

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М.Н. Михеева
Уральского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ПОНОМАРЕВ Дмитрий Андреевич

**МОДЕЛЬНО-НЕЗАВИСИМЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО
ГЛУБИНЕ В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ С НИЗКОЙ КОНТРАСТНОСТЬЮ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Бабанов Юрий Александрович

Екатеринбург – 2018

Содержание

Введение	4
Глава 1 Литературный обзор.....	11
1.1 Основные понятия и определения.....	11
1.2 Гигантский магниторезистивных эффект.....	12
1.3 Методы синтеза многослойных структур	13
1.4 Метод EXAFS-спектроскопии.....	15
1.5 Экспериментальные методики EXAFS-спектроскопии.....	21
1.5.1 Методика «на прохождение»	22
1.5.2 Методика флуоресцентной EXAFS-спектроскопии	23
1.6 Основы рентгеновской рефлектометрии	25
1.7 Методы с разрешением по глубине, развитые ранее	26
1.8 Заключение по литературному обзору	36
Глава 2 Теоретические основы метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине	40
2.1 Первый этап. Определение концентрационного профиля элемента по данным рентгеновской рефлектометрии	40
2.2 Второй этап. Определение коэффициента поглощения рентгеновских лучей $\mu_i(z, E)$ из данных EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением	45
2.3 Третий этап. Определение парциальных корреляционных функций $g_{ij}(z, r)$ в зависимости от глубины.....	49
Глава 3 Численное моделирование слоистой наногетероструктуры	53
3.1 Численное моделирование структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$	53
3.2 Восстановление информации об атомной структуре с помощью метода разработанного метода.....	55
3.2.1 Получение концентрационного профиля модели слоистой структуры.....	55
3.2.2 Численное моделирование интенсивности флуоресцентного излучения	58
3.2.3 Восстановление информации о локальной атомной структуре модели	63
Глава 4 Локальное атомное строение многослойной структуры Fe/Cr с разрешением по глубине: экспериментальные результаты	70
4.1 Синтез и аттестация многослойной структуры Fe/Cr	71
4.2 Рентгеновская рефлектометрия	73
4.2.1 Выделение зеркального вклада в экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии.....	73
4.2.2 Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии	74
4.2.3 Экспериментальные результаты	76
4.3 EXAFS – спектроскопия с угловым разрешением	78
4.3.1 Постановка эксперимента по EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением..	78
4.3.2 Локальное атомное строение многослойной наногетероструктуры с разрешением по глубине	81
Заключение	89

Список работ автора	92
Список литературы.....	97
Приложение 1	105
1.1 Система интегральных уравнений EXAFS-спектроскопии для твердых растворов	106
1.2 Численное моделирование твердых растворов <i>NiZnO</i>	108
2 Экспериментальные результаты	109
2.1 Образцы, используемые в эксперименте	109
2.1. Эксперименты по EXAFS-спектроскопии	112
2.2. Результаты экспериментов EXAFS-спектроскопии	113
3 Визуализация атомной структуры твердых растворов	116
3.1 Моделирование атомной структуры твердых растворов	116
3.2 Результаты. Сравнение с экспериментальными данными	119
Заключение по приложению 1	121
Список литературы приложения 1	123

Введение

Многослойные структуры с уникальными магнитотранспортными свойствами являются важным классом наноматериалов. Физические свойства этих структур определяются материалом и структурой слоев, областью между слоями разных материалов (интерфейс). Одним из уникальных свойств многослойных структур является гигантский магниторезистивный (ГМР) эффект, который заключается в значительном изменении электросопротивления при наложении внешнего магнитного поля. Экспериментально ГМР эффект был открыт в многослойных структурах *Fe/Cr* и представлен в работах [1,2] независимыми коллективами авторов. При помещении многослойной наногетероструктуры, состоящей из чередующихся магнитных и немагнитных слоев во внешнее магнитное поле происходит переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению ее магнитных слоев. При этом изменяется характер спинзависящего рассеяния электронов на границах ферромагнитных слоев, что приводит к изменению электросопротивления образца. Из-за большой разницы электросопротивления в магнитном поле и без поля эффект назвали гигантский магниторезистивным эффектом.

В работах [3–6] показано, что несовершенство интерфейсов приводит к уменьшению величины магнитосопротивления. Для понимания этой связи необходимо знать подробную информацию о локальном атомном упорядочении в интерфейсах между слоями, а также распределение атомов в слоях и интерфейсах.

Метод рентгеновской рефлектометрии [7] позволяет получить распределение атомов с глубиной в образце и информацию о степени несовершенства межслойных интерфейсов. Однако он не дает информации о локальном атомном упорядочении атомов в слоях и интерфейсах.

Такие методы как рентгеновская эмиссионная спектроскопия [8], рентгеновская спектроскопия поглощения, мессбауэровская спектроскопия [A5] являются мощными методами исследования локального порядка вокруг атомов определенного сорта. Для определения ближнего порядка удобно применять метод EXAFS-спектроскопии [9,10]. Этот метод относится к рентгеновской спектроскопии поглощения и заключается в изучении протяженной тонкой структуры спектров поглощения. С помощью этого метода удается получить детальную информацию о локальной атомной структуре, усредненной по всей глубине образца. Однако, локальное атомное строение в многослойных структурах может значительно отличаться при переходе от одного слоя к другому. Это невозможно определить с помощью стандартного метода EXAFS-спектроскопии.

Для обработки экспериментов рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии обычно применяется метод, требующий минимизации некоторых функционалов. Этот метод плохо подходит для обработки наногетероструктур, которые состоят из большого числа слоев. Особенно если они состоят из рентгеновски слабоконтрастных элементов (например, *Fe* и *Cr*), так как при построении модели для таких систем возникает большое количество параметров, которое приводит к существенным проблемам при реализации алгоритма поиска решения. В этих случаях, по нашему мнению, предпочтительно использовать модельно-независимые методы для обработки данных, основанные на методе регуляризации Тихонова.

В работах [11–14], авторы предлагают объединить разные экспериментальные методики для того, чтобы исследовать локальную атомную структуру с разрешением по глубине. Эти работы имеют две ключевые особенности:

1. Они применимы на практике к высококонтрастным системам (системам, в которых характеристики рассеяния сильно различаются, например, *Gd* и *3d* переходные металлы);

2. Для интерпретации экспериментальных данных требуется построение теоретической модели, параметры которой будут варьироваться для максимального соответствия модельного и экспериментального спектров.

Эти особенности делают затруднительным применение предложенных методов для исследования локального атомного строения с разрешением по глубине многослойных структур с низкой контрастностью или состоящих из большого числа слоев.

Таким образом, исследование локального атомного строения многослойных металлических наногетероструктур является актуальной задачей современной физики конденсированного состояния. Однако требуется метод исследования, позволяющий определять локальную атомную структуру с разрешением по глубине. Он должен быть применим к системам как с высокой, так и с низкой рентгеновской контрастностью материалов слоев. Метод не должен использовать модель структуры при обработке экспериментальных данных. Чтобы определить границы применимости и погрешность метода, необходимо провести его апробацию на простой системе.

Из вышесказанного может быть сформулирована цель работы: разработать и апробировать метод исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине в многослойных наногетероструктурах, включающий в себя рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS-спектроскопию.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработать алгоритм метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине, использующего взаимодополняющие данные рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии.

2. Определить возможности и погрешности разработанного метода на модели слоистой системы Fe/Cr .
3. Применить разработанный метод для исследования многослойной наногетероструктуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10,5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Научная новизна. В работе впервые:

1. Представлен алгоритм метода исследования локального атомного строения многослойных металлических наногетероструктур с разрешением по глубине, комбинирующий рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS-спектроскопию с угловой зависимостью;
2. Получена информация о локальном атомном строении многослойной структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10,5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ с разрешением по глубине из экспериментальных данных;
3. Определен тип оксида Cr , находящегося на поверхности образца с помощью разработанного метода.

Научная и практическая ценность работы:

1. Разработанный метод исследования позволяет получать подробную информацию о локальном атомном строении многослойных наногетероструктур в слоях, интерфейсах и на поверхности образца.
2. Впервые была получена информация о структуре многослойной металлической наногетероструктуры с разрешением по глубине из комбинированных экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением.
3. Данные об атомном строении, получаемые с помощью предложенного метода можно будет использовать при построении математических моделей, которые будут помогать в исследованиях магнитных и магнитотранспортных свойств образцов.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Новый метод исследования локального атомного строения с разрешением по глубине, комбинирующий рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS-спектроскопию.
2. Модельные численные эксперименты по определению локального атомного строения пятислойной системы Fe/Cr .
3. Результаты экспериментальных исследований окружения атомов Fe и Cr , расположенных в различных точках по глубине (включая интерфейс и поверхность), для многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10,5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Личный вклад автора:

Совместно с научным руководителем Бабановым Ю. А. автор участвовал в постановке цели и задач исследования. Автор принимал непосредственное участие в разработке нового метода определения локальной атомной структуры с разрешением по глубине. С этой целью автором лично был разработан программный пакет на языке программирования C#. Автор также принимал личное участие в постановке и проведении рентгеновских экспериментов на станции структурного материаловедения и станции «ФАЗА» на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (г. Москва). Автором лично проведены обработка и анализ экспериментальных данных. Все публикации, раскрывающие результаты работы, создавались при непосредственном участии автора. Основные результаты и выводы диссертации были сформулированы автором.

Апробация работы:

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 15-ая международная конференция по тонкой структуре спектров поглощения рентгеновских лучей (Китай, Пекин, 2012 год); XIII международная конференция дислокационная

структура и механические свойства металлов и сплавов – ‘ДСМСМС-2014’ (Россия, Екатеринбург, 2014 год); 16-ая международная конференция по тонкой структуре спектров поглощения рентгеновских лучей (Германия, Карлсруэ, 2015 год); VI евразийский симпозиум “Trends in Magnetism” (Россия, Красноярск, 2016 год); V международная научная конференция «НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ-2016: БЕЛАРУСЬ-РОССИЯ-УКРАИНА» (НАНО-2016) (Белоруссия, Минск, 2016); всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-12, 13, 14, 18) (Россия, Екатеринбург, 2011, 2012, 2013, 2017 годы); XI российская конференция физики полупроводников (Россия, Санкт-Петербург, 2013); совещание и молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014) (Россия, Санкт-Петербург, 2014); VI-ая всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО-2016), (Россия, Москва, 2016).

Достоверность результатов обеспечивается теоретическим обоснованием используемых алгоритмов обработки экспериментальных данных и их апробацией на модельных численных расчётах, воспроизводящих условия реальных экспериментов. Все предлагаемые методики являются модельно-независимыми, что повышает объективность получаемых результатов.

Рентгеновские измерения проводились на современном высокоточном оборудовании станциях структурного материаловедения и «ФАЗА» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Полученные данные обрабатывались с помощью различных алгоритмов, результаты обработки находились в согласии между собой.

Работа выполнялась в ИФМ УрО РАН в соответствии с планом научно-исследовательских работ по теме «Спин» №01201463330, при поддержке

РФФИ (грант №16-32-00676-мол_а), Министерства образования и науки (грант 14.Z50.31.0025).

Основное содержание диссертации изложено в 6 статьях, в том числе 5 из них опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК и системы цитирования. Список работ приводится в конце диссертации.

Соответствие паспорту специальности. Содержание диссертации соответствует пункту 6 Паспорта специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния “Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами”.

Объём и структура диссертации. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 124 страницах печатного текста, включая 38 рисунков, 5 таблиц и приложения. Библиографический список содержит 83 наименования.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Основные понятия и определения

Многослойные структуры являются важным классом наноматериалов, которые обладают уникальными магнитотранспортными свойствами. *Многослойные наногетероструктуры* – это искусственные структуры, синтезированные из двух (или более) различных материалов [15]. Последовательные слои материалов осаждают на некоторую подложку. Эти структуры относятся к двумерным наноматериалам, в которых структурные элементы (слои) плотно прилегают друг к другу, образуя, таким образом, между собой поверхность раздела – интерфейс [16]. Иногда для защиты от окисления на поверхность пленки осаждают тонкий слой защитного материала – например, *Au*. Если при синтезе многослойной структуры, обладающей совершенной кристаллической решеткой, несколько раз повторяется последовательность слоев, например, магнитного и немагнитного материалов, то такая структура называется *сверхрешеткой*. Очень часто при синтезе сверхрешеток в качестве магнитного материала используется *Fe*, а немагнитного – *Cr*, так как эти металлы имеют одинаковую кристаллическую структуру (объемноцентрированную кубическую) и близкие значения параметров кристаллических решеток, что приводит к высокой кристаллической когерентности. В таких сверхрешетках между магнитными слоями может осуществляться либо ферромагнитное, либо антиферромагнитное взаимодействие. В первом случае магнитные моменты соседних слоев *Fe* выстраиваются параллельно, во втором – антипараллельно. Какая из этих ситуаций реализуется – зависит от толщины немагнитной прослойки, в данном случае – слое хрома [17]. При исследовании многослойных структур *Fe/Cr* с антиферромагнитным упорядочением слоев *Fe*, толщина *Cr* составляла 9-12Å, был обнаружен ГМР эффект [1,2].

1.2 Гигантский магниторезистивных эффект

В 1857 году лорд У.Кельвин экспериментально обнаружил зависимость электросопротивления Fe и Ni от величины внешнего магнитного поля (H). Этот эффект был назван магнитосопротивлением r_H . Определяется магнитосопротивление соотношением (1.1):

$$r_H = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (1.1)$$

где $R(0)$ - электросопротивление при отсутствии поля, $R(H)$ - электросопротивление в поле H . Величина магнитосопротивления составляет $r_H \sim 0.07$ (7%) при параллельной ориентации поля и тока. Измерения магнитосопротивления проводились при комнатной температуре в поле $H = 10$ кЭ. В работе [2] для сверхрешеток Fe/Cr величина r_H при $T = 4.2K$ в поле $H \sim 20$ кЭ достигала 50% (Рисунок 1). Поэтому был введен новый термин - эффект гигантского магнитосопротивления.

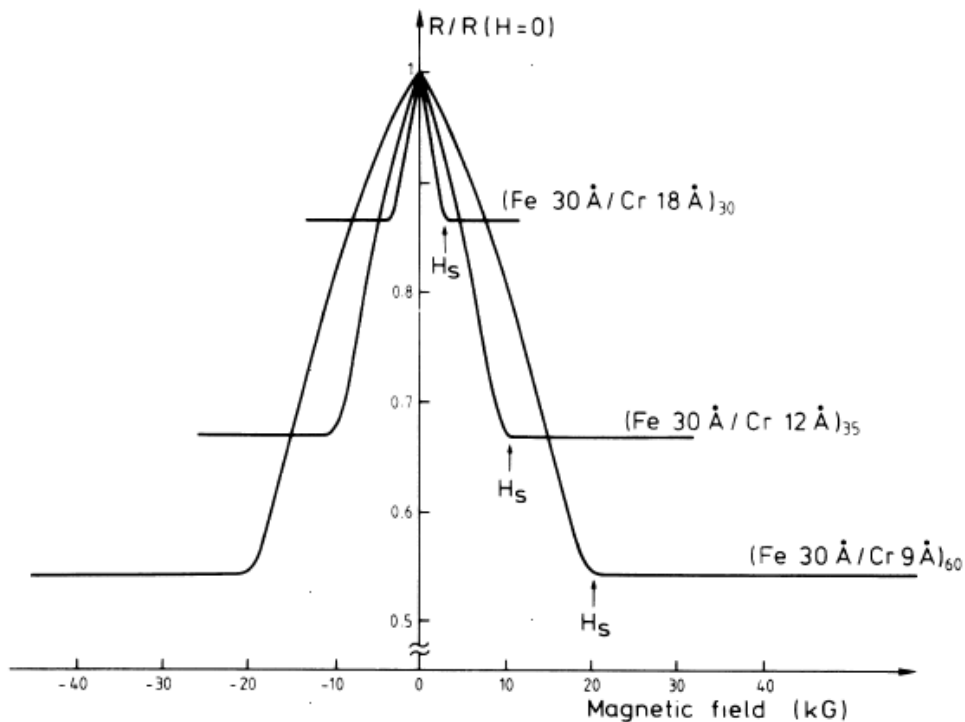


Рисунок 1. Эффект гигантского магнитосопротивления, обнаруженный в сверхрешетках Fe/Cr . Рисунок заимствован из [1].

На сегодняшний день структуры с ГМР эффектом активно применяются для создания датчиков магнитного поля. Среди областей применения этих датчиков можно назвать устройства для измерения напряженности постоянного и переменного магнитного поля, датчики углового и линейного положения для устройств перемещения, головки чтения и записи в жестких дисках для компьютерной техники и многие другие [18].

1.3 Методы синтеза многослойных структур

В работе по изучению наногетероструктур *Fe/Cr* [19] установлено, что поверхность и интерфейсные области играют главную роль в определении физических свойств многослойных наногетероструктур. Было показано [20,21], что степень совершенства слоев и интерфейсов, напрямую зависит от процессов синтеза наногетероструктур.

Основными методами синтеза многослойных наногетероструктур являются магнетронное распыление и молекулярно-лучевая эпитаксия.

При использовании метода магнетронного распыления материал распыляемой мишени бомбардируется ионами инертных газов (*Ar* или *Kr*), разогнанными приложенным электрическим полем до энергий, превышающих $4H$ (H – теплота сублимации материала мишени). При столкновении ионы выбивают из мишени атомы вещества мишени и вторичные электроны [22]. Отношение числа атомов, выбитых из мишени к числу выбивающих ионов является количественной характеристикой процесса магнетронного распыления. Вторичные электроны удерживаются вблизи поверхности мишени с помощью магнитного поля, созданного особой конфигурацией магнитов – магнетроном. Наличие свободных электронов плазмы над мишенью, позволяет увеличить скорость распыления при низком давлении газа. Это повышает химическую чистоту образцов. Методом магнетронного распыления возможно создавать многослойные наногетероструктуры с

высокой скоростью ($30\text{Å}/\text{мин}$) [23]. Однако, высокая скорость напыления приводит к большим толщинам интерфейсных слоев, что может негативно сказаться на магнитотранспортных свойствах многослойных структур.

Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) – наращивание на подложке монокристаллических слоев веществ, заключающееся в осаждении испаренных компонентов на нагреваемую монокристаллическую подложку [15]. МЛЭ представляет собой результат эволюции старого способа приготовления металлических пленок – испарения в вакууме. Использование сверхвысокого вакуума (остаточное давление газов $\sim 10^{-10}$ мм рт. ст.), чистых источников напыляемых материалов, точный контроль температур тигля и подложки позволяет получать тонкие пленки высокого качества [24].

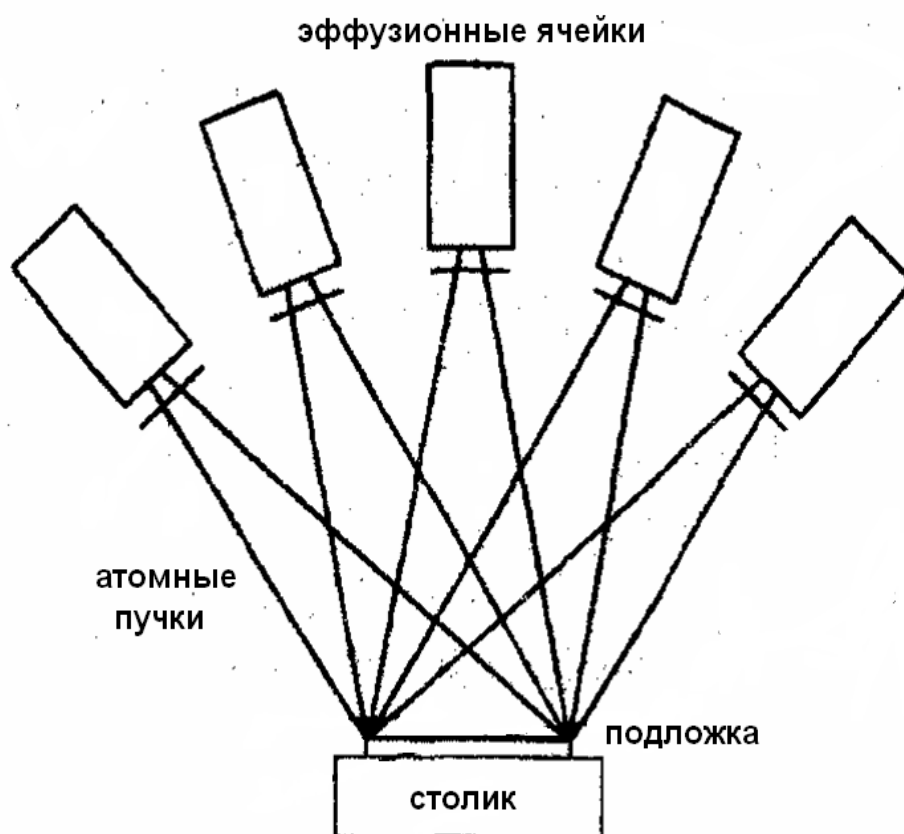


Рисунок 2. Принципиальная схема установки МЛЭ. Заимствовано из [18].

Этот метод больше подходит для создания лабораторных образцов, так как скорость напыления у этого способа значительно ниже ($1,5\text{Å}/\text{мин}$) [25].

Принципиальная схема установки МЛЭ показана на рисунке 2. Испарение исходных материалов происходит в эффузионных ячейках. *Эффузия* – явление медленного истечения газов и паров из сосуда [26]. Эффузионная ячейка на установке МЛЭ «Катунь-С» - тигель из нитрида бора цилиндрической формы. При нагреве тигля происходит сублимация материала источника. Образовавшийся атомный газ истекает из тигля через диафрагму диаметром 5-8 мм, которая является выходом атомного пучка в камеру роста. У диафрагмы имеется заслонка, которая позволяет полностью перекрыть атомный поток. Возможность быстрого перекрытия потока атомов позволяет синтезировать многослойные наногетероструктуры с резкими интерфейсами, а также получать тонкие слои номинальной толщины [24] (номинальная толщина слоя – толщина, рассчитанная из времени открытия заслонки).

1.4 Метод EXAFS-спектроскопии

Исследование локального атомного строения синтезированных структур обычно проводится с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения. Информация о структуре исследуемого вещества содержится в спектрах коэффициента поглощения рентгеновского излучения.

При прохождении рентгеновского излучения через слой вещества возможен процесс фотоионизации. В ходе этого процесса электрон, вырванный с внутреннего уровня возбужденного атома в результате поглощения рентгеновского кванта, рассеивается на атомах ближайшего окружения (для рентгеновской спектроскопии поглощения интересны К- и L-оболочки) (Рисунок 3).

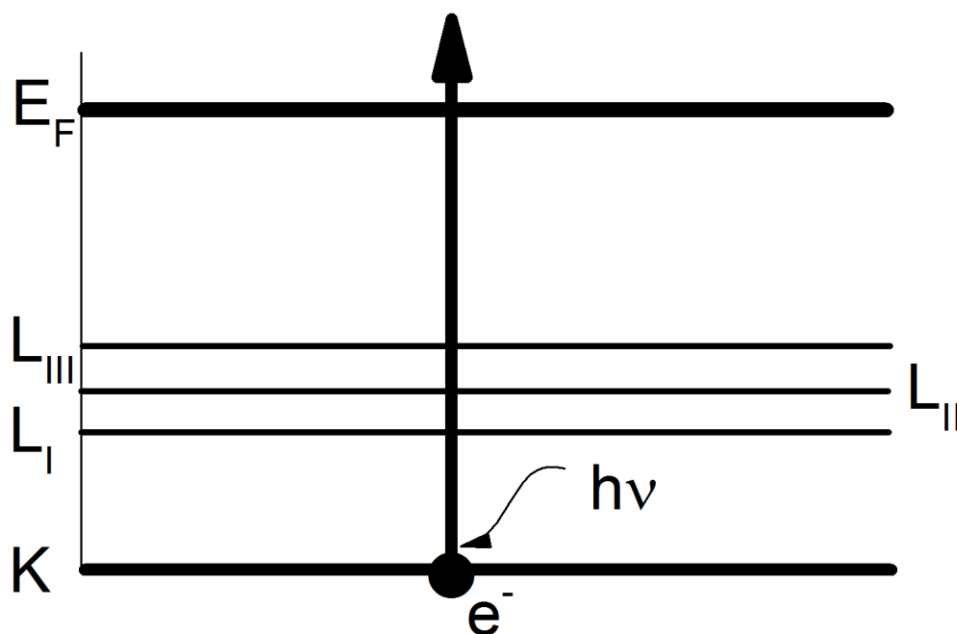


Рисунок 3. Схема процесса фотоионизации атома.

Электрон, вышедший за пределы атома, называется фотоэлектроном. За пределами ионизированного атома фотоэлектрон рассеивается на атомах ближайшего окружения. Этот процесс для большей наглядности описывается, как распространение фотоэлектронной волны. Интерференция первичной и рассеянной фотоэлектронных волн приводит к осцилляциям в коэффициенте поглощения. Типичная зависимость коэффициента поглощения рентгеновского излучения в веществе $\mu(E)$ от энергии падающего излучения имеет вид представленный на рисунке 4.

Наблюдаемое резкое увеличение коэффициента поглощения, называемое краем поглощения, обусловлено тем, что вероятность поглощения быстро возрастает, если энергия падающих квантов становится достаточной для ионизации очередного занятого атомного уровня. Края поглощения называют так же, как соответствующие атомные уровни атомов. Энергией края обычно считается точка перегиба кривой $\mu(E)$.

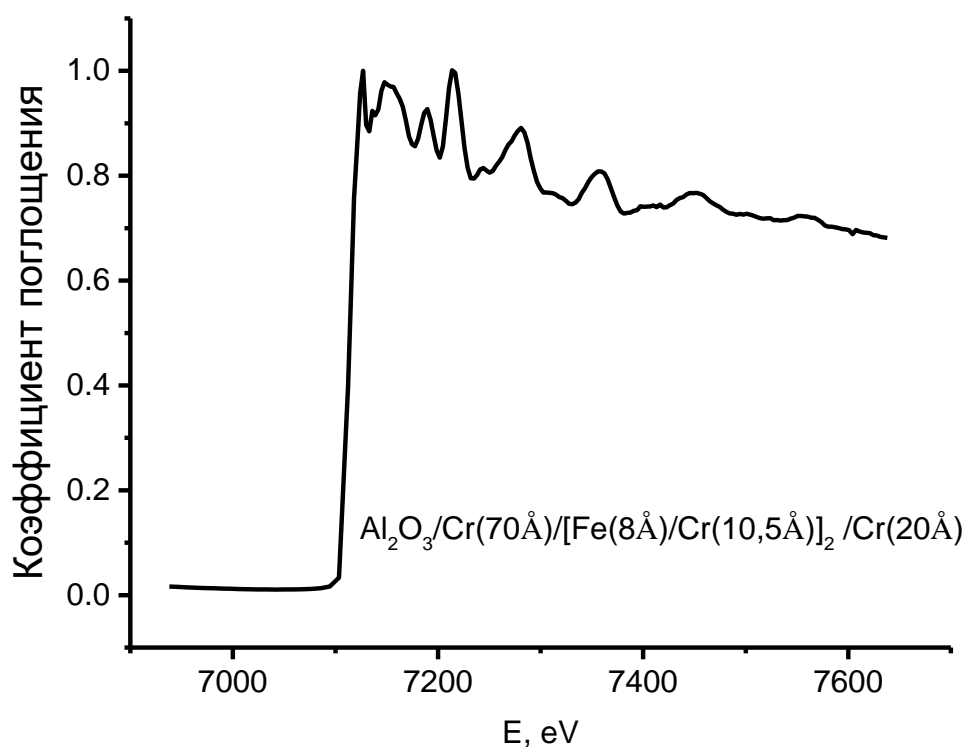


Рисунок 4. Пример спектра поглощения на К-краю *Fe* сверхрешетки *Fe/Cr*.

Осцилляции коэффициента поглощения $\mu(E)$, примыкающие к краю со стороны высоких энергий и занимающие 20-30 эВ, называют ближней тонкой структурой (в английском варианте XANES - X-ray absorption near edge structure). Дальней тонкой структурой спектров поглощения (EXAFS – extended X-ray absorption of fine structure) [27] являются осцилляции $\mu(E)$, находящейся в области 40-1000 эВ за краем поглощения с высокоэнергетической стороны [28]. В данной работе будет рассматриваться только дальняя тонкая структура спектров поглощения.

EXAFS-спектроскопия нашла широкое применение для определения локальной атомной структуры поглощающих центров (атомов) в материаловедении, физике, химии, биологии и геофизике.

Развитие EXAFS-спектроскопии как структурного метода изучения атомной структуры материи началось в 1971 году, когда Сайерс, Стерн и Лайтл применили анализ Фурье для обращения данных в радиальную структурную функцию, используя простейшую теорию точечного рассеяния протяженной тонкой структурой поглощения рентгеновских лучей. Они обнаружили, что ближайшие соседи в аморфном *Ge* находятся на кристаллическом расстоянии в пределах точности измерения [29]. До сих пор, для обработки данных EXAFS-спектроскопии используют Фурье преобразование, но его применение связано с рядом ограничений.

Во-первых, для интегрального уравнения EXAFS-спектроскопии преобразование Фурье не является процедурой обращения, даже в случае простейшей теории точечного рассеяния тонкой структурой спектров поглощения рентгеновских лучей. Ядро этого уравнения не описывается синусоидальной функцией, так как является более сложным. Максимумы полученного решения при преобразовании Фурье смещены в меньшую сторону относительно истинного положения.

Во-вторых, из-за приближенного характера теории этого метода необходимо ограничить интегральное вычисление в k -пространстве не только большими k , но и малыми. Эта информация в случае твердых растворов очень значительна [A4]. Это приводит к тому, что применение метода, использующего преобразование Фурье, для получения информации о локальном атомном строении из EXAFS-спектров, весьма затруднительным.

Для описания локального атомного строения вещества при исследовании методом EXAFS-спектроскопии, удобно использовать формализм функций радиального распределения атомов [30]. Если предположить, что исследуемый образец макроскопически однороден, то возможно ввести функцию плотности вероятности расположения пары атомов относительно друг друга на расстоянии r - парную корреляционную функцию (ПКФ) $g(r)$. Для кристалла находящегося при температуре 0K ПКФ дается формулой (1.2):

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{r_n^2} \delta(r - r_n), \quad (1.2)$$

где n – номер координационной сферы, ρ_0 – средняя атомная плотность, N_n – число атомов в координационной сфере, r_n – расстояние до координационной сферы, $\delta(r - r_n)$ – дельта-функция Дирака. Для учета теплового движения атомов дельта-функцию Дирака в уравнении (1.2) необходимо заменить на функцию Гаусса. Тогда, формула примет вид:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho_0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{r_n^2 \sigma_n \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right), \quad (1.3)$$

где σ_n – среднеквадратичное отклонение атомов n -координационной сферы. На рисунке 5 приведен типичный вид ПКФ для кристалла.

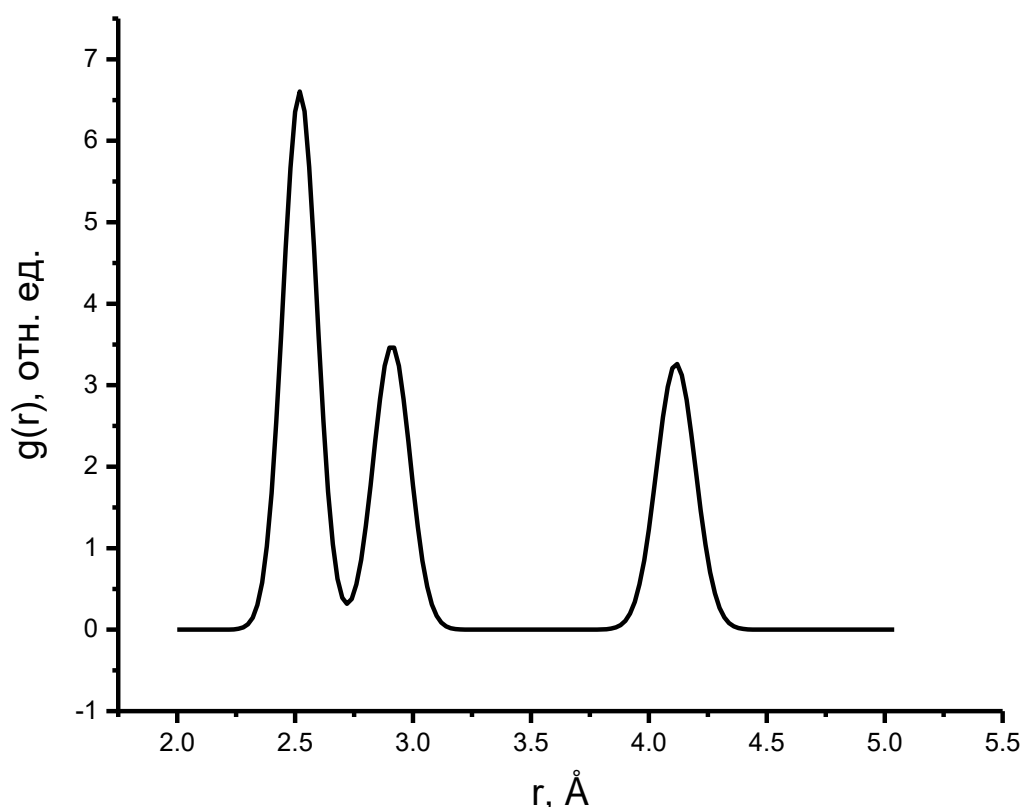


Рисунок 5. Типичный вид ПКФ для кристалла с учетом теплового движения атомов.

Так как силы отталкивания препятствуют взаимному проникновению атомов, то в области $0 \leq r \leq 2r_a$ (r_a – радиус атома) функция $g(r) = 0$. При $r \rightarrow$

∞ значение ПКФ стремится к единице. Если в кристалле вокруг выбранного атома провести сферу радиусом r в которой будут присутствовать N атомов, то она будет называться – координационной сферой. Положение пиков ПКФ определяется расстоянием от выбранного атома до координационной сферы. С помощью выражения (1.4) возможно рассчитать координационное число N в сферическом слое от r_1 до r_2 с атомной плотностью ρ_0 .

$$N(r_1, r_2) = 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r) dr. \quad (1.4)$$

Для количественного описания атомного строения систем, состоящих из атомов разных сортов, вводятся парциальные ПКФ (пПКФ) $g_{ij}(r)$, которые являются плотностью вероятности нахождения атома сорта i на расстоянии r от атома сорта j [31].

