

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 548.73, 538.9, 544.72.02

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКИ СТЕАРАТА СВИНЦА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ И СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

А. Е. Благов^{1,2}, Ю. А. Дьякова^{1,2}, М. В. Ковальчук^{1,2}, В. Г. Кон^{1,2}, М. А. Марченкова^{1,2},
Ю. В. Писаревский^{1,2}, П. А. Просеков^{1,2}

¹Институт кристаллографии РАН, Москва

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва

E-mail: prosekov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 27.11.2015 г.

Предложен способ исследования структурного совершенства кристаллов, основанный на применении метода стоячих рентгеновских волн без измерения вторичных процессов, в котором используется многоволновое взаимодействие дифракционных отражений, соответствующих разным гармоникам одного рефлекса. Развита теория многоволновой дифракции рентгеновских лучей для расчета кривых коэффициента дифракционного отражения в рассматриваемой рентгенодифракционной схеме для случая длиннопериодного квазиодномерного кристалла. Данный фазочувствительный метод использован для исследования структуры многослойной пленки стеарата свинца на кремниевой подложке. Обнаружены особенности структуры приповерхностного слоя исследуемой тонкой пленки, что, максимально вероятно, обусловлено наклоном молекул верхнего слоя по отношению к внешней нормали к поверхности пленки.

DOI: 10.7868/S0023476116030048

ВВЕДЕНИЕ

Исследования органических пленок на твердых подложках в настоящее время вызывают особый интерес в связи с возможностью их использования в качестве компонентов гибридных систем. Органические молекулы обладают широким спектром свойств, поскольку выполняют все функции в живых системах, в то же время современные технологии имеют большие возможности их направленного синтеза. Неорганические материалы широко и успешно применяются в различных областях промышленности, в том числе электронике, акустооптике, а отработанная технология их роста позволяет получать кристаллы с высокой степенью совершенства. Таким образом, гибридные системы, основанные на сочетании органических материалов и классических неорганических подложек, являются перспективными элементами для разнообразных устройств нового поколения.

Органические пленки и кристаллы характеризуются, как правило, большими межплоскостными расстояниями. Эта особенность требует специальных методов и подходов к исследованию структурных характеристик органических компонентов. Известно, что функциональные свойства органических пленок зависят от степени их

структурного совершенства. Поэтому важным представляется развитие и адаптация фазочувствительных методов исследования полученных гибридных систем, способных дать детальную информацию о малых отклонениях от периодичности структуры.

В данной работе предложен метод исследования структурного совершенства кристаллов, аналогичный методу стоячих рентгеновских волн без измерения вторичных процессов [1–4], в котором используется многоволновое взаимодействие дифракционных отражений, соответствующих разным гармоникам одного рефлекса (т.е. разным порядкам отражения от одного семейства кристаллических плоскостей).

С помощью предложенного адаптированного рентгеновского фазочувствительного метода в работе исследована многослойная пленка стеарата свинца, нанесенная на кремниевую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт.

Ленгмюровская технология позволяет получать периодические органические структуры с высокой степенью совершенства на твердых подложках с контролем процесса нанесения пленки с точностью до одного монослоя. Известно, что ленгмюровские пленки стеарата свинца способны формировать пластинчатую текстуру с длин-

ной осью, перпендикулярной подложке, при этом с достаточно высокой вероятностью наблюдается периодичность в расположении слоев ионов свинца вдоль оси, перпендикулярной подложке.

Целью работы является изучение возможности применения предложенного метода исследования для анализа реальной структуры тонких органических пленок. В работе представлено описание эксперимента, результаты измерений, теория и результаты расчетов, а также обсуждение результатов.

ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Методом Ленгмюра–Блоджетт на силанизированной кремниевой подложке была получена органическая пленка, представляющая собой периодическую систему восьмидесяти слоев стеарата свинца. Монослой стеарата свинца были сформированы на поверхности водной субфазы и перенесены на твердую подложку с помощью установки KSV 5000, KSV Instruments, Финляндия. В качестве субфазы использовали чистую воду, полученную с помощью системы Simplicity 185, Millipore (сопротивление воды составляло 18 МОм·см) с добавлением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, концентрация которого составляла 3×10^{-5} Моль/л, $\text{pH} = 7.2$. Температура в помещении поддерживалась постоянной и составляла $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$. На поверхность водной субфазы с помощью микролитового шприца наносили раствор стеариновой кислоты в хлороформе с концентрацией 0.7 мг/мл, затем монослой поджимали с помощью двух симметричных подвижных барьеров до давления 25 мН/м. Сформированный монослой переносили на силанизированную кремниевую подложку с ориентацией [100]. Силанизация подложки осуществлялась по процедуре, описанной в [5]. Для получения исследуемых образцов использовались подложки Si с различной шероховатостью, не превышающей 10 Å.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования образца выполнены различными рентгеновскими методами, а также методом стоячих рентгеновских волн при многоволновой дифракции. Эксперименты проводились на автоматизированном рентгеновском дифрактометре SmartLab Rigaku, оснащенный источником излучения с вращающимся анодом (Cu) мощностью 9 кВт.

На первом этапе работы исследуемые образцы PbSt_2 на подложках Si изучались методом рентгеновской рефлектометрии с целью оценки степени совершенства получаемых структур и уточнения параметров их слоистой модели (толщина, неидеальность межслоевых границ, однородность по глубине). По полученным данным для

дальнейших исследований отбирались наиболее совершенные структуры. Ранее методы получения пленок Ленгмюра–Блоджетт из PbSt_2 на подложках Si были развиты при исследовании термостабильности таких систем в [5], где представлены зависимости рентгеновской рефлектометрии, аналогичные получаемым в настоящей работе, поэтому здесь они не приводятся. Также в [5] показано, что такие многослойные ленгмюровские пленки имеют весьма совершенную структуру и термостабильны при температурах, сравнимых с комнатной (вплоть до $\sim 60^\circ$).

