



*Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург*

**Новый метод диагностики локальной атомной  
структуры слоев и интерфейсов  
в металлических наногетероструктурах  
по данным EXAFS-спектроскопии  
с угловым разрешением**

*Бабанов Юрий Александрович*

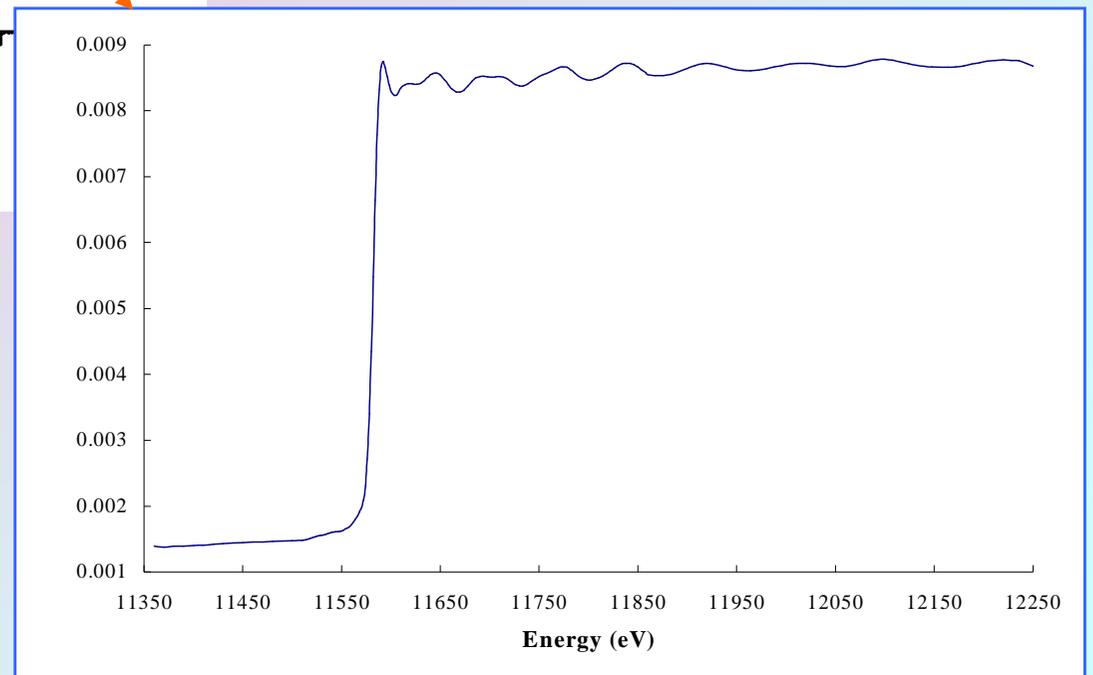
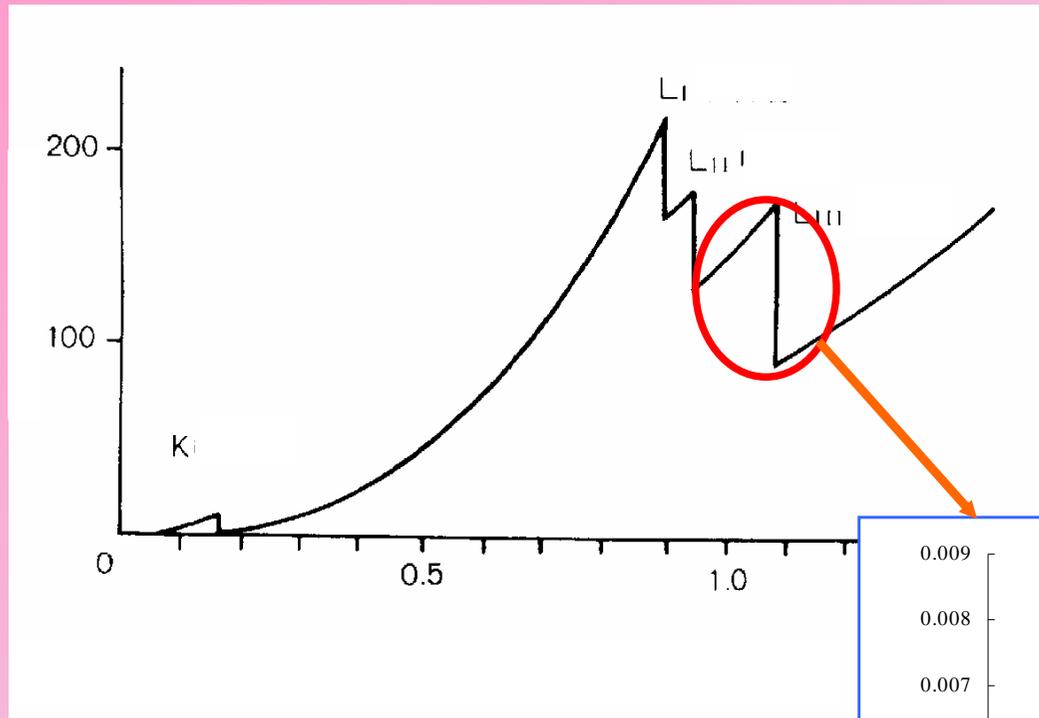
*Четверг 18.03.2010*

ФКС 2010 - Рощино, Райвола, 15 – 20 марта 2010

- **И**зучение магнитотранспортных свойств металлических наногетероструктур, обладающих гигантским магниторезистивным эффектом, проведенное в последние годы, однозначно свидетельствует о том, что их уникальные свойства во многом зависят от атомной структуры слоев и интерфейсов.
- **Ч**тобы прояснить механизм межслоевого обменного взаимодействия необходимо иметь информацию о расположении атомов как в слое, так и в межслоевой области. Однако с помощью традиционного метода рентгеновского поглощения XAFS сделать это практически невозможно, потому что получаемая информация усреднена по толщине всей пленки. Для получения детальных сведений о реальной атомной структуре слоев и интерфейсов требуется развитие новых методов исследований.
- **В** настоящем докладе сообщается о разработке новых экспериментальных методик анализа угловой зависимости ближней и далекой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES и EXAFS). Получено интегральное уравнение Фредгольма 1 рода, описывающее связь между рентгеновскими спектрами исследуемого элемента в зависимости от энергии падающих фотонов, угла падения и селективным концентрационным профилем, а также XAFS спектром, зависящим от глубины исследуемого слоя.

- Что такое XAFS?
- Определение селективного концентрационного профиля
- EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя
- Обратная некорректная задача
- Эксперимент

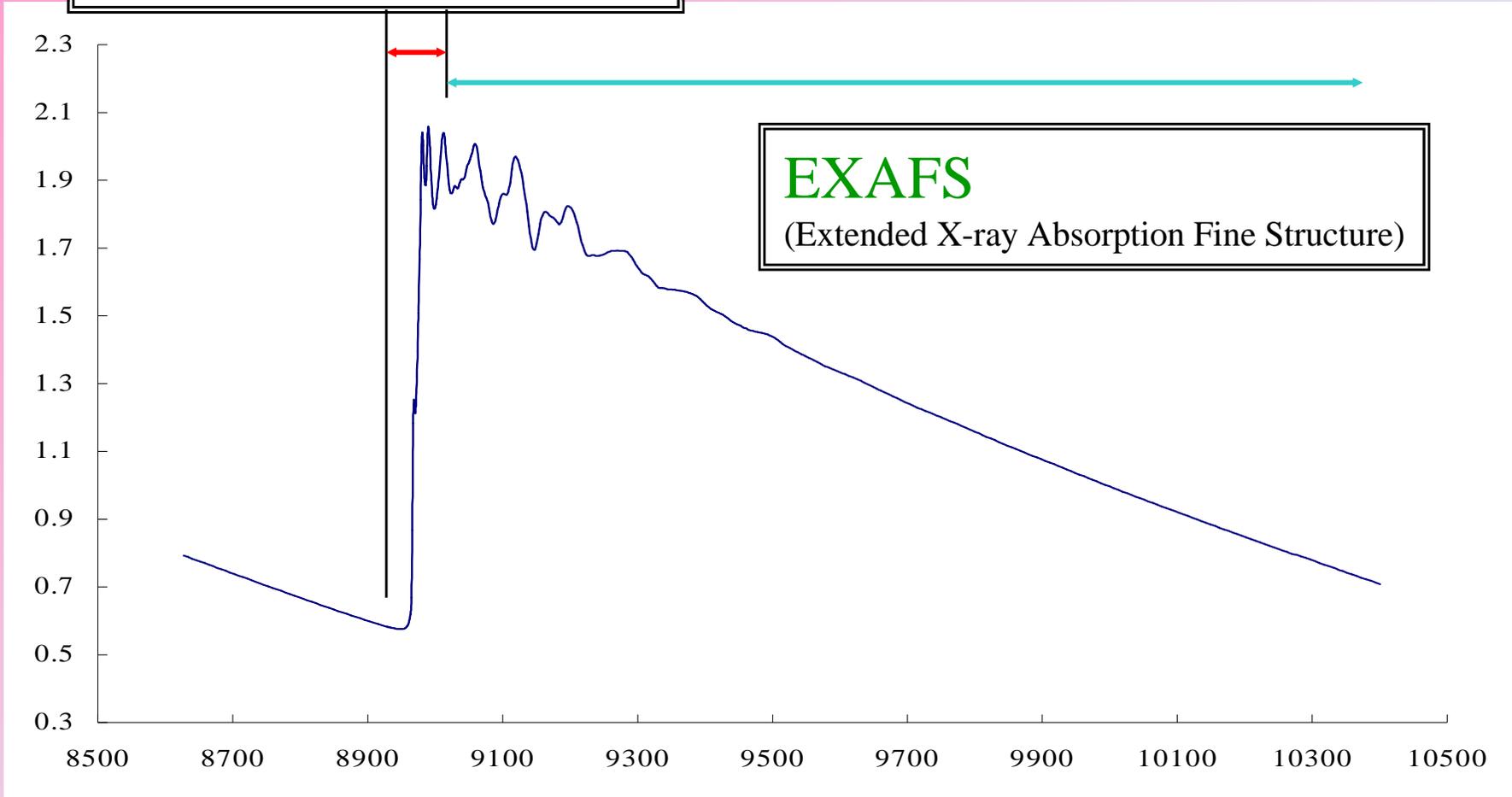
# Что такое XAFS?



