

Наблюдение полного внешнего отражения рентгеновского излучения от границы раздела жидкость – твердое тело

А. Г. Турьянский¹⁾, И. В. Пиршин

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 марта 2007 г.

Предложена новая экспериментальная схема измерения коэффициента отражения R рентгеновского излучения от границы раздела жидкость – твердое тело в диапазоне углов полного внешнего отражения. Рентгеновский пучок пропусклся через плоский канал, в который вводилась исследуемая жидкость. Канал формировался двумя оптически полированными пластинами, одна из которых являлась исследуемой подложкой. Для устранения краевых эффектов, обусловленных поверхностным натяжением, в качестве окон канала использованы полимерные пленки с лиофильным покрытием. С помощью разработанной схемы измерены угловые зависимости R для границ раздела вода – кремний и глицерин – кремний на спектральных линиях CuK_α (8.05 кэВ) и CuK_β (8.91 кэВ) и определены параметры граничных слоев.

PACS: 07.60.Nv, 41.50.+h, 42.25.Gy, 78.20.Ci

Рентгеновская рефлектометрия скользящего падения является одним из наиболее информативных методов исследования внешней границы раздела газ-жидкость, позволяя получить информацию об амплитуде термических колебаний молекул на границе раздела, расслоении примесей в поверхностном слое и спектре капиллярных волн [1–3]. Большой практический интерес представляют также процессы химического взаимодействия и структура границы жидкость – твердое тело (Ж-ТТ). Для ряда жидких органических соединений, смачивающих подложку, могут быть получены тонкие слои толщиной $d < 100$ нм [4, 5]. Исследование внутренней границы раздела для таких сред по стандартной рефлектометрической схеме путем облучения через внешнюю границу газ – жидкость не представляет затруднений. Однако в случае несмачивающих жидкостей для получения сплошного стационарного во времени покрытия и минимизации влияния краевых эффектов, обусловленных искривлением поверхности жидкости вследствие поверхностного натяжения, толщина жидкого слоя d_l и его размер L вдоль границы раздела должны быть соответственно $d_l \sim r_c$ и $L \gg r_c$, где r_c – средний радиус кривизны вблизи края жидкого не смачивающего слоя. Поскольку $r_c > 0.1$ мм, то при толщине $d_l \sim r_c$ для типичных углов скольжения рентгеновского пучка $\theta < 10$ мрад и энергии фотонов $E \sim 10$ кэВ излучение практически не достигает подложки даже при прохождении через жидкости из органических материалов. Для исследования внутренней границы раздела могут

быть использованы также пучки тепловых нейтронов [6]. Однако в настоящее время имеется ограниченное число нейтронных источников с достаточной яркостью для проведения таких измерений. Другим существенным ограничением является доминирующий вклад в ослабление пучка неупругого рассеяния тепловых нейтронов при прохождении через водные среды [7].

В настоящей работе предложена новая экспериментальная схема рентгеновской рефлектометрии, позволяющая решить указанную проблему и дающая возможность исследовать *in situ* процессы на внутренней границе раздела Ж-ТТ.

Сущность предлагаемого нами подхода заключается в следующем. С помощью плоскопараллельных пластин формируется канал шириной $d = 200\text{--}350$ мкм. Одна из пластин канала является исследуемой подложкой. Длина канала L выбирается из условий $L \sin \theta_m < d$ и $L\mu(\lambda) < 2$, где θ_m – максимальный угол скольжения пучка относительно стенки канала, μ – линейный коэффициент ослабления вводимой в канал жидкости на выбранной спектральной линии с длиной волны λ . При этих условиях исключается повторное отражение от стенок канала и обеспечивается достаточно высокий уровень регистрируемой интенсивности зеркально отраженного излучения.

Пластины, образующие стенки канала, изготавливались из оптически полированных дисков Si(100). Ширина пластин составляла 2.5–3 мм. В качестве жидких наполнителей использовались дистиллированная вода и технический глицерин ($\text{СНОН}[\text{СН}_2\text{ОН}]_2$) марки ПК-94.

¹⁾e-mail: tour@sci.lebedev.ru

Наиболее важный класс объектов – полупроводниковые подложки и металлы – являются, как правило, лиофобными. Величины поверхностного натяжения воды, слабых водных растворов и глицерина сравнительно велики [8], и поэтому полное заполнение тонкого канала, образованного пластинами кремния, оказывается невозможным. Для преодоления указанной проблемы на входное и выходное окна канала помещалась полимерная пленка из полипропилена с лиофильным покрытием на основе полиакрилового полимера. Толщины пленки и покрытия были приблизительно равны 25 мкм.

