

## Многослойные зеркала Ru/Sr для спектрального диапазона 9–12 nm

© Р.А. Шапошников, С.Ю. Зуев, В.Н. Полковников, Н.Н. Салащенко, Н.И. Чхало

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

Поступило в Редакцию 6 мая 2022 г.  
В окончательной редакции 6 мая 2022 г.  
Принято к публикации 6 мая 2022 г.

Приведены результаты исследований Ru/Sr-многослойных зеркал, оптимизированных на рабочий диапазон длин волн 9–12 nm. В рамках представленной работы впервые были получены многослойные структуры на основе стронция, обладающие стабильными во времени отражательными характеристиками. Показано, что зеркала Ru/Sr в спектральном диапазоне 9–12 nm имеют наибольшее значение коэффициентов отражения из всех известных отражающих покрытий, за исключением бериллий-содержащих.

**Ключевые слова:** многослойные рентгеновские зеркала, рентгеновская литография, рентгеновское излучение.

DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52780.124-22

### Введение

Одним из спектральных диапазонов, представляющих интерес для прикладных и фундаментальных исследований, является область мягкого рентгеновского излучения 9–12 nm.

Среди научных задач можно выделить солнечную астрономию. До сих пор корона Солнца изучается преимущественно в более длинноволновой части спектра 17–60 nm. Это предпочтение во многом определяется наличием относительно высоких (до 60%) коэффициентов отражения многослойных зеркал (МЗ) [1]. Однако ионы, излучающие в этой области, формируются в средних и нижних слоях солнечной короны. Для изучения верхних слоев нужно переходить в более коротковолновый диапазон, в котором излучают, например, ионы FeXVIII ( $\lambda = 9.34$  nm) [2]. Обеспечение как можно более высокого временного разрешения телескопов требует как можно более высоких значений коэффициентов отражения.

Другим направлением, связанным с работой в данном спектральном диапазоне, является проекционная литография следующего поколения. На данном этапе развития технологии активно обсуждается возможность перехода к литографии с длиной волны короче 13.5 nm [3,4]. В диапазоне 10–11 nm лежат максимумы излучения криптоновой и ксеноновой плазмы [5,6]. Продвижение технологии проекционной литографии в этот диапазон сдерживается отсутствием достаточных (порядка 60%) коэффициентов отражения МЗ.

Таким образом, развитие указанных областей науки и техники связано с улучшением отражательных характеристик МЗ, использующихся в оптических схемах. Это приводит, с одной стороны, к необходимости совершенствования технологического процесса синтеза многослойных структур, а с другой, к поиску альтерна-

тивных пар материалов, которые бы могли обеспечить высокий коэффициент отражения зеркала в силу своих оптических свойств.

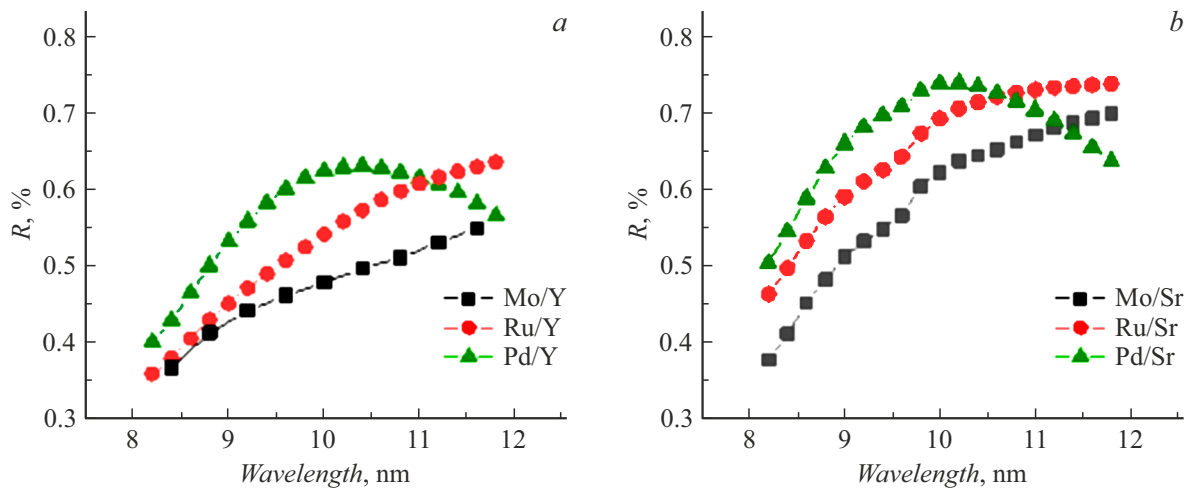
Наиболее перспективными материалами-спейсерами (имеющими малое поглощение) в спектральном диапазоне 9–12 nm являются иттрий и стронций. Именно на их основе теоретически можно создавать высокоотражающие (свыше 60%) МЗ. На рис. 1 приведены теоретические зависимости пиковых значений коэффициентов отражения для ряда МЗ на основе Y (рис. 1, a) и Sr (рис. 1, b).