Для связи пПКФ с экспериментальными данными EXAFS-спектроскопии, необходимо рассмотреть процесс фотоионизации атома и распространение фотоэлектронной волны. Полные вычисления с учетом метода функции Грина, «золотого правила» Ферми для сечения фотопоглощения приведены в [32]. Опустив их сразу приведем окончательное выражение для нормированной осциллирующей части рентгеновского поглощения $\chi(k)$:

$$\chi(k) = 4\pi\rho_0 \int_0^{\infty} g(r) \frac{f(k, r)}{k} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda(k)}\right) \sin(2kr + 2\delta(k) + \phi(k, r)) dr, \quad (1.5)$$

где k – волновой вектор; $f(k, r)$ – модуль амплитуды рассеяния назад фотоэлектрона; $\lambda(k)$ – длина свободного пробега фотоэлектрона, экспоненциальный множитель учитывает затухание фотоэлектронной волны вследствие неупругих потерь; $2\delta(k)$ – сдвиг фазы из-за рассеяния на центральном атоме; $\phi(k, r)$ – фаза рассеяния назад. Следует отметить, что уравнение (1.5) было вычислено для однокомпонентной системы и с учетом приближений:

1. Рассматривается однократное рассеяние фотоэлектрона.
2. Не учитываются эффекты электронной корреляции.

3. Электронная волна фотоэлектрона рассматривается как плоская.

Для работы с многокомпонентными системами уравнение (1.5) преобразуют к виду:

$$\chi_i(k) = 4\pi\rho_0 \sum_{j=1}^n \int_0^{\infty} g_{ij}(r) \frac{f_j(k,r)}{k} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda(k)}\right) \sin(2kr + 2\delta_i(k) + \phi_j(k,r)) dr. \quad (1.6)$$

Здесь индекс i означает, что поглощение происходит на атомах сорта i [31]. Для описания атомной структуры многокомпонентной системы состоящей из атомов различных сортов i , необходимо получить $i(i+1)/2$ пПКФ из экспериментов.

1.5 Экспериментальные методики EXAFS-спектроскопии

Современным и наиболее интенсивным источником рентгеновского излучения является синхротрон. Наиболее важным свойством синхротронного излучения является его яркость. Синхротрон обладает яркостью рентгеновского излучения, в 10^{10} больше, чем рентгеновские трубки [33]. В синхротроне электроны ускоряются до ультрарелятивистских энергий и направляются в накопительное кольцо. Электронные пучки могут поддерживаться в накопительном кольце в течение многих часов. Синхротроны, в накопительных кольцах которых электроны имеют энергию более 1 ГэВ, испускают фотоны в рентгеновском диапазоне энергий [34]. Кроме того, широкий спектральный диапазон, временная структура импульса, естественная коллимация излучения, стабильность излучения делают синхротрон уникальным и довольно экстраординарным источником излучения для широкого спектра научных и технологических экспериментов [35]. Важно отметить, что синхротронное излучение состоит только из непрерывных рентгеновских спектров, без характерных рентгеновских линий излучения. Поэтому EXAFS спектры, полученные с использованием

синхротронного излучения, имеют очень высокое качество. С этими характеристиками синхротронное излучение стало чрезвычайно полезным для исследователей.

EXAFS-спектроскопия по сравнению с другими структурными методами обладает уникальными свойствами, описанными ниже. Во-первых, спектры поглощения для отдельных видов атомов, расположенных в разных областях энергии, регистрируются отдельно и позволяют исследовать ближний порядок вокруг атомов выбранного типа. Однако вокруг выбранного атома существуют атомы того же и другого сортов. Чтобы найти их вклад в осциллирующую часть поглощенного рентгеновского излучения центрального атома i , необходимо рассмотреть вторую особенность механизма формирования фотоэлектронного рассеяния. Рассеяние на соседнем атоме j характеризуется не только амплитудой атомного рассеяния f_j , как и при рентгеновской дифракции, но и фазовым сдвигом φ_j . Кроме того, существует фазовый сдвиг $2\delta_i$ при рассеянии на потенциале центрального атома i . Полный фазовый сдвиг $\psi_{ij} = 2\delta_i + \varphi_j$ является своеобразной «меткой» для конкретной пары атомов i - j . Эта отличительная особенность позволяет определить вклады от разных пар атомов при изучении многокомпонентных систем.

1.5.1 Методика «на прохождение»

Наиболее распространенной методикой на сегодня, является методика «на прохождение». Она основывается на измерении соотношения интенсивностей начального пучка рентгеновского излучения, падающего на образец и прошедшего сквозь него: I_0 и I_t соответственно. Схема эксперимента приведена на рисунке 6.

Коэффициент поглощения образца из экспериментальных данных определяется выражением:

$$\mu x = \ln \left(\frac{I_0}{I_t} \right). \quad (1.7)$$

Где x – толщина образца. Для получения EXAFS-спектров, съемку данных обычно начинают за 200-300 эВ по энергетической шкале до теоретического значения края. После теоретического значения края снимают 1000-1200 эВ, так как после этих значений по энергетической шкале EXAFS осцилляции затухают.

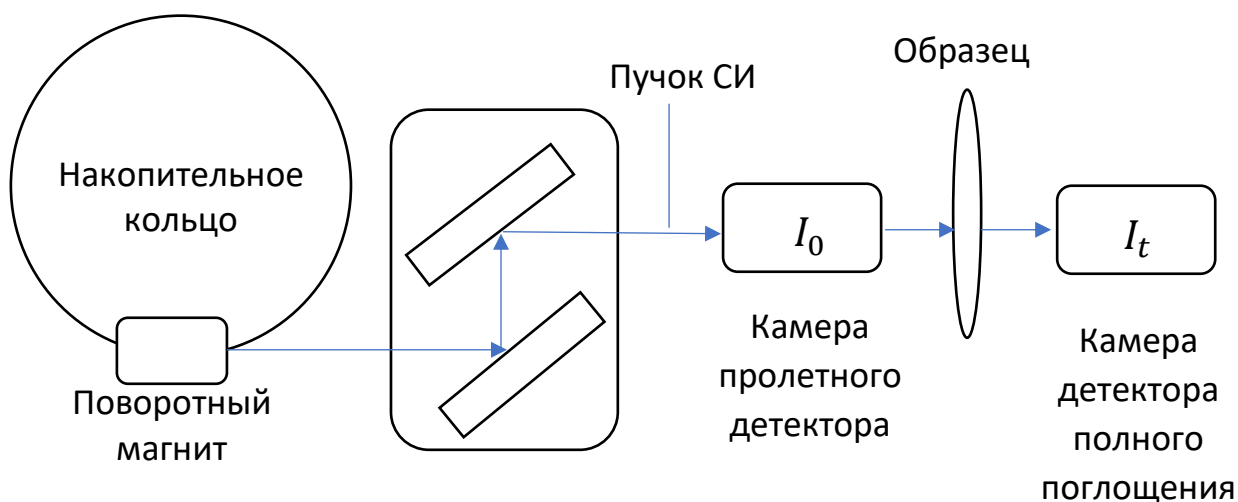


Рисунок 6. Принципиальная схема эксперимента "на прохождение".

1.5.2 Методика флуоресцентной EXAFS-спектроскопии

Флуоресцентная EXAFS-спектроскопия основывается на непрямом измерении изменения коэффициента поглощения исследуемого элемента по вторичному процессу испускания образцом рентгеновского флуоресцентного излучения (рисунок 7). После вылета фотоэлектрона образуется вакансия, которая заполняется электроном с другой оболочки через $10^{-15} - 10^{-16}$ секунд, при этом происходит процесс испускания фотона рентгеновской флуоресценции [31]. Частоты этого излучения характерны для атомов определенных сортов. Если переход из различных состояний возбужденного

атома происходит на один и тот же энергетический уровень, например, К, то образуется К-серия характеристического излучения.

Схема детектирования флуоресцентной EXAFS-спектроскопии отличается от схемы детектирования «на прохождение» и представлена на рисунке 8.

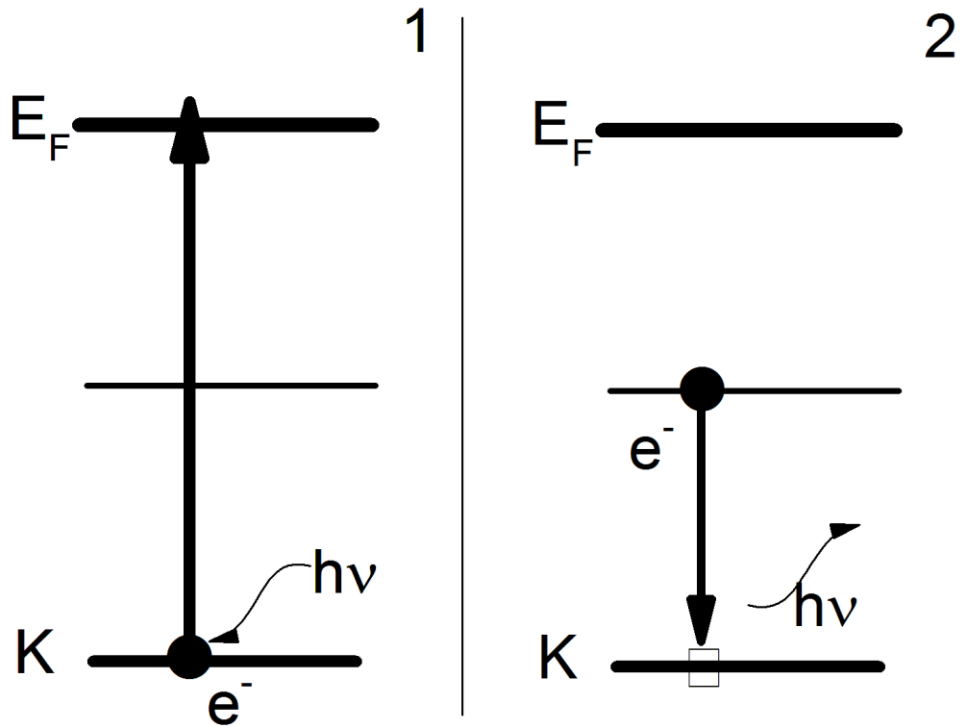


Рисунок 7. Схема процесса фотоионизации атома. 1 - акт первичного поглощения рентгеновского фотона с испусканием фотоэлектрона; 2 - заполнение вакансии с испусканием флуоресцентного фотона (радиационный переход).

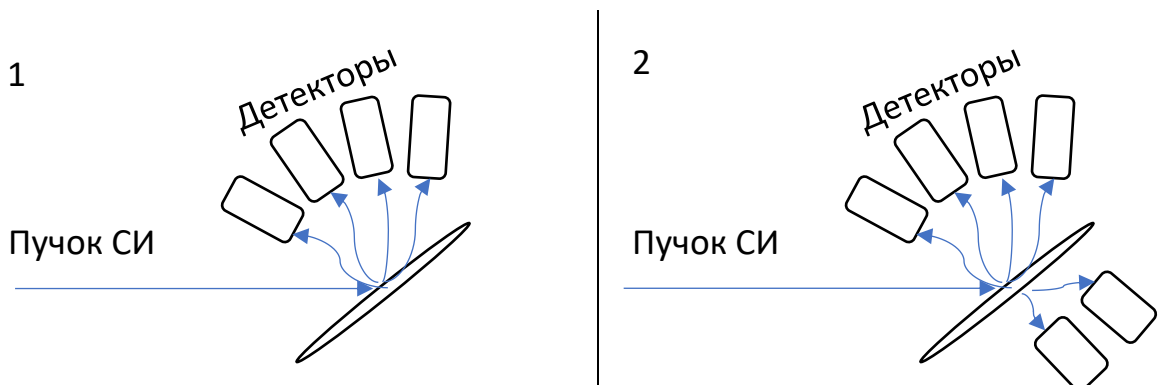


Рисунок 8. Схема геометрии детектирования флуоресцентного излучения для толстого образца (1) и для тонкого образца (2).

Для съемок EXAFS-спектров на многослойных структурах подходит только методика флуоресцентной EXAFS-спектроскопии, так как у этих структур большая толщина подложки ($\sim 10^{-1}$ мм), которая сильно ослабляет рентгеновское излучение при прохождении.

$$\mu x \sim \left(\frac{I_0}{I_t} \right). \quad (1.8)$$

Выражение (1.8) примерно описывает коэффициент поглощения для флуоресцентной EXAFS-спектроскопии. Точная формула будет приведена в параграфе 2.3.

1.6 Основы рентгеновской рефлектометрии

В настоящее время в дополнение к хорошо разработанным и широко применяемым методам исследования веществ при помощи рентгеновских лучей стал развиваться метод рентгеновской рефлектометрии, позволяющий решать некоторые специфические задачи, недоступные для других методов.

Этот метод позволяет с высокой точностью оценить физические и геометрические свойства приповерхностной области твердых и жидких тел, а также многослойных структур. В основе рентгеновской рефлектометрии лежит измерение отражательной способности в интервале малых углов скольжения [36]. Отражательная способность количественно характеризуется показателем преломления, который описывается выражением:

$$n = 1 - \delta - i\beta. \quad (1.9)$$

Где n – показатель преломления, δ и β – поправки к показателю преломления, которые можно записать в виде:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e, \quad (1.10)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{2\pi} \mu. \quad (1.11)$$

Здесь λ – длина волны падающего излучения, $r_e = 2.181 \times 10^{-15} \text{ м}$ – классический радиус электрона, ρ_e – электронная плотность материала.

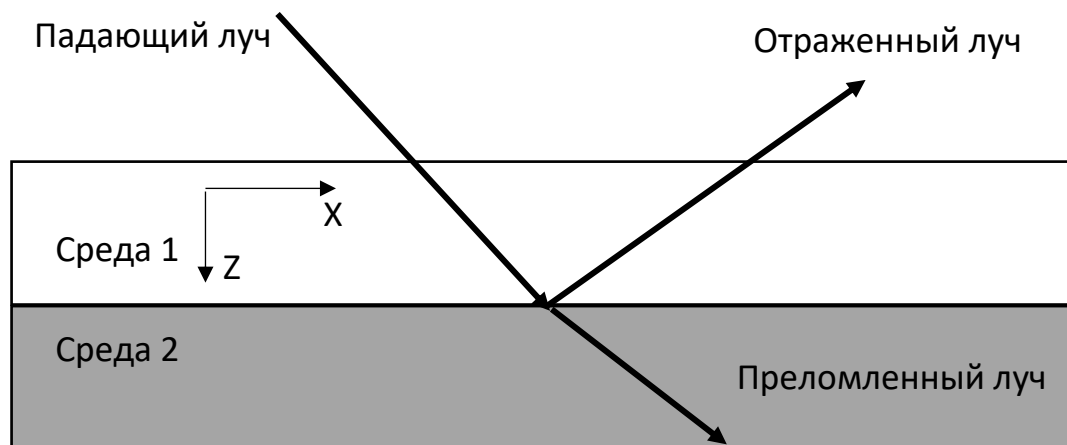


Рисунок 9. Схема прохождения рентгеновского луча через поверхность раздела двух сред.

При прохождении вещества рентгеновский луч на границах раздела двух сред с различными оптическими свойствами разделяется на преломленный и отраженный. В многослойных структурах границами раздела являются интерфейсы, а также границы с воздухом и подложкой. Схема этого процесса представлена на рисунке 9. Для описания процесса отражения существует два подхода: динамический и кинематический [37]. Динамический описан в теории Парратта [38]. Кинематический основан на процессе отражении электромагнитной волны в рамках первого Борновского приближения.

1.7 Методы с разрешением по глубине, развитые ранее

Описанные выше методики проведения экспериментов по EXAFS-спектроскопии позволяют получать данные о локальном атомном строении только усреднено по всей области, засвеченной падающим пучком рентгеновского излучения. Для получения более подробной структурной

информации необходимо знать о локальном атомном строении интересующего объекта на различной глубине от поверхности. В опубликованных работах описываются различные методы получения информации с разрешением по глубине. Среди них присутствуют методы, использующие как один, так и несколько разных экспериментов.

В работе [38] Парратт предложил использование геометрии скользящих углов падения рентгеновских лучей для исследования структуры поверхности.

Впервые определение структуры интерфейсов в слоистой системе было показано в работе [39], для этого применялся метод флуоресцентной EXAFS-спектроскопии. Чтобы выделить вклад интерфейса из общего EXAFS-спектра было предложено использовать область скользящих углов падения рентгеновских лучей на образец.

Полное теоретическое описание рентгеновской флуоресценции при скользящем угле падающего излучения было приведено в работе [40]. Автором описывается наиболее полная теория метода, устранены неточности, выявленные в предыдущих подобных работах [39,41], также показываются возможности применения данного метода для исследования многослойных наногетероструктур.

В работе [40] автором вводится новый термин *GIXA* (glancing-incidence x-ray analysis) – рентгеновский анализ скользящего падения излучения, который объединяет все методы исследования, использующие геометрию скользящих углов падения рентгеновского излучения на образец. К таким методам он относит рентгеновскую рефлектометрию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию скользящего падения рентгеновского излучения, EXAFS-спектроскопию со скользящими углами падения рентгеновского излучения.

Методы, входящие в *GIXA*, используются для исследования небольшого количества вещества на плоской подложке. Они активно применяются в химическом анализе примесей в полупроводниковых пластинах [42–44], также

эти методики применяются для получения информации о составе образца с разрешением по глубине. Образцами могут быть различные многослойные наногетероструктуры [43], очень тонкие слои на подложке [45] и другие структуры.

Обычно для обработки экспериментальных данных EXAFS-спектроскопии используется метод подбора параметров модели. В работе [40] предлагается математический метод расчета модельной интенсивности флуоресцентной EXAFS-спектроскопии скользящего падения, которая будет сравниваться с экспериментальной интенсивностью для подбора параметров модели. Численный расчет модельной интенсивности громоздкий и требует в качестве входных данных длину волны излучения, падающего на образец, а также большое количество параметров для каждого слоя, таких как толщина слоя, значение шероховатости интерфейса, плотность и другие.

Для проверки этого метода расчета модельной интенсивности флуоресцентной EXAFS-спектроскопии скользящего падения были обработаны экспериментальные данные для образца $Co(10\text{\AA})/Au(100\text{\AA})$ на подложке Si . Перед процедурой подбора параметров, для получения более достоверной информации о возможностях метода, модельные кривые были искажены профилем падающего пучка рентгеновского излучения.

Автору удалось добиться хорошего совпадения эксперимента и модельных данных при варьировании параметров модели. Однако, экспериментальная интенсивность К-края Co выше критического угла Au на 10%, чем рассчитанная. Вторичная флуоресценция, вызванная L-линиями Au , слишком мала, чтобы это объяснить, поэтому автор связывает это с тем, что в слое Au находится 1% Co .

Данный метод интерпретации экспериментальных результатов автор предлагает использовать для исследования слоистых материалов, у которых присутствует явные различия в диэлектрических константах

(высококонтрастные системы). Из представленного примера следует, что метод флуоресцентной EXAFS-спектроскопии скользящего падения, входящий в *GIXA*, интересен для получения информации о распределении элементов по глубине в материалах с высокой контрастностью, поскольку для них форма кривой интенсивности вблизи Брэгговского пика [38] очень чувствительна к изменению состава в слое. Однако нельзя забывать о том, что интерпретация измерений флуоресцентной EXAFS-спектроскопии скользящего падения с зависимостью от глубины с помощью, предложенного в работе метода, во многом зависит от правильности выбранной модели.

В описанной работе автор получил информацию о шероховатости интерфейсов из данных рентгеновской рефлектометрии. Это показывает, что для построения моделей необходима информация, получаемая из других экспериментов. В связи с этим стали появляться методики, в которых объединялись два независимых эксперимента для получения структурной информации с разрешением по глубине.

Впервые исследование структуры интерфейсов в слоистой структуре методом EXAFS-спектроскопии совместно с рентгеновской рефлектометрией было показано в работе [39]. Авторы исследовали поверхность пленки чистого *Au* и интерфейс в структуре *Cu/Al*. Образец *Cu/Al* состоял из слоя *Al* толщиной 1000Å на поверхности меди. Для выделения вклада интерфейса из общего EXAFS-спектра было предложено использовать геометрию скользящих углов падения рентгеновского излучения на образец. Характеризация искажений EXAFS-спектров и угловая градуировка проводилась с использованием данных рентгеновской рефлектометрии.

Обработка данных рентгеновской рефлектометрии была выполнена с помощью метода подбора параметров. Расчет сигнала рентгеновской рефлектометрии для одиночного гомогенного слоя *Au* производился с помощью уравнения Френеля [38]. Однако данное уравнение не пригодно для структур, имеющих более одного слоя. Для слоистой структуры авторами

использовался формализм Видала и Винсента [46] который позволяет рассчитывать сигнал рентгеновской рефлектометрии с учетом шероховатости интерфейсов. Для определения возможностей метода обнаружения интерфейсных областей были проведены модельные расчеты с использованием формализма Видала и Винсента. Было получено, что интерфейс толщиной 10\AA будет определяться, если он будет обладать малыми значениями шероховатости.

Экспериментально исследуемые образцы были синтезированы с помощью МЛЭ. Шероховатость образца чистого *Al* была получена на оптическом профилометре и составила 6\AA rms . Образец *Al/Cu* был исследован на микрографе. Шероховатость, определяемая расстоянием от максимума до максимума в исследуемой планарной плоскости, составила $50\text{-}100\text{\AA}$.

Значения углов для съемки EXAFS-спектров были выбраны, как значения в минимуме и двух максимумах с самыми большими амплитудами на кривой рентгеновской рефлектометрии.

При проведении экспериментов была выявлена особенность, которая присутствовала на всех EXAFS-спектрах. Изменение энергии падающего излучения приводило к изменению критического угла, ниже которого происходит полное внешнее отражение лучей. Этот эффект схож с изменением угла падения. Он привел к появлению на сигналах EXAFS-спектроскопии рефлектометрических осцилляций.

Решением проблемы стало применение коррекции сигнала с помощью выражения (1.12):

$$\theta = \left(1 - \frac{\Delta E}{E}\right) \theta_0, \quad (1.12)$$

где E, θ_0 – начальные значения энергии и угла.

Для обработки экспериментальных данных используется уравнение (1.13) интенсивности флуоресцентного излучения:

$$I_f = \mu F(\beta, \delta), \quad (1.13)$$

где F – ядро интегрального уравнения, μ – коэффициент поглощения исследуемого элемента, β и δ – поправки к показателю преломления. Ядро интегрального уравнения рассчитывается с помощью модели структуры.

В итоге, с помощью метода подбора параметров получают первые межатомные расстояния. Для пленки золота удалось получить значение первого межатомного расстояния $2,884\text{\AA}$ с точностью $(\pm 0,03\text{\AA})$. Для интерфейса структуры Al/Cu получили значение $2,56\pm 0,01\text{\AA}$. К сожалению, авторы не приводят обоснование перехода от углов к интересующей области по глубине в образце (слой Cu , интерфейс, слой Al). Используя полученные данные, была построена модель. С помощью нее было установлено, что значение толщины интерфейса Al/Cu составляет $\sim 12\text{\AA}$. Полученные значения удалось подтвердить численно с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии.

В последнее время наиболее активно для исследования поверхностей образцов и межслойных интерфейсов применяется метод refl-EXAFS (EXAFS in total reflection – EXAFS в угле полного отражения), который отличается от метода рентгеновской флуоресценции скользящего падения тем, что съемка происходит не в нескольких углах, а только в угле полного отражения [47–51]. В работе [52] представлен новый метод обработки данных refl-EXAFS. В отличие от стандартного метода, который состоит из двух этапов:

1. На основе первопринципных расчетов [14] строится теоретический сигнал EXAFS-спектроскопии.
2. Теоретический сигнал с помощью варьирования параметров модели подгоняется к экспериментальному спектру.

предложенный метод состоит из трех этапов:

1. Варьируя параметры модели добиваются хорошего соответствия между теоретическим и экспериментальным спектром рентгеновской

- рефлектометрии. При этом определяются основные параметры образца, такие как плотность в слое и шероховатость межслойных интерфейсов.
2. На основе первопринципных расчетов строится теоретический сигнал refl-EXAFS.
 3. Спектр refl-EXAFS, полученный на втором этапе, искажается параметрами, полученными на первом этапе и сравнивается с экспериментальным.

Для апробации предложенного метода использовалась пленка *Au* толщиной 2000Å нанесенная на подложку из *Si*. Спектр рентгеновской рефлектометрии снимался при фиксированной энергии рентгеновского излучения (11 700 эВ). Критический угол $\phi_c = 0.36^\circ$, полученный из этих данных хорошо совпадает с теоретическим значением $\phi_c^{th} = 0.37^\circ$.

Теоретический EXAFS-спектр был рассчитан для L_{III}-края *Au* (11 919 эВ). Экспериментальные спектры снимались в интервале энергий 11700-12300 эВ. При помощи предложенного метода авторы получили численное значение первой координационной сферы $R_1 = 2.858\text{\AA}$. При сравнении с теоретическим значением 2.884Å авторы делают вывод о точности метода равной $\pm 0.02\text{\AA}$.

В работе [13] авторами, было предложено объединить методы рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [53–57] и спектроскопию рентгеновского поглощения для исследования локального атомного строения с разрешением по глубине. Так как в РФА диапазон исследуемой глубины для каждого угла падения излучения является константой при сканировании по энергии, это позволяет производить измерения EXAFS-спектров с разрешением по глубине, изменяя энергию и угол падения излучения на образец. Объединение методов было произведено авторами с помощью проведения сложного эксперимента, где одновременно снимались EXAFS и РФА спектры. Съемка проводилась с помощью позиционно-чувствительного детектора «PILATUS 100K», установленного на расстоянии 1 метра от образца, который одновременно записывал спектры EXAFS и РФА. Схема

метода приведена на рисунке 10. Для апробации нового подхода были выбраны два образца – объемная подложка $Ge\langle 100\rangle$, слой Fe (толщина $286\text{\AA} \pm 6\text{\AA}$) на подложке из Si . У этих образцов исследовалось окисление поверхности, как функция глубины.

Для получения структурной информации проводился подбор параметров модели с целью достижения максимального соответствия между теоретическими данными и экспериментальными. Полученные результаты для образца Fe/Si сравнивался со справочными данными чистого Fe и Fe_2O_3 , для образца Ge со справочными данными фольг Ge и GeO_2 [11,58]. Результатом работы являются данные о распределении чистых элементов и оксидов на поверхности образцов.

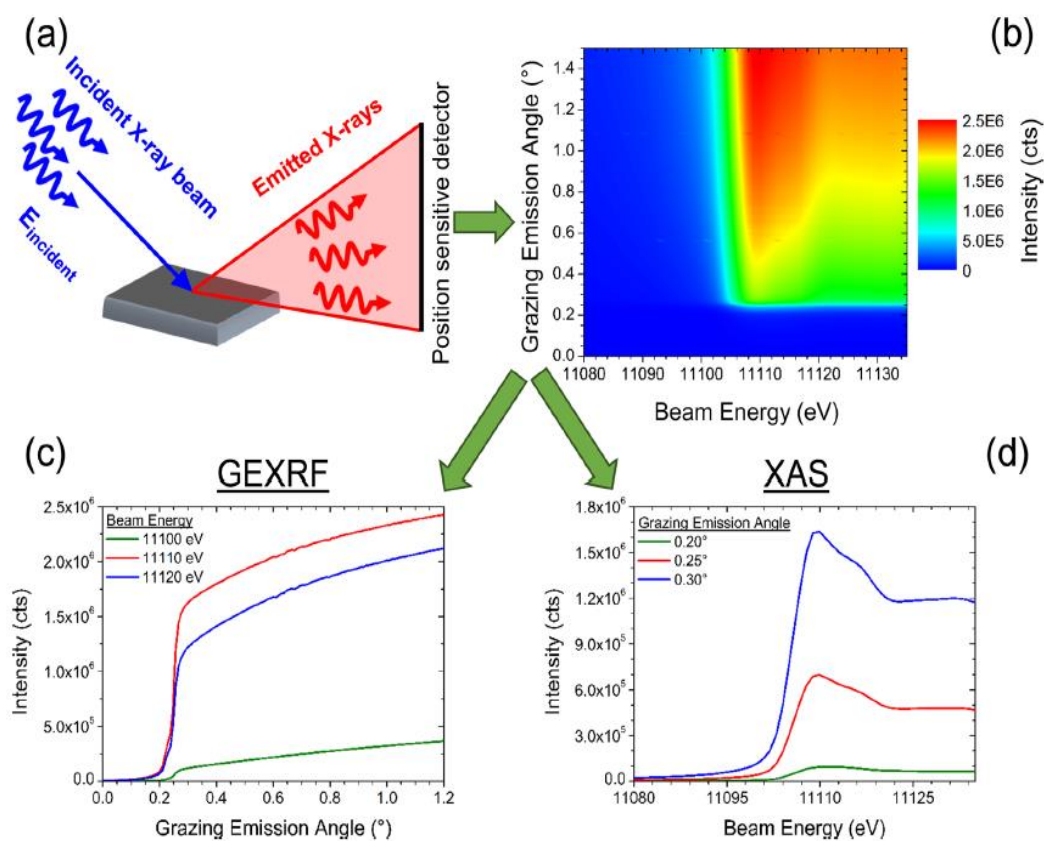


Рисунок 10. Схема эксперимента по одновременной съемке РФА и EXAFS-спектроскопии (а). Интенсивность флуоресцентного излучения Ge в зависимости от угла падения и энергии рентгеновского излучения (б). Спектры РФА (GEXRF), выделенные из интенсивности флуоресцентного излучения с помощью вертикальных сечений. Спектры поглощения рентгеновского излучения (XAS), выделенные из интенсивности флуоресцентного излучения с помощью горизонтальных сечений (д). Заимствовано из [13].

Исходя из полученных результатов, можно судить о том, что предложенное объединение методов РФА и EXAFS предоставляет сведения о структуре образца с разрешением по глубине. Точность распределения элементов по глубине составляет $\sim 1\text{Å}$. Предложенный метод возможно авторы предлагают применять для структур, состоящих из одного слоя или высококонтрастных многослойных структур, обладающих четкими интерфейсами. В противном случае, придется вносить поправки в уравнение (1.14), приведенное авторами в работе для перехода от угла выхода флуоресценции к глубине в образце.

$$z = \lambda / (4\pi \times \text{Im}(\sqrt{n^2 - \cos^2 \varphi})), \quad (1.14)$$

где z – глубина, λ – длина волны флуоресцентного излучения, Im – мнимая часть n – общего коэффициента рассеяния образце, φ – угол падения рентгеновского излучения.

Авторы работы [12] предлагают еще один метод получения информации об атомной структуре с разрешением по глубине из данных рентгеновской спектроскопии поглощения в геометрии скользящего падения излучения. Кроме того, авторы применяют этот метод для получения профиля электронной структуры образца с разрешением по глубине из спектров XANES [59]. Предложенный метод можно применять для получения структурной информации образцов с гладкими поверхностями слоев. Для образцов с большой шероховатостью поверхности необходимо ее учитывать в модели структуры [60]. В основе метода находится уравнение (1.15), которое позволяет разделить вклады поглощения на каждой глубине (z) в пленке.

$$\mu_{exp}(E, \theta) = \frac{1}{\Gamma} \int_0^{\infty} I(E, z, \theta) \mu(E, z) dz. \quad (1.15)$$

В уравнении $I(E, z, \theta)$ – интенсивность излучения; E – энергия падающего излучения, θ – угол выхода флуоресцентного излучения; $\mu(E, z)$ – коэффициент поглощения зависящий от глубины z , Γ – коэффициент нормировки. Авторы работы отмечают, что самой сложной задачей в

предложенном методе является начальный теоретический расчет интенсивности электромагнитного излучения $I(E, z, \theta)$. Для расчета интенсивности был использован подход, аналогичный рекурсивному методу Паррата для рефлектометрии [38] в котором рассчитываются преломленная и отраженная амплитуды на каждой глубине внутри слоистой наногетероструктуры.

Рассчитанные значения интенсивности с помощью метода подбора параметров модели подгоняются к экспериментальным данным XANES, снятым в геометрии скользящего падения излучения, в нескольких углах рядом с критическим. С помощью этого процесса авторам удалось получить разрешение по глубине спектров XANES. Далее происходит обработка спектров XANES отдельно для каждой выбранной глубины методом подбора параметров модели.

Примером применения данного метода было исследование структуры *Fe/Pt* с разрешением по глубине. Система была синтезирована методом магнетронного распыления на подложке *MgO*. Вначале был нанесен буфер *Pt* толщиной 500\AA , а затем были напылены смесь *Fe* и *Cr* в процентном соотношении 51% *Fe* и 49% *Pt*, толщиной 1030\AA . Процентное соотношение элементов было определено с помощью спектроскопии обратного рассеяния Резерфорда.

Полученная структура не была сверху закрыта материалом, предотвращающим окисление, из-за этого во время обработки экспериментов был введен весовой коэффициент $w(z)$. Он учитывал наличие Fe_2O_3 на определенной глубине при моделировании.

Модель, наиболее соответствующая экспериментальным данным, представляет плавный градиент от окисленной поверхности с чистым Fe_2O_3 слоем (толщиной 0.2 нм) к чистому металлу *FePt* внутри пленки.

Исходя из результатов подбора параметров модели, авторы сделали вывод, что моделью, которая наиболее хорошо удовлетворяет экспериментальным данным является пленка сверху которой находится слой чистого оксида железа Fe_2O_3 , толщиной 2\AA , далее идет слой, который содержит Fe_2O_3 и $FePt$, а только потом появляется чистый слой $FePt$. На основании модельных расчетов, авторы получили точность определения локальной атомной структуры с разрешением по глубине, которая составляет $\pm 1\text{\AA}$, при правильно подобранных параметрах модели. Авторами работы также было предложено применить в дальнейшем данный метод для обработки спектров рентгеновского циркулярного дихроизма (XMCD) с разрешением по глубине.

1.8 Заключение по литературному обзору

Многослойные наногетероструктуры, являются искусственно синтезированными структурами, обладающими уникальными магнитотранспортными свойствами. К этим свойствам можно отнести эффект гигантского магнитосопротивления. При помещении многослойной наногетероструктуры, состоящей из чередующихся магнитных и немагнитных слоев во внешнее магнитное поле происходит переход от антиферромагнитного к ферромагнитному упорядочению ее магнитных слоев. При этом изменяется характер спинзависящего рассеяния электронов на границах ферромагнитных слоев, что приводит к изменению электросопротивления образца.

