

Использование вольфрама в качестве барьерного слоя в многослойных рентгеновских зеркалах Sc/Si

Ю.П. Першин¹, В.С. Чумак¹, Е.Н. Зубарев¹, А.Ю. Девизенко¹, В.В. Кондратенко¹, J.F. Seely²

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева 2, 61002 Харьков, Украина*

² *Naval Research Laboratory, Space Science Division, Code 7674, Washington D.C. 20375, USA*

(Получено 15.01.2018; в отредактированной форме – 25.04.2018; опубликовано online 29.04.2018)

Методами рентгеновской дифракции ($\lambda = 0,154$ нм), просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов и рефлектометрии в мягкой рентгеновской области ($\lambda = 25-50$ нм) исследованы барьерные свойства слоев вольфрама толщиной 0,1-2,1 нм в многослойных рентгеновских зеркалах (МРЗ) Sc/W/Si, изготовленных методом прямого магнетронного распыления. Показано, что слои вольфрама толщиной 0,6-0,8 нм отделяют слои Sc и Si и препятствуют образованию перемешанной зоны ScSi. Вольфрам, взаимодействуя со слоями Si, формирует аморфную прослойку, толщина которой меньше толщины перемешанных зон ScSi, образующихся в МРЗ Sc/Si без барьеров. При $t_w < 0,5$ нм вольфрам на скандии не образует сплошную пленку. Введение барьерных слоев толщиной $t = 0,3-0,8$ нм приводит к росту отражательной способности в мягкой рентгеновской области ($\lambda \sim 38$ нм), по меньшей мере, в 2,5 раза по сравнению с МРЗ Sc/Si. Максимальный коэффициент отражения ($R \sim 25\%$, $\lambda \sim 38$ нм) наблюдается при введении барьерных слоев толщиной $t_w \sim 0,54$ нм. Обсуждаются пути дальнейшего совершенствования технологии нанесения барьерных слоев и повышения отражательной способности МРЗ Sc/Si.

Ключевые слова: Многослойное рентгеновское зеркало, Перемешанные зоны, Барьерные слои, Уменьшение перемешивания, Рост отражательной способности.

DOI: [10.21272/jnep.10\(2\).02032](https://doi.org/10.21272/jnep.10(2).02032)

PACS numbers: 61.05.cm, 61.43.Dq,
68.65.Ac, 41.50.+h, 07.85.Fv

1. ВВЕДЕНИЕ

Многослойные рентгеновские зеркала (МРЗ) Sc/Si имеют высокие теоретические отражательные способности ($30 < R < 60\%$) в диапазоне длин волн $\lambda = 36-50$ нм при нормальном падении. В реальных зеркалах на межфазных границах из-за химического взаимодействия уже на стадии осаждения формируются силицидные прослойки толщиной 3-5 нм. Это приводит к снижению оптического контраста на межфазных границах, уменьшению их отражательной способности и как следствие к падению эффективности МРЗ на 20-40%. Кроме того, даже небольшой разогрев ($T > 370$ К) приводит к взаимной диффузии и увеличению толщины прослоек [1], что опять же сказывается на эффективности МРЗ Sc/Si. Поэтому существует настоятельная необходимость ограничить либо полностью исключить межфазное взаимодействие как на стадии изготовления, так и при внешнем воздействии в рабочих условиях.

Для подавления межфазного взаимодействия используют барьерные слои, которые либо химически неактивны, либо их активность существенно ниже по отношению к матричным компонентам. Ранее для повышения термической стабильности МРЗ Sc/Si использовались различные материалы барьерных слоев: Cr [2], W_4C [3], ScN [3], CrB_2 [4], введение которых приводит к небольшому снижению отражательной способности зеркал в мягкой рентгеновской области. Однако в этих исследованиях рассмотрены только отдельные толщины барьеров, а их барьерные свойства оценивались косвенно по оптическим свойствам зеркал.

В данной работе мы исследовали влияние барьерных слоев вольфрама на перемешивание матричных слоев при систематическом изменении толщины барьерных слоев (t_w), а также их влияние на отражательную способность МРЗ Sc/Si в мягкой рентгеновской области вблизи $\lambda \sim 38$ нм. В этой области длин волн находятся эмиссионные линии солнечной короны [5]. Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления (3660 К) по отношению к вышеприведенным материалам барьерных слоев, что способствует понижению активности диффузионных процессов на межфазных границах. Другими словами, можно ожидать существенное уменьшение толщины межфазных прослоек. Кроме того вольфрам не образует соединений со скандием, а также менее активен при взаимодействии с кремнием по сравнению со скандием и хромом. Эти свойства делают вольфрам еще одним кандидатом для использования в качестве барьерного слоя.

рных слоев вольфрама на перемешивание матричных слоев при систематическом изменении толщины барьерных слоев (t_w), а также их влияние на отражательную способность МРЗ Sc/Si в мягкой рентгеновской области вблизи $\lambda \sim 38$ нм. В этой области длин волн находятся эмиссионные линии солнечной короны [5]. Вольфрам имеет самую высокую температуру плавления (3660 К) по отношению к вышеприведенным материалам барьерных слоев, что способствует понижению активности диффузионных процессов на межфазных границах. Другими словами, можно ожидать существенное уменьшение толщины межфазных прослоек. Кроме того вольфрам не образует соединений со скандием, а также менее активен при взаимодействии с кремнием по сравнению со скандием и хромом. Эти свойства делают вольфрам еще одним кандидатом для использования в качестве барьерного слоя.

2. МЕТОДИКА

Многослойные зеркала изготавливали методом прямого магнетронного распыления. В качестве мишеней использовались пластины вольфрама, скандия и кремния диаметром ~ 100 мм и чистотой 99,5%, 99,3% и 99,99%, соответственно. Мишень кремния представляла собой монокристаллическую шайбу (111) Si. В течение каждого эксперимента токи на всех магнетронах и давление аргона (2,4 мТорр) поддерживались постоянными, что обеспечивало постоянство скоростей осаждения. Скорости осаждения для скандия, кремния и вольфрама составляли $\sim 0,38$ нм/с, 0,52 нм/с и $\sim 0,11$ нм/с, соответственно. Зеркала осаждали на подложки из кремния или сверхгладкого стекла с ше-

роховатостью поверхности 0,3-0,5 нм.

