

УДК 535.4; 537.531; 539.26

*На правах рукописи*

СЕРЕГИН АЛЕКСЕЙ ЮРЬЕВИЧ

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

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

**Научный руководитель:**

**Ковальчук Михаил Валентинович**  
член-корреспондент РАН,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, заведующий отделом, ИК РАН

**Официальные оппоненты:**

**Квардаков Владимир Валентинович**  
член-корреспондент РАН,  
доктор физико-математических наук,  
заместитель директора, Национальный  
исследовательский центр «Курчатовский  
институт».

**Суворов Эрнест Витальевич**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, главный научный сотрудник,  
Институт физики твердого тела Российской  
академии наук

**Ведущая организация:**

Московский государственный университет им.  
М. В. Ломоносова.

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_ ч. \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН  
Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

При разработке и изучении подобных систем возникает необходимость проведения структурных исследований с целью изучения процессов самоорганизации, интердиффузии элементов, характеризации степени совершенства границ раздела. Для этого применяется широкий спектр методик, основанных на взаимодействии излучения с веществом: рассеяние, электронов, нейтронов, рентгеновских лучей, а также, атомно-силовая микроскопия, эллипсометрия и др. Особо следует выделить рентгеновские методики, так как они позволяют проводить неразрушающие структурные исследования, сканируя тонкопленочные системы по глубине [9].

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

### **Цели работы:**

- Развитие аппаратно-методической базы на станции «Ленгмюр» источника синхротронного излучения Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ) для возможности проведения на станции

исследований сложных структур на поверхности жидкости и на твердых подложках методом стоячих рентгеновских волн.

- Исследование особенностей строения и фазового состава технически важных неорганических и органических многокомпонентных слоистых структур с использованием синхротронных и лабораторных источников рентгеновского излучения.

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

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

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

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

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

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

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

#### **Научная новизна:**

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

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

3. Определены закономерности изменения характера границ раздела в многослойных периодических Si/Ge системах, выращенных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, при увеличении толщины слоев Ge.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. 9th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, XTOP (Linz, Austria, 15-19 September 2008);

2. Вторая международная молодежная научная школа-семинар «Современные методы анализа дифракционных данных (топография, дифрактометрия, электронная микроскопия)» (Великий Новгород, 1-5 сентября, 2008);

3. VII и VIII Национальная конференция «Рентгеновское синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК (Москва, 16-21 ноября 2009, Москва, 14-18 ноября 2011);

4. Международная научно-техническая конференция «Нанотехнология функциональных материалов» НФМ (Санкт-Петербург, 22-24 сентября 2010);

5. III Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий (Москва, 1-3 ноября 2010);
6. Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 19-21 мая 2011);
7. XXII Congress and General Assembly International Union of Crystallography, IUCr (Madrid, Spain, 22-30 august 2011);
8. First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies, EMCME-1 (Marrakech, Morocco. 21-25 November 2011);
9. 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging, ХТОР (Saint-Petersburg, Russia, 15-20 September 2012);
10. International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials ( Nice, France, 3-5 October 2012)
11. Научные семинары в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук.

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

**Структура и объем диссертации.**

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

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Введение** содержит обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цели диссертационной работы. Отмечены новизна и практическая значимость работы, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

**Глава 1 Литературный обзор**

Представлен анализ литературных данных, посвященных исследованиям органических и неорганических слоистых систем на твердых подложках и на поверхности жидкости методом рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

Рентгеновская рефлектометрия является одним из наиболее распространенных неразрушающих методов диагностики слоистых планарных систем. При регистрации угловой зависимости зеркальной компоненты отражения рентгеновского излучения величина интенсивности при каждом значении угла сложным образом зависит от интерференции лучей, рассеянных в слоях разной электронной плотности в поперечном сечении слоистой структуры. Анализ данных рефлектометрии позволяет получать информацию о качестве поверхности и определять параметры слоев и границ раздела планарных систем – шероховатости, толщины, плотности. Так, исследования границ раздела пленка/подложка [12, 13], подложка/жидкость [14], жидкость/жидкость и жидкость/воздух [15], позволили определить параметры граничных слоев и изучить их эволюцию под влиянием внешних факторов. Рентгеновская рефлектометрия применялась для исследования процессов осаждения и роста пленок [16], изучения структурных модификаций органических и неорганических пленок [17, 18].

Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения основан на одновременной регистрации угловых зависимостей зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода рентгеновской флуоресценции.

Форма угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения несет информацию о распределении электронной плотности по глубине, определяющей картину волнового поля стоячей волны. Угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции определяется как профилем распределения атомов определенного сорта по глубине, так и распределением интенсивности стоячей рентгеновской волны в структуре. Совместный анализ данных рефлектометрии и выхода флуоресценции позволяет восстанавливать распределение электронной плотности и определять распределения флуоресцирующих элементов по глубине структуры. Разнообразие наноразмерных структур, для изучения которых привлекается метод стоячих рентгеновских волн, крайне широко – неорганические [19] и органические [20] пленки и многослойные системы, монослои на поверхности жидкости [6]. Проводятся исследования процессов самоорганизации белково-липидных систем на поверхности жидкости [6-8].

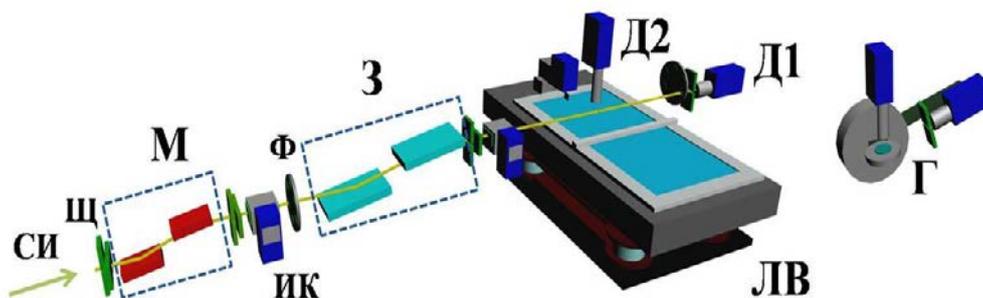
Проведенный обзор литературных источников показал, что, несмотря на все более увеличивающийся интерес к исследованиям органических систем на поверхности жидкости, в мире существует не более двух десятков синхротронных станций, позволяющих выполнять рентгеновские исследования таких объектов. И только на нескольких из них можно проводить исследования методами рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн. В частности, это обусловлено необходимостью применения специализированных рентгенооптических узлов для изменения угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости.

До последнего времени в Российской Федерации не существовало экспериментальной установки для проведения синхротронных исследований на поверхности жидкости. Для проведения подобных исследований в Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН был разработан проект станции «Ленгмюр» для синхротронного источника НИЦ «Курчатовский институт» [21]. Ключевой задачей данной работы являлось развитие методологии для проведения на станции «Ленгмюр» исследования образцов на поверхности жидкости и на твердых подложках и апробация выполненных разработок на ряде неорганических и органических многокомпонентных слоистых структур.

## **Глава 2 Развитие аппаратно-методической базы на станции «Ленгмюр» источника синхротронного излучения НИЦ «Курчатовский институт» для возможности проведения на станции исследований образцов на поверхности жидкости и на твердых подложках методом стоячих рентгеновских волн**

Синхротронная станция «Ленгмюр» является единственной отечественной экспериментальной установкой, спроектированной для исследований органических и неорганических систем на поверхности жидкости и на твердых подложках рентгеновскими поверхностно-чувствительными и спектрально-селективными методами, в частности методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

Назначение станции накладывает ряд специфических требований на ее конструкцию: встраивание ленгмюровской ванны; синхронизированные каналы регистрации рентгеновского отражения и флуоресцентного сигнала; возможность изменения угла наклона пучка к поверхности жидкости с сохранением неподвижной точки засветки образца пучком. Станция включает в себя несколько функциональных модулей: блок монохроматизации; блок зеркал; модуль образца; модуль регистрации (Рис. 1).



