

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. В. Коновалов, Л. А. Фейгин, К методике нахождения структуры ленгмюровских пленок с малым числом слоев по данным рентгеновской рефлектометрии, *Докл. АН СССР*, 1991, том 320, номер 2, 334–338

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.170

12 февраля 2025 г., 05:00:14



© О.В. КОНОВАЛОВ, Л.А. ФЕЙГИН

**К МЕТОДИКЕ НАХОЖДЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК
С МАЛЫМ ЧИСЛОМ СЛОЕВ
ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ**

(Представлено академиком Б.К. Вайнштейном 28 VI 1991)

В последние десятилетия неуклонно растет интерес к пленкам Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ-пленки) [1–3]. Построенные на основе ЛБ-технологии молекулярные системы рассматриваются в качестве перспективных материалов в разных отраслях науки и техники (микроэлектроника, литография, сенсоры, медицина и др.) [4]. При этом изучение структуры построенных таким образом систем важно и само по себе, и для выяснения связи структуры и свойств этих систем.

В настоящее время основное внимание уделяется изучению структуры двух предельных типов ЛБ-систем: монослоев [5, 6] на поверхности жидкой субфазы и очень большого числа монослоев, нанесенных на твердую подложку.

В данной работе предложена методика изучения структуры ЛБ-пленок с малым числом слоев, когда рассеяние от приповерхностных слоев достаточно заметно на фоне общего рассеяния.

В рефлектометрическом эксперименте измеряется интенсивность рассеяния волны, вектор рассеяния q которой перпендикулярен плоскости слоя (рис. 1), при этом углы скольжения θ падающей k_i и отраженной k_r волны равны, а интенсивность рассеяния определяется электронной плотностью $\rho(z)$ ЛБ-пленки вдоль нормали к ее поверхности, усредненной по плоскости (x, y) . (В данной работе под структурой мы будем понимать профиль электронной плотности $\rho(z)$.) Математи-

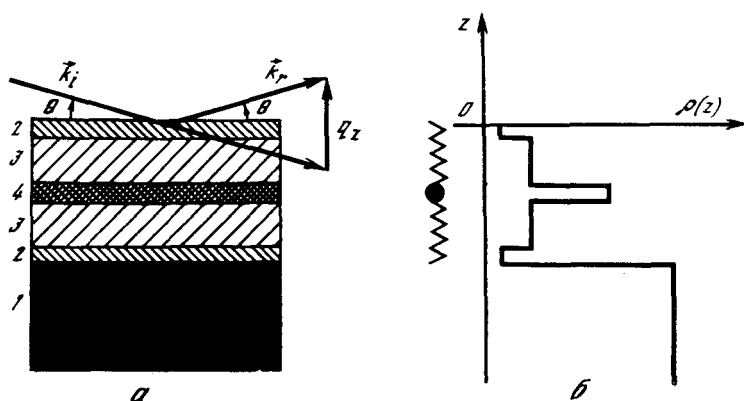


Рис. 1. Схема геометрии рефлектометрического зондирования бислоя ленгмюровской пленки, лежащей на плоской твердой поверхности (а), и проекция электронной плотности этой системы на ось z (б). 1 – массивная подложка (кремний); 2, 3, 4 – два монослоя амфифильных молекул с ионами металла между ними (стеариновая кислота и кадмий); 2 – область обрыва углеводородной цепи, 3 – углеводородная цепь, 4 – область локализации ионов металла

ческий аппарат описания картины рассеяния от слоистых систем с учетом неупругого рассеяния развит Парратом [7]. Он является обобщением френелевского рассеяния от плоской границы раздела двух однородных сред. По Паррату, интенсивность рассеяния $I(\theta) = |R_{1,2}(\theta)|^2$, где $R_{1,2}(\theta)$ вычисляется из рекуррентной формулы

$$(1) \quad R_{n-1,n} = a_{n-1}^2 \left[\frac{R_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{1 + R_{n,n+1}F_{n-1,n}} \right],$$

$R_{n,n+1} = a_n^2 E_n^R / E_n$, $F_{n-1,n} = (\eta_{n-1} - \eta_n) / (\eta_{n-1} + \eta_n)$, $\eta_n = (N_n^2 - \cos^2(\theta))^{1/2}$, $a_n = \exp(-ik\eta_n d_n / 2)$, $n = 1, 2, \dots, M$; $k = 2\pi/\lambda$, λ — длина волны излучения. E_n , E_n^R — амплитуды проходящего и отраженного поля в середине n -го слоя, d_n — толщина n -го слоя, комплексный показатель преломления которого $N_n = 1 - \delta_n - i\beta_n$; $n = M$ для подложки, толщина которой достаточно велика, так что $R_{M,M+1} = 0$. Система (1) решается последовательно, начиная с нижнего слоя и до $n = 1$, соответствующего внешней среде. Совокупность параметров $\mathbf{p} = (d_1, \delta_1, \beta_1, d_2, \delta_2, \beta_2, \dots, d_M, \delta_M, \beta_M)$ определяет одномерную модель структуры пленки $\rho(z)$ ($\delta(z) = \rho(z) \lambda^2 r_e / (2\pi)$, r_e — классический радиус электрона.)