В работах [3,4] показано, что несовершенство интерфейсов приводит к уменьшению величины ГМР эффекта. В работе [3] для определения зависимости величины магнитосопротивления от несовершенства интерфейсной области между магнитным и немагнитным слоями были синтезированы две структуры $Pu/Cu/Pu/FeMn$ (Pu – пермаллой $Ni_{81}Fe_{19}$). В одной из слоистых структур в интерфейсную область Pu/Cu в процессе

напыления был внедрен дополнительный слой Co толщиной 2.5\AA . При сравнении величин магнитосопротивления в этих структурах оказалось, что в структуре со слоем Co величина магнитосопротивления в 2 раза больше. После этого, авторы исследовали зависимость ГМР эффекта от толщины и структуры магнитного слоя. Были синтезированы еще несколько структур с разным составом и толщиной магнитных слоев. Но это не привело к значительному изменению магнитосопротивления. Однако авторами была обнаружена экспоненциальная зависимость магнитосопротивления от толщины интерфейсной области. Максимальная величина магнитосопротивления была достигнута при толщине интерфейса $2 - 3\text{\AA}$. В работе [4] авторы синтезировали многослойные структуры Fe/Cr при разных температурах. Было показано, что на величину ГМР эффекта влияет шероховатость интерфейсной области, которая образуется из-за взаимной диффузии атомов разного сорта в интерфейсной области.

Различные модели, предложенные в работах [61–64], использовались для объяснения связи структуры интерфейсной области и величины ГМР эффекта. Авторам этих работ удалось добиться лишь частичного совпадения результатов математического моделирования с экспериментальными данными. Для понимания связи между структурой интерфейсной области и величины ГМР эффекта, а также построения наиболее подробной модели необходимо знать информацию о локальном атомном строении интерфейсов между слоями.

Метод рентгеновской рефлектометрии, позволяет с высокой точностью определять размерные характеристики многослойных структур. Он также дает информацию о распределении атомов определенного сорта с глубиной. Но этот метод не предоставляет информации о ближнем порядке в исследуемой структуре. Для этого используются EXAFS-спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия [45, 46], Мессбауэровская спектроскопия [A5]. Эти методы предоставляют информацию об атомном строении. Однако эта

информация усреднена по толщине всего образца. С помощью этих методов невозможно получить информацию об изменении атомного строения при переходе от слоя одного вещества к другому.

Методы исследования многослойных структур с разрешением по глубине, описанные в работах [12,13,39,51], объединяют в себе независимые экспериментальные методики. В этих работах для обработки экспериментальных данных используется метод подбора параметров модели. Часто различные модели структур приводят к одним и тем же особенностям в рассчитанных спектрах, которые сравнивают с экспериментальными, это свидетельствует о неоднозначности в интерпретации данных. Помимо неоднозначности результатов есть еще некоторые ограничения. Например, метод подбора параметров модели затруднительно применять к наноструктурам, в слоях которых присутствуют твердые растворы, так как очень сложно создать модель твердого раствора, без информации о его атомной структуре.

Итак, все представленные выше работы, использующие методы с разрешением по глубине, имеют две ключевые особенности, которые не позволяют применить их для многослойной структуры *Fe/Cr*:

3. они применимы к высококонтрастным системам (системам, в которых характеристики рассеяния сильно различаются, например, гадолиний и 3d переходные металлы);
4. для интерпретации экспериментальных данных требуется построение теоретической модели, параметры которой будут варьироваться для максимального соответствия модельного и экспериментального спектров.

Таким образом, необходимы дальнейшее развитие экспериментальных методов и модификация процедуры обработки экспериментальных данных для получения информации об атомной структуре на различной глубине

образца, что в конечном итоге приведет к улучшению описания реальных систем.

Ранее в нашей группе была сделана попытка использовать угловую зависимость рентгеновской флуоресценции для получения концентрационного профиля и информации о локальном ближнем порядке с разрешением по глубине в многослойных наногетероструктурах. Для обработки экспериментальных данных был использован метод решения обратной задачи на основе регуляризации Тихонова. Были проведены модельные расчеты для системы $Cr/Fe/Cr$. Однако при проведении экспериментальных исследований концентрационный профиль удалось получить только для образца пленки $Cr(150\text{Å})/Al_2O_3$. В этой работе была высказана идея использовать метод рентгеновской рефлектометрии для получения концентрационного профиля образца [65].

Эта работа послужила предтечей исследований, проведенных в настоящей диссертации.

Исходя из вышесказанного может быть сформулирована цель работы.

Разработка и апробация метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине в многослойных наногетероструктурах, комбинирующего рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS-спектроскопию.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Разработка алгоритма метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине, использующего взаимодополняющие данные рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии.
2. Определение возможностей и погрешности разработанного метода на модели слоистой системы Fe/Cr .
3. Применение разработанного метода для исследования многослойной наногетероструктуры $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10,5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$.

Глава 2 Теоретические основы метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине

Для исследования локального атомного строения многослойных структур был разработан модельно-независимый метод исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине, который объединяет в себе экспериментальные данные рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением. Метод дает нам самую полную информацию об атомной структуре даже для таких сложных систем как $[Fe/Cr]_n$ с перекрывающимися координационными сферами.

Разработанный метод обладает двумя важными особенностями:

1. Используются эффективные математические алгоритмы: метод регуляризации Тихонова [66] и модифицированный алгоритм Левенберга-Марквардта (Л-М) [67].
2. Алгоритм разработанного метода состоит из трех этапов. Результаты, полученные на первом этапе, передаются на второй этап в качестве входных данных. Для третьего этапа входными данными являются результаты второго этапа. Эта общая схема не может быть прервана. Например, невозможно опустить второй шаг. Это позволяет считать, что объединение двух экспериментальных методов (рентгеновской рефлектометрии, EXAFS-спектроскопии), совместно с разработанным алгоритмом является новым методом исследования.

2.1 Первый этап. Определение концентрационного профиля элемента по данным рентгеновской рефлектометрии

Разработанный метод получения информации о локальном атомном строении с разрешением по глубине состоит из трех этапов, последовательность которых нельзя нарушать. На первом этапе

рассчитывается концентрационный профиль элемента i в образце с помощью рентгеновской рефлектометрии.

Основными подходами к описанию рассеяния рентгеновского излучения на тонких плёнках являются динамический: теория Паррата [38], метод оптических матриц; и кинематический, основанный на использовании первого борновского приближения. Выбранная теоретическая модель описываемого явления может использоваться не только для расчёта кривой отражения рентгеновской рефлектометрии при известной внутренней структуре образца, но и для постановки так называемой "обратной задачи". Она заключается в нахождении характера изменения показателя преломления с глубиной с помощью экспериментального сигнала. При этом преимуществом динамического подхода является возможность учёта многократного рассеяния рентгеновских лучей в многослойных наногетероструктурах, однако для него характерна сильная зависимость от выбора точного начального приближения и неоднозначность решения обратной задачи [7,37].

В данной работе процесс рассеяния был описан в кинематическом приближении, при этом проблема неоднозначности решения и сильной зависимости от выбора начального приближения, остающаяся актуальной и в этом подходе, решается переходом к формализму концентрационного профиля и наложением дополнительных условий на эту функцию.

Интегральное уравнение рентгеновской рефлектометрии получено в рамках первого борновского приближения. В нем описывается соотношение коэффициента отражения $R(s)$ с производной $\frac{dp_i(z)}{dz}$ концентрационного профиля с глубиной для многослойного образца. Уравнение записывается как

$$R(s) = \frac{(4\pi r_e)}{s^2} \sum_{i=1}^n n_{0i} f_i(s, E) \int_0^{\infty} \left(\frac{dp_i(z)}{dz} \right) \exp(isz) dz, \quad (2.1)$$

где s - составляющая z вектора рассеяния; n - количество типов атомов в образце; n_{0i} - плотность элемента i на глубине чистого слоя; r_e - классический радиус электрона; рентгеновский формфактор $f_i(s, E)$ является комплексной функцией: $f_i(s, E) = f_i^0(s) + f_i'(E) + if_i''(E)$ с атомным форм-фактором $f_i^0(s)$, дисперсией $f_i'(E)$, и поправкой поглощения $f_i''(E)$ в зависимости от энергии излучения E , которая рассматривается как параметр. Суммирование проводится по всем типам атомов.

Определим функцию концентрационного профиля i -ого элемента $p_i(z)$ через атомную плотность n_i элемента i на определенной глубине z , для этого введем атомную плотность этого элемента на глубине z :

$$n_i(z) = \frac{N_i(z)}{V}. \quad (2.2)$$

Здесь V - объем (например, объем элементарной ячейки), $N_i(z)$ - число атомов типа i на глубине z в этом томе. Обозначим через n_{0i} атомную плотность для чистого слоя элемента i . Тогда концентрационный профиль можно записать в виде:

$$p_i(z) = n_i(z)/n_{0i}. \quad (2.3)$$

Необходимо учесть, что профиль $p_i(z)$ многослойного образца имеет асимптотику:

$$\left[\begin{array}{l} p_i(z) = 0 \quad \text{at } z < 0 \\ 0 \leq p_i(z) \leq 1 \quad \text{at } 0 \leq z \leq L \\ p_i(z) = 0 \quad \text{at } z > L \end{array} \right]. \quad (2.4)$$

Где $z = 0$ - граница поверхности, L - толщина синтезированной структуры.

Свойства этой функции для многослойного образца, состоящего из чередующихся слоев элементов, например, A и B следующие:

- $p_A(z) = 1$ в слое A без смешивания атомов;
- $p_A(z) = 0$ в слое B ;

- В интерфейсном слое, между A и B $p_A(z)$ уменьшается при переходе от A к B и будет принимать значения $0 \leq p_A(z) \leq 1$.

Для концентрационных профилей элементов A и B соседних слоев, между которыми происходит переход на границе раздела, можно записать условие:

$$p_A(z) + p_B(z) = 1 \quad \text{или} \quad p'_A(z) + p'_B(z) = 0. \quad (2.5)$$

В случае двух слоев, запишем (2.1) в виде:

$$R(s) = \frac{4\pi r_e}{s^2} (n_{0A} f_A(s, E) - n_{0B} f_B(s, E)) \int_0^\infty \frac{dp_A(z)}{dz} \exp(isz) dz. \quad (2.6)$$

Взяв интеграл по частям и учитывая асимптотические свойства функции $p_i(z)$ (2.4), получим :

$$R(s) = -i \frac{4\pi r_e}{s} (n_{0A} f_A(s, E) - n_{0B} f_B(s, E)) \int_0^L \exp(isz) p_A(z) dz, \quad (2.7)$$

где $f_i(s, E) = f_i^0(s) + f_i'(E) + i f_i''(E) \equiv f_i^*(s, E) + i f_i''(E)$.

Запишем действительную и мнимую части коэффициента отражения $R(s)$ как

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} R(s) = \frac{4\pi n_0 r_e}{s} \times \\ \int_0^L p_A(z) dz \left[(n_{0A} f_A''(E) - n_{0B} f_B''(E)) \cos(sz) + (n_{0A} f_A^*(s, E) - \right. \\ \left. n_{0B} f_B^*(s, E)) \sin(sz) \right], \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} R(s) = \frac{4\pi n_0 r_e}{s} \times \\ \int_0^L p_A(z) dz \left[(n_{0B} f_B^*(s, E) - n_{0A} f_A^*(s, E)) \cos(sz) - (n_{0B} f_B''(E) - \right. \\ \left. n_{0A} f_A''(E)) \sin(sz) \right]. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Уравнения (2.8) и (2.9) являются двумя эквивалентными линейными интегральными уравнениями Фредгольма первого рода, решение которых

одинаково. Для решения обратной некорректной задачи требуются специальные методы, такие как метод регуляризации Тихонова [68].

Хорошо известно, что интенсивность отраженного излучения $I^R(s)$ рассчитывается по формуле:

$$I^R(s) = |R(s)|^2 = (\operatorname{Re} R(s))^2 + (\operatorname{Im} R(s))^2, \quad (2.10)$$

С учетом (2.8) и (2.9) эту формулу можно переписать в виде:

$$I^R(s) = \left(\frac{4\pi n_0 r_e}{s} \right)^2 \times \left[\left(\int_0^L p_A(z) dz \left[\begin{array}{l} (n_{0A} f_A''(E) - n_{0B} f_B''(E)) \cos(sz) + \\ (n_{0A} f_A^*(s, E) - n_{0B} f_B^*(s, E)) \sin(sz) \end{array} \right] \right)^2 + \right. \\ \left. \left(\int_0^L p_A(z) dz \left[\begin{array}{l} n_{0B} f_B^*(s, E) - n_{0A} f_A^*(s, E) \cos(sz) - \\ (n_{0B} f_B''(E) - n_{0A} f_A''(E)) \sin(sz) \end{array} \right] \right)^2 \right]. \quad (2.11)$$

В операторном виде уравнение (2.11) запишется:

$$I^R = A(p). \quad (2.12)$$

Решение этого уравнения можно получить с помощью алгоритма Левенберга-Марквардта с регуляризацией по Тихонову, представленного в работе [15]:

$$p^{j+1} = P_Q \left[p^j - \left(A'(p^j)^T A'(p^j) + \alpha_j I \right)^{-1} A'(p^j)^T (A(p^j) - I^R) \right], \quad (2.13)$$

где P_Q - метрическая проекция на множество $Q = \{z: 0 \leq p(z) \leq 1\}$, A' - матрица Якоби, I является матрицей единства, α_j - параметр регуляризации, который может быть изменен в процессе итераций, j число итерация, T - операция транспонирования. Легко заметить, что для $\alpha_j = 0$ алгоритм сводится к классическому методу Гаусса-Ньютона, который нельзя использовать, потому что матрица $(A'(p^j)^T A'(p^j))$ может быть сингулярной или плохо обусловленной.

Модифицированный алгоритм Левенберга-Марквардта позволяет успешно решать уравнение (2.6) для многих типичных в рефлектометрии

наборов входных параметров и функций. Решением является искомый концентрационный профиль $p_i(z)$ элемента i в образце, который отправляется на следующий этап метода исследования локального атомного строения с разрешением по глубине.

2.2 Второй этап. Определение коэффициента поглощения рентгеновских лучей $\mu_i(z, E)$ из данных EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением

Второй этап разработанного метода – самый важный, так как именно он позволяет перейти от угловой зависимости EXAFS-спектроскопии к разрешению по глубине, и именно на этом этапе устанавливается математическая связь между двумя независимыми экспериментами рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением.

Для того чтобы получить уравнение, связывающее концентрационный профиль элемента i с угловой зависимостью рентгеновской флуоресценции необходимо рассмотреть процесс падения рентгеновского излучения с энергией E на образец толщиной D под углом φ (Рисунок 11).

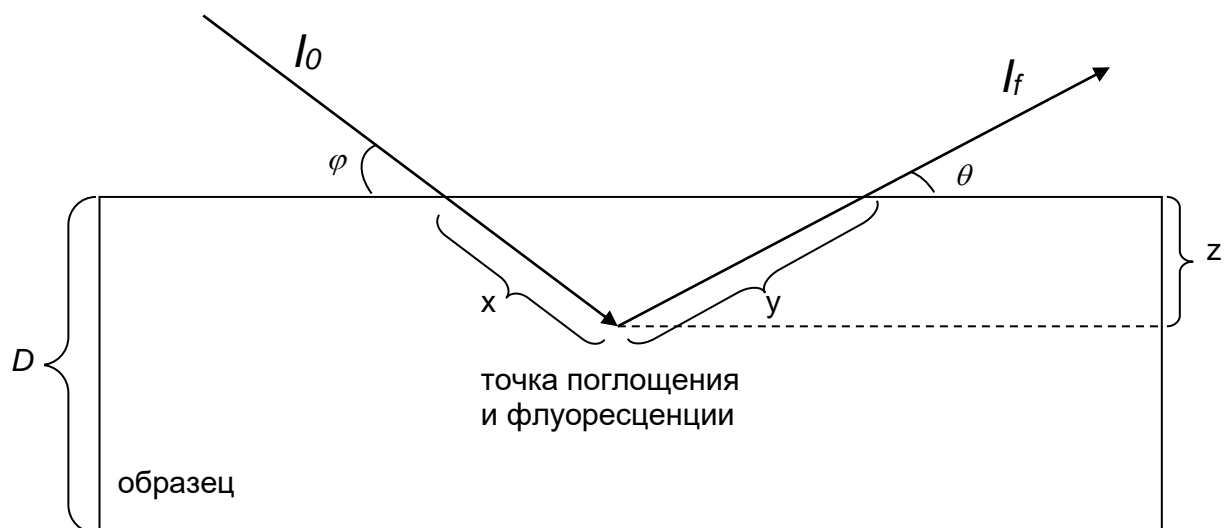


Рисунок 11. К выводу уравнения для интенсивности флуоресценции. Рисунок и общая схема вывода заимствованы из [59].

Падающее излучение проникает в образец на глубину z , где поглощается. Этот процесс приводит к выходу флуоресцентного излучения, которое регистрируется. Интенсивность первичного рентгеновского пучка на глубине z :

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}, \quad (2.14)$$

где I_0 - интенсивность первичного пучка, $\mu(E)$ – коэффициент поглощения

Интенсивность флуоресцентного излучения из этой точки можно записать в виде

$$I_f = I_0 e^{-\mu(E)x} e^{-\mu(E_f)y} \varepsilon(E) \mu(E), \quad (2.15)$$

где I_f - интенсивность флуоресцентного излучения, $\varepsilon(E)$ - выход флуоресценции в единицу телесного угла, E_f - энергия флуоресцентных фотонов. Однако, чтобы уравнение было справедливо для любой длины путей x и y в выбранной точке образца, необходимо проинтегрировать интенсивность флуоресцентного излучения по всему пути первичного пучка. Тогда уравнение примет вид:

$$dI_f = I_0 \varepsilon \mu e^{-(\mu x + \mu_f y)} dx, \quad (2.16)$$

где $\mu \equiv \mu(E)$ и $\mu_f \equiv \mu(E_f)$. Глубину z выбранной точки можно выразить через длину пути первичного пучка x и флуоресцентного излучения y :

$$x \sin \varphi = y \sin \theta = z. \quad (2.17)$$

Для того, чтобы учесть флуоресценцию атомов конкретно сорта A , необходимо умножить интенсивность dI_f на атомную плотность $n(z, A)$, которую можно выразить из соотношения (2.3). Тогда выражение можно записать в виде:

$$dI_f = I_0 \varepsilon \mu \frac{1}{\sin \varphi} n_0(A) p(z, A) e^{-\left(\frac{\mu}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta}\right)z} dz. \quad (2.18)$$

При интегрировании по всей толщине образца получим интегральное уравнение выражающее связь между концентрационным профилем элемента i и угловой зависимостью интенсивности характеристической флуоресцентной линии этого элемента:

$$I_f(E, \varphi) = \frac{I_0 \varepsilon n_0(A) \mu(E)}{\sin \varphi} \int_0^D p(z, A) \exp \left\{ - \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta} \right) z \right\} dz. \quad (2.19)$$

При рассмотрении многослойных наногетероструктур, коэффициент поглощения $\mu(E)$ будет меняться в зависимости от глубины z , из-за разницы в химическом составе слоев. Поэтому $\mu(E, z)$ можно внести под знак интеграла:

$$I_f(E, \varphi) = \frac{I_0 \varepsilon n_0(A)}{\sin \varphi} \int_0^D p(z, A) \mu(E, z) \exp \left\{ - \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta} \right) z \right\} dz. \quad (2.20)$$

Это интегральное уравнение Фредгольма 1-го рода с неизвестной функцией $\mu(E, z)$. Если принять

$$A = \frac{I_0 \varepsilon n_0(A)}{\sin \varphi} \int_0^D p(z, A) \exp \left\{ - \left(\frac{\mu_T(E)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta} \right) z \right\} dz, \quad (2.21)$$

то уравнение можно записать в операторном виде

$$u = A\mu, \quad (2.22)$$

где $u = I_f(E_{const}, \varphi)$, а $\mu = \mu(E_{const}, z)$. E_{const} – выбранное значение энергии.

При решении уравнения (2.22), будет найден обратный оператор. Так как данная задача является некорректно поставленной, это приводит к неустойчивости относительно возмущения исходных данных и наличие бесконечного множества решений, эквивалентных с математической точки зрения. Для решения таких задач в данной работе применяется метод регуляризации по Тихонову [69], полученный результат оценивается на реалистичность с учётом априорной информации об образце.

Для решения уравнения в начале необходимо умножить правую и левую часть уравнения на транспонированную матрицу A^T :

$$A^T u = A^T A \mu. \quad (2.23)$$

Матрица $A^T A$ является симметричной и все её собственные числа неотрицательны. Далее в уравнение вводится матрица B :

$$A^T u = (A^T A + B) \mu. \quad (2.24)$$

Все собственные числа матрицы $(A^T A + B)$ будут положительны, а сама матрица – невырожденной. Матрица B имеет вид:

$$B = \begin{pmatrix} \alpha + 2\beta & -\beta & 0 & \dots & 0 \\ -\beta & \alpha + 2\beta & -\beta & \dots & 0 \\ 0 & -\beta & \alpha + 2\beta & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha + 2\beta \end{pmatrix}, \quad (2.25)$$

где α и β - параметры регуляризации, малые положительные числа. Это приводит к тому, что матрицу $(A^T A + B)$ можно обрабатывать методами линейной алгебры. Решение задачи запишется в виде:

$$\mu = (A^T A + B)^{-1} A^T u. \quad (2.26)$$

Это так называемое решение Тихонова. Оно является приближённым из-за влияния регуляризирующей матрицы. Для исключения влияния параметров регуляризации, исправления формы пиков полученной функции следует провести итерационное уточнение [70] по формуле (n - номер итерации):

$$\mu^{(n)} = (A^T A + B)^{-1} (A^T u + B \mu^{(n-1)}). \quad (2.27)$$

Так как задача является некорректно поставленной, то критерий минимума невязки между экспериментальной и рассчитанной по решению $u(k)$ функциями недостаточен для остановки итерационного процесса. Поэтому его останавливают при выполнении условия:

$$\frac{\|\mu^{(n)} - \mu^{(n-1)}\|}{\|\mu^{(n)}\|} \leq \varepsilon, \quad (2.28)$$

где ε - заданное малое значение.

Полученная на этом этапе функция $\mu(E, z)$ передается на следующий, последний этап метода, где получается информация о локальном атомном строении исследуемого образца.

2.3 Третий этап. Определение парциальных корреляционных функций $g_{ij}(z, r)$ в зависимости от глубины

Информация о локальном атомном строении исследуемого образца в виде парциальных парных корреляционных функций $g_{ij}(r, z)$ из коэффициента поглощения $\mu(E, z)$, полученного на предыдущем этапе выделяется за три основных шага:

1) Выделение нормированной осциллирующей части коэффициента поглощения в виде:

$$\chi(E, z) = \frac{\mu(E, z) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}, \quad (2.29)$$

где $\mu_0(E)$ – поглощение изолированного атома.

2) Перевод нормированной осциллирующей части коэффициента поглощения из пространства энергий E в пространство волновых векторов фотоэлектрона k . Для этого применяется закон дисперсии, описываемый выражением:

$$E(k) = c + bk + ak^2, \quad (2.30)$$

где $a = \hbar^2/2m_e \sim 2.81 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^2$, b – коэффициент подгонки, который имеет малую величину ($\sim 0,1-1$), c – начальная энергия фотоэлектрона, его значение должно быть близко или совпадать с энергией К-края элемента, выбранного центральным. Тогда $\chi(k, z)$, запишется в виде:

$$\begin{aligned} \chi_i(z, k) = 4\pi\rho_0 \sum_{j=1}^n c_j \int_0^{\infty} f_j(k, r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_i(k)}\right) \sin\left(2kr \right. \\ \left. + \psi_{ij}(k, r)\right) g_{ij}(z, r) dr, \end{aligned} \quad (2.31)$$

Для перехода на следующий шаг необходимо выбрать интересующие точки z_l на оси глубин и работать с каждой точкой отдельно. При $z = const$ выражение (2.31) сводится к уравнению ((1.6).

3) Решение обратной задачи EXAFS-спектроскопии и получение парциальных парных корреляционных функций с помощью регуляризации Тихонова.

Научным руководителем Бабановым Ю.А. много лет назад было предложено использовать метод регуляризации для анализа данных EXAFS-спектроскопии [71]. Было показано, что проблема определения пПКФ $g_{ij}(r)$ вокруг поглощающего атома i по колебаниям коэффициента поглощения рентгеновского излучения принадлежит к семейству некорректных задач [69]. Кроме того, почти все прямые измерения, связанные с расположением атомов в конденсированной среде, могут быть описаны пПКФ [72]. Это ключевая идея этого подхода.

Алгоритм регуляризации является хорошо зарекомендовавшим себя, независимым от модели, математическим подходом к решению некорректных задач. Этот метод используется для исследования локального атомного строения вокруг определенного сорта атомов для многослойных наноструктур [73], химических комплексов [74], биологических молекул [75] и так далее. Метод регуляризации был применен не только к K -спектрам поглощения, но и к L -спектрам [76]. Была решена одна из ключевых проблем EXAFS спектроскопии – проблема низкоконтрастных систем [65,77].

Для получения пПКФ необходимо решить обратную некорректную задачу. Для этого уравнение (1.6) представляют в операторном виде (2.32):

$$u_i = A_{ij}g_{ij}. \quad (2.32)$$

Необходимо принять во внимание, что полученные при решении пПКФ имеют следующую асимптотику:

$$g_{ij}(r) = 0 \text{ при } r \leq a_j, \quad (2.33)$$

$$g_{ij}(r) = 1 \text{ при } r \geq b_j.$$

Где $a_j = r_i + r_j$ - сумма радиусов соседних атомов и $b_j \gg a_j$.

Интегральный оператор A_{ij} имеет вид:

$$A_{ij} g_{ij} = 4\pi\rho_0 c_j \int_{a_j}^{b_j} \frac{f_j(k, r)}{f_0(k)} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_i(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{ij}(k, r)) g_{ij}(r) dr \quad (2.34)$$

После дискретной аппроксимации интегрального оператора матрица A_{ij} плохо обусловлена и имеет бесконечное число решений. Алгоритм, описываемый ниже, позволяет сузить класс возможных решений и принять во внимание *априорную* физическую информацию о решении:

1. Решение g_{ij} должно быть таким, что, когда на него воздействует матрица интегральных операторов A_{ij} , R-фактор не должен превышать ошибку δ_i в экспериментальных данных, т.е.

$$\|(A_{ij} g_{ij} - u_i)\|_{L_2[c_i, d_i]} = \left\{ \int_{c_i}^{d_i} \sum_{j=1}^n |A_{ij} g_{ij} - u_i|^2 dk \right\}^{\frac{1}{2}} \leq \delta_i, \quad (2.35)$$

где c_i, d_i - границы экспериментальных данных, заданных в k -пространстве.

Это требование является основным критерием выбора приближенного решения методом наименьших квадратов.

2. Решение g_{ij} и его первая производная должны быть гладкими.
3. Решение g_{ij} должно быть положительным при любом r .
4. Решение g_{ij} стремится к 1 при $r \rightarrow \infty$.

Для применения метода регуляризации Тихонова в качестве первого приближенного решения возьмем вектор g_{ij} , который минимизирует функционал Тихонова в пространстве L_2 :

$$\min M[g_{ij}] = \min \left\{ \left\| \sum_{j=1}^n (A_{ij} g_{ij} - u_i) \right\|^2 + \sum_{j=1}^n \left(\alpha_j \|g_{ij}\|^2 + \beta_j \left\| \frac{d}{dr} g_{ij} \right\|^2 \right)^2 \right\}, \quad (2.36)$$

$$g_{ij}(r) \in L_2[a_j, b_j].$$

Первый член уравнения ((2.36) является первым физическим требованием. Наличие членов с небольшими положительными параметрами регуляризации α_j, β_j в функционале делает задачу устойчивой и гарантирует, что функция g_{ij} и ее первая производная являются гладкими.

Далее применяется итерационная процедура для минимизации регуляризации, описанная в параграфе 2.2. Полученные в ходе решения пПКФ дают нам информацию о межатомных расстояниях и координационных числах на выбранной глубине z_l .

Глава 3 Численное моделирование слоистой наногетероструктуры

Для проверки алгоритма разработанного метода и оценки влияния математической процедуры решения обратной задачи на структурные результаты, были обработаны данные, полученные для численной модели наногетероструктуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Она была выбрана, потому что далее, с помощью разработанного метода, будет экспериментально исследоваться структура с такими же номинальными толщинами слоев.

3.1 Численное моделирование структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$

Для получения входных данных разработанного метода была построена численная модель атомной структуры многослойной наногетероструктуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Процедура моделирования следующая:

1. Построение массива атомов с объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решеткой, состоящей из 500000 атомов с параметром решетки $a_{Cr} = 2,885\text{\AA}$. Атомы представлялись в виде твердых сфер конечного радиуса.
2. Разделение массива на 5 слоев (Cr, Fe, Cr, Fe, Cr) с толщинами, заданными формулой образца.
3. Выбор случайным образом положения атомов Cr и Fe в интерфейсах (составляющих 2 атомных монослоя).
4. Определение центра симметрии в каждом слое Fe .
5. Сжатие каждого слоя Fe для получения величины параметра решетки $a_{Fe} = 2,866\text{\AA}$.

6. Искажение интерфейсной области в соответствии с межатомными расстояниями между Cr и Fe . Если рядом находились два атома Cr , то расстояние между ними полагалось a_{Cr} , если два атома Fe то a_{Fe} , а если соседями были атом Cr и Fe , то расстояние между ними рассчитывалось, как $(a_{Cr} + a_{Fe})/2$.

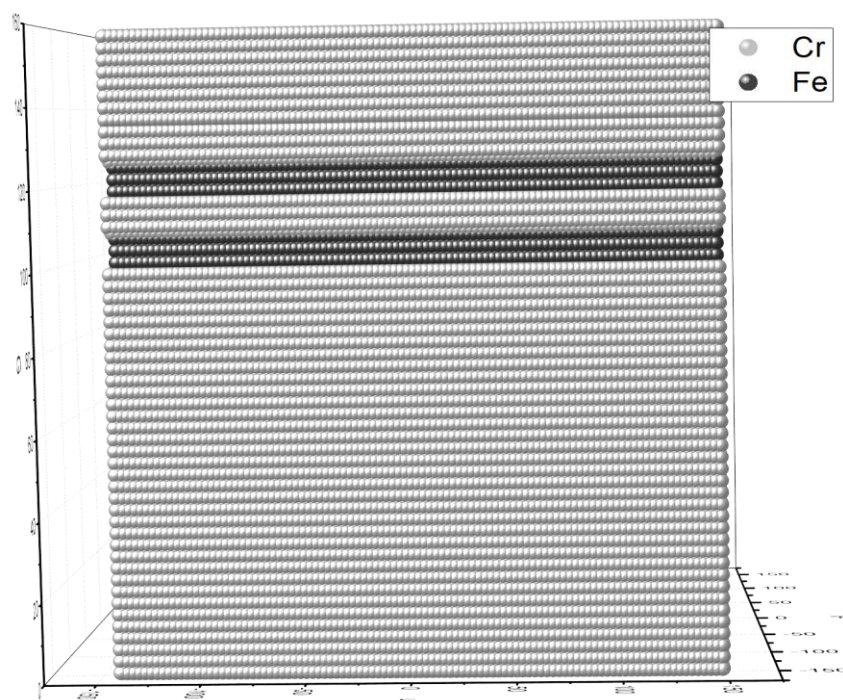


Рисунок 12. Модель атомной структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Таким образом, была построена модель атомной структуры многослойной наногетероструктуры с искажениями, связанными с разницей в размерах атомов Cr и Fe . Полученная атомная структура, показана на рисунке 12.

Использованный метод моделирования был апробирован на твердых растворах NiZnO (см. Приложение 1) и представлен в работе [A3].

Далее на основе численной атомной модели строятся псевдоэкспериментальные сигналы рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением, к которым применяется разработанный алгоритм исследования локального атомного строения с разрешением по глубине.

3.2 Восстановление информации об атомной структуре с помощью метода разработанного метода.

3.2.1 Получение концентрационного профиля модели слоистой структуры.

Для получение концентрационного профиля Cr в модельной структуре, который необходим на первом этапе математического алгоритма, считалось общее количество атомов $n_{\Sigma}(z)$ и количество атомов Cr $n_{Cr}(z)$ в каждом слое. Далее концентрационный профиль рассчитывался по формуле:

$$p_{Cr}(z) = \frac{n_{Cr}(z)}{n_{\Sigma}(z)}. \quad (3.1)$$

Полученный концентрационный профиль $p_{Cr}(z)$ модели структуры представлен на рисунке 13.

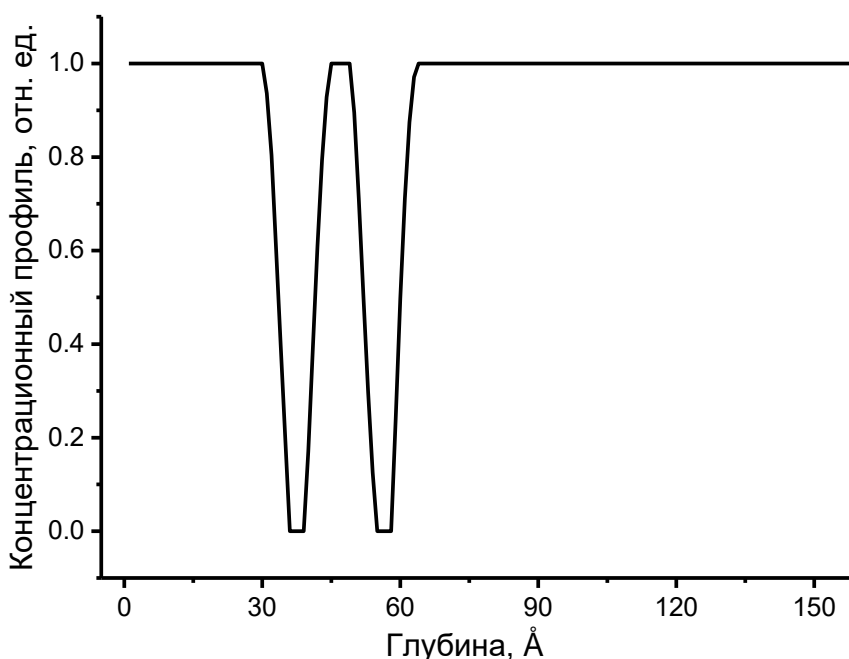


Рисунок 13. Концентрационный профиль модельной системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Для проверки работоспособности первого этапа разработанного алгоритма была решена «самосогласованная» задача для построенной модели. Суть

задачи сводится к получению данных, используемых в качестве входных. В нашем случае, «самосогласованная» задача состояла из двух частей: в начале решалась прямая задача, входными данными которой был модельный концентрационный профиль; затем обратная, решением которой являлся концентрационный профиль. При решении «самосогласованной» задачи без наложения ограничений (2.4) на решение обратной задачи значение R-фактора между входными и полученными данными составило 3% (Рисунок 14 слева). При наложении ограничений значение R-фактора снизилось до 0.3%.