Несмотря на то, что теоретически большим отражением обладают МЗ на основе Sr, наиболее часто используемым материалом-спейсером в диапазоне 9–12 nm является Y.

Следует заметить, что при  $\lambda > 11.2$  nm еще более выгодным материалом-спейсером представляется бериллий [7,8]. Однако по причине высокой токсичности Be его применение часто ограничено. И в ряде случаев вплоть до  $\lambda_L$  кремния (12.4 nm) предпочитают применять отражающие оптические элементы на основе иттрия.

Наибольшие значения отражения МЗ на основе Y получены для Pd/Y с барьерными слоями карбида бора В<sub>4</sub>С (43% при  $\lambda = 9.34$  nm) [9] и Ru/Y (54% при  $\lambda = 11.4$  nm) [10].

Переход к МЗ на основе Sr затруднен высокой химической активностью этого элемента. Прежде всего, Sr взаимодействует с содержащейся в атмосфере влагой, что приводит к быстрому окислению как магнетронных мишеней стронция, так и тонких пленок в составе многослойных структур. На данный момент известна одна работа [11], в которой исследовались Mo/Sr-зеркала. Их коэффициент отражения после синтеза составил 40.8% при  $\lambda = 9.34$  nm. Однако в течение 24 h он упал до величины ниже 1% из-за окисления слоев стронция. По-



**Рис. 1.** Теоретическая зависимость максимального коэффициента отражения Y-содержащих зеркал (*a* — квадраты — Mo/Y, Ru/Y — круги, Pd/Y — треугольники); Sr-содержащих зеркал (*b* — Mo/Sr — квадраты, Ru/Sr — круги, Pd/Sr — треугольники) от длины волны.

пытки использовать барьерные слои, а также защитный слой, синтезированный поверх структуры, не привели к положительным результатам.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального изучения МЗ на основе Ru/Sr. Исследуется влияние барьерных слоев  $\text{W}_4\text{C}$  на отражательные характеристики МЗ, а также временная стабильность.

## 1. Методика эксперимента

Синтез МЗ осуществлялся методом магнетронного распыления на установке, оснащенной четырьмя магнетронами планарного типа. Такое количество магнетронов позволяет оперировать четырьмя материалами в рамках одного технологического цикла. Это принципиально важно для применения методики барьерных слоев. Установка оснащена вакуумной шлюзовой камерой для загрузки/выгрузки образцов.

В качестве источников питания магнетронов использовались источники питания стабилизированного тока, разработанные в ИФМ РАН. Рабочим газом являлся высокочистый (99.998%) аргон. Давление остаточных газов на момент синтеза структуры находилось на уровне  $10^{-7}$  mm Hg. Давление рабочего газа на уровне  $10^{-3}$  mm Hg. Осаждение распыляемых материалов осуществлялось на подложки монокристаллического кремния со среднеквадратичной шероховатостью на уровне 0.2 nm.

Отдельной проблемой являлось оперирование мишенью стронция до помещения ее в вакуумную камеру. При взаимодействии с атмосферой окисление поверхности мишени происходит за десятки секунд. Это делает мишень непригодной к использованию. Для транспортировки до вакуумной камеры мишень помещалась в контейнер с толуолом. Сама камера наполнялась инертной средой (аргон). Эти меры предосторожности