Разработанная экспериментальная схема изображена на рис.1. Источником излучения являлась ост-

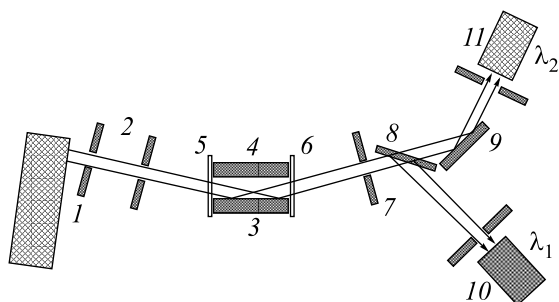


Рис.1. Рентгенооптическая схема измерения: 1 – рентгеновская трубка, 2 – коллиматор, 3, 4 – образующие канал пластины (3 – подложка), 5, 6 – окна канала с лиофильным покрытием, 7 – приемная щель, 8, 9 – монохроматоры, 10, 11 – детекторы излучения

рофокусная рентгеновская трубка с медным анодом. Угловая расходимость пучка, направляемого в канал, образованный плоскопараллельными пластинами 3, 4, в плоскости падения составляла ~ 0.1 мрад. Из прошедшего через канал полихроматического излучения монохроматорами 8, 9 выделялись спектральные линии $\text{Cu}K_\alpha$ (8.05 кэВ) и $\text{Cu}K_\beta$ (8.91 кэВ). Монохроматор 8 полупрозрачный, и в брэгговском положении для линии $\text{Cu}K_\alpha$ его коэффициент пропускания для линии $\text{Cu}K_\beta$ составлял 86%. Выделенное монохроматорами излучение регистрировалось двумя независимыми счетными каналами на базе сцинтилляционных детекторов.

В стандартной рефлектометрической схеме при облучении образца из вакуума или воздуха через внешнюю границу раздела величина амплитудного коэффициента отражения от границы раздела между i -м и $(i + 1)$ -м слоями описывается выражением [9]

$$r_i = G_i \frac{k_i - k_{i+1}}{k_i + k_{i+1}}, \quad (1)$$

$$k_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i \sin \theta_i = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_i^2 - \cos^2 \theta_0}, \quad (2)$$

где k_i, k_{i+1} – z -компоненты волнового вектора на границе раздела i -й и $(i+1)$ -й сред, ось z направлена нормально границе раздела, $n_i = 1 - \delta_i - i\beta_i$ – показатель преломления i -й среды, θ_i – угол скольжения рентгеновского пучка в i -й среде, θ_0 – угол скольжения падающего пучка, G_i – фактор, моделирующий размытие границы раздела, обусловленное шероховатостью. По модели Крос-Нево [10] $G_i = \exp(-2\sigma_i k_i k_{i+1})$, где σ_i – среднее квадратичное отклонение координат от плоскости i -й границы раздела. При рассматриваемых углах скольжения $\theta < 10$ мрад влиянием поляризационного фактора можно пренебречь.

В предложенной схеме рентгеновский пучок вводится в жидкость через боковое окно ячейки, причем угол падения на нее не превышает $2-3^\circ$. Поэтому преломлением на входном окне можно пренебречь и рассматривать падение пучка на подложку из жидкости. В этом случае в выражении (1) нужно перейти к относительному показателю преломления $n_{i,L}$ и положить $\theta_0 = \theta_1$, где θ_0, θ_1 – соответственно углы скольжения рентгеновского пучка относительно поверхности подложки вне канала и в жидкости внутри канала. Поскольку при $E \sim 10$ кэВ имеем $|\delta + i\beta| \ll 1$, то, используя известное приближение [11], можем записать

$$n_{i,L} = \frac{n_i}{n_L} \approx 1 - (\delta_i - \delta_L) - i(\beta_i - \beta_L), \quad (3)$$

где δ_L, β_L – действительная и мнимая части декремента показателя преломления жидкости соответственно. Тогда для k_{i+1} получаем

$$k_{i+1} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\sin^2 \theta_0 - 2(\delta_{i+1} - \delta_L) - 2i(\beta_{i+1} - \beta_L)}. \quad (4)$$

Выражение (4) может быть использовано в рекуррентных соотношениях (1) для расчета коэффициента отражения от слоистой среды.

На рис.2а приведены экспериментальные угловые зависимости интенсивности отражения $I^R(\theta)$ от границы раздела вода – кремний на линиях $\lambda(\text{Cu}K_\alpha) = 0.154$ нм и $\lambda(\text{Cu}K_\beta) = 0.139$ нм при полном заполнении водой канала (кривые 1, 2, соответственно). Точка пересечения касательных к кривым 1, 2 соответствует положению нулевого угла скольжения. Результаты компьютерного расчета угловой зависимости коэффициента отражения $R(\theta) = |r(\theta)|^2$ с использованием выражений (1)–(4) для рассматриваемой границы раздела (сплошная линия) и нормированные экспериментальные зависимости $I^R(\theta)/I_o(\theta) = R_{\text{exp}}(\theta)$, где $I_o(\theta)$ – интенсивность падающего на