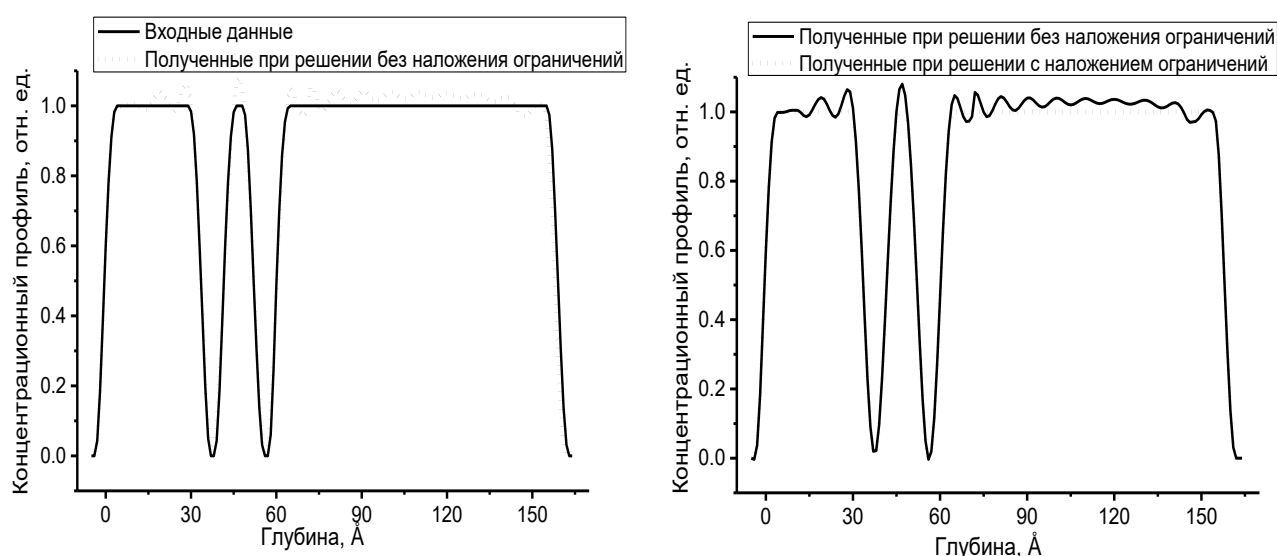


Рисунок 14. Концентрационные профили Cr : использованный в качестве входных данных для самосогласованной задачи и полученный при решении задачи без наложения ограничений (слева); полученный при решении задачи без наложения ограничений и при наложении ограничений (справа).

В ходе решения «самосогласованной» задачи в качестве начального приближения для алгоритма Левенберга-Маркварта использовался концентрационный профиль представленный на рисунке 15. Этот концентрационный профиль соответствует однослойной пленке Cr , толщина которой равна толщине модели.

При проверке работоспособности первого этапа алгоритма также были построены интенсивности отражения рентгеновского излучения для концентрационных профилей, полученных из модели и при решении

самосогласованной задачи. Интенсивности отражения показаны на рисунке 16.

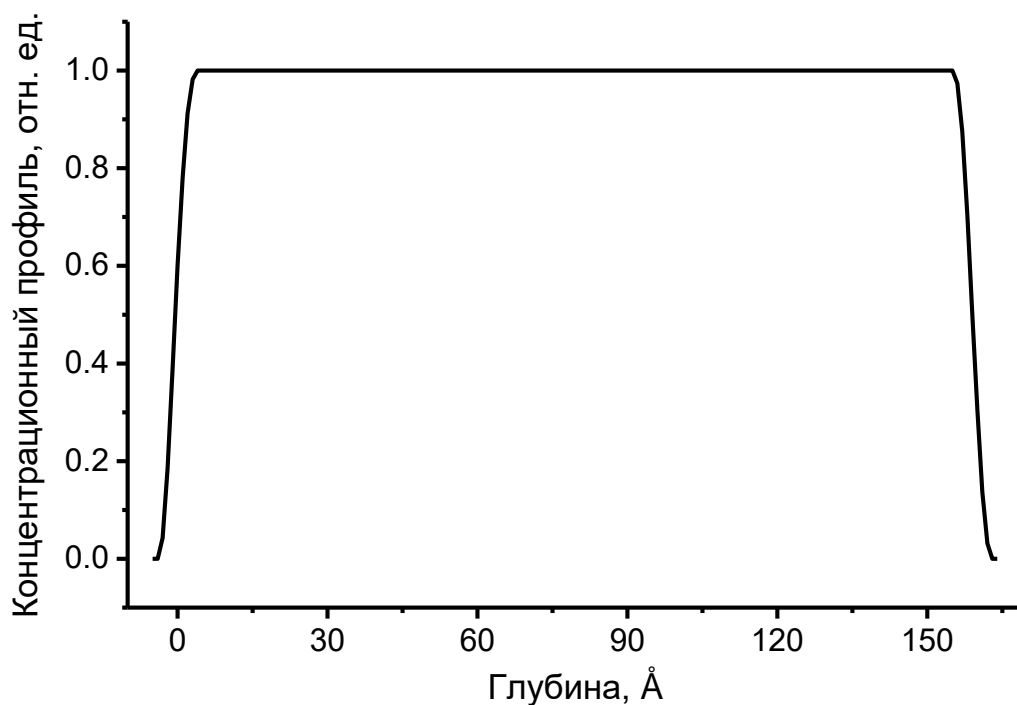


Рисунок 15. Концентрационный профиль однослойной структуры Cr, который был использован в качестве начального приближения для алгоритма Левенберга-Маркварта.

На рисунке видно, что рассчитанные интенсивности хорошо совпадают друг с другом. R-фактор для этих кривых составляет 0,2%.

Полученные значения R-факторов меньше 6%, это считается отличным совпадением. Исходя из этого можно сказать, что алгоритм получения концентрационного профиля является работоспособным, его можно применять в качестве первого этапа предложенного метода. Концентрационный профиль, полученный при решении «самосогласованной» задачи с учетом ограничений (2.4), использовался на следующих этапах алгоритма для проверки работоспособности всего разработанного метода.

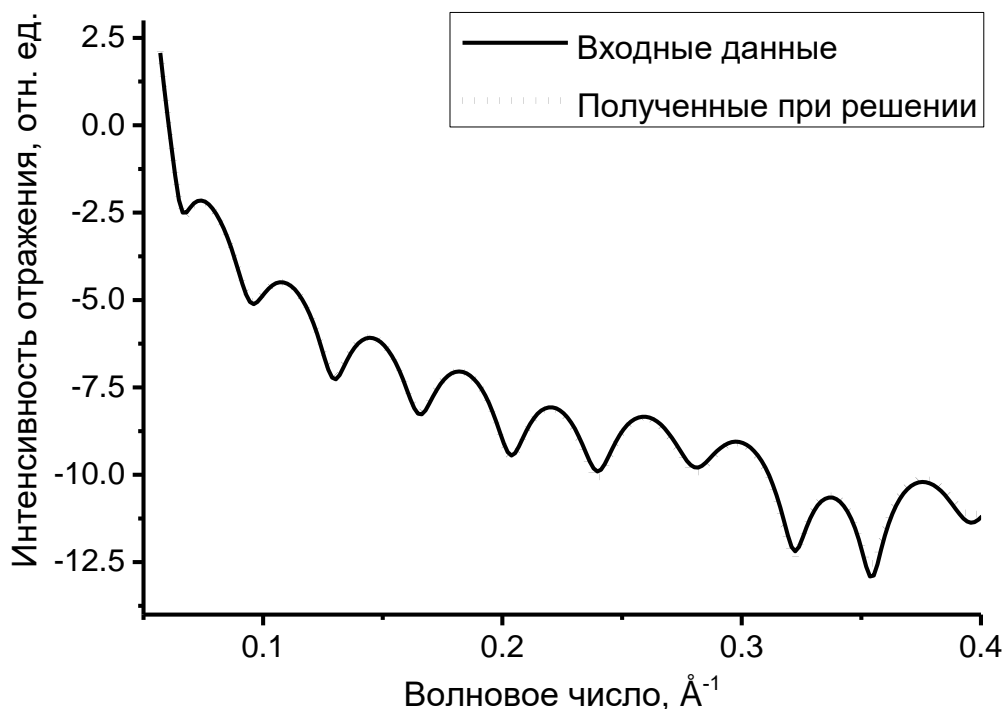


Рисунок 16. Интенсивности отражения рентгеновского излучения для концентрационных профилей, полученных из модели и при решении самосогласованной задачи.

3.2.2 Численное моделирование интенсивности флуоресцентного излучения

Для получения интенсивности флуоресцентного излучения $I_i^f(E, \vartheta_l)$ модельной структуры необходимо пройти следующие этапы:

1. На основании модельной атомной структуры получить парциальные парные корреляционные функции $g_{ij}(z, r)$.
2. Используя полученные пПКФ, с помощью уравнения (2.31) построить нормированную осциллирующую часть $\chi_i(z, k)$.
3. Получить коэффициент поглощения, используя табличное поглощение изолированного атома $\mu_0(E)$ и нормированную осциллирующую часть $\chi_i(z, E)$, переведенную в пространство энергий.
4. Рассчитать интенсивность флуоресцентного излучения $I_f(E, \varphi)$, используя уравнение (2.19).

Чтобы получить пПКФ, для каждого атома в модели рассчитывались межатомные расстояния до ближайших соседей, а также их количество. Полученные модельные $g_{ij}(z, r)$ представлены на рисунке 17. На рисунке хорошо видно, что присутствуют участки где амплитуда функции $g_{Cr-Cr}(z, r)$ максимальна, и где она равна нулю. Это соответствует структуре модели в развертке по глубине, есть слои чистого *Cr*, слои чистого *Fe* и интерфейсы между ними. При рассмотрении функций, в которых присутствует *Fe* ($g_{Fe-Fe}(z, r)$, $g_{Fe-Cr}(z, r)$, $g_{Cr-Fe}(z, r)$) видно, что они имеют значения отличные от нуля, только в двух местах по оси глубин, это соответствует структуре образца и показывает, что существует два слоя с атомами *Fe*.

Для решения прямой задачи и получения нормированной осциллирующей части $\chi_i(z, k)$ необходимо знать значения функций $f_j(k, r)$, $\psi_{ij}(k, r)$, $\lambda_i(k)$, входящих в состав уравнения (2.14). Они были рассчитаны для атомов *Fe* и *Cr* с помощью программы *FEFF-8.1* [78]. Полученные нормированные осциллирующие части представлены на рисунке 18. На рисунке видно, что полученные спектры EXAFS с изменением глубины повторяют поведение пПКФ.

Для расчёта коэффициента поглощения образца, зависящего от глубины в первую очередь необходимо перевести нормированную осциллирующую часть $\chi_i(z, k)$ из пространства волновых чисел фотоэлектрона в пространство энергий с помощью выражения:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 + E_k, \quad (3.2)$$

где E_k - энергия электрона, которая равна K -краю поглощения элемента, который мы рассматриваем как центральный. Выражение (3.2) называется, законом дисперсии для свободного электрона.

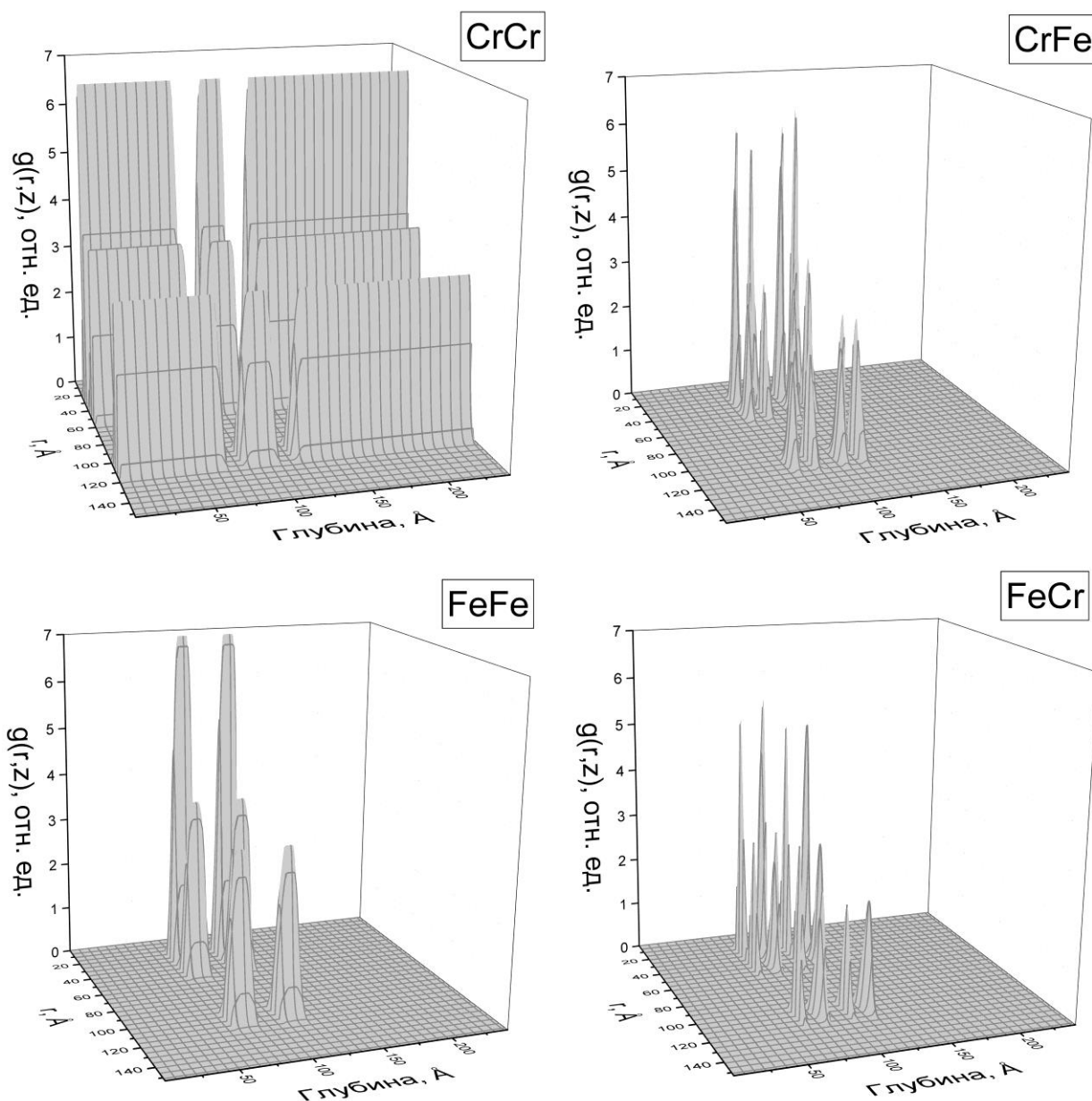


Рисунок 17. Модельные парциальные парные корреляционные функции $g_{ij}(z, r)$ системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Используя полученную $\chi_i(z, E)$, с помощью выражения (2.29) вычисляется коэффициент поглощения $\mu_i(z, E)$. Необходимый коэффициент поглощения изолированного атома $\mu_0(E)$ рассчитывается при помощи интернет-ресурса «X-Ray Interactions With Matter» [79]. На рисунке 20 приведена используемая гладкая часть поглощения изолированного атома Cr , а на рисунке 19 показаны полученные коэффициенты поглощения Cr и Fe . Как можно заметить из

рисунка поведение коэффициентов поглощения аналогично ранее полученным нормированным осциллирующим частям.

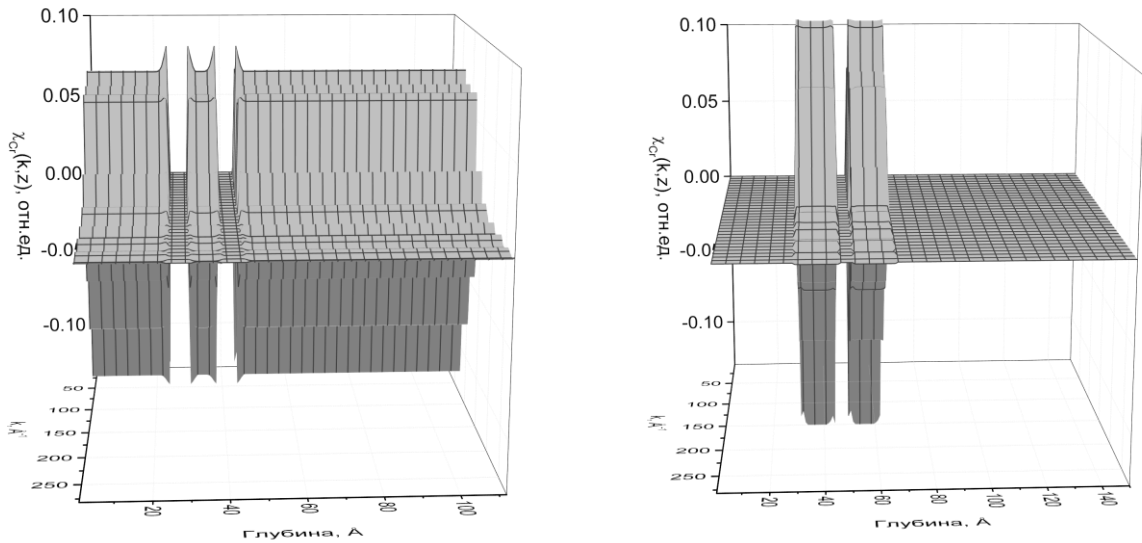


Рисунок 18. Нормированные осциллирующие части $\chi_i(z, k)$ модельной системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ на К-краях поглощения Cr –слева и Fe – справа.

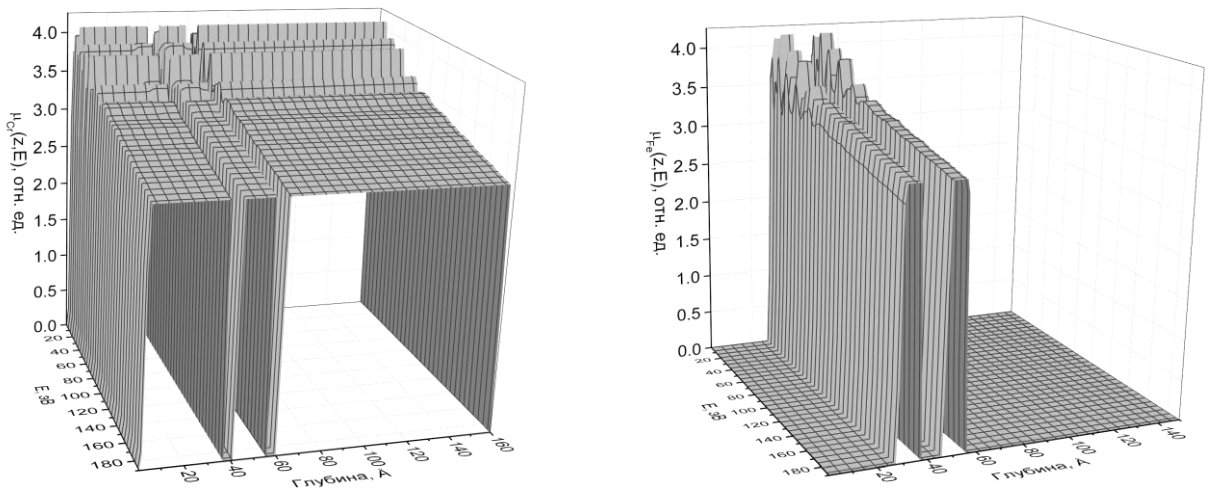


Рисунок 19. Коэффициенты поглощения $\mu_i(z, E)$ модельной системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ на К-краях поглощения Cr –слева и Fe – справа.

Последней прямой задачей являлось получение интенсивности флуоресцентного излучения, используя выражение (2.19) в которое подставлялся концентрационный профиль $p_i(z)$, полученный при решении «самосогласованной» задачи в абзаце 3.2.1, и коэффициент поглощения

$\mu_i(z, E)$. Рассчитанные интенсивности флуоресцентного излучения для К-краев поглощения *Fe* и *Cr* представлены на рисунке 21.

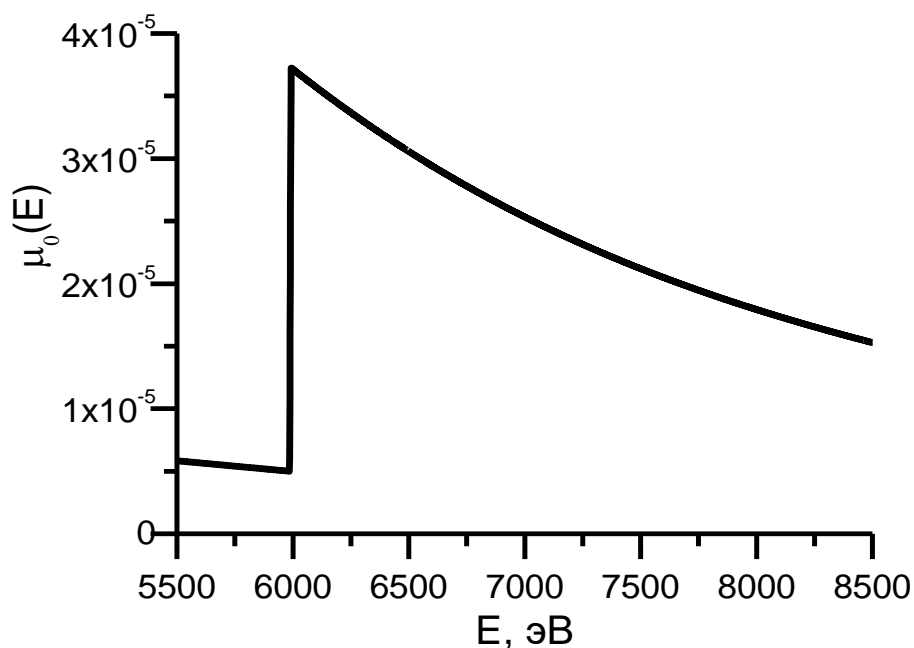


Рисунок 20. Гладкая часть поглощения изолированного атома *Cr*.

Поведение интенсивности флуоресцентного излучения $I_f(E, \varphi)$ кардинально отличается от поведения коэффициента поглощения, так как связь между ней и концентрационным профилем образца является интегральной величиной. В отличие от коэффициента поглощения образца, по внешнему виду интенсивности флуоресцентного излучения невозможно сказать о примерной структуре исследуемого образца. Также можно заметить, что вдоль оси углов φ интенсивность плавно спадает и не имеет каких-либо особенностей, например точек перегиба, что приводит к погрешности решения обратной задачи. Для уменьшения погрешности приходится применять многократное итерирование.

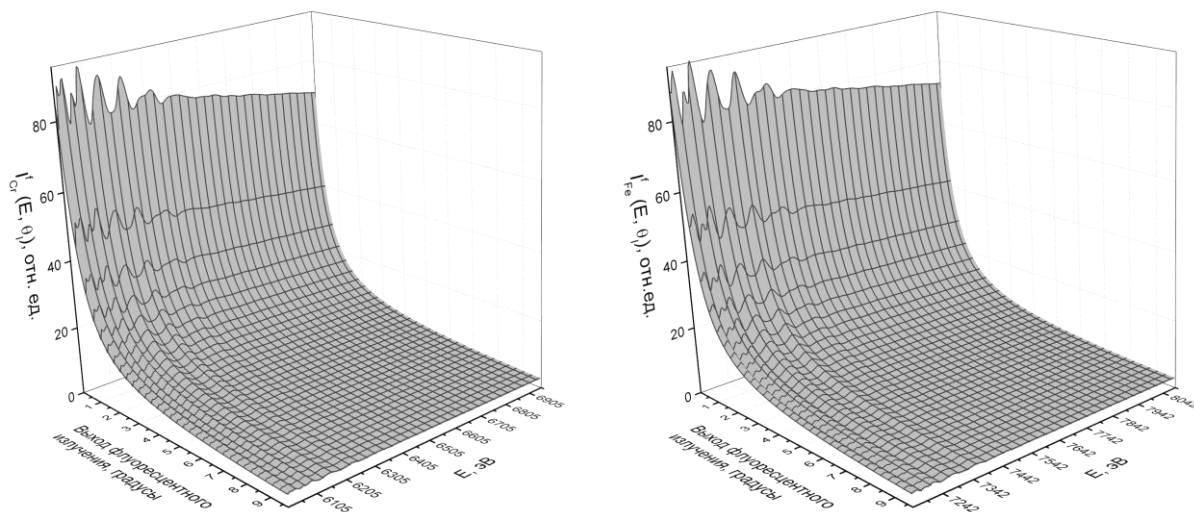


Рисунок 21. Интенсивности флуоресцентного излучения $I_f(E, \varphi)$ на К-краях Cr (слева) и Fe (справа) для модельной системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

3.2.3 Восстановление информации о локальной атомной структуре модели

Вся проведенная ранее работа была выполнена, чтобы получить модельные интенсивности флуоресцентного излучения $I_f(E, \varphi)$. Далее они использовались в качестве входных данных разработанного метода, чтобы установить точность с которой удастся восстановить информацию о локальном атомном строении модели.

Первый этап метода, где происходит получения концентрационного профиля образца показан в 3.2.1.

На втором этапе разработанного метода в качестве входных экспериментальных данных используются, полученные $I_f(E, \varphi)$. Для проверки устойчивости разработанного метода к шумам во входном сигнале $I_f(E, \varphi)$, на интенсивность флуоресцентного излучения был наложен статистический шум такого размера, что средняя разница между зашумленным и чистым сигналом составила 10%. В уравнение (2.20) подставлялся зашумленный сигнал в качестве входных экспериментальных данных и, полученное на первом этапе, решение для концентрационного профиля. Если решение происходит на К-

краю поглощения Cr , то подставляется $p_{Cr}(z)$. Для К-края Fe используется $p_{Fe}(z) = 1 - p_{Cr}(z)$. В результате решения обратной задачи для уравнения (2.20) на втором этапе метода получается коэффициент поглощения образца $\mu_i(z, E)$ в зависимости от глубины и энергии падающего излучения, аналогичный представленному на рисунке 19.

В начале третьего этапа происходит переход от коэффициента поглощения образца $\mu_i(z, E)$ к нормированной осциллирующей части $\chi_i(z, k)$ в соответствии с абзацем 2.3. Для получения ППКФ необходимо решить обратную задачу для уравнения (2.31). Так как мы исследуем двух компонентную систему Fe/Cr , то мы будем искать две ППКФ с центральным атомом Cr : $g_{CrCr}(z, r) = g_{11}(z, r)$, $g_{CrFe}(z, r) = g_{12}(z, r)$ и две с центральным атомом Fe : $g_{FeCr}(z, r) = g_{21}(z, r)$, $g_{FeFe}(z, r) = g_{22}(z, r)$. Интегральное уравнение (2.31) для К-краев поглощения Fe и Cr можно переписать следующим образом:

$$k\chi_{Cr}(z, k) = 4\pi\rho_0 \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} g_{11}(z, r) f_1(k, r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_1(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{11}(k, r)) dr + \\ \int_0^{\infty} g_{12}(z, r) f_2(k, r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_1(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{12}(k, r)) dr \end{array} \right\}, \quad (3.3)$$

$$k\chi_{Fe}(z, k) = 4\pi\rho_0 \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} g_{21}(z, r) f_1(k, r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_2(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{21}(k, r)) dr + \\ \int_0^{\infty} g_{22}(z, r) f_2(k, r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_2(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{22}(k, r)) dr \end{array} \right\}. \quad (3.4)$$

Индексы в уравнениях означают тип атома: 1 – Cr , 2 – Fe .

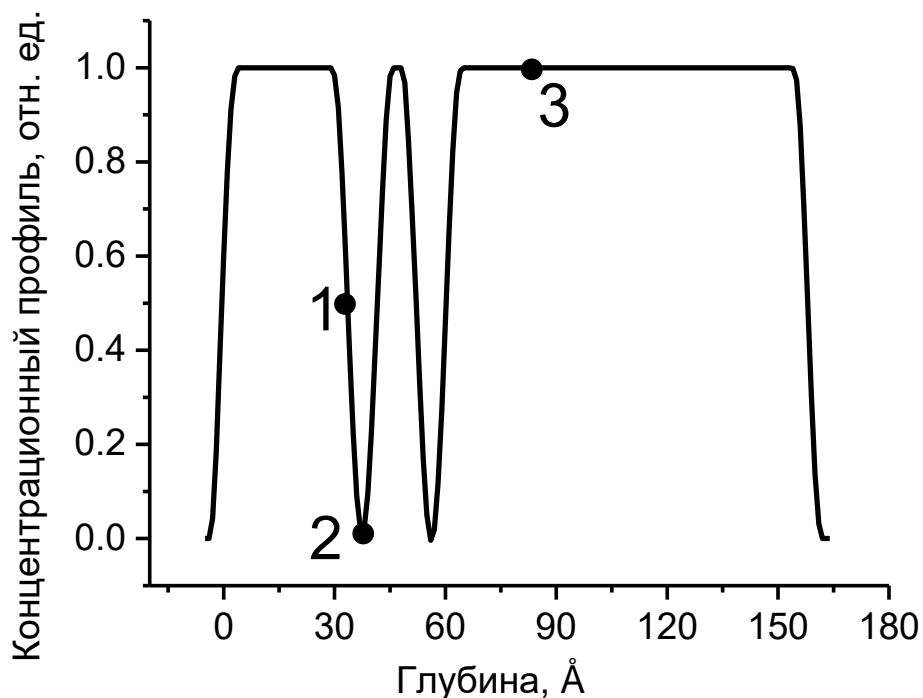


Рисунок 22. Концентрационный профиль модельной системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Точками обозначены глубины на которых исследовалась атомная структура.

Решение обратной задачи для интегральных уравнений Фредгольма первого рода (3.3) и (3.4) необходимо начинать с выбора интересующих точек на оси глубин, чтобы получить $z = const$. Шаг сетки по глубине в методе принимается равным 2\AA , что обуславливается толщиной одного атомного монослоя. Меньший шаг по глубине значительно увеличивает время расчетов и уменьшает точность расчетов, так как появляется возможность попасть в область между атомными монослоями. При шаге в 2\AA среднее время решения обратной задачи для одной глубины составляет 5 минут. Точки по оси глубин, выбранные для проверки, отмечены на концентрационном профиле, показанном на рисунке 22, цифрами 1, 2 и 3. Выбранные точки наиболее интересные для проверки: 1 - точка на интерфейсе, между слоями Fe и Cr , 2 – точка в центре слоя Fe , 3 – точка в слое с чистого Cr .

Итогом численного моделирования системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ стала информация о локальном атомном строении в интересующих точках по глубине в виде пПКФ для К-краев поглощения Cr и

Fe. На рисунке 23 представлены тихоновские решения для пПКФ на К-краю *Fe* в точке 1 (интерфейсная область). На рисунке видно, что амплитуды функции $g_{Fe-Cr}(z_1, r)$ выше, но не значительно, это означает, что в выбранной точке на интерфейсном слое присутствует немного большее количество атомов *Cr*. Совершенно другое соотношение амплитуд между функциями $g_{Fe-Fe}(z_2, r)$ и $g_{Fe-Cr}(z_2, r)$ на рисунке 24 свидетельствует о том, что на середине слоя *Fe*, присутствует информация об атомах *Cr*. Общая толщина слоя *Fe* с учетом интерфейсов составляет $t_{Fe} = 8\text{Å}$, это малая толщина по сравнению с буфером. В связи с этим на пПКФ $g_{Fe-Cr}(z_2, r)$ присутствуют незначительные пики, которые соответствуют атомам *Cr* в интерфейсной области. Численные значения, полученные при решении приведены в таблицах 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1. Результаты обработки данных модельного эксперимента и модельные данные для структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10.5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$ для первой координационной сферы.

		Cr-Cr		Cr-Fe		Fe-Cr		Fe-Fe	
		$r_1, \text{Å}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_1	$r_1, \text{Å}$	n_1
Точка 1	Модель	2.52	6.0	2.50	2.0	2.50	5.0	2.48	3.0
	Решение	2.51	5.2	2.50	2.2	2.49	5.2	2.48	2.4
Точка 2	Модель	2.52	6.0	2.50	2.0	2.50	2.0	2.48	6.0
	Решение	2.51	4.7	2.49	1.1	2.50	2.2	2.48	5.1
Точка 3	Модель	2.52	8.0	-	-	-	-	-	-
	Решение	2.51	7.1	-	-	-	-	-	-

Из таблицы 3.1 видно, что максимальная разница между моделью и решением составляет ($\pm 0.01 \text{Å}$) для межатомных расстояний. Эта величина принимается за погрешность определения межатомных расстояний для первой координационной сферы разработанного метода. Погрешность определения координационных чисел принимается равной (± 2 атома).