Рентгенодифракционные эксперименты проводились в $(+n-m)$ -схеме двухкристальной дифрактометрии в горизонтальной геометрии с использованием системы щелей перед детектором, обеспечивающей угловое разрешение 0.025° . Излучение от источника коллимировалось симметричным монохроматором с прорезным каналом $\text{Ge-220} \times 2$, использовалась характеристическая линия рентгеновского излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$. После монохроматора пучок ограничивался щелью 0.05 мм (в плоскости дифракции) перед исследуемым образцом. Интенсивность дифрагированного излучения регистрировалась NaI-детектором.

Зависимости дифракционных отражений пленки PbSt_2 регистрировались как в симметричной, так и асимметричной геометрии. При этом использовались разные порядки отражения от плоскостей, параллельных поверхности, расстояние между которыми было максимально и соответствовало направлению [001], т.е. оси c элементарной ячейки построенной модели.

На рис. 1 с использованием построения Эвальда (рис. 1а) схематично показана геометрия сканирования, соответствующая измерениям, проводимым в эксперименте. Во время измерений образец покоился на стандартном держателе для исследования пластин, а источник излучения и детектор перемещались вокруг него по окружности. Использование приемных щелей позволило реализовать в экспериментах различные виды углового сканирования, так называемое $\theta-2\theta$ - и ω -сканирование (рис. 1б), широко используемое в рентгеновской высокоразрешающей дифрактометрии [6].

Регистрация симметричного (сильного) дифракционного отражения осуществлялась путем $\theta-2\theta$ -сканирования в направлении вектора \mathbf{H}_m (рис. 1) в окрестности узла обратной решетки \mathbf{H}_m (m – целое число, соответствующее порядку отражения), т.е. в малой угловой области вблизи углов Брэгга отражений типа 00 l .

Регистрация несимметричного (слабого) отражения осуществлялась путем ω -сканирования по дуге $\mathbf{H}'_m \mathbf{H}_m$ (рис. 1) практически перпендикулярно вектору \mathbf{H}_m при малой отстройке от узла обрат-

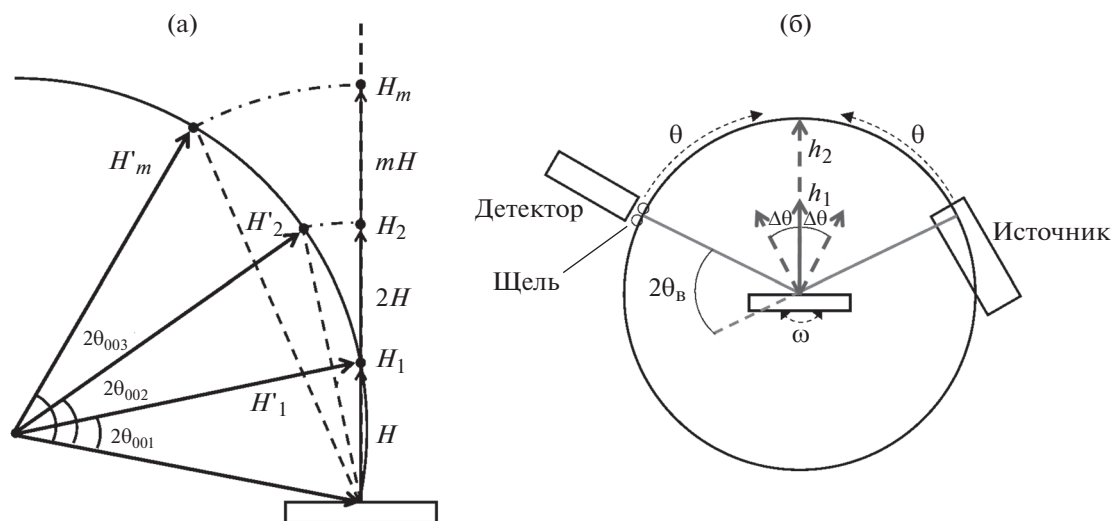


Рис. 1. Схематично показана геометрия сканирования в обратном пространстве с использованием построения Эвальда (а) и рентгенодифракционной схемы (б) согласно измерениям, проводимым в эксперименте.

ной решетки H_m , что также соответствует угловой отстройке от точного брэгговского положения для рефлексов $00l$, но при фиксированной сумме угла падения (θ_i) и приемного угла (θ_f), равной величине двойного угла Брэгга выбранного рефлекса.

Рассмотрим регистрацию кривой слабого отражения на примере отражения (003). Для регистрации слабого отражения (003) при сильном отражении (001) источник устанавливается под углом Брэгга отражения 001, $\omega = \theta_i = \theta_{001}$, а детектор под таким углом θ_f , который отраженный пучок составляет с поверхностью кристалла, так чтобы $\theta_f = 2\theta_{003} - \theta_{001}$, где θ_{003} — угол Брэгга отражения (003). Затем осуществляется запись кривой отражения в зависимости от изменения угла ω в малом диапазоне углов вблизи брэгговского угла сильного отражения 001.

Удобство описанной геометрии эксперимента состоит в ее простоте и в том, что настройка на любую комбинацию сильного и слабого отражений вида (00 l) легко реализуема посредством выбора соответствующих углов для ориентации источника и детектора в ходе θ - 2θ - и ω -сканирования. Были исследованы четыре разные комбинации сильного и слабого отражений соответственно (001, 002), (001, 003), (002, 003) и (003, 002). Совокупный анализ всех случаев дает намного больше информации, чем какой-либо один случай, в частности, позволяет сделать более точный вывод о смещении атомных слоев вблизи поверхности.

Поскольку межплоскостное расстояние в направлении вектора дифракции ($d = 50 \text{ \AA}$) намного превышает длину волны $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), угол Брэгга для первого порядка отра-

жения мал, $\theta_{001} = 0.8827^\circ$. Малость угла, с одной стороны, увеличивает амплитуду отражения единичной длины по нормали к поверхности пленки. С другой стороны, это приводит к уменьшению разницы углов Брэгга между соседними порядками отражения.