**Рис. 1.** Общая схема синхротронной станции «Ленгмюр». СИ- синхротронный пучок, Щ – щели, М – монохроматоры, Ф – фильтры, З – зеркала, ЛВ – ленгмюровская ванна, Г – гониометр для образцов на твердых подложках, Д1 – сцинтилляционный детектор, Д2 – энергодисперсионный детектор.

На станции используется двухкристальный монохроматор (кристаллы Si (111)) который позволяет изменять энергию пучка, сохраняя неизменным его пространственное положение. Блок зеркал состоит из двух плоских кварцевых зеркал (второе зеркало покрыто вольфрамом), работающих в условиях полного внешнего отражения. Зеркала отвечают за изменения угла падения пучка на поверхность жидкости и уменьшают интенсивность высших гармоник в спектре пучка. Блок образца включает антивибрационную защиту, на которую устанавливается ленгмюровская ванна с вспомогательными устройствами, в которой находится жидкий образец. Для твердых образцов вместо ванны устанавливается многокружный гониометр, который позволяет проводить исследования рентгеновскими методами в широком угловом диапазоне. В модуль регистрации входят сцинтилляционный и энергодисперсионный детекторы, мониторы интенсивности пучка (ионизационные камеры).

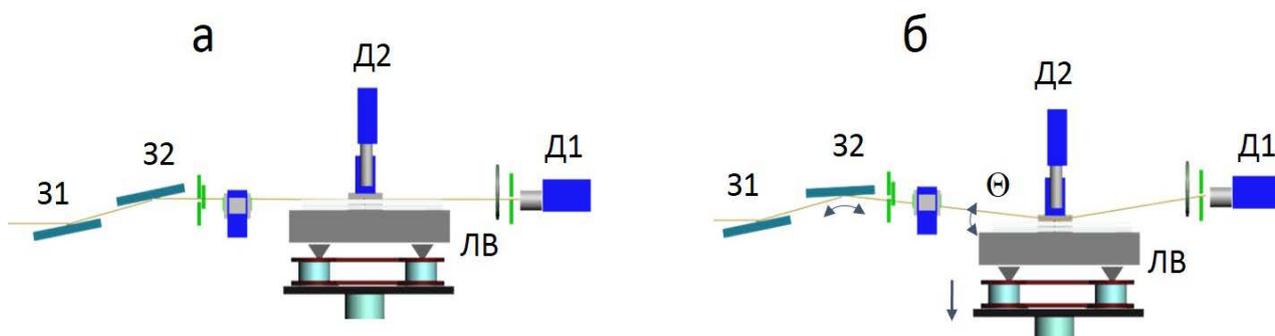
Для исследования на синхротронной станции «Ленгмюр» образцов на твердых подложках и на поверхности жидкости методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения нами были выполнены следующие работы:

1. Автором создана программа для управления системами регистрации экспериментальных данных, построенными на базе спектрометрического оборудования фирмы Canberra (США). Системы регистрации включают в себя: энергодисперсионный детектор X-PIPS и многоканальный анализатор DSA-1000 для флуоресцентного сигнала; сцинтилляционный детектор Viscon с встроенным многоканальным анализатором uniSpec для отраженного/дифрагированного сигнала; спектрометрической среда Genie 2000.

Genie 2000 построена по принципу клиент-сервер, что позволило создавать собственные клиентские приложения, управляющие оборудованием посредством библиотек, предоставленных серверной частью Genie 2000 - VDM (виртуальным диспетчером данных). Разработанная программа обеспечивает согласованную работу детекторов, визуализацию, сохранение и предварительную обработку данных.

2. На основе системы автоматизированного управления станции разработаны программы, управляющие рентгенооптическими элементами и узлами и обеспечивающие их синхронную работу. Успешная реализация данного этапа работ во многом определила работоспособность станции «Ленгмюр».

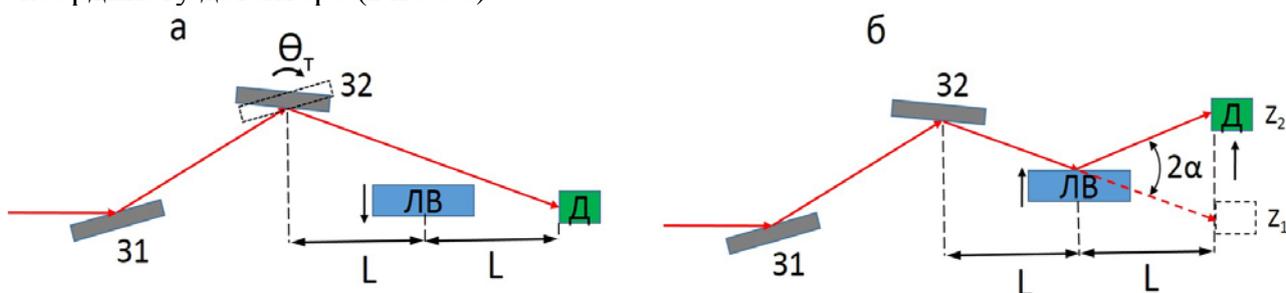
3. Разработана и успешно апробирована на оборудовании станции «Ленгмюр» рентгенооптическая схема регулировки угла падения пучка синхротронного излучения на поверхности ленгмюровской ванны. Схема основана на изменении угла наклона второго зеркала и перемещения ленгмюровской ванны (**Рис. 2**).



**Рис. 2.** Разработанная рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка а поверхность ленгмюровской ванны. а) – Пучок параллелен поверхности ванны; б) – Максимальный угол падения пучка на поверхность ванны, определяемый параметрами зеркал. 31 и 32 – зеркала, ЛВ – ленгмюровская ванна, Д1 – детектор для регистрации рентгеновского отражения, Д2 – детектор для регистрации рентгеновской флуоресценции.

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

Процедура состоит в следующем. Выставляем угол наклона второго зеркала ( $\Theta_T$ ), так чтобы угол падения пучка на поверхность жидкости находился в пределах полного внешнего отражения. Опускаем вертикальной подвижкой ленгмюровскую ванну так, чтобы она не перегораживала пучок. С помощью вертикальной подвижки выставляем сцинтилляционный детектор на максимум интенсивности прошедшего пучка, запоминаем вертикальную координату детектора (**Рис. 3а**). Поднимаем ванну так, чтобы она полностью перекрывала пучок. С помощью вертикальной подвижки детектора выставляем сцинтилляционный детектор на максимум интенсивности отраженного от поверхности ванны пучка, запоминаем новую вертикальную координату детектора (**Рис. 3б**).



**Рис. 3.** Схема определения координаты прошедшего над поверхностью жидкости (а) и отраженного жидкостью (б) пучка синхротронного излучения: 31 и 32 первое и второе зеркало; ЛВ – ленгмюровская ванна; Д – сцинтилляционный детектор; L расстояние между центром вращения второго зеркала и центром ванны;  $\alpha$  - угол падения пучка на поверхность жидкости.

Вычисляем значение  $\alpha$  - угла падения пучка на поверхность жидкости по формуле

$$\alpha = \arctg \frac{|z_1 - z_2|}{L}, \quad (1)$$

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

центром ванны. Угол наклона второго зеркала  $\Theta_0$ , при котором пучок будет параллелен поверхности жидкости ( $\Theta_0$ ), определяется по формуле

$$\Theta_0 = \Theta_T - \alpha, \quad (2)$$

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

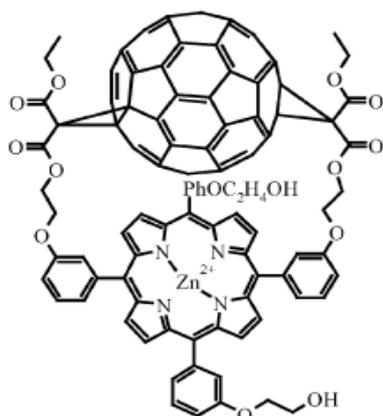
4. Создана программа для моделирования и обработки данных рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения. Задается модель исследуемого образца в виде слоистой системы, характеризующейся ступенчатыми профилями электронной плотности и распределения атомов определенного сорта по глубине. Каждый слой такой системы задается набором параметров: толщина, электронная плотность, неидеальность межслоевой границы, относительная концентрация атомов определенного сорта. На основе рекуррентных соотношений Парратта проводится расчет угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и интенсивности стоячей рентгеновской волны, выход рентгеновской флуоресценции рассчитывается в дипольном приближении. Параметры модели уточняются путем минимизации методом наименьших квадратов расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

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

### **Глава 3 Исследование ориентации молекул в монослоях цинк содержащей порфирина - фуллереновой диады на поверхности жидкой субфазы и при их переносе на твердую подложку.**

Методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного внешнего отражения (ПВО) и методом рентгеновской рефлектометрии исследовались монослои молекул ZnDHDбее - порфирина-фуллереновой диады, с внедренным в порфириновое кольцо в качестве флуоресцентного репера атомом цинка. Состав диады ZnDHDбее [5]: 61,62-Диэтил[10,20-(3-(2-гидроксиэтокси) фенил)порфирин-5,15-диилбис(1-фенил-3-окси)-диэтилен цинк (II)] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (**Рис. 4**).