Аттестация образцов проводилась на малоугловом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, снабженным первичным кристаллом-монокроматором (110)Si, который из спектра рентгеновского излучения от медной трубки выделял только излучение $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0,154$). Использование такой схемы обеспечивает формирование рентгеновского пучка с расходимостью $\sim 0,15^\circ$ и интенсивностью $\sim 10^6$ имп./с, которая позволяет регистрировать отраженное излучение в динамическом диапазоне интенсивностей, охватывающем 6 порядков. Фазовый состав образцов контролировался на другом дифрактометре с графитовым анализатором, обеспечивающем выделение излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154178$ нм) с расходимостью $\sim 0,5^\circ$ и интенсивностью 10^7 имп./с.

Поперечные срезы многослойных образцов для исследования в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) pripravлявали с использованием механического и последующего ионного утонения. Исследование проводилось на микроскопе «ПЭМ-У» с разрешением по линиям не хуже 0,2 нм.

Отражательная способность испытываемых зеркал при почти нормальном падении была измерена на лучевой линии X24C Национального синхротронного источника в Брукхэвенской национальной лаборатории. Монокроматизация пучка осуществлялась при помощи монокроматора, содержащего решетку и монокристалл. Разрешающая способность монокроматора составляла $\lambda/\Delta\lambda \sim 700-800$. Угол падения составлял 5° , и падающее излучение было на 80 % поляризовано с электрическим вектором в плоскости падения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Просвечивающая электронная микроскопия поперечных срезов

Мы изготовили серию МРЗ Sc/W/Si, в которых толщина слоев вольфрама менялась в диапазоне от 0,16 до 1 нм. Поперечные срезы для некоторых из этих образцов вместе с многослойным образцом без барьеров представлены на рис. 1. Слои скандия в образцах без барьеров (рис. 1а) имеют темный контраст по сравнению со светлыми слоями кремния. В середине скандиевых слоев за счет дифракционного контраста видны кристаллиты скандия (более темные либо более светлые области на фоне серых слоев Sc). На границе скандиевых и кремниевых слоев располагаются аморфные силицидные прослойки (ScSi) толщиной 4-5 нм. Введение барьерных слоев вольфрама приводит к заметному снижению толщины ScSi и появлению темных узких полос на ПЭМ-изображениях, соответствующих вольфраму (рис. 1б-1е). С увеличением толщины слоев вольфрама толщины прослоек ScSi уменьшаются. Однако узкие светлые полоски на границе слоев W-Sc все еще наблюдаются до $t_w \sim 0,8$ нм. Для $t_w \sim 1,4$ нм прослойка ScSi не видно.

С учетом калибровки, которая делалась по рентгеновским снимкам, мы измерили толщины всех слоев и прослоек для того, чтобы количественно сравнить между собой эффект введения барьерных слоев различной толщины. Полученные данные

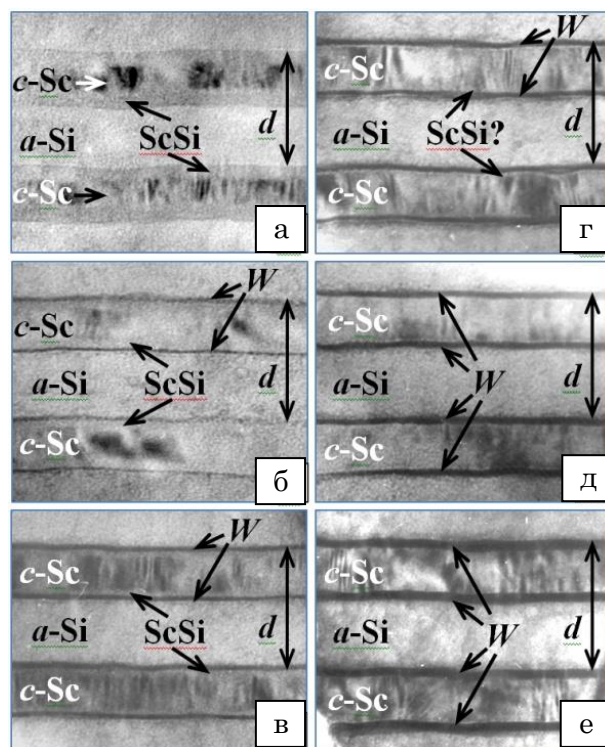


Рис. 1 – Электронно-микроскопические изображения поперечных срезов МРЗ Sc/Si с различной номинальной толщиной (t_w) барьерного слоя вольфрама: (а) 0 нм ($d = 34,8$ нм); (б) 0,16 нм ($d = 35,5$ нм); (в) 0,26 нм ($d = 35,6$ нм); (г) 0,56 нм ($d = 35,9$ нм); (д) 0,82 нм ($d = 36,4$ нм) и (е) 1,42 нм ($d = 37,6$ нм).

представлены на рис. 2. Как видно на рис. 2а, общая толщина прослоек ($t_w + t_{\text{ScSi}}$) заметно уменьшается (по меньшей мере, на 20 %) даже при введении барьерного слоя толщиной 0,16 нм. Спад общей толщины на нижней межфазной границе по отношению к слою Sc (Sc-на-Si) происходит быстрее, чем на верхней границе (Si-на-Sc). Возможно это связано с островковой стадией роста тонких слоев вольфрама на скандии. Общая толщина прослоек на нижней границе достигает минимума при $t_w \sim 0,26$ нм ($t_w + t_{\text{ScSi}} \sim 2,5$ нм), в то время как на верхней границе минимум толщины достигается при $t_w \sim 0,36$ нм ($\sim 2,3$ нм). Далее общая толщина на обеих границах меняется мало, немного возрастая до ~ 2 , нм после $t_w \sim 0,8$ нм.