# X ray Absorption Fine Structure

**XANES**

(X-ray Absorption Near Edge Structure)

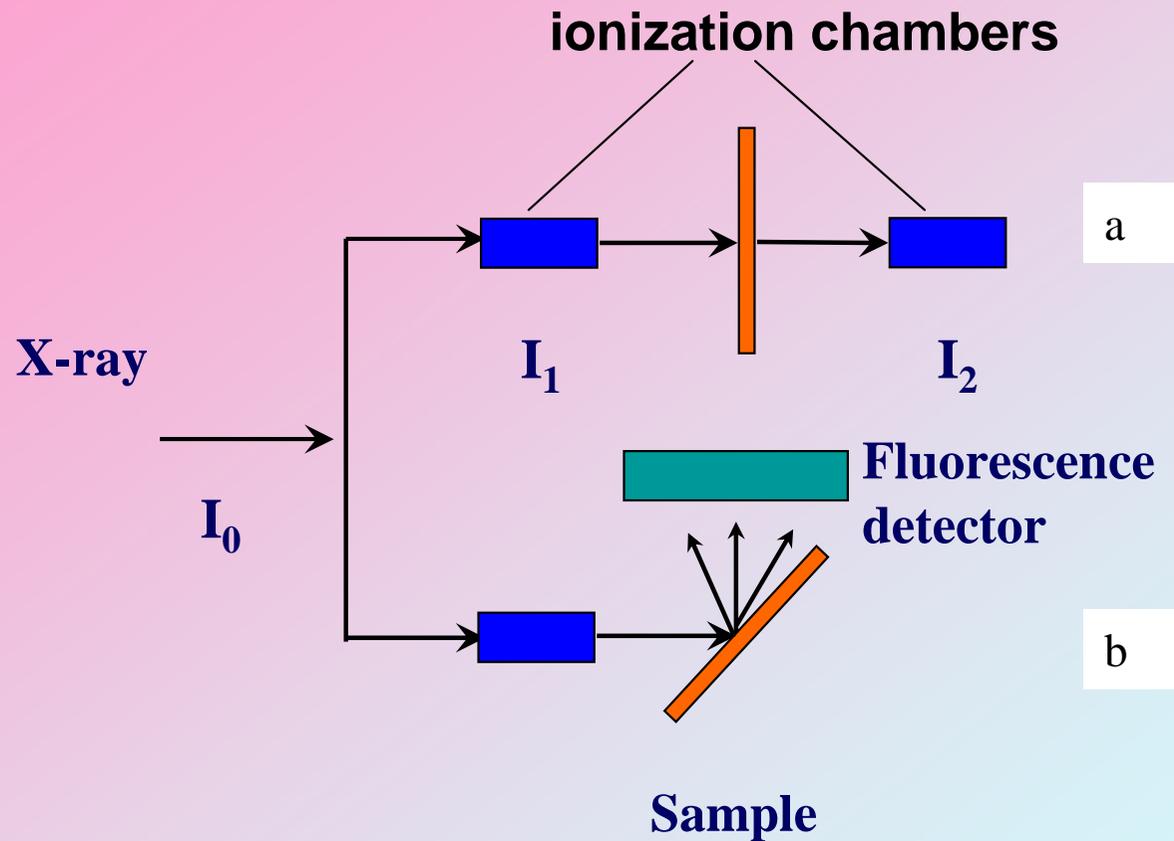


**EXAFS**

(Extended X-ray Absorption Fine Structure)

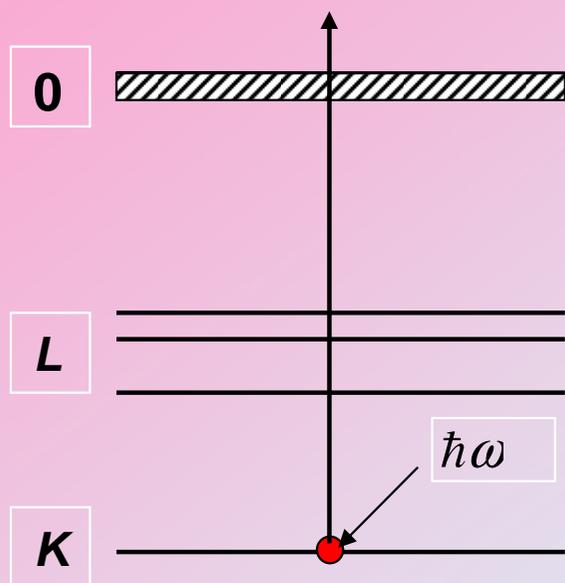
**XANES + EXAFS -> XAFS** (X-ray Absorption Fine Structure)  
(XAS: X-ray Absorption Spectrometry)