Для интерпретации экспериментальных рентгеновских данных было выполнено (Дьяковой Ю.А., ИК РАН) предварительное компьютерное моделирование структуры молекул ZnDHDбее и октадециламина, в основе которого лежало использование стандартных длин химических связей соответствующего типа и поиск минимума потенциальной энергии взаимного расположения атомов. В полученной модели молекул ZnDHDбее, было выделено три фрагмента, различающихся по электронной плотности: слой, содержащий фуллерен; промежуточный слой; слой, содержащий порфирин. Так как в диадах ZnDHDбее гидрофильные группы присоединены к порфириновой части, то молекулы ориентированы на поверхности жидкости порфириновым кольцом к воде. Аналогичные расчеты для молекулы ODA показывают равномерное распределение электронной плотности молекулы по нормали к поверхности жидкости. Построенные модели молекул были использованы для расчёта теоретических угловых зависимостей зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода флуоресценции.

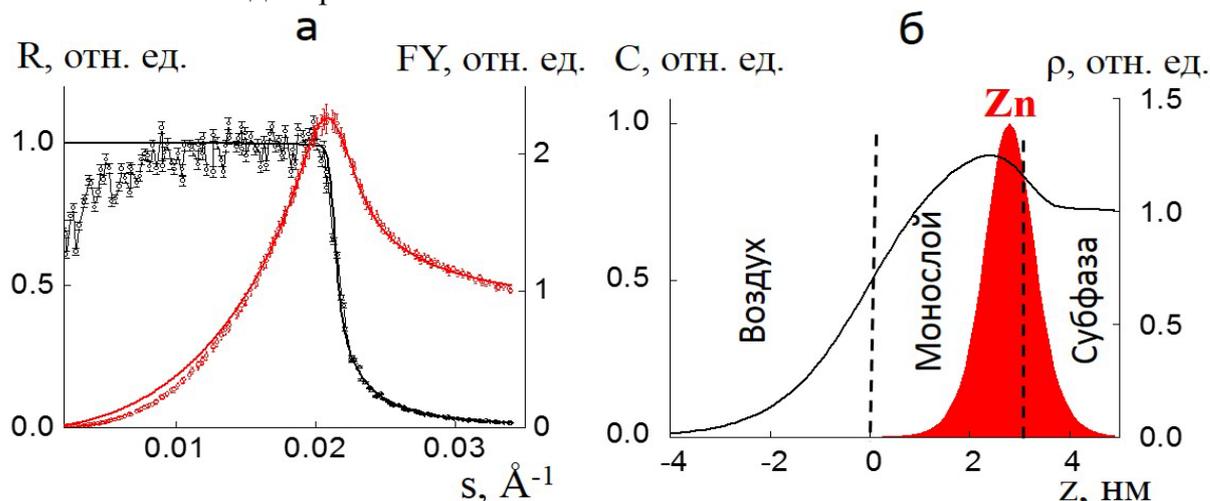


**Рис. 4.** Структура молекулы ZnDHD6ee порфирина-фуллереновой диады, имеющей атом цинка в порфириновой части.

Исследования монослоев ZnDHD6ee на поверхности жидкой субфазы проводилось методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения на синхротронной станции «Ленгмюр» (НИЦ «Курчатовский институт», Москва), использовалось излучение с энергией  $12 \pm 0.2$  кэВ. Экспериментальная схема станции описана в главе 2. Регистрировались угловые зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения (рентгеновская рефлектометрия) и выхода рентгеновской флуоресценции от атомов Zn (линия  $K\alpha$ ).

Были получены профили распределения атомов Zn и электронной плотности по глубине пленок (Рис. 5), из анализа которых сделаны выводы об ориентации молекул диад ZnDHD6ee в монослое. В ходе исследования было установлено, что молекулы ZnDHD6ee ориентированы порфириновым кольцом, содержащим цинк, к поверхности жидкости, что

соответствует данным технологов [3] о свойствах и структуре молекулы, и результатам нашего моделирования.

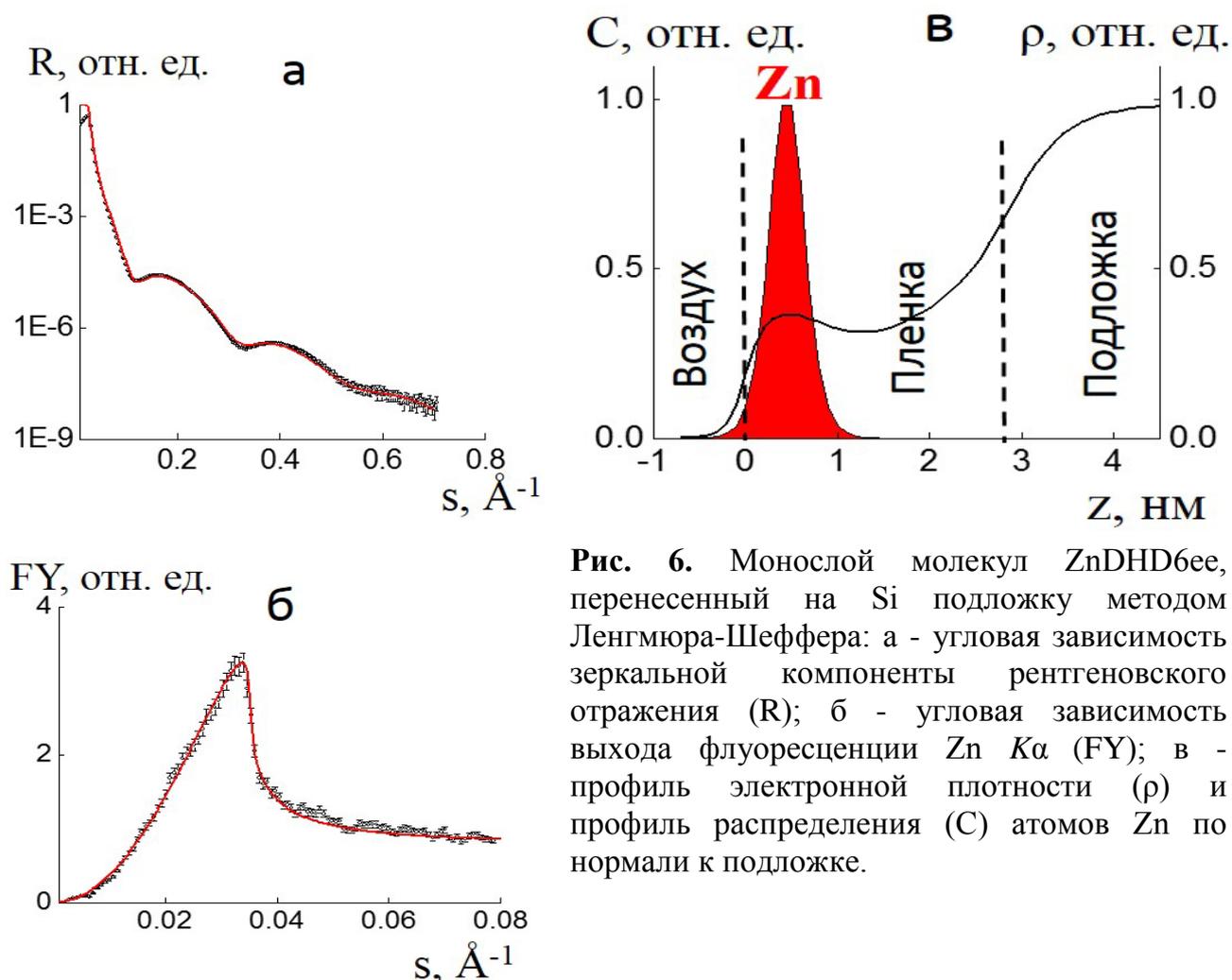


**Рис. 5.** Монослой диады ZnDHD6ee на поверхности жидкости: а) - угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  (FY); б) - профиль электронной плотности ( $\rho$ ) и распределения (C) атомов Zn по нормали к поверхности жидкой субфазы.