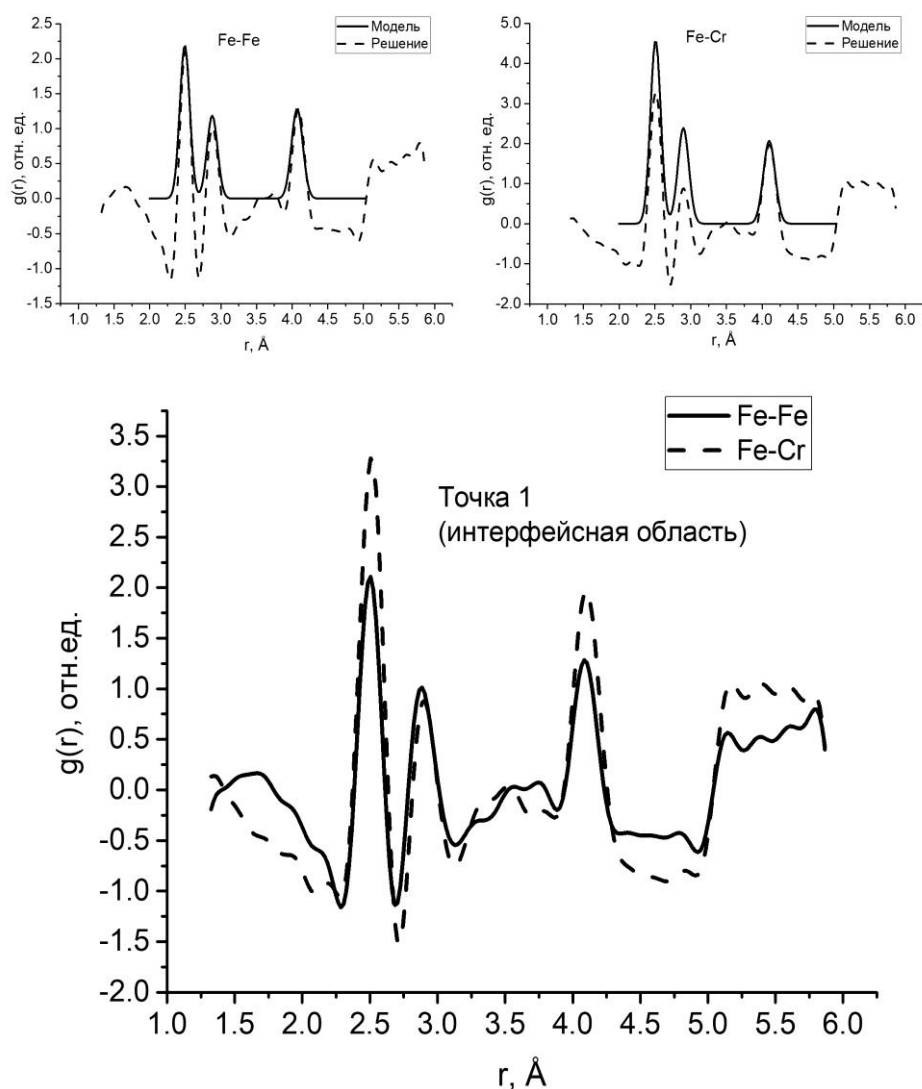


Рисунок 23. Парциальные парные корреляционные функции на К-краю Fe в точке 1 (интерфейсная область): $g_{Fe-Fe}(z_1, r)$ модели и решения слева наверху, $g_{Fe-Cr}(z_1, r)$ модели и решения справа наверху, снизу сравнение $g_{Fe-Fe}(z_1, r)$ и $g_{Fe-Cr}(z_1, r)$.

Таблица 3.2. Результаты обработки данных модельного эксперимента и модельные данные для структуры $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10.5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$ для второй и третьей координационных сфер.

		Cr-Cr		Cr-Fe		Fe-Cr		Fe-Fe	
		$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$	$r_2, \text{Å}$	$r_3, \text{Å}$
Точка 1	Модель	2.91	4.12	2.88	4.08	2.88	4.08	2.87	4.05
	Решение	2.90	4.14	2.89	4.09	2.88	4.11	2.86	4.07
Точка 2	Модель	2.91	4.12	2.88	4.08	2.88	4.08	2.87	4.05
	Решение	2.90	4.10	2.87	4.07	2.87	4.07	2.87	4.03
Точка 3	Модель	2.91	4.12	-	-	-	-	-	-
	Решение	2.91	4.11	-	-	-	-	-	-

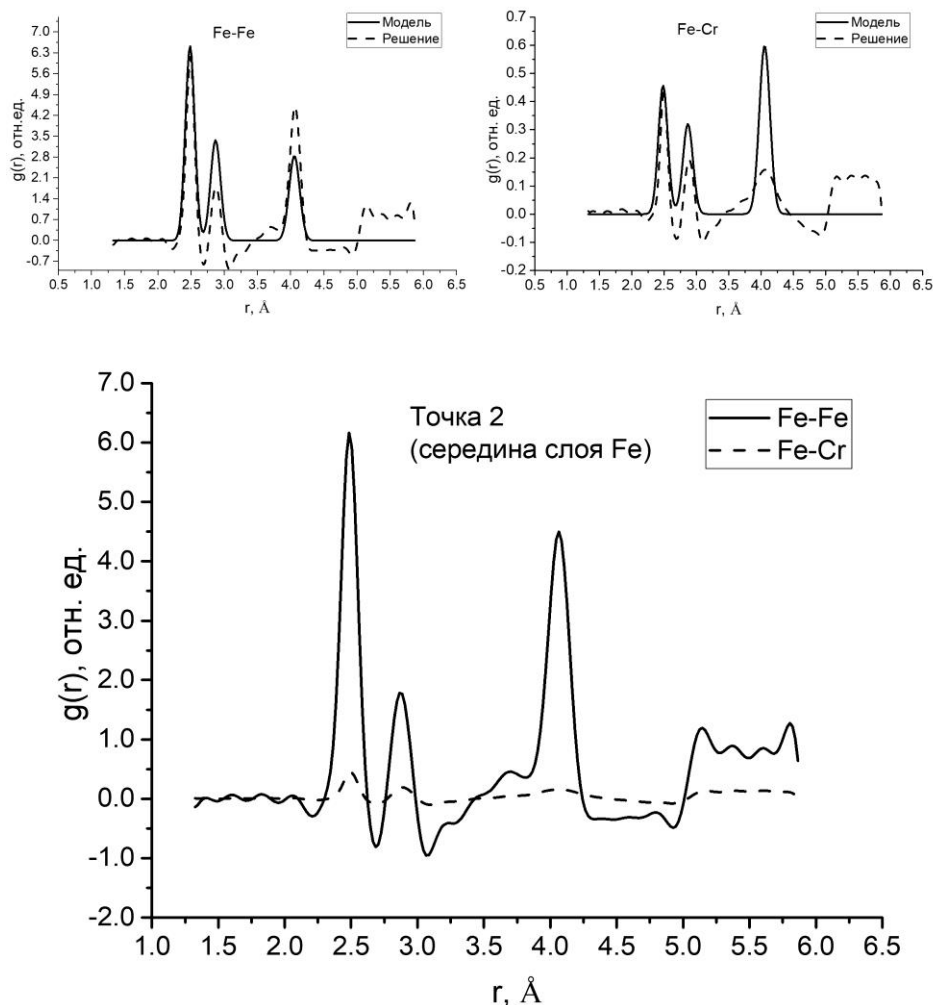


Рисунок 24. Парциальные парные корреляционные функции на К-краю Fe в точке 2 (Слой чистого Fe): $g_{Fe-Fe}(z_2, r)$ модели и решения слева наверху, $g_{Fe-Cr}(z_2, r)$ модели и решения справа наверху, снизу сравнение $g_{Fe-Fe}(z_2, r)$ и $g_{Fe-Cr}(z_2, r)$.

Координационные числа для второй и третьей координационных сфер не определялись, так как их погрешность была бы сопоставима с полученным значением. Численные значения межатомных расстояний, для второй и третьей координационной сфер представлены в таблице 3.2. Исходя из значений, представленных в таблице, были рассчитаны погрешности определения межатомных расстояний. Межатомные расстояния во второй координационной сфере определяются с точностью ($\pm 0.01 \text{ \AA}$), а для третьей ($\pm 0.03 \text{ \AA}$).

Численный модельный эксперимент, представленный в этой главе, показывает возможности разработанного метода получения информации о

локальном атомном строении с разрешением по глубине в слабоконтрастных многослойных наногетероструктурах. Были получены погрешности определения межатомных расстояний и координационных чисел. Этот численный эксперимент также являлся подготовкой для последующей обработки экспериментальных данных аналогичной системы.

Глава 4 Локальное атомное строение многослойной структуры Fe/Cr с разрешением по глубине: экспериментальные результаты

Любой новый метод исследования необходимо проверять с использованием экспериментальных данных. Для экспериментальной апробации разработанного метода была выбрана система, содержащая атомы *Fe* и *Cr*, так как она является классической низкоконтрастной системой, обладающей ГМР эффектом.

Экспериментальную апробацию необходимо проводить на максимально простой системе. Если предполагается, что в исследуемом образце присутствуют одинаковые области и результаты, полученные с помощью нового метода исследования, для них совпадают, то это является еще одним подтверждением работоспособности метода. Поэтому была выбрана пятислойная система, в которой присутствуют два одинаковых бислоя. Буферный слой толщиной $t_{Cr} = 100\text{\AA}$, позволит минимизировать влияние шероховатости подложки на атомное строение многослойной наногетероструктуры [80]. Толщина слоя *Cr* была выбрана $t_{Cr} = 10,5\text{\AA}$, так как она обеспечивает антиферромагнитное упорядочение между слоями *Fe*. Для выбора толщины слоя *Fe* был синтезирован набор пятислойных структур с разными толщинами слоя *Fe* ($t_{Fe} = 1.2 - 8\text{\AA}$). Выбранная система обладает максимальным значением магнитосопротивления (Рисунок 25). Все это определило выбор системы $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$, в качестве исследуемого образца.

Применимость разработанного метода не ограничивается низкоконтрастными системами, либо системами, обладающими ГМР эффектом. Данный метод применим для определения локального атомного строения с разрешением по глубине любых металлических многослойных наногетероструктур.

4.1 Синтез и аттестация многослойной структуры Fe/Cr

Образец многослойной наногетероструктуры был синтезирован в лаборатории электрических явлений Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН. Образец $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ был выращен на монокристаллической подложке Al_2O_3 методом молекулярно-лучевой эпитаксии в условиях сверхвысокого вакуума (давление составляло 10^{-10} Па). Синтез проводился при температуре, определенной, при формировании структуры слоев и интерфейсов с малыми шероховатостями. Толщина слоев Cr была выбрана равной $t_{Cr} = 10,5\text{\AA}$, для обеспечения антиферромагнитного упорядочения соседних слоев Fe в структуре $[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2$. Атомы Fe и Cr осаждалась на буферный слой Cr , толщиной $t_{буфер} = 100\text{\AA}$. Во время осаждения буферного слоя температура подложки постепенно уменьшалась от $T = 300^\circ\text{C}$ до $T = 180^\circ\text{C}$. При этой температуре выращивалась сверхрешетка путем последовательного осаждения слоев $Fe(8\text{\AA})$ и $Cr(10,5\text{\AA})$. Средняя скорость осаждения слоев Cr и Fe составляла $1,5\text{\AA}/\text{мин}$. Значения номинальной толщины слоев Fe и Cr определялось по времени и скорости осаждения атомов Fe и Cr .

После синтеза образец был аттестован на наличие гигантского магниторезистивного эффекта. Магнитосопротивление измерялось стандартным четырехконтактным методом в магнитном поле напряженностью до 90 кЭ. Магнитное поле прикладывалось в плоскости пленки. На рисунке 25 показана эволюция кривых магнитосопротивления для образцов $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(t\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ с разными номинальными толщинами t_{Fe} слоев Fe . Магнитосопротивление рассчитывалось, как $r(H) = [R(H) - R(0)]/R(0)$, где $R(H)$ – электросопротивление при наложении

магнитного поля, $R(0)$ – электросопротивление без магнитного поля. Образец с толщиной $t_{Fe} = 8\text{\AA}$ обладает гигантским магниторезистивным эффектом.

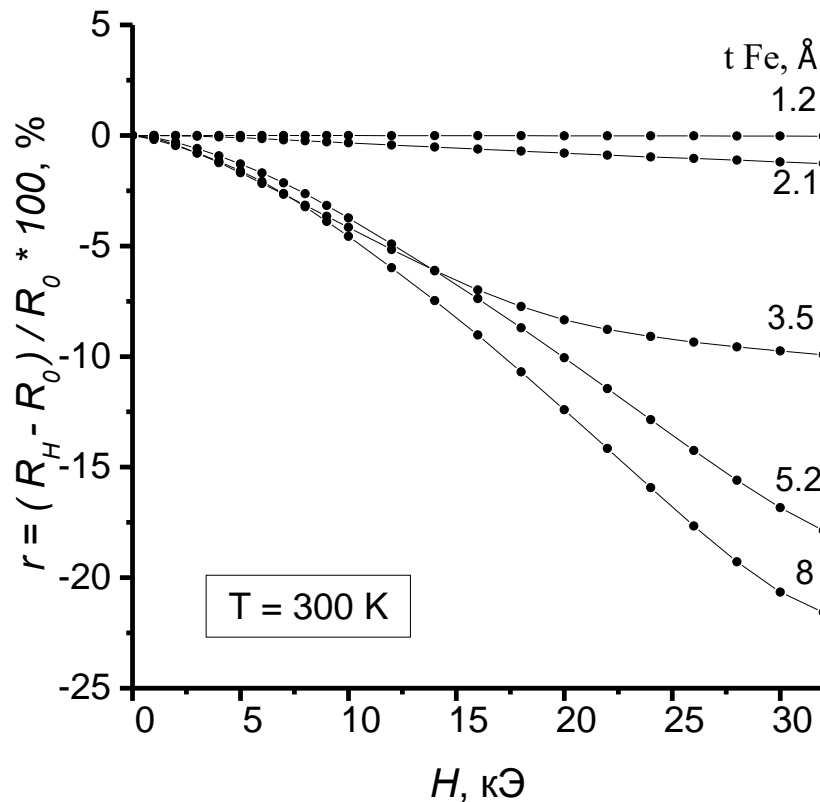


Рисунок 25. Магнитосопротивление $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(t\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Данные получены Ромашевым Л.Н.

Характерной особенностью зависимости $r(H)$ для образцов с тонким слоем Fe ($t_{Fe} = 2,1\text{\AA}$) является его линейность. Следующей важной особенностью «ультратонкой» наноструктуры ($t_5 = 1,2\text{\AA}$, номинальное значение) является очень слабая зависимость их магнитосопротивления от направления внешнего магнитного поля относительно плоскости пленки. Таким образом, толщина слоя Fe существенно влияет на величину ГМР эффекта. Поэтому важно определить не номинальную, а вещественную ширину слоя Fe .

4.2 Рентгеновская рефлектометрия

4.2.1 Выделение зеркального вклада в экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии

Спектры рентгеновской рефлектометрии многослойных пленок содержат информацию о толщинах слоев и шероховатости интерфейса. Приемный детектор рентгеновского дифрактометра имеет конечные размеры, поэтому он собирает как зеркально отраженное, так и диффузно рассеянное от образца излучение. Разделение диффузного и зеркального вклада в спектры рентгеновской рефлектометрии является важной задачей для разработанного метода, так как для получения данных из рентгеновской рефлектометрии в методе используется только зеркально отраженное излучение. С этой целью в работе [81] предложен метод позволяющий выделить зеркальный вклад в экспериментальных спектрах рентгеновской рефлектометрии. Для этого необходимо провести измерения рентгеновской рефлектометрии при одинаковых углах падения излучения, но с разными щелями детектора. Поскольку во всех случаях зеркальный вклад будет одинаковым, это позволит отделить его от диффузного. Метод был использован для анализа экспериментальных данных синтезированного многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

Методика, описанная в работе [81], подразумевает регистрацию сигнала рентгеновской рефлектометрии в геометрии $\theta - 2\theta$ (θ – угол падения рентгеновского излучения на образец). Для ограничения размеров пучка рентгеновского излучения, попадающего на детектор могут использоваться как рентгенооптические щели, так и многоканальный детектор с возможностью изменения размера рабочей области. Полученные спектры можно использовать для вычисления зеркального вклада в рассеяние, так как

в отличие от диффузного, его интенсивность не меняется в зависимости от ширины щели.

В работе [81] представлена система линейных уравнений для интенсивности отражения рентгеновского излучения $I(s, \alpha_i)$, где α_i - количество каналов детектора. Эта система позволяет разделять вклады зеркального отражения $I_{spec}(s)$ и диффузного рассеяния $I_{dif}(s, \alpha_i)$ в экспериментальных данных, полученных для двух разных ширин щели детектора α_i .

$$\begin{cases} I(s, \alpha_1) = I_{spec}(s) + \alpha_1 I_{dif}(s, \alpha_1) \\ I(s, \alpha_2) = I_{spec}(s) + \alpha_2 I_{dif}(s, \alpha_2) \end{cases} \quad (4.1)$$

Из этой системы можно выразить функцию $I_{spec}(s)$. Она запишется в виде:

$$I_{spec}(s) = \frac{1}{\alpha_2 - \alpha_1} (\alpha_2 I(s, \alpha_1) - \alpha_1 I(s, \alpha_2)). \quad (4.2)$$

Для выделения зеркального вклада рентгеновской рефлектометрии исследуемого образца были проведены эксперименты при трех разных размерах щелей.

4.2.2 Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии

Эксперименты по рентгеновской рефлектометрии проводились с использованием специализированного рентгеновского дифрактометра «Panalytical Empyrien Series 2» для линий $K_{\alpha_1}/K_{\alpha_2}$ Co в геометрии параллельного пучка, который был сформирован параболическим зеркалом на основе сверхрешеток W/Si . Высота первичного пучка рентгеновского излучения была ограничена щелью 0,05мм. Вторичное излучение регистрировалось позиционно-чувствительным детектором «PIXel 3D», который обеспечивает разрешение по шкале 2θ не менее $0,0016^\circ$ в режиме фиксированного количества каналов записи. Запись спектров выполнялась

при стандартной геометрии проведения экспериментов $\theta - 2\theta$. Угловой размер одного канала детектора составляет 0,229167 мрад. Были записаны три кривые отражения для углового размера детектора $\alpha_1 = 21$ канал (4,8125 мрад), $\alpha_2 = 15$ каналов (3,4375 мрад) и $\alpha_3 = 7$ каналов (1,604167 мрад), они показаны на рисунке 26. Выделенные зеркальные вклады отражения $I_{spec}(s)$ для трех комбинаций щелей: 1) α_1 и α_3 , 2) α_2 и α_3 , 3) α_1 и α_2 представлены на рисунке 27.

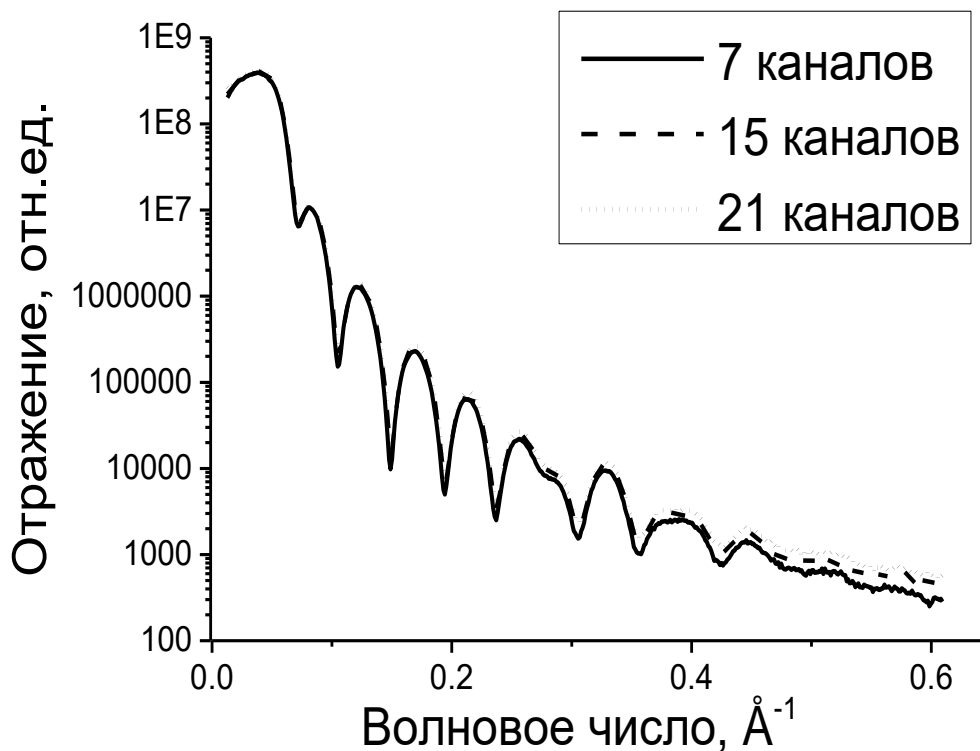


Рисунок 26. Интенсивность сигнала отражения $I(s, \alpha_i)$ для разного размера щелей детектора α_i .

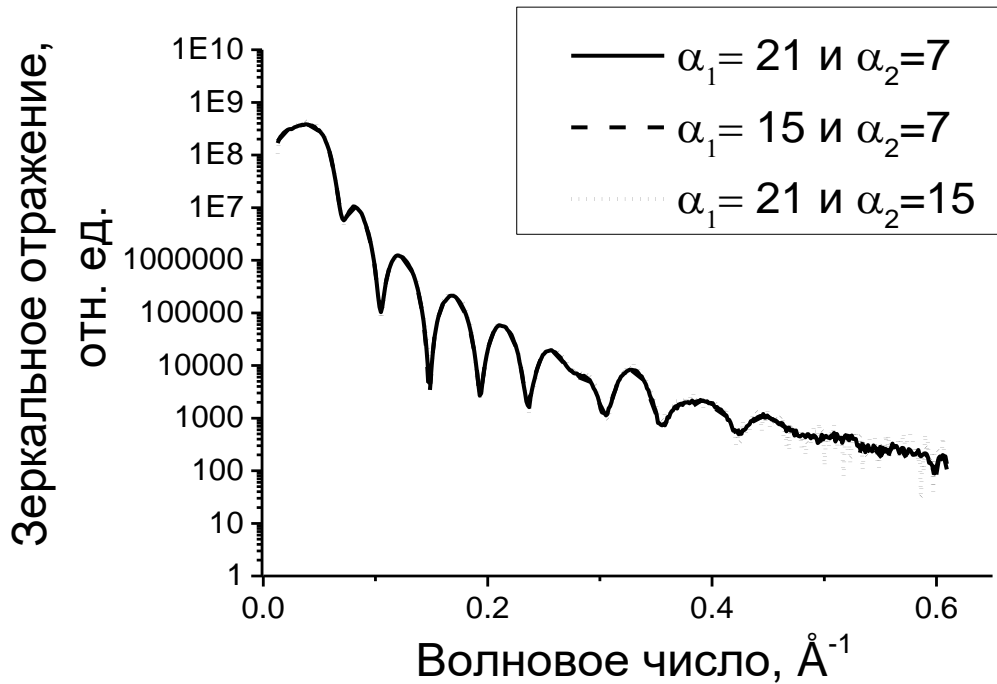


Рисунок 27. Зеркальное отражение $I_{spec}(s)$ для комбинаций: 1) α_1 и α_3 , 2) α_2 и α_3 , 3) α_1 и α_2

4.2.3 Экспериментальные результаты

В результате обработки экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии был получен концентрационный профиль $p_{Cr}(z)$ многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$, который показан на рисунке 28. Ось глубин концентрационного профиля начинается от поверхности образца. Для проверки полученного концентрационного профиля была решена прямая задача рентгеновской рефлектометрии и рассчитан сигнал. Экспериментальная и расчетная кривые зеркального отражения рентгеновского излучения представлены на рисунке 29. R-фактор между рассчитанной и экспериментальной кривыми составляет 6,2%.

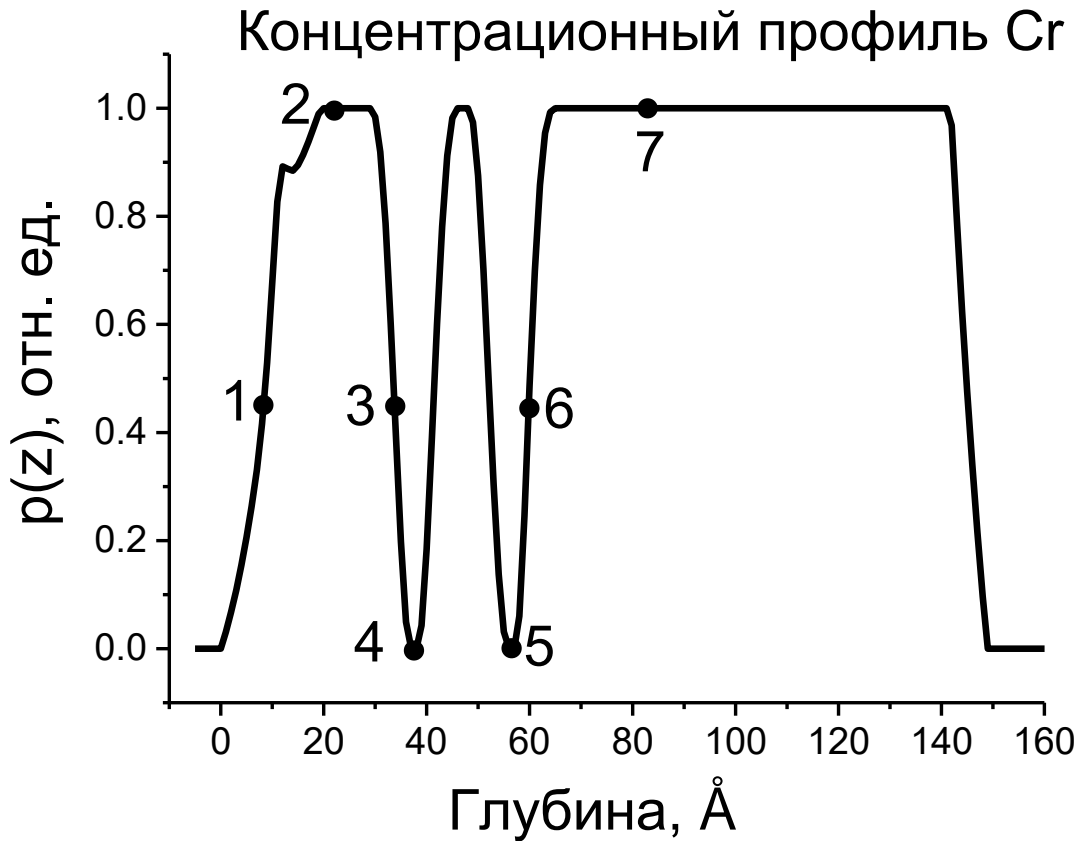


Рисунок 28. Концентрационный профиль $p_{Cr}(z)$ многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10.5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$

Исходя из полученного концентрационного профиля можно сделать выводы о толщинах слоев образца. Окисленная поверхность составляет $20\text{Å} \pm 1\text{Å}$ (включая точки 1,2), первый и второй слои Fe составляют $8\text{Å} \pm 1\text{Å}$, общая толщина синтезированного образца составляет $150\text{Å} \pm 1\text{Å}$. Толщина слоев рассчитывалась, как ширина линии, соединяющей середины интерфейсов. Полученные толщины слоев соответствуют номинальным толщинам образца, это показывает, что с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии удалось получить высококачественную многослойную структуру, которая пригодна для апробации разработанного алгоритма.

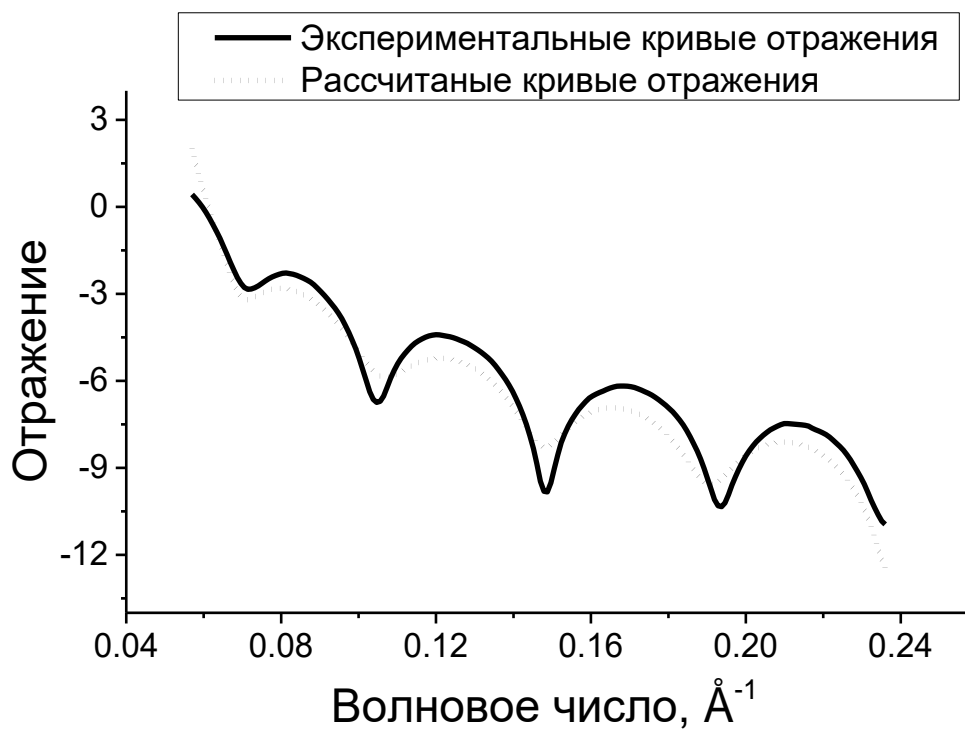


Рисунок 29 Экспериментальные и расчетные кривые зеркального отражения $I_{spec}(s)$.

4.3 EXAFS – спектроскопия с угловым разрешением

4.3.1 Постановка эксперимента по EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением

Измерения EXAFS-спектроскопии с угловым разрешением проводились на станции «ФАЗА» Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Рентгенооптическая схема станции «ФАЗА» представлена на рисунке 30.

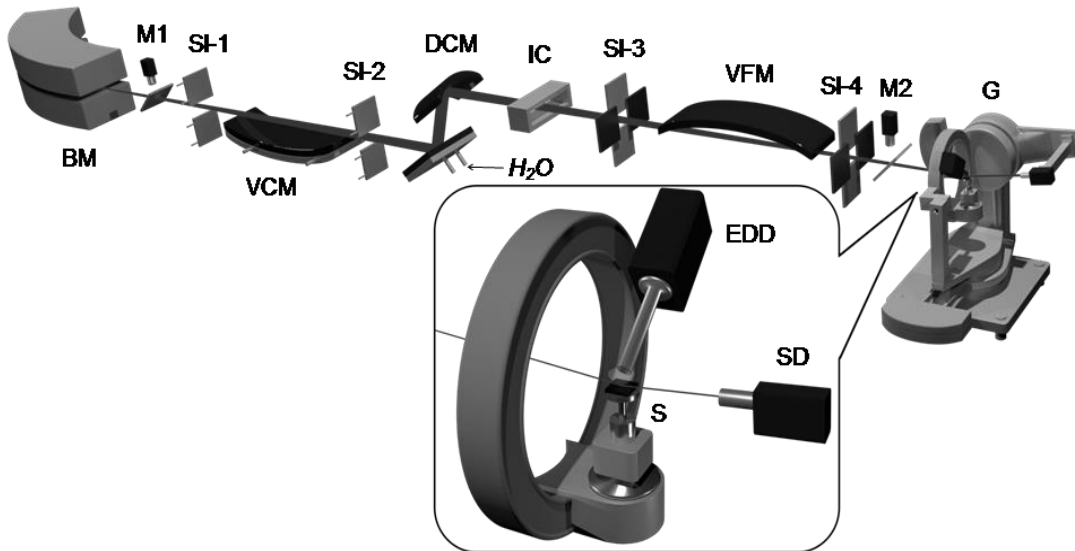


Рисунок 30. Рентгенооптическая схема станции «ФАЗА».

Рентгенооптическая схема включает в себя: изгибающий магнит (BM), вертикальное зеркало коллиматор с водяным охлаждением (VCM), двухкристальный монохроматор Si(111) с двойным кривым вторым кристаллом для фокусировки синхротронного излучения в горизонтальной плоскости (DCM), вертикальное фокусирующее зеркало (VFM) и набор щелей (SI-1,2,3,4). Пучок рентгеновского излучения проходил через ионизационную камеру (IC) и контролировался детекторами (M1) и (M2). Исследованный образец (S) помещали на гониометр «Huber-5021» (G). Кривые отражения измерялись сцинтилляционным детектором (SD) в режиме $\theta - 2\theta$. Спектры EXAFS были получены в флуоресцентном режиме при пяти различных углах падения пучка синхротронного излучения (в диапазоне 1-15 градусов) с использованием энергодисперсионного детектора «Bruker XFlash QUAD 5040» (EDD).

Проводили эксперимент с тонкой пленкой $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ при комнатной температуре. Спектры поглощения в режиме флуоресцентного излучения K -краев атомов Cr и Fe снимались при разных углах падения рентгеновского излучения на образец ($\varphi_l =$

1°; 2°; 3,85°; 7,55°; 15°), они показаны на рисунке 31. Угол выхода флуоресцентного излучения был постоянным в процессе накопления данных.

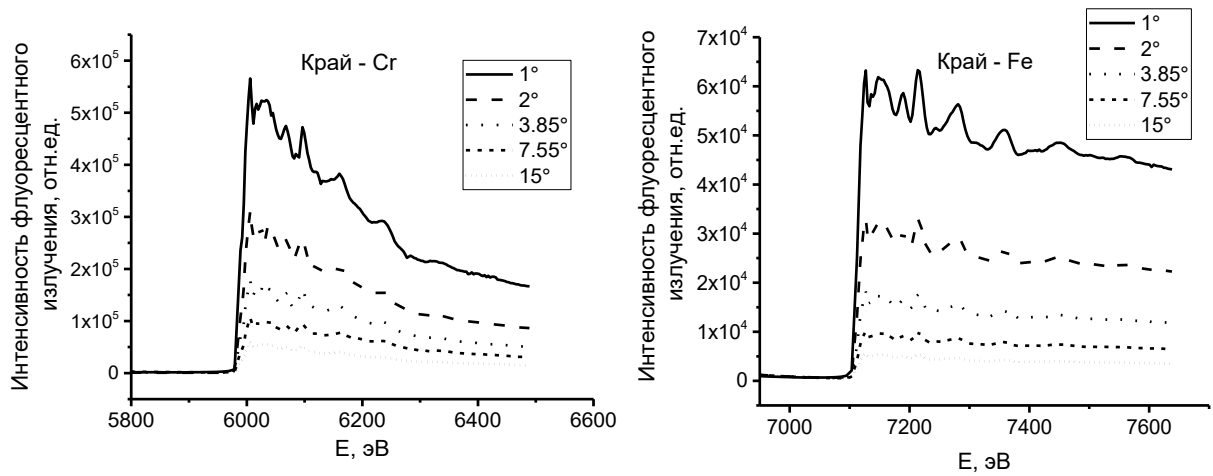


Рисунок 31. Спектры флуоресценции $K\alpha$ многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Спектры сняты при разных углах падения рентгеновского излучения: край Cr (слева); край Fe (справа).

В трехмерном виде интенсивность $I_f(E, \varphi)$ флуоресцентного излучения, нормированная на интенсивность падающего пучка представлена на рисунке 32.