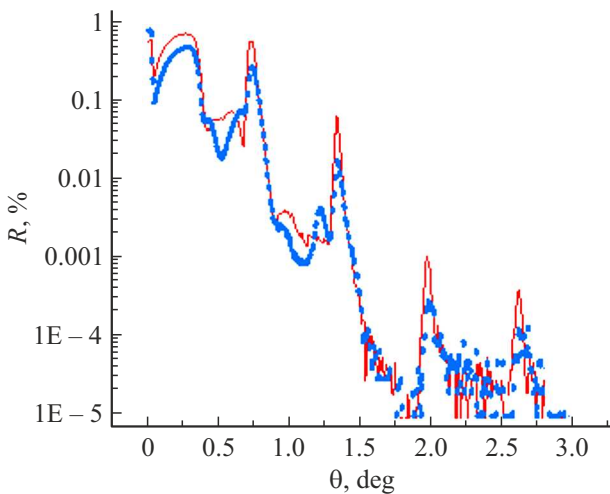
позволили установить мишень внутрь камеры. Наличие шлюза позволило исключить последующее взаимодействие стронция с атмосферой. Измерения отражательных характеристик МЗ производились в жестком рентгеновском диапазоне на длине волны 0.154 nm на четырехкристалльном дифрактометре PANalytical X'Pert Pro, а также в мягком рентгеновском диапазоне на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монохроматором RSM-500. Подробнее о средствах и методах диагностики в [12]. Образцы с защитными слоями также измерялись на оптической линии синхротрона BESSY-II [13].

Анализ экспериментальных данных, полученных в рамках указанных измерений, а также их моделирование, проводимое с помощью программного обеспечения Multifitting [14], позволяют определить основные параметры структур: период, толщины слоев материалов, межслоевая шероховатость.

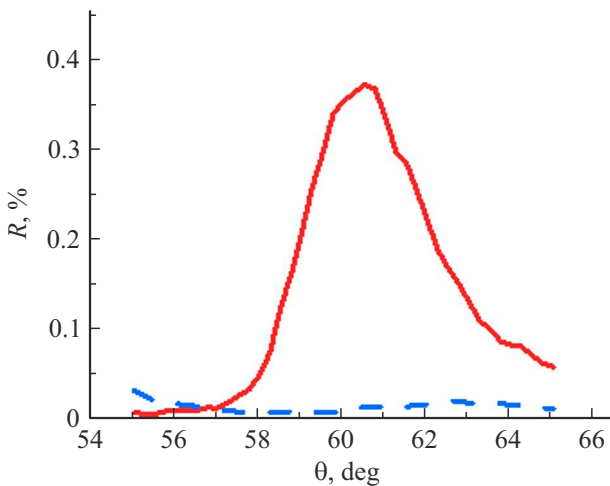
Следует оговориться, что в рамках настоящей работы не проводится различия между собственно шероховатостью и перемешиванием материалов на границах раздела. Под межслоевой шероховатостью мы понимаем их общий эффект. Поэтому будем применять термин „переходная граница“.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первая серия экспериментов была посвящена исследованию двухкомпонентных МЗ Ru/Sr. На рис. 2 приведены результаты измерения зависимости коэффициента отражения Ru/Sr-зеркала от угла скольжения излучения в жестком рентгеновском диапазоне в день синтеза и через 2 недели. На рис. 3 проведены результаты измерения коэффициента отражения этого же МЗ на рабочей длине волны 11.4 nm.



**Рис. 2.** Угловая зависимость коэффициента отражения Ru/Sr-зеркала на длине волны 0.154 nm, измеренная в день синтеза (сплошная кривая) и через 2 недели после синтеза (пунктирная кривая).



**Рис. 3.** Угловая зависимость коэффициента отражения Ru/Sr-зеркала на длине волны 11.4 nm, измеренная в день синтеза (сплошная кривая) и через 2 недели после синтеза (пунктирная кривая).

Из представленных зависимостей можно увидеть, что максимальный коэффициент отражения Ru/Sr-структуры непосредственно после синтеза составлял 37% ( $\lambda = 11.4$  nm), однако последующие измерения показали сильную деградацию отражательных характеристик зеркала, что обуславливается как перемешиванием материалов в структуре, так и ее окислением.

На перемешивание материалов (увеличение переходных границ) указывает снижение дальних (3-го и 4-го) порядков дифракции на рис. 2. Об окислении свидетельствует „провисание“ межпиковых (между критическим углом и первым порядком дифракции, а также между

первым и вторым порядками) участков на том же рисунке.

Моделирование показывает, что изначально переходные границы имели следующие значения: Ru-на-Sr 1.1 nm, Sr-на-Ru 0.51 nm. Через 2 недели они составили: Ru-на-Sr 3 nm, Sr-на-Ru 0.73 nm. Таким образом, наблюдается существенная асимметрия границ. В модель также закладывалось окисление верхних  $N = 20$  периодов.