В силу сказанного выше угловая ширина дифракционных отражений увеличивается, и это позволяет регистрировать очень слабую асимметричную дифракцию в отражение (рефлекс) соседнего порядка, например (002), в том случае, когда условие Брэгга выполняется на основном рефлексе, например (001). Если отражение реализуется одновременно в несколько пучков, то можно говорить о специальном случае многоволновой дифракции, в котором отражение в сильный рефлекс достаточно велико и реализуется динамически, а отражение в слабые рефлексы происходит кинематически, но в условиях формирования в кристалле стоячей рентгеновской волны (СРВ).

Такой случай описан в [1–4] и назван *методом стоячих рентгеновских волн без использования вторичных излучений*. В типичных совершенных кристаллах (с параметрами решетки $\sim 5 \text{ \AA}$, например, Si, Ge, GaAs и др.) для экспериментальной реализации метода требуется специально ориентировать исследуемый кристалл вращением вокруг двух осей [7, 8]. При этом всегда используются отражения, векторы обратной решетки которых направлены под углом друг к другу. В настоящей работе указанный метод впервые реализован для параллельных векторов обратной решетки, соответствующих разным порядкам семейства отражений (00 l).

Известно, что слабое отражение происходит из тонкого поверхностного слоя кристалла и реаги-

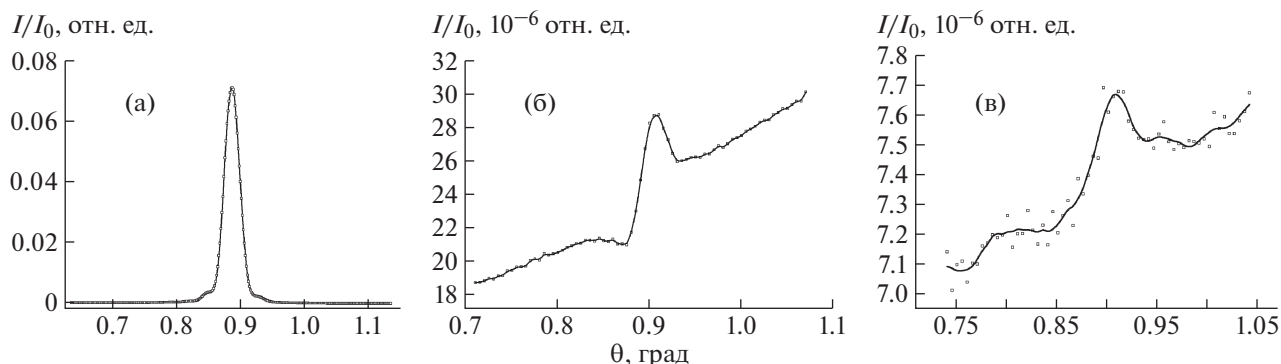


Рис. 2. Экспериментальные зависимости дифракционных отражений многослойной пленки стеарата свинца: а – симметричное отражение 001; б, в – слабые асимметричные отражения 002 и 003 соответственно вблизи брэгговского положения для рефлекса 001.

рует на фазу амплитуды отражения в сильный рефлекс. По этой причине кривые угловой зависимости всегда имеют несимметричный характер дисперсионной кривой с минимумом и максимумом по обе стороны от центра области отражения в сильный рефлекс. Если плоскости в поверхностном слое смещены относительно их положений в идеальной решетке кристалла, то это смещение сразу проявляется в характере угловой зависимости слабого отражения и может быть определено из сравнения с численным расчетом.

Этот факт метода СРВ, впервые теоретически обсуждавшийся в [9], детально описан в обзоре [10]. Использование новой модификации метода СРВ для ленгмюровских пленок стеарата свинца позволяет изучать структуру приповерхностного слоя пленки без сложной юстировки кристалла и использовать различные варианты комбинаций сильного и слабого отражений при неподвижном образце.

В [11–13] изучались многослойные структуры, в том числе ленгмюровские пленки на твердых подложках. Отметим, что в этих работах возможность многоволнового взаимодействия рентгеновских лучей не учитывалась, а исследования были направлены главным образом на определение влияния шероховатости поверхности на главное отражение.

Несмотря на то что слабое отражение имеет весьма малую интенсивность по сравнению с сильным отражением для его измерения, оказалось достаточным использовать лабораторный источник рентгеновского излучения, что позволяет широко использовать данный метод для исследования ленгмюровских пленок разного типа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2 представлены угловые зависимости отражений для первых двух случаев. На рис. 2а

показано отражение в сильный рефлекс 001, на рис. 2б – в слабый рефлекс 002, а на рис. 2в – в слабый рефлекс 003. Видно, что для измерения третьей кривой не хватает фотонов, поэтому статистический шум весьма заметен, однако можно сделать вывод, что асимметрия кривой отражения 003 имеет такой же знак, как и в случае отражения 002. Следует также отметить, что асимметрия кривых слабого отражения неполная, минимум существенно слабее максимума.

На рис. 3 показаны кривые для последних двух случаев. На рис. 3а представлены две кривые отражения в сильные рефлексы 002 и 003, на рис. 3б – отражение в слабый рефлекс 003, а на рис. 3в – в слабый рефлекс 002. Здесь интересно, что кривая слабого отражения для третьего случая имеет очень слабую дисперсию, а аналогичная кривая для четвертого случая имеет дисперсию, обратную к той, которая наблюдается для первого, т.е. у нее максимум слева, а минимум справа.

