

08

## Многослойные зеркала Cr/Sc с улучшенным отражением для диапазона „окна прозрачности воды“

© В.Н. Полковников, С.А. Гарахин, Д.С. Квашенников, И.В. Малышев, Н.Н. Салашенко, М.В. Свечников, Р.М. Смертин, Н.И. Чхало

Институт физики микроструктур РАН,  
607680 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: polkovnikov@ipmras.ru

Поступило в Редакцию 22 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2020 г.

Принято к публикации 22 апреля 2020 г.

Изучены свойства многослойных зеркал Cr/Sc, синтезированных при пониженном значении электрической мощности на магнетронном разряде. Найдены модельные структурные параметры таких зеркал. Получен рекордный коэффициент отражения 21% на длине волны 3.12 nm.

**Ключевые слова:** микроскопия, „водное окно“, многослойные зеркала, рентгеновское излучение, магнетронное напыление.

DOI: 10.21883/JTF.2020.11.49980.143-20

### Введение

Многослойные зеркала (МЗ) являются важным инструментом, способствующим развитию таких приложений, как проекционная литография, солнечная астрономия, диагностика лабораторной плазмы, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская микроскопия и многое другое. В вакуумной ультрафиолетовой области спектра коэффициенты отражения МЗ сегодня достигают 60–70%.

Разработка эффективно отражающих МЗ нормального падения в мягком рентгеновском диапазоне остается довольно сложной задачей. Они востребованы, например, в задачах рентгеновской микроскопии в спектральном диапазоне „окна прозрачности воды“ (2.3–4.4 nm) [1]. В этой задаче высокий коэффициент отражения имеет большое значение: фактически от него зависит время засветки биологических образцов. При длительной экспозиции, во-первых, значительно снижается качество изображения вследствие дрейфа образца из-за температурных колебаний, внешних вибраций и броуновского движения клеток, во-вторых, увеличивается поглощенная доза, что приводит к деструкции клетки.

В последние десятилетия активно развивается рентгеновская микроскопия для „окна прозрачности воды“, основанная на зонных пластинках Френеля [2,3]. Она широко распространена благодаря хорошо отработанной технологии изготовления зонных пластинок. Проекционная микроскопия, основанная на МЗ, представлена в вакуумной ультрафиолетовой области [4,5], поскольку там обеспечиваются высокие коэффициенты отражения МЗ.

Предложенная около 25 лет назад как наиболее перспективная система для диапазона „водного окна“ многослойная структура Cr/Sc теоретически может обес-

печить пиковый коэффициент отражения до 60% при почти нормальном падении вблизи края поглощения Sc L<sub>2,3</sub> при длине волны 3.12 nm [6,7]. Это позволяет рассматривать пару Cr/Sc в качестве кандидата на роль оптической основы микроскопа в мягкой рентгеновской области спектра.

Кроме того, показано, что в МЗ Cr/Sc на границах раздела между слоями не образуются интерметаллиды, и для периодов менее 1.8 nm Cr и Sc находятся в аморфном состоянии [8,9]. Все это позволяет рассчитывать на низкое значение величины межслоевой шероховатости.

Межслоевая шероховатость для таких короткопериодных МЗ (величина периода порядка 1.6 nm) является критически важной величиной, в наибольшей степени влияющей на отражение. Если идеальная структура с нулевой величиной шероховатости имеет пиковое значение коэффициента отражения  $R = 60\%$  ( $\lambda = 3.12$  nm), то уже при величине шероховатости  $\sigma = 0.2$  nm  $R$  снижается до 40%, при  $\sigma = 0.3$  nm — до 25%, а при  $\sigma = 0.4$  nm  $R$  опускается до 10%.

Первые синтезированные зеркала имели отражение ниже 10% на длине волны 3.14 nm [6,7]. В данном случае снижение отражения относительно теоретического предела (около 57% при  $\lambda = 3.14$  nm) связано не только с ненулевым значением межслоевой шероховатости, но и с тем, что на практике сложно выдержать строгую периодичность структуры с несколькими сотнями периодов  $d = 1.58$  nm.