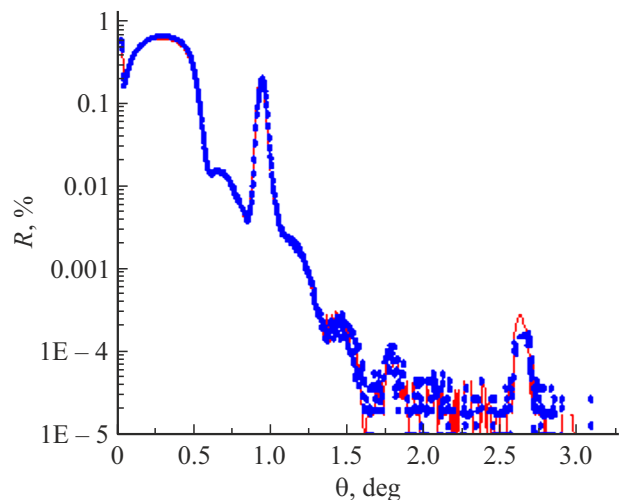
В завершение серии исследований двухкомпонентных структур изучался вопрос о влиянии верхнего защитного слоя. Предполагается, что окисление структуры происходит сверху. А значит, нанесение поверх всей структуры относительно толстой защитной пленки позволит уменьшить этот негативный эффект. В качестве такой пленки мы выбрали пленку рутения толщиной 10 nm.

На рис. 4 приведены угловые зависимости коэффициентов отражения на  $\lambda = 0.154$  nm, снятых сразу после синтеза структуры с защитным слоем Ru и спустя месяц.

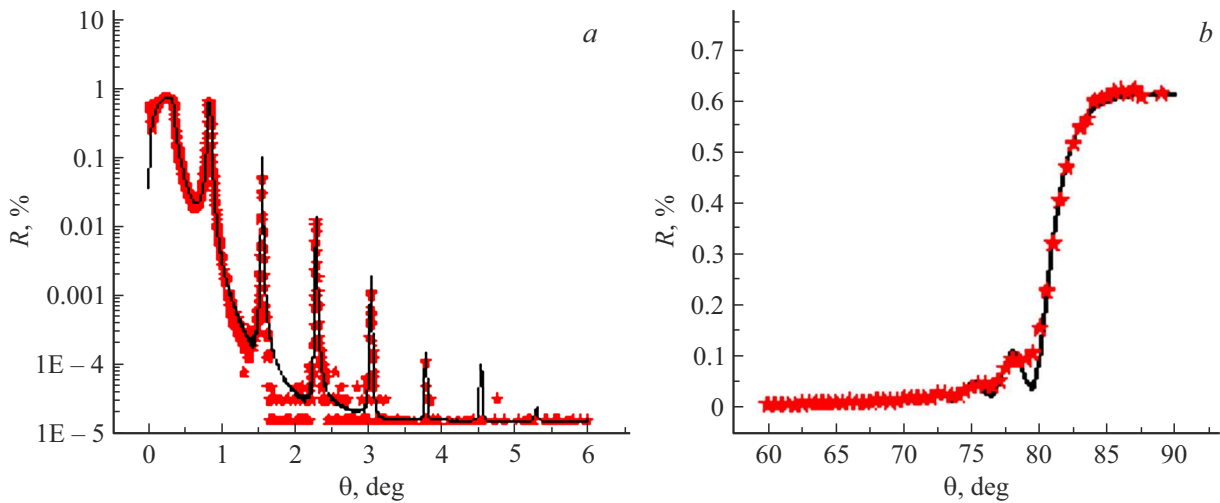
Очевидно, что в отличие от случая, приведенного на рис. 2, данная структура довольно устойчива по отношению к окислению. Однако успешное применение защитного покрытия не снимает проблему протяженных переходных границ.

На втором этапе изучалось влияние барьерных слоев  $V_4C_5$ , нанесенных на условно „плохую“, т.е. более протяженную границу раздела Ru-на-Sr. Такая структура имела вид sub/Sr/ $V_4C_5$ /Ru, где „sub“ обозначает подложку. На рис. 5 приведены результаты измерения угловых зависимостей коэффициента отражения данного зеркала в области жесткого рентгена (рис. 5, a) и на рабочей длине волны (рис. 5, b), а также результаты их моделирования.