Для дальнейшего изучения монослои переносились на кремниевые подложки. С целью создания предположительно различной ориентации диад относительно подложки перенос монослоев осуществлялся двумя методами: Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Для переноса методом ЛБ было необходимо введение в монослой стабилизирующих молекул октадециламина, поэтому в данной работе исследовались ЛБ пленки, сформированные из монослоев смеси молекул диады и октадециламина с молярным соотношением 1:4 [5].

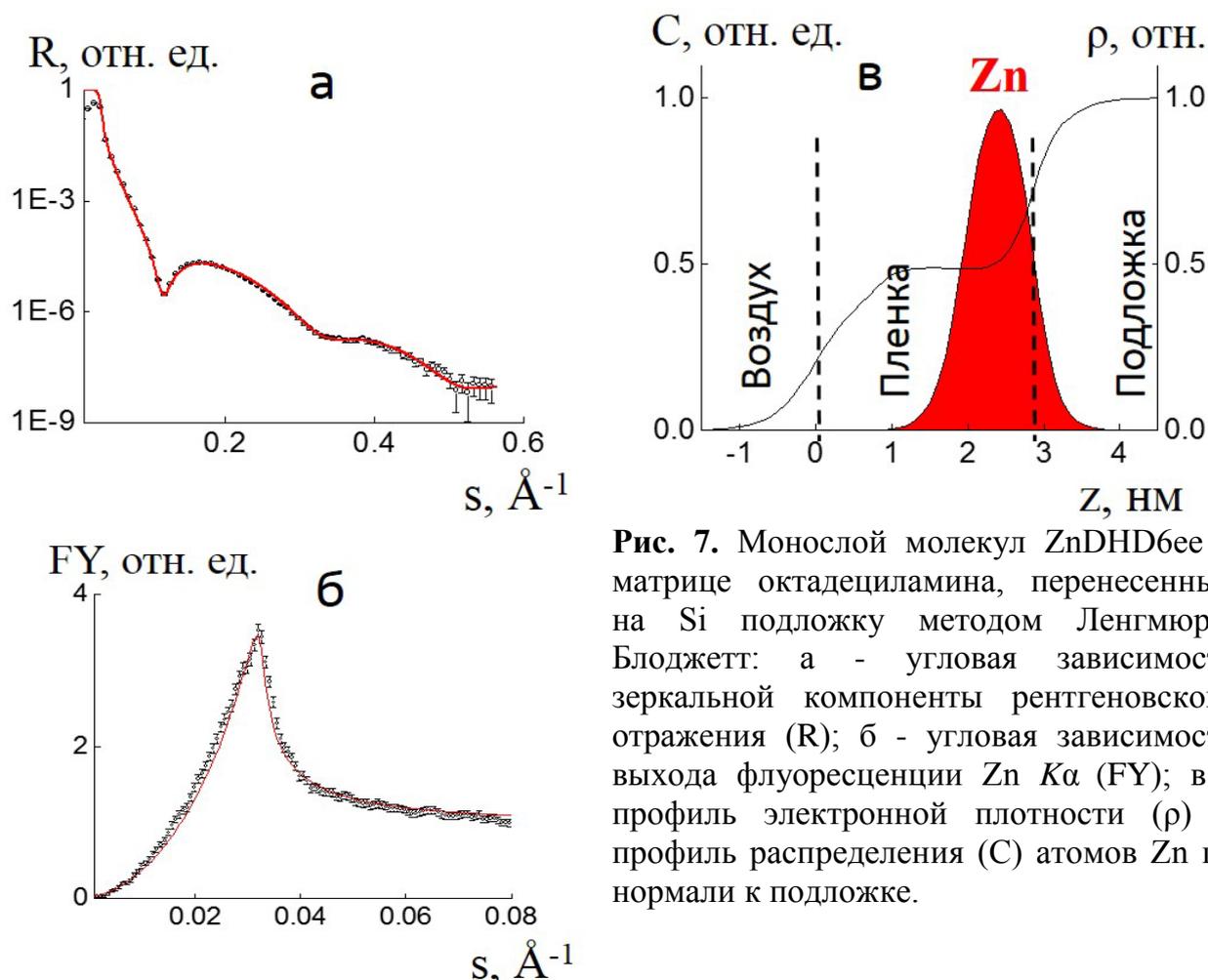
Измерения образцов методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения проведены на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY II (Германия). Выбор рабочей энергии пучка осуществлялся с помощью двухкристального градиентного монохроматора Si/Ge и был установлен на  $12 \pm 0.2$  кэВ. Дальнейшая фокусировка пучка и фильтрация высоких гармоник обеспечивалась

тороидальным зеркалом с двухслойным Rh/Pt покрытием. Одновременно регистрировались угловые зависимости выхода характеристической рентгеновской флуоресценции Zn  $K\alpha$  и зеркальной компоненты рентгеновской отражения. Исследование образцов методом рентгеновской рефлектометрии проводилось на дифрактометре SmartLab (Институт кристаллографии РАН, Москва) на энергии падающего излучения Cu  $K\alpha_1=8.04$  кэВ с использованием фокусирующего зеркала и двукратного монохроматора Ge (220).



**Рис. 6.** Монослой молекул ZnDHD6ee, перенесенный на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера: а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  (FY); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ ) и профиль распределения (C) атомов Zn по нормали к подложке.

На **Рис. 6** представлены данные для монослоя молекул ZnDHD6ee, перенесенного на Si подложку методом ЛШ. Толщина переходного слоя на границах пленки составляет около 0.5 нм и, по-видимому, обусловлена наследованием рельефа подложки. Усредненная по площади образца толщина монослоя составляет  $2.8 \pm 0.5$  нм. На профиле электронной плотности прослеживается наличие слоя пониженной плотности между подложкой и цинксодержащим слоем, что соответствует слою между фуллереном и порфирином в молекуле ZnDHD6ee. Распределение атомов Zn по глубине (**Рис. 6в**) показывает, что молекулы ориентированы порфириновым кольцом, содержащим цинк, к границе раздела воздух/пленка. Установленная ориентация молекул ZnDHD6ee соответствует способу переноса пленки – методу ЛШ.



**Рис. 7.** Монослой молекул ZnDHD666 в матрице октадециламина, перенесенный на Si подложку методом Ленгмюра-Блоджетт: а - угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ ); б - угловая зависимость выхода флуоресценции Zn  $K\alpha$  ( $FY$ ); в - профиль электронной плотности ( $\rho$ ) и профиль распределения ( $C$ ) атомов Zn по нормали к подложке.

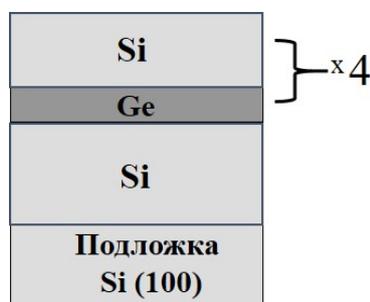
На **Рис. 7** представлены данные для монослоя смеси молекул диады ZnDHD666 и ODA, перенесенного на Si подложку методом ЛБ. Восстановленный профиль электронной плотности имеет равномерное распределение по глубине, это может быть обусловлено наличием в монослое молекул октадециламина. Переходные слои на границах пленки составляют около 0.5 нм и обусловлены рельефом подложки. Усредненная по площади образца толщина монослоя составляет  $2.8 \pm 0.5$  нм, что, с учетом наличия переходных областей на его границах, соответствует размерам молекул ZnDHD666 и ODA в направлении нормали к поверхности подложки, полученным нами из молекулярного моделирования. Распределение атомов Zn по глубине (**Рис. 6**) показывает, что порфириновые части молекул диад находятся ближе к подложке, чем фуллереновые, что соответствует условиям переноса монослоя с водной поверхности методом ЛБ (снизу вверх).