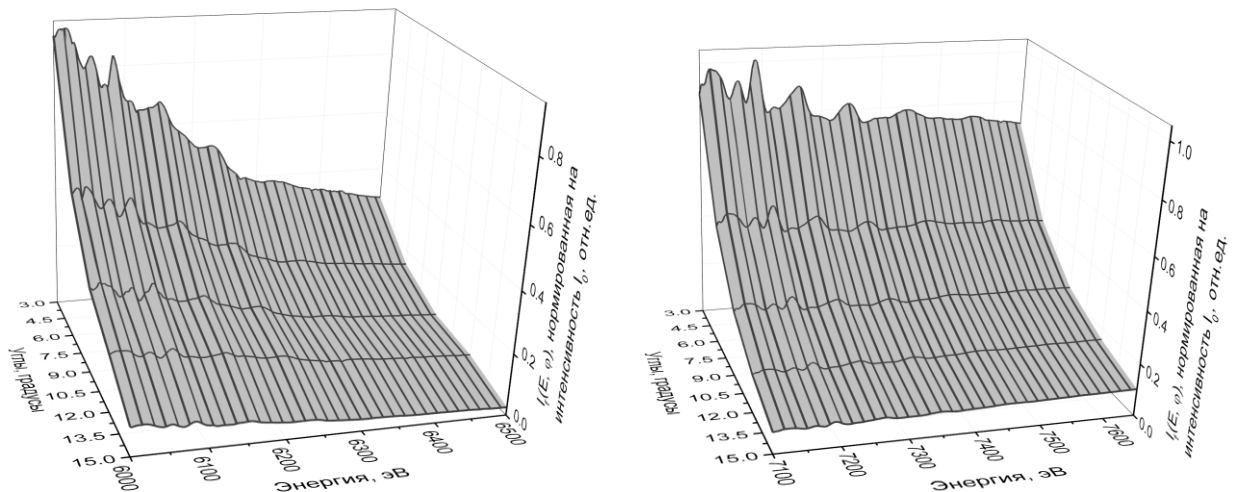


Рисунок 32. Интенсивность флуоресцентного излучения $I_f(E, \varphi)$, нормированная на интенсивность падающего пучка для К-края поглощения Cr (слева) и Fe (справа)

4.3.2 Локальное атомное строение многослойной наногетероструктуры с разрешением по глубине

Нормированная интенсивность флуоресцентного излучения и концентрационный профиль образца использовались в качестве входных данных для уравнения (2.20). В результате решения обратной задачи, в соответствии с математическим алгоритмом предложенного метода были получены $\mu_{Cr}^f(z, E)$ и $\mu_{Fe}^f(z, E)$, которые представлены на рисунке 33. Для достижения минимального влияния регуляризации при решении было проведено 30 итераций.

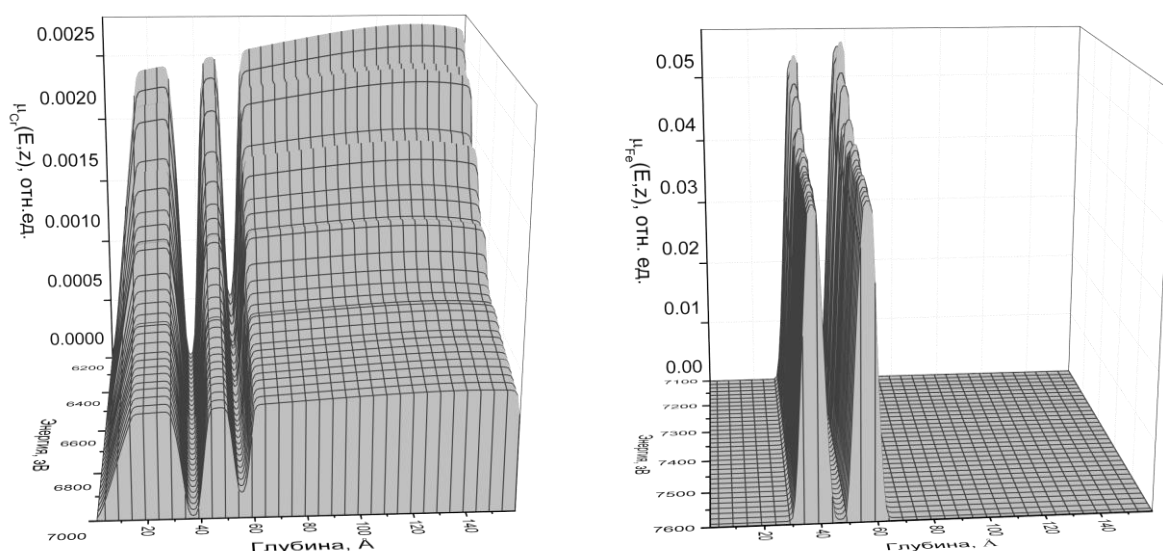


Рисунок 33. Коэффициенты поглощения $\mu_{Cr}^f(z, E)$ и $\mu_{Fe}^f(z, E)$ образца на К-краю поглощения *Cr* (слева) и *Fe* (справа).

Функции $\mu_{Cr}^f(z, E)$ и $\mu_{Fe}^f(z, E)$ отражают пятислойную структуру исследуемой системы вдоль оси z . Можно четко видеть области, где $\mu_{Fe}^f(z, E) = 0$, также отчетливо наблюдаются интерфейсные области (области с переменными амплитудами). Тенденция роста коэффициентов поглощения при изменении глубины образца, объясняется влиянием регуляризирующей матрицы, это не вносит дополнительную погрешность в определение межатомных расстояний.

Далее были получены нормированные осциллирующие части $\chi_{Cr}(z, k)$ и $\chi_{Fe}(z, k)$, в соответствии с алгоритмом метода. Для последующего решения были выделены сечения $\chi_{Cr}(z, k)$ и $\chi_{Fe}(z, k)$ на глубинах обозначенных точками 1-7 на концентрационном профиле образца на рисунке 28. Точка 1 соответствует поверхности образца. Точки 2, 7 – слои *Cr*; точки 3, 6 – интерфейсные области между слоями *Cr* и *Fe*; 4, 5 – слои *Fe*. Выбор точек в схожих областях был обусловлен тем, что это первая проверка предложенного метода исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине на эксперименте. Совпадение информации о локальной атомной структуре в схожих областях с учетом погрешности метода позволит показать его возможность работы с экспериментальными данными. Информация, полученная в точке 1 позволит судить о типе оксида, который присутствует на поверхности образца.

Край *Cr*: Нормированные осциллирующие части $\chi_{Cr}(z, k)$ для образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ показаны на рисунке 34.

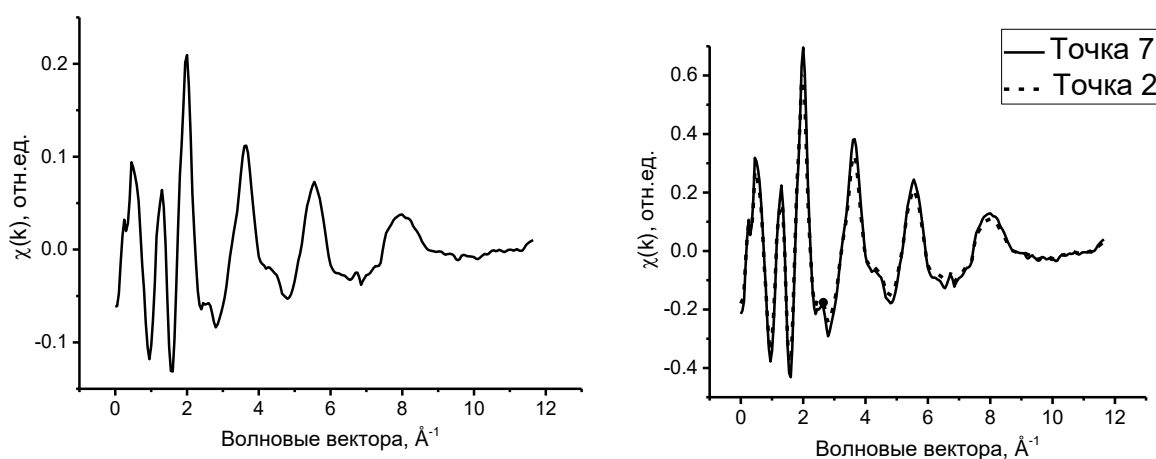


Рисунок 34. Нормированные осциллирующие части $\chi_{Cr}(z_i, k)$ для образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$, для точки 1(слева), для точек 2 и 7 (справа).

В результате решения уравнений Фредгольма первого рода для этих функций определяются две парциальные парные корреляционные функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrO}(r)$ для точки 1; и функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrFe}(r)$ для остальных точек в слоях *Cr*.

Опыт получения локального атомного строения оксидов в работе, описанной в приложении 1, показал, что наибольшей проблемой в определении функции $g_{CrO}(r)$ является то, что область максимального поглощения кислорода лежит в области 2Å в пространстве волновых векторов k , это приводит к неустойчивости решения. По этой причине сложно проводить итеративную процедуру. Это приводит к тому, что в качестве решения принимается тихоновское, которое дает точную информацию только о межатомных расстояниях.

Для того, чтобы наглядно сравнить, полученные на поверхности образца функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrO}(r)$, с известным соединением Cr , были рассчитаны подобные функции с помощью построенной модели атомной решетки CrO . В качестве модели был выбран CrO , так как он обладает самой простой кристаллической решеткой со структурой каменной соли ($NaCl$). Моделирование решетки было выполнено аналогично твердому раствору $NiZnO$, описанному в приложении Приложении 1. На рисунке 35 видно, что полученные из эксперимента функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrO}(r)$ обладают максимумами отличными по положению от модельных функций. Численные значения полученные при обработке экспериментальных данных представлены в таблице 4.1.

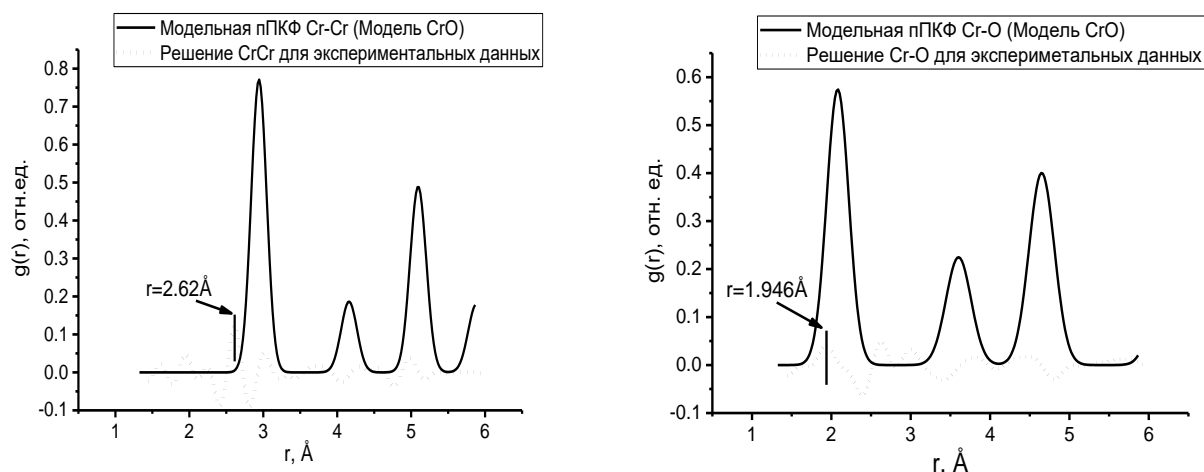


Рисунок 35. Парциальные парные корреляционные функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrO}(r)$ полученные при обработке экспериментальных данных и при моделировании CrO со структурой $NaCl$ в точке 1.

Таблица 4.1. Межатомные расстояния $Cr-Cr$ и $Cr-O$, полученные при обработке экспериментальных данных и теоретические значения для Cr_2O_3 .

пПКФ	Экспериментальные данные	Теоретическое значение Cr_2O_3
Cr-Cr	2,62 Å ($\pm 0.01\text{Å}$)	2,65 Å
Cr-O	1,95 Å ($\pm 0.01\text{Å}$)	1,97 Å

Видно, что межатомные расстояния близки к теоретическим значениям межатомных расстояний Cr_2O_3 . Данные теоретических значений межатомных расстояний взяты из [82]. Это позволяет говорить о том, что на поверхности образца присутствует Cr_2O_3 , а не CrO , вплоть до точки 2. Модель атомной структуры оксида Cr_2O_3 не была построена, так он обладает довольно сложной для моделирования атомной структурой корунда (пространственная группа $R\bar{3}c$). В точке 2 отсутствуют атомы кислорода. Это хорошо видно на рисунке 36, так как функция $g_{CrO}(r)$ колеблется вблизи нуля. Таким образом, толщина окисленного слоя в 20Å достаточна для защиты слоя железа от окисления всего образца.

Численные результаты, полученные при обработке экспериментальных данных на К-краю поглощения Cr в точках 2 и 7 представлены в таблице 4.2.

Полученные данные о межатомных расстояниях совпадают с учетом погрешности с теоретическими данными для первой, второй и третьей координационных сфер. Значения погрешности метода были определены в параграфе 3.2.3. Отсутствие значений в таблице, говорит о том, что эти функции при решении обратной задачи находились в области нуля.

Численные результаты, полученные при обработке экспериментальных данных на К-краю поглощения *Cr* в точках 2 и 7 представлены в таблице 4.2. Полученные данные о межатомных расстояниях совпадают с учетом погрешности с теоретическими данными для первой, второй и третьей координационных сфер. Значения погрешности метода были определены в параграфе 3.2.3. Отсутствие значений в таблице, говорит о том, что эти функции при решении обратной задачи находились в области нуля.

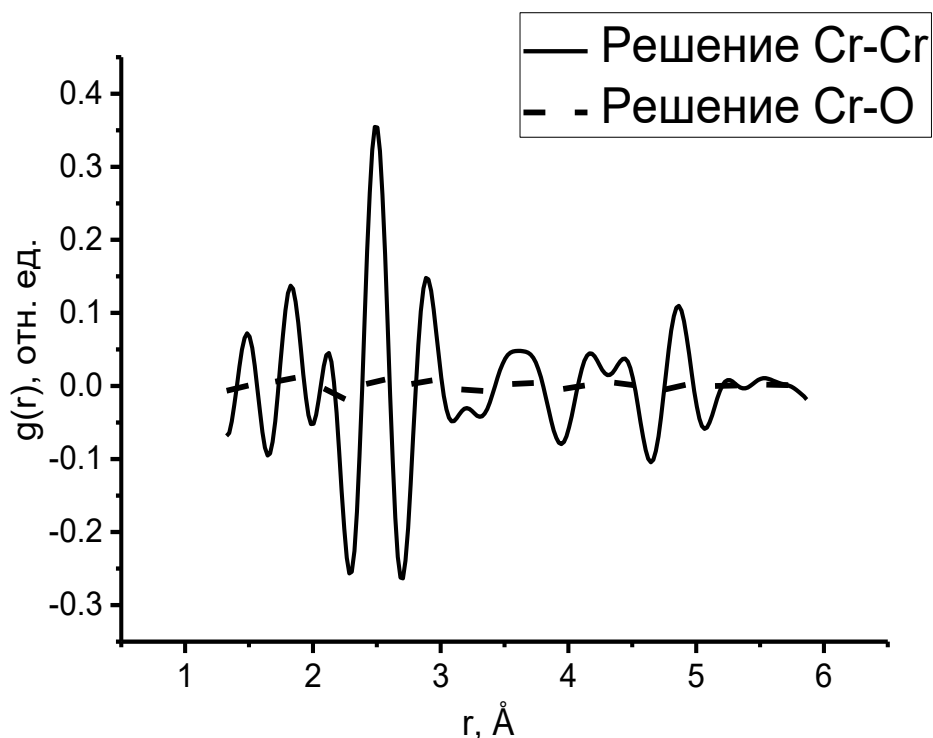


Рисунок 36. Парциальные парные корреляционные функции $g_{CrCr}(r)$ и $g_{CrO}(r)$ для точки 2 многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10.5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$.

Таблица 4.2. Результаты экспериментального исследования локальной атомной структуры, вокруг атомов Cr (межатомное расстояние r_i , число ближайших соседей n_i в разных точках глубины для многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

	Точка 2	Точка 7	Cr ОЦК решетка
Cr – Cr, r_1 , \AA	2.51 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.51 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.52
Cr – Cr, N_1 , ат.	6.98 (± 2)	7.11 (± 2)	8
Cr – Fe, r_1 , \AA	-	-	-
Cr – Fe, N_1 , ат.	-	-	-
Cr – Cr, r_2 , \AA	2.90 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.90 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.91
Cr – Fe, r_2 , \AA	-	-	-
Cr – Cr, r_3 , \AA	4.14 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.15 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.12
Cr – Fe, r_3 , \AA	-	-	-

Край Fe: Обработка данных для края Fe происходила в точках 3, 4, 5, 6, так как в них присутствуют атомы Fe . Нормированные осциллирующие части $\chi_{Fe}(z_i, E)$ выделенные для точек по глубине, в которых будет проводиться исследование представлены на рисунке 37.

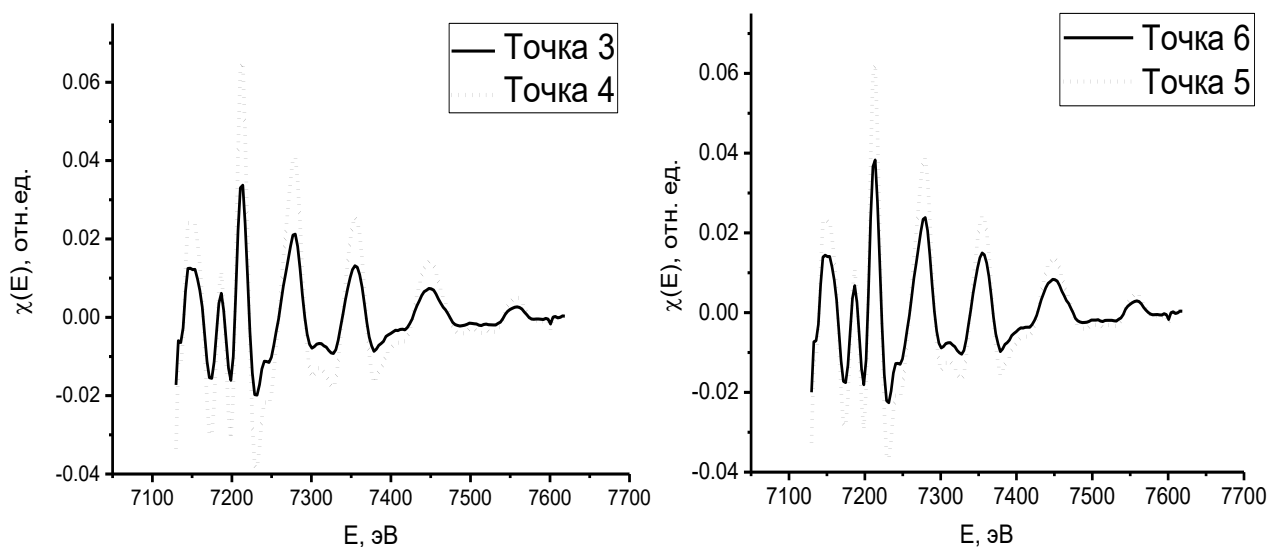


Рисунок 37. Нормированные осциллирующие части $\chi_{Fe}(z_i, E)$ для образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$ в точках по глубине 3, 4 (слева) и 5, 6 (справа).

На рисунке хорошо видно, что в обеих точках на интерфейсах функция $\chi_{Fe}(z_i, E)$ меньше по амплитуде чем $\chi_{Cr}(z_i, E)$, это означает, что в этой области меньше атомов Fe . Также на рисунке заметно, что характеры и амплитуды осцилляций подобных точек (3 и 6; 4 и 5) приблизительно

совпадают, что свидетельствует о том, что глубины для точек, в которых будет происходить сравнение полученных данных выбраны правильно. Полученные при решении парциальные парные корреляционные функции приведены на рисунке 38.

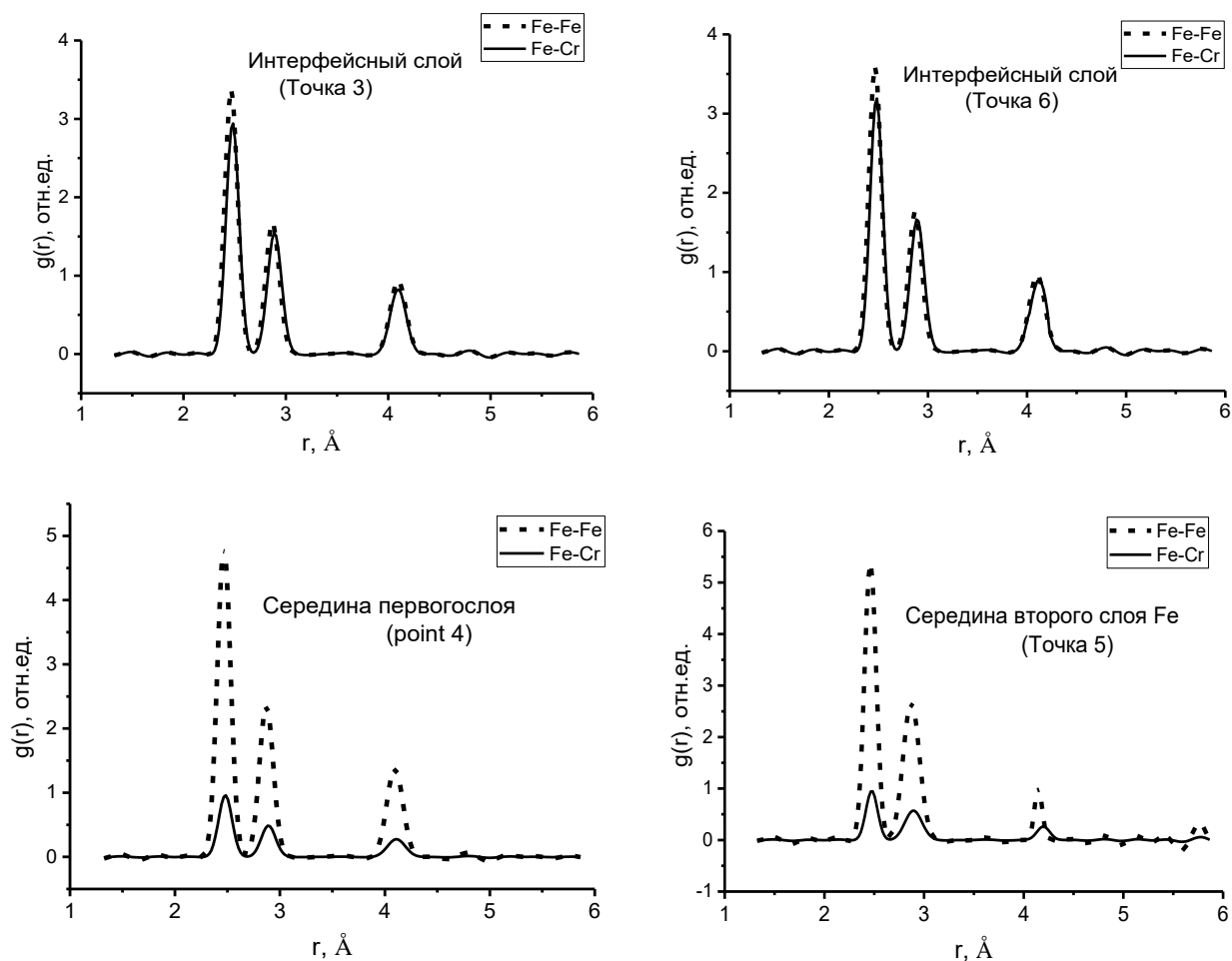


Рисунок 38. Парциальные парные корреляционные функции $g_{Fe-Fe}(z, k)$, $g_{Fe-Cr}(z, k)$ для четырех различных точек по глубине многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{Å})/[Fe(8\text{Å})/Cr(10,5\text{Å})]_2/Cr(20\text{Å})$.

Численные результаты представленные в таблице 4.3, свидетельствуют о том, что предложенный метод с высокой точностью позволяет получить информацию об как об интерфейсных слоях, так и о чистых слоях. Видно, что межатомные расстояния в первой и второй координационных сферах совпадают во всех четырех точках, также они совпадают с табличными значениями для чистого образца Fe . Координационные числа позволяют судить о соотношении количества атомов в интерфейсной области образца и в чистом слое. Погрешность определения координационных чисел (± 2 атома)

следует относить к сумме координационных чисел для пары атомов *Fe-Fe* и *Fe-Cr*. Разница межатомных расстояниях превышающая указанную точность в третьей координационной сфере может возникнуть:

1. Из-за случайного разброса атомов *Fe* и *Cr* в интерфейсной области в процессе синтеза многослойной структуры;
2. Шероховатости интерфейсной области, которая частично наследуется от шероховатости подложки;
3. Наличие других дефектов, линейные размеры которых существенно превышают межатомные расстояния в системе.

Тем не менее, полученные результаты предлагают исчерпывающую информацию о локальном атомном строении с разрешением по глубине, которая в дальнейшем может применяться для моделирования не только атомной, но и магнитной, и электронной структуры.

Таблица 4.3. Результаты экспериментального исследования локальной атомной структуры, вокруг атомов *Cr* (межатомное расстояние r_i , число ближайших соседей n_i в разных точках глубины для многослойного образца $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$.

	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6	Fe ОЦК решетка
Fe-Fe, $r_1, \text{\AA}$	2.48 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2,48 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.48 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.48 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.48
Fe-Fe, $N_1, \text{ат.}$	3.2	5.7	5.9	3.6	8
Fe-Cr, $r_1, \text{\AA}$	2.49 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2,49 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.49 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.49 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	-
Fe-Cr, $N_1, \text{ат.}$	3.0	1.6	1.3	3.2	-
Fe-Fe, $r_2, \text{\AA}$	2.87 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2,87 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.87 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.87 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.87
Fe-Cr, $r_2, \text{\AA}$	2.89 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2,89 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.89 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	2.89 ($\pm 0.01\text{\AA}$)	-
Fe-Fe, $r_3, \text{\AA}$	4.12 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4,14 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.09 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.10 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.05
Fe-Cr, $r_3, \text{\AA}$	4.13 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.16 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.14 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	4.13 ($\pm 0.03\text{\AA}$)	-

Заключение

В ходе выполнения работы разработан модельно-независимый метод исследования локальной атомной структуры слоев, интерфейсов и поверхности многослойных наногетероструктур, объединяющий рентгеновскую рефлектометрию и EXAFS-спектроскопию с угловым разрешением. Подробно описан математический аппарат разработанного метода.

Разработанный метод апробирован на модельной системе $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10.5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Показано, что он позволяет получить межатомные расстояния для первой и второй координационных сфер на выбранной глубине с точностью ($\pm 0,01\text{\AA}$), а для третьей координационной сферы ($\pm 0,03\text{\AA}$). Информацию о локальном атомном строении образца по глубине можно получать с шагом 2\AA .

Впервые из экспериментальных данных получена информация о локальном атомном строении слоев, интерфейсов, поверхности для низкоконтрастной системы с перекрывающимися координационными сферами $Al_2O_3/Cr(100\text{\AA})/[Fe(8\text{\AA})/Cr(10,5\text{\AA})]_2/Cr(20\text{\AA})$. Показано, что на поверхности образца присутствует Cr_2O_3 . Толщина поверхностного слоя образца оказалась равной $20\text{\AA} \pm 1\text{\AA}$. Полученные толщины слоев соответствуют номинальным толщинам образца; это еще раз подтверждает, что метод молекулярно-лучевой эпитаксии дает высококачественные структуры, которые можно использовать для апробации нового метода исследования.

Для получения структурных характеристик был использован эффективный метод решения обратных некорректных задач - метод регуляризации Тихонова, а для решения нелинейных задач применялся алгоритм Левенберга-Марквардта.

Разработанный метод исследования локального атомного строения с разрешением по глубине планируется применить для изучения локальной атомной структуры многослойных наногетероструктур Fe/Cr с различными толщинами слоев, а также для сверхрешеток с большим числом пар слоев.

Разработанный метод позволяет определять распределение атомов в слоях, интерфейсах и на поверхности синтезированных многослойных наногетероструктур.

С помощью математического формализма, описанного в главе 2, может быть получена зависимость от глубины для данных угловой фотоэмиссии и рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма.

Полученная в ходе работы информация о структурных характеристиках многослойной наногетероструктуры может быть использована для установления связи между атомным строением металлических многослойных наногетероструктур и магнитотранспортными свойствами.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность научному руководителю Бабанову Юрию Александровичу за неоценимую помощь на всех этапах работы, за веру в успех этой деятельности, нацеливание на результат и огромную моральную поддержку. Автор очень признателен Саламатову Юрию Александровичу за множество ценных замечаний, способствовавших улучшению изложения. Автор искренне благодарит Николая Георгиевича Бебенина за обсуждение результатов и исключительно полезные и познавательные беседы. Огромное спасибо Миляеву Михаилу Анатольевичу за изготовление исследуемой многослойной наногетероструктуры. Также огромное спасибо Зубавичусу Яну Витаутасовичу и Мухамеджанову Энверу Хамзиевичу за неоспоримую помощь в проведении экспериментов по EXAFS-спектроскопии на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов». Большое спасибо Ромашеву Лазарю Николаевичу за проведение экспериментов по исследованию магнитосопротивления, Кравцову Евгению Алексеевичу и Рябухиной Марине Викторовне за проведение экспериментов по рентгеновской рефлектометрии. Спасибо Девятерикову Денису Игоревичу за помощь в обработке экспериментов рентгеновской рефлектометрии и обсуждении полученных результатов. И, конечно, огромное спасибо Владимиру Васильевичу Устинову за правильные и нужные советы, необходимую помощь и доверие.

Список работ автора

Статьи

- A1. Babanov Yu. A. Interatomic distances for overlapping shells in disordered systems: model-less approach / Yu. A. Babanov, D. A. Ponomarev, Yu. A. Salamatov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – Vol. 430, №1. –P. 012118.
- A2. Бабанов Ю.А. Визуализация атомного строения твердых растворов со структурой NaCl / Бабанов Ю.А., Пономарев Д.А., Устинов В.В. // *Физика твёрдого тела*. — 2015. — Т. 57, №4. — С. 700—703.
Перевод: Visualization of the atomic structure of solid solutions with the NaCl structure / Yu. A. Babanov, D. A. Ponomarev, V. V. Ustinov // *Physics of the Solid State*. — 2015. — Vol. 57, №4. — P. 717—721.
- A3. Структурная характеристика мультислойных наноструктур Cr/Gd/Cr и Cr/Gd/Fe/Cr по данным рентгеновской рефлектометрии / Бабанов Ю.А., Саламатов Ю.А., Пономарев Д.А., Наумова Л.И., Проглядо В.В., Миляев М.А., Устинов В.В. // *Физика металлов и металловедение*. — 2015. — Т. 116. — С. 1173—1184.
Перевод: Structural Characterization of Cr/Gd/Cr and Cr/Gd/Fe/Cr Multilayer Nanostructures by Xray Reflectometry / Yu. A. Babanov, Yu. A. Salamatov, D. A. Ponomarev, L. I. Naumova, V. V. Proglyado, M. A. Milyaev, V. V. Ustinov // *Physics of Metals and Metallography*. — 2015. —Vol. 116. — P. 1116—1126.
- A4. Local atomic structure of solid solutions with overlapping shells by EXAFS: The regularization method / Yu.A. Babanov, D.A. Ponomarev, V.V. Ustinov, A.N. Baranov, Ya.V. Zubavichus // *J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena*. — 2016. — Vol. 211. — P. 1—11.

- A5. Striking anomalies in the shape of Mössbauer spectra measured near “magnetic” Bragg reflection from [Fe/Cr] multilayer / Andreeva M.A., Chumakov A.I., Smirnov G.V., Babanov Y.A., Devyaterikov D.I., Goloborodsky B.Y., Ponomarev D.A., Romashev L.N., Ustinov V.V., Ruffer R. // *Hyperfine Interaction*. — 2016. — Vol. 237, № 1. — P. 25—33.
- A6. Local atomic structure of Fe/Cr multilayers: Depth-resolved method / Babanov Yu. A., Ponomarev D. A., Devyaterikov D. I., Salamatov Yu. A., Romashev L. N., Ustinov V. V., Vasin V. V., Ageev A. L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 440. — P. 203—206.
- A7. Babanov Yuri. Interatomic distances for overlapping shells in disordered systems: model-less approach/ Yuri Babanov, Dmitry Ponomarev and Yuri Salamatov. // *Abstracts of 15-th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), 22-28 July 2012*. — Beijing, China, 2012. — P. 32.
- A8. Бабанов Ю.А. Анализ искажений локальной атомной структуры твердых растворов по данным EXAFS спектроскопии, Екатеринбург/ Ю.А.Бабанов, Д.А.Пономарев, В.В.Устинов // Тезисы докладов XIII Международной конференции дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ‘ДСМСМС-2014’, Екатеринбург, 7-11 сентября, 2014. – Екатеринбург, Россия, 2014. – С. 163.
- A9. Babanov Yuri. Atomic Structure of solid solutions by EXAFS and X-ray diffraction / Yuri Babanov, Dmitry Ponomarev // *Abstracts of 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS16), Karlsruhe, 23-28 August 2015*. – Karlsruhe, Germany, 2015. – P. 1.

- A10. Babanov Yuri A. Local atomic structure of Fe/Cr multilayers: depth-resolved method. / Yuri A. Babanov, Dmitry A. Ponomarev, Denis I. Devyaterikov, Ya.A. Salamatov, M.A. Milyaev, Lazar N. Romashev, Vladimir V. Ustinov, V.V. Vasin, A.L. Ageev. // Abstracts of VI Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2016), 15-19 August 2016, Krasnoyarsk, Russia. – Krasnoyarsk, Russia, 2016. – P. 452.
- A11. Andreeva Marina A. Field-temperature evolution of the magnetic state of $\text{Fe}(1.2 \text{ \AA})/\text{Cr}(10.5 \text{ \AA})_{30}$ structure by Mössbauer reflectometry with synchrotron radiation / Marina A. Andreeva, Roman A. Baulin, Aleksandr I. Chumakov, Rudolf Ruffer, Gennadii V. Smirnov, Yuri A. Babanov, Denis I. Devyaterikov, Boris Yu. Goloborodsky, Dmitry A. Ponomarev, Lazar N. Romashev, Vladimir V. Ustinov // Abstracts of VI Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2016), 15-19 August 2016, Krasnoyarsk, Russia. – Krasnoyarsk, Russia, 2016. – P. 451.
- A12. Babanov Yu.A. New possibilities in studying of the local atomic structure of multilayer nanoheterostructure films: numerical experiments / Yu.A. Babanov, D.I. Devyaterikov, D.A. Ponomarev, Yu.A. Salamatov, L.N. Romashev, M.A. Milyaev, V.V. Ustinov, V.V. Vasin, A.L. Ageev // Тезисы доклада V Международной научной конференции «наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина» (НАНО-2016), 22-25 ноября 2016, Минск, Беларусь. – Минск, Беларусь, 2016. – С. 1.
- A13. Пономарев Д.А. Изучение локальной атомной структуры твердых растворов NiZnO / Пономарев Д.А., Бабанов Ю.А. // Тезисы докладов всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики

конденсированного состояния вещества (СПФКС-12), Екатеринбург, ноябрь 2011 г. – Екатеринбург, Россия, 2011 - С. 87.