Пленка стеарата кадмия $(C_{18}H_{35}O_2)_2 Cd$ получена по методике Ленгмюра—Блоджетт [1] путем многократного переноса на твердую подложку мономолекулярного слоя стеариновой кислоты, сформированного на поверхности жидкой субфазы, содержащей ионы кадмия. Пленка переносилась при поверхностном давлении $\pi = 27,5 - 28,5$ мН/м. Скорость нанесения составляла 0,5 мм/мин для первых 4–6 слоев, затем увеличивалась до 1 см/мин. Всего на подложку было нанесено 10 бислоев. Первый монослой ориентирован углеводородной цепью к подложке.

В качестве подложки использована пластина монокристаллического кремния с размерами $25 \times 25 \times 1$ мм, вырезанная по плоскости (100) и отполированная до 14-го класса точности с последующим химическим травлением. Для придания гидрофобных свойств поверхности подложки она обрабатывалась в 5% растворе диметилдихлорсилана $SiCl_2(CH_3)_2$ в течение 15 мин.

Рефлектометрические измерения проводили на модифицированном для этого автоматическом малоугловом рентгеновском дифрактометре АМУР-2, разработанном и изготовленном в Институте кристаллографии АН СССР. Источником рентгеновского излучения является острофокусная (эффективный размер фокуса $0,04 \text{ мм} \times 9 \text{ мм}$) рентгеновская трубка с медным анодом. Измерения производили на $CuK_{\alpha 1}$ -излучении (длина волны $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), которое выделялось в результате монохроматизации исходного рентгеновского пучка трехкратным отражением от плоскопараллельных поверхностей щели, вырезанной в монокристалле Ge по плоскости (200).

Для определения строения поверхностного слоя подложки — кремниевой пластины — от нее была получена рефлектограмма (рис. 2). Форма кривой рассеяния, наличие минимума интенсивности свидетельствует о том, что на поверхности массивного кремния присутствует тонкая пленка, которую мы интерпретируем как пленку окиси кремния SiO_2 . Анализ кривой рассеяния по формализму Паррата (1) с параметрами модели δ_{Si} , β_{Si} для массивного кремния и d_{SiO_2} , δ_{SiO_2} , β_{SiO_2} для тонкого слоя окиси кремния привел к следующей наилучшей модели поверхности подложки: на подложке с рентгенооптическими константами $\delta_{Si} = 8,6 \cdot 10^{-6}$, $\beta_{Si} = 0,17 \cdot 10^{-6}$ лежит окисный слой толщиной $d_{SiO_2} = 15 \text{ \AA}$ с рентгенооптическими константами $\delta_{SiO_2} = 5,1 \cdot 10^{-6}$, $\beta_{SiO_2} = 0,12 \cdot 10^{-6}$. Наличие окисной пленки и ее толщина находятся в хорошем соответствии с литературными данными [8].

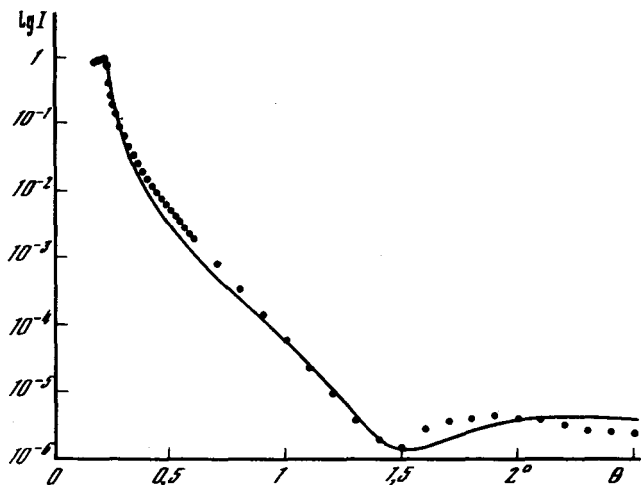


Рис. 2. Рефлектограмма исходной кремниевой подложки (до нанесения на нее ленгмюровской пленки). Точками обозначены экспериментальные значения интенсивности рассеяния, а сплошной линией – функция интенсивности рассеяния, рассчитанная для наилучшей модели структуры приповерхностной области подложки