Нестабильности технологического процесса приводят к разбросу толщин отдельных пленок многослойной структуры. Разброс в толщинах слоев влияет как на пиковый коэффициент отражения, так и на разрешающую способность зеркала  $\lambda/\Delta\lambda$ , которая связана с периодом  $d$  и среднеквадратичным отклонением его от

среднего  $\Delta d$  соотношением

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} \approx \frac{d}{\Delta d} \approx N_{\text{эф}},$$

где  $N_{\text{эф}}$  имеет смысл числа эффективно отражающих периодов. Отсюда можно оценить допустимое отклонение периодичности как  $\Delta d = d/N_{\text{эф}}$ . Если рассматривать МЗ с  $d = 1.58 \text{ nm}$  и  $N_{\text{эф}} = 300$ , то  $\Delta d = 0.005 \text{ nm}$ . Эта величина накладывает жесткие условия на стабильность параметров технологического процесса синтеза МЗ. При превышении указанного значения  $\Delta d$  происходит уширение кривой отражения, сопровождаемое снижением пикового коэффициента отражения.

Дальнейшее совершенствование методов синтеза МЗ Cr/Sc позволило достичь  $R = 14.5\%$  [10] и даже  $R = 17\%$  [11] при  $\lambda = 3.12 \text{ nm}$ . Представляют интерес детали работы [11]. МЗ синтезировались методом магнетронного напыления на постоянном токе. Мощность на магнетронах составляла  $150 \text{ W}$  на каждом. Общее число периодов 400. При этом измеренная  $N_{\text{эф}} = 397$ , что говорит о высоком уровне периодичности структуры. Таким образом, основной причиной снижения  $R$  в данном случае можно считать межслоевую шероховатость  $\sigma$ . Ее величина в работе оценивается на уровне  $0.35 \text{ nm}$ . Однако ничего не сказано о методике оценки.

Для уменьшения величины  $\sigma$  позднее начали применять методики управления межслоевыми границами. К ним относятся: ионное ассистирование (ионная бомбардировка поверхности каждой пленки, составляющей структуру), нитридизация (распыление материалов в смеси аргона и азота с внедрением азота в структуру), методика барьерных слоев (напыление на границу раздела между Cr и Sc третьего материала, как правило, карбида бора  $\text{B}_4\text{C}$ ). В этом направлении достигнут заметный успех. Например, совмещение в едином процессе методик нитридизации и барьерных слоев дало возможность достигнуть  $R = 23\%$  при  $\lambda = 3.12 \text{ nm}$  [12].

На наш взгляд, остается неисчерпанной возможность улучшения отражательных характеристик МЗ Cr/Sc без применения дополнительных методик. В работе [13] было показано, что в короткопериодных W/B4C многослойных зеркалах ростовая шероховатость и взаимное перемешивание материалов пленок вносят примерно одинаковый вклад в ширины интерфейсов. А в [14] за счет использования высокочастотного распыления вольфрама была понижена энергия распыляющих ионов аргона, что привело к уменьшению ширины интерфейсов и соответствующему увеличению коэффициента отражения. Для Cr/Sc-систем этот эффект ранее не изучался. Соответственно можно ожидать, что если добиться оптимизации технологического процесса и увеличить коэффициенты отражения двухкомпонентных Cr/Sc МЗ, то внедрение дополнительных методик управления межслоевыми границами способно дать еще больший положительный эффект.

В этой работе авторы изучили МЗ Cr/Sc, полученные при пониженном значении электрической мощности на магнетронах.