Полученные данные показывают сохранение преимущественной ориентации диад ZnDHD666 в пленках при переносе монослоя с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку.

#### **Глава 4** Исследование структуры границ раздела в многослойных Si/Ge системах.

Методами рентгеновской рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения исследована серия из шести многослойных Si/Ge пленок, отличающихся друг от друга толщиной слоев Ge. Образцы представляли собой структуру из четырех слоев германия, разделенных слоями кремния, на буферном слое Si (100) толщиной 0.2 мкм. Толщина слоев Si составляла 10 нм,

толщина слоев германия составляла: 2, 3, 5, 7, 10, 12 монослоя. Толщина одного монослоя Ge составляет 0.14 нм. Образцы (**Рис.8**) были выращены М.М. Ржаевым (Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН, Москва) методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии: 300 °С для слоев Ge; слои Si растили в две стадии: 300 °С первые 2 нм и 450 °С оставшиеся 7 нм.

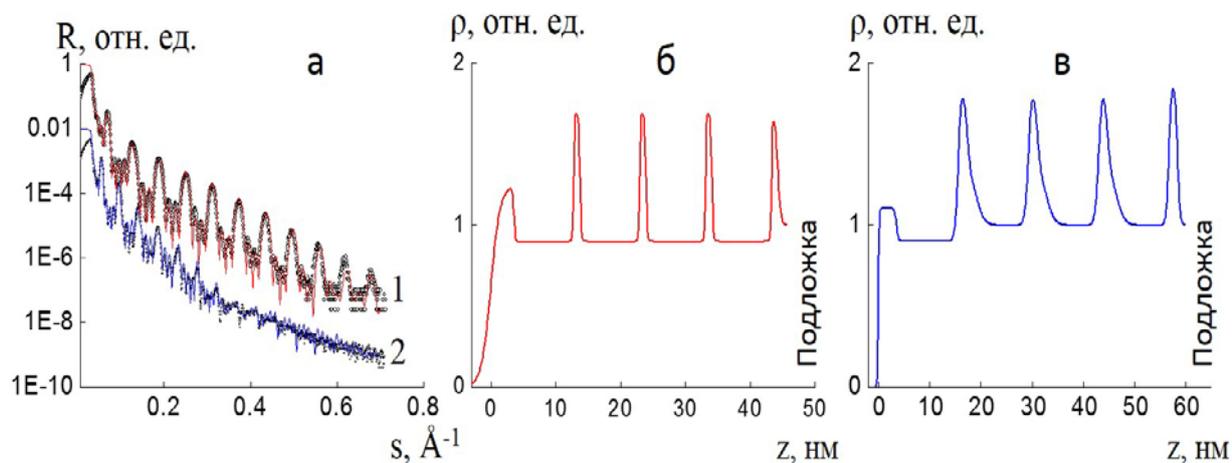


**Рис. 8.** Схема организации многослойного образца на основе чередующихся слоев кремния и германия

зависимостях рентгеновского отражения наблюдаются сверхструктурные пики, обусловленные периодической структурой образцов. При увеличении толщины слоев германия происходит исчезновение сверхструктурных пиков, расположенных на больших углах, что может быть обусловлено увеличением толщин переходных слоев.

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

В результате обработки экспериментальных данных рентгеновской рефлектометрии (**Рис.9а**) было получено распределения электронной плотности по глубине (**Рис.9б, в**). На Экспериментальных угловых



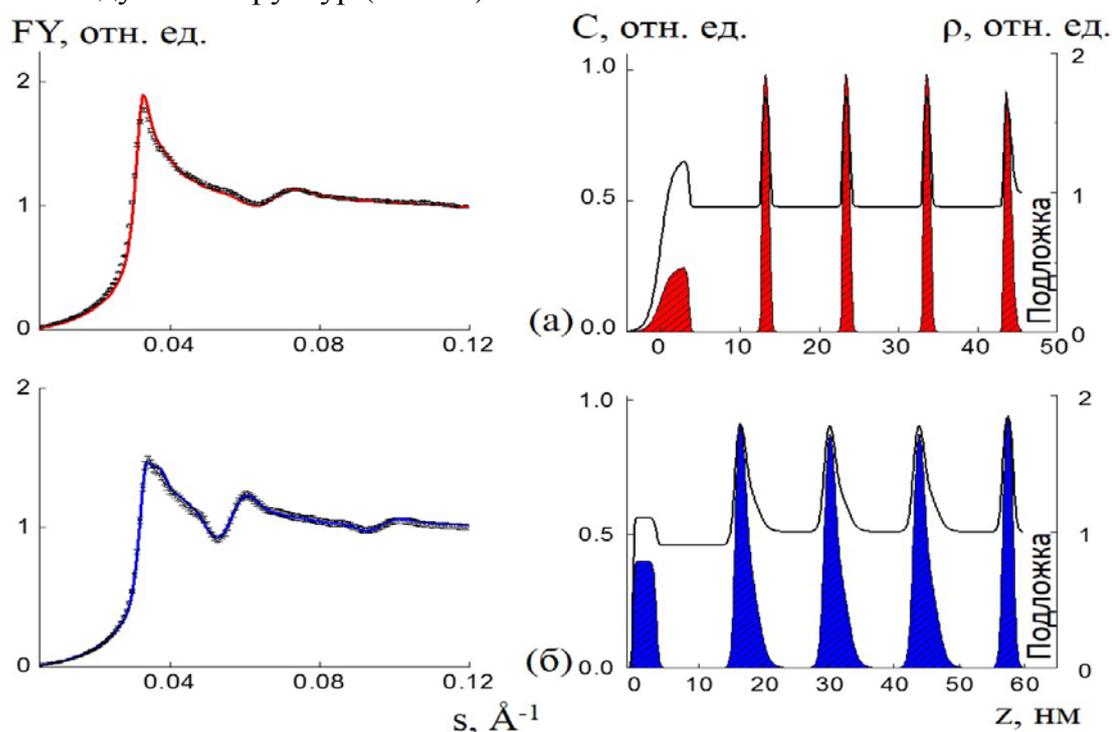
**Рис. 9.** а - Угловые зависимости рентгеновского отражения Si/Ge структур с толщиной слоев германия 5 (кривая 1) и 12 (кривая 2) монослоев, Интенсивность рентгеновского отражения для ясности сдвинута друг относительно друга на два порядка; б- профиль электронной плотности по глубине соответствующий кривой 1; в - профиль электронной плотности по глубине соответствующий кривой 2.

Для всех исследованных образцов наблюдается различное число толщинных осцилляций между сверхструктурными пиками. Изначально наличие такого эффекта связывалось с нарушенной очередностью слоев. В ходе исследования данных структур методами просвечивающей электронной микроскопии в НИЦ «Курчатовский институт» (В. В. Роддатис, А.Л. Васильев) не было обнаружено никаких нарушений за исключением поверхностного слоя окисла кремний-германиевого соединения. После учета в теоретической модели такого слоя было получено лучшее совпадение расчетных и экспериментальных угловых зависимостей. В таблице приведены уточненные толщины слоев Ge и Si.