ТЕОРИЯ

Брэгговская дифракция рентгеновских лучей происходит в любых объектах с периодическим изменением электронной плотности при выполнении условия Брэгга $2d\sin\theta = m\lambda$, где d – период, λ – длина волны излучения, m – целое число, называемое порядком отражения. При попадании в кристалл плоская волна генерирует набор новых плоских волн, волновые векторы которых отличаются на векторы обратной решетки кристалла. Если волновой вектор падающей волны равен \mathbf{k}_0 , то дополнительно возможны плоские волны с волновыми векторами $\mathbf{k}_m = \mathbf{k}_0 + \mathbf{h}_m$, где \mathbf{h}_m – вектор обратной решетки с номером m .

Условие Брэгга эквивалентно условию упругого рассеяния, когда выполняется равенство модулей волновых векторов падающей и отраженной волн, т.е. $|\mathbf{k}_m|^2 = |\mathbf{k}_0|^2$. В длиннопериодном квазид-

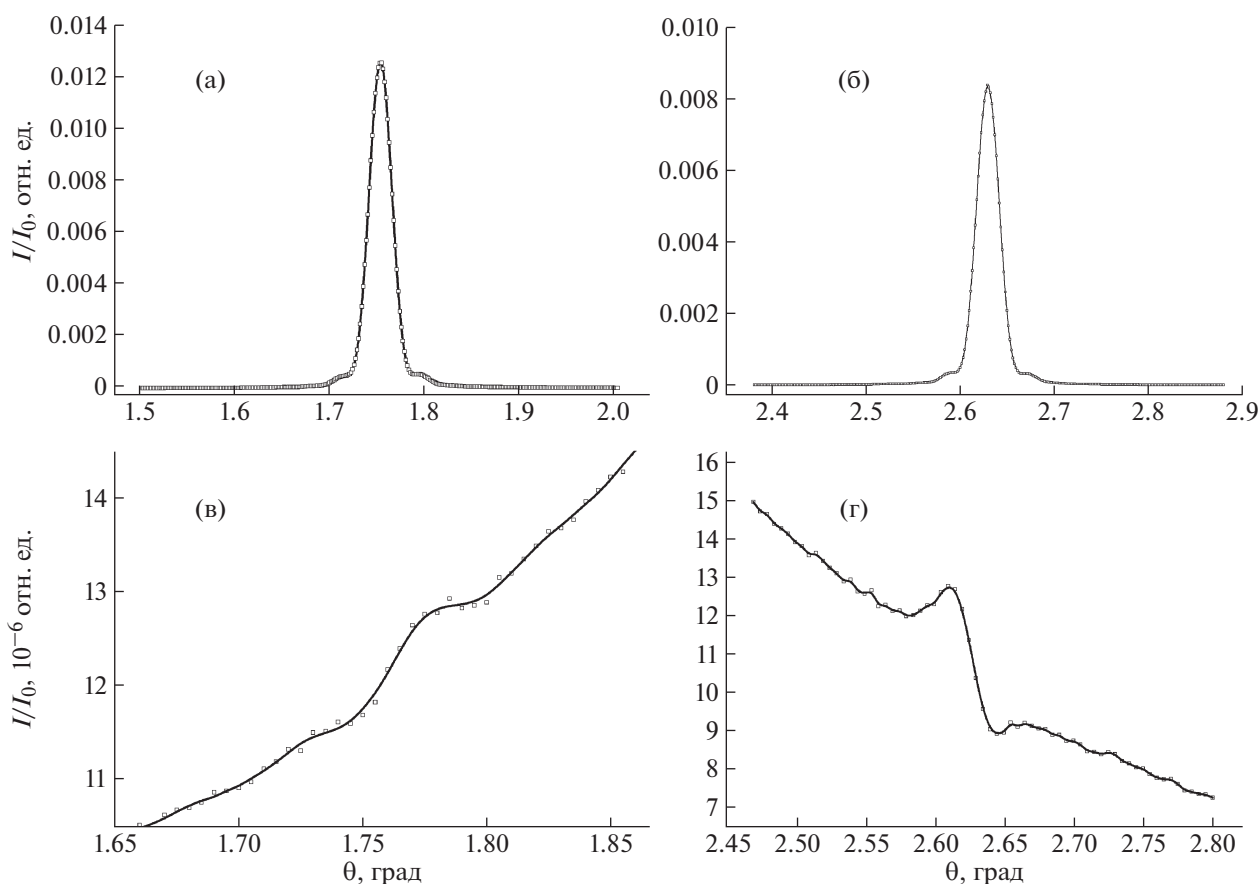


Рис. 3. Экспериментальные зависимости дифракционных отражений многослойной пленки стеарата свинца: а, б – симметричные отражения 002 и 003 соответственно; в, г – слабые асимметричные отражения 003 и 002 вблизи брэгговских положений для рефлексов 002 и 003 соответственно.

номерном кристалле можно выделить семейство векторов обратной решетки с одинаковым направлением, но разными модулями, соответствующими разным порядкам отражения $\mathbf{h}_m = m\mathbf{h}\mathbf{n}$, где \mathbf{n} – единичный вектор в направлении периода, который в данном случае совпадает с направлением внешней нормали к поверхности кристалла, $h = 2\pi/c$, c – период кристалла в выбранном направлении, $m = \pm 1, \pm 2$ и так далее.

Точно выполнить условие Брэгга для двух векторов обратной решетки с разными значениями m невозможно. Но возможна ситуация, когда для одного порядка отражения условие выполняется хорошо, а для другого плохо. Такая ситуация не реализуется в обычных трехмерных кристаллах, поскольку в них период решетки примерно равен длине волны излучения. Но она возможна в многослойных длиннопериодных, например, органических структурах, в которых углы Брэгга малы, и угловое расстояние от одного порядка отражения до другого невелико.

Трехволновая дифракция в одномерной структуре является компланарной, т.е. все векторы

плоских волн лежат в одной плоскости. В этом случае единичные векторы поляризации электрического поля можно выбрать таким образом, чтобы существовало две системы волн, не взаимодействующих между собой. Однако если углы дифракции малы, то поляризация излучения практически не меняется и слабо влияет на наблюдаемые кривые угловой зависимости. Поэтому приближенно можно рассматривать скалярные амплитуды электрического поля излучения.