## 1. Методика эксперимента

В ходе экспериментов многослойные зеркала Cr/Sc синтезировались методом магнетронного напыления на установке, описанной в [15]. Распыление мишеней осуществляется на постоянном токе в среде высокочистого (99.998%) аргона. Рабочее давление газа в технологическом процессе составляет  $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ . Давление остаточных газов было ниже  $10^{-4} \text{ Pa}$ . Магнитная система магнетронов создает в зазоре между полюсами постоянное магнитное поле напряженностью  $(4-7) \cdot 10^{-2} \text{ T}$ . Источниками питания магнетронов служат стабилизированные блоки на постоянном токе, разработанные в ИФМ РАН.

Эти условия позволяют существенно понизить электрическую мощность относительно значений, приведенных в [11]. В наших экспериментах ток разрядов составлял величину  $I = 200 \text{ mA}$ , напряжение на магнетронах  $U = 280 \text{ V}$ . Таким образом, электрическая мощность  $P = 56 \text{ W}$ , что почти в три раза ниже мощности [11]. Скорость роста пленок при этом находится на уровне  $0.12 \text{ nm/s}$ . Толщины пленок в структуре регулировались скоростью прохождения подложки над магнетронами (фактически временем пребывания подложки над разрядом).

Измерения методом малоугловой рентгеновской дифракции проводились в диапазоне углов падения излучения на образец  $\theta = 0-10^\circ$  с использованием четырехкристального высокоразрешающего дифрактометра PANalytical X'Pert Pro, а также на станции ФАЗА Курчатовского центра синхротронных исследований [16] ( $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ). Измерения в мягкой рентгеновской области спектра проводились на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монохроматором РСМ-500 ( $\lambda = 3.14 \text{ nm}$ ). Лабораторный рефлектометр обеспечивает оперативность рентгеновских измерений, однако работает на характеристических линиях. В случае рассматриваемого диапазона — на  $L$ -линии титана с максимумом на длине волны  $3.14 \text{ nm}$ . Спектр линии титана в три раза шире спектральной полосы пропускания зеркала Cr/Sc. По этой причине при измерениях происходит занижение и уширение пика отражения. Прецизионные измерения выполнялись на трехосном рефлектометре на оптической линии накопительного кольца BESSY-II [17]. Здесь изучались как угловые (при фиксированной энергии фотонов), так и спектральные (при фиксированном угле падения излучения) зависимости коэффициентов отражения многослойных зеркал.

Параметры структур (период, толщины материалов, межслоевая шероховатость) определялись методом одновременной подгонки кривых отражения, снятыми на  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  и в мягкой рентгеновской области спек-

тра, с использованием модели восстановления значений параметров МЗ, описанной в [18].

## 2. Результаты и обсуждение

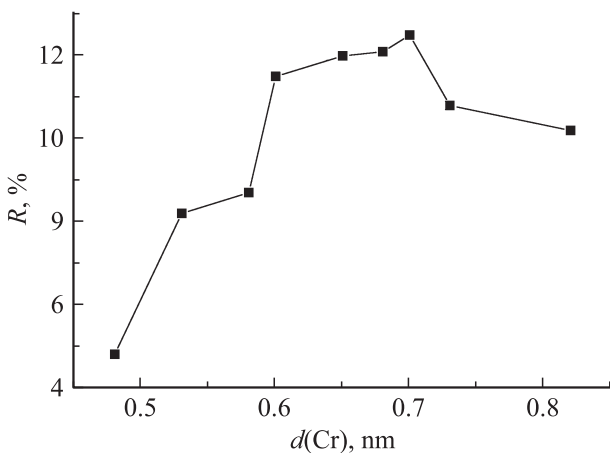
На первом этапе изучалась зависимость пикового коэффициента отражения  $R$  от толщины хрома в периоде. Период структур  $d = 1.58 \text{ nm}$  оптимизирован под близкое к нормальному (5 градусов от нормали) падение излучения с длиной волны  $3.14 \text{ nm}$ . Общее число периодов в изучаемых структурах 250. Измерения проводились на лабораторном рефлектометре. Результаты представлены на рис. 1.