- A14. Пономарев Д.А. Межатомные расстояния для перекрывающихся сфер в твердых растворах NiZnO / Пономарев Д.А., Бабанов Ю.А., Саламатов Ю.А. // Тезисы докладов всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-13), Екатеринбург, ноябрь 2012 г. - Екатеринбург, Россия, 2012 - С. 130.
- A15. Пономарев Д.А. Моделирование искажений кристаллической решетки в твердых растворах NiZnO / Пономарев Д.А., Бабанов Ю.А., Саламатов Ю.А. // Тезисы докладов всероссийской молодежной школы-семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС-14), Екатеринбург, ноябрь 2013 г. – Екатеринбург, Россия, 2013 - С. 258.
- A16. Локальные искажения кристаллической решетки в твердых растворах NiZnO: ограниченный хаос / Пономарев Д.А., Бабанов Ю.А., Саламатов Ю.А., Устинов В.В. // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников (Полупроводники-2013), Санкт-Петербург, сентябрь 2013 г. – Санкт-Петербург, Россия, 2013. – С. 338.
- A17. Бабанов Ю.А. Искажения локальной атомной структуры твердых растворов по данным EXAFS спектроскопии: эксперимент, решение системы двух интегральных уравнений и математическое моделирование / Ю.А.Бабанов, Д.А.Пономарев, В.В.Устинов // Совещание и молодёжная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014), С.-Петербург, 27-31 октября, 2014. – Санкт-Петербург, Россия, 2014. – С. 163.

- A18. Определение локального атомного строения с разрешением по глубине металлических мультислойных наногетероструктур: комплементарное применение методов рентгеновской рефлектометрии и EXAFS-спектроскопии / Д.А. Пономарев, Ю.А. Бабанов, Д.И. Девятериков, Ю.А.Саламатов, Л.Н. Ромашев, В.В. Устинов, В.В. Васин, А.Л.Агеев. // Тезисы на VI-ую Всероссийскую конференцию по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО-2016) , г.Москва, 22-25 ноября 2016 года. – Москва, Россия, 2016 – С. 581 – 582.

Список литературы

1. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers / P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol.57, № 19. – P. 2442–2445.
2. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices / M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – Vol.61, № 21. – P. 2472–2475.
3. Parkin S.S.P. Origin of enhanced magnetoresistance of magnetic multilayers: Spin-dependent scattering from magnetic interface states / S. S. P. Parkin // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol.71, № 10. – P. 1641–1644.
4. Relation between interface roughness and giant magnetoresistance in MBE-grown polycrystalline Fe/Cr superlattices / P. Beliën, R. Schad, C. D. Potter, G. Verbanck, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol.50, № 14. – P. 9957–9962.
5. Domains and interface roughness in Fe/Cr multilayers: influence on the GMR effect / H. Lauter, V. Lauter-Pasyuk, B. Toperverg, L. Romashev, M. Milyaev, T. Krinitsina, E. Kravtsov, V. Ustinov, A. Petrenko, V. Aksenov // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 258–259. – P. 338–341.
6. Effect of interface structure on magnetic and magnetoresistive properties of Fe/Cr multilayers / V. V. Ustinov, L. N. Romashev, T. P. Krinitsina, E. A. Kravtsov, M. A. Milyaev, A. V. Semerikov, V. A. Tsurin, N. V. Kourtina // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – Vol. 240, № 1–3. – P. 511–513.
7. Daillant J. X-ray and neutron reflectivity: principles and applications. / J. Daillant, A. Gibaud – Springer, 2008. – 347 p.
8. Немошкаленко В.В. Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии / В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин – Наукова думка, 1974. – 384 с.
9. Koningsberger D.C. X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES / D. C. Koningsberger, R. Prins – John Wiley and Sons, New York, NY, 1988. – 688 p.

10. Teo, K B. EXAFS: basic principles and data analysis / Teo, B. K – Springer Science & Business Media, 2012. – 349 p.
11. Evidence of the oxygen vacancies-induced room-temperature ferromagnetism in the $(\text{In}_{0.97-x}\text{Fe}_x\text{Sn}_{0.03})_2\text{O}_3$ films / D. Yang, Y. An, S. Wang, Z. Wu, J. Liu // RSC Adv. – 2014. – Vol.4, № 64. – P. 33680.
12. Depth-dependent local structures in thin films unraveled by grazing-incidence X-ray absorption spectroscopy/ Narcizo M. Souza-Neto, Aline Y. Ramos, Helio C. N. Tolentino, Alessandro Martins, Antonio D. Santos // Condensed Matter. – 2009. – Vol.42, № 6. – P. 1158–1164.
13. Kayser Y. Depth-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy by Means of Grazing Emission X-ray Fluorescence / Y. Kayser, J. Sá, J. Szlachetko // Anal. Chem. – 2015. – Vol.87, № 21. – P. 10815–10821.
14. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra / S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller // Phys. Rev. B – 1995. – Vol.52, № 4. – 2995 p.
15. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / под ред. С.В. Калюжного. – ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 528 с.
16. Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин / под ред. Ю.Д. Третьякова. – ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
17. Ведяев А.В. Гигантское магнитосопротивление / А. В. Ведяев, А. Б. Грановский // Природа. – 1995. – Т. 8. – С. 72–79.
18. Леонов В. Развитие технологии записи на магнитный диск / В. Леонов // КомпьютерПресс – 2003. – Т. 5. – С. 145–147.
19. Magnetoresistance of Fe/Cr superlattices / F. Petroff, A. Barthélémy, A. Hamzić, A. Fert, P. Etienne, S. Lequien, G. Creuzet // J. Magn. Magn. Mater. – 1991. – Vol. 93. – P. 95–100.
20. Wille L.T. Growth of magnetic overlayers on a polarized substrate: The case of Fe/Cr / L. T. Wille, H. Dreyssé // J. Appl. Phys. – 1999. – Vol. 85, № 8. – P. 4622–4624.
21. Dynamic Evolution of Pyramid Structures during Growth of Epitaxial Fe (001) Films / K. Thürmer, R. Koch, M. Weber, K. H. Rieder // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75, № 9. – P. 1767–1770.

22. Технология тонких пленок. Справочник / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – «Советское радио», 1977. – 644 с.
23. Исследование интерфейсов многослойных структур Co/Cu методом ядерного магнитного резонанса / С. А. Чупраков, Н. С. Банникова, И. В. Блинов, И. В. Криницина, М. А. Миляев, В. В. Попов, В. В. Устинов // Физика металлов и металловедение. – 2015. – Т. 116, № 2. – С. 145–149.
24. Ченг Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Л. Ченг, К. Плог / под ред. Ж.И. Алферова. – Мир, 1989. – 584 с.
25. Giant Magnetoresistance of Iron-Chromium Superlattices at Microwaves / V. V Ustinov, A. B. Rinkevich, L. N. Romashev, D. V Perov // Zhurnal Tekhnicheskoy Fiz. – 2004. – Vol. 49, № 5. – P. 613–618.
26. Lyubitov Y.N. Effusion and processes on the surface / Y. N. Lyubitov // Uspekhi Fiz. Nauk – 1976. – Vol. 119, № 8. – P. 670–696.
27. Stern E.A. Handbook of synchrotron Radiation / E. A. Stern, S. M. Heald / edited by E.E. Koch. – North-Holland Publishing company, 1983. – 955 p.
28. Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия / Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Замаараев, Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман, Г. Н. Кулипанов, Л. Н. Мазалов, А. Н. Скринский, В. К. Федоров, Б. Ю. Хельмер, А. Т. Шуваев – Наука.Сиб.отд-ние, 1988. – 306 с.
29. Sayers D.E. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray—absorption fine structure / D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle // Phys. Rev. Lett. – 1971. – Vol. 27, № 18. – P. 1204.
30. Crozier E.D. A review of the current status of XAFS spectroscopy / E. D. Crozier // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms – 1997. – Vol. 133, № 1–4. – P. 134–144.
31. Бабанов Ю.А. Рентгеновские методы исследования атомной структуры аморфных тел. Часть 1. Метод аномального рассеяния рентгеновских лучей / Ю. А. Бабанов – Издательство Удм.ун-та, 1995.– 87 с.
32. Бабанов Ю.А. Рентгеновские методы исследования атомной структуры аморфных тел. Часть 2. Метод рентгеноспектрального структурного анализа / Ю. А. Бабанов – издательство Удм.ун-та, 1995.– 127 с.

33. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ / Г. В. Фетисов / под ред. Л.А. Асланова. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 672 с.
34. X-Ray Absorption Fine Structure (XAFS) Spectroscopy—A Review / H. Gaur, Abhijeet and Shrivastava, Basant Deo and Nigam // Proc. Indian Natl. Sci. Acad. – 2013. – Vol. 79 Part B. – P. 921–966.
35. Winick H. Synchrotron radiation research / H. Winick, S. Doniach— Springer Science & Business Media, Issue 1, 1980. – 776 p.
36. Петраков А.П. Рентгеновская рефлектометрия поверхностей монокристаллов, нанокompозитных и окисных пленок / А. П. Петраков, Д. В. Садовников // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. – 2006. – № 9. – С. 7–9.
37. Zimmerman K.M. Advanced analysis technique for x-ray reflectivity: theory and application: Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Dortmund / Klaus Martin Zimmerman – Karlsruhe, 2005. – 185 p.
38. Parratt L.G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays / L. G. Parratt // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 95, № 2. – P. 359–369.
39. Heald S.M. Glancing-angle extended x-ray-absorption fine structure and reflectivity studies of interfacial regions / S. M. Heald, H. Chen, J. M. Tranquada // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol.38, № 2. – P. 1016–1026.
40. Boer D. K. G. de Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials / D. K. G. de Boer // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 2. – P. 498–511.
41. Król A. X-ray fluorescence of layered synthetic materials with interfacial roughness / A. Król, C. J. Sher, Y. H. Kao // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38, № 13. – P. 8579–8592.
42. Wobrauschek P. X-ray fluorescence analysis in the ng region using total reflection of the primary beam / P. Wobrauschek, H. Aiginger // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 1980. – Vol. 35, № 10. – P. 607–614.
43. Eichinger P. Semiconductor Fabrication: Technology and Metrology / P. Eichinger, H. J. Rath, H. Schwenke // American Society for Testing and

Materials. – 1989. – Vol. 990. – P. 305–313.

44. Penka V. Application of total reflection X-ray fluorescence in semiconductor surface analysis / V. Penka, W. Hub // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1989. – Vol. 44, № 5. – P. 483–490.
45. Lengeler B. Applications of synchrotron radiation in materials analysis / B. Lengeler // *Microchim. Acta.* – 1987. – Vol. 91, № 1. – P. 455–475.
46. Vidal B. Metallic multilayers for x rays using classical thin-film theory / B. Vidal, P. Vincent // *Appl. Opt.* – 1984. – Vol. 23, № 11. – P. 1794.
47. Davoli I. ReflEXAFS technique: a powerful tool for structural study in new materials / I. Davoli, H.N. Thanh, F. d’Acapito // *AIP Conference Proceedings.* AIP. – 2003. – Vol. 652, № 1. – P. 388–394.
48. Characterization of passive films on Ni and Ni alloys by ReflEXAFS and raman spectroscopy / R. Cortes, M. Froment, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret // *Corros. Sci.* – 1990. – Vol. 31. – P. 121–127.
49. Surface Oxidation Studies of Chalcopyrite and Pyrite by Glancing-Angle X-ray Absorption Spectroscopy (REFLEXAFS) / K. E. R. England, J. M. Charnock, R. A. D. Patrick, D. J. Vaughan // *Mineral. Mag.* – 1999. – Vol. 63, № 4. – P. 559–566.
50. Probing the initial stages of solid-state reactions by total reflection EXAFS (reflEXAFS) / F. d’Acapito, P. Ghigna, I. Alessandri, A. Cardelli, I. Davoli // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* – 2003. – Vol. 200. – P. 421–424.
51. Optimized end station and operating protocols for reflection extended x-ray absorption fine structure (ReflEXAFS) investigations of surface structure at the European Synchrotron Radiation Facility beamline BM29 / V. López-Flores, S. Ansell, D. T. Bowron, S. Díaz-Moreno, S. Ramos, A. Muñoz-Páez // *Rev. Sci. Instrum.* – 2007. – Vol. 78, № 1. – P. 13109.
52. A new procedure for the quantitative analysis of extended x-ray absorption fine structure data in total reflection geometry / F. Benzi, I. Davoli, M. Rovezzi, F. D’Acapito // *Rev. Sci. Instrum.* – 2008. – Vol. 79, № 10. – P. 103902.
53. Alov N. V. Total reflection X-ray fluorescence analysis: Physical foundations and analytical application (A review) / N. V. Alov // *Inorg. Mater.* – 2011. – Vol. 47, № 14. – P. 1487–1499.

54. Synchrotron radiation-induced total reflection X-ray fluorescence analysis / F. Meirer, A. Singh, P. Pianetta, G. Pepponi, F. Meirer, C. Strelis, T. Homma // *Trends Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 29, № 6. – P. 479–496.
55. Claes M. Progress in laboratory grazing emission x-ray fluorescence spectrometry / M. Claes, P. de Bokx, R. Van Grieken // *X-Ray Spectrom.* – 1999. – Vol. 28, № 4. – P. 224–229.
56. Grazing-emission X-ray fluorescence spectrometry; principles and applications / P. K. de Bokx, C. Kok, A. Bailleul, G. Wiener, H. P. Urbach // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 1997. – Vol. 52, № 7. – P. 829–840.
57. Grazing angle X-ray fluorescence from periodic structures on silicon and silica surfaces / S. H. Nowak, D. Banaś, W. Błchucki, W. Cao, J.-C. Dousse, P. Hönicke, J. Hoszowska, Ł. Jabłoński, Y. Kayser, A. Kubala-Kukuś, M. Pajek, F. Reinhardt, A. V. Savu, J. Szlachetko // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* – 2014. – Vol. 98. – P. 65–75.
58. Size-dependent characterization of embedded Ge nanocrystals: Structural and thermal properties / L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnorr, D. J. Llewellyn, P. Kluth, D. J. Cookson, G. J. Foran, M. C. Ridgway // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78, № 9. – P. 094112.
59. Pressure-Induced Electronic Mixing and Enhancement of Ferromagnetic Ordering in Eu X (X = Te, Se, S, O) Magnetic Semiconductors / N. M. Souza-Neto, D. Haskel, Y.-C. Tseng, G. Lapertot // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102, № 5. – P. 57206.
60. Keil P. Selective study of atoms in rough surfaces by means of off-specular grazing incidence XAFS / P. Keil, D. Lützenkirchen-Hecht, R. Frahm // *Europhys. Lett.* – 2005. – Vol. 71, № 1. – P. 77–83.
61. Edwards D.M. A resistor network theory of the giant magnetoresistance in magnetic superlattices / D. M. Edwards, J. Mathon, R. B. Muniz // *IEEE Trans. Magn.* – 1991. – Vol. 27, № 4. – P. 3548–3552.
62. Camley R.E. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling / R. E. Camley, J. Barnaś // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – Vol. 63, № 6. – P. 664–667.
63. Theory of magnetic superlattices: Interlayer exchange coupling and magnetoresistance of transition metal structures (invited) / P. M. Levy, K. Ounadjela, S. Zhang, Y. Wang, C. B. Sommers, A. Fert // *J. Appl. Phys.* – 1990.

– Vol. 67, № 9. – P. 5914–5919.

64. Effect of roughness, frustration, and antiferromagnetic order on magnetic coupling of Fe/Cr multilayers / D. Pierce, J. Unguris, R. Celotta, M. Stiles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – Vol. 200, № 1–3. – P. 290–321.
65. Babanov Y. Variable angle XAFS study of multilayer nanostructure: Determination of selective concentration profile and depth-dependent partial atomic distributions / Y. Babanov, Y. Salamatov, E. Mukhamedzhanov // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2009. – Vol. 190, № 1. – P. 12030.
66. Vasin V.V. Ill-posed problems with a priori information / V. V. Vasin, A. L. Ageev – VSP BV, 1995.– 255 p.
67. Vasin V. Irregular nonlinear operator equations: Tikhonov's regularization and iterative approximation / V. Vasin // *J. Inverse Ill-Posed Probl.* – 2013. – Vol. 21, № 1. – P. 109–123.
68. Amorphous problem in EXAFS data analysis / A. L. Ageev, Y. A. Babanov, V. V Vasin, N. V Ershov, A. V Serikov // *Phys. status solidi.* – 1983. – Vol. 117, № 1. – P. 345–350.
69. Tikhonov A. N. Solutions of ill-posed problems / A.N. Tikhonov, V. IA. Arsenin – Winston Washington, DC, 1977. – 258 p.
70. Васин В.В.Проксимальный алгоритм с проектированием в задачах выпуклого программирования / В. В. Васин – Свердловск, 1981. – 47 с.
71. Babanov Y.A. A new interpretation of EXAFS spectra in real space. I. General formalism / Y. A. Babanov, V. V Vasin, A. L. Ageev, N. V Ershov // *Phys. status solidi.* – 1981. – Vol. 105, № 2. – P. 747–754.
72. Zaiman J.M.Models of disorder / J. M. Zaiman – London: Cambridge university press, Cambridge, 1979.– 478 p.
73. High resolution in EXAFS data analysis of multilayer nanostructures / Y. A. Babanov, Y. A. Salamatov, I. Y. Kamensky, A. V Ryazhkin, V. V Ustinov // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* – 2009. – Vol. 175, № 1. – P. 27–30.
74. Regularization methods for the analysis of EXAFS spectra of chemical complexes / A. L. Ageev, M. E. Korshunov, T. Y. Reich, T. Reich, H. Moll // *J. Inverse Ill-posed Probl. jiiip* – 2007. – Vol. 15, № 8. – P. 767–783.
75. Local structure of copper-albumin complexes: investigations by EPR and

- EXAFS spectroscopy / R. A. Asaturian, T. S. M. Avakian, N. V Ershov, A. L. Ageev, M. A. Kozlov // *Le J. Phys. Colloq.* – 1986. – Vol. 47, № C8. – P. 1205.
76. Overlapping XAFS L spectra of 3d metals: a new application of the regularization method / Y. Babanov, S. Kiryanov, A. Sidorenko, L. Romashev, D. Vyalikh, S. Molodtsov, G. Güntherodt, U. Rüdiger, Y. Dedkov, M. Fonine, others // *Phys. Scr.* – 2005. – Vol. 2005, № T115. – P. 194.
77. The phase problem for X-ray specular reflectivity from thin films: A new approach / Y. Babanov, Y. Salamatov, V. Vasin, V. Ustinov // *Superlattices Microstruct.* – 2015. – Vol. 82. – P. 612–622.
78. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure / A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson // *Phys. Rev. B* – 1998. – Vol. 58, № 12. – P. 7565–7576.
79. X-ray Interactions with matter [Электронный ресурс]. URL: http://henke.lbl.gov/optical_constants/.
80. Tsurin V.A. Mössbauer study of spatial dispersion of magnetization at Fe/Cr superlattice interfaces / V. A. Tsurin, L. N. Romashev, V. V. Ustinov // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* – 2010. – Vol. 74, № 3. – P. 352–357.
81. Separation of the diffuse contribution to the specular x-ray scattering of multilayer films / V. P. Romanov, S. V Ulyanov, V. M. Uzdin, G. Nowak, K. Shokuie, H. Zabel // *Phys. Rev. B* – 2010. – Vol. 82, № 16. – P. 165416.
82. NEWNHAM E.E. Refinement of the α Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures / E. E. NEWNHAM, Y. M. DE HAAN // *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* – 1962. – Vol. 117, № 1–6. – P. 235–237.
83. Postnikov A. V Exchange parameters in Fe-based molecular magnets / A. V. Postnikov, G. Bihlmayer, S. Blügel // *Comput. Mater. Sci.* – 2006. – Vol. 36, № 1. – P. 91–95.

Приложение 1

Твердые растворы представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В экспериментальном исследовании любого твердого раствора одним из наиболее сложных вопросов является его фактическая локальная атомная структура. Рентгеновский анализ дает усредненную информацию о структуре твердого раствора. Когда твердое вещество состоит из смеси атомов или молекул, то идеальная периодичность кристаллической решетки нарушается из-за случайного расположения атомов. До тех пор, пока структура все еще обладает макропериодичностью, на дифрактограмме можно наблюдать резкие Брэгговские пики. Однако фактически атомы не будут находиться в узлах периодической решетки. Экспериментальные данные о реальной локальной структуре могут быть получены только с помощью спектроскопических методов, если они доступны для системы. Одним из них является метод EXAFS-спектроскопии.

В данном приложении будет показано получение информации о локальном атомном строении ряда твердых растворов с кристаллической структурой каменной соли (*rs*) – $Ni_cZn_{1-c}O$ ($c = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). Они представляют собой простую систему оксидов металлов. Оба металла находятся в состоянии окисления M^{2+} , но характеристики в их природном монооксиде весьма различны. NiO обладает структурой каменной соли со всеми атомами никеля и кислорода, находящимися в вершинах октаэдров, тогда как ZnO обладает структурой вюрцита со всеми атомами цинка и кислорода, находящимися в вершинах тетраэдра. Катион Ni^{2+} имеет конфигурацию $3d^8$, что приводит к высокоэлектронной корреляции электронной структуры и антиферромагнитному упорядочению в NiO . Катион Zn^{2+} с заполненной конфигурацией $3d^{10}$ немагнитен.

Твердые растворы $Ni_cZn_{1-c}O$ являются антиферромагнетиками. Теоретические расчеты магнитных свойств требуют информации о точных

координатах ионов. В работе были получены координаты ионов в большом кластере этой системы. Для определения эффективного радиуса ионы в кристаллической структуре были представлены в виде твердых шаров, находящихся в контакте между собой так, что расстояние между их центрами равно сумме радиусов. Атомные и ионные радиусы определялись экспериментально.

Общая процедура нашего анализа твердых растворов следующая:

1. Определение межатомных расстояний ($Ni - O, Ni - Ni, Ni - Zn, Zn - Zn, Zn - O$) с помощью EXAFS-спектроскопии;
2. Определение средних параметров решетки из данных EXAFS-спектроскопии и сравнение их с дифракционными данными;
3. Построение большого массива ионов оксида с использованием модели Полинга [П1];
4. Определение координат ионов для твердого раствора со структурой каменной соли;
5. Нахождение распределения числа ионных пар ($Ni - O, Ni - Ni, Ni - Zn, Zn - Zn, Zn - O, O - O$) в зависимости от расстояния.

1.1 Система интегральных уравнений EXAFS-спектроскопии для твердых растворов

Рассмотрим твердый раствор на основе оксидов NiO / ZnO . Эти твердые растворы получали путем смешивания порошков оксида в соответствующих пропорциях: $(NiO)_c(ZnO)_{1-c} \equiv Ni_cZn_{1-c}O$. Пусть Ni будет обозначаться цифрой 1, Zn цифрой 2, O цифрой 3. Локальная атомная структура однородного трехкомпонентного материала может быть описана пятью пПКФ: $g_{11}(r), g_{12}(r) = g_{21}(r), g_{13}(r)$ и $g_{21}(r) = g_{12}(r), g_{22}(r), g_{23}(r)$. Интегральные уравнения для двух спектров EXAFS на К-краях поглощения Ni и Zn ($\chi_1(k) \equiv \chi_{Ni}(k)$ и $\chi_2(k) \equiv \chi_{Zn}(k)$) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned}
k\chi_1(k) &= 4\pi\rho_0 \left\{ \begin{aligned} &c \int_0^\infty g_{11}(r) f_1(k, r) \exp[-2r/\lambda_1(k)] \sin[2kr + \psi_{11}(k, r)] dr + \\ &(1-c) \int_0^\infty g_{12}(r) f_2(k, r) \exp[-2r/\lambda_1(k)] \sin[2kr + \psi_{12}(k, r)] dr + \\ &\int_0^\infty g_{13}(r) f_3(k, r) \exp[-2r/\lambda_1(k)] \sin[2kr + \psi_{13}(k, r)] dr \end{aligned} \right\}, \\
k\chi_2(k) &= 4\pi\rho_0 \left\{ \begin{aligned} &c \int_0^\infty g_{21}(r) f_1(k, r) \exp[-2r/\lambda_2(k)] \sin[2kr + \psi_{21}(k, r)] dr + \\ &(1-c) \int_0^\infty g_{22}(r) f_2(k, r) \exp[-2r/\lambda_2(k)] \sin[2kr + \psi_{22}(k, r)] dr + \\ &\int_0^\infty g_{23}(r) f_3(k, r) \exp[-2r/\lambda_2(k)] \sin[2kr + \psi_{23}(k, r)] dr \end{aligned} \right\} \quad (III. 1)
\end{aligned}$$

Интегральный оператор A_{ij} описывает вклад определенной пары атомов i - j в нормированную осциллирующую часть, так как она действует на g_{ij} . Для определения пПКФ в многокомпонентных системах из данных EXAFS-спектроскопии мы предлагаем использовать зависимость интегрального оператора A_{ij} от характеристик атомного рассеяния не только на $f_j(k, r)$, но и на $\psi_{ij}(k, r)$.

Предположим для простоты: $g_1(r) = g_{13}(r) = g_{NiO}(r)$, $g_2(r) = g_{11}(r) = g_{NiNi}(r)$, $g_3(r) = g_{NiZn}(r) \equiv g_{ZnNi}(r)$, $g_4(r) = g_{22}(r) = g_{ZnZn}(r)$, $g_5(r) = g_{23}(r) = g_{ZnO}(r)$.

В операторном виде уравнения (III. 1) могут быть записаны как:

$$\begin{aligned}
u_1 &= (A_{11}g_1 + A_{12}g_2 + A_{13}g_3), \\
u_2 &= (A_{23}g_3 + A_{24}g_4 + A_{25}g_5).
\end{aligned} \quad (III. 2)$$

Здесь векторы u_1, u_2 являются экспериментальными данными для обоих К-краев поглощения (Ni и Zn).

Для численного решения систему интегральных уравнений (III. 2) можно записать в виде:

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_{23} & A_{24} & A_{25} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} g_1 \\ g_2 \\ g_3 \\ g_4 \\ g_5 \end{bmatrix} \text{ или } u = Ag \quad (\text{П1. 3})$$

где A_{ij} - интегральный оператор, g - неизвестная функция, описывающая 5 функций g_{ij} , u - входные (экспериментальные) данные для двух EXAFS-спектров. Решение уравнения (П1. 3) является некорректной задачей. Для решения этого уравнения использован метод регуляризации Тихонова.

Интегральный оператор A_{ij} определяется как

$$A_{ij} g_{ij} = 4\pi\rho_0 c_j \int_{a_j}^{b_j} \frac{f_j(k, r)}{f_0(k)} \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_i(k)}\right) \sin(2kr + \psi_{ij}(k, r)) g_{ij}(r) dr \quad (\text{П1. 4})$$

После дискретной аппроксимации интегрального оператора матрица A_{ij} плохо обусловлена и имеет бесконечное число решений. Алгоритм, описанный в параграфе 2.3 позволяет уменьшить количество решений, чтобы получить единственное верное.

1.2 Численное моделирование твердых растворов $NiZnO$

В этой главе мы будем определять только межатомные расстояния и только для ближайших соседей. Поэтому мы используем однократное приближение рассеяния. Для нашей цели мы найдем решение Тихонова, которое учитывает *априорную* физическую информацию о решении.

Для проверки предложенного алгоритма было проведено численное моделирование кристаллического NiO и кристаллического ZnO , а также структуры твердого раствора (rs) – $Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$. Для пПКФ $g_{ij}(r)$ рассчитывается «экспериментальный» сигнал для К-краев Ni и Zn с использованием системы интегральных уравнений (П1. 3). Это так называемая

«прямая задача». Для получения структурных данных необходимо решить «обратную задачу», т.е. найти пПКФ $g_{ij}(r)$, используя систему интегральных уравнений (П1. 3). В результате будут получены: $Ni - Ni, Ni - O$ для $rs - NiO$; $Zn - Zn, Zn - O$ для $rs - ZnO$; $Ni - O, Ni - Ni, Ni - Zn, Zn - Zn, Zn - O$ для $(rs) - Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$.

На рисунке 39 показаны модельные пПКФ для кристаллического NiO , для кристаллического ZnO и для твердого раствора $(rs) - Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$ и решения обратной задачи для входных данных со статистическим шумом 5%. Входные данные приведены на интервале $0.5\text{\AA}^{-1} \leq k \leq 12.0\text{\AA}^{-1}$ с шагом $\Delta k = 0.05\text{\AA}^{-1}$, параметр регуляризации $\alpha = \beta = 10^{-2}$. Полученный R-фактор = 2,2%, то есть он не превышает погрешность экспериментальных данных $\delta_i = 5\%$ [74]. Определение оптимальных параметров регуляризации для обратной задачи в EXAFS-спектроскопии обсуждалась в статье [П2], но в этой работе ее можно найти при численном моделировании кристаллов NiO и ZnO . Численные результаты приведены в таблице П1.

Таблица П1. Межатомные расстояния кристаллических NiO , ZnO и твердого раствора $Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$, полученные при моделировании и решении обратной задачи (М – модель, Р – решение), погрешность составляет ($\pm 0.01\text{\AA}$)

	$Ni - O$ (Å)		$Ni - Ni$ (Å)		$Ni - Zn$ (Å)		$Zn - Zn$ (Å)		$Zn - O$ (Å)	
	М	Р	М	Р	М	Р	М	Р	М	Р
NiO	2.080	2.080	2.953	2.953	–	–	–	–	–	–
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$	2.080	2.080	2.953	2.951	2.991	2.993	3.026	3.025	2.140	2.142
ZnO	–	–	–	–	–	–	3.026	3.027	2.140	2.139

2 Экспериментальные результаты

2.1 Образцы, используемые в эксперименте

Твердые растворы $Ni_cZn_{1-c}O$ принадлежит к семейству широкозонных полупроводников с сильным ионным характером химических связей. Если проводить синтез твердых растворов оксидов ZnO и NiO при нормальных

условиях (атмосферное давление и комнатная температура), фазовая диаграмма этого оксидного раствора характеризуется широтно-фазовой областью (вюрцит (ZnO) + кубический (NiO) состав).

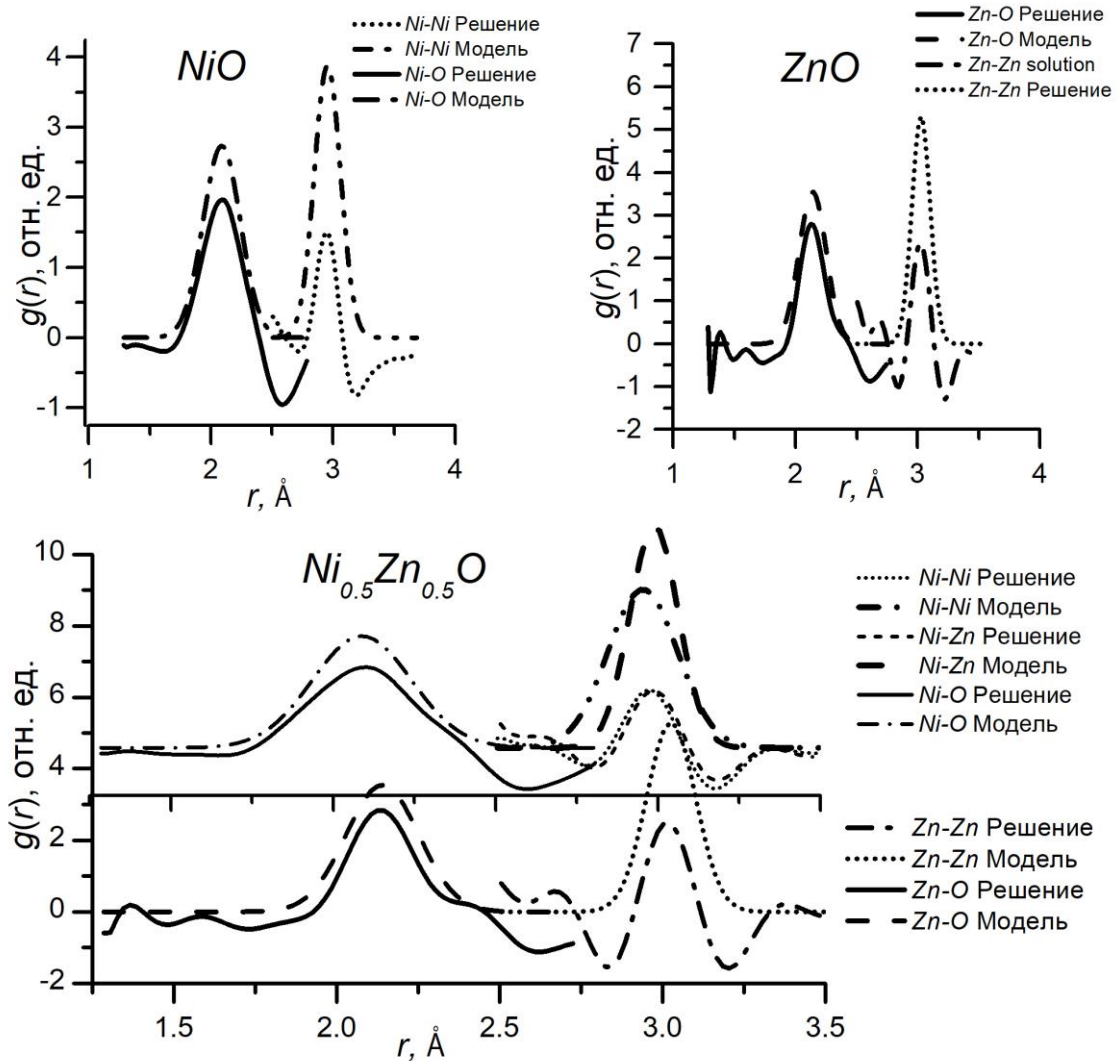


Рисунок 39. Модельные при решении обратной задачи парциальные парные корреляционные функции для NiO ($Ni-Ni$, $Ni-O$), ZnO ($Zn-Zn$, $Zn-O$) и $Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$ ($Ni-Ni$, $Ni-O$, $Zn-Zn$, $Zn-O$, $Ni-Zn$)

Стандартные методы синтеза смешанных оксидных систем, подобных $Ni_cZn_{1-c}O$, позволяют получить серию твердых растворов только в ограниченном диапазоне концентраций [ПЗ]. Объемные растворы $Ni_cZn_{1-c}O$ с кристаллитами ~ 250 нм синтезируются кальцинированием в диапазоне $0.95 < c < 0.7$ путем смешения NiO (AlfaAesar, 99%) и ZnO (JT Baker, 99%) с требуемыми стехиометрических соотношениями. Далее их перемалывают в

агатовых ступках, чтобы они были равномерно перемешаны. Затем смесь прессуют в таблетки диаметром 12 мм и толщиной примерно 1 мм при давлении 15 000 фунтов на квадратный дюйм в течение 10 мин. Гранулы отжигают в муфельной печи при температуре 1273 К в течение 1 недели.