На рис. 2б показано как меняются толщины прослоек t_{ScSi} с номинальной толщиной барьерного слоя t_w . Здесь видно, что снижение толщины прослоек ScSi происходит плавно, при этом прослойки незначительно отличаются друг от друга для разных толщин t_w . Введение барьерного слоя номинальной толщиной $t_w = 0,16$ нм приводит практически к двукратному понижению толщины прослоек ScSi. Дальнейшее увеличение t_w не так активно подавляет межслоевое взаимодействие и сопровождается практически линейным падением t_{ScSi} до нуля. Наличие прослоек ScSi указывает на то, что барьерные слои «полупрозрачны». По меньшей мере, для границы Si-на-Sc, где W осаждается на слой Sc, можно ожидать, что слои вольфрама растут островками и не предотвращают взаимодействие слоев Sc и Si полностью.

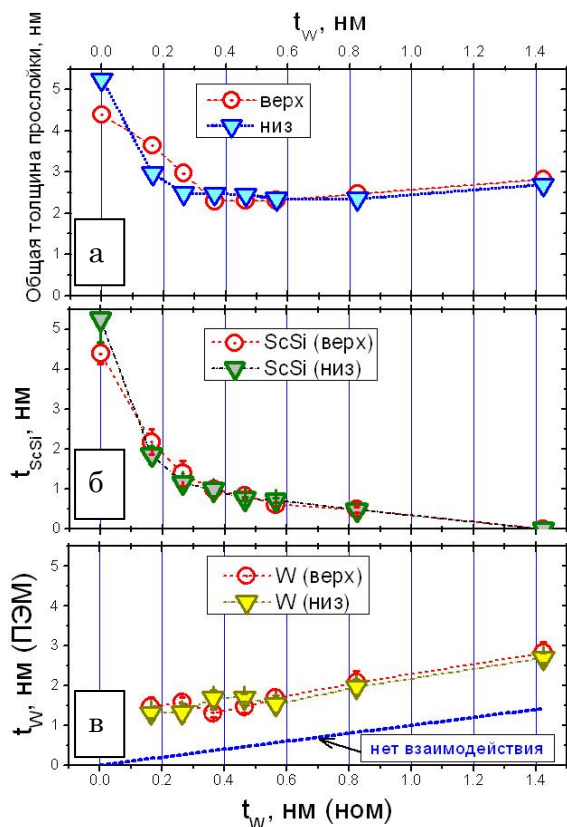


Рис. 2 – Результаты обработки ПЭМ-изображений поперечных срезов: (а) общая толщина межфазных границ вместе с барьерными слоями в зависимости от номинальной толщины слоев вольфрама; (б) толщина прослойки ScSi; (в) фактическая толщина барьерного слоя. Кружки относятся к верхней межфазной границе (Si-на-Sc), треугольники – к нижней (Sc-на-Si).

Видимая толщина самого барьерного слоя показана на рис. 2в. Фактическая толщина барьерного слоя в несколько раз превосходит номинальную. Так для самых тонких барьеров ($t_w \sim 0,16$ nm) эти величины отличаются почти на порядок. С ростом номинальной толщины барьера до 0,6 nm видимая толщина барьерного слоя меняется мало, колеблясь вблизи 1,5 nm. Увеличенная толщина барьера указывает на его возможное взаимодействие с кремнием на обеих межфазных границах. Так образование WSi_2 может привести к росту видимой толщины вольфрама в ~ 3 раза, образование W_5Si_3 – в ~ 5 раз. Если учесть, что измерения проводятся вдоль слоев, и их толщина включает в себя неровности и шероховатости поверхности, то такое превышение вполне допустимо. Это же одновременно указывает на то, что микроскопические измерения несут более качественный, а не количественный характер, по крайней мере, для тонких слоев вольфрама ($t_w < 0,6$ nm). После 0,6 nm видимая толщина барьера начинает расти. На этот же график мы нанесли ожидаемую толщину барьерного слоя для случая отсутствия взаимодействия. Близость угла наклона этой зависимости к экспериментальной для $t_w > 0,6$ nm указывает на то, что взаимодействие W и Si достигло насыщения, и в более толстых барьерных слоях присутствует вольфрам, не связанный с кремнием.

3.2 Рентгеновские измерения

3.2.1 Малоугловые съемки ($\lambda = 0,154$ nm)

При проведении рентгеновских исследований мы изготовили другую серию образцов с различной толщиной слоев вольфрама. Шаг изменения толщины барьерных слоев был переменным в зависимости от толщины самого слоя и составлял 0,02-0,4 nm. Для оценки степени взаимодействия слоев мы опирались на зависимость периода МРЗ от номинальной толщины барьерного слоя. Экспериментальные условия позволяют воспроизводить периоды МРЗ Sc/Si с точностью не хуже, чем $\pm 0,03$ nm. Поскольку эта величина сравнима с величиной изменения толщины барьеров, для повышения точности и чувствительности к взаимодействию, вместо зависимости $d = f(tw)$ мы строили зависимость $\Delta d = f(tw)$, где Δd – разница в периодах между МРЗ Sc/Si с барьером и без. Чтобы получить величину Δd , на одну подложку наносилось несколько многослойных стопок, одна из которых была без барьеров. Разница в периодах Δd для одной из стопок позволяла исключить влияние дрейфа в скоростях осаждения Sc и Si от эксперимента к эксперименту и таким образом существенно повысить точность измерений.