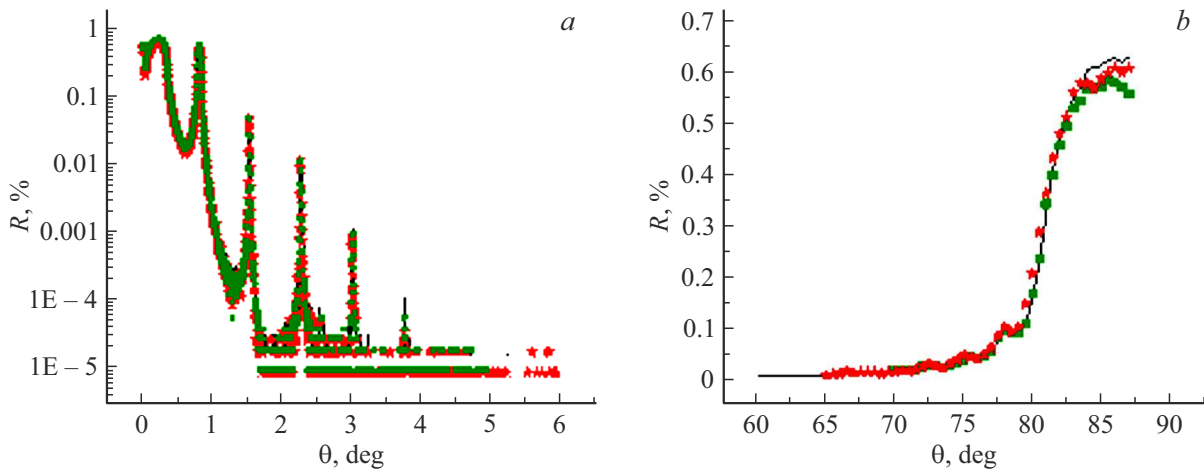
Период исследуемого зеркала составил  $d = 5.87$  nm, средние толщины слоев, согласно модели, составили:



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента отражения Ru/Sr-многослойного зеркала с защитным слоем Ru. Сплошная кривая соответствует измерению, проведенному сразу после синтеза, пунктирная кривая соответствует измерению, проведенному через месяц после синтеза.



**Рис. 5.** Угловые зависимости коэффициента отражения sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru-зеркала в жестком рентгеновском диапазоне (а) и на рабочей длине волны (b). Звезды соответствуют экспериментальным измерениям, сплошная кривая — моделированию, выполненному в программе Multifitting.



**Рис. 6.** Измерение коэффициента отражения sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru-структуры на длине волны 0.154 нм (а) и на длине волны 11.4 нм (b) в день напыления (сплошная кривая), через 9 дней после напыления (красные звезды (в онлайн версии)) и через 19 дней после напыления (зеленые квадраты (в онлайн версии)).

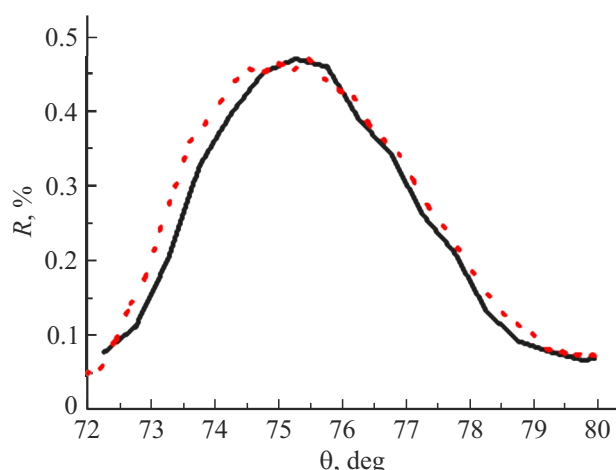
$d_{Ru} = 2.45$  nm,  $d_{B_4C} = 0.4$  nm,  $d_{Sr} = 3.02$  nm. Изменилась протяженность переходной границы Ru-на-Sr. Даже с учетом  $d_{B_4C} = 0.4$  nm она составила 0.7 nm. Это привело к существенному увеличению измеренного коэффициента отражения. Из представленной на рис. 5 зависимости видно, что максимальный коэффициент отражения на рабочей длине волны 11.4 nm  $R = 62.4\%$ .

