

08

Исследование свойств многослойных зеркал на основе пары материалов Mo/W₄C

© Р.А. Шапошников, С.А. Гарахин, К.В. Дуров, В.Н. Полковников, Н.И. Чхало

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

Поступило в Редакцию 9 апреля 2023 г.
В окончательной редакции 9 апреля 2023 г.
Принято к публикации 9 апреля 2023 г.

Изучены свойства многослойных рентгеновских зеркал Mo/W₄C с периодами 3.74–3.84 nm. Исследованы зависимости полосы пропускания и коэффициента отражения зеркал в жестком рентгеновском диапазоне длин волн, а также величины внутренних напряжений в зеркалах от соотношения толщин материалов в периоде. Приведены результаты исследования влияния термического отжига на структурные параметры и отражательные характеристики зеркал.

Ключевые слова: многослойные рентгеновские зеркала, синхротронные приложения, монохроматоры рентгеновского излучения.

DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55748.77-23

Введение

Многослойные рентгеновские зеркала (МРЗ) находят свое применение в различных областях науки и техники, таких как солнечная астрономия, рентгеновская литография, системы монохроматизации рентгеновского излучения. Основными характеристиками зеркал, имеющими ключевое значение для практических приложений, являются значения коэффициента отражения R на рабочей длине волны λ и спектральная ширина пика отражения на половине высоты $\Delta\lambda$. Две последние величины можно объединить выражением $\Delta\lambda/\lambda$, называемым спектральной селективностью и выражаемой в процентах. Чем меньше эта величина, тем выше спектральная селективность.

Одной из задач, в которой требуется одновременно обеспечить высокую спектральную селективность и высокие значения коэффициента отражения МРЗ, является создание оптических схем монохроматоров для источников синхротронного излучения. Примером такого источника является источник синхротронного излучения „СКИФ“ [1], разрабатываемый в ИЯФ СО РАН. Требования к монохроматору приведены в [2]. Для энергетического диапазона 8–14 keV требуемая спектральная селективность двухзеркального монохроматора не должна превышать 1%. Для каждого из зеркал, таким образом, она должна находиться в пределах 1.4%.

Так же стоит отметить, что для применения многослойных зеркал в ряде задач, где образцы подвергаются тепловому воздействию, важную роль играет термическая стабильность отражательных характеристик. В [2] отмечается наличие высоких тепловых нагрузок на МРЗ монохроматора.

С точки зрения рентгенооптических характеристик для удовлетворения указанных выше требований оп-

тимальной выглядит структура на основе пары материалов Mo/W₄C. При этом для обеспечения заданной полосы пропускания возникает задача оптимизации параметра β , который характеризует отношение толщины сильно-поглощающего материала в периоде (в данном случае, молибдена) к толщине периода структуры d , т.е. $\beta = d(\text{Mo})/d$.

Многослойные W₄C зеркала ранее широко изучались. В частности, в [3] были изучены МРЗ Mo/W₄C с периодами в диапазоне $d = 1.22–1.86$ nm. Было показано, что в диапазоне длин волн 0.7–1 nm коэффициенты отражения достигали 12.5%. Однако по причине относительно малого поглощения карбида бора W₄C и Mo наибольшее распространение Mo/W₄C МРЗ получили для решения различных задач в спектральном диапазоне 6.7–11 nm [4–9]. В этих работах приводятся достигнутые коэффициенты отражения в мягком рентгеновском диапазоне. Для МРЗ с оптимальным соотношением толщин слоев изучена их термическая стойкость. Отмечается стабильность, как коэффициентов отражения, так и положения брэгговских пиков при температурах отжига до 600–700°C. Поскольку в двухзеркальном монохроматоре предполагается использовать МРЗ Mo/W₄C с периодами около 3.8 nm, а результаты приведенных выше работ относятся к МРЗ с периодами около 3.6 nm, можно предположить, что и для зеркал монохроматора можно ожидать высокой стабильности рентгенооптических характеристик.