На рис. 3а, б представлены зависимости $\Delta d = f(tw)$ для нижней (Sc-на-Si) и верхней (Si-на-Sc) межслоевых границ, соответственно. Здесь видно, что для этих зависимостей наблюдаются похожие закономерности: сначала медленное, а затем относительно быстрое изменение Δd , причем на обоих участках зависимости практически линейны. Тангенсы угла наклона на вторых участках близки к единице, т.е. период периода примерно соответствует толщине барьерного слоя. Мы полагаем, что на этих участках слой вольфрама изолирует слои Sc и Si полностью и не дают им взаимодействовать. На первых участках барьерные слои «полупрозрачны». Аппроксимация экспериментальных участков прямыми линиями позволяет установить границу прозрачности барьеров. Для нижней границы критическая толщина слоев вольфрама, при которой они становятся непрозрачными, составляет $0,77 \pm 0,05$ nm, а для верхней – $0,56 \pm 0,06$ nm. Эти величины несколько меньше по сравнению с данными, полученными в электронномикроскопических исследованиях. Мы полагаем, что различие связано с формированием светлой окантовки на ПЭМ-изображениях вблизи толстых ($t_w > 0,6 - 0,8$ nm) вольфрамовых (темных) слоев за счет Френелевского контраста, воспринимаемого как остатки взаимодействия Sc и Si. Такой контраст формируется всегда при дефокусировке изображения, которая позволяет лучше выявлять межфазные области. Поскольку в системе Sc-Si кремний является преимущественным диффузантом [6], то светлые прослойки ScSi должны формироваться только в слое скандия, а они видны с двух сторон барьерного слоя, чего не должно быть. Вследствие этого эффекта критические толщины барьерного слоя, определяемые в микроскопе получаются завышенными.

Ранее проводились исследования МРЗ W/Si [7], для которых было установлено, что на границе W-на-Si формируется дисилицидная прослойка толщиной

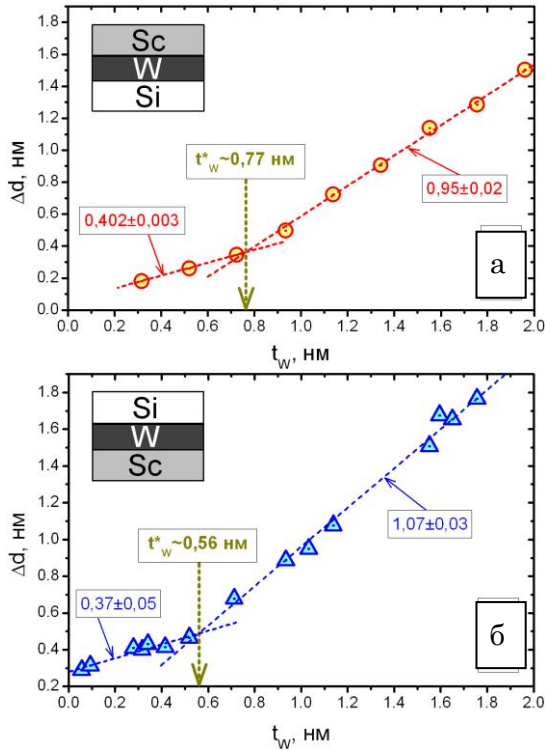


Рис. 3 – Зависимость разницы периодов, Δd , для МРЗ Sc/Si с барьером и без от номинальной толщины барьерного слоя t_w для верхних (а) (Sc-на-Si) и нижних (б) (Si-на-Sc) межслоевых границ скандия и кремния.

до $\sim 1,8$ нм. Если учесть, что слой вольфрама, участвующий в формировании этой прослойки, должен быть в $\sim 2,5$ раза тоньше, то для формирования такой дисилицидной прослойки расходуется $1,8/2,55 \approx 0,71$ нм вольфрама. Это согласуется с нашими рентгеновскими данными в отношении критической толщины барьерного слоя (0,77 нм). Там же было установлено, что граница Si-на-W имеет состав $WSi_{0,6}$ и толщину прослойки 0,9-1,2 нм. На формирование этой прослойки расходуется максимум $1,2/5 \approx 0,24$ нм вольфрама, что заметно ниже величины 0,56 нм. По нашему мнению, это также указывает на несплошность слоев вольфрама на скандии толщиной менее 0,56 нм.

3.2.2 Многослойная система W/Sc

Для того, чтобы выявить причину отличия критической толщины слоев вольфрама на различных межфазных границах, мы изготовили также многослойные зеркала W/Sc с различными периодами (1,6-9 нм) и соответственно толщинами слоев вольфрама ($\sim 0,4-1,6$ нм).

На рис. 4а приведена рентгеновская рефлектограмма ($\lambda = 0,154$ нм) для многослойного образца W/Sc с периодом $d \sim 1,6$ нм (номинальная толщина вольфрама $t_w \sim 0,36$ нм). Здесь наблюдается 4 дифракционных максимума (обозначены цифрами), причем последний максимум располагается за 22° . Такое большое количество порядков отражения при столь малом периоде указывает на хорошую воспроизводимость условий нанесения слоев и высокую точность повторения периодов. Низкая погрешность

в определении величины периода ($< 0,0005$ нм) также является свидетельством этому. Оценка межслоевой шероховатости этого образца, сделанная по последнему максимуму [4], дает $\sigma < 0,2$ нм.

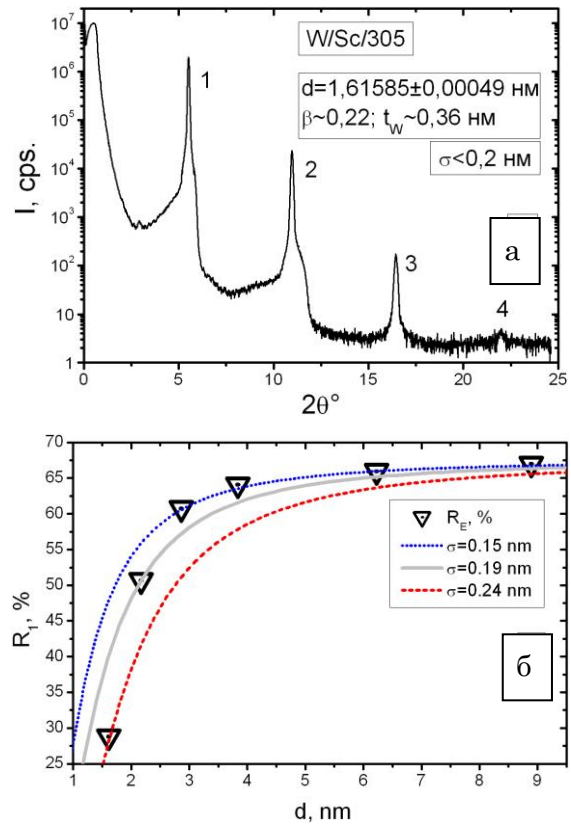


Рис. 4 – (а) Малоугловая рефлектограмма от МРЗ W/Sc с периодом $d \sim 1,6$ нм. (б) Зависимость коэффициента отражения в первом дифракционном максимуме от периода МРЗ W/Sc (треугольники) и теоретические оценки (линии) коэффициента отражения рентгеновского излучения ($\lambda = 0,154$ нм) для различных межфазных шероховатостей (σ) в многослойных зеркалах.