# Experimental geometry

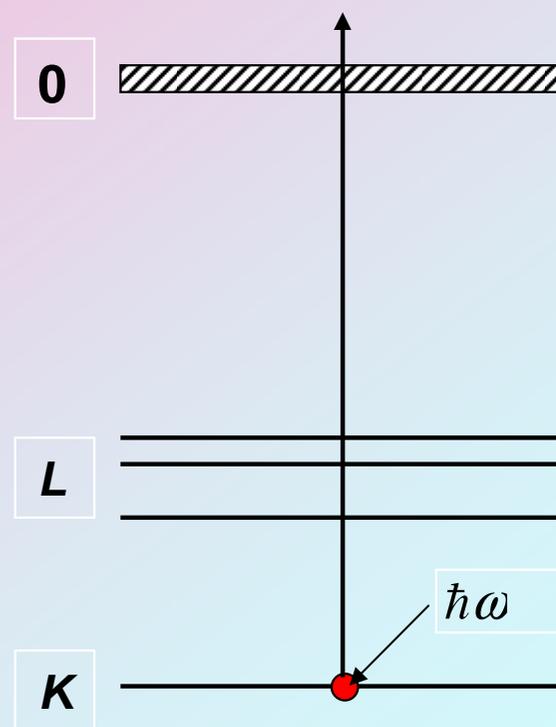


*Beam line BM 25A, Grenoble, France*

# Схема процесса поглощения

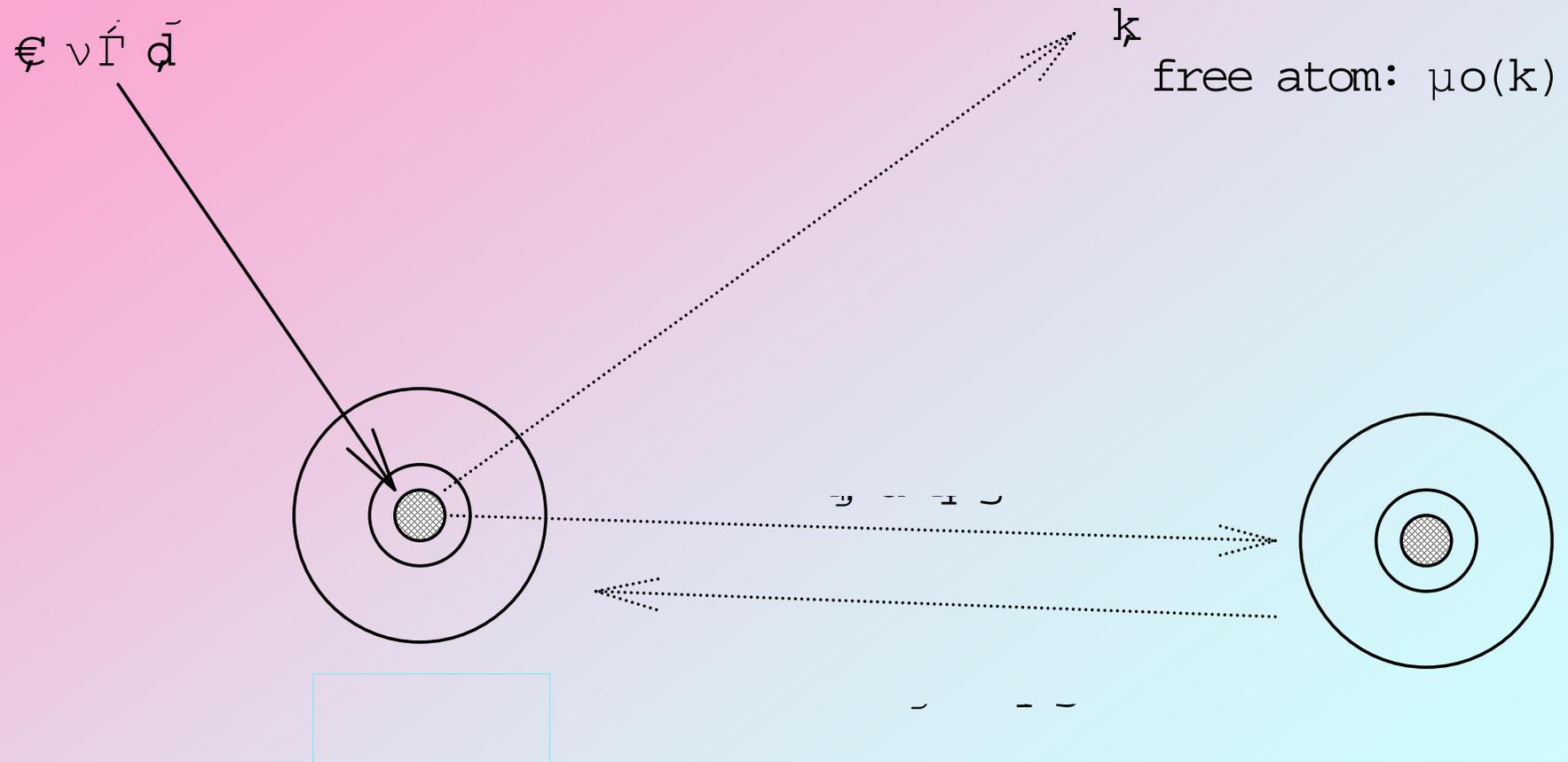


Cr  $E_K = 59 \text{ eV}$

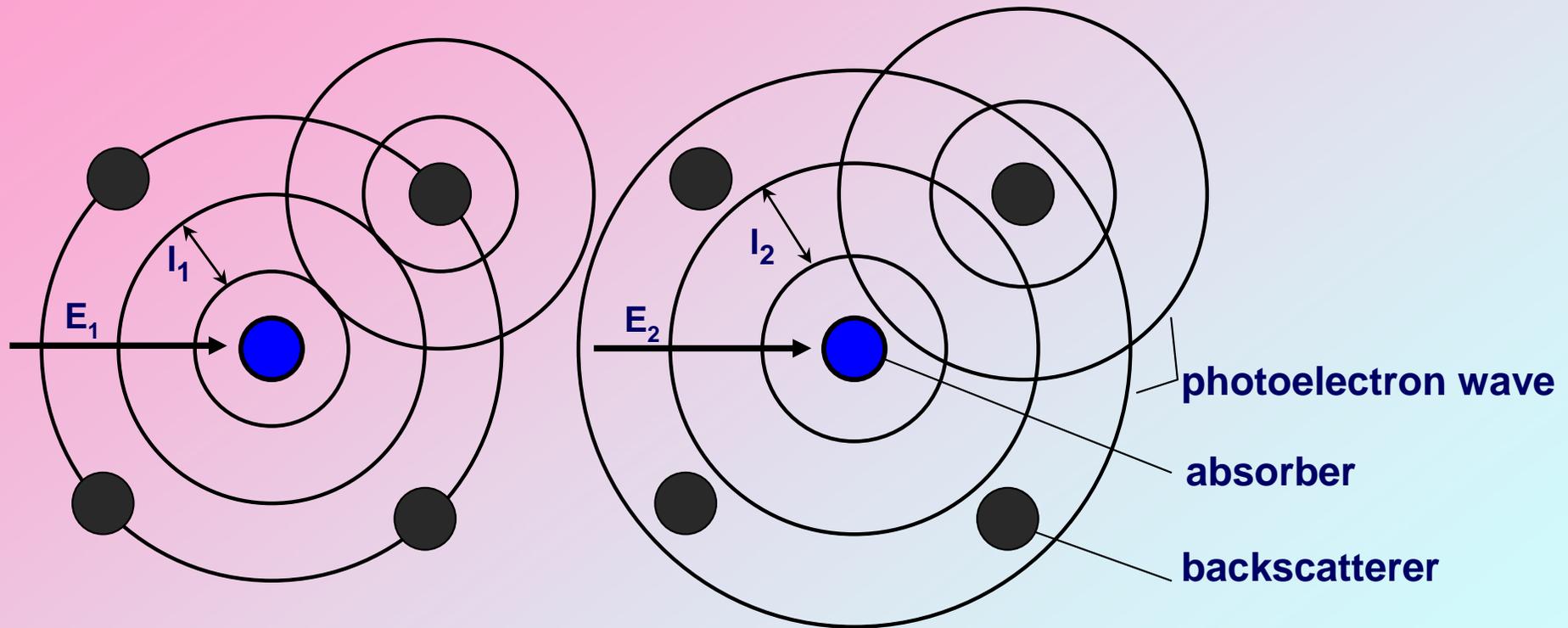


Fe  $E_K = 7112 \text{ eV}$

# Принципы XAFS



# Принципы XAFS

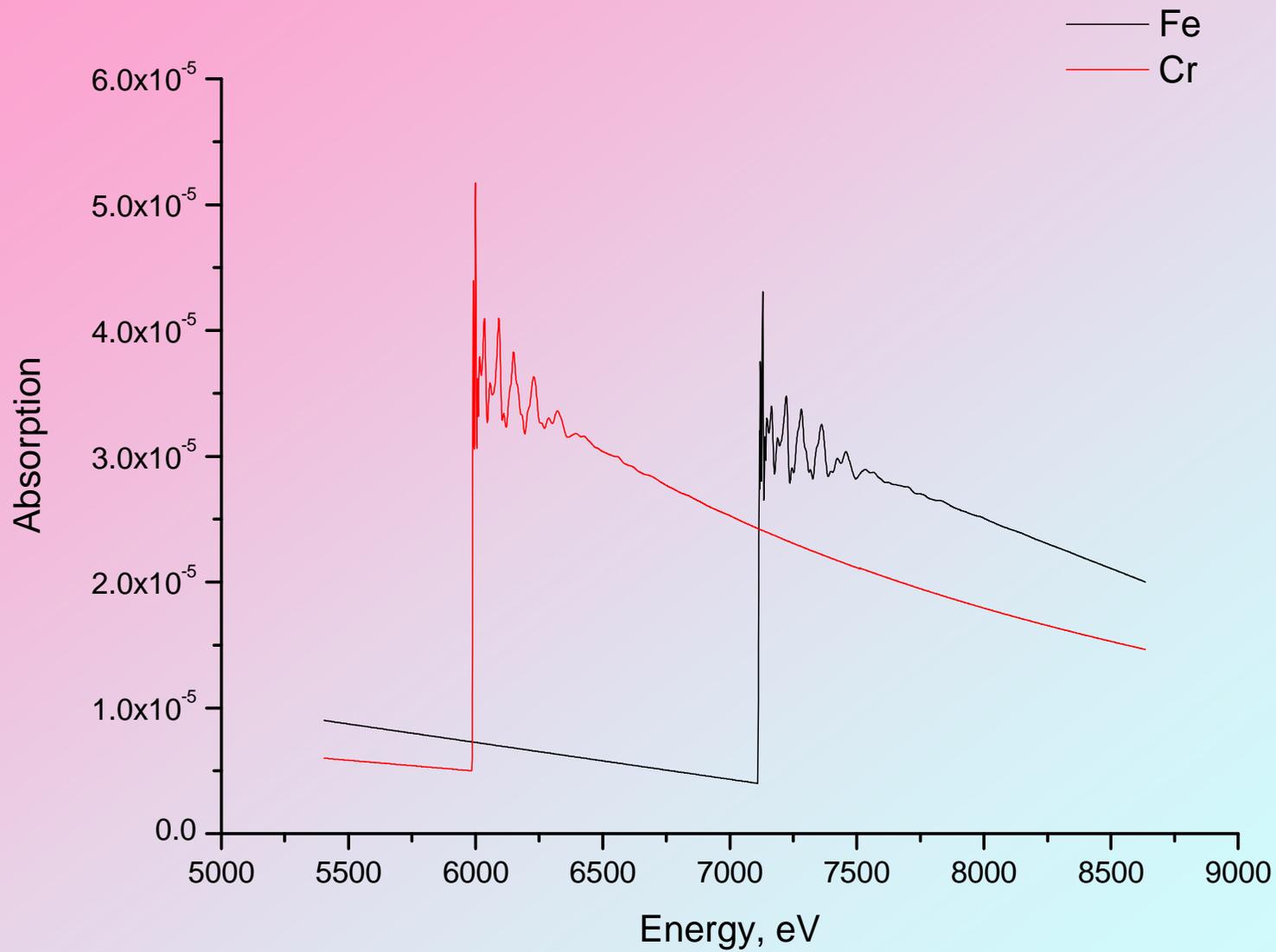


**constructive**  
**destructive**  
**interference of the e<sup>-</sup>waves**

} at different X-ray energies  $E_1, E_2$



# Спектры поглощения чистых Fe и Cr



# 1. Интегральное уравнение для интенсивности флуоресценции в случае мультислойной структуры

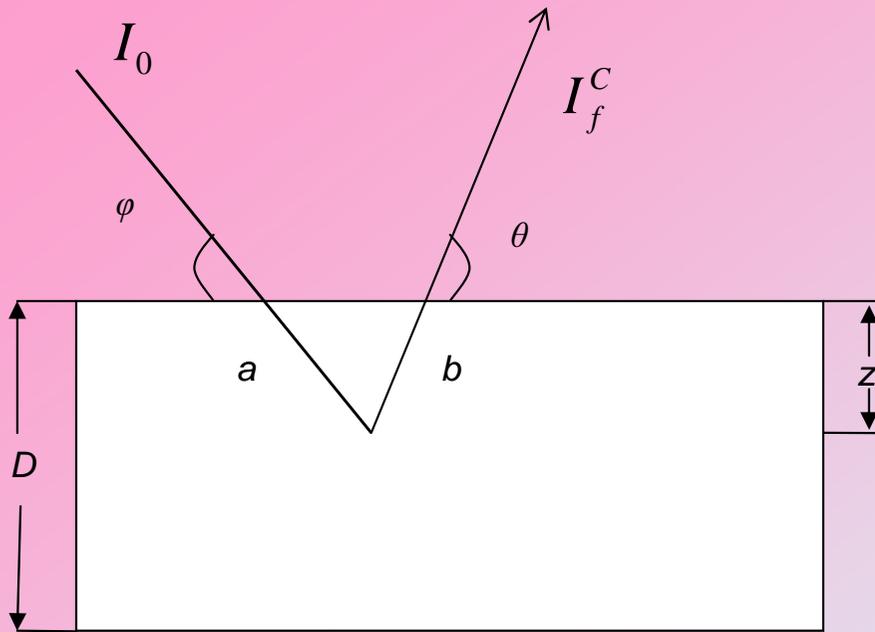


Рис. 1. Геометрия опыта

Определим концентрационный профиль  $p(z, C)$  как вероятность обнаружить атом  $C$  на глубине  $z$  от поверхности образца  $p(z, C) = n(z, C) / n_0(C)$ , где  $n(z, C)$  – атомная плотность элемента  $C$  на глубине  $z$ ,  $n_0(C)$  – атомная плотность элемента  $C$  для чистого слоя без смешивания.

Пусть  $I_f^C(\varphi, E)$  – интенсивность флуоресценции элемента  $C$ ,  $E$  – энергия падающего пучка,  $\varphi$  – угол падения, глубина  $z = a \sin \varphi = b \sin \theta$  (рис. 1),  $\mu_a(z, E)$  – коэффициент поглощения на глубине  $z$ .

$$I_f^C(\varphi, E) = \frac{I_0 \varepsilon_a}{\sin \varphi} n_0(C) \int_0^D p(z, C) \mu_a(z, E) e^{-\left(\frac{\mu_t}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta}\right) z} dz \quad (1)$$

Если  $p(z, C) \equiv 1$ , мы получим известную формулу из [2].