Однако в указанных работах практически отсутствуют сведения об отражательных характеристиках МРЗ Mo/W₄C в жестком рентгеновском диапазоне. Так же не исследовалось влияние параметра β , особенно в области малых значений, на термическую стойкость. Также следует отметить, что во всех цитируемых рабо-

тах отсутствуют данные о внутренних напряжениях S (от англ. Stress) в изучаемых структурах. Поскольку внутренние напряжения в пленках сильно влияют на форму оптических элементов, представляется важным исследовать и их.

В рамках представленной работы приводятся результаты исследования зависимости коэффициента отражения R , спектральной селективности $\Delta\lambda/\lambda$ в жестком рентгеновском диапазоне и внутренних напряжений S для МРЗ Mo/V₄C с периодами около 3.8 nm, а также влияния высокотемпературного отжига на указанные характеристики.

1. Методика эксперимента

Синтез многослойных Mo/V₄C-структур осуществлялся методом магнетронного напыления на установке, описанной в [10]. Перед технологическим процессом давление остаточных газов в камере находилось на уровне 10^{-7} mbar. В качестве рабочего газа использовался высокочистый (99.998%) аргон, рабочее давление которого составляло $9 \cdot 10^{-4}$ mbar. Питание магнетронов обеспечивалось источниками стабилизированного тока, разработанными в ИФМ РАН. На протяжении технологического процесса напряжения составляли 296 V для Mo и 267 V для V₄C, токи 200 mA для Mo и 1200 mA для V₄C. Соответственно, скорости роста пленок: 0.18 nm/s для Mo и 0.56 nm/s для V₄C.

Измерения зависимостей коэффициентов отражения от угла скольжения излучения МРЗ производились в жестком рентгеновском диапазоне на длине волны 0.154 nm на четырехкристальном дифрактометре PANalytical X'Pert Pro. Параметры структур (период, толщины материалов, межслоевая шероховатость) определялись методом одновременной подгонки кривых отражения, снятых на $\lambda = 0.154$ nm и в мягкой рентгеновской области спектра, с использованием модели восстановления значений параметров МРЗ по данным рентгеновского отражения на нескольких длинах волн и программы Multifitting [11,12]. Измерения в мягкой рентгеновской области спектра проводились на лабораторном рефлектометре со спектрометром-монокроматором РСМ-500 ($\lambda = 1.759$ и 0.989 nm). Подробнее о рефлектометре можно найти в [13].

Величина спектральной селективности $\Delta\lambda/\lambda$ вычислялась по результатам измерения угловой зависимости коэффициента отражения по формуле

$$\Delta\lambda/\lambda = \Delta\vartheta / \operatorname{tg}(\vartheta), \quad (1)$$

где ϑ — положение пика отражения, $\Delta\vartheta$ — угловая ширина на половине высоты.

Отжиг образцов проводился в вакуумной печи при давлении $6 \cdot 10^{-5}$ Pa. Температура контролировалась термопарой хромель-алюмель с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Образцы отжигались при температуре 300°C . Время одного

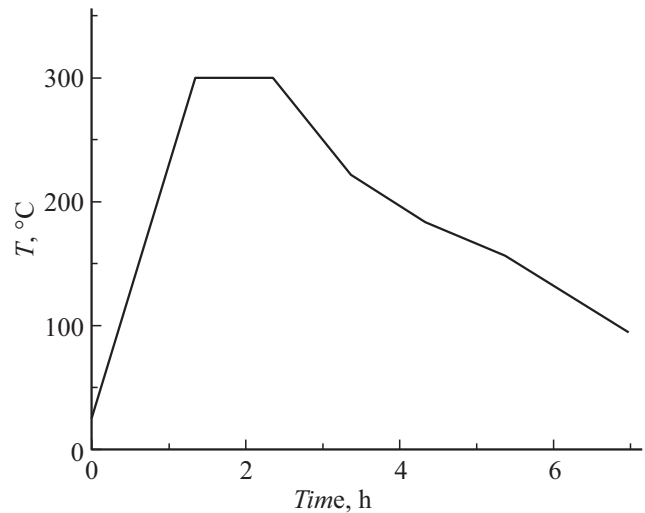


Рис. 1. Временная зависимость температуры образца от времени при отжиге для нагрева до 300°C .