На рис. 4б приведена другая зависимость для коэффициента отражения первого малоуглового максимума (R_1) от периода (d) для образцов W/Sc. Треугольниками обозначены экспериментальные значения. При больших периодах ($d > 4$ нм) коэффициенты отражения зеркал близки к своему теоретическому пределу ($R_1 \sim 67,5\%$) для заданного номинального соотношения толщин слоев и отсутствия шероховатости. При меньших периодах коэффициент отражения заметно падает вследствие влияния межслоевой шероховатости. Подгонка зависимости $R(d)$ к эксперименту при помощи фактора Дебая-Валлера показывает, что в зеркалах с периодом $d \sim 2,8$ нм межслоевая шероховатость достаточно низкая и составляет $\sigma \sim 0,15$ нм. Однако с уменьшением периода, шероховатость начинает расти и в зеркале с $d \sim 1,6$ нм она достигает величины $\sigma \sim 0,24$. Под среднеквадратичной шероховатостью, используемой в данном случае, могут подразумеваться все виды дефектов, которые отрицательно влияют на отражательную способность зеркал: неровности поверхности, перемешанные зоны, ошибки толщины слоев, не-

сплошности слоев и др. Хотя все перечисленные виды дефектов могут присутствовать в наших образцах, однако их влияние может сильно различаться. Например, согласно фазовой диаграмме в системе W-Sc отсутствуют какие-либо соединения [8], поэтому такой дефект как перемешанные зоны можно в данном рассмотрении исключить. Большое количество дифракционных максимумов для МРЗ с периодом $d \sim 1,6$ нм указывает также на хорошую периодичность, а значит и на малые ошибки в толщине слоев. Шероховатость, полученная подгонкой отражательной способности по 1-му дифракционному максимуму (0,24 нм), превышает нашу оценку, сделанную раньше (0,2 нм) по угловому положению последнего максимума. Мы полагаем, что такое различие указывает на несплошность слоев вольфрама.

Если мы формально применим нормальный закон распределения шероховатости (распределение Гаусса), то при среднеквадратичной шероховатости $\sim 0,24$ нм до $\sim 10\%$ поверхности слоев вольфрама в МРЗ с периодом $\sim 1,6$ нм могут иметь впадины, глубина которых превышает их толщину ($tw \sim 0,36$ нм), и до $\sim 30\%$ поверхности имеют впадины в полслоя. Если учесть, что шероховаты обе межфазные границы, то можно ожидать, что, по меньшей мере, 30% общей поверхности слоев вольфрама имеют сквозные каналы («дырки»). При шероховатости $0,15$ нм МРЗ W/Sc с периодом $\sim 1,6$ нм должно иметь отражательную способность $R \sim 47\%$, т.е. в $\sim 1,6$ раза выше, чем наблюдается экспериментально. Коэффициент отражения упадет до $R \sim 29\%$, если $\sim 40\%$ поверхности слоев не будут покрыты вольфрамом. При $\sigma \sim 1,9$ нм (т.е. для $\sigma < 0,2$ нм) ожидаемый коэффициент отражения составил бы $\sim 40\%$, и с учетом отсутствия покрытия на $\sim 30\%$ поверхности он мог бы снизиться до $40 \cdot 0,7 \approx 28\%$, т.е. до значения, которое наблюдается экспериментально. Другими словами, в МРЗ W/Sc с периодом $1,6$ нм слои вольфрама могут иметь несплошности до $30-40\%$. Прослеживается такая тенденция, что шероховатость слоев вольфрама с уменьшением толщины меняется слабо, а падение коэффициента отражения МРЗ происходит главным образом из-за несплошности слоев вольфрама. Таким образом, можно ожидать, что слои вольфрама в многослойной системе W-Sc растут по механизму Фольмера-Вебера.

3.2.3 Фазовый анализ

Поскольку кремниевые слои растут аморфными, на рентгеновской дифрактограмме наблюдаются только линии кристаллитов скандия. Согласно справочным данным [9] самыми интенсивными линиями скандия являются (002)Sc ($I \sim 35\%$; $2\theta \sim 34,1^\circ$) и (101)Sc ($I \sim 100\%$; $2\theta \sim 35,6^\circ$). На дифрактограммах многослойных образцов также доминируют только эти две линии, интенсивности остальных рефлексов пренебрежимо малы. Поэтому мы ограничились рассмотрением углового диапазона $2\theta = 30-38^\circ$, в котором располагаются эти линии. На рис. 5 представлены данные съемки в геометрии $\theta-2\theta$ для МРЗ Sc/Si с барьерными слоями вольфрама толщиной $\sim 0,8$ нм. Для сравнения мы также добавили дифрактограмму

для многослойного образца Sc/Si без барьеров (рис. 5а).

Осаждение барьерного слоя на границу Sc-на-Si приводит к возрастанию интенсивности линий скандия и уменьшению их ширины (рис. 5а, черная линия) по отношению к образцу без барьеров (серая линия). Этот эффект можно связать с приростом толщины слоя скандия за счет исключения взаимодействия Sc и Si на этой межфазной границе. Согласно справочным данным, линия (002)Sc должна быть примерно в 3 раза ниже линии (101)Sc [9]. На дифрактограмме, показанной на рис. 5а, интенсивность линии (002)Sc составляет $\sim 80\%$ по отношению к линии (101)Sc как в пике, так и в интеграле. Это указывает на то, что часть пленки скандия текстурирована.