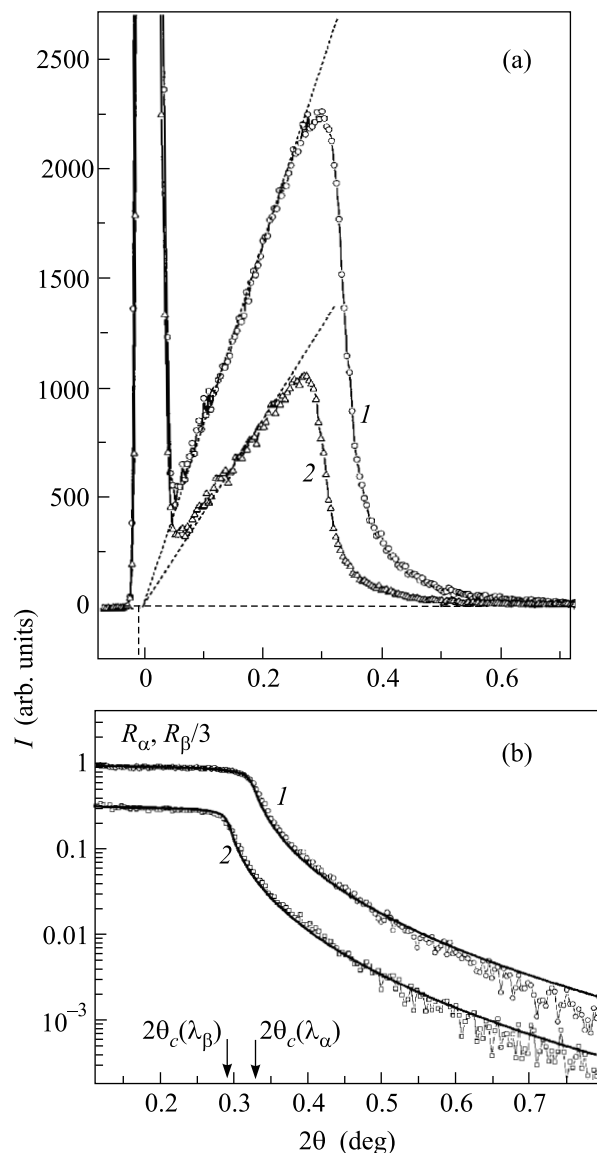


Рис.2. Угловые зависимости отраженного сигнала от границы раздела вода – кремний для линий CuK_α (1) и CuK_β (2). (а) Экспериментальные зависимости интенсивности пучка в области полного внешнего отражения; (б) экспериментальные и расчетные (сплошные линии) зависимости коэффициента отражения

образец первичного пучка, показаны на рис.2б. Расчетная величина параметра σ для границы раздела Ж-ТТ равна 0.5 нм и совпадает с соответствующим параметром для исходной подложки. Поскольку величины действительной части декрементов показателя преломления Si и оксида Si близки, учет окисного слоя на поверхности подложки толщиной 2–3 нм в рассматриваемом диапазоне углов практически не влияет на подгоночные кривые для обеих спектральных линий.

На рис.3а приведены нормированные угловые зависимости интенсивности отражения и расчетные

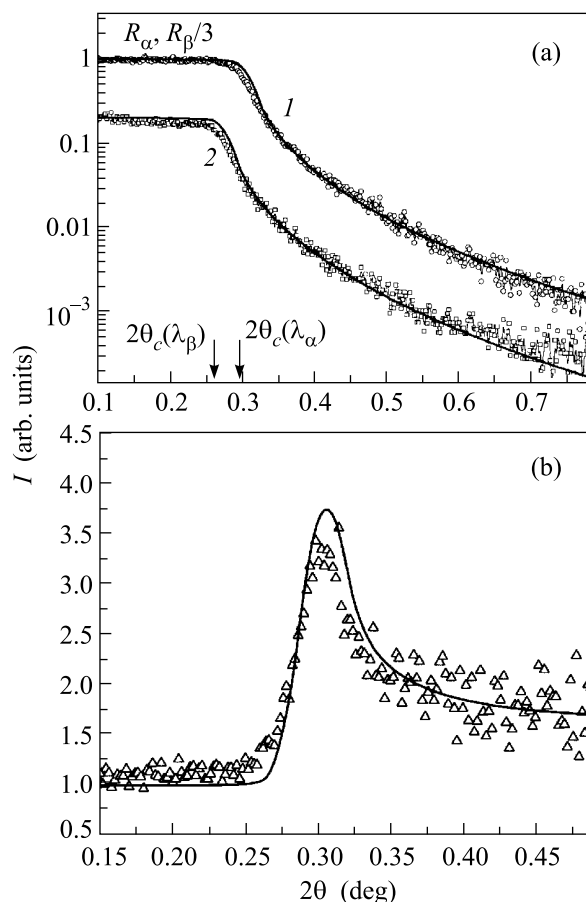


Рис.3. Угловые зависимости коэффициента отражения от границы раздела глицерин – кремний. (а) Эксперимент и расчет (сплошные линии) для спектральных линий CuK_α (1) и CuK_β (2); (б) эксперимент и расчет (сплошная линия) для отношения коэффициентов отражения $R(\text{CuK}_\alpha)/R(\text{CuK}_\beta)$