Для исследования временной стабильности отражательных характеристик данной структуры были проведены дополнительные измерения ее коэффициента отражения на длине волны 0.154 nm и на длине волны 11.4 nm в день синтеза, через 9 дней после синтеза и через 19 дней после синтеза. Данные измерения представлены на рис. 6. Представленные на рис. 6 данные демонстрируют, что МЗ Ru/Sr с барьерными слоями B<sub>4</sub>C обладает существенно лучшей временной стабильностью отража-

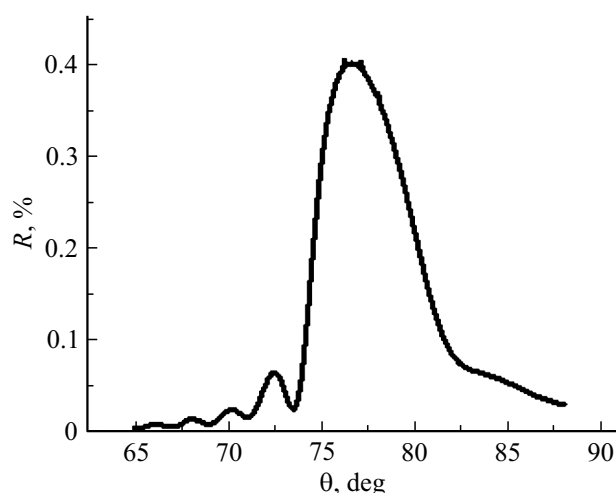
тельных характеристик в сравнении двухкомпонентной структурой. Так, коэффициент отражения структуры Ru/Sr, оптимизированной на длину волны 11.4 nm, упал до значений 1% за 15 дней, в то время как коэффициент отражения структуры sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru спустя два месяца после синтеза находится на уровне 60%.

Таким образом, можно заключить, что добавление барьерных слоев является критически важным при синтезе зеркал на основе стронция. При этом стоит отметить, что нанесение слоев B<sub>4</sub>C на другую границу (sub/B<sub>4</sub>C/Sr/Ru структура) не позволило сформировать зеркало, обладающее стабильными отражательными характеристиками.

Следующим этапом исследований стал синтез МЗ типа sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru, оптимизированного на рабочую длину волны 9.34 nm. Результаты измерений угловой



**Рис. 7.** Измерения угловых зависимостей коэффициента отражения многослойной структуры sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru на рабочей длине волны 9.34 нм. Сплошная кривая соответствует измерению, проведенному в день синтеза, пунктирная кривая соответствует измерению, проведенному через 3 месяца после синтеза.



**Рис. 8.** Зависимость коэффициента отражения Ru/Sr-зеркала с барьерными слоями карбида бора от угла падения излучения, измеренная на оптической линии синхротрона BESSY-II.

зависимости коэффициента отражения на длине волны 9.34 нм представлены на рис. 7. Из представленных данных видно, что структура обладает рекордным значением коэффициента отражения  $R = 48\%$  на длине волны 9.34 нм, что показывает перспективность применения и дальнейших исследований многослойных структур на основе стронция.

Результат финального эксперимента с одновременным применением как защитного слоя Ru, так и барьерных слоев В<sub>4</sub>С приведен на рис. 8 (измерения выполнены на оптической линии синхротрона BESSY-II).

Толстый защитный слой существенно увеличивает поглощение в структуре, и отражение становится замет-

но ниже: около 40% на длине волны 9.34 нм. Учитывая хорошую временную стабильность отражательных характеристик структуры sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru без защитного слоя, можно сделать вывод об отсутствии необходимости верхней защитной пленки.

### 3. Заключение и дальнейшие планы

В рамках представленной работы методом магнетронного напыления были синтезированы многослойные структуры на основе Ru/Sr. В ходе исследований были получены Ru/Sr-структуры, обладающие коэффициентом отражения  $R = 37\%$  на длине волны 11.4 нм. Однако исследование временной стабильности отражательных характеристик показало, что спустя 2 недели после синтеза коэффициент отражения структуры падает до величины порядка 1%, что делает невозможным ее практическое использование.

Показано, что существенного улучшения временной стабильности удалось достичь за счет внесения в структуру барьерных слоев В<sub>4</sub>С. Были получены многослойные рентгеновские зеркала sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru, которые обладали коэффициентом отражения  $R = 62\%$  на длине волны 11.4 нм. Повторные измерения угловой зависимости коэффициента отражения показали, что его величина не падает ниже 60% в течение, по крайней мере, двух месяцев после синтеза. Полученные результаты также превосходят полученные ранее значения коэффициента отражения многослойных структур sub/Y/B<sub>4</sub>C/Ru.