цикла отжига составило 1 h. На рис. 1 приведена временная зависимость температуры образца от времени для нагрева до 300°C .

Определение значений внутренних напряжений в МРЗ производились с применением формулы Стони:

$$S = \frac{E}{6(1-\nu)} \frac{d_{\text{sub}}^2}{d_{\text{ov}}} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad (2)$$

где S — внутренние напряжения, E — модуль Юнга материала подложки, ν — коэффициент Пуассона материала подложки, d_{sub} — толщина подложки, d_{ov} — общая толщина МРЗ, R_1 — исходный радиус кривизны подложки, R_2 — радиус кривизны подложки после осаждения МРЗ. В качестве подложек использовались пластины из монокристаллического кремния с ориентацией (100) диаметром 100 mm. Для такой пластины коэффициент $E/[6(1-\nu)] = 30$ GPa. Измерения радиуса кривизны подложки до и после нанесения на нее МРЗ осуществлялись с помощью лазерного интерферометра Zygo VeriFire 4.

2. Экспериментальные результаты

В рамках исследований было синтезировано 5 структур с периодами 3.74–3.84 nm с различными значениями толщины сильно-поглощающего материала в периоде. Общее число периодов для каждого образца $N = 120$. Для каждого образца были измерены кривые отражения и определены величины внутренних напряжений. Структуры и их параметры (период, доля молибдена в периоде, коэффициент отражения в первом брэгговском пике, угловая ширина этого пика и спектральная селективность при $\lambda = 0.154$ nm, внутренние напряжения) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры (период d , доля молибдена в периоде β , коэффициент отражения в первом брэгговском пике R , угловая ширина этого пика $\Delta\vartheta$, спектральная селективность $\Delta\lambda/\lambda$ при $\lambda = 0.154$ nm и внутренние напряжения S) МРЗ Мо/В₄С до отжига

| Образец | d , nm | β | R , % | $\Delta\vartheta$ | $\Delta\lambda/\lambda$, % | S , МПа |
|---------|----------|---------|---------|-------------------|-----------------------------|-----------|
| RS-193 | 3.74 | 0.45 | 62.5 | 0.039 | 3.2 | -1280 |
| RS-194 | 3.81 | 0.34 | 60.2 | 0.04 | 3.3 | -1513 |
| RS-197 | 3.75 | 0.26 | 58.6 | 0.037 | 3.1 | -1623 |
| RS-198 | 3.84 | 0.22 | 57.5 | 0.027 | 2.3 | -1738 |
| RS-207 | 3.79 | 0.17 | 57 | 0.02 | 1.68 | -1813 |

Таблица 2. Параметры МРЗ Мо/В₄С после отжига

| Образец | d , nm | β | R , % | $\Delta\vartheta$ | $\Delta\lambda/\lambda$, % | S , МПа |
|---------|----------|---------|---------|-------------------|-----------------------------|-----------|
| RS-193 | 3.74 | 0.45 | 60.5 | 0.04 | 3.4 | -395 |
| RS-194 | 3.81 | 0.34 | 61.1 | 0.04 | 3.3 | -721 |
| RS-197 | 3.75 | 0.26 | 57.5 | 0.038 | 3.2 | -854 |
| RS-198 | 3.84 | 0.22 | 57.5 | 0.026 | 2.2 | -1136 |
| RS-207 | 3.79 | 0.17 | 50 | 0.026 | 2.2 | -1249 |

Наименьшая полуширина первого брэгговского пика, как и ожидалось, достигается при наименьшем значении параметра $\beta = 0.17$. Спектральная селективность МРЗ, согласно формуле (1), 1.68%. При этом значение коэффициента отражения составляет $R = 57\%$. Использование данных структур в двухзеркальной схеме монохроматора позволит получить селективность системы на уровне 1.34%. Коэффициент отражения такой схемы составит $R = 32.5\%$.