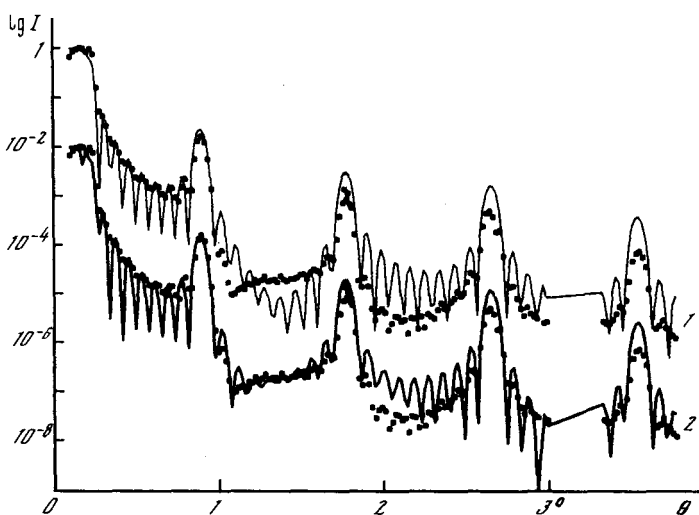


Рис. 3. Рефлектограмма ленгмюровской пленки (десять бислоев стеарата кадмия), лежащей на поверхности массивного кремния. Точками обозначены экспериментальные значения интенсивности рассеяния, сплошной линией – функция интенсивности рассеяния, рассчитанная для модели структуры пленки: 1 – без гидрофобного подслоя, 2 – с гидрофобным подслоем (численные значения параметров моделей даны в табл. 1). Для наглядности кривая 2 сдвинута вместе с экспериментальными точками относительно истинного положения на два порядка вниз

На рис. 3 дана рефлектограмма от исследуемого образца ЛБ-пленки стеарата кадмия, нанесенного на рассмотренную выше подложку с предварительной ее гидрофобизацией. Интенсивность рассеяния была измерена в области q , соответствующей четырем брегговским максимумам. Рассчитанная по этим максимумам величина элементарной ячейки D в направлении оси z равна $49,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, что близко к удвоенной длине молекулы стеариновой кислоты [4].

Таблица 1

Основные параметры модели структуры ЛБ-пленки стеарата кадмия

№	Химическая группа	$d, \text{Å}$	Начальная модель		Конечная модель	
			$\delta, 10^{-6}$	$\beta, 10^{-7}$	$\delta, 10^{-6}$	$\beta, 10^{-7}$
1	H	0,8	0,7	0	0,7	0,1
2	H-C-H	21,35	3,9	0	3,6	0,5
3	Cd(COO) ₂	5,6	13,0	5,8	11,0	1,9
4	H-C-H	21,35	3,9	0	3,6	0,5
5	H	0,8	0,7	0	0,7	0,1
6	Si(CH ₃) ₂	8,0			4,6	0,5
7	SiO ₂	15,0	5,1	1,2	5,1	1,2
8	Si	∞	8,6	1,7	8,6	1,7

Примечание. Слои с номерами 1–5 образуют бислои и повторяются 10 раз.

По периоду осцилляций интенсивности рассеяния в промежутках между брегговскими пиками, которые (осцилляции) обусловлены интерференцией волн, рассеянных от границ раздела воздух–пленка и пленка–подложка, определена общая толщина пленки, лежащей на кремнии, – $515 \pm 5 \text{ Å}$. Общая толщина пленки, период ячейки D и толщина окисного слоя на поверхности кремния дают возможность построить стартовую ламеллярную модель строения исследуемой ЛБ-пленки. Толщина пленки соответствует 10 бислоям: $515 \text{ Å} \approx 10 \times 49,8 \text{ Å} + 15 \text{ Å}$. На основе данных о строении молекул солей жирных кислот и рентгеноструктурных сведений о строении ЛБ-пленок в массивных слоях [4] профиль электронной плотности бислоя мы аппроксимировали пятью подслоями (рис. 1): одним слоем с большой электронной плотностью, соответствующей "центральной" группе атомов Cd(COO)₂, образующих "головку", и двумя парами симметричных подслоев, поставленных в соответствие углеводородным цепям ("хвостам") и стыкам соседних бислоев.