*C. H. Booth and F. Bridge. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of EXAFS // Physica Scripta, Vol. T115, 202–204, 2005*

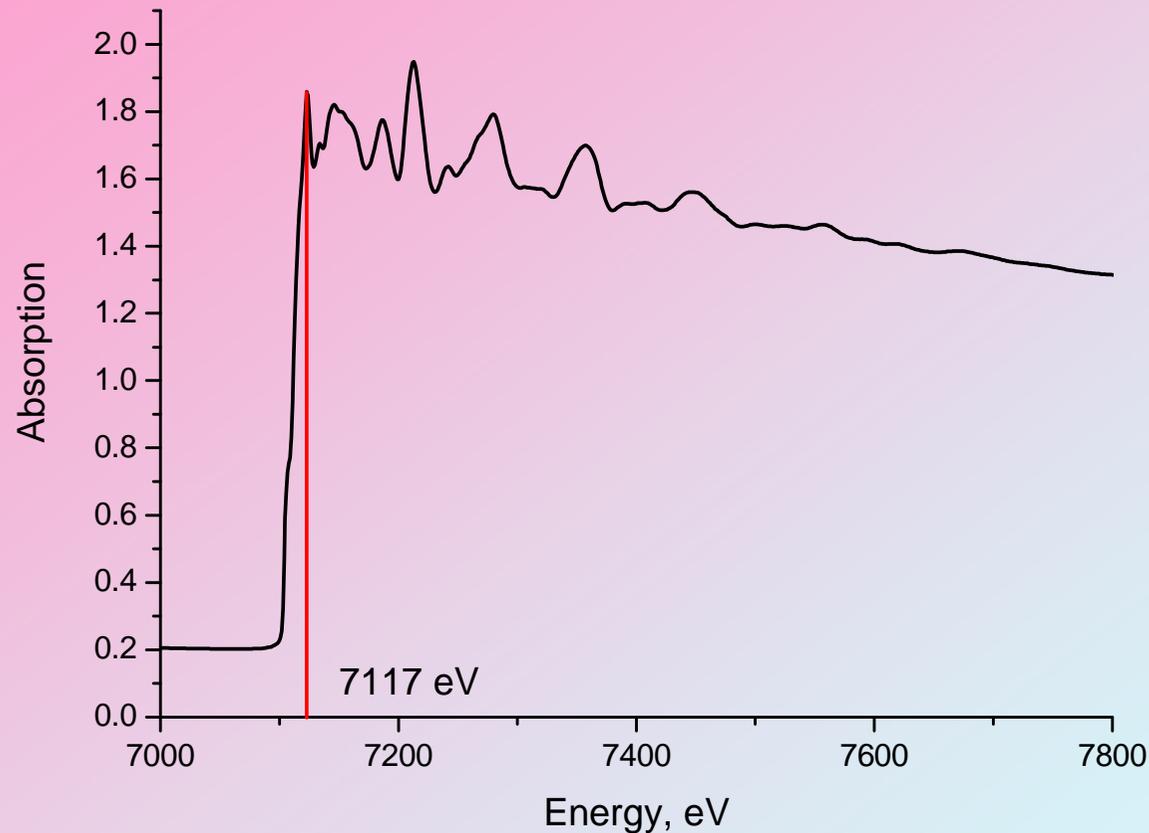
## 2. Определение селективного концентрационного профиля

Интегральное уравнение (1) может быть использовано при определении концентрационного профиля  $\rho(z, C)$ , проводя эксперимент при фиксированной энергии  $E_{fix}$  и изменении величины угла падения  $\varphi$ . В этом случае Ур. (1) можно записать в виде

$$I_f^C(\varphi, E_{fix}) = \frac{A}{\sin \varphi} \int_0^D \rho(z, C) e^{-\left(\frac{\mu_t}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta}\right)z} dz, \quad (2)$$

где  $A = I_0 \varepsilon_a n_0(C) \mu(E_{fix})$ .

## 2. Определение селективного концентрационного профиля

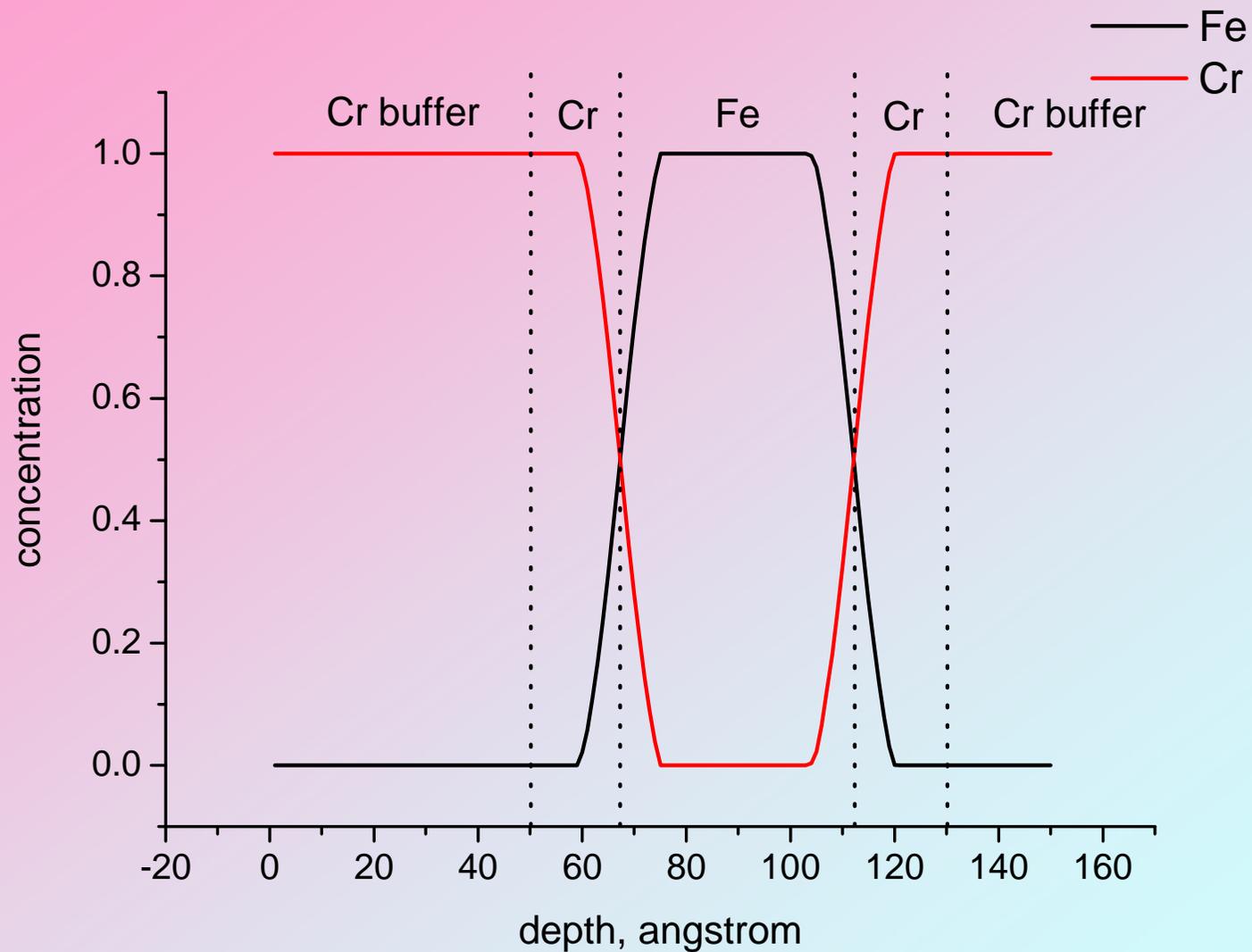


Эксперимент при фиксированной энергии  $E_{\text{fix}}$  (например,  $E_{\text{fix}}$  вблизи края поглощения Fe,  $E = 7117$  eV) и переменном угле падения  $\varphi$  в интервале 0,6 – 6 град., шаг 0,05 град.

## Используемые рентгеновские линии

Линия	Энергия(eV)	Коэффициент поглощения ( $\text{\AA}^{-1}$ )
Incident, near Cr $K$ -edge	5991,00	$4.39441 \times 10^{-5}$
Incident, near Fe $K$ -edge	7117,00	$3.20051 \times 10^{-5}$
Fluorescent, Cr $K_{\alpha}$	5411,65	$5.98815 \times 10^{-6}$
Fluorescent, Fe $K_{\alpha}$	6399,51	$6.08489 \times 10^{-6}$

# Концентрационные профили для модельных расчетов



# Интенсивность флуоресценции

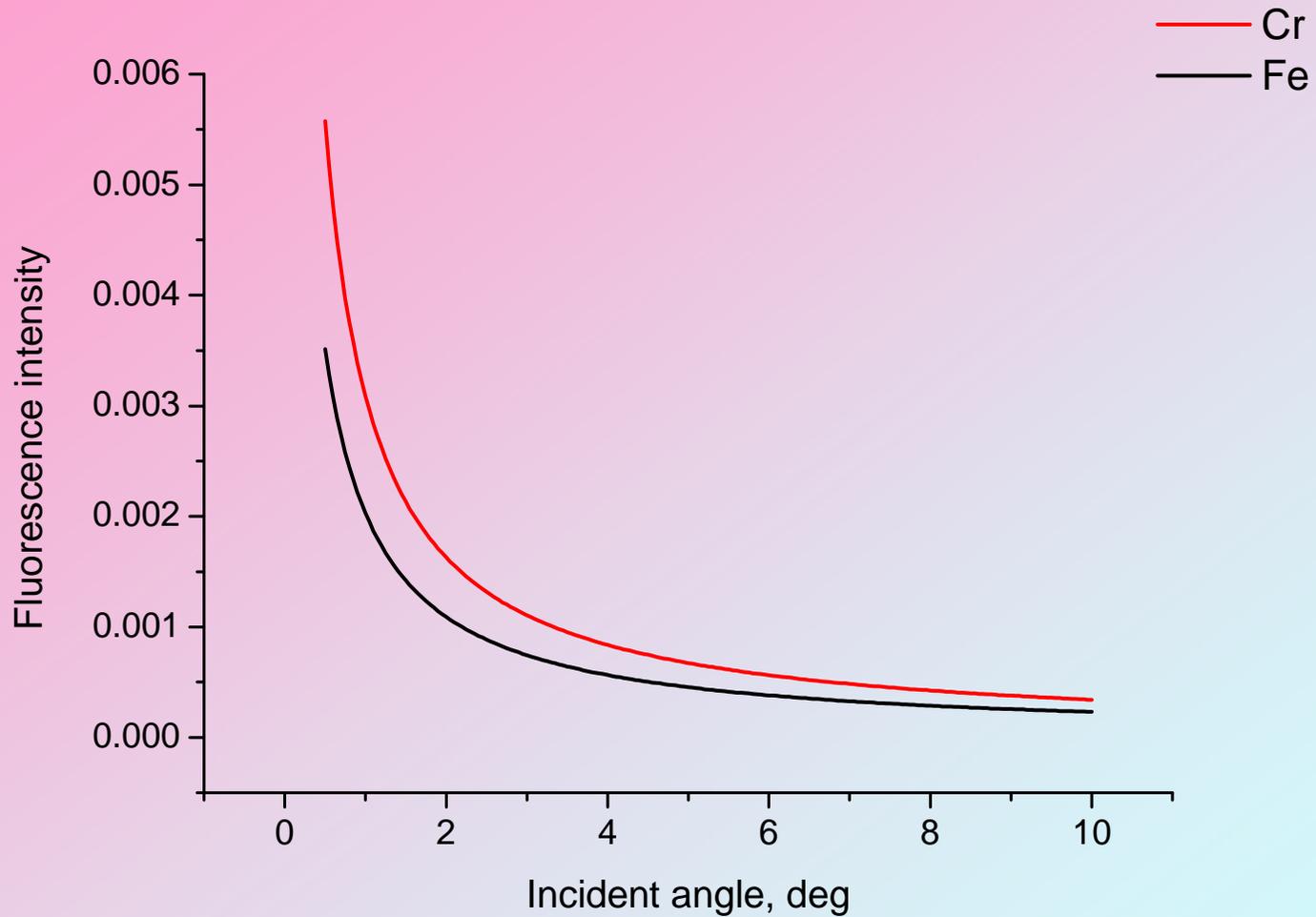


Рис. 2. Исходные модельные данные для обратной задачи (2).