Известно, что при очень малых углах дифракции, сравнимых с углом полного внешнего отражения, необходимо учитывать зеркально отраженные волны. Предположим, что углы дифракции достаточно большие, чтобы влиянием зеркально отраженных волн можно было пренебречь. Рассмотрим трехволновой случай, в котором падающая волна с волновым вектором \mathbf{k}_0 при отражении порождает сильную волну с волновым вектором \mathbf{k}_1 и слабую волну с волновым вектором \mathbf{k}_m .

Если формально считать все три волны сильными, то уравнения для скалярных амплитуд этих волн имеют вид [14]:

$$\begin{aligned}(\alpha_0 + 2\varepsilon\gamma_0)E_0 &= X_{00}E_0 + X_{0n}E_n + X_{0m}E_m, \\(\alpha_n + 2\varepsilon\gamma_n)E_n &= X_{n0}E_0 + X_{00}E_n + X_{nm}E_m, \\(\alpha_m + 2\varepsilon\gamma_m)E_m &= X_{m0}E_0 + X_{mn}E_n + X_{00}E_m,\end{aligned}\quad (1)$$

где предполагается, что волновые векторы в кристалле из-за преломления получают добавку $-K\mathbf{n}$, $K = 2\pi/\lambda$, $\gamma_0 = k_{0z}/K = \sin(\theta_B)$ (ось z направлена антипараллельно \mathbf{n}), $\gamma_n = k_{nz}/K$, $\gamma_m = k_{mz}/K$, $\alpha_0 = 0$,

$$\alpha_n = (\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}_n)^2/K^2 - 1 = -2\sin(2\theta_B)\Delta\theta, \quad (2)$$

$$X_{ij} = -\frac{\lambda^2 r_0}{\pi V_0} F(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j), \quad (3)$$

$$F(\mathbf{h}) = \sum_k f_k(\mathbf{h})W_k(\mathbf{h}) \sum_{l=1}^{l_k} \exp(i\mathbf{h}\mathbf{r}_{lk}).$$

Здесь индексы i, j принимают значения $0, n, m$, V_0 – объем элементарной ячейки кристалла, $r_0 = e^2/mc^2$ – классический радиус электрона, $F(\mathbf{h})$ – фурье-образ электронной плотности в элементарной ячейке кристалла. При расчете сначала выделяются группы одинаковых атомов, которые нумеруются индексом k . В такой группе фурье-компонента электронной плотности отдельного атома $f_k(\mathbf{h})$ и фактор Дебая–Валлера $W_k(\mathbf{h})$ одинаковы, но атомы различаются геометрическим положением, которое учитывает вторая сумма по l , где \mathbf{r}_{lk} – координата l -го атома в k -й группе.

Угол $\Delta\theta$ предполагается малым и определяется таким образом, что полный угол $\theta = \theta_n + \Delta\theta$, где θ_n – угол Брэгга для n -го отражения. Важным является то, что в данном случае параметр α_m не является произвольным, потому что образец не крутится и нет дополнительной степени свободы. Необходимо выразить его через α_n .

Продемонстрируем этот простой расчет на примере $n = 001$, $m = 002$. В этом случае $\mathbf{h}_m = 2\mathbf{h}_n$. Следовательно,

$$\begin{aligned}\alpha_m &= (\mathbf{k}_0 + 2\mathbf{h}_n)^2/K^2 - 1 = (4\mathbf{k}_0\mathbf{h}_n + 4h_n^2)/K^2 = \\&= 2\alpha_n + 2h_n^2/K^2 = 2\alpha_n + 8\gamma_0^2.\end{aligned}\quad (4)$$

Здесь использовано соотношение $h_n = 2K\gamma_0$. Таким же способом можно получить формулы для остальных трех случаев:

$$\begin{aligned}(n = 001, m = 003)\alpha_m &= 3\alpha_n + 48\gamma_0^2, \\(n = 002, m = 003)\alpha_m &= (3/2)\alpha_n + 3\gamma_0^2, \\(n = 003, m = 002)\alpha_m &= (2/3)\alpha_n - (8/9)\gamma_0^2.\end{aligned}\quad (5)$$

При этом в каждой формуле параметр γ_0 соответствует углу Брэгга для сильного отражения, поэтому он имеет разное значение.

Из (5) следует, что α_n может быть близко к нулю, а значение α_m всегда велико по сравнению с X_0 . Соответственно, величина E_m существенно мень-

ше, чем E_0 и E_n , и ее можно вычислять по теории возмущений, пренебрегая влиянием слабой величины на сильные. Сначала рассмотрим первые два уравнения системы (1) без члена, содержащего E_m

$$\begin{aligned}2\varepsilon\gamma_0 E_0 &= X_{00}E_0 + X_{0n}E_n, \\(\alpha_n + 2\varepsilon\gamma_n)E_n &= X_{n0}E_0 + X_{00}E_n.\end{aligned}\quad (6)$$

Эта система имеет решение лишь в том случае, если ее детерминант равен нулю. Из этого условия получаем уравнение на параметр ε

$$(X_{00} - 2\varepsilon\gamma_0)(X_{00} - 2\varepsilon\gamma_n - \alpha_n) = X_{n0}X_{0n}. \quad (7)$$

Решения этого уравнения, а также отношения амплитуд имеют вид

$$\begin{aligned}2\varepsilon_{1,2} &= x_0 + x_n \pm (x^2 + (x_0 - x_n)^2)^{1/2}, \\R_{1,2} &= \frac{E_n}{E_0} = \frac{2\varepsilon_{1,2}\gamma_0 - X_{00}}{X_{0n}},\end{aligned}\quad (8)$$

где $x_0 = X_{00}/2\gamma_0$, $x_n = (X_{00} - \alpha_n)/2\gamma_n$, $x^2 = X_{n0}X_{0n}/\gamma_0\gamma_n$. Для второй дифрагированной волны отношение амплитуд получаем из третьего уравнения системы (1):

$$F_{1,2} = \frac{E_m}{E_0} = \frac{X_{m0} + X_{mn}R_{1,2}}{\alpha_m + 2\varepsilon_{1,2}\gamma_m - X_{00}}. \quad (9)$$

Представленная выше теория предполагает, что кристалл является совершенным. Если кристалл деформирован или частично нарушен, то необходимо рассматривать более сложную теорию, в которой дифракция в разных частях кристалла происходит по-разному. В этой более сложной теории, в частности, вводится понятие толщины приповерхностного слоя, в котором происходит эффективное отражение.

