

PACSnumbers: 07.85.Fv, 61.05.cp, 61.05.jm, 68.35.Ct, 68.37.Lp, 68.60.Dv, 68.65.Ac, 81.40.Ef

Эволюция структуры многослойных рентгеновских зеркал Si/Mg₂Si при термическом воздействии

Л. Е. Конотопский, И. А. Копылец, В. А. Севрюкова, Е. Н. Зубарев,
В. В. Кондратенко

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Кирпичёва, 21,
61002 Харьков, Украина*

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов исследована структура многослойного рентгеновского зеркала (МРЗ) Si/Mg₂Si в исходном состоянии и после термического отжига в интервале температур 50–750°C. В исходном состоянии в МРЗ Si/Mg₂Si слои Si — аморфные. Слои Mg₂Si представляют собой аморфную матрицу с нанокристаллическими включениями Mg₂Si в метастабильной гексагональной модификации. При отжиге до 450°C наблюдается кристаллизация слоёв Mg₂Si, что сопровождается увеличением плотности силицида и, соответственно, уменьшением периода на 7,3%. Дальнейший отжиг МРЗ Si/Mg₂Si приводит к кристаллизации слоёв Si в интервале температур 500–600°C, в результате чего период рентгеновского зеркала уменьшается на 6,36%.

Ключевые слова: многослойное рентгеновское зеркало, силицид магния, рентгеновский фазовый анализ, электронная микродифракция.

Методами рентгенівської дифрактометрії та просвітлювальної електронної мікроскопії поперечних зрізів досліджено структуру багат шарового рентгенівського дзеркала (БРД) Si/Mg₂Si у вихідному стані та після термічно-

Corresponding author: Leonid Evgenievich Konotopskiy
E-mail: kkana357@gmail.com

*National Technical University 'Kharkiv Polytechnic Institute',
21 Kyrpychov Str., 61002 Kharkiv, Ukraine*

Please cite this article as: L. E. Konotopskiy, I. A. Kopylets, V. A. Sevrykova, E. N. Zubarev, and V. V. Kondratenko, Evolution of Structure of Multilayer Si/Mg₂Si X-Ray Mirrors at Thermal Influence, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 6: 825–838 (2016), DOI: 10.15407/mfint.38.06.0825.

го відпалу в інтервалі температур 50–750°C. У вихідному стані в БРД Si/Mg₂Si шари Si є аморфними. Шари Mg₂Si являють собою аморфну матрицю з нанокристалічними включеннями Mg₂Si у метастабільній гексагональній модифікації. При відпалі до 450°C спостерігається кристалізація шарів Mg₂Si, що супроводжується збільшенням густини силіциду і, відповідно, зменшенням періоду на 7,3%. Подальший відпал БРД Si/Mg₂Si приводить до кристалізації шарів Si в інтервалі температур 500–600°C, в результаті чого період рентгенівського дзеркала зменшується на 6,36%.

Ключові слова: багатошарове рентгенівське дзеркало, силіцид магнію, рентгенівська фазова аналіза, електронна мікродифракція.

The study of multilayer Si/Mg₂Si structure in initial state and after thermal annealing in temperature range 50–750°C by the methods of small-angle X-ray diffraction and cross-section transmission electron microscopy is carried out. As-deposited silicide layers are amorphous. Magnesium silicide layers are amorphous with nanocrystalline inclusions of Mg₂Si in metastable hexagonal modification. After thermal annealing at $T = 450^\circ\text{C}$, the Mg₂Si layers are crystallized with increasing in density and, correspondingly, with 7.3% reduction in period of the Si/Mg₂Si multilayer. The further annealing of Si/Mg₂Si multilayer results in crystallization of Si layers in temperature range 500–600°C. Consequently, period of the Si/Mg₂Si multilayer is decreased by 6.36%.

Key words: X-ray mirror, magnesium silicide, X-ray phase analysis, electron microdiffraction.

(Получено 29 апреля 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Многослойные рентгеновские зеркала (МРЗ) представляют собой искусственные одномерные кристаллы в виде многослойных плёночных композиций, период которых определяется толщинами составляющих слоёв [1]. Такие композиции находят широкое применение при решении научных и прикладных задач. Это связано с тем, что в мягком рентгеновском (МР) диапазоне, где коэффициент отражения всех материалов составляет $\sim 10^{-4}$, МРЗ, на данный момент, являются единственными оптическими элементами способными обеспечить высокую отражательную способность при нормальных углах падения.