## 2. Определение селективного концентрационного профиля

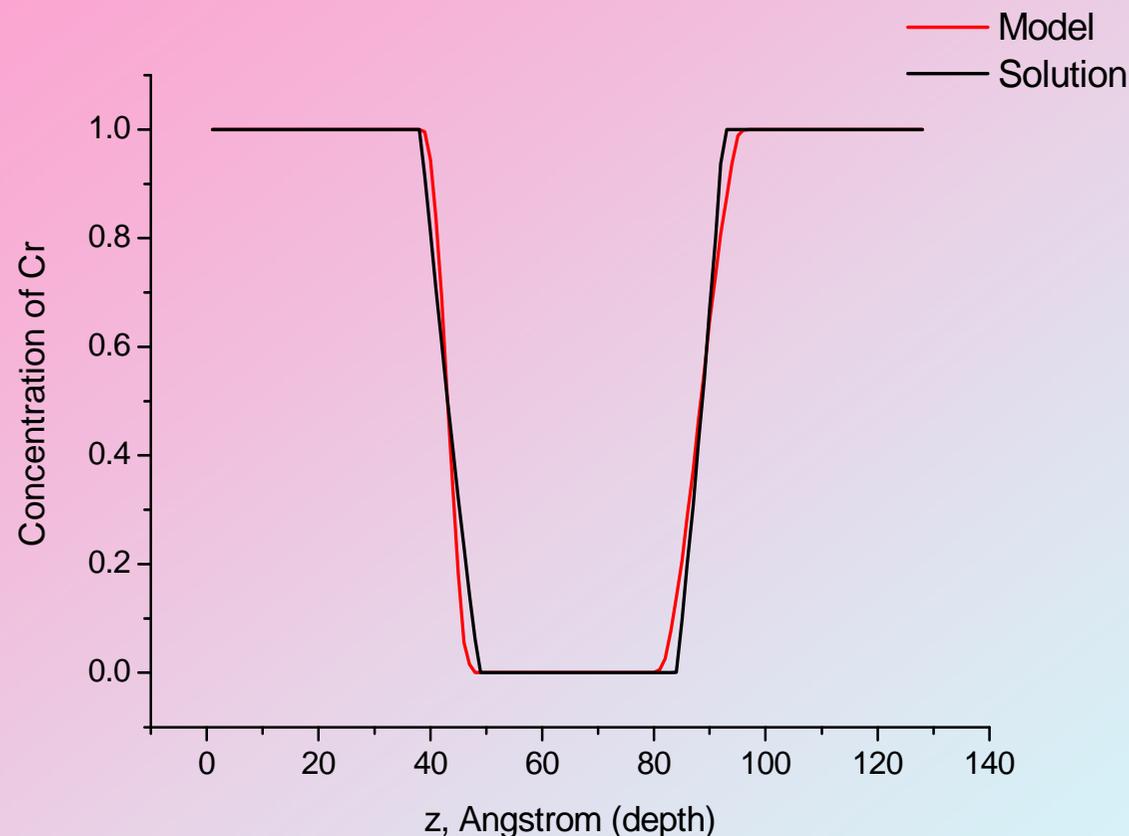


Рис. 3. Концентрационный профиль для Cr в мультислойной структуре Cr / Fe / Cr .

Необходимо отметить, что при данном подходе имеется возможность определять концентрационный профиль, проводя эксперименты на разных краях.

## 2. Определение селективного концентрационного профиля

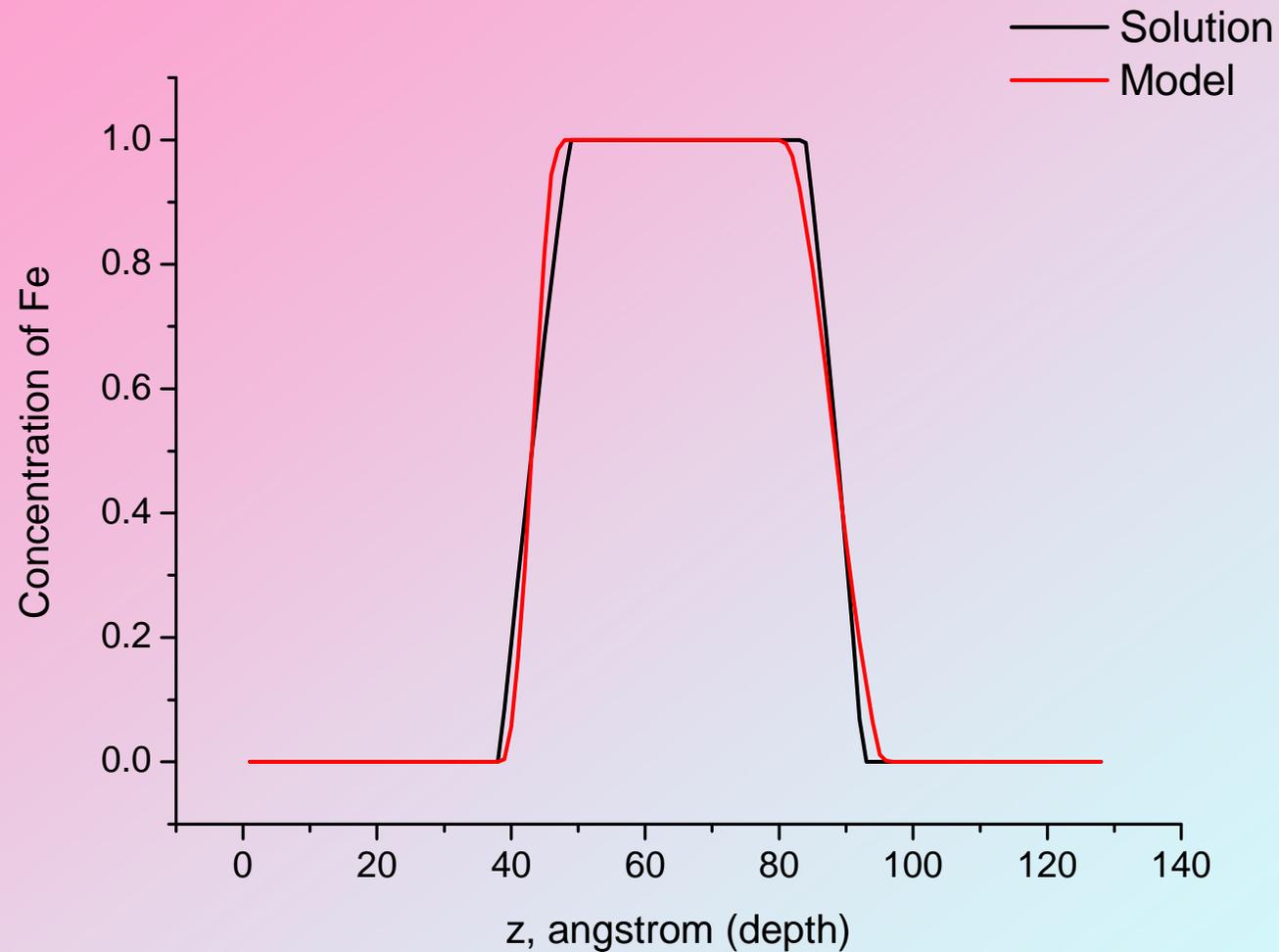


Рис. 4. Концентрационный профиль для Fe в мультислойной структуре Cr / Fe / Cr .

### 3. EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя

Если известна функция  $\rho(z, C)$ , то Ур. (1) можно рассматривать как уравнение для коэффициента поглощения на глубине  $z - \mu_a(z, E)$ :

$$I_f^C(\varphi, E_{fix}) = \int_0^D \mu_a(z, E_{fix}) K(z, \varphi) dz, \quad (3)$$

где 
$$K(z, \varphi) = \frac{I_0 \epsilon_a}{\sin \varphi} n_0(C) \rho(z, C) e^{-\left(\frac{\mu_t}{\sin \varphi} + \frac{\mu_f}{\sin \theta}\right)z}. \quad (4)$$

«Экспериментальные» данные для фиксированной энергии  $E_{fix}$  при изменении угла падения получены в интервале 0,1 – 1 град., шаг 0,01 град. Для каждого значения энергии в интервале 7142 – 8087 eV (Fe спектр), шаг 5 eV, мы получаем матрицу значений (Рис. 5).

Для получения нормирующей осциллирующей части,  $\chi(k, z)$ , из «экспериментальных» значений  $\mu_a(z, E)$  используется стандартная формула:

$$\chi(z, E) = \frac{\mu(z, E) - \mu_0(z, E)}{\mu_0(z, E)} \quad (5)$$

$\mu_0(z, E)$  - сплайн функция. Следующий шаг – переход  $E \rightarrow k$ .

# Математический алгоритм

Для 2 – компонентной системы EXAFS уравнение имеет вид

$$\chi_i(k) = \frac{4\pi\rho_0}{k} R(k) \sum_{j=1}^2 c_j \int_0^{\infty} g_{ij}(r) f_j(k, r) e^{-\frac{2r}{\lambda_i(k)}} \sin(2kr + \psi_{ij}(k, r)) dr, \quad (6)$$

$i$  – поглощающий атом,

$j$  – атом окружения,

$U_i$  – эксперимент,  $g_{ij}$  - pPCF,

$A_{ij}$  – оператор

Две отличительные особенности:

1. Поглощение на атомах  $i$  регистрируется отдельно от других

2. Общий фазовый сдвиг  $\psi_{ij}(k, r)$  является своеобразной “меткой” для пары атомов  $ij$

# Математический алгоритм

В символической форме EXAFS уравнение записывается в виде

$$U_i = \sum_{j=1}^2 A_{ij} g_{ij}$$

$$A_{11}^* U_1 = A_{11}^* A_{11} g_{11} + A_{11}^* A_{12} g_{12}$$

$$U_1 = A_{11} g_{11} + A_{12} g_{12}$$

$$A_{12}^* U_1 = A_{12}^* A_{11} g_{11} + A_{12}^* A_{12} g_{12}$$

- 1) Yu. A. Babanov, I. Yu. Kamensky, J.-L. Hazemann, Y. Calzavara, D. Raoux  
“Partial pair correlation functions for multicomponent systems by EXAFS: A new approach”  
// Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A 575** (2007) 155–158
- 2) Yuri Babanov, Yuri Salamatov and Enver Mukhamedzhanov “Variable angle XAFS study of multilayer nanostructure: Determination of selective concentration profile and depth-dependent partial atomic distributions “  
// Journal of Physics: Conference Series **190** (2009) 012030