При точном выполнении условия Брэгга полное отражение возникает только тогда, когда толщина кристалла больше длины экстинкции L_{ex} , которая определяется следующим образом [15]:

$$L_{ex} = \frac{\lambda(\gamma_0|\gamma_n|)^{1/2}}{\pi \operatorname{Re}(X_{0n}X_{n0})^{1/2}}. \quad (10)$$

Для слабого отражения условие Брэгга выполняется плохо, так как $|\alpha_m| \gg X_{00}$. Можно показать, что в этом случае в отражении участвует только тонкий приповерхностный слой кристалла, толщина которого примерно равна

$$L = \frac{\lambda(\gamma_0|\gamma_m|)^{1/2}}{\pi|\alpha_m|}. \quad (11)$$

Информация о том, из какой толщины поверхностного слоя кристалла происходит отражение, весьма полезна для учета специфической дефектности кристалла, которая состоит в следующем. Предположим, что в более глубоких слоях кристалла решетка совершенная. Тогда сильное

отражение формируется в этих слоях, а стоячая волна рентгеновского излучения в кристалле имеет периодичность этих слоев.

Однако самый внешний слой, из которого происходит отражение в слабый рефлекс с индексом m , может быть смещен по нормали к поверхности из того положения, которое он имел бы в совершенном кристалле. Если смещение равно u , то его можно учесть небольшим изменением формулы (9), как показано в [1, 10]:

$$F_{1,2} = \frac{E_m}{E_0} = \frac{X_{m0} + X_{mn}R_{1,2} \exp(i\varphi_n)}{\alpha_m + 2\varepsilon_{1,2}\gamma_m - X_{00}}, \quad \varphi_n = h u n. \quad (12)$$

Дополнительная фаза φ_n вводится в полной аналогии с теорией метода СРВ [9, 10].

Так как существуют два решения, то полное поле является их суперпозицией с коэффициентами $a_{1,2}$, которые определяют степень возбуждения каждого решения. Они находятся из граничных условий для сильных волн

$$\begin{aligned} a_1 + a_2 &= 1, & a_1 R_1 C_1 + a_2 R_2 C_2 &= 0, \\ C_{1,2} &= \exp(iK\varepsilon_{1,2}T), \end{aligned} \quad (13)$$

где T – толщина кристалла.

Решение этой системы имеет вид

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{1 - R_1 C_1 (R_2 C_2)^{-1}}, \\ a_2 &= 1 - a_1 = -\frac{R_1 C_1 (R_2 C_2)^{-1}}{1 - R_1 C_1 (R_2 C_2)^{-1}}. \end{aligned} \quad (14)$$

Соответственно, амплитуда отражения в сильный рефлекс равна

$$B_n = a_1 R_1 + a_2 R_2 = \frac{R_1 R_2 (C_2 - C_1)}{R_2 C_2 - R_1 C_1}. \quad (15)$$

Из (8) получается, что $R_1 R_2 = -(\gamma_0/\gamma_n)(X_{n0}/X_{0n})$. Если $X_{n0} = X_{0n}$ и $\gamma_n = -\gamma_0$, то $R_1 R_2 = 1$. Коэффициент отражения во второй рефлекс равен $B_m = a_1 F_1 + a_2 F_2$, где функции F_1 и F_2 определены в (12).

Заметим, что если $|\alpha_m| \gg 2|\varepsilon\gamma_m|$, X_{00} , то в первом приближении слабыми поправками можно пренебречь. Тогда легко выразить B_m через B_n

$$B_m = \frac{X_{m0} + X_{mn} B_n \exp(i\varphi)}{\alpha_m}. \quad (16)$$

Из этой приближенной формулы можно понять форму угловой зависимости слабого отражения. Вдали от области сильного отражения в первый рефлекс коэффициент B_n близок к нулю, получаем почти постоянное отражение, которое слабо и монотонно изменяется вместе с изменением параметра α_m .

Однако в области сильного отражения в первый рефлекс важную роль играет второй член в числителе формулы (16). Известно, что реальная

часть комплексного коэффициента B_n меняет знак в центре области отражения и имеет разные знаки по краям области. Именно по этой причине форма угловой зависимости принимает дисперсионный вид. Присутствие дополнительного фазового множителя изменяет вид дисперсионной кривой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании анализа изотермы сжатия и литературных данных о структуре построена модель элементарной ячейки (рис. 4а). Известно, что элементарная ячейка стеарата свинца является псевдоромбической (моноклинной, с углами, близкими к 90°) [16]. При этом углеводородные цепи располагаются перпендикулярно подложке, а параметры ячейки могут незначительно изменяться в зависимости от условий получения пленок [17]. Из эксперимента по величине двойного угла дифракционного отражения 001 определено, что при выбранных условиях нанесения пленки стеарата свинца параметр $c = 50 \text{ \AA}$. Кристалл имеет 40 периодов, таким образом, он представляет собой многослойную пленку толщиной около 2000 \AA (рис. 4б).

Химическая формула стеарата свинца имеет вид $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO})_2\text{Pb}$, соответственно, кристалл имеет 111 атомов в элементарной ячейке. Координаты атомов в элементарной ячейке, полученные из построенной модели, использовались для расчета структурных факторов, которые описывают фазовые соотношения при рассеянии рентгеновских лучей одной элементарной ячейкой кристалла.