**Таблица.** Толщины слоев Ge и Si по данным рентгеновской рефлектометрии

Образец	Число монослоев Ge	Толщина Ge, нм	Толщина Si, нм
1	2	0.61	9.54
2	3	0.82	10.24
3	5	0.99	9.2
4	7	1.05	11.4
5	10	1.45	9.72
6	12	1.70	12

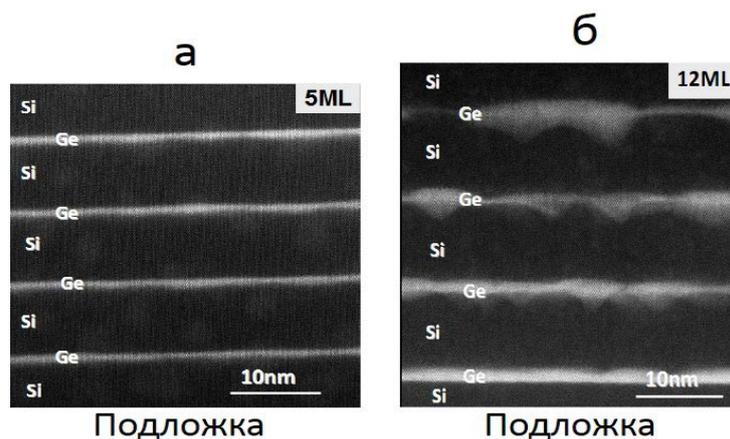
Анализ экспериментальных данных выхода флуоресцентного излучения в условиях полного внешнего отражения от атомов Ge позволил получить распределения Ge по глубине исследуемых структур (**Рис.10**).



**Рис. 10.** Угловые зависимости выхода флуоресценции атомов Ge (FY) от Si/Ge с толщиной слоев Ge 5 (а) и 12 (б) монослоев и соответствующие им профили распределения (C) атомов Ge и профили распределения электронной плотности ( $\rho$ ) по глубине.

Полученные данные подтверждают присутствие у всех образцов приповерхностного слоя, частично содержащего германий. В ходе исследования образцов мы обнаружили изменение характера границ раздела при увеличении толщины слоев Ge. В образцах с толщиной слоев Ge от 2 до 10 монослоев верхние и нижние границы слоев Ge имеют преимущественно симметричное распределение (**Рис.10а**). При увеличении толщины слоев Ge до 12 монослоев на их нижней границе раздела (обращенной к подложке) происходит увеличение толщины переходного слоя (**Рис.10б**).

Исследования, выполненные с привлечением методов рентгеновской рефлектометрии (**Рис.9**), стоячих рентгеновских волн (**Рис.10**) и электронной микроскопии (**Рис.11**), показывают, что при увеличении толщины слоев Ge до 12 монослоев, размытие границ слоев Ge, обращенных к подложке, имеет островковый характер.



**Рис. 11.** Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения пленки Si/Ge с толщиной слоев Ge 5 (а) и 12 (б) монослоев.

Необходимо отметить, что во всех структурах первый слой германия имеет равномерное размытие границ раздела. В образце с толщиной слоев Ge 12 монослоев в последующих слоях кремния и германия наблюдаются резкие изменения характера роста, что выражается в значительной неоднородности верхней границы кремния. Причем от слоя к слою данная неоднородность усиливается. Вероятно, данная толщина германия (12 монослоев) является достаточной для того, чтобы разность параметров кристаллических решеток кремния и германия оказала существенное влияние на характер роста последующих слоев кремния.

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

## **Глава 5 Изучение закономерности эволюции структуры и фазового состава в тонкопленочных слоистых структурах AlPdRe при формировании икосаэдрической квазикристаллической фазы $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ в процессе отжига**

В **разделе 5.1** приведено исследование методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения и рентгенофазового анализа процесса перемешивания слоев Pd и Re при образовании квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в результате постадийного вакуумного отжига.

Измерения методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения проведены на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY II (Германия) при энергии пучка  $11 \pm 0.2$  кэВ, рентгенооптическая схема эксперимента аналогична описанной в главе 3. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводилось на дифрактометре SmartLab (ИК РАН, Москва) на энергии падающего излучения  $\text{Cu K}_{\alpha 1} = 8.04$  кэВ с использованием фокусирующего зеркала и двукратного монохроматора Ge (220).

Исследована серия однотипных образцов (**Рис. 12**), представляющих собой слоистую структуру из последовательно нанесенных на сапфировую подложку методом ионно-плазменного напыления слоев Re, Al, Pd. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 2, 35, 8 нм. Соотношение элементов в приготовленных образцах соответствовало области концентраций образования

икосаэдрической квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в массивных образцах. Размеры подложек:  $10 \times 20 \times 1$  мм.

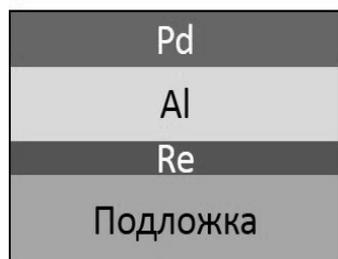


Рис. 12. Схема организации образца тонкопленочной слоистой структуры AlPdRe

Ранее технологами был экспериментально установлен режим формирования стабильной фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в данных структурах – двухступенчатый вакуумный отжиг: нагрев до  $350^\circ\text{C}$  (выдержка в течение 3 ч), последующий нагрев до  $700^\circ\text{C}$  (выдержка в течение 2 ч) [22]. В пределах отмеченного температурного интервала был выбран ряд режимов промежуточного отжига. Нагрев и охлаждение осуществлялся в вакуумной печи (давление  $3 \times 10^{-7}$  Па), нагрев производился со скоростью 5 град/мин, охлаждение со скоростью 10 град/мин. Образцы исследовались после каждого промежуточного отжига.

На основе полученных данных выделено три стадии в процессе формирования квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ . На первом этапе уже при  $250^\circ\text{C}$  (Рис. 13а) формируется составной слой из Pd и Al, наблюдаются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , AlPd (Рис. 14а). По мере нагрева происходит рост фаз с увеличенной концентрацией Pd: при  $350^\circ\text{C}$  -  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , при  $450^\circ\text{C}$  - AlPd.