# Математический алгоритм

В случае Fe/Cr мультислойных наноструктур система интегральных уравнений, используя метод регуляризации, имеет вид для Fe К края ( $n = 2$ , Fe - 1, Cr - 2,  $i = 1$ ,  $j = 1, 2$ ) :

$$\left\{ \begin{array}{cc|c} A_{11}^T A_{11} & A_{11}^T A_{12} & B_1 \\ A_{12}^T A_{11} & A_{12}^T A_{12} & 0 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{cc} 0 & 0 \\ 0 & B_2 \end{array} \right\} \times \begin{array}{c} g_{11} \\ g_{12} \end{array} = \begin{array}{c} A_{11}^T u_1 \\ A_{12}^T u_1 \end{array} \quad (7)$$

$$B_i = \begin{bmatrix} \alpha_i + 2\beta_i & -\beta_i & 0 & \dots & 0 \\ -\beta_i & \alpha_i + 2\beta_i & -\beta_i & \dots & 0 \\ 0 & -\beta_i & \alpha_i + 2\beta_i & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_i + 2\beta_i \end{bmatrix} \quad (8)$$

Матрица  $B$  содержит малые, положительные параметры регуляризации  $\alpha_i$  and  $\beta_i$ .

$$A_i = (A_{i1} + A_{i2})$$

$$g_i = \begin{pmatrix} g_{i1} \\ g_{i2} \end{pmatrix}$$

$$u_i = A_i g_i \quad (9)$$

Решение методом Тихонова

$$B = \begin{pmatrix} B_1 & 0 \\ 0 & B_2 \end{pmatrix}$$

$$g_i = (A_i^T A_i + B)^{-1} A_i^T u_i \quad (10)$$

### 3. EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя

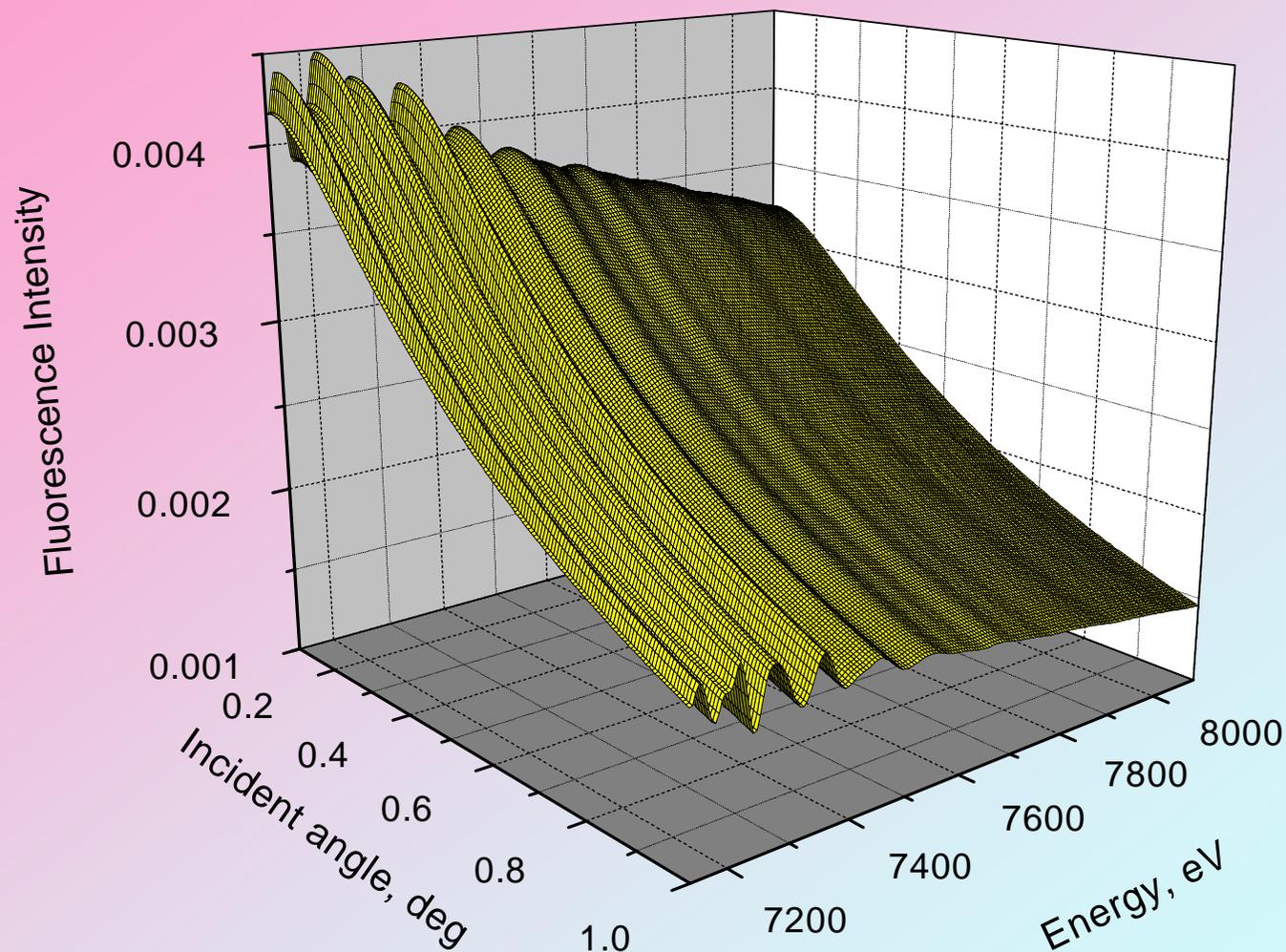


Рис. 5. Интенсивность флуоресценции для спектра Fe  $I_f^C(\varphi, E)$  – исходные данные для обратной задачи (Ур. 3).

### 3. EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя

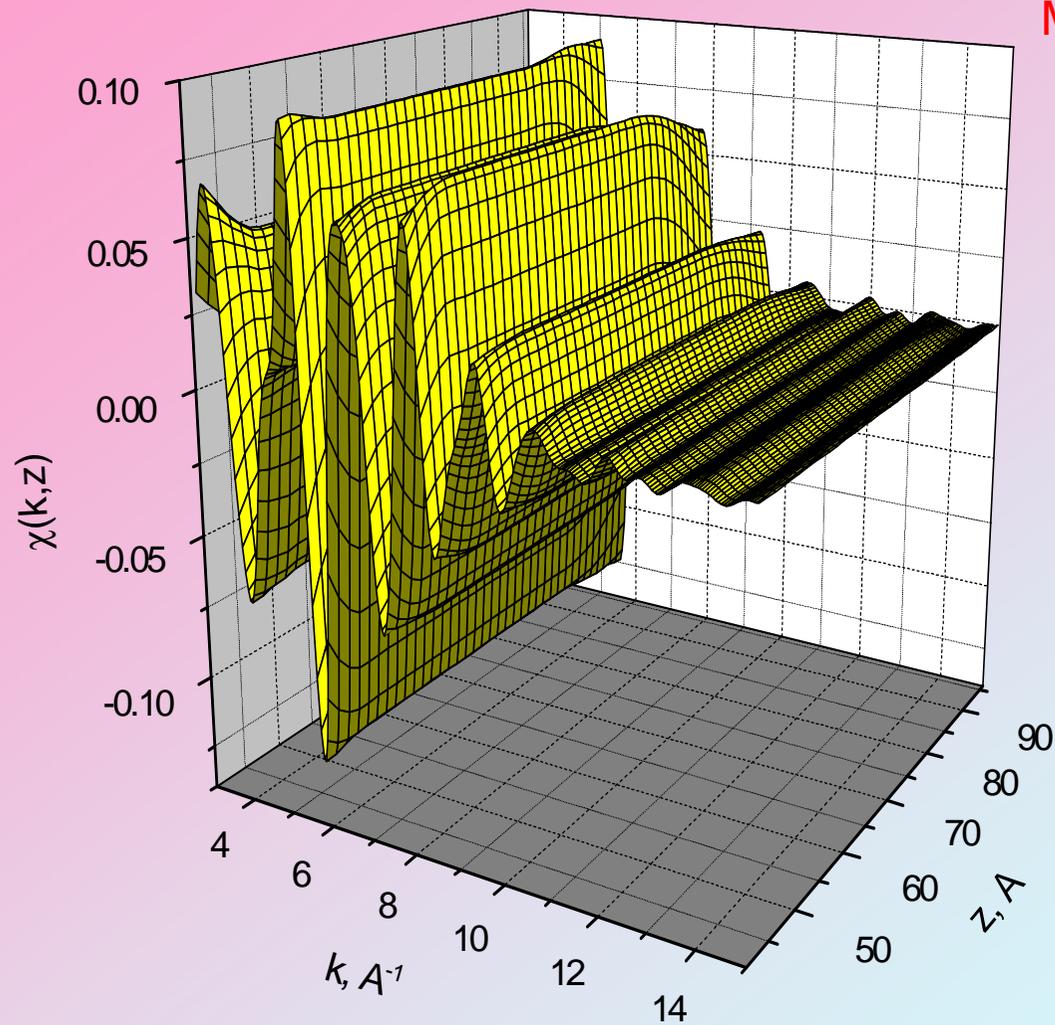
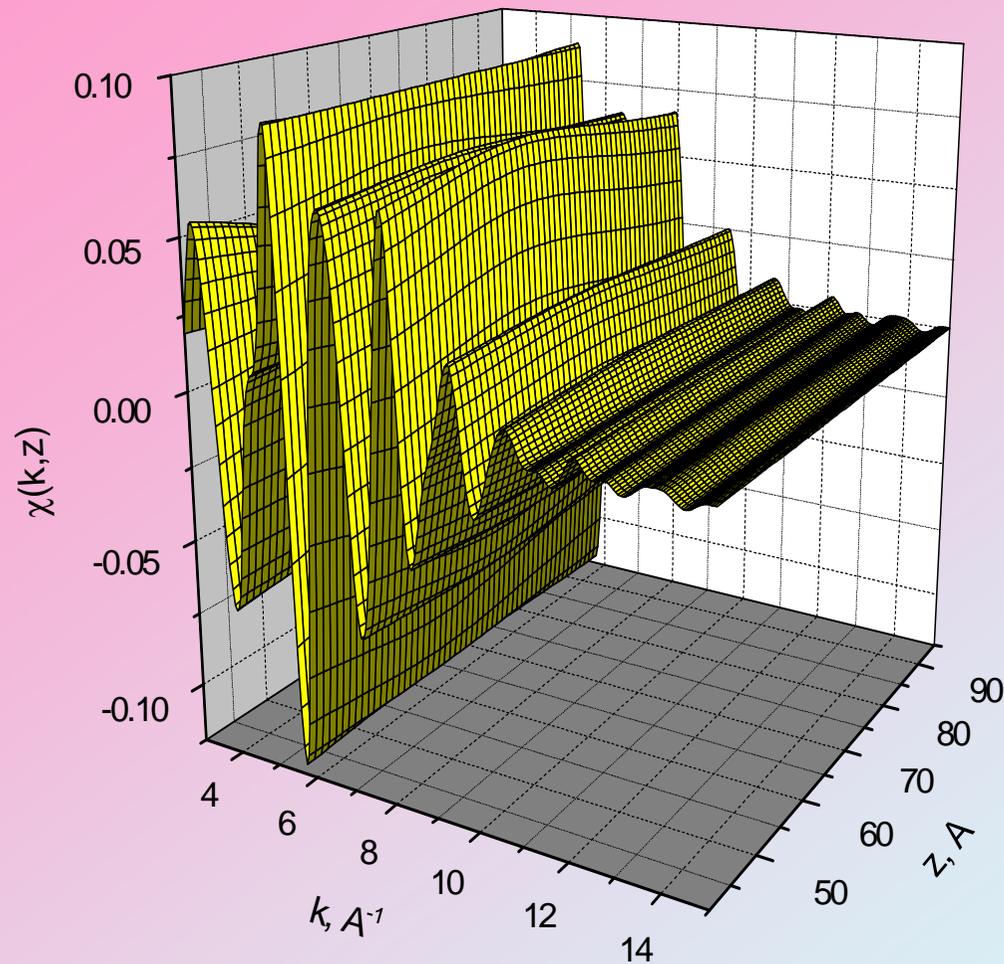