К числу областей, в которых эффективно используются рентгеновские зеркала, относятся астрофизика и рентгеноспектральный анализ. Для обоих приложений одним из двух материалов слоёв, используемых при создании МРЗ, наиболее эффективным в диапазонах длин волн 25–35 нм и 0,98–2,5 нм, благодаря своим оптическим константам, является магний, либо его соединения, в частности Mg₂Si. Переход от магния к Mg₂Si позволяет исключить такие

недостатки магния при создании МРЗ, как высокая химическая активность и низкая температура плавления.

На данный момент существует мало работ, посвящённых исследованию возможности изготовления МРЗ на основе силицида магния [2], а исследования особенностей структуры таких МРЗ в исходном состоянии и при воздействии высоких температур и вовсе отсутствуют.

Целью данной работы было исследование структуры слоёв силицида магния в составе многослойной композиции Si/Mg₂Si. Эта система является перспективной для создания оптики с целью изучения солнечной плазмы, в частности, анализа линий многозарядных ионов железа и гелия [3]. Важным является также получение информации о плотности, изменении толщин и шероховатости слоёв каждого материала, то есть о тех параметрах, которые, наряду с оптическими свойствами материалов, определяют отражательную способность зеркал. Необходимо отметить, что перспективность этой пары материалов для создания МРЗ обусловлена также тем, что это эвтектическая система, благодаря чему исключается межслоевое взаимодействие.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы МРЗ Si/Mg₂Si с периодом $d = 14,7$ нм (Si = 7,7 нм, Mg₂Si = 7 нм) и количеством периодов $N = 30$ на стеклянных и монокристаллических кремниевых (111) подложках были изготовлены методом прямого магнетронного распыления в среде аргона. Вакуумная камера предварительно прогревалась и откачивалась до давления 10^{-3} Па, давление аргона во время осаждения составляло 0,3 Па. Подложка перед осаждением очищалась пучком ионов аргона ($U \cong 1000$ В, $I = 7$ мА, $t = 10$ мин). Толщина слоёв контролировалась путём задания скорости транспортировки подложки над мишенями при стабилизации скоростей осаждения из мишеней Si и Mg₂Si. В процессе нанесения многослойного покрытия температура подложки не превышала 50°C.

Структура МРЗ Si/Mg₂Si исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии с последующим компьютерным моделированием.

Для получения электронно-микроскопических изображений поперечных срезов и электронных микродифракционных картин использовался просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У. Величина ускоряющего напряжения составляла 100 кВ.

Съёмка кривых малоугловой рентгеновской дифракции проводилась в $\theta/2\theta$ -геометрии на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (0,15406 нм). Монохроматизация первичного пучка обеспечивалась кососрезанным кремниевым (110) монохроматором. Под-

гонка экспериментальных кривых проводилась в программе X-Ray Calc [4].

Съёмка дифрактограмм для рентгеновского фазового анализа осуществлялась в скользящей геометрии при угле скольжения падающего пучка $2,5^\circ$. В этом случае проводится съёмка отражений с разными $(hkl)_i$ при неподвижном положении поликристаллического образца.

Отжиг МРЗ Si/Mg₂Si проводился в вакуумной камере при давлении $P = 10^{-3}$ Па, в диапазоне температур $50-750^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . Продолжительность каждого отжига составляла 1 час. После каждого отжига образец охлаждался и вынимался из вакуумной печи для исследований.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ картины электронно-микроскопического изображения поперечного среза и данных электронной микродифракции показывает, что МРЗ Si/Mg₂Si в исходном состоянии представляет собой периодически чередующиеся слои аморфного кремния и аморфнокристаллического силицида магния. Об этом свидетельствует наличие гало, соответствующего аморфному кремнию, на картине электронной микродифракции (рис. 1, б). Фаза, соответствующая силициду магния, выражена на картине микродифракции в виде сильно размытых линий, на которых находятся отдельные слабоинтенсивные рефлекссы (рис. 1, б). Этим рефлекссам на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1, а) соответствуют наноразмерные кристаллы со слабовыраженным дифракционным контрастом, что может быть связано с низким структурным совершенством этих кристаллов. Силицид магния растёт в метастабильной гексагональной модификации. Обращает на себя внимание слабый фазовый контраст между слоями кремния и силицида магния на электронно-микроскопическом изображении, что обусловлено близкими значениями их плотностей.