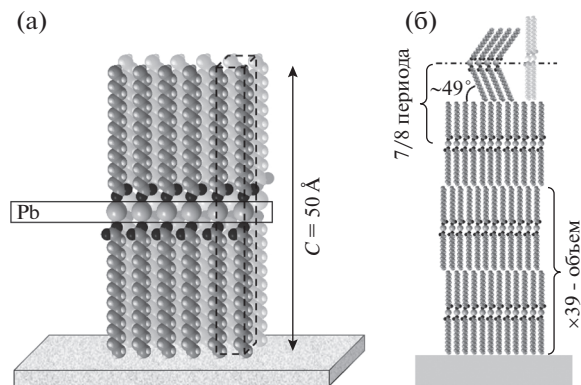


Рис. 4. Модель элементарной ячейки стеарата свинца на твердой подложке (а). Модель многослойной периодической пленки стеарата свинца (б). Схематично показано изменение структуры приповерхностного слоя многослойной пленки, обусловленное наклоном молекул верхнего слоя относительно внешней нормали к ее поверхности.

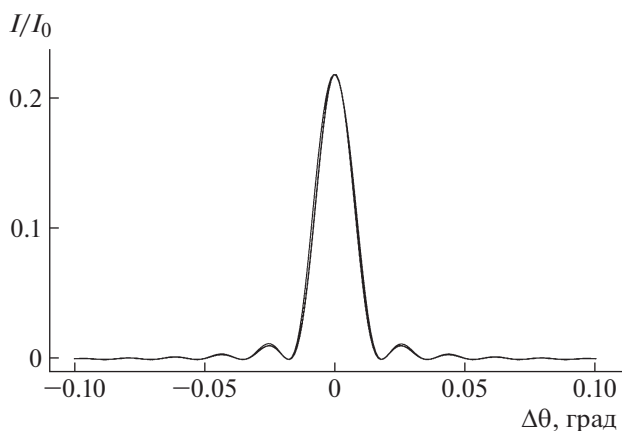


Рис. 5. Теоретические зависимости КДО многослойной пленки стеарата свинца для сильных симметричных отражений 001, 002 и 003.

Формулы, описанные в предыдущем разделе, использовались для расчета теоретических кривых коэффициента дифракционного отражения (КДО) в сильный и слабый рефлексы для всех четырех случаев, измеренных экспериментально. Так как кривые имеют относительно большую ширину, то падающий пучок можно считать плоским и монохроматическим, потому что ширина спектральной линии $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения рентгеновской трубки и угловой интервал при отражении кристаллом малы по сравнению с шириной кривой КДО.

По этой причине расчет выполнялся в приближении падающей плоской монохроматической волны. Фурье-компоненты поляризуемости (дифракционные параметры) вычислялись по программе, описанной в [18]. Важно отметить, что кристалл не имеет центра симметрии, и замена X_{n0} на X_{0n} и наоборот может дать разный ответ. Однако оказалось, что действительные части слабо различаются, а мнимые — не так сильно влияют на результат. На рис. 5 показаны расчетные кривые КДО для сильных отражений 001, 002 и 003. Кривая 001 показана как есть, а кривые 002 и 003 умножались на коэффициенты 4.56 и 8.92 соответственно, чтобы максимальные значения кривых совпадали. Как следует из рисунка, форма кривых для всех отражений меняется очень незначительно, что вполне ожидаемо, так как толщина пленки меньше длины экстинкции (10).

На рис. 6 представлены кривые КДО для слабых отражений во всех четырех случаях, рассмотренных экспериментально. Вертикальная ось на четырех фрагментах подписана таким образом, что нижний индекс указывает слабое отражение, а верхний — сильными линиями показаны кривые, рассчитанные с учетом дополнительной фазы, т.е. по формуле (12), а тонкими линия-

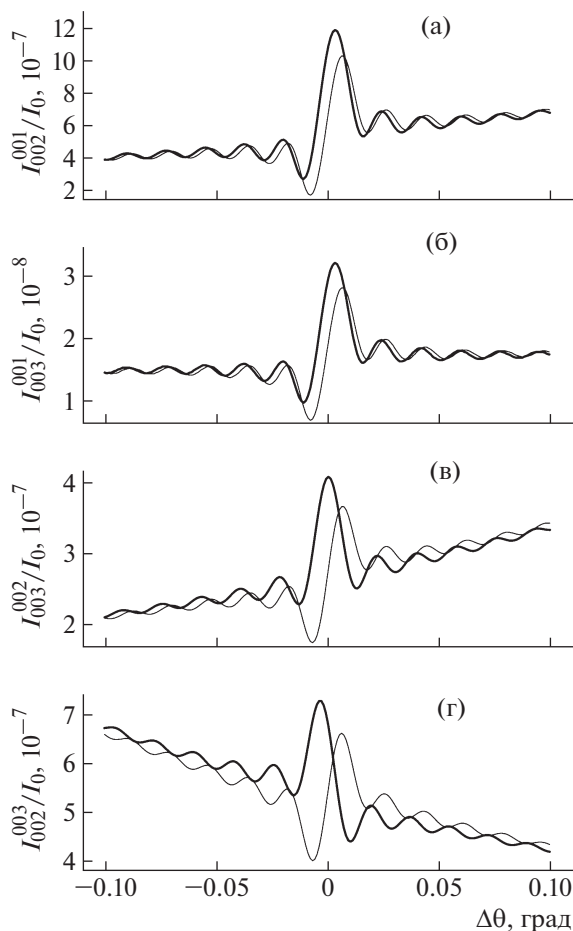


Рис. 6. Теоретические зависимости КДО многослойной пленки стеарата свинца для слабых асимметричных отражений 002 (а, г), 003 (б, в). Кривые 002, 003 (а, б) получены вблизи брэгговского положения сильного отражения 001; кривые 003, 002 (в, г) — вблизи 002, 003 соответственно (КДО сильных отражений приведены на рис. 5). Все кривые показаны для двух случаев: однородная по толщине пленка (жирная линия); пленка с измененной структурой приповерхностного слоя (тонкая линия).

