

НАБЛЮДЕНИЕ ЭВАНЕСЦЕНТНОЙ И СТОЯЧЕЙ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН  
В ОБЛАСТИ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ  
ОТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ ЛЭНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

С.И.Желудева, М.В.Ковальчук, С.Лагомарзино<sup>1)</sup>,  
Н.Н.Новикова, И.Н.Башелханов, В.Е.Ерохин, Л.А.Фейгин

Наглядно продемонстрировано существование в области полного внешнего отражения от пленки Лэнгмюра – Блоджетт экспоненциально затухающей вглубь пленки эвансцентной волны и стоячей рентгеновской волны с большим изменяющимся периодом, которая может быть использована для получения структурной информации о многослойных органических системах.

Большое внимание сегодня привлекает проблема изучения различных двумерных систем, которые могут быть использованы в качестве элементов для искусственного построения многослойных структур и сверхрешеток. Одним из таких объектов являются молекулярные пленки Лэнгмюра–Блоджетт, которые как известно, получают путем послойной кристаллизации на твердой подложке молекулярных слоев амифильных молекул, имеющих достаточно протяженный (порядка десятков ангстрем), как правило углеводородный "хвост" и гидрофильную головку (см., например, <sup>1)</sup>). Многослойные структуры, конструируемые на основе таких молекулярных слоев, представляют собой высокоупорядоченные системы, в которых слои тяжелых атомов металла, входящего в состав молекул, отделены друг от друга углеводородными цепочками.

<sup>1)</sup> Институт твердотельной электроники, г. Рим.

Подобные системы помимо чисто физического интереса, привлекают внимание с позиций практики, поскольку многослойные системы на основе пленок Лэнгмюра–Блоджетт составляют базу будущей молекулярной электроники.

Естественно, что практическому использованию таких систем должно предшествовать их всестороннее изучение, в частности, получение детальной структурной информации. Однако широко используемые для этого рентгенодифракционные методы в традиционном виде не позволяют изучать тонкие слои и поверхность, поскольку слабое взаимодействие рентгеновского излучения с веществом и, как следствие, большая глубина его проникновения, приводит к усреднению полезного сигнала от интересующего нас слоя поверхностных атомов.

Решение этой проблемы становится возможным, благодаря использованию такого эффекта рентгеновской оптики, как явление полного внешнего отражения (см., например,<sup>2</sup>). Интерес к полному внешнему отражению связан, с одной стороны, с возникновением ниже поверхности образца экспоненциально затухающей (эванесцентной) волны<sup>3-5</sup>, характеризующейся очень малой глубиной проникновения в исследуемый образец (оптически менее плотная среда), а с другой стороны – с формированием в оптически более плотной среде над поверхностью, стоячей рентгеновской волны, являющейся результатом интерференции между падающим и зеркальным отраженным лучами<sup>6,7</sup>.

В настоящей работе впервые продемонстрировано наличие стоячей рентгеновской волны в области полного внешнего отражения от пленки Лэнгмюра–Блоджетт (Л–Б) путем регистрации флуоресцентного излучения от бислоя, нанесенного на ее поверхность и эванесцентной волны, проникающей вглубь пленки, путем измерения флуоресценции от тяжелых атомов, входящих в состав органической матрицы.

Отметим, что технология получения Л–Б пленок хорошо отработана и позволяет получать структуры достаточно высокой степени совершенства. Об этом наглядно свидетельствуют рентгенодифракционные исследования<sup>8</sup> и эксперименты<sup>9-11</sup>, в которых наблюдалась стоячие рентгеновские волны, возникающие в Л–Б пленках в геометрии Брэгга.

Исследуемый образец представлял собой гетероструктуру, состоящую из 100 монослоев стеарата свинца (Pb), осаждаемых на кремниевую подложку, на поверхность которой был нанесен один бислой бегената бария (Ba). Число дифракционных плоскостей было равно 50 при расстоянии между ними 49 Å.