Малоугловая рентгеновская дифрактограмма (рис. 1, в) подтверждает близость плотностей слоёв в рентгеновском зеркале Si/Mg₂Si, о чём свидетельствует низкая интенсивность брэгговских максимумов. В результате моделирования экспериментального спектра малоугловой рентгеновской дифракции были получены значения плотностей слоёв кремния и силицида магния ($\rho_{\text{Si}} = 2,23$ г/см³, $\rho_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 2,2$ г/см³). Данные о плотности аморфного кремния, которые приводятся в литературе, разнятся. В зависимости от условий получения плёнок аморфного кремния их плотность может находиться в пределах $2-2,29$ г/см³ [5, 6]. В нашем случае плотность плёнок кремния может меняться в зависимости от давления рабочего газа в камере во время изготовления МРЗ.

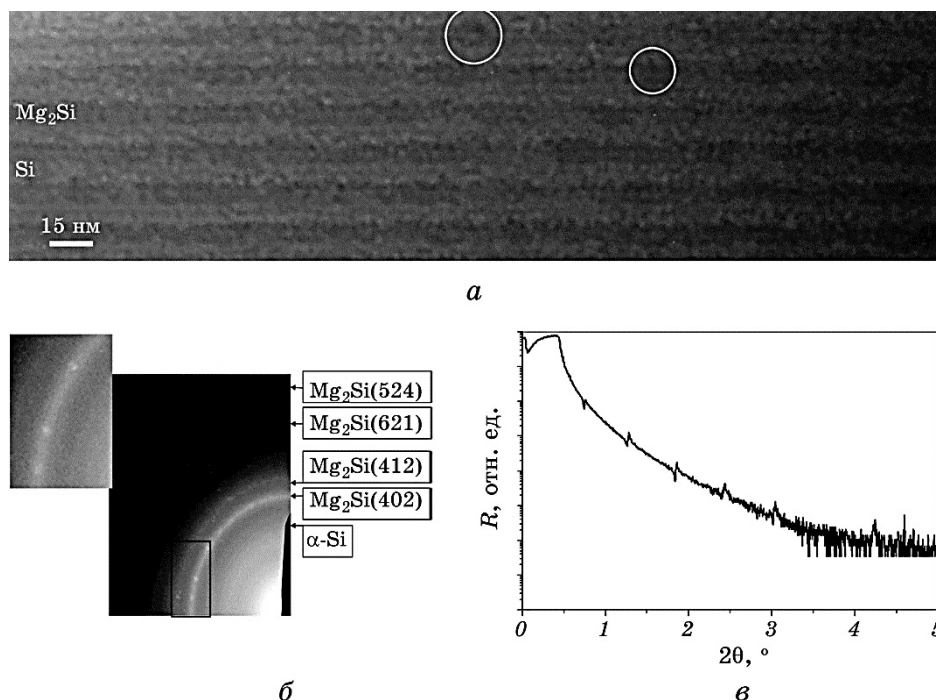


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза МРЗ Si/Mg₂Si в исходном состоянии, кружочками выделены отдельные кристаллики Mg₂Si (а); электронная микродифракционная картина от поперечного среза Si/Mg₂Si в исходном состоянии (б); малоугловая рентгеновская дифрактограмма в излучении CuK_{α1} от МРЗ Si/Mg₂Si на стеклянной подложке (в).

Fig. 1. Cross-sectional TEM-image for as-deposited Si/Mg₂Si multilayer, individual crystals of Mg₂Si are marked by circles (a); selected-area electron diffraction pattern for as-deposited Si/Mg₂Si multilayer (б); low-angle X-ray reflectivity curve (0.154 nm) for Si/Mg₂Si multilayer on glass substrate (в).

Плотность слоёв Mg₂Si отличается от табличной плотности Mg₂Si в кубической модификации ($\rho_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 1,99 \text{ г/см}^3$). Это связано с тем, что в исходном состоянии слои силицида магния представляют собой аморфную матрицу с нанокристаллическими включениями Mg₂Si в гексагональной модификации. Данные о плотности Mg₂Si в гексагональной модификации, которые приводятся в литературе, разнятся и могут составлять 2,09 г/см³ [7], 2,35 г/см³ [8] в зависимости от условий и метода их получения.