Из приведенной зависимости следует, что оптимальное значение толщины слоя хрома в периоде находится около  $0.7 \text{ nm}$ . Важно отметить, что при толщинах хрома менее  $0.6 \text{ nm}$  наблюдается резкое снижение  $R$ . Это, скорее всего, связано с потерей сплошности тонких пленок хрома и, как следствие, с увеличением межслоевой шероховатости.

Данный результат особенно важен применительно к методике барьерных слоев. Третий материал (например, карбид бора) при сохранении периода может быть добавлен в структуру только за счет двух других. Уменьшать толщину скандия нежелательно — так мы увеличим поглощение в структуре. Остается уменьшать долю хрома. Приведенная зависимость показывает, что уменьшать толщины пленок хрома можно лишь до предела в  $0.6 \text{ nm}$ .

В работах [11,12] МЗ Cr/Sc имели по 400 периодов. Возникает вопрос: необходимо ли напылять такое количество слоев? Не проявляются ли с увеличением толщины структуры ростовые особенности, приводящие к соответствующему увеличению межслоевой шероховатости  $\sigma$ ?

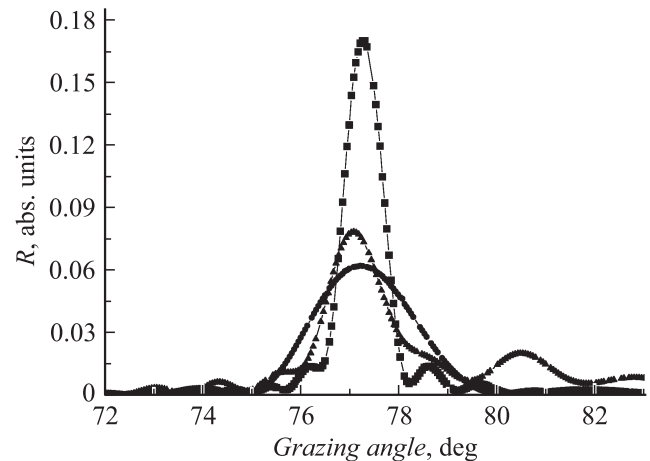
Для ответа на этот вопрос на следующем этапе экспериментов были синтезированы три структуры Cr/Sc,



**Рис. 1.** Зависимость коэффициента отражения от толщины слоя хрома в периоде (период  $1.58 \text{ nm}$ ). Общее число периодов 250. Измерения на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монохроматором PCM-500, длина волны  $3.14 \text{ nm}$ .

**Таблица 1.** Значения межслоевой шероховатости в МЗ Cr/Sc в структурах с различным числом периодов

Число периодов	Шероховатость Sc-на-Cr, nm	Шероховатость Cr-на-Sc, nm
100	0.34	0.39
200	0.35	0.4
300	0.35	0.41



**Рис. 2.** Угловые зависимости коэффициентов отражения трех структур: со 100 периодами (круглые символы), с 200 периодами (треугольные символы), с 300 периодами (квадратные символы). Измерения выполнены на синхротроне BESSY-II, длина волны  $3.14 \text{ nm}$ .

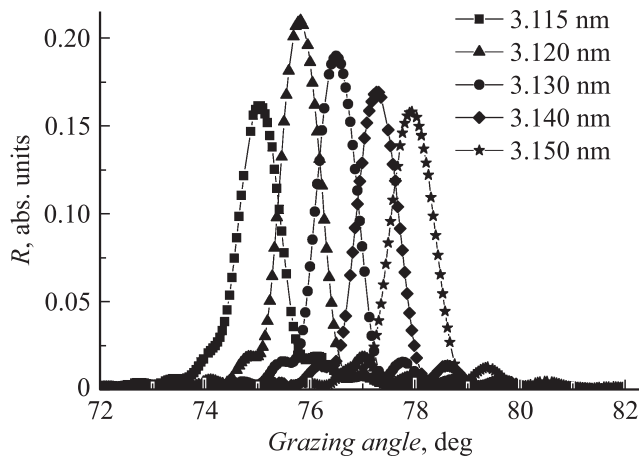
отличающиеся только числом периодов: 100, 200 и 300. При этом толщина слоя хрома выбиралась приближенной к значениям, обеспечивающим максимум коэффициента отражения в соответствии с рис. 1. Точнее  $d(\text{Cr}) = 6.95 \text{ nm}$ ,  $d(\text{Sc}) = 9.2 \text{ nm}$ . Восстановление параметров по методике [18] дало значения  $\sigma$ , приведенные в табл. 1.