Рис. 6. Нормированная осциллирующая часть,  $\chi$ , Fe, полученная из коэффициента для модельной структуры  $\mu$  (Рис.3).

### 3. EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя



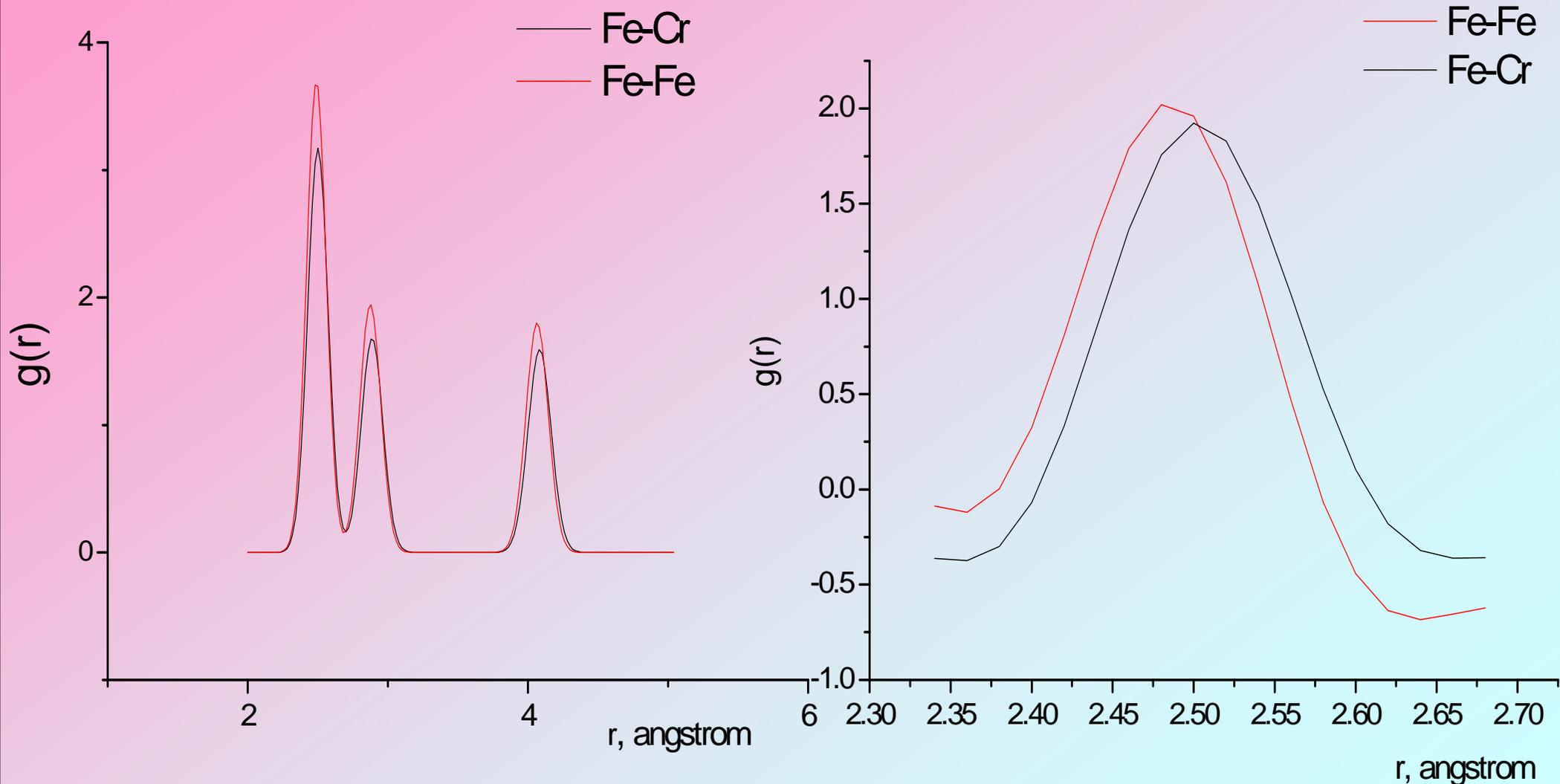
Solution

Рис. 7. Решение обратной некорректной задачи для  $\mu$ .

Функция  $\mu(z, E)$  определена для всех точек в интервале 7142 – 8087 eV, шаг 5 eV.

Полученный результат,  $\chi(k, z)$ , в хорошем согласии с модельной функцией (Рис. 6).

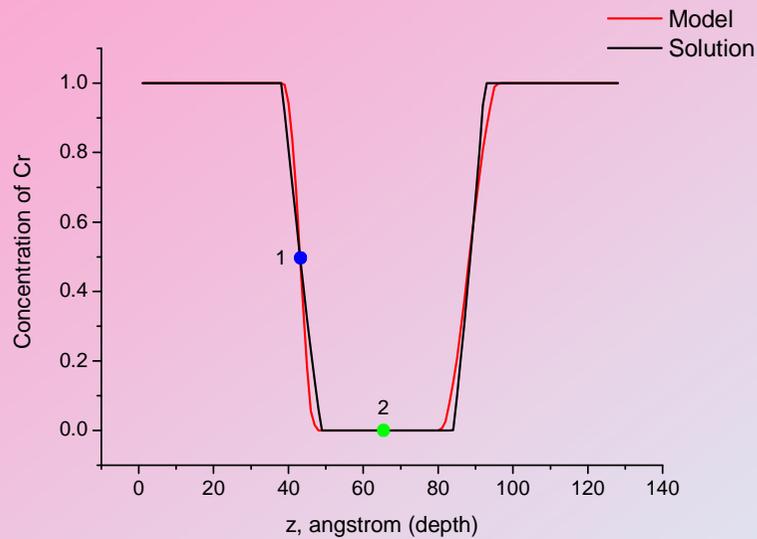
### 3. EXAFS в зависимости от глубины исследуемого слоя



Решение обратной задачи для мультислойных структур Fe/Cr

# 4. Depth – dependent partial interatomic distances for multilayer nanoheterostructures

**TABLE 1.** Results of numerical simulations for two depth points: 43 Å and 65 Å. All values are given in Å.



	<b>Fe-Fe</b>		<b>Fe-Cr</b>	
<b>Depth, <math>z</math></b>	43 (p.1)	65 (p.2)	43 (p.1)	65 (p.2)
<b>Model</b>	2.489	2.482	2.500	-
<b>Solution</b>	2.485	2.479	2.493	-

## 5. Станция прецизионной рентгеновской оптики (ПРО)



**Исследуемые объекты:** структура приповерхностных слоев, тонких пленок и границ раздела, органические и неорганические **многослойные структуры**, полупроводниковые **сверхрешетки и наноструктуры**, структуры с квантовыми ямами, нитями и точками, наноструктуры на пористых слоях, реальная структура кристаллов и кристаллические дефекты.

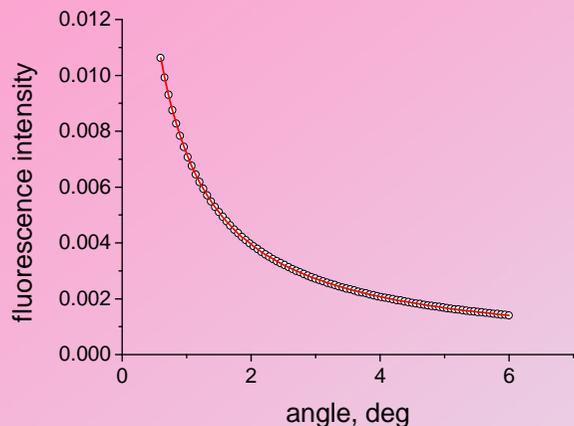
### Реализуемые методы:

рентгеновская дифракция высокого разрешения, дифракционная топография, рентгеновская рефлектометрия высокого разрешения, фазовый анализ, метод стоячих рентгеновских волн, многоволновая дифракция и др.