Таким образом, стартовая модель состояла из 52 подслоев: 50 подслоев приходится на стеарат кадмия, один – на слой SiO₂ и один – на массивный кремний. Гидрофобный подслои в стартовой модели не учитывался, так как мы считали его достаточно малым (длина молекулы диметилдихлорсилана $\sim 7 \text{ Å}$) и пренебрегли его вкладом в интенсивность рассеяния. Каждый подслои i ($i = 1, 2, \dots, 52$) характеризуется своей толщиной d_i и рентгенооптическими константами δ_i, β_i . Набор значений параметров d_i, δ_i, β_i задает профиль электронной плотности $\rho(z)$ по направлению оси z и является объектом поиска в процедуре подгонки, рассчитанной по модели интенсивности рассеяния, к ее измеренному значению. Начальные численные значения параметров δ_i, β_i выбраны на основе работы [9], в которой изучалась близкая по составу ЛБ-пленка. Наилучший набор значений параметров d_i, δ_i, β_i 52-слоистой модели, полученный в результате процедуры поиска, занесен в табл. 1. Рассчитанная для этой модели зависимость интенсивности рассеяния от величины угла рассеяния дана на рис. 3. Интенсивность рассеяния от модели в целом адекватна полученной экспериментально, но наблюдается существенное различие возле брегговских пиков нечетных порядков.

Резкая асимметрия брегговских пиков нечетных порядков свидетельствует о том, что общая толщина ЛБ-пленки равна не целому числу бислоев, а приблизительно на половину бислоя больше или меньше [10]. Поэтому были рассмотрены модели несколько более сложного строения. В частности, был добавлен еще один

подслоя, отвечающий гидрофобной прослойке. Для придания необходимой асимметрии интенсивности рассеяния возле брегговских пиков нечетных порядков начальную толщину гидрофобного слоя мы выбрали так, чтобы суммарная толщина этого слоя и окисного была эквивалентна толщине половины бислоя. В результате модель строения пленки состояла из 53 ($10 \times 5 + 1 + 1 + 1$) подслоев, каждый из которых характеризуется тремя параметрами.

Наилучшие значения параметров модели, полученные в результате поиска, сведены в табл. 1, а соответствующая им рассчитанная угловая зависимость интенсивности рассеяния дана на рис. 3. Критерием отбора модели служила минимальность параметра χ^2 [11], среднеквадратичного отклонения рассчитанной (по текущей модели) кривой рассеяния от экспериментальной:

$$(2) \quad \chi^2 = \frac{1}{\theta_2 - \theta_1} \int_{\theta_1}^{\theta_2} \left[1 - \frac{I(\theta, \mathbf{p})_{\text{мод}}}{I(\theta)_{\text{эксп}}} \right]^2 d\theta,$$

где \mathbf{p} — это совокупность параметров данной модели.

Таким образом, найдена модель структуры ЛБ-пленки стеарата кадмия из 10 бислоев, нанесенных на кремниевую подложку. Рефлектометрическими измерениями подтверждено, что на подложке находится действительно 20 монослоев стеарата кадмия. Этим же методом обнаружены два субслоя, расположенные между ЛБ-пленкой и массивным кремнием. Один из этих слоев — окисная пленка на поверхности кремния, другой — созданный на подложке гидрофобный слой.

Авторы выражают глубокую благодарность В.В. Ерохину за предоставленные образцы, Л.Ю. Могилевскому, разработавшему рентгеновский спектр АМУР-2, П. Ламбю (Институт атомной и молекулярной физики, Амстердам) за помощь в проведении эксперимента.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
8 VII 1991

ЛИТЕРАТУРА

1. *Blodgett K.B., Langmuir I.* — Phys. Rev., 1937, vol. 51, p. 964–982.
2. *Roberts G.G.* — Adv. Phys., 1985, vol. 34, p. 475–490.
3. *Блинов Л.М.* — УФН, 1988, т. 155, с. 443–480.
4. *Фейгин Л.А., Львов Ю.М.* — Кристаллография, 1987, т. 32, с. 800–815.
5. *Pershan P.S.* — Faraday Discuss. Chem. Soc., 1990, vol. 89, p. 231–245.
6. *Kjaer K., Als-Nielsen J., Helm C.A. et al.* — Thin Solid Films, 1988, vol. 159, p. 17–28.
7. *Parratt L.G.* — Phys. Rev., 1954, vol. 95, p. 359.
8. *Tidswell I.M., Ocko B.M., Pershan P.S. et al.* — Phys. Rev. B, 1990, vol. 41, № 2, p. 1111–1128.
9. *Pomerantz M., Segmuller A.* — Thin Solid Films, 1980, vol. 68, p. 33–45.
10. *Rieutord F., Benattar J.J., Bosio L. et al.* — J. Phys., 1987, vol. 48, p. 679–687.
11. *Фейгин Л.А.* — Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 4, с. 711–714.