Действительно, в пределах нашей модели можно отметить некоторый рост  $\sigma$ , негативный эффект от которого, впрочем, перекрывается увеличением числа эффективно отражающих слоев. В итоге это приводит к серьезному увеличению коэффициента отражения (рис. 2).

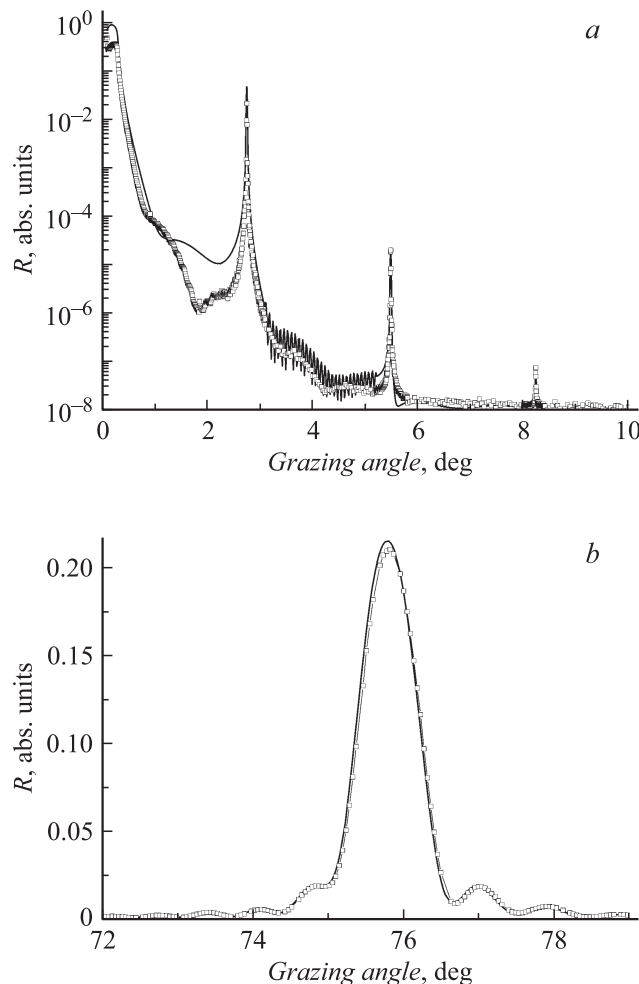
Следует отметить, что приведенный на рис. 2 пиковый коэффициент отражения структуры с 300 периодами составляет 17% на длине волны  $3.14 \text{ nm}$ . Более подробная зависимость  $R$ , снятых на различных длинах волн в диапазоне  $3.115\text{--}3.15 \text{ nm}$ , приведена на рис. 3 (измерения на синхротроне BESSY-II).

Как и следовало ожидать, наибольший коэффициент отражения соответствует длине волны  $3.12 \text{ nm}$  и составляет 21%. На данный момент это наибольший коэффициент отражения для МЗ Cr/Sc, напыленных без применения методик управления межслоевыми границами.

При этом в отличие от МЗ, описанного в [11], наша структура содержит не 400, а 300 периодов. Можно



**Рис. 3.** Угловые зависимости коэффициентов отражения МЗ Cr/Sc с 300 периодами, снятые на пяти длинах волн из диапазона 3.115–3.15 nm. Измерения выполнены на синхротроне BESSY-II.