В рамках проведенного исследования также были получены многослойные структуры sub/Sr/B<sub>4</sub>C/Ru, оптимизированные на длину волны 9.34 нм. Полученные значения коэффициента отражения данных структур составляют  $R = 48\%$  и существенно превосходят известные на данный момент рекордные значения коэффициента отражения Pd/Y-структур ( $R = 43\%$ ), оптимизированных на данную длину волны. Таким образом, можно заключить, в рамках настоящей работы были получены многослойные структуры, обладающие рекордным значением коэффициента отражения на длинах волн 9.34 и 11.4 нм, что демонстрирует перспективность использования многослойных структур на основе стронция для работы в спектральном диапазоне 9–12 нм.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] S.A. Bogachev, N.I. Chkhalo, S.V. Kuzin, D.E. Pariev, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, S.V. Shestov, S.Y. Zuev. *Appl. Optics*, **55** (9), 2126–2135 (2016).
- [2] D. Martínez-Galarce, R. Soufli, D. L. Windt, M. Bruner. *Opt. Eng.*, **59** (2), 095102-1–095102-15 (2013).
- [3] N.I. Chkhalo, N.N. Salashchenko. *AIP Advan.*, **3** (8), 082130 (2013).
- [4] А.Д. Ахсахалян, Е.Б. Ключенков, А.Я. Лопатин, В.И. Лучин, А.Н. Нечай, А.Е. Пестов, В.Н. Полковников, Н.Н. Салащенко, М.В. Свечников, М.Н. Торопов, Н.Н. Цыбин, Н.И. Чхало, А.В. Щербаков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, 5–24 (2017).
- [5] А.Н. Нечай, С.А. Гарахин, А.Я. Лопатин, В.Н. Полковников, Д.Г. Реунов, Н.Н. Салащенко, М.Н. Торопов, Н.И. Чхало, Н.Н. Цыбин. *Квант. электрон.*, **50** (4) 408–413 (2020). DOI: 10.1070/QEL17269
- [6] N.I. Chkhalo, S.A. Garakhin, A.Ya. Lopatin, A.N. Nechay, A.E. Pestov, V.N. Polkovnikov, N.N. Salashchenko, N.N. Tsybin, S.Yu. Zuev. *AIP Advan.*, **8**, 105003 (2018).
- [7] В.Н. Полковников, Н.Н. Салащенко, М.В. Свечников, Н.И. Чхало. *УФН*, **190**, 92–106 (2020). DOI: 10.3367/UFNr.2019.05.038623
- [8] Ю.А. Вайнер, С.А. Гарахин, С.Ю. Зуев, А.Н. Нечай, Р.С. Плешков, В.Н. Полковников, Н.Н. Салащенко, М.В. Свечников, М.Г. Сертсу, Р.М. Смертин, А. Соколов, Н.И. Чхало, Ф. Шаферс. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **2**, 3–14 (2020). DOI: 10.31857/S1028096020020168
- [9] D.L. Windt, E.M. Gullikson. *Appl. Opt.*, **54** (18), 5850 (2015).
- [10] В.Н. Полковников, Р.А. Шапошников, Н.И. Чхало, Н.Н. Салащенко, Н.А. Дюжев, Ф.А. Пудонин, Г.Д. Демин. *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **12**, 58–60 (2021).
- [11] B. Sae-Lao, C. Montcalm. *Opt. Lett.*, **26** (7), 468–470 (2001).
- [12] S.S. Andreev, A.D. Akhsakhalyan, M.A. Bibishkin, N.I. Chkhalo, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Klunokov, K.A. Prokhorov, N.N. Salashchenko, F. Schäfers, S.Yu. Zuev. *Centr. Europ. J. Phys.*, **1**, 191–209 (2003).
- [13] A. Sokolov, P. Bischoff, F. Eggenstein, A. Erko, A. Gaupp, S. Künstner, M. Mast, J.S. Schmidt, F. Senf, F. Siewert, T. Zeschke, F. Schäfers. *Rev. Sci. Instrum.*, **87** (5), 052005 (2016). <https://doi.org/10.1063/1.4950731>
- [14] M. Svechnikov. *J. Appl. Cryst.*, **53**, 244–252 (2020). <https://doi.org/10.1107/S160057671901584X>