В настоящей работе синтез на основе оксида цинка осуществлялся устройством высокого давления типа «тороид» в LPMTM-CNRS (Villetaneuse, Франция) [П4]. В стандартной конструкции устройство «тороид» может работать при давлениях до 8 ГПа и температурах до 2500 К. Устройство высокого давления типа «тороид-20» (20 - диаметр центральной части в мм) имеет две центральные одинаковые наковальни специальной формы из твердого сплава (сплав VK-8, WC-8%Co), которые запрессованы в поддерживающие стальные кольца. Наковальни располагаются в осевом направлении между поддерживающими пластинами с усилием давления 400 тонн. Использовались следующие химические вещества: ZnO (99,99% “Alfa Aesar”); NiO (99,99% “Prolabo”). Все химические вещества использовались без специальной обработки.

Смесь $NiO - ZnO$ различной стехиометрии с шагом 0,1 молярной фракции тщательно измельчали в агатовой ступке около 15 мин. Затем смеси прессовали в таблетки диаметром 5 мм и ~ 1,5-2 мм высотой в стальной пресс-форме с давлением 1250 бар. Таблетки помещали в изолированные капсулы из золотой фольги. Условия синтеза (7,7 ГПа и 1450-1650 К) были выбраны в соответствии с рекомендациями по вюрцит-кубическому переходу.

В ходе экспериментов по синтезу [П5] выявлена роль стабилизации Ni^{2+} - катиона в твердых растворах $rs - Ni_cZn_{1-c}O$. Эффект сокращения решетки катионами с малым радиусом (так называемое «химическое давление») может быть оценен с помощью катионных радиусов в твердых растворах замещения. В случае кубических твердых растворов $rs-Ni_{0.2}Zn_{0.8}O$ и $rs-Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ с максимальным объемом элементарной ячейки - 77.31 \AA^3 и 77.30 \AA^3 соответственно. Для $rs-ZnO$ единичная ячейка равна с 78.40 \AA^3 , то есть

замещение катионов цинка на 20% никелирования или на 30% катионов магния приводит к усадке кубической ячейки оксида около $\sim 1,5\%$. Такое сокращение эквивалентно внешнему давлению $\sim 2,8$ ГПа, но только при давлении 2 ГПа при комнатной температуре, происходит обратное преобразование фазы $rs\text{-ZnO} \rightarrow w\text{-ZnO}$. Из этого дискурса следует, что стабилизация твердых растворов катионами с меньшим размером и сходными свойствами может быть объяснена и точно предсказана в зависимости от их размеров [П6].

Фазовый состав образцов, а также структурные свойства и стехиометрия синтезированных твердых растворов были изучены с помощью рентгеновской порошковой дифракции, как обычных, так и синхротронного излучения [П7]. Для системы $NiO\text{-ZnO}$ был установлен самый широкий ($c = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) составной диапазон существования индивидуального решения твердых растворов каменной соли [П6].

2.1. Эксперименты по EXAFS-спектроскопии

Измерения спектров EXAFS проводились на станции структурного материаловедения, которая расположена на Курчатовском специализированном источнике синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» [П6]. Основные приборы, которые используются на линии для получения EXAFS-спектров - монохроматор $Si(111)$ и $Si(220)$ типа «Бабочка», обеспечивает интервалы энергии фотонов 5-20 и 8-30 кэВ соответственно, при разрешении около 104 (Дл/л) и монохроматор со скоростью сканирования 1 дуговая секунда. Спектр EXAFS был записан детектором сцинтилляторного типа $NaI(Tl)$ в режиме передачи в нормальных условиях. Энергия фотонов составляла 8,1-9,4 кэВ и 9,4-10,7 кэВ для краев Ni и Zn соответственно. В каждой точке измерения длились от 2 до 16 с, в зависимости от энергии фотона, обеспечивающей статический шум $\approx 3\%$.

Для подготовки образцов $Ni_cZn_{1-c}O$ к экспериментам, которые изначально были в форме прессованных таблеток, они измельчались в агатовой ступке и наносились тонким слоем, на квадратную каптонную ленту шириной 20 мм.

К-края поглощения Ni и Zn для твердых растворов $rs-Ni_cZn_{1-c}O$ ($c = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$) были записаны в режиме «на прохождение» при комнатной температуре. Нормированные осциллирующие части $\chi_{Ni}(k)$ и $\chi_{Zn}(k)$, полученные из экспериментальных спектров (рисунок 40) представлены на рисунке 41. Эти данные использовались для определения межатомных расстояний тройных оксидов.

2.2. Результаты экспериментов EXAFS-спектроскопии

Тихоновские решения (парциальные парные корреляционные функции) для кристаллического $rs-NiO$ ($Ni-Ni, Ni-O$), для кристаллического $rs-ZnO$ ($Zn-Zn, Zn-O$) и для твердого раствора $rs-Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ приведены на рисунке 42 (R-фактор = 2,9%).

Максимальные значения на этих кривых соответствуют межатомным расстояниям. Численные результаты, полученные для всех образцов, приведены в таблице П 3. Было показано, что получено высокое разрешение для перекрывающихся координационных сфер. Особенностью является то, что межатомные расстояния для пар $Ni-O$ и $Zn-O$ практически не зависят от состава твердых растворов и близки к кристаллографическим расстояниям для NiO (2.088 Å) и ZnO (2.140 Å). Это говорит о том, что для твердых растворов оксида $rs-Ni_cZn_{1-c}O$ может быть использована модель Полинга [П1].

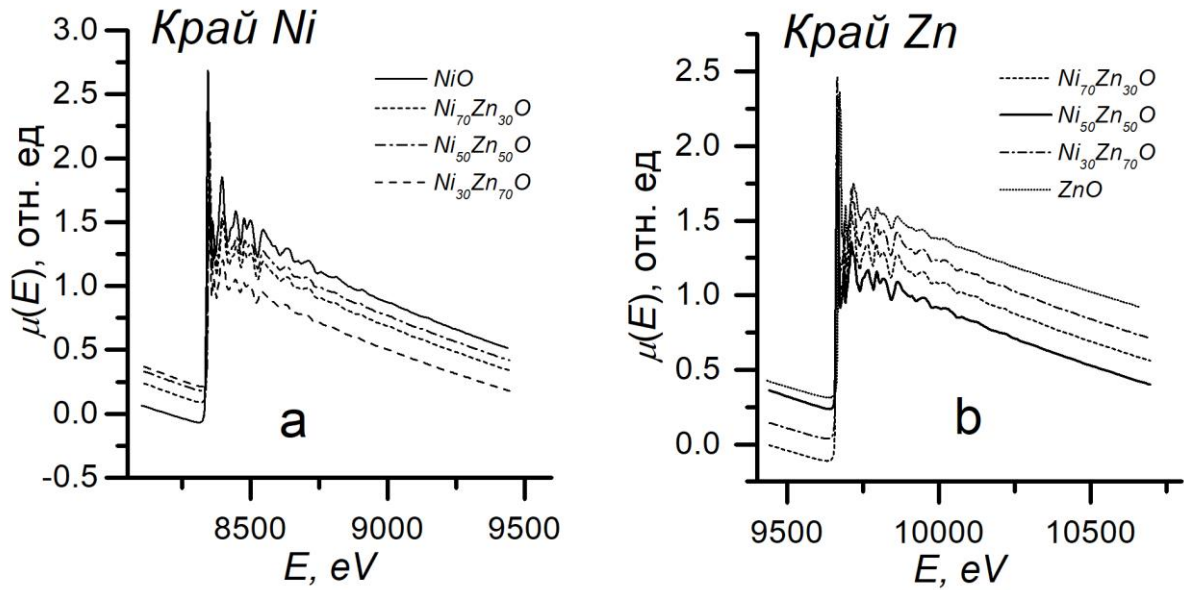


Рисунок 40. Экспериментальные спектры поглощения рентгеновских лучей в $rs\text{-}Ni_cZn_{1-c}O$: а) К-край Ni ; б) К-край Zn

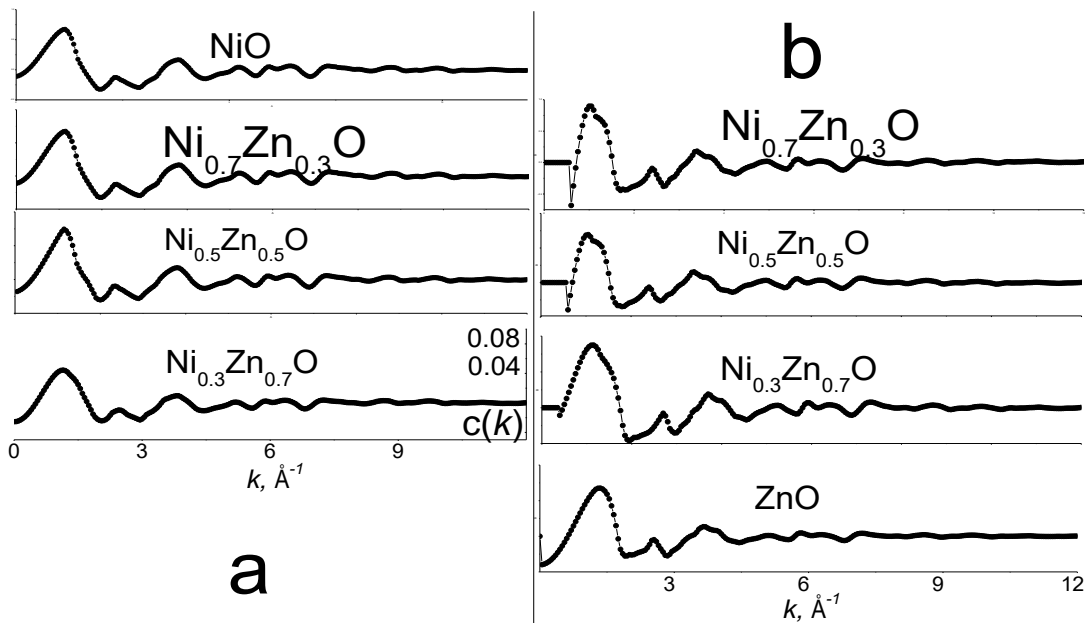


Рисунок 41. Экспериментальные EXAFS-спектры $\chi_{Ni}(k)$ и $\chi_{Zn}(k)$ для твердых растворов $rs\text{-}Ni_cZn_{1-c}O$: а) К-Край Ni , б) К-Край Zn .

В таблице П 2 показаны параметры решетки, полученные из данных EXAFS-спектроскопии, дифракционных данных и модели Поллинга для $rs\text{-}Ni_cZn_{1-c}O$.

Таблица П 2. Параметры решеток твердых растворов $rs-Ni_cZn_{1-c}O$.

	Дифракция	Модель Полинга	EXAFS
NiO	$(4.18 \pm 3.76^{-5}) \text{ \AA}$	$(4.18 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$(4.16 \pm 0.02) \text{ \AA}$
$Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$	$(4.21 \pm 4.47^{-5}) \text{ \AA}$	$(4.21 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$(4.18 \pm 0.02) \text{ \AA}$
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$	$(4.23 \pm 3.76^{-5}) \text{ \AA}$	$(4.23 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$(4.22 \pm 0.02) \text{ \AA}$
$Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$	$(4.25 \pm 4.47^{-5}) \text{ \AA}$	$(4.25 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$(4.25 \pm 0.02) \text{ \AA}$
ZnO	$(4.28 \pm 3.76^{-5}) \text{ \AA}$	$(4.28 \pm 0.005) \text{ \AA}$	$(4.27 \pm 0.02) \text{ \AA}$

Таким образом,

1. Представлен метод определения межатомных расстояний по комбинированным спектрам EXAFS для трехкомпонентных твердых оксидных растворов.
2. Было продемонстрировано высокое разрешение для длин связей атомов с близким расстоянием (Ni , Zn) в Периодической таблице.
3. Эти результаты были получены без каких-либо предположений относительно межатомных расстояний для многокомпонентных систем.

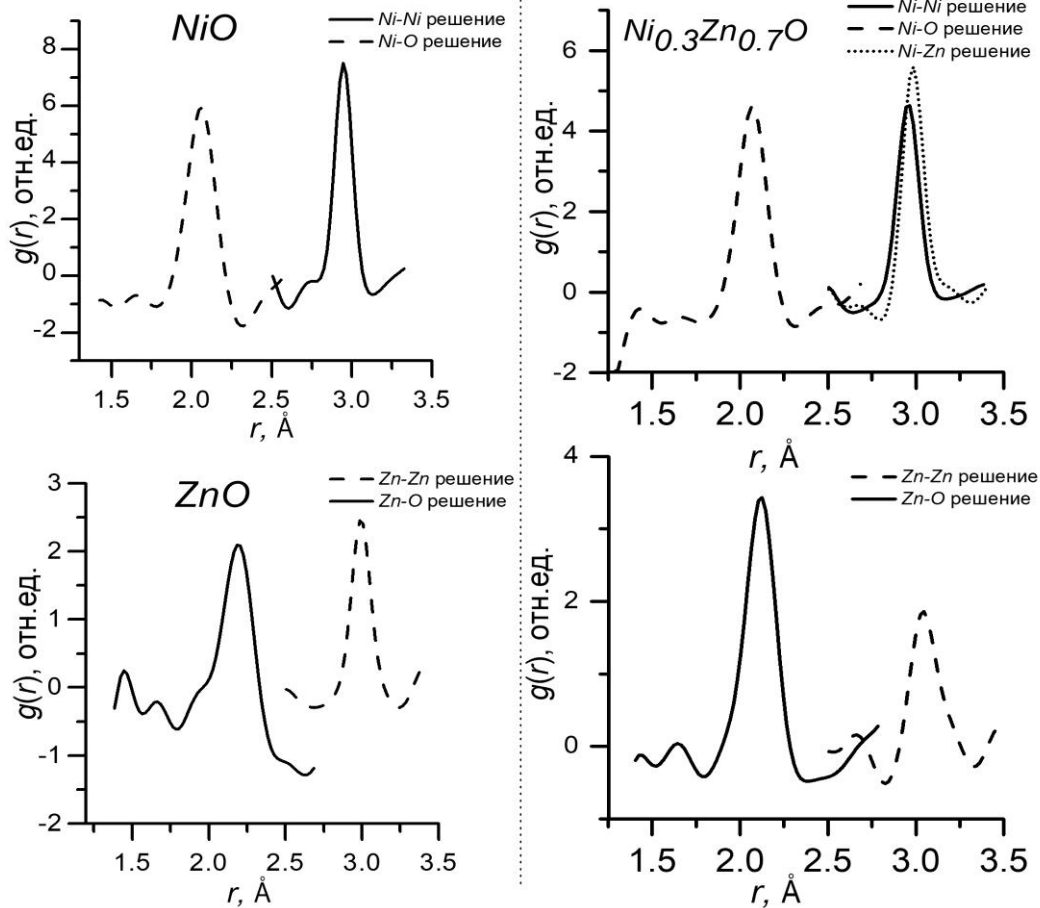


Рисунок 42. Парциальные парные корреляционные функции для NiO ($Ni-Ni$, $Ni-O$), ZnO ($Zn-Zn$, $Zn-O$) и $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$ ($Ni-Ni$, $Ni-O$, $Zn-Zn$, $Zn-O$, $Ni-Zn$), полученные из экспериментальных данных.

3 Визуализация атомной структуры твердых растворов

3.1 Моделирование атомной структуры твердых растворов

Хорошо известно (см., Например, [72]), что кристаллическая решетка твердых растворов замещения искажается растворителем в большей степени, чем больше разность в радиусах замещенного (r_0) и замещающего (r). Отношение $\frac{r-r_0}{r_0} = \varepsilon_a$ называется параметром несоответствия размера. Растворимость компонента может быть неограниченной (от одного компонента к другой) и ограничена (растворимость не превышает предел, соответствующий диаграмме состояний).

Образцы представляют собой однофазные твердые растворы в кубической структуре каменной соли во всем диапазоне концентраций. Катионы (Me: *Ni*, *Zn*) и анионы *O* являются ближайшими соседями. Таким образом, в каждой клетке из выбранных должны находиться все ионы *O* и Me на расстояния, равные сумме ионных радиусов ($r(O^{2-}) = 1.40 \text{ \AA}$, $r(Zn^{2+}) = 0.74 \text{ \AA}$, и $r(Ni^{2+}) = 0.69 \text{ \AA}$). Несоответствие размера параметра решетки для такого твердого раствора $\varepsilon_a = 6.8\%$.

Процедура моделирования следующая.

1. Построение массива ионов с заданной решеткой (*NaCl*) и параметром решетки *NiO* (4.176 \AA). На этом этапе создается сетка решетки. Решетка считается идеальной без искажения или дефектов. Количество узлов $\sim 10^6$. Это число обеспечивает наиболее подходящую статистику, рассчитанную путем усреднения значений.
2. Метод предполагает, что концентрация ионов металлов известна *априори*. Ионы металлов различаются по видам и чередуются с ионами кислорода. Сорт иона металла (*Ni* или *Zn*) определяется случайным образом при известной концентрации их металлических элементов.
3. Кристаллическая решетка искажается на основе межатомных расстояний между ионами кислорода и ионами металлов. В модели Полинга [П1] предполагается, что межатомные расстояния $r_{Ni-O} = 2.08 \text{ \AA}$ и $r_{Zn-O} = 2.14 \text{ \AA}$ постоянны, а расстояния между металлическими ионами не фиксированы. На этом этапе вычисляются координаты каждого иона в трехмерном пространстве. Процесс начинается с выбранной ячейки и распространяется на весь кластер. Выбирается центральный ион в ячейке, его координаты считаются равными нулю. Модель искажения решетки с жестко зафиксированными расстояниями металл-кислород, представлена на рисунке 43. Начиная с центрального

атома, координаты всех атомов вычисляются путем добавления расстояния.

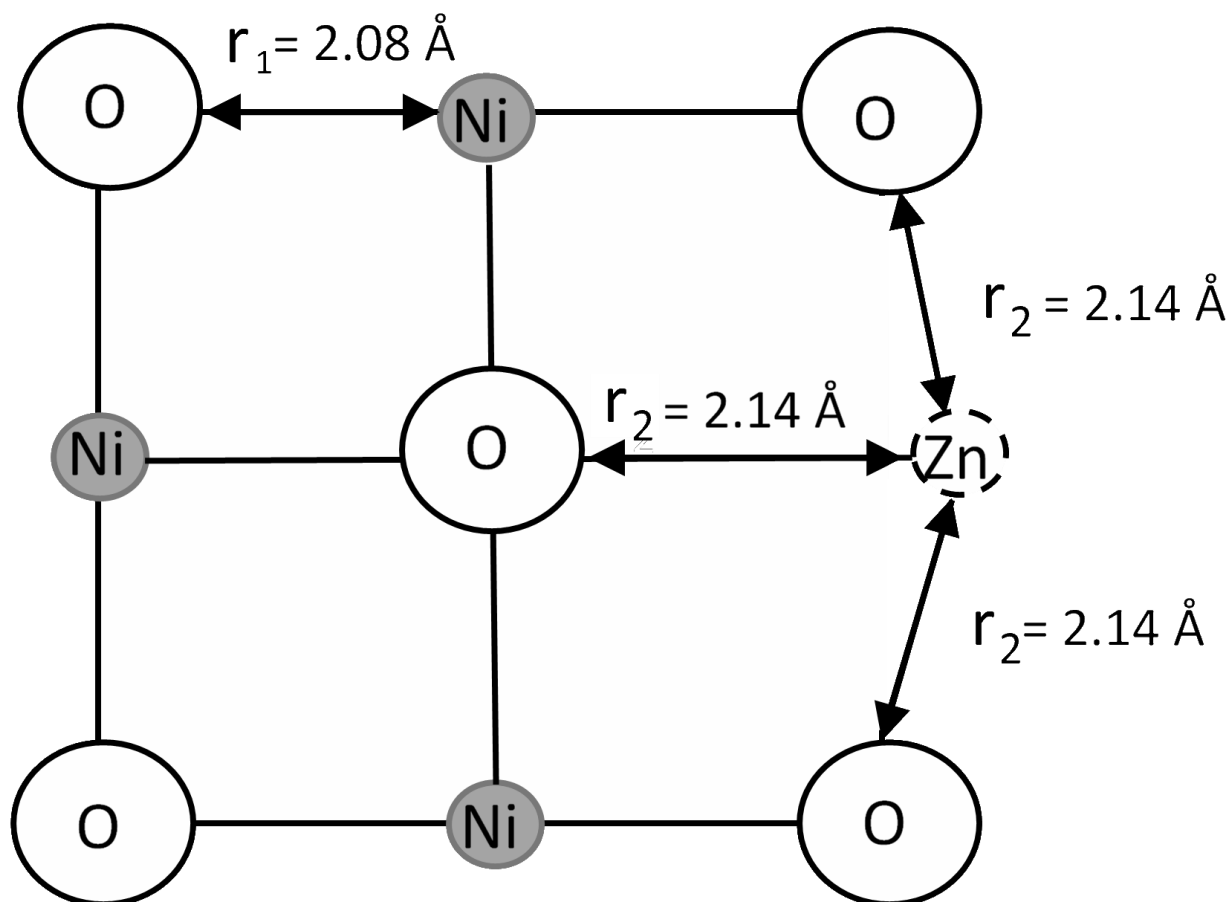


Рисунок 43. Распределение расстояний в решетке.

В результате получаются координаты всех ионов в кластере. Можно построить искажение решетки кластера любого размера (в данном случае, кластер состоит из 343 000 ионов) и, таким образом, визуализировать локальные искажения, которые произошли с идеальной решеткой после замены атомов *Ni* на *Zn*. На рисунке 44 показан кластер из 64 ионов для твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$. Очевидно, что локальное искажение решетки связано с разницей в размере ионов *Ni* и *Zn*.

3.2 Результаты. Сравнение с экспериментальными данными

Модель кластера из 343 000 ионов была получена для концентраций Ni ($c = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$). Полученные координаты ионов в твердых растворах были использованы для визуализации пространственной решетки твердых растворов. Распределение числа ионных пар ($Ni-O$, $Ni-Ni$, $Ni-Zn$, $Zn-Zn$, $Zn-O$, $O-O$), зависящее от расстояний для твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, изображено на рисунке 45.

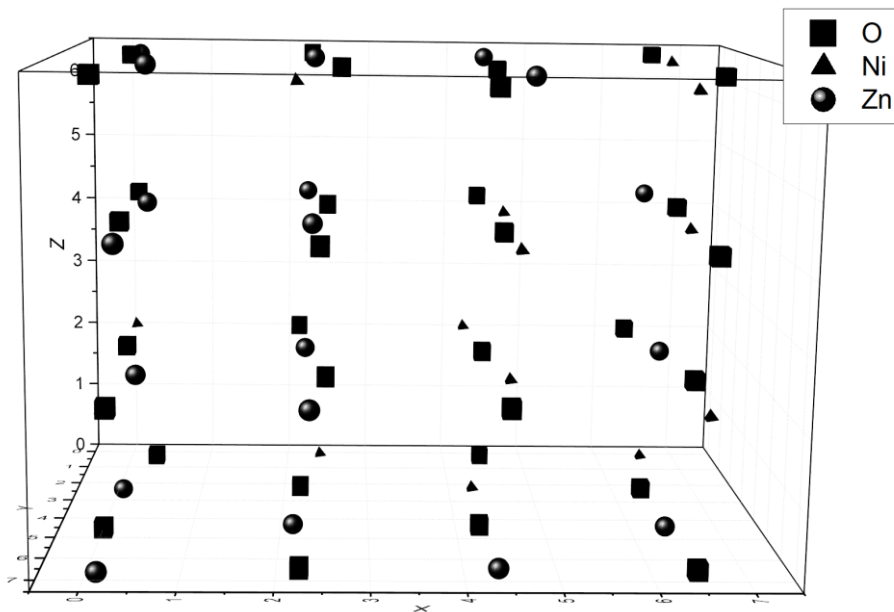


Рисунок 44. Визуализация решетки твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$, состоящей из 64 атомов.

Для ионных пар $Ni-O$ и $Zn-O$ расстояния постоянны. Это предположение сделано в соответствии с моделью Полинга. Для ионных пар $Me-Me$ наблюдаемое распределение было ограничено гауссовой функцией. Следует отметить, что наблюдаемая ширина распределения намного больше разности ионных радиусов катионов в $0,05 \text{ \AA}$. Это является результатом локальных искажений решетки, в результате чего были затронуты все кластерные ионы и анионы, включая кислород.

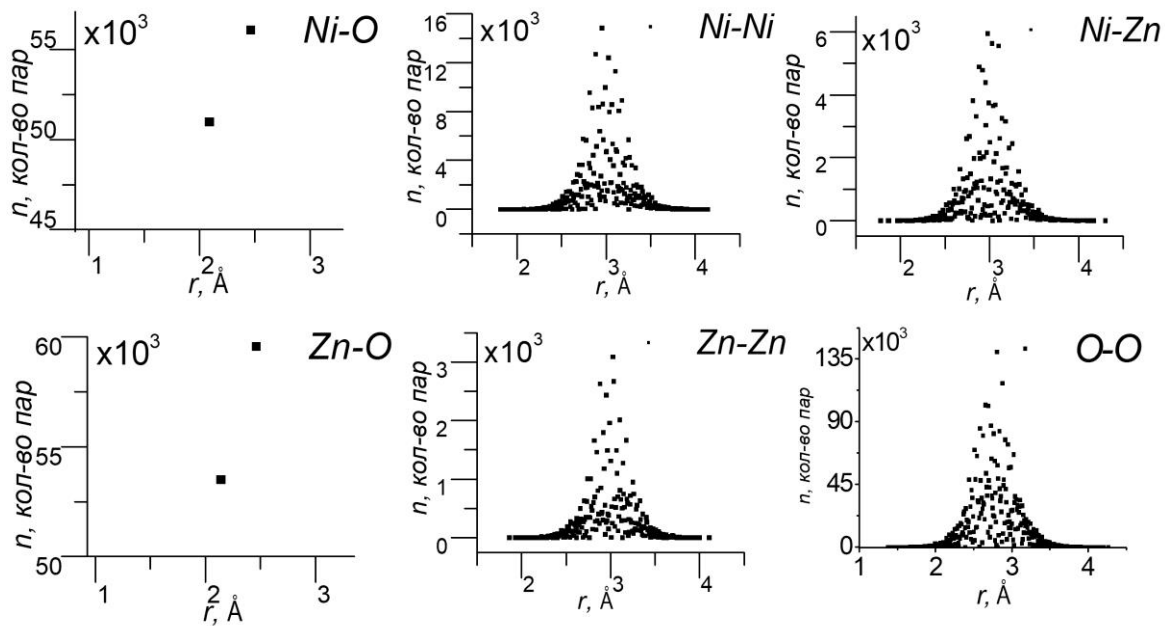


Рисунок 45. Распределение числа ионных пар ($Ni-O$, $Ni-Ni$, $Ni-Zn$, $Zn-Zn$, $Zn-O$, $O-O$), зависящее от расстояний для твердого раствора $Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$.

Сравнение наиболее часто встречающихся расстояний в результатах, полученных из экспериментальных EXAFS-спектров, показано в таблице П 3.

Таблица П 3. Длины связей для кристаллических NiO , ZnO и твердых растворов $rs - Ni_c Zn_{1-c} O$. Погрешность составляет ($\pm 0.01 \text{ \AA}$) Сравнение с данными модели Полинга. Максимальная погрешность определения межатомных расстояний получается при численном моделировании для модели $Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$ $\Delta r = \pm 0.005 \text{ \AA}$

	Ni—O (Å)		Ni—Ni (Å)		Ni—Zn (Å)		Zn—Zn (Å)		Zn—O (Å)	
	Эксп	Модель	Эксп	Модель	Эксп	Модель	Эксп	Модель	Эксп	Модель
NiO	2.08	2.08	2.95	2.95	—	—	—	—	—	—
$Ni_{0.3}Zn_{0.7}O$	2.08	2.08	2.95	2.95	2.98	2.98	3.02	3.03	2.12	2.14
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}O$	2.07	2.08	2.95	2.95	2.99	2.99	3.01	3.03	2.12	2.14
$Ni_{0.7}Zn_{0.3}O$	2.08	2.08	2.96	2.95	3.01	3.01	3.03	3.03	2.13	2.14
ZnO	—	—	—	—	—	—	3.01	3.03	2.14	2.14

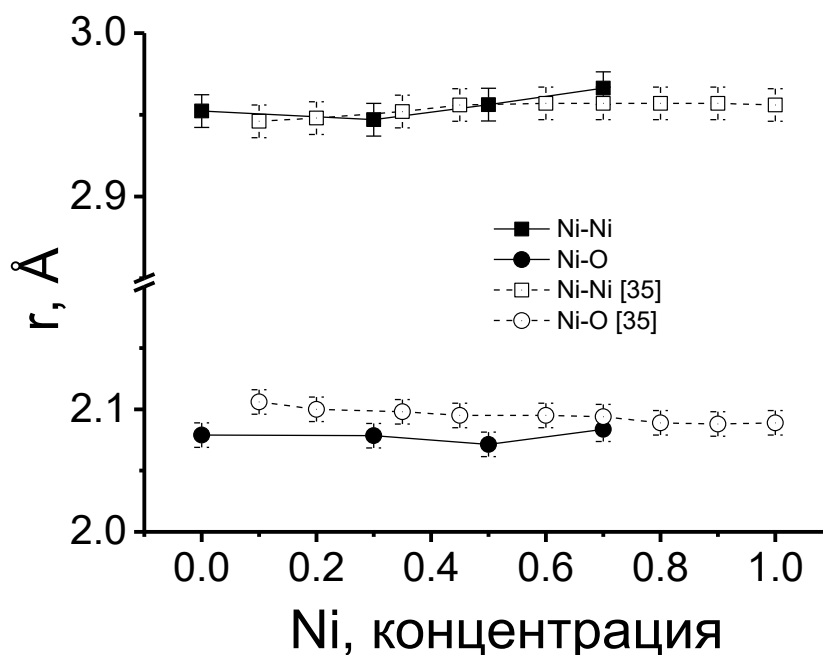


Рисунок 46. Межатомные расстояния для пар $Ni-O$ и $Ni-Ni$ для твердого раствора $Ni_cZn_{1-c}O$.

Заключение по приложению 1

Алгоритм регуляризации, используемый в данной работе, в настоящее время является мощным и точным методом решения некорректных задач.

В работе были получены следующие результаты:

1. Метод регуляризации решения некорректной задачи используется для определения пяти парциальных межатомных расстояний от комбинированных двух спектров EXAFS для твердых растворов $Ni_cZn_{1-c}O$ ($c = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$).
2. Предложен метод визуализации атомной структуры неупорядоченных твердых растворов, позволяющий находить координаты всех атомов в кластере.

Этот метод может быть использован для нахождения координат атомов любых твердых растворов, в которых имеется линейная зависимость параметра решетки от концентрации элемента. Примером является твердый раствор Ge-Si, спектры EXAFS которого были проанализированы в [П8].

Когда требуется знать атомные координаты, а не только тип решетки для расчета магнитных свойств, применим описанный метод моделирования. Твердые растворы $Ni_cZn_{1-c}O$ являются антиферромагнитными, и для расчета магнитных свойств необходимо знать координаты ионов [П2].

Список литературы приложения 1

- П1. Pauling L. The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals : an introduction to modern structural chemistry / L. Pauling – Cornell University Press, 1960. – 644 p.
- П2. Efficient determination of optimal regularization parameter for inverse problem in EXAFS spectroscopy / M. Kunicke, I. Y. Kamensky, Y. A. Babanov, H. Funke // Phys. Scr. – 2005. – Vol. 2005, № T115. – P. 237.
- П3. Peck M.A. Metal Structural Environment in Zn x Ni1--x O Macroscale and Nanoscale Solid Solutions / M. A. Peck, M. A. Langell // J. Phys. Chem. C – 2014. – Vol. 118, № 22. – P. 12050–12060.
- П4. Khvostantsev L.G. Toroid type high-pressure device: history and prospects / L. G. Khvostantsev, V. N. Slesarev, V. V Brazhkin // High Press. Res. – 2004. – Vol. 24, № 3. – P. 371–383.
- П5. Gurskiy S.I. Use of integrated intensities of X-ray powder diffraction patterns of Mg (1- x)Zn xO solid solutions for the quantitative determination of their composition / S. I. Gurskiy, V. A. Tafeenko, A. N. Baranov // Russ. J. Inorg. Chem. – 2008. – Vol. 53, № 1. – P. 111–116.
- П6. Chernyshov A.A. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results / A. A. Chernyshov, A. A. Veligzhanin, Y. V Zubavichus // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2009. – Vol. 603, № 1. – P. 95–98.
- П7. Synthesis of rock-salt MeO--ZnO solid solutions (Me= Ni 2+, Co2+, Fe2+,

Mn²⁺) at high pressure and high temperature / A. N. Baranov, P. S. Sokolov, O. O. Kurakevych, V. A. Tafeenko, D. Trots, V. L. Solozhenko // High Press. Res. – 2008. – Vol. 28, № 4. – P. 515–519.

- П8. Babanov Y.A. Local structure in Ge--Si solid-state solutions by combined Ge and Si EXAFS / Y. A. Babanov, A. N. Deev, Y. V Ruts // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. – 2000. – Vol. 448, № 1. – P. 368–371.