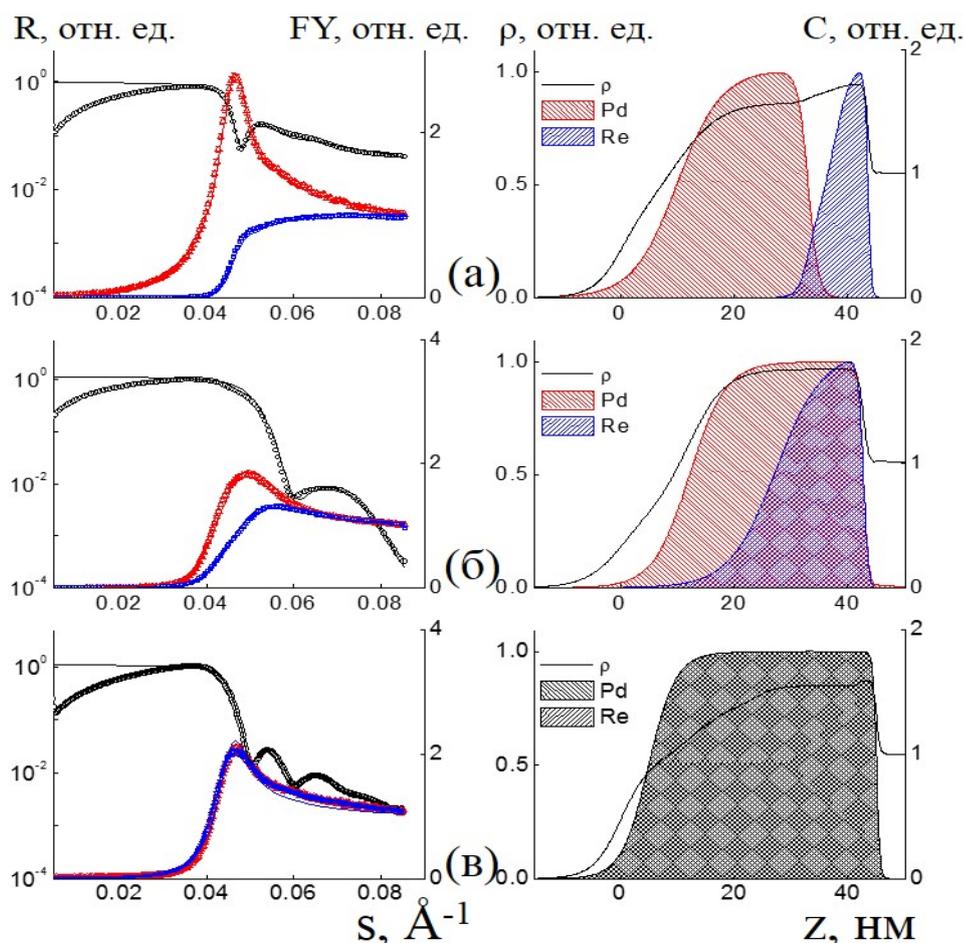
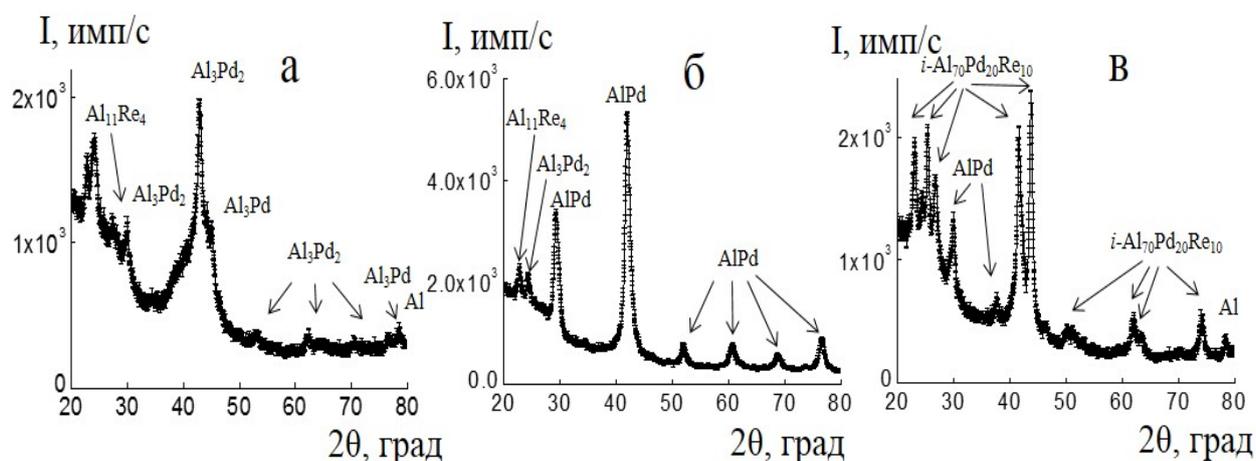


Рис 13. Угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и рентгеновской флуоресценции (FY) Pd (красный), Re (синий) и соответствующие им профили электронной плотности ( $\rho$ ) и профили распределения (C) элементов Pd и Re по нормали к подложке: а –  $250^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч; б –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $450^\circ\text{C}$ , выдержка 0.25 ч; в –  $350^\circ\text{C}$ , выдержка 3 ч +  $700^\circ\text{C}$ , выдержка 1 ч.

Слабые по интенсивности линии фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$  в образцах после отжига в области температур 250-450°C свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. По мере нагрева происходит рост фаз с увеличенной концентрацией Pd: при 350°C -  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$ , при 450°C - AlPd. Слабые по интенсивности линии фазы  $\text{Al}_{11}\text{Re}_4$  в образцах после отжига в области температур 250-450°C свидетельствуют о незначительном перемешивании слоев Al и Re. На втором этапе (после 450°C) наблюдается значительное размытие слоя Re (Рис. 13б и Рис. 14б). В финальной стадии происходит равномерное распределение Pd и Re (Рис. 13в), что сопровождается образованием квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  (Рис. 14в). Происходящие в образцах фазовые превращения соответствуют картине, наблюдаемой при отжиге слоистых образцов Al-Pd. Так в области температур 250-350°C происходит рост фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  [23], а после отжига при температуре 350°C в течение 1 часа образуются фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$ ,  $\text{Al}_3\text{Pd}_2$  и AlPd [24].



**Рис 14.** Дифрактограммы образцов после различных стадий отжига: а - 250°C, выдержка 1 ч; б - 350°C, выдержка 3 ч + 450°C, выдержка 0.25 ч; в - 350°C, выдержка 3 ч + 700°C, выдержка 1 ч.

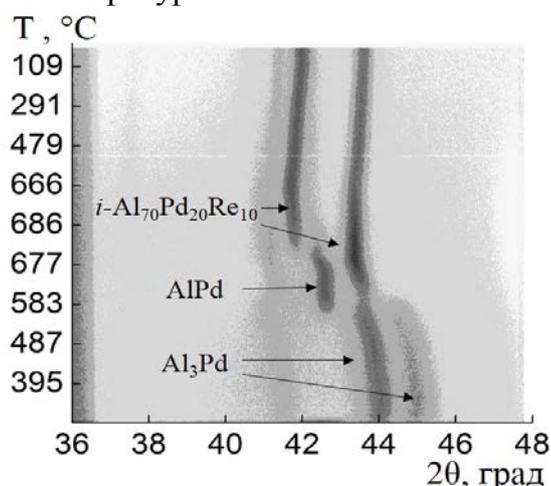
В разделе 5.2 представлены результаты *in-situ* исследования методом рентгенофазового анализа изменения фазового состава при образовании квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в результате вакуумного отжига.

Исследования проводились на станции КМС-2 центра синхротронного излучения BESSY-II (Германия). Использовался пучок синхротронного излучения с энергией излучения  $8\pm 0.2$  кэВ. Вакуумная печь для отжига была оснащена полусферическим бериллиевым колпаком, что обеспечивало возможность регистрации дифрагированных рентгеновских лучей в процессе отжига. Печь устанавливали таким образом, чтобы угол скольжения рентгеновского излучения к поверхности образца составлял 3 градуса. В процессе измерения в печи поддерживался вакуум  $10^{-7}$  Па. Нагрев проводился в следующем режиме: до 700°C со скоростью 5 град/мин, затем отжиг при температуре 700°C в течение 30 мин и охлаждение со скоростью 10 град/мин. Для регистрации дифракционного сигнала применялся двухкоординатный детектор.

Исследовались слоистые структуры из последовательно нанесенных на сапфировую подложку методом ионно-плазменного напыления слоев Re, Al, Pd. Технологически заявленные толщины слоев Re, Al, Pd составляли 3.9, 52.2, 12.3 нм, соответственно.

Анализ дифракционных спектров от образцов со сформировавшейся квазикристаллической фазой  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  (Рис. 14в) показал, что положение наиболее интенсивных дифракционных пиков, отвечающих данной фазе, составляет  $42^\circ$  и  $43.5^\circ$ . В условиях ограниченной приемной апертуры двухкоординатного детектора для регистрации был выбран диапазон углов от  $36^\circ$  до  $48^\circ$  (по оси  $2\Theta$ ) как наиболее информативный для исследования изменения фазового состава при формировании квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$ .

Исследования показали (Рис. 15), что при температуре больше  $250^\circ\text{C}$  происходит формирование фазы  $\text{Al}_3\text{Pd}$  которая переходит в  $\text{AlPd}$  при температуре около  $580^\circ\text{C}$ . Фаза  $\text{AlPd}$  полностью исчезает в процессе монотонного отжига пленки при температуре  $700^\circ\text{C}$ . Формирование квазикристаллической фазы происходит при температуре  $680^\circ\text{C}$ . При этом квазикристаллическая фаза остается стабильной при охлаждении до комнатных температур.



**Рис.15.** Изменение интенсивности дифракционных пиков при формировании квазикристаллической фазы  $i\text{-Al}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Re}_{10}$  в процессе отжига тонкопленочной слоистой структуры  $\text{AlPdRe}$ .

Приведенные выше данные показывают возможности примененного подхода на основе взаимодополняющих методов – стоячих рентгеновских волн и рентгенофазового анализа – для изучения динамики фазовых превращений в процессе внешних воздействий.