На следующем этапе исследований образцы отжились в течение 1 h при температуре 300°C. После отжига проводились повторные измерения параметров для определения термической стабильности синтезированных структур. В табл. 2 приведены параметры МРЗ Мо/В₄С после отжига.

Из сравнения данных в табл. 1 и 2 следует, что отражательные характеристики образцов со значениями параметра β в диапазоне 0.22–0.45 после отжига изменяются незначительно. Их вариации соответствуют погрешности измерений. В то же время образец с самым тонким слоем молибдена демонстрирует действительно заметное ухудшение: R изменяется с 57 до 50%, $\Delta\lambda/\lambda$ увеличилась с 1.68 до 2.2%. На рис. 2 приведены угловые зависимости коэффициентов отражения образца RS-207 ($\beta = 0.17$) до и после отжига при 300°C ($\lambda = 0.154$ nm).

Здесь можно наблюдать небольшое понижение четырех порядков дифракции после отжига. Пятый порядок присутствует в измерениях отражения структуры до

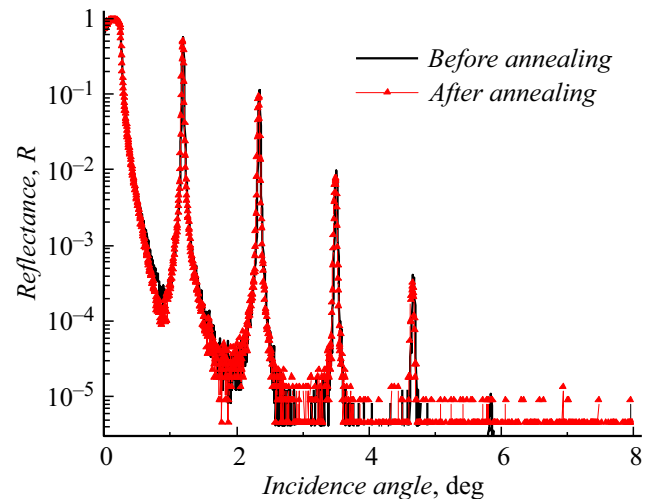


Рис. 2. Угловые зависимости коэффициентов отражения образца RS-207 ($\beta = 0.17$) до (сплошная кривая) и после (символы) отжига при 300°C. Длина волны 0.154 nm.

Таблица 3. Сравнение величин межслоевой шероховатости для образца RS-207 ($\beta = 0.17$) до и после отжига

| Процесс | Мо-на-В ₄ С, nm | В ₄ С-на-Мо, nm |
|--------------|----------------------------|----------------------------|
| До отжига | 0.31 | 0.22 |
| После отжига | 0.33 | 0.31 |

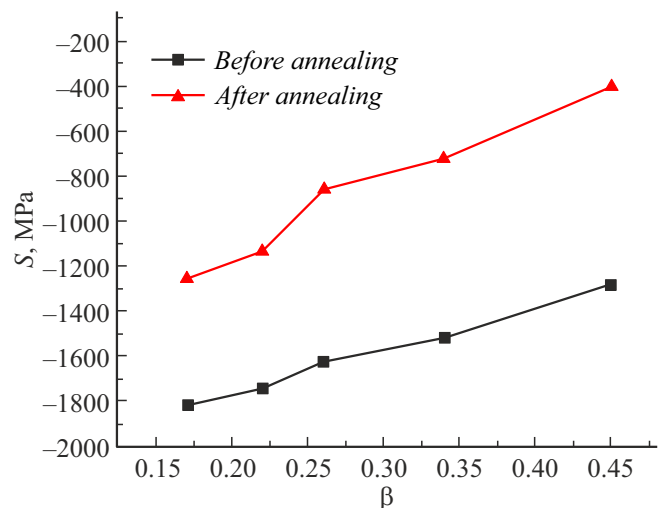


Рис. 3. Величины внутренних напряжений в зависимости от параметра β Мо/В₄С до (квадратные символы) и после (треугольные символы) отжига в течение 1 h при температуре 300°C.