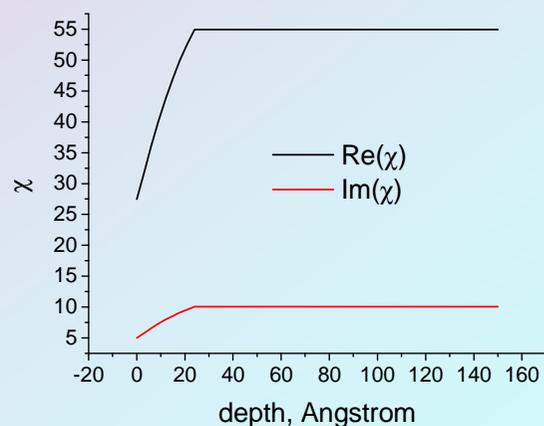
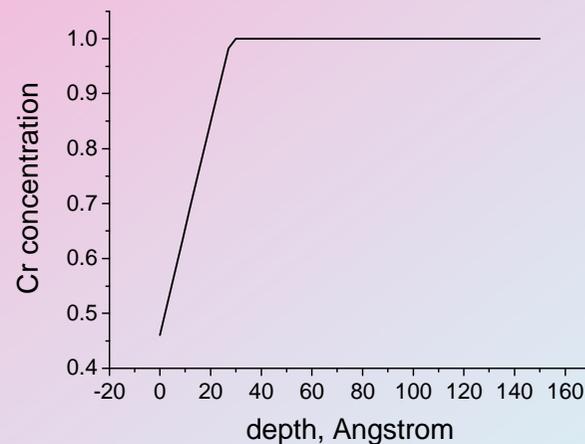
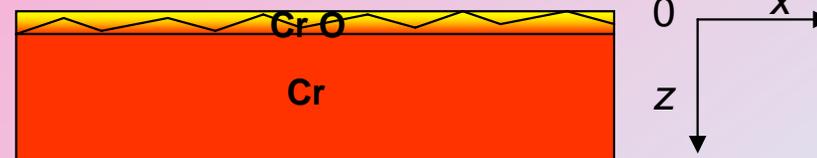
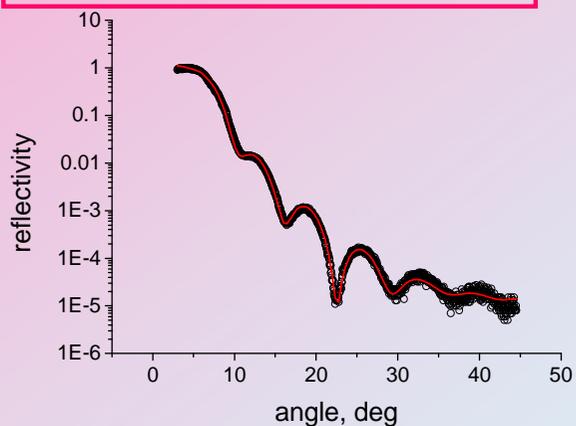
# Experiment, Russian SR Centre "Kurchatov Institute" (sample 1)

○ Experiment  
— Calculation

## AR Fluorescence



## X-ray Reflectivity

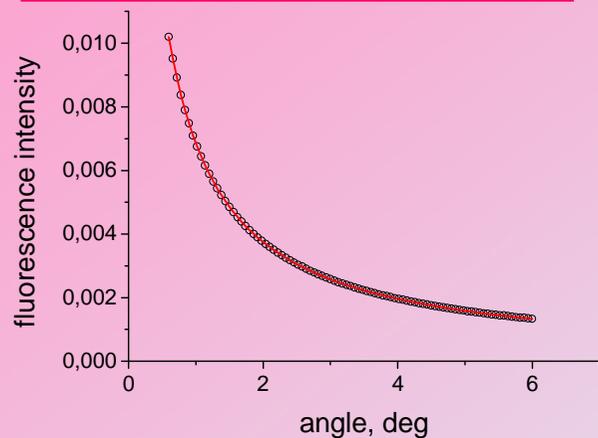


Чистый Cr ( $142 \text{ \AA}$ ) с буферным и окисленным слоями

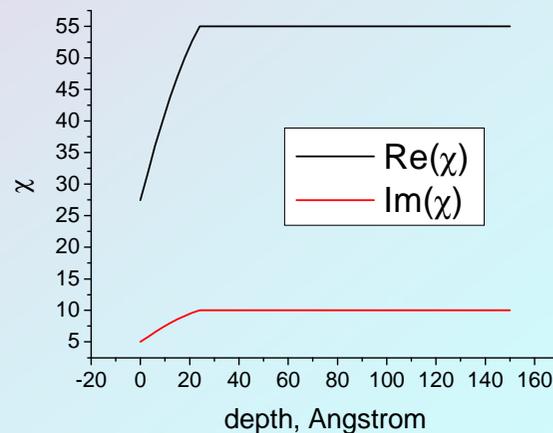
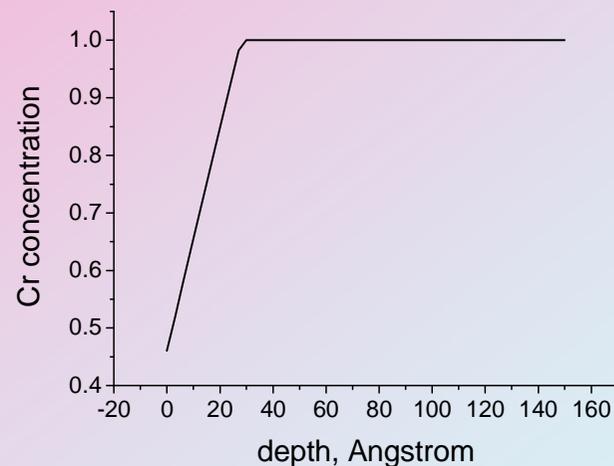
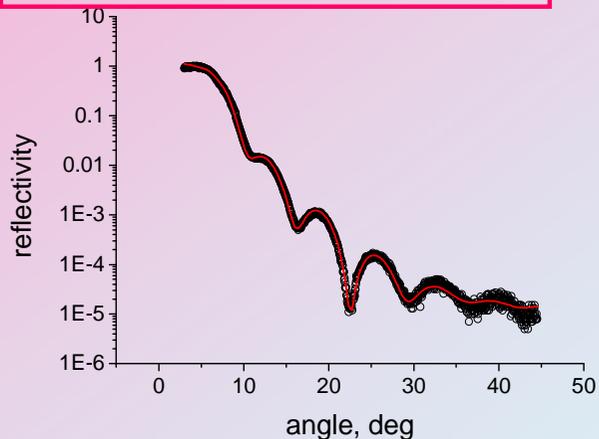
# Experiment, Russian SR Centre "Kurchatov Institute" (sample 2)



## AR Fluorescence

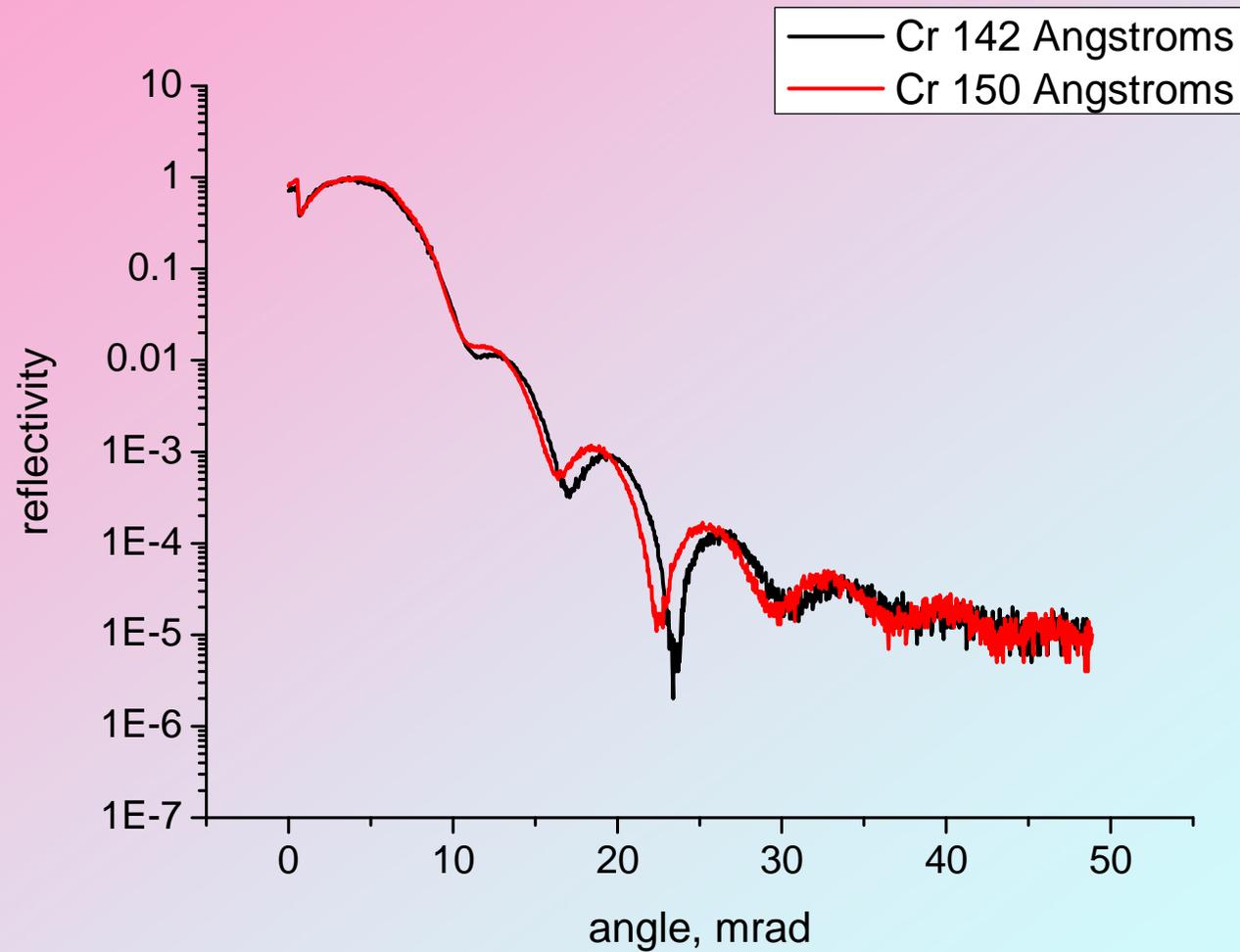


## X-ray Reflectivity



Чистый Cr (150 Å) с буферным и окисленным слоями

## *X-ray Reflectivity*



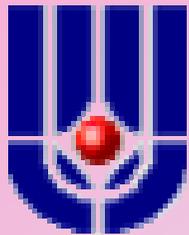
## Ключевые моменты

- Концентрационный профиль  $\rho(z,C)$  как вероятность обнаружить атом  $C$  на глубине  $z$  от поверхности образца  
 $\rho(z,C) = n(z,C) / n_0(C)$ .
- Возможность определять концентрационный профиль, проводя эксперименты на разных краях.
- Общий фазовый сдвиг  $\psi_{ij}(k,r)$  является своеобразной “меткой” для пары атомов  $ij$ . Это позволяет определить парциальные межатомные расстояния даже для перекрывающихся сфер атомов - соседей по Периодической таблице.
- Результаты были получены без каких-либо предположений о форме селективного концентрационного профиля и парциальных межатомных расстояниях.

# Благодарности



Юрий А. Саламатов, Владимир В. Устинов  
*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*



Энвер Х. Мухамеджанов  
*Российский научный центр  
"Курчатовский институт", Москва*

***Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «ОСНОВЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»***

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**