Эксперимент проводился в двухкристальной схеме дифракции. Кристаллом-монохроматором служил кремний, симметричное (111)-отражение, использовалось  $\text{Si}K_{\alpha}$  рентгеновское излучение с энергией 5.4 кэВ. Для ограничения размеров пучка, падающего на образец под малым углом, после монохроматора устанавливалась щель размером 50 микрон. Интенсивность рентгеновского отражения измерялась сцинтилляционным счетчиком NaI, а характеристическое флуоресцентное излучение ( $\text{Pb}M_{\alpha}$  – от матрицы стеарата свинца и  $\text{Ba}L_{\alpha}$  от бислоя бегената бария) регистрировалось твердотельным Si(Li) детектором, установленным нормально к поверхности образца.

Флуоресцентный сигнал в области полного отражения измерялся в процессе однократного медленного сканирования, а в области брэгговского отражения – при многократном качении образца ( $\sim 4 \cdot 10^3$  циклов) с помощью шагового двигателя, управляемого специальной системой с обратной связью. При этом полный счет составлял  $\sim 6 \cdot 10^3$  импульсов для  $\text{Pb}M_{\alpha}$  и  $\sim 10^3$  импульсов для  $\text{Ba}L_{\alpha}$  в каждой точке.

Теоретические расчеты проводились на основе Френелевской теории отражения для многослойных структур<sup>12</sup>. На рис. 1 представлены результаты расчета распределения интенсивности волнового поля как по глубине Л–Б пленки, так и над ее поверхностью, соответствующие различным углам падения рентгеновских лучей в области полного внешнего отражения. В области углов падения  $\theta \sim 0$  падающий и отраженный лучи находятся в противофазе (см. вставку на рис. 1), формируя стоячую рентгеновскую волну с бесконечно боль-

шим периодом (кривая 1 на рис. 1) первый максимум (пучность), которой расположен на достаточно большом расстоянии от отражающей поверхности.

С увеличением угла  $\theta$  от 0 к  $\theta_c$  разность фаз между падающим и зеркально отраженным лучами уменьшается до 0, что соответствует смещению первого максимума стоячей волны (кривая 3 на рис. 1) в сторону отражающей поверхности пленки стеарата свинца и совпадению с ней при  $\theta = \theta_c$ . При дальнейшем увеличении угла падения в области значений  $\theta > \theta_c$ , положение первой пучности сохраняется – она совпадает с отражающей поверхностью пленки, а амплитуда стоячей волны (кривая 4 на рис. 1) уменьшается из-за резкого ослабления интенсивности зеркально отраженного луча.

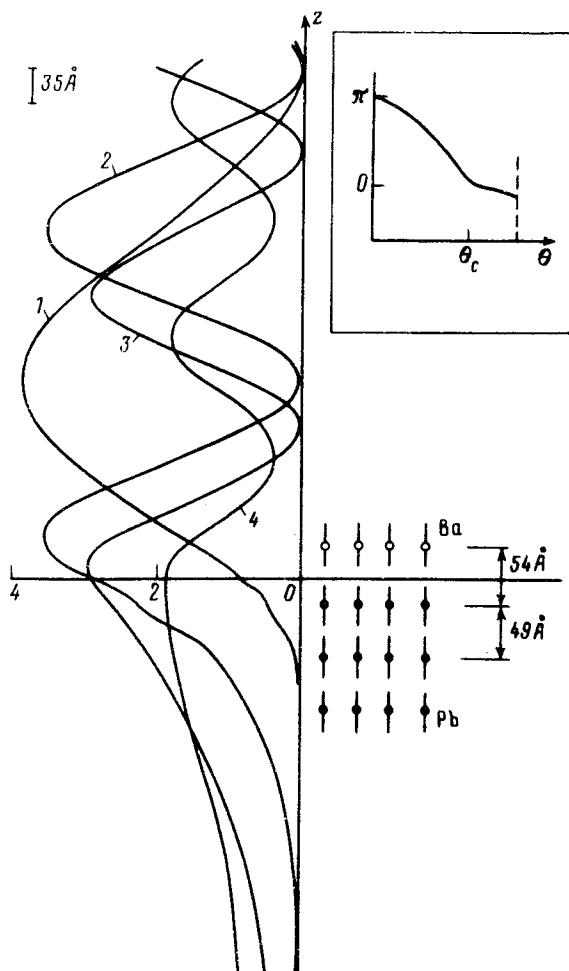


Рис. 1. Рассчитанное распределение интенсивности волнового поля (приведенное к падающей интенсивности) над и под поверхностью образца стеарата свинца для различных углов падения 1 – 2,0 мрад; 2 – 3,9 мрад; 3 – 4,4 мрад; 4 – 5,0 мрад. На вставке показана угловая зависимость разности фаз между падающим и зеркально отраженными лучами