### **Выводы:**

1 Реализована возможность проведения исследований методом стоячих рентгеновских волн на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт». Создан аппаратно-методический базис для исследований широкого класса объектов (органические и неорганические планарные системы на поверхности жидкости и на твердых подложках). В частности, создан программный комплекс управления узлами станции, разработана рентгенооптическая схема регулировки угла падения синхротронного пучка на поверхность жидкости и методика ее юстировки, отработана методология проведения экспериментальных исследований.

2 Впервые методом стоячих рентгеновских волн проведено исследование ориентации молекул порфирина - фуллереновой диады  $\text{ZnDHD6ee}$  в монослоях на поверхности жидкой субфазы и при переносе на твердую подложку. Установлено, что на поверхности жидкости молекулы  $\text{ZnDHD6ee}$  обращены к поверхности воды порфириновой частью. В монослое, перенесенном на подложку методом Ленгмюра-Блоджетт, молекулы диад ориентированы порфириновой частью к подложке, а при

переносе методом Ленгмюра-Шеффера, к подложке ориентирована фуллереновая часть диады.

3 Методом стоячих рентгеновских волн, рентгеновской рефлектометрии и электронной микроскопии проведено исследование многослойных периодических Si/Ge систем, полученных методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что при увеличении толщины слоев Ge от 2 до 10 монослоев их поверхность характеризуются гладким рельефом. При увеличении толщины слоев Ge от 10 до 12 монослоев разность параметров кристаллических решеток кремния и германия изменяет характер роста последующих слоев кремния, что выражается в значительной неоднородности верхней относительно подложки границы слоев Si. При этом наблюдается островковый характер обращенной к подложке границе раздела слоев Ge.

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

#### СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

1. Moriarty P. Nanostructured materials // Rep. Prog. Phys.-2001. –V.64. –P. 297–381.
2. Рамбиди Н.Г., Березкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологии//М. ФИЗМАТЛИБ. -2008. -456с
3. Brunner K. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. -2002. –V.65. –P. 27–72.
4. Rapp O. Physical Properties of Quasicrystals / Ed. Stadnik Z. M. //Springer. Berlin. 1999. P. 131.
5. Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V., Efimov A., Lemmetyinen H., Alekseev A.S., Hosomizu K., Imahori H. Photoinduced Electron Transfer in Langmuir–Blodgett Monolayers of Porphyrin–Fullerene Dyads// Langmuir. -2005. –V. 21, I.12. –P.5383–5390.
6. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Stepina N.D., et al. Molecular organization in protein-lipid film on the water surface studied by x-ray standing wave measurements under total external reflection // Spectrochimica Acta Part B.-2008.-Vol.63.-P.1399–1403.
7. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Kovalchuk M.V. X-Ray Fluorescence Studies for the Elemental Composition and Molecular Organization of Protein Films on the Surface of the Liquid Subphase // Crystallography Reports.-2009.-Vol.54; No.6.–P.920–928.
8. Novikova N.N., Koval'chuk M.V., Stepina N.D., et al. Spectral-Selective X-ray Methods for Structure Diagnostics of Ordered Bioorganic Nanosystems on a Liquid Surface / //Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. -2011. - Vol.5; No.5. -P.816–821.
9. Фетисов Г.В. Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ/Под редакцией Л.А. Асланова// М.: ФИЗМАТЛИБ. -2007. -672с.
10. Ковальчук М.В., Кон В.Г. Стоячие рентгеновские волны- новый метод исследования структуры кристаллов//УФН. -1986. –Т.149. –С.69-103.

11. Zegenhagen J., Kazimirov A. The x-ray standing wave technique: Principles and Application//World Scientific Publishing. -2013. -534p.
12. Kuri G., Gupta M., Schelldorfer R., Gavillet D. Diffusion behavior of Nb in yttria-stabilized zirconia single crystals: A SIMS, AFM and X-ray reflectometry investigations// Applied Surface Science.-2006.-Vol. 253; №3.-P.1071-1080.
13. Masashi Ishii, Aiko Nakao, Kenji Sakurai. Application of x-ray reflectivity measurement to monitoring of chemical reactions at 'buried' interface// Journal of Physics: Conference Series.-2007.-V.83; 012014.-P.1-5.
14. Турьянский А.Г., Пиршин И.В. Наблюдение полного внешнего отражения рентгеновского излучения от границы раздела жидкость - твердое тело//Письма в ЖЭТВ.-2007.-Том 85;№ 9.-С.520-523.
15. Kubowicz S., Hartmann M. A., Daillant J., et al. Gold Nanoparticles at the Liquid-Liquid Interface: X-ray Study and Monte Carlo Simulation// Langmuir. -2009.-Vol. 25; №2.-P.952–958.
16. Jerab Martin, Sakurai Kenji. X-Ray Analysis of Yb Ultra Thin Film: Comparison of Gas Deposition and Ordinary Vacuum Evaporation// Advances in X-Ray Chemical Analysis.-2009.-№ 40.-P. 291-298.
17. Mizusawa Mari, Stoev Krassimir N., Sakurai Kenji. Density Gradient of a Mirror-Polished Rutile (110) Surface: X-ray Reflectivity Evaluation// Japanese Journal of Applied Physics.-2003.-№42.-P.3709-3710.
18. Yamada N.L., Torikai N., Nakai T., et al. Effects of NaI salt on structure of a spin-coated DMPC lipid film// Physica B: Condensed Matter.-2006.-Vol. 385–386 .-P. 719–721.
19. Bera S., Goswami D.K., Bhattacharjee K., Dev B.N., Kuri G., Nomoto K., Yamashita K. Ion irradiation induced impurity redistribution in Pt/C multilayers //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. -2003. –V.212. –P. 530–534.
20. Specific ion effects in physicochemical and biological systems: Simulations, theory and experiments /P. Koelsch, P. Viswanath, H. Motschmann, et al. //Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects.-2007.-Vol.303.-P.110–136.
21. Терещенко Е.Ю., Лидер В.В., Желудева С.И., Вологин В.И. и др. Проект экспериментальной станции «Ленгмюр» для Курчатовского центра синхротронного излучения//Поверхность. -2004. -№ 7. С. 15-23.
22. Яковлев В.А., Шайтура Д.С., Теплов А.А.Спектры отражения и оптические постоянные квазикристаллических пленок Al-Pd-Re толщиной 300 нм в инфракрасной области// Кристаллография. -2007. -Т.52, № 6. -С.1073-1086
23. Howard J.K., Lever R. F., Smith P. J., Ho P.S. Kinetics of compound formation in thin film couples of Al and transition metals// Journal of Vacuum Science and Technology. -1976. -V.13, I.1. - P. 68 - 71.
24. Lee R.Y., Park J.H., Whang C.N. Comparative study on phase formation in Al-Pd thin film by ion beam mixing and thermal annealing // J. Mater. Sci. -1991. -V. 26, I. 3. - P. 721-725.

#### СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

##### Статьи:

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

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

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

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

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

#### **Тезисы к конференциям:**

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

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

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

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

5. Махоткин И. А., Терещенко Е. Ю., Серегин А. Ю., Якунин С. Н., Шайтура Д. С., Цетлин М. Б., Михеева М. Н., Ерко А. И., Zizak I., Ковальчук М.В. IN-SITU исследование формирования квазикристаллической фазы AlPdRe в процессе отжига тонкопленочных структур // Тез. докл. VII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 16-21 ноября 2009.

6. Серегин А.Ю., Терещенко Е.Ю., Махоткин И.А., Якунин С.Н., Шайтура Д.С., Цетлин М.Б., Михеева М.Н., Ерко А.И., Zizak I., Ковальчук М.В. Исследование процессов термической диффузии элементов Pd и Re при формировании

квазикристаллической фазы в результате отжига тонкопленочных структур AlPdRe // Тез. докл. VII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 16-21 ноября 2009.

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

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

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

10. Seregin A. Yu., Makhotkin I. A. , Yakunin S .N., Shaitura D. S., Tsetlin M. B., Tereschenko E. Yu., Kovalchuk M.V. «Structural characterization of thin AlPdRe quasicrystalline film formation during annealing process» XXII International Congress and General Assembly of the IUCr Международный кристаллографический конгресс , Мадрид, Испания, 22-30 August 2011.

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

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

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

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

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