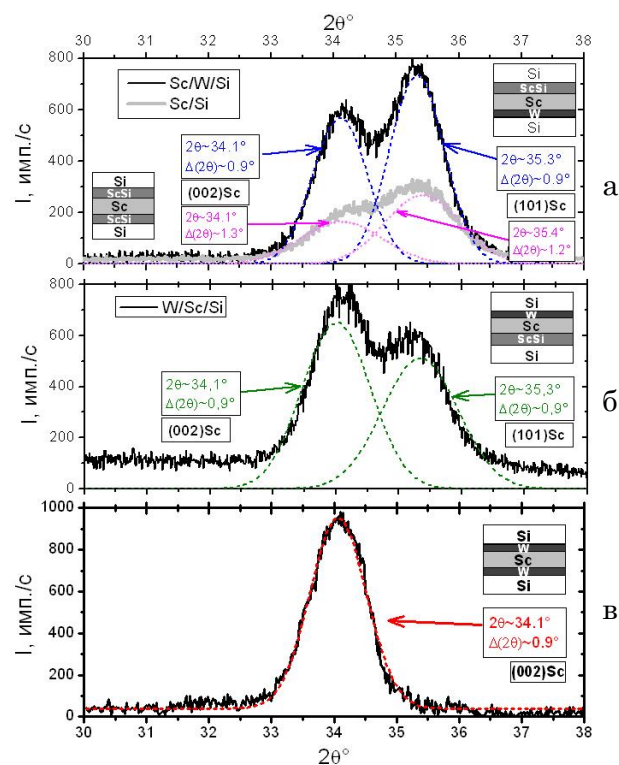


Рис. 5 – Фазовые рентгенограммы ($\lambda = 0,154$ нм) МРЗ Sc/Si для образцов с барьерными слоями вольфрама ($tw \sim 0,8$ нм) на межфазной границе Sc-на-Si (а), на границе Si-на-Sc (б) и на обеих границах. Фазовая рентгенограмма для МРЗ Sc/Si без барьеров добавлена на (а) для сравнения

Осаждение слоя W на границу Si-на-Sc приводит к дальнейшему перераспределению интенсивности между этими пиками (рис. 5б). Теперь уже интенсивность линии (002)Sc становится выше интенсивности линии (101)Sc примерно на 35% . Такое изменение соотношения интенсивностей свидетельствует о том, что доля текстурированной части пленки скандия возросла.

Осаждение слоев вольфрама на обе межфазные границы приводит к тому, что на дифрактограмме остается только одна линия (002)Sc (рис 5в). Ее ширина примерно такая же, как и в других МРЗ с барьерным слоем, однако интенсивность заметно подрастает. Размер кристаллитов по нормали к поверхности подложки, оцененный по формуле Шеррера, составляет $\sim 9,2$ нм, что близко к номинальному значе-

нию толщины слоев Sc (9,5 нм). Другими словами отдельные кристаллиты могут занимать всю толщину слоев скандия. При этом все слои скандия должны быть текстурированы. Это подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований, где на изображении МРЗ Sc/Si с барьерным слоем $t_w \sim 1,4$ нм (рис. 1е) полосчатый контраст, возникновение которого связано с дефектами упаковки скандиевого кристаллита ($t_{Sc} > 13$ нм), в нормальном направлении ограничивается только барьерными слоями. Из приведенных трех вариантов расположения барьерных слоев вольфрама можно заметить усиление линии (002)Sc для случаев, когда слои вольфрама осаждаются на скандий. Похоже, осаждение энергетичных атомов вольфрама сопровождается рекристаллизацией уже осажденных слоев скандия, в результате чего формируется текстурированные пленки скандия.

Формирование текстуры – это дополнительный благоприятный фактор в структуре МРЗ, поскольку текстурированная пленка имеет меньшую шероховатость по сравнению с поликристаллической нетекстурированной пленкой. Отражение для семейства плоскостей {101}Sc поликристалла выше, чем для {002}Sc, однако это связано с большим индексом повторяемости плоскостей. На самом деле плоскости (002) являются самыми плотноупакованными. Поэтому диффузия кремния через эти плоскости скандия должна быть самой медленной. Кроме того, зерна текстурированной пленки обычно больше, поэтому можно ожидать снижение диффузии кремния по межкристаллитным границам и соответственно толщины перемешанных прослоек, что и наблюдается даже для самых тонких барьерных слоев. Таким образом, формирование текстуры косвенным образом также способствует уменьшению перемешивания особенно на верхней (Si-на-Sc) межфазной границе, ширина которой играет основную роль, как это будет показано ниже, в снижении отражательной способности МРЗ Sc/Si.

3.2.4 Измерения в мягкой рентгеновской области ($\lambda = 5$ нм)

Мы изготовили МРЗ Sc/Si ($d \sim 20$ нм) с различными номинальными толщинами барьерного слоя на обеих границах, а именно: $\sim 0,3$ нм; $\sim 0,54$ нм и $\sim 0,8$ нм, и сравнили их отражающие способности на длине волны вблизи $\lambda \sim 38$ нм. На рис. 6а представлены кривые отражения при нормальном падении для трех зеркал с барьерными слоями вольфрама на обеих межфазных границах. Сюда же мы добавили кривую отражения для зеркала без барьеров. Из приведенных данных видно, что введение даже самого тонкого барьера ($t_w \sim 0,3$ нм) приводит к росту коэффициента отражения в несколько раз ($\sim 8\% \rightarrow \sim 24\%$). Увеличение толщины барьерного слоя также приводит к росту отражательной способности зеркал, однако этот прирост небольшой ($24,1 \rightarrow 24,3\%$). Введение барьерных слоев толщиной $t_w \geq 0,3$ нм в соответствии с результатами ПЭМ-исследований (рис. 2) должно привести к уменьшению толщины силицидных прослоек примерно в 4 раза. Подгонка расчетных кривых к эксперимен-

тальным дает параметры зеркал, близкие к данным электронной микроскопии (подраздел 3.1) немного с более тонкими (на 0,1-0,3 нм) слоями силицидов скандия и вольфрама. Низкий коэффициент отражения для МРЗ Sc/Si без барьеров вызван отсутствием чистых слоев скандия в многослойном образце с относительно тонкими слоями скандия ($t \sim 8$ нм).