Гексагональная модификация Mg₂Si является метастабильной фазой. Для формирования данной фазы необходимо наличие определённых условий. В работе [8] сообщается о том, что при давлении 2,5 ГПа и температуре 900°C наблюдается полиморфное превраще-

ние силицида магния из кубической модификации в гексагональную. Авторы работы [7] также исследовали переход силицида магния из кубической модификации в гексагональную. В их исследовании отмечается, что при давлении 3,3 ГПа и температуре 650°C наблюдается частичный переход силицида магния из кубической модификации в гексагональную. А при повышении давления до 7 ГПа этот переход происходит при 450°C. В тоже время, в работе [9] сообщается, что при давлении 7,5 ГПа при комнатной температуре начинается структурно-фазовый переход силицида магния с кубической решёткой в силицид магния с орторомбической решёткой. Данный переход полностью завершается при давлении 10,4 ГПа. При повышении давления до 37,8 ГПа идёт превращение силицида магния с орторомбической структурой в гексагональную (структурный тип Ni_2In). Таким образом, для полиморфного превращения силицида магния с кубической решёткой в силицид магния с гексагональной решёткой необходимо действие высокого уровня давления. При этом повышение температуры позволяет протекать данному переходу при более низких давлениях.

Известно, что в тонких плёнках, получаемых методом прямого магнетронного распыления, могут развиваться сжимающие напряжения [10]. Мы полагаем, что формирование Mg_2Si в гексагональной модификации в МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ обусловлено сжимающими напряжениями, источником которых являются слои кремния. О том, что в тонких плёнках кремния, полученных методом прямого магнетронного распыления, развиваются сжимающие напряжения ($\sigma \cong -1,2$ ГПа) сообщается в работах [11, 12]. Используя формулу Стоуни [13], мы рассчитали уровень механических напряжений в однослойных плёнках кремния, полученных в таких же условиях, что и МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$. Для этого рентгенографическим методом, на основе углового расстояния между рефлексами $\text{CuK}_{\alpha 1}$ и $\text{CuK}_{\alpha 2}$, мы измерили радиус кривизны кремниевой подложки в исходном состоянии и после нанесения плёнки кремния. Рассчитанная нами величина напряжений в однослойных плёнках кремния составила 0,7 ГПа. Полученное значение напряжений в однослойной плёнке кремния меньше величины давления, которое прикладывалось к массивному образцу силицида магния в работах, указанных выше. Тем не менее, мы полагаем, что в случае тонких плёнок, формирование силицида магния в гексагональной модификации может наблюдаться и при таком уровне напряжений. Факт влияния напряжений, источником которых являются слои кремния, на кристаллизацию силицида магния в гексагональной модификации подтверждает следующий эксперимент, проделанный нами.

На подложку NaCl была осаждена плёнка углерода ($t = 30$ нм), которая впоследствии была отделена от подложки и помещена на медную сеточку, которая используется в электронной микроскопии

для поддержания образцов. Шестипериодная многослойная композиция Si/Mg₂Si была осаждена на данную углеродную плёнку. Так как напряжения развиваются в системе «плёнка–подложка», то в многослойной композиции Si/Mg₂Si на углеродной плёнке напряжения будут отсутствовать, поскольку происходит релаксация напряжений за счёт отсутствия жёсткой связи с подложкой. На картине электронной микродифракции от полученного многослойного покрытия Si/Mg₂Si на углеродной плёнке в исходном состоянии (рис. 2, а) присутствуют две линии — гало первого и второго порядка, соответствующие аморфной фазе силицида магния. Первое гало находится на месте 100% -й линии силицида магния в кубической модификации. Как видно, полученная электронограмма существенно отличается от электронограммы соответствующей рентгеновскому зеркалу Si/Mg₂Si, выращенному на кремниевой подложке (рис. 1, б), в котором развиваются сжимающие напряжения. В результате отжига МРЗ Si/Mg₂Si на углеродной плёнке при T = 450°C происходит кристаллизация слоёв силицида магния в кубической модификации, о чём свидетельствует картина электронной микродифракции (рис. 2, б). Ещё одним подтверждением влияния напряжений, источником которых являются слои кремния, на кристаллическую структуру слоёв силицида магния является тот факт, что однослойная плёнка Mg₂Si толщиной 1 мкм, отожжённая при T = 450°C кристаллизуется в кубической модификации. Как будет показано ниже, отжиг МРЗ Si/Mg₂Si на Si подложке приводит к кристаллизации слоёв Mg₂Si в гексагональной модификации.