**Рис. 4.** Моделирование угловых зависимостей коэффициентов отражения МЗ Cr/Sc с 300 периодами, снятых на  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  (a) и  $\lambda = 3.12 \text{ nm}$  (b). Экспериментальные данные – квадратные символы, теоретическая модель — сплошная линия.

ожидать, что увеличение числа периодов позволит увеличить и коэффициент отражения. Об этом, в частности, говорит определенная по данным измерения величина  $N_{\text{eff}} = 297$ , с точностью до 1% соответствующая количеству периодов структуры.

Приведенные в таблице значения межслоевых шероховатостей ( $\sigma(\text{Cr}) = 0.35 \text{ nm}$  и  $\sigma(\text{Sc}) = 0.41 \text{ nm}$ ) определены нами по результатам одновременного моделирования кривых отражения, снятых при  $\lambda = 0.154 \text{ nm}$  (станция ФАЗА Курчатовского центра синхротронных исследований) и  $\lambda = 3.12 \text{ nm}$  (оптическая линия синхротрона BESSY-II). Результаты моделирования приведены на рис. 4.

Несколько слов необходимо сказать о наличии некоей поверхностной пленки, обнаруживаемой по колебаниям кривой отражения на  $0.154 \text{ nm}$  (в диапазоне углов 1–2 градуса). Она возникает в ходе измерений на станции ФАЗА. Предположительно является следствием разложения клея, с помощью которого МЗ крепится на измерительный столик. Полная таблица параметров моделирования приведена в табл. 2 и 3.

В данном моделировании, кроме самих величин шероховатостей, важно выделить функции, описывающие межслоевой переход от показателя преломления одного материала к другому. В работе [18] описывается физический смысл этих математических функций. В частности, там указывается, что каждая функция соответствует одному или нескольким физическим процессам или явлениям. Например, функция ошибок соответствует шероховатости с гауссовым распределением по высоте.

Поскольку именно функция ошибок наилучшим образом описывает поверхность пленок скандия в структуре, можно сделать предположение о том, что здесь имеет

**Таблица 2.** Параметры верхней пленки из трех слоев модельной структуры, соответствующие моделированию, приведенному на рис. 4

Материал слоя	Толщина слоя, nm	$\sigma$ , nm	Функция
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.89	0.58	линейная
Sc	0.45	0.3	линейная
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.48	линейная

**Таблица 3.** Параметры 299 периодов модельной структуры, соответствующие моделированию, приведенному на рис. 4

Материал слоя	Толщина слоя, nm	$\sigma$ , nm	Функция
Sc	0.92	0.41	ошибок
Cr	0.695	0.35	0.65 ошибок, 0.54 гиперболический тангенс

Подложка Si  $\sigma = 0.3 \text{ nm}$

место именно геометрическая шероховатость, вызванная особенностями роста пленки. Несмотря на выводы [8,9], видимо, в пленках скандия с толщинами более 0,9 nm зарождается рост кристаллитов.

Поверхность более тонких слоев хрома описывается уже не одной функцией ошибок, а линейной комбинацией функций ошибок и гиперболического тангенса с весовыми коэффициентами 0,65 и 0,54 соответственно. В данный момент без дополнительных исследований трудно сказать, каким именно процессам соответствует такое распределение.