Для того, чтобы дифференцировать вклад барьерных слоев на различных границах в повышение отражательной способности, мы также нанесли барьерные слои вольфрама толщиной $t_w \sim 0,54$ нм на разные однотипные межфазные границы и сравнили их между собой. Кривые отражения для данных образцов приведены на рис. 6б. Самый большой коэффициент отражения ($R \sim 25,1\%$) имеет образец с барьерными слоями на верхней по отношению к скандию межфазной границе (Si-на-Sc). При этом он даже превышает коэффициент отражения для образца с двумя барьерными слоями ($R \sim 24,3\%$). Самый низкий коэффициент отражения ($R \sim 22,6\%$) имеет образец с барьерными слоями на нижней межфазной границе (Sc-на-Si). Данные измерения показывают, что основной вклад в рост коэффициента отражения вносят барьерные слои на верхней межфазной границе. Это связано, как указывается в литературе [10], с формированием в объеме зеркала стоячей

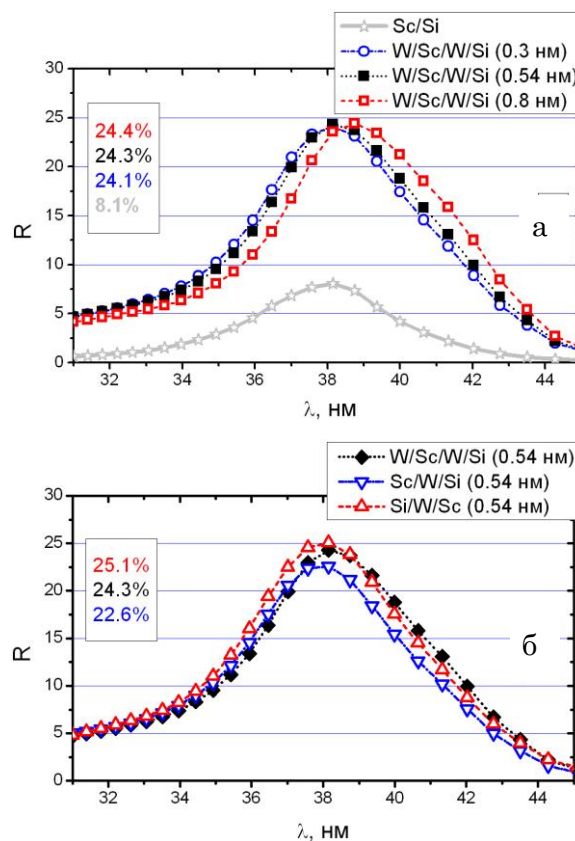


Рис. 6 – Отражательные способности МРЗ Sc/Si ($d \sim 20$ нм) в мягкой рентгеновской области при почти нормальном падении ($\theta = 85^\circ$) для образцов с барьерными слоями вольфрама различной толщины на обеих межфазных границах (а), а также с барьерными слоями одинаковой толщины на нижней, верхней и на обеих межфазных границах (б)

рентгеновской волны с пучностями на нижней межфазной границе и узлами на верхней. Поэтому уменьшение ширины верхней межфазной границы приводит к более эффективному снижению общего поглощению в многослойном образце по сравнению с нижней межфазной границей и, как следствие, к росту отражательной способности.

Результаты данных исследований показывают, что нанесение даже тонких «полупрозрачных» барьеров приводит к значительному росту отражательной способности в мягкой рентгеновской области. Несмотря на то, что поглощение вольфрама в мягкой рентгеновской области ($\lambda = 34-42$ нм), по меньшей мере, в 1,5 раза выше, чем моносилцида скандия, решающим фактором, определяющим рост отражательной способности МРЗ, является уменьшение толщины прослоек на границе слоев скандия и кремния. Дальнейшие исследования необходимо направить на установление влияния барьерных слоев на стабильность (например, термическую или радиационную) МРЗ Sc/Si. В данной работе показано, что барьеры до 0,6-0,8 нм «полупрозрачны». Поэтому в дальнейшем необходимо установить способны ли такие тонкие барьеры существенно повысить стабильность МРЗ или необходимо использовать более толстые барьеры, что неминуемо скажется на отражательной способности зеркала уже в исходном состоянии.

В качестве альтернативы материалу барьерных слоев из вольфрама можно было бы использовать соединения вольфрама, например силициды, карбиды или бориды, которые имеют меньшее поглощение. В этом случае можно ожидать частичное взаимодействие одного из компонентов барьерного слоя со скандием, уменьшения толщины перехода из островковой стадии к сплошному слою и дальнейший рост отражательной способности. При этом взаимодействие обоих компонентов (которые друг по отношению к другу становятся конкурирующими) барьерного слоя с кремнием может также привести и к уменьшению критической толщины барьерного слоя, изолирующего слой скандия и кремния.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано влияние барьерных слоев вольфрама на межслоевое взаимодействие в многослойных рентгеновских зеркалах Sc/Si при изготовлении методом прямого магнетронного распыления. Показано, что на межфазной границе Sc-на-Si слой вольфрама толщиной $t_w > 0,77$ нм полностью отделяют слои Sc и Si. При этом вольфрам взаимодействует со слоями Si, формируя аморфную прослойку составом WSi_{2-x} и толщиной до 2 нм, которая меньше толщины перемешанных зон в МРЗ без барьеров. На межфазной границе Si-на-Sc полная изоляция матричных слоев происходит при $t_w \sim 0,56$ нм. При меньших толщинах вольфрам на скандии образует несплошную пленку, поскольку согласно диаграмме фазового равновесия в этой системе соединения отсутствуют. Вольфрам на скандии растет по механизму Фольмера-Вебера.