отжига и отсутствует после. Эти изменения соответствуют эволюции межслоевой шероховатости, приведенной в табл. 3.

Из данных, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что при отжиге существенно уменьшается величина сжимающих

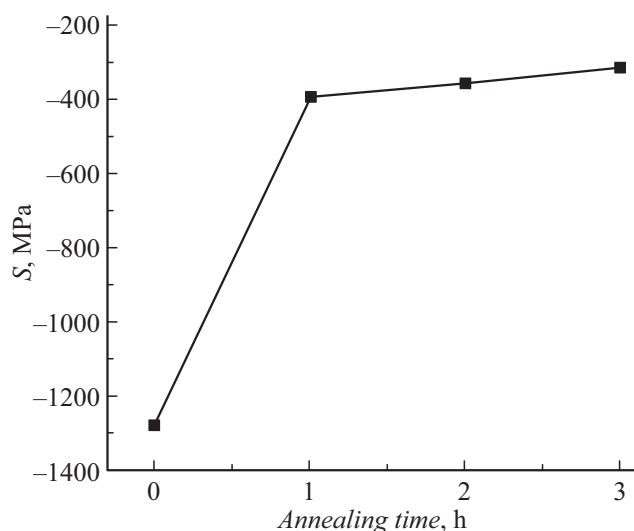


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений в структуре Мо/В₄С с параметром $\beta = 0.45$ от времени отжига.

напряжений в МРЗ Мо/В₄С. На рис. 3 эти данные представлены в графическом виде.

На рис. 4 приведена зависимость внутренних напряжений для образца RS-193 ($\beta = 0.45$) от времени отжига: 1, 2 и 3 h. Этот образец последовательно подвергался нескольким отжигам продолжительностью по 1 h (режим каждой итерации как на рис. 1). После каждой операции отжига образец остужался, извлекался из вакуума и проходил процедуру измерений внутренних напряжений.

Если после первого часа отжига наблюдается значительное снижение величины внутренних напряжений с -1280 до -395 МПа, то дальнейшее повторение процедуры позволило существенным образом дополнительно снизить это значение. После второго и третьего отжига значение внутренних напряжений составляли -356 и -314 МПа соответственно.

Тем не менее снижение величины внутренних напряжений без потери в отражательной способности является положительным свойством МРЗ Мо/В₄С.

Заключение

В рамках настоящей работы были исследованы отражательные характеристики многослойных зеркал на основе пары материалов Мо/В₄С с периодами 3.74–3.84 nm. Показано, что с точки зрения получения наименьшей полосы пропускания зеркала оптимальным отношением толщины молибдена в периоде к толщине периода является 0.17. При этом было показано, что уменьшение толщины молибдена в периоде приводит к увеличению внутренних напряжений в структуре. Одним из методов снижения величины внутренних напряжений является отжиг образцов в течение 1 h при температуре 300°C. При этом не наблюдалось значительной дегра-

дации отражательных характеристик для всех образцов, кроме МРЗ с долей молибдена в периоде 0.17.