ми показаны кривые, рассчитанные для идеального кристалла, т.е. по формуле (9).

Сравнение теоретических и экспериментальных кривых показывает, что экспериментальные кривые все же уширены и искажены инструментальной функцией, но это искажение невелико. Так, полуширина сильного отражения 001 в эксперименте равна 0.03° против 0.02° на теоретической кривой. Легко заметить, что учет дополнительной фазы значительно улучшает согласие расчетных и экспериментальных кривых. В случаях 002 (001), 003 (001) и 003 (002) знак дисперсии кривых одинаков как с фазой, так и для идеальной пленки, но форма кривых с фазой значительно ближе к эксперименту.

Интересно, что в случае 002 (003) учет фазы позволяет правильно описать дисперсию кривой,

которая близка к экспериментальной, в то время как для идеального кристалла она имеет другой знак. Выше первым указан слабый рефлекс, а в скобках — сильный. Таким образом, сравнение экспериментальных кривых с расчетными показывает, что полученная пленка не является идеальной. Она деформирована, причем можно судить только о деформации приповерхностного слоя, на которую указывают кривые слабого отражения. Кривые сильного отражения такой деформации не содержат.

Сравнение результатов позволяет предположить, что слой ионов свинца, находящийся в приповерхностной области пленки, в усреднении по области засветки сдвинут по вертикали таким образом, что возникает дополнительная фаза $\pi/4$ для отражения 001. То есть смещение равно $u = c/8$ в направлении внешней нормали. Смещение определяется с точностью до постоянной решетки, поэтому другим вариантом является $u = -7c/8$. При этом для отражения 002 фаза равна $\pi/2$, а для отражения 003 — $3\pi/4$.

Такой сдвиг ионов свинца в приповерхностных слоях можно объяснить одним из двух способов: поверхность пленки неоднородна в латеральной плоскости, т.е. имеются шероховатости, сопоставимые с толщиной бислоя стеарата свинца; гидрофобные хвосты последнего слоя стеарата свинца наклонены по отношению к внешней нормали к поверхности под углом 40° (угол между гидрофобными хвостами молекул и подложкой составляет 50° , как показано на рис. 4б). Однако в случае наличия большой шероховатости верхнего слоя при изменении площади засветки образца менялся бы профиль дисперсионной кривой, чего в эксперименте не наблюдалось. Наиболее вероятным является второй случай: на границе раздела объемный образец—воздух молекулы стеарата свинца наклонены. Угол между углеводородными «хвостами» стеарата свинца в модели верхнего слоя, представленной на рис. 4б, соответствует приближению одиночной молекулы, не находящейся в кристалле. Таким образом, можно сделать вывод, что структура приповерхностного слоя отличается от структуры слоев, находящихся в объеме пленки.

Поскольку в данном эксперименте регистрируется сигнал, усредненный по площади засветки, для более точного определения, какой именно из двух возможных вариантов нарушения совершенства приповерхностных слоев реализуется в данном случае, необходимо провести дополнительное исследование.

Отметим, что теория не может объяснить почти полное исчезновение дисперсии на кривой слабого отражения в случае 002 (003). При фазе $\pi/2$ реальная часть амплитуды B_m в формуле (16)

не дает вклад в кривую, но дает вклад мнимая часть. Соответственно, расчетная кривая оказывается симметричной, но отклонение максимума от фона довольно велико. Причина такого расхождения пока непонятна и требует дополнительных исследований.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Терещенко (Институт кристаллографии РАН) и С.Н. Якунину (НИЦ “Курчатовский институт”) за участие в обсуждении полученных результатов, ценные советы и замечания.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН “Структурная диагностика материалов” при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-29-01142 офи_м, 14-22-01042 офи_м, 16-32-60120 мол_а_дк, 16-32-60144 мол_а_дк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kohn V.G.* // Phys. Status Solidi. A. 1988. V. 106. № 1. P. 31.
2. *Kohn V.G.* // J. Moscow Phys. Soc. 1991. V. 1. № 4. P. 425.
3. *Kohn V.G., Samoilova L.V.* // Phys. Status Solidi. A. 1992. V. 133. № 1. P.
4. *Казимиров А.Ю., Ковальчук М.В., Кон В.Г.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 2. С. 258.
5. *Марченкова М.А., Дьякова Ю.А., Серегин А.Ю. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2013. № 11. С. 1.
6. *Holy V., Pietsch U., Baumbach T.* High-resolution X-ray scattering from thin films and multilayers. Springer tracts in modern physics. V. 149. Pt I. P. 31.
7. *Kovalchuk M.V., Kazimirov A., Kohn V. et al* // Physica B: Condens. Matter. 1996. V. 221. P. 445.
8. *Kazimirov A.Yu., Kovalchuk M.V., Kharitonov I.Yu. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 1992. V. 63. P. 1019.
9. *Афанасьев А.М., Кон В.Г.* // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 1. С. 300.
10. *Ковальчук М.В., Кон В.Г.* // Успехи физ. наук. 1986. Т. 149. № 1. С. 69.
11. *Savage D.E., Kleiner J., Schimke N. et al.* // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 3. P. 1411.
12. *Nitz V., Tolan M., Schlomka J.-P. et al.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 7 P. 5038.
13. *Kaganer V.M., Stepanov S.A., Kohler R.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. № 23 P. 16369.
14. *Пинскер З.Г.* Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. 390 с.
15. *Kohn V.G.* // Phys. Status Solidi. B. 2002. V. 231. № 1. P. 132.
16. *Клечковская В.В., Фейгин Л.А.* // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 6. С. 975.
17. *Peng J.B., Barnes G.T., Gentle I.R.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V 91. P. 163.
18. *Кон В.Г.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 6. P. 1001.