Осаждение вольфрама на скандий сопровождается рекристаллизацией скандиевых слоев и формированием текстуры с плотноупакованными кристаллографическими плоскостями (002)Sc в плоскости пленки. Текстура также косвенно способствует понижению взаимодействия Sc и Si за счет меньшей шероховатости и меньшей диффузии кремния.

Применение барьерных слоев приводит примерно к трехкратному росту отражательной способности МРЗ Sc/Si при почти нормальном падении на длине волны ~ 38 нм даже для самых маленьких толщин ($t_w \sim 0,3$ нм). Основную роль в росте отражательной способности играют барьеры на верхней межфазной границе (Si-на-Sc). Максимальная отражательная способность ($R \sim 25,1\%$, $\lambda \sim 38$ нм) получена для барьерного слоя $t_w \sim 0,54$ нм на верхней границе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Ю.П. Першин благодарен ISKCON за понимание значимости и места данной работы.

Application of Tungsten as a Barrier Layer in Sc/Si Multilayer X-ray Mirrors

Yu.P. Pershyn¹, V.S. Chumak¹, E.N. Zubarev¹, A.Yu. Devizenko¹, V.V. Kondratenko¹, J.F. Seely²

¹ National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 2, Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

² Naval Research Laboratory, Space Science Division, Code 7674, Washington D.C. 20375, USA

By methods of hard X-ray diffraction ($\lambda = 0.154$ nm), cross-sectional transmission electron microscopy and soft X-ray ($\lambda = 25-50$ nm) reflectometry the barrier characteristics of tungsten layers of $t_w = 0.1-2.1$ nm thick in Sc/W/Si multilayer X-ray mirrors (MXMs) fabricated with DC magnetron sputtering are studied. Tungsten layers of 0.6-0.8 nm thick are shown to separate Sc and Si layers and prevent formation of ScSi intermixed zones. Tungsten interacts with silicon forming thinner silicide layers in comparison with original ScSi interlayers in Sc/Si MXMs without barriers. Barrier layers are not continuous at $t_w < 0.5$ nm when deposited on Sc layers. Introduction of W-layers 0.3-0.8 nm thick increases reflectivity ($\lambda \sim 38$ nm) of Sc/W/Si MXMs at least by factor of 2.5 maximizing at $R \sim 25\%$ at normal incidence ($\alpha = 5^\circ$). Further improvements in technology and reflectivity are discussed.

Keywords: Multilayer X-ray mirror, Interface zone mixing, Barrier layer, Zone contraction, Reflectivity growth.

Використання вольфраму як бар'єрного шару у багатошарових рентгенівських дзеркалах Sc/Si

Ю.П. Першин¹, В.С. Чумак¹, Е.Н. Зубарев¹, А.Ю. Девізенко¹, В.В. Кондратенко¹, J.F. Seely²

¹ Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Курличова, 2, 61002 Харків, Україна

² Naval Research Laboratory, Space Science Division, Code 7674, Washington D.C. 20375, USA

Методами рентгенівської дифракції ($\lambda = 0,154$ нм), просвічувальної електронної мікроскопії поперечних зрізів і рефлектометрії в м'якій рентгенівській області ($\lambda = 25-50$ нм) досліджені бар'єрні властивості шарів вольфраму товщиною 0,1-2,1 нм в багатошарових рентгенівських дзеркалах (БРД) Sc/W/Si, виготовлених методом прямогочного магнетронного розпилення. Показано, що шари вольфраму товщиною 0,6-0,8 нм відокремлюють шари Sc і Si і перешкоджають утворенню перемішаної зони ScSi. Вольфрам, взаємодіючи з шарами Si, формує аморфний прошарок, товщина якого менше товщини перемішаних зон ScSi, що утворюються в МРЗ Sc/Si без бар'єрів. При $t_w < 0,5$ нм вольфрам на скандії не утворює суцільну плівку. Введення бар'єрних шарів товщиною $t = 0,3-0,8$ нм призводить до зростання відбивної здатності в м'якій рентгенівській області ($\lambda \sim 38$ нм), щонайменше, в 2,5 рази в порівнянні з МРЗ Sc/Si. Максимальний коефіцієнт відбиття ($R \sim 25\%$, $\lambda \sim 38$ нм) спостерігається при введенні бар'єрних шарів товщиною $t_w \sim 0,54$ нм. Обговорюються шляхи подальшого удосконалення технології нанесення бар'єрних шарів і підвищення відбивної здатності БРД Sc/Si.

Ключові слова: Багатошарове рентгенівське дзеркало, Перемішані зони, Бар'єрні шари, Зменшення перемішування, Зростання відбивної здатності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. D.L. Voronov, E.N. Zubarev, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, V.A. Sevryukova, Ye.A. Bugayev, *Func. Mater.* **15**, No 1, 30 (2008).
2. S. Yulin, F. Schäfers, T. Feigl, N. Kaiser, *Proc. SPIE* **5193**, 155 (2004).
3. J. Gautier, F. Delmotte, M. Roullia, M.F. Ravet, F. Bridou, A. Jerome, A. Giglia, S. Nannarone, *Proc. SPIE* **5963**, 59630OX (2005).
4. Y.P. Pershin, E.N. Zubarev, V.V. Kondratenko, V.A. Sevryukova, S.V. Kurbatova, *Appl. Phys. A* **103**, 1021 (2011).
5. U. Feldman, *Phys. Scr.* **46**, 202 (1992).
6. D.L. Voronov, E.N. Zubarev, V.V. Kondratenko, Yu.P. Pershin, V.A. Sevryukova, Ye.A. Bugayev, *Thin Solid Films* **513**, 152 (2006).
7. Ю.П. Першин, А.Ю. Девізенко, В.В. Мамон, В.С. Чумак, В.В. Кондратенко, *ЖФІП* **1**, No 1, 27 (2016).
8. *Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник* (Ред. Н.П. Лякишева) (Москва: Машиностроение: 2000).
9. The International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, #170714 (1996).
10. S. Braun, H. Mai, M. Moss, R. Scholz, A. Leson, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, Pt 1, No 6B, 4074 (2002).