В целом, по результату этого исследования можно заключить, что, несмотря на применение Мо/В₄С-зеркал для синхротронных применений, например [14,15], их нежелательно применять в составе систем дифракционного качества. Основных причин две. Первая — это недостаточно высокие коэффициенты отражения и спектральная селективность в жестком рентгеновском диапазоне. Вторая — наличие сильных, даже после термического отжига, механических напряжений, которые могут исказить форму зеркала до неприемлемых величин. Для упомянутого выше двухзеркального монохроматора для спектрального диапазона 8–14 keV необходимо искать альтернативу, при этом надо обращать внимание не только на рентгенооптические характеристики, но и на механические напряжения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2021-1362).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.V. Rashchenko, M.A. Skamarokha, G.N. Baranov, Y.V. Zubavichus, I.V. Rakshun. AIP Conf. Proc., **2299**, 060001 (2020). DOI: 10.1063/5.0030346
- [2] Н.И. Чхало, С.А. Гарахин, И.В. Мальшев, В.Н. Полковников, М.Н. Торопов, Н.Н. Салашенко, Б.А. Уласевич, Я.В. Ракшун, В.А. Чернов, И.П. Долбня, С.В. Ращенко. ЖТФ, **92** (8), 1261 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.08.52794.100-22
- [3] S.S. Andreev, M.S. Bibishkin, N.I. Chkhalo, E.B. Klunokov, K.A. Prokhorov, N.N. Salashchenko, M.V. Zorina, F. Schafers, L.A. Shmaenok. J. Synchrotron Radiation, **10** (5), 358 (2003). DOI: 10.1107/s0909049503015255
- [4] M. Barthelmess, S. Bajt. Appl. Opt., **50** (11), 1610 (2011). DOI: 10.1364/AO.50.001610
- [5] J. Zhu, B. Ji, J. Zhu, H. Jiang, S. Zhu, M. Li, J. Zhang. Mater. Res. Express, **7** (3), 036403 (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/ab7c87
- [6] F. Choueikani, F. Bridou, B. Lagarde, E. Meltchakov, F. Polack, P. Mercere, F. Delmotte. Appl. Phys. A, **111**, 191 (2013). DOI: 10.1007/s00339-013-7560-3
- [7] M. Niibe, H. Nii, Y. Sugie. Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 3069 (2002). DOI: 10.1143/JJAP.41.3069
- [8] A.F. Jankowski, P.L. Perry. Thin Solid Films, **206**, 365 (1991). DOI: 10.1016/0040-6090(91)90452-4
- [9] M. Barthelmess, S. Bajt. Proc. SPIE, **8077**, 807710 (2011). DOI: 10.1117/12.886751

- [10] И.Г. Забродин, Б.А. Закалов, И.А. Каськов, Е.Б. Ключенков, В.Н. Полковников, Н.Н. Салашенко, С.Д. Стариков, Л.А. Суслов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **7**, 37 (2013). DOI: 10.7868/S0207352813070202
- [11] M. Svechnikov, D. Pariev, A. Nechay, N. Salashchenko, N. Chkhalo, Y. Vainer, D. Gaman. *J. Appl. Cryst.*, **50**, 1428 (2017). DOI: 10.1107/S1600576717012286
- [12] M. Svechnikov, *J. Appl. Crystallogr.*, **53**(1), 244 (2020). DOI: 10.1107/S160057671901584X
- [13] S.S. Andreev, A.D. Akhsakhalyan, M.A. Bibishkin, N.I. Chkhalo, S.V. Gaponov, S.A. Gusev, E.B. Kluev, K.A. Prokhorov, N.N. Salashchenko, F. Schäfers, S.Yu. Zuev. *Centr. Europ. J. Phys.*, **1**, 191 (2003). DOI: 10.2478/BF02475561
- [14] A. Kazimirov, D.-M. Smilgies, Q. Shen, X. Xiao, Q. Hao, E. Fontes, D.H. Bilderback, S.M. Gruner, Y. Platonov, V.V. Martynov. *J. Synchrotron Radiation*, **13**(2), 204 (2006). DOI: 10.1107/S0909049506002846
- [15] N.P. Cowieson, C.J.C. Edwards-Gayle, K. Inoue, N.S. Khuntia, J. Douth, E. Williams, S. Daniels, G. Preece, N.A. Krumpa, J.P. Sutter, M.D. Tully, N.J. Terrilla, R.P. Rambo. *J. Synchrotron Radiation*, **27**(5), 1438 (2020). DOI: 10.1107/S1600577520009960