Необходимо также отметить, что в нашем случае наблюдается

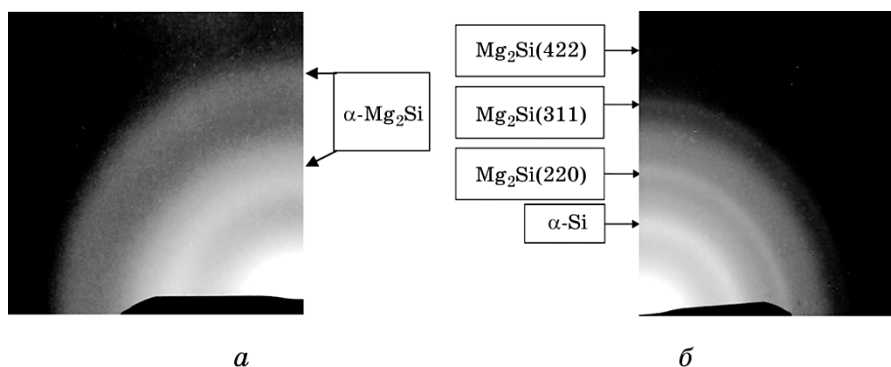


Рис. 2. Электронные микродифракционные картины от шестипериодной многослойной композиции Si/Mg₂Si, осаждённой на углеродную плёнку: в исходном состоянии (а) и после отжига при T = 450°C (б).

Fig. 2. Selected-area electron diffraction patterns for as-deposited (а) and annealed at 450°C (б) Si/Mg₂Si multilayer with six periods deposited on a cooper grid.

частичное формирование Mg_2Si в гексагональной модификации в исходном состоянии, а не структурно-фазовый переход из кубической модификации в гексагональную. Полученные нами данные об особенностях структурного состояния слоёв Mg_2Si при выращивании МРЗ Si/ Mg_2Si находятся в соответствии с результатами работ других авторов. Так, в работах [14, 15], где исследовались однослойные плёнки силицида магния, полученные методом прямоочного магнетронного осаждения, также сообщается о том, что сжимающие напряжения, которые развиваются в плёнке Mg_2Si , могут быть движущей силой частичной кристаллизации Mg_2Si . А в работе [16] была получена плёнка Mg_2Si в гексагональной модификации в результате отжига плёнки Mg толщиной 4 нм, осаждённой на кремниевую подложку. Авторы данной работы считают, что формирование Mg_2Si в гексагональной модификации происходит за счёт напряжений, источником которых являются объёмные дефекты, которые возникают в результате взаимодействия магния с кремнием.

На основе данных, полученных о структуре слоёв в МРЗ Si/ Mg_2Si в исходном состоянии, был произведён расчёт коэффициента отражения МРЗ Si/ Mg_2Si на длине волны 30,4 нм при нормальном угле падения в исходном состоянии с реальной структурой слоёв. Расчитанное значение отражательной способности составило 36%.

Исследование термической стабильности МРЗ является актуальной задачей, поскольку целый ряд их применений предполагает работу при повышенных температурах. Система Si– Mg_2Si является фазово-равновесной, в которой исключено межслоевое взаимодействие. Тем не менее, слои Si и Mg_2Si находятся в неравновесном состоянии, поэтому в результате действия на МРЗ Si/ Mg_2Si высоких температур следует ожидать структурно-фазовые превращения в слоях кремния и силицида магния.

Отжиг МРЗ Si/ Mg_2Si до 300°C включительно не приводит к существенным изменениям брэгговских отражений на малоугловой рентгеновской дифрактограмме (рис. 3). Последующий нагрев многослойного покрытия Si/ Mg_2Si приводит к увеличению интенсивностей брэгговских максимумов.

На зависимости периода МРЗ Si/ Mg_2Si от температуры отжига можно выделить два участка 300–400°C и 500–600°C, на которых происходит значительное уменьшение периода многослойного покрытия на 0,51 нм и 0,493 нм соответственно.

Уменьшение величины периода на первом участке температур сопровождается процессами кристаллизации слоёв силицида магния в гексагональной модификации. Факт кристаллизации слоёв Mg_2Si подтверждает картина электронной микродифракции от поперечного среза МРЗ Si/ Mg_2Si , отожжённого при $T = 450^\circ C$ (рис. 4, б). При этом на рентгеновской дифрактограмме, полученной от МРЗ