## Заключение

Таким образом, в работе изучены МЗ Cr/Sc, изготовленные при пониженном значении электрической мощности на магнетронном разряде (56 W). Показано, что при толщинах слоя хрома в периоде менее 0,6 nm коэффициент отражения начинает быстро снижаться. Оптимальная с точки зрения отражательной способности толщина слоя хрома в периоде структуры составляет величину около 0,7 nm. В ходе экспериментов показано, что с увеличением числа периодов межслоевая шероховатость вырастает незначительно. При этом основным процессом образования шероховатости является, скорее всего, зарождение кристаллитов в металлических слоях. Однако для подтверждения данного утверждения требуются дополнительные исследования. Наконец, в работе получен рекордный коэффициент отражения ( $R = 21\%$  на  $\lambda = 3.12$  nm) для МЗ Cr/Sc, синтезированных без применения методов управления межслоевыми границами.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0035-2014-0204 и при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00364 с использованием оборудования ЦКП „Физика и технологии микро- и наноструктур“ при ИФМ РАН.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Малышев И.В., Пестов А.Е., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Торопов М.Н., Чхало Н.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2019. № 1. С. 3–13.
- [2] Berglund M., Rymell L., Peuker M., Wilhein T., Hertz H.M. // J. Microscopy. 2000. Vol. 197. N 3. P. 268–273.
- [3] Hanssen E., Knoechel C., Dearnley M., Dixon M.W.A., Gros M.L., Larabell C., Tilley L. // J. Structur. Biol. 2012. Vol. 177. P. 224–232.
- [4] Артюков И.А., Асадчиков В.Е., Виноградов А.В., Касьянов Ю.С., Кондратенко В.В., Серов Р.В., Федоренко А.И., Юлин С.А. // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 9. С. 951–954.
- [5] Ejima T., Ishida F., Murata H., Toyoda M., Harada T., Tsuru T., Hatano T., Yanagihara M., Yamamoto M., Mizutani H. // Opt. Express. 2010. Vol. 18. N 7. P. 7203–7209.
- [6] Шамов Е.А., Прохоров К.А., Салащенко Н.Н. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1996. № 9. С. 60–63.
- [7] Salashchenko N.N., Shamov E.A. // Optics Commun. 1997. Vol. 134. N 1. P. 7–10.
- [8] Kuhlmann T., Yulin S., Feigl T., Kaiser N., Gorelik T., Kaiser U., Richter W. // Appl. Opt. 2002. Vol. 41. N 10. P. 2048–2052.
- [9] Ghafoor N., Eriksson F., Mikhaylushkin A.S., Abrikosov I.A., Gullikson E.M., Kressig U., Beckers M., Hultman L., Birch J. // J. Mater. Res. 2009. Vol. 24. N 01. P. 79–95.
- [10] Eriksson F., Johansson G.A., Hertz H.M., Gullikson E.M., Kressig U., Birch J. // Opt. Lett. 2003. Vol. 28. P. 2494–2496.
- [11] Schäfers F., Yulin S., Feigl T., Kaiser N. // Proc. SPIE. 2003. Vol. 5188. P. 138–145.
- [12] Burcklen C., de Rossi S., Meltchakov E., Dennetière D., Capitanio B., Polack F., Delmotte F. // Opt. Lett. 2017. Vol. 42. N 10. P. 1927–1930.
- [13] Вайнер Ю.А., Пестов А.Е., Прохоров К.А., Салащенко Н.Н., Фраерман А.А., Чернов В.В., Чхало Н.И. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. Вып. 3. С. 401–408.
- [14] Bibishkin M.S., Chkhalo N.I., Fraerman A.A., Pestov A.E., Prokhorov K.A., Salashchenko N.N., Vainer Yu.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2005. Vol. 543. P. 333–339.
- [15] Забродин И.Г., Закалов Б.А., Касьяков И.А., Клоенков Е.Б., Полковников В.Н., Салащенко Н.Н., Стариков С.Д., Суслев Л.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 7. С. 37–39.
- [16] Электронный ресурс. Режим доступа: <http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/beamlines/phaza/index.shtml>
- [17] Schäfers F., Mertins H.-Ch., Gaupp A., Gudat W., Mertin M., Packe I., Schmolla F., DiFonzo S., Soullie G., Jark W., Walker R.P., Le Cann X., Nyholm R., Eriksson M. // Appl. Opt. 1999. Vol. 38. N 10. P. 4074–4088.
- [18] Svechnikov M., Pariev D., Nechay A., Salashchenko N., Chkhalo N., Vainer Y., Gaman D. // J. Appl. Cryst. 2017. Vol. 50. P. 1428–1440.