зависимости $R(\theta)$ для границы раздела глицерин – кремний. Наилучшее соответствие между измеренными и расчетными результатами получено при $\sigma = 0.9$ нм и физической плотности жидкости 1.23 г/см^3 . Однако, как видно из сравнения, вблизи точки перегиба кривых $R(\theta)$ наблюдается значительное отклонение расчетных и экспериментальных данных. Оно может быть объяснено наличием переходного слоя в области границы раздела. При этом должны выполняться условия $\delta_l \approx \delta_i$, $\beta_l < \beta_i$, где δ_i , δ_l и β_i , β_l – соответственно действительная и мнимая части декрементов показателей преломления жидкости и переходного слоя. Физической причиной образования такого слоя может быть сток к границе раздела

примесных атомов из объема жидкости и с поверхности стенок канала.

На рис.3b приведена экспериментальная и расчетная угловые зависимости отношения коэффициентов отражения $R(\theta, \lambda_\alpha)/R(\theta, \lambda_\beta)$ для границы раздела глицерин – кремний. Расчетная кривая получена с учетом аппаратной функции рефлектометра для переходного слоя со следующими параметрами: толщина слоя $d = 15$ нм, $\delta_i/\delta_l = 1.07$, $\beta_i(\lambda_\beta) - \beta_l(\lambda_\beta) = 1.8 \cdot 10^{-8}$, $\beta_i(\lambda_\alpha) - \beta_l(\lambda_\alpha) = 2.6 \cdot 10^{-8}$, $\sigma_d = 5$ нм, где σ_d – диффузионное размытие переходного слоя. Отметим, что параметры $\beta_i(\lambda_\alpha)$, $\beta_l(\lambda_\beta)$ связаны степенной зависимостью от λ [12] и не могут выбираться независимо.

Критические углы полного внешнего отражения θ_c для исследуемых границ раздела определялись по точке перегиба кривых $R(\theta)$. Полученные экспериментальные величины $\theta_c(\lambda_\alpha)$ и $\theta_c(\lambda_\beta)$ для границ раздела вода – кремний, глицерин – кремний равны соответственно 0.165, 0.146 и 0.147, 0.136° и в пределах точности измерений $\sim 1\%$ совпадают с теоретическими значениями, рассчитанными для относительно показателя преломления (3).

Предложенная экспериментальная схема существенно расширяет аналитические возможности рентгеновской рефлектометрии, обеспечивая измерения *in situ* параметров нового типа объектов – внутренних границ раздела Ж-ТТ для несмачивающих жидкостей. Это позволяет исследовать процессы химического взаимодействия на границе раздела и роста пленок из жидкой фазы. Важными преимуществами канальной схемы являются также возможности

проведения измерений как в горизонтальной, так и в вертикальной плоскостях, а также создания между стенками канала постоянного градиента температуры и равномерного распределения напряженности электрического поля.

1. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow et al., Phys. Rev. A **38**, 2457 (1988).
2. O. Shpyrko, P. Huber, A. Grigoriev et al., Phys. Rev. B **67**, 115405 (2003).
3. Ning Lei, Zhengqing Huang, and S. A. Rice, J. Chem. Phys. **104**, 4802 (1996).
4. J. Majewski, T. L. Kuhl, J. Y. Wong, and G. S. Smith, Rev. in Molecular Biotechnology **74**, 207 (2000).
5. A. K. Doerr, M. Tolan, W. Prange et al., Phys. Rev. Letters **83**, 3470 (1999).
6. A. J. Winn, B. Derby, J. R. P. Webster, and S. Holt, J. Amer. Ceram. Soc. **87**, 279 (2004).
7. *Физические величины*. Справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991, с. 1099.
8. *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th Eds., New York, McGraw-Hill, Inc., 1979.
9. K. Stoev and K. Sakurai, The Rigaku Journal **14**, 22 (1997).
10. P. Croce, L. Nevot, and B. Pardo, Nouv. Rev. d'Optique applique **3**, 37 (1972).
11. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев, *Справочник по математике*, М.: Наука, 1986, с. 132.
12. М. А. Блохин, *Физика рентгеновских лучей*, М.: ГИТТЛ, 1957, с. 179.