Ge от 2 до 10 монослоев их поверхность характеризуются гладким рельефом. При увеличении толщины слоев Ge от 10 до 12 монослоев разность параметров кристаллических решеток кремния и германия изменяет характер роста последующих слоев

кремния, что выражается в значительной неоднородности верхней относительно подложки границы слоев Si. При этом наблюдается островковый характер обращенной к подложке границе раздела слоев Ge.

4. Показана возможность регистрации процессов фазообразования в тонкопленочных слоистых структурах. Установлены закономерности эволюции структуры и фазового состава в тонкопленочных слоистых структурах AlPdRe при формировании икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига. При температуре 250 °C формируется составной слой из Pd и Al, происходит образование фаз  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , AlPd. При этом наблюдается незначительное перемешивание слоев Re и Al с формированием фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ . По мере нагрева фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  и  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  переходят в AlPd, происходит увеличение размытия слоя Re. При температуре 700°C наблюдается равномерное распределение Pd и Re по толщине пленки с формированием квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ .

В заключении автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю члену-корреспонденту РАН М.В. Ковальчуку за предоставление интересной темы, поддержку и плодотворные обсуждения.

Особую благодарность автор выражает к.ф.-м.н. Е.Ю. Терещенко, к.ф.-м.н. С.Н. Якунину, И.А. Махоткина, Ю.А. Дьякову за сотрудничество и совместную работу.

Автор благодарит весь коллектив лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения за творческую атмосферу, доброжелательность и помощь в проведении этой работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Moriarty P. Nanostructured materials // Rep. Prog. Phys.-2001. –V.64. –P. 297–381.
2. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологии//М. ФИЗМАТЛИБ, 2008. -456с.
3. Brunner K. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. -2002. –V.65. –P. 27–72.
4. Rapp O. Physical Properties of Quasicrystals / Ed. Stadnik Z. M. //Springer. Berlin. 1999. P. 131.
5. Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H., Alekseev A.S, Hosomizu K., Imahori H. Photoinduced Electron Transfer in Langmuir–Blodgett Monolayers of Porphyrin–Fullerene Dyads// Langmuir. -2005. –V. 21, I.12. –P.5383–5390.
6. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Stepina N.D., Yurieva E., Konovalov O. Molecular organization in protein-lipid film on the water surface studied by x-ray standing wave measurements under total external reflection// Spectrochimica Acta Part B.-2008.-Vol.63.-P.1399–1403.
7. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kovalchuk M.V. X-Ray Fluorescence Studies for the Elemental Composition and Molecular Organization of Protein Films on the Surface of the Liquid Subphase // Crystallography Reports.-2009.-Vol.54; No.6.–P.920–928.
8. Novikova N.N., Kovalchuk M.V., Stepina N.D., Konovalov O., Yurieva E., Chukhray E. S. Spectral-Selective X-ray Methods for Structure Diagnostics of Ordered Bioorganic Nanosystems on a Liquid Surface / //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. -2011. -Vol.5; No.5. -P.816–821.

9. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ/Под редакцией Л.А. Асланова// -М.: ФИЗМАТЛИБ, 2007. -672с.
10. Ковальчук М.В., Кон В.Г. Стоячие рентгеновские волны- новый метод исследования структуры кристаллов//УФН. -1986. –Т.149. –С.69-103.
11. The x-ray standing wave technique: Principles and Application/ J. Zegenhagen, A. Kazimirov //World Scientific Publishing, 2013. -534p.
12. Parratt L.G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays// Physical Review. -1954. –V.95. –P.359-369.
13. X-ray and Neutron Reflectivity. Principles and Applications / Jean Daillant, Alain Gibaud// -Berlin: Springer, 2009. –348 p.
14. Bedzyk M. J., Cheng L. X-ray Standing Wave Studies of Minerals and Mineral Surfaces: Principles and Applications //Reviews in Mineralogy and Geochemistry. -2002. –V.49, №1. –P.221-266
15. Trucano P. Use the dynamical effects on x-ray fluorescence to determine the polarity of GaP single crystals. // Phys. Rev. B 13 (6) (1976) 2524 – 2531.
16. Bedzyk M.J., Materlik G., Kovalchuk M.V. X-ray standing wave modulated electron emission near absorption edges in centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals // Phys. Rev. B. -1984. –V.30. –P.2453 – 2461.
17. Bedzyk M.J., Kazimirov A., Marasco D.L., Lee T.-L., Foster C.M., Bai G.-R., Lyman P.F., Keane D.T. Probing the polarity of ferroelectric thin films with x-ray standing waves // Phys. Rev. B. -2000. –V.61. –P.R7873 – R7876.
18. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Sosphenov A.N. X-ray characterization of ultra-thin films// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1993. –V.26. – P. A206 – A209.