Важной особенностью стоячей рентгеновской волны в области полного отражения является сильная зависимость ее периода  $D$  от угла падения  $D = \lambda / 2 \sin \theta$  (где  $\lambda$  – длина волны падающего излучения). Заметим, что  $D$  может достигать сотен ангстрем, что в свою очередь, позволяет с помощью такой длиннопериодической стоячей волны изучать структуру атомных слоев, расположенных на большом расстоянии над отражающей поверхностью.

На рис. 2, а, б представлены экспериментальные результаты (точки), полученные для гетероструктуры: бислой бегената бария на лэнгмюровской пленке стеарата и соответствующие теоретические кривые (сплошные линии).

Чтобы понять поведение флуоресцентного излучения от атомов бислой бегената бария (рис. 2, а) обратимся снова к рис. 1. Как уже говорилось выше, при сканировании исследуемого образца в области углов  $\theta < \theta_c$ , соответствующих полному внешнему отражению, пуч-

ности образующейся стоячей рентгеновской волны будут перемещаться в направлении нормали к поверхности. Естественно, что при определенном угле падения первая пучность стоячей волны пройдет через плоскость, образованную атомами бария (см. рис. 1). Это приведет

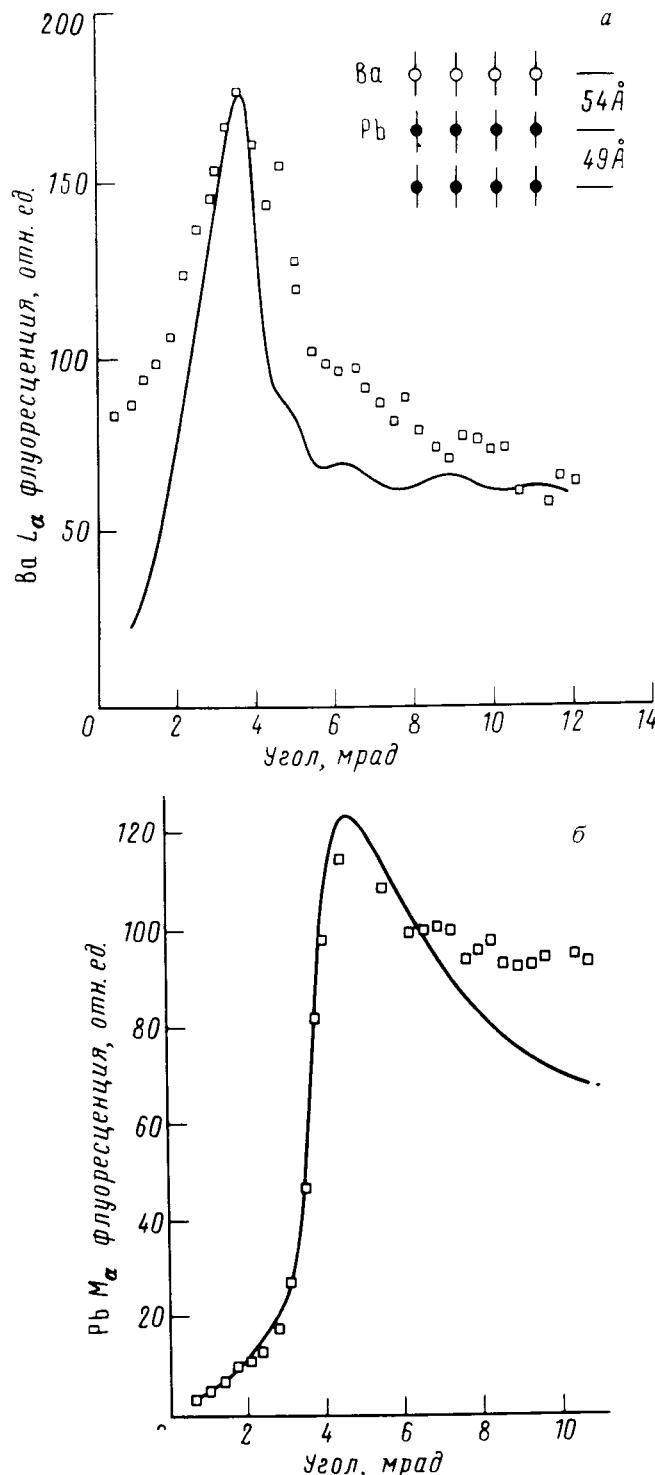


Рис. 2. Угловая зависимость выхода флуоресцентного излучения в области полного внешнего отражения для  $\text{Ba}L_\alpha$  и  $\text{Pb}M_\alpha$  (1,2 соответственно). Точки – эксперимент, сплошные линии – теоретические зависимости

к усилению взаимодействия рентгеновского излучения с атомами Ba, увеличению фотоэлектрического поглощения и, как следствие, резкому увеличению выхода измеряемой нами  $\text{Ba}L_{\alpha}$  флуоресценции.

Теоретический расчет произведен для расстояния Ba–Ph равного сумме длин органических "хвостов" молекул бегената бария и стеарата свинца (54 Å). Сравнение рис. 1 и рис. 2 показывает, что угол падения, при котором первая пучность стоячей волны совпадает с плоскостью Ba, соответствует максимуму на угловой зависимости выхода флуоресценции  $\text{Ba}L_{\alpha}$ .

Для объяснения характера изменения интенсивности флуоресценции  $\text{Pb}M_{\alpha}$  от атомов свинца, входящего в саму Л–Б пленку-матрицу, надо принять во внимание угловое распределение волнового поля по глубине пленки в условиях полного внешнего отражения падающего рентгеновского излучения (рис. 1).

В области малых (близких к нулю) углов падения рентгеновское излучение, падающее на поверхность, не проникает вглубь, просто "выталкиваясь" из образца. Естественно, что при этом интенсивность волнового поля близка к нулю на любой глубине, что приводит к практически нулевому выходу флуоресценции от Pb (рис. 2, б). С увеличением угла падения эманесцентная волна начинает проникать в образец и интенсивность волнового поля на поверхностных слоях возрастает за счет когерентного взаимодействия преломленных и отраженных волн примерно равной интенсивности, достигая максимума при  $\theta = \theta_c$  (кривые 1, 2 рис. 1). При движении вглубь образца максимум интенсивности поля при  $\theta = \theta_c$  будет менее выражен, т.к. из-за экспоненциального затухания эманесцентной волны интенсивность поля при  $\theta_c$  резко уменьшается. Поскольку результатирующий выход флуоресценции  $\text{Pb}M_{\alpha}$  полностью определяется распределением волнового поля в образце, являющимся суперпозицией полей на каждой плоскости, содержащей атомы свинца, то угловая зависимость выхода флуоресценции  $\text{Pb}M_{\alpha}$  имеет максимум вблизи  $\theta_c$  (см. рис. 2, б).

#### Литература

1. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. Кристаллография, 1987, 32, 800.
2. Андреев А.В. УФН, 1985, 145, 113.
3. Becker R.S., Golovchenko J.A., Patel J.R. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 153.
4. Круглов М.В., Соломин И.К. ФТТ, 1986, 28, 2560.
5. Barbee T.W.Jr., Warburton W.K. Mat. Lett., 1984, 3, 17.
6. Bedzyk M.J., Bommarito G.M., Schildknecht J.S. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 1376.
7. Bedzyk M.J., Bilderback D.H., Bommarito G.M. et al. Science, 1988, 241, 1788.
8. Rientord F., Benattar J.J., Bosio L. et al. J. de Phys., 1987, 48, 679.
9. Nakagiri T., Sakai K., Lida A. et al. Thin Sol. Films, 1985, 133, 219.
10. Lida A., Matsushita T., Ishikawa T. Jap. J. Appl. Phys., 1985, 24, L675.
11. Matsushita T., Lida A., Ishikawa T. et al. Nucl. Inst. Meth., 1986, F246, 751.
12. Born M., Wolf, E. Principles of Optics, N.-Y.: Pergamon, 1975.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
20 июня 1990 г.