19. Zheludeva S.I., Lagomarsino S., Novikova N.N., Kovalchuk M.V., Scarinci F. X-ray standing waves in Bragg diffraction and in total reflection region using Langmuir-Blodgett multilayers // *Thin Solid Films*. -1991. –V.193. – P.395 – 400.
20. Fenter P., Schreiber F., Berman L., Scoles G., Eisenberger P., Bedzyk M.J. On the structure and evolution of the buried S/Au interface in self-assembled monolayers: X-ray standing wave results // *Surf. Sci.* -1998. –V.412-413. – P. 213-235.
21. Sherb G., Kazimirov A., Zegenhagen J., Lee T.L., Bedzyk M.J., Noguchi H., Uosaki K. In situ x-ray standing-wave analysis of electrodeposited Cu monolayers on GaAs (001) // *Phys. Rev. B*. -1998. –V.58. –P.10800–10805.
22. Warren S., Reitzle A., Kazimirov A., Ziegler J.C., Bunk O., Cao L.X., Renner F.U., Kolb D.M., Bedzyk M.J., Zegenhagen J. A structure study of the electroless deposition of Au on Si (111):H // *Surf. Sci.* -2002. –V.496. – P.287 – 298.
23. Желудева С. И., Ковальчук М. В., Лагомарзино С., Новикова Н. Н., Башелханов И. Н., Ерохин В. Е., Фейгин Л.А. Наблюдение эванесцентной и стоячей рентгеновских волн в области полного внешнего отражения от молекулярных слоев Ленгмюра-Блоджетт // *Письма в ЖЭТФ*. -1990. –Т.52, N.3. -С.804-808.
24. Zheludeva S. I., Kovalchuk M. V., Lagomarsino S., Novikova N. N., Scarinci F. X-ray standing waves in Bragg diffraction and total reflection regions using Langmuir-Blodgett multilayers // *Thin Solid Films*. -1991. – V.193. –P.395-400.
25. Bedzyk M.J., Bommarito G.M., Caffrey M., Penner T.L. Diffuse-double layer at a membrane-aqueous interface measured with x-ray standing waves // *SIENCE*.-1990. –V.248. –P.52-56.
26. Mizusawa Mari, Stoev Krassimir N., Sakurai Kenji. Density Gradient of a Mirror-Polished Rutile (110) Surface: X-ray Reflectivity

- Evaluation//Japanese Journal of Applied Physics.-2003.-№42.-P.3709-3710.
27. Kuri G., Gupta M., Schelldorfer R., Gavillet D. Diffusion behavior of Nb in yttria-stabilized zirconia single crystals: A SIMS, AFM and X-ray reflectometry investigations// Applied Surface Science.-2006.-Vol. 253; №3.-P.1071-1080.
  28. Briscoe Wuge H., Chena Meng, Dunlop Iain E., Klein Jacob, Penfold Jeffrey, Jacobs Robert M.J. Applying grazing incidence X-ray reflectometry (XRR) to characterizing nanofilms on mica//Journal of Colloid and Interface Science.-2007.-№306.-P.459–463.
  29. Турьянский А.Г., Пиршин И.В. Наблюдение полного внешнего отражения рентгеновского излучения от границы раздела жидкость - твердое тело//Письма в ЖЭТВ.-2007.-Том 85;№ 9.-С.520-523.
  30. Kubowicz Stephan, Hartmann Markus A., Daillant Jean et al. Gold Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface: X-ray Study and Monte Carlo Simulation // Langmuir. -2009.-Vol. 25; №2.-P.952–958.
  31. Masashi Ishii, Aiko Nakao, Kenji Sakurai. Application of x-ray reflectivity measurement to monitoring of chemical reactions at 'buried' interface// Journal of Physics: Conference Series.-2007.-V.83; 012014.-P.1-5.
  32. Jerab Martin, Sakurai Kenji. X-Ray Analysis of Yb Ultra Thin Film: Comparison of Gas Deposition and Ordinary Vacuum Evaporation// Advances in X-Ray Chemical Analysis.-2009.-№ 40.-P. 291-298.
  33. Namwoong Paik. High-density DLC films prepared using a magnetron sputter type negative ion source// Diamond and Related Materials.-2005.-Vol. 14; №2.-P.196-200.
  34. Agarwal Shivani, Jain Ankur, Lal Chhagan, Ganesan V., Jain I.P. Surface morphology and the phase formation at Cr/Si system// Applied Surface Science. -2007.-Vol. 253; №10.-P.4721 -4726.
  35. Huang Jheng-Ming, Ku Ching-Shun, Lee Hsin-Yi, Lin Chih-Ming, Chen San-Yuan. Growth of high-quality epitaxial ZnO films on (10–10) sapphire

- by atomic layer deposition with flow-rate interruption method *Surface and Coatings Technology*, Volume 231, 25 September 2013, Pages 323-327
36. Salah F., Harzallah B., van der Lee A., Angleraud B., Begou T., Granier A. X-ray reflectometry study of diamond-like carbon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition in a low pressure inductively coupled plasma // *Thin Solid Films*. -2013. –V.537. –P.102-107.
  37. Phung Tran M., Jensen Jacob M., Johnson David C., Donovan John J., McBurnett Brian G. Determination of the composition of Ultra-thin Ni-Si films on Si: constrained modeling of electron probe microanalysis and x-ray reflectivity data/ / *X-RAY SPECTROMETRY*.-2008.-Vol.37.-P. 608–614.
  38. Kossoy A., Simakov D., Olafsson S., Leosson K. Determining surface coverage of ultra-thin gold films from X-ray reflectivity measurements//*Thin Solid Films*. -2013. –V.536. –P.50-53.
  39. Gallegos Jesus J., Triyoso Dina H., Raymond Mark. X-ray metrology for high-*k* atomic layer deposited  $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  films// *Microelectronic Engineering*.-2008.-Vol.85; №1.-P.49-53.
  40. Jensen J.M., Oelkers A.B., Toivola R., Johnson D.C. X-ray Reflectivity Characterization of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multilayers Prepared by Atomic Layer Deposition // *Chemistry of Materials*.-2002.-№14.-P.2276-2282.
  41. Colombi P., Agnihotri D. K., Asadchikov V. E., et al. Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experimentt // *Journal of Applied Crystallography*.-2008.-№41.-P.143-152.
  42. Balakrishnan G., Sairam T.N., Reddy V.R., Kuppusami P., Song Jung. Microstructure and optical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nano multilayer thin films prepared by pulsed laser deposition// *Materials Chemistry and Physics*. -2013. –V.140. –P. 60-65.
  43. Neuhold Alfred, Brandner Hannes, Ausserlechner Simon J., Lorbek Stefan, Neuschitzer Markus, Zojer Egbert, Teichert Christian, Resel Roland. X-ray

- based tools for the investigation of buried interfaces in organic electronic devices// *Organic Electronics*. -2013. –V.14. –P.479–487.
44. Yamada N.L., Torikai N., Naka T. et al. Effects of NaI salt on structure of a spin-coated DMPC lipid film// *Physica B: Condensed Matter*.-2006.-Vol. 385–386.-P. 719–721.
45. Cristofolini Luigi, Berzina Tatiana, Erokhin Victor, Tentia Matteo, Fontana Marco P., Erokhina Svetlana, Konovalov Oleg. The structure of DNA-containing complexes suggests the idea for a new adaptive sensor// *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.-2008.-Vol. 321.-P.158–162.
46. Nguyen Le-Thu T., Musser Andrew J., Vorenkamp Eltjo J., Polushkin E, ten Brinke G, Schouten AJ. Annealing-Induced Changes in Double-Brush Langmuir-Blodgett Films of  $\alpha$ -Helical Diblock Copolypeptides // *Langmuir*. -2010.-Vol. 17.-P.14073–14080.
47. Innis-Samsona Vallerie Ann, Sakurai Kenji. Stability of thermoresponsive methylcellulose thin film: x-ray reflectivity study// *X-ray Spectrometry*.-2009.-Vol.38; №5.-P.376-381.
48. Bagchi Sharmistha, Jani Snehal, Anwar Shahid, Lakshmi N., Lalla N.P. Structural and magnetic study of swift heavy ion irradiated W/Fe multilayer structure// *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*.-2010.-Vol. 322; № 24.-P.3851 -3856.
49. Kim-Ngan N.-T.H., Balogh A.G., Meyer J.D., Broetz J., Hummelt S., Zajac M., Slezak T., Korecki J. Thermal and irradiation induced interdiffusion in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(0\ 0\ 1)$  thin film// *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. -2009.-Vol. 267; № 8-9.-P.1484- 1488.
50. Rovezzi M., D’Acapito F., Patelli A., Rigato V., Salmaso G., Bontempi E., Davoli I. Characterization of thermally treated Mo/Si multilayer mirrors

- with standing wave-assisted EXAFS// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. -2006. –V.246. –P.127–130.
51. Rao P.N., Modi M.H., Rai S.K., Sathe V.G., Deb S.K., Lodha G.S. Thermal stability studies of ion beam sputter deposited C/B<sub>4</sub>C X-ray multilayer mirror// Thin Solid Films. -2013. –V.527. –P.244-249.
52. Bedzyk M.J., Bommarito G.M., Shildkraut J.S. X-ray standing waves at a reflecting mirror surface // Phys.Rev.Lett. -1989. –V.62. –P.1376-1380.
53. Zegenhagen J. Surface structure determination with X-ray standing waves// Surf. Sci. Reports. -1993. –V.18. –P.199 – 271.
54. de Boer D.K. Glancing-incidence X-ray fluorescence of layered materials// Phys. Rev. B -1991. –V.44. –P. 498 – 511.
55. Zheludeva S. I., Kovalchuk M. V., Novikova N. N., Sosphenov A. N., Salaschenko N. N., Shamov E. A., Prokhorov K. A., Burattini E., Cappuccio G. X-ray Standing Waves in X-ray Specular Reflection and Fluorescence Study of Nano-Films // J. Appl. Cryst. -1997. -V.30. –P.833-838.
56. Bedzyk M.J., Bilderback D.H., Bommarito G.M., Caffrey M., Schildkraut J. S. X-ray standing waves: a molecular yardstick for biological membranes // Science. -1988. –V.241. –P. 1788 – 1791.
57. Wang J., Bedzyk M.J., Penner T.L., Caffrey M. Structural studies of membranes and surface layers up to 1000 Å thick using X-ray standing waves// Letter to Nature. -1991. –V.354. -P.377 – 380.
58. Zheludeva S.I., Kovalchuk M., Novikova N. Total reflection X-ray fluorescence study of organic nanostructures // Spectrochim. Acta B. - 2001. –V.56. –P.2019 – 2026.
59. Wang J., Bedzyk M.J., Caffrey M. Resonance-enhanced X-rays in thin films: a structural probe for membranes and surface layers //Science. -1992. – V.258. –P.775 – 778.

60. Erdelyi Z., Cserhati C., Csik A., Daroczi L., Langer G. A., Balogh Z., Varga M., Beke D. L., Zizak I., Erko A. Nanoresolution interface studies in thin films by synchrotron x-ray diffraction and by using x-ray waveguide structure // *X-Ray Spectrometry*. -2009. –V.38. –P.338–342.
61. de Carvalho H. W.P., Batista A. P.L., Ramalho T. C., Perez C. A., Gobbi L. A. The interaction between atoms of Au and Cu with clean Si(111) surface: A study combining synchrotron radiation grazing incidence X-ray fluorescence analysis and theoretical calculations // *Spectrochimica Acta Part A*. -2009. –V.74. –P.292–296.
62. Pagels M., Reinhardt F., Pollakowski B., Roczen M., Becker C., Lips K., Rech B., Kanngießer B., Beckhoff B. GIXRF–NEXAFS investigations on buried ZnO/Si interfaces: A first insight in changes of chemical states due to annealing of the specimen // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. -2010. –V.268. –P.370–373.
63. Kramer M., von Bohlen A., Sternemann C., Paulus M., Hergenroder R. Synchrotron radiation induced X-ray standing waves analysis of layered structures // *Applied Surface Science*. -2007. –V.253. –P.3533–3542.
64. Zargham A., Schmidt T., Flege J. I., Sauerbrey M., Hildebrand R., Rohe S., Baumer M., Falta J. On revealing the vertical structure of nanoparticle films with elemental resolution: A total external reflection X-ray standing waves study // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. -2010. –V.268. –P.325–328.
65. Gupta A., Darowski N., Zizak I., Meneghini C., Schumacher G., Erko A. X-ray measurements with micro- and nanoresolution at BESSY // *Spectrochimica Acta Part B*. -2007. –V.62. –P.622–625.
66. R1 Wenbin Lin, Lee T.-L., Lyman P. F., Lee J., Bedzyk M. J., Marks T. J. Atomic Resolution X-ray Standing Wave Microstructural Characterization of NLO-Active Self-Assembled Chromophoric Superlattices // *J. Am. Chem. Soc.* -1997. –V.119. –P.2205–2211.

67. Kramer M., Roodenko K., Pollakowski B., Hinrichs K., Rappich J., Esser N., von Bohlen A., Hergenroder R. Combined ellipsometry and X-ray related techniques for studies of ultrathin organic nanocomposite films //Thin Solid Films. -2010. –V.518. –P.5509–5514.
68. Libera J. A., Gurney R. W., Schwartz C., Jin H., Lee T.-L., Nguyen S. T., Hupp J. T., Bedzyk M.J. Comparative X-ray Standing Wave Analysis of Metal-Phosphonate Multilayer Films of Dodecane and Porphyrin Molecular Square //J. Phys. Chem. B. -2005. –V.109. –P.1441-1450.
69. Ghose S. K., Dev B. N. X-ray standing wave and reflectometric characterization of multilayer structures //PHYSICAL REVIEW B. -2001. –V.63, 245409. -P.1-11.
70. Roy S., Dev B. N. X-ray standing waves in a multi-trilayer system with linearly varying period //Applied Surface Science. -2011. –V.257. – P.7566–7572.
71. Gupta A. X-ray and neutron studies of nanoscale atomic diffusion in thin films and multilayers// Applied Surface Science. -2009. –V.256. –P.552–557.
72. Klockenkamper R. Challenges of total reflection X-ray fluorescence for surface- and thin-layer analysis //Spectrochimica Acta Part B. -2006. -V.61. -P.1082-1090.
73. Klockenkamper R., Becker H. W., Bubert H., Jenett H., von BohlenA. Depth profiles of a shallow implanted layer in a Si wafer determined by different methods of thin-layer analysis //SpectrochimicaActa Part B. - 2002. -V.57. -P.1593-1599.
74. Honicke P.,Beckhoff B., Kolbe M., List S., Conard T., Struyff H. Depth-profiling of vertical sidewall nanolayers on structured wafers by grazingincidence X-ray fluorescence //SpectrochimicaActa Part B. -2008. – V.63. –P.1359–1364.

75. Bera S., Goswami D. K., Bhattacharjee K., Dev B.N., Kuri G., Nomoto K., Yamashita K. Ion irradiation induced impurity redistribution in Pt/C multilayers//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - 2003. –V.212. –P. 530–534.
76. Roy S., Ghatak J., Dev B.N. Ion irradiation induced evolution of nanostructure in a graded multi-trilayer system// Applied Surface Science. - 2012. –V.258. –P.3967– 3974.
77. Ingerle D., Meirer F., Zoeger N., Pepponi G., Giubertoni D., Steinhauser G., Wobrauschek P., Strelci C. A new spectrometer for grazing incidence X-ray fluorescence for the characterization of Arsenic implants and Hf based high-k layers //Spectrochimica Acta Part B. -2010. –V.65. –P.429–433.
78. Bontempi E, Zacco A, Benedetti D, Borgese L, Colombi P, Stosnach H, Finzi G, Apostoli P, Buttini P, Depero LE. Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for direct analysis of aerosol particle samples //Environ Technol. -2010. –V.31. –P.467-477.
79. Borgese L., Salmistraro M., Gianoncelli A., Zacco A., Lucchini R., Zimmerman N., Pisani L., Siviero G., Depero L.E., Bontempi E. Airborne particulate matter (PM) filter analysis and modeling by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and X-ray standing wave (XSW) // Talanta. - 2012. –V.89. –P.99– 104.
80. Jean-Michel André \*, Karine Le Guen, Philippe Jonnard Oscillating dipole model for the X-ray standing wave enhanced fluorescence in periodic multilayers // Spectrochimica Acta Part B 85 (2013) 55–61
81. Kohli V., Bedzyk M. J., Fenter P. Direct method for imaging elemental distribution profiles with long-period x-ray standing waves//PHYSICAL REVIEW B. -2010. –V.81,054112. –P.1-14.
82. Schalke Manfred, Kruger Peter, Weygand Markus, Losche Mathias. Submolecular organization of DMPA in surface monolayers: beyond the

- two-layer model //Biochimica et Biophysica Acta.-2000.-Vol. 1464.-P.113–126.
83. Schlossman Mark L. Liquid -liquid interfaces: studied by X-ray and neutron scattering //Current Opinion in Colloid & Interface Science.-2002.-Vol. 7.-P.235–243.
84. Mouri Emiko, Wahnes Christian, Matsumoto Kozo, Matsuoka Hideki, et al. X-ray Reflectivity Study of Anionic Amphiphilic Carbosilane Block Copolymer Monolayers on a Water Surface//Langmuir.-2002.-Vol. 18.-P. 3865-3874.
85. Mouri E., Matsumoto K., Matsuoka H. Effect of pH on the nanostructure of an amphiphilic carbosilane/methacrylic acid block copolymer at air/water interface// J. Appl. Cryst. -2003. –Vol.36. –P.722-726.
86. Mouri Emiko, Kaewsaiha Ploysai, Matsumoto Kozo, Matsuoka Hideki, et al. Effect of Salt Concentration on the Nanostructure of Weak Polyacid Brush in the Amphiphilic Polymer Monolayer at the Air/Water Interface//Langmuir.-2004.-Vol. 20.-P. 10604-10611.
87. Busse Karsten, Peetla Chiranjeevi, Kressler Jorg. Water Surface Covering of Fluorinated Amphiphilic Triblock Copolymers: Surface Pressure-Area and X-ray Reflectivity Investigations //Langmuir.-2007.-Vol.23.-P.6975-6982.
88. Martin E. Saint, Konovalov O., Daillant J. Studies of phospholipid monolayer at liquid/liquid interface in presence of an antimicrobial peptide //Thin Solid Films.-2007.-Vol. 515.-P.5687–5690.
89. Cristofolini Luigi, Berzina Tatiana, Erokhina Svetlana, Konovalov Oleg, et al. Structural Study of the DNA Dipalmitoylphosphatidylcholine Complex at the Air-Water Interface //Biomacromolecules. -2007. -Vol. 8. –P.2270-2275.

90. Erokhina Svetlana, Berzina Tatiana, Cristofolini Luigi, Konovalov Oleg, et al. Interaction of DNA Oligomers with Cationic Lipidic Monolayers: Complexation and Splitting //Langmuir. -2007. -Vol. 23. -P. 4414-4420.
91. Bu Wei, Flores Kevin, Pleasants Jacob, Vaknin David. Preferential Affinity of Calcium Ions to Charged Phosphatidic Acid Surface from a Mixed Calcium/Barium Solution: X-ray Reflectivity and Fluorescence Studies //Langmuir.-2009.-Vol.25.-P.1068-1073.
92. Wojciechowski Kamil, Gutberlet Thomas, Tikhonov Aleksey, et al. X-ray reflectivity study of the adsorption of azacrown ether at liquid-liquid interface//Chemical Physics Letters.-2010.-Vol. 487.-P.62-66.
93. Fragneto G., Bellet-Amalric E., Charitat T., Dubos P., et al. Neutron and X-Ray reflectivity studies at solid-liquid interfaces: the interaction of a peptide with model membranes//Physica B.-2000.-Vol. 276-278.-P.501-502.
94. Miller C.E., Majewski J., Kuhl T.L. Characterization of single biological membranes at the solid-liquid interface by X-ray reflectivity //Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects.-2006.-Vol. 284-285.-P.434-439.
95. Schneck Emanuel, Papp-Szabo Erzsebet, Bonnie E. Quinn, et al. Calcium ions induce collapse of charged O-side chains of lipopolysaccharides from *Pseudomonas aeruginosa*// Journal of the Royal Society Interface.-2009.-Vol.6;Suppl.5.-P.671-679.
96. Surface structure of sterically stabilized ferrofluids in a normal magnetic field: Grazing-incidence x-ray study / A. Vorobiev; G. Gordeev, O. Konovalov, O. Orlova //Physical Review E.-2009.-Vol.79; No.3.-P. 031403-031411.

97. Fenter Paul, Sturchio C. Neil. Mineral–water interfacial structures revealed by synchrotron X-ray scattering //Progress in Surface Science.-2004.-Vol. 77.-P.171–258.
98. Zheludeva S.I, Novikova N.N., Konovalov O.V., Kovalchuk M.V., Stepina N.D., Tereschenko E.Yu. Langmuir monolayers on water surface investigated by X-ray total reflection fluorescence //Materials Science and Engineering: C.-2003.-Vol.23; №5.-P.567–570.
99. Novikova N.N., Zheludeva S.I., Konovalov O.V., et al. Total reflection x-ray fluorescence study of Langmuir monolayers on water surface //J. Appl. Cryst.- 2003.–Vol.36.–P. 727–731.
100. Wang Jin, Caffrey Martin, Bedzyk Michael J., Penner Thomas L. Direct Profiling and Reversibility of Ion Distribution at a Charged Membrane/Aqueous Interface: An X-ray Standing Wave Study//Langmuir.- 2001.-Vol.17.-P.3671–3681.
101. Wojciechowski Kamil, Gutberlet Thomas, Konovalov Oleg. Anion-specificity at water–air interface probed by total reflection X-ray fluorescence (TRXF) //Colloids and Surfaces A: Physicochem.-2012, In Press.
102. Cheng Hao, Zhang Kai, Libera Joseph A., et al. Polynucleotide Adsorption to Negatively Charged Surfaces in Divalent Salt Solutions//Biophysical Journal.-2006.-Vol.90.-P.1164–1174.
103. Brücher Martin, von Bohlen Alex, Hergenröder Roland. The distribution of the contrast of X-ray standing waves fields in different media //Spectrochimica Acta Part B.-2012.-Val.71-72.-P.62-69.
104. Fenter P., Cheng L., Rihs S., et al. Electrical Double-Layer Structure at the Rutile–Water Interface as Observed in Situ with Small-Period X-Ray Standing Waves //Journal of Colloid and Interface Science.-2000.-Vol.225.-P.154–165.

105. Trainor Thomas P., Templeton Alexis S., Brown Gordon E. Jr., Parks George A. Application of the Long-Period X-ray Standing Wave Technique to the Analysis of Surface Reactivity: Pb (II) Sorption at  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Aqueous Solution Interfaces in the Presence and Absence of Se (VI) //Langmuir.-2002.-Vol.18.-P.5782–5791.
106. Zhang Z., Fenter P., Cheng L., et al. Model-independent X-ray imaging of adsorbed cations at the crystal–water interface//Surface Science.-2004.-Vol.554.-P.95–100.
107. Catalano Jeffrey G., Zhang Zhan, Fenter Paul, et al. Inner-sphere adsorption geometry of Se (IV) at the hematite (100)–water interface //Journal of Colloid and Interface Science.-2006.-Vol.297.-P.665–671.
108. Koelsch P., Viswanath P., Motschmann H., et al. Specific ion effects in physicochemical and biological systems: Simulations, theory and experiments //Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects.-2007.-Vol.303.-P.110–136.
109. Brucher Martin, von Bohlen Alex, Jacob Peter, et al. The Charge of Solid–Liquid Interfaces Measured by X-Ray Standing Waves and Streaming Current //Chemphyschem.-2010.-Vol.10-11.-P.2118-2123.
110. Gold Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface: X-ray Study and Monte Carlo Simulation/ Stephan Kubowicz, Markus A. Hartmann, Jean Daillant et al. //Langmuir.-2009.-Vol. 25; No.2.-P.952–958.
111. <http://www.esrf.eu>
112. <http://www.aps.anl.gov>
113. <http://photon-science.desy.de/>
114. <http://www.kcsr.kiae.ru>
115. Smilgies D.M., N. Boudet, and G. Grübel. First Experiments on Troika II//ESRF-Newsletter.-1998.- No. 31. –P.14.

116. The BESSY X-Ray Microfocus Beamline project/A. Erko, F. Schäfers, A. Firsov, W.B. Peatman, W.Eberhardt, R. Signorato//Spectrochimica Acta Part B.-2004.-Val. 59, .-P.1543-1548.
117. Терещенко Е.Ю., Лидер В.В., Желудева С.И., Вологин В.И. и др. Проект экспериментальной станции «Ленгмюр» для Курчатовского центра синхротронного излучения//Поверхность. -2004. -№ 7. С. 15-23.
118. Блок управления пространственным положением рентгеновского пучка экспериментальной синхротронной станции «Ленгмюр»/ В. В. Лидер, Е. Ю. Терещенко, С. И. Желудева, В. И. Вологин, Ю. Н. Шилин, В. А. Шишков //Поверхность.- 2004. -№ 7.- С. 5-14.
119. [http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xop2.3/DabaxFiles/f1f2\\_Windt](http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xop2.3/DabaxFiles/f1f2_Windt)
120. Бушуев В.А., Рощупкина О.Д. Влияние толщин переходных слоев на эффективность возбуждения тонкопленочного рентгеновского волновода// Известия РАН. Серия физическая. -2007. - №1. –С.64-68.
121. <http://www.alglib.net/>
122. Efimov. A., Vainiotalo P., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. Efficient synthesis of highly soluble doubly-bridged porphyrin-fullerene dyad// Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. -2003. –V.7. –P. 610-616.
123. Дьякова Ю. А., Суворова Е.И., Орехов А.С., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н.В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. О структуре монослоев порфирина-фуллереновой диады на поверхности водной субфазы и твердой подложке// Кристаллография. -2011. –Т. 56. -С. 163–169.
124. М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт. Природа 12 (2003) 11-19.
125. Langmuir-Blodgett films/ Gareth Roberts// -New York: Plenum Press, 1990. – 425 p.

126. Zakharov N. D., Talalaev V. G., Werner P., Tonkikh A. A., Cirilin G. E. Room-temperature light emission from a highly strained Si/Ge superlattice// *Applied Physics Letters*.-2003.-V83.-P.3084-3086
127. Talalaev V. G., Tonkikh A. A., Zakharov N. D., et al. Light-emitting tunneling nanostructures based on quantum dots in a Si and GaAs matrix // *Semiconductors*. -2012.-V46. - P.1460-1470.
128. Feng Liu, M.G. Lagally Self-organized nanoscale structures in Si/Ge films// *Surface Science*. -1997. –V.386. –P.169–181.
129. LeGoues F.K., Copel M., Tromp R. Novel strain-induced defect in thin molecular-beam-epitaxy layers// *Phys. Rev. Lett.*-1989. –V.63. -P.1826–1829.
130. Eaglesham D.J., Cerullo M. Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si (100)// *Phys. Rev. Lett.* -1990. –V.64. –P.1943-1946.
131. Zhou G.L., Morkos H. Si/SiGe heterostructures and devices// *Thin Solid Films*. -1993. –V.231. –P.125-142.
132. Paul D.J. Si/SiGe heterostructures: From material and physics to devices and circuits// *Semicond. Sci. Technol.* -2004. –V.19. –P.1-75.
133. Paul D.J Silicon germanium heterostructures in electronics: the present and the future Original Research Article//*Thin Solid Films*. -1998. – V.321. P. 172-180.
134. Christian Teichert. Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy// *Physics Reports*. -2002. –V.365. –P. 335–432.
135. Rastelli A., Stoffel M., Denker U., Merdzhanova T., Schmidt O.G. Strained SiGe islands on Si(001): Evolution, motion, dissolution, and plastic relaxation // *Phys. Status Solidi A*. 2006. –V.203. P. 3506–3511.
136. *Nanoscale Materials/* Luis M. Liz-Marzan, Prashant V. Kamat//New York, 2004. –499p.

137. Voigtländer Bert. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth// Surface Science Reports. -2001. –V.43. –P.127–254.
138. Ratto Fulvio, Rose Federico. Order and disorder in the heteroepitaxy of semiconductor nanostructures// Materials Science and Engineering:R - 2010. –V.70. – P. 243–264.
139. Cheng H.H., Chia C.T., Markov V.A., Guo X.J., Chen C.C., Peng Y.H., Kuan C.H. A novel structure in Ge/Si epilayers grown at low temperature // Thin Solid Films. -2000. –V.369.-P.182-184.
140. Kaoru Nakajima, Atsushi Konishi, Kenji Kimura. Direct Observation of Intermixing at Ge<sub>2</sub>Si(001) Interfaces by High-Resolution Rutherford Backscattering Spectroscopy// PHYSICAL REVIEW LETTERS.-1999. – V.83. -P.1802-1805
141. KLSoo Y. L., Kioseoglou G., Huang S., Kim S., Kao Y. H., Peng Y. H., Cheng H. H. “Inverted hut” structure of Si–Ge nanocrystals studied by extended X-ray absorption fine structure method// APPLIED PHYSICS LETTERS. -2001. –V.78. –P. 3684-3686.
142. Cheng H. H., Huang W. P., Mashanov V. I., Sun G. Local intermixing on Ge/Si heterostructures at low temperature growth// JOURNAL OF APPLIED PHYSICS. -2010. –V.108. –P. 044314, 1-5.
143. JKKLee J.R., Lin S.C., Lu C.R. Optical characterization of Ge/Si superlattices with stacked nanoripples//Journal of Physics and Chemistry of Solids. -2008. –V.69. –P. 490–492.
144. Tsai A. P., Inoue A., Yokoyama Y., Masumoto T. Stable Icosahedral Al-Pd-Mn and Al-Pd-Re Alloys// Materials Transactions.JIM. – 1990. –V.31, No.2. –P.98-103.

145. Guo J.Q., Sato T.J., Abe E., Takakura H., Tsai A.P. Production of single quasicrystals and their electrical resistivity in the Al-Pd-Re system// *Philosophical Magazine Letters*. -2000. –V.80. –P. 495-502.
146. Haberkern R., Khedhri K., Madel C., Häussler P. Electronic transport properties of quasicrystalline thin films // *Materials Science and Engineering*. -2000. –V.294–296. –P.475–480.
147. Rapp O., Srinivas V., Poon S. J. Critical exponents at the metal-insulator transition in AlPdRe quasicrystals// *Phys. Rev. B*. -2005. –V.71, 012202. – P.1-4.
148. Grenet T., Giroud F., Loubet K., Bergman A., Safran G., Labar J., Barna P., Joulaud J.L., Capitan M. Fabrication and transport properties of thin films of quasicrystals// *Journal of Alloys and Compounds*. -2002. –V.342. –P.2–6.
149. Grenet T., Giroud F., Loubeta C, Joulaud J.L., Capitan M. Real time study of the quasicrystal formation in annealed Al-Cu-Fe metallic multilayers// *Materials Science and Engineering*. -2000. –V.294–296. –P.838–841.
150. Grenet T., Giroud F., Joulaud J.L., Capitan M. Formation of icosahedral Al-Cu-Fe quasicrystal in annealed metallic multilayers// *Philosophical Magazine A*. -2002. –V.82. –P. 2909-2922.
151. Cekada M., Panjan P., Dolinsek J., Zalar A., Medunic Z., Jaksic M., Radic N. Diffusion during annealing of Al/Cu/Fe thin films // *Thin Solid Films*. - 2007. –V.515. –P.7135–7139.
152. Cekada M., Panjan P., Juric D., Dolinsek J., Zalar A. Deposition and characterisation of Al–Cu–Fe thin films// *Thin Solid Films*. -2004. –V.459. –P. 267–270.
153. Balanetsky S., Grushko B. A study of the high-Al part of the Al–Pd–Re phase diagram// *Journal of Alloys and Compounds*. -2008. –V.456. – P.105–112.

154. Яковлев В.А., Шайтура Д.С., Теплов А.А. Спектры отражения и оптические постоянные квазикристаллических пленок Al-Pd-Re толщиной 300 нм в инфракрасной области// Кристаллография. -2007. - Т.52, № 6. -С.1073-1086.
155. Howard J.K., Lever R. F., Smith P. J., Ho P.S. Kinetics of compound formation in thin film couples of Al and transition metals// Journal of Vacuum Science and Technology. -1976. -V.13, I.1. - P. 68 - 71.
156. Lee R.Y., Park J.H., Whang C.N. Comparative study on phase formation in Al-Pd thin film by ion beam mixing and thermal annealing // J. Mater. Sci. -1991. -V. 26, I. 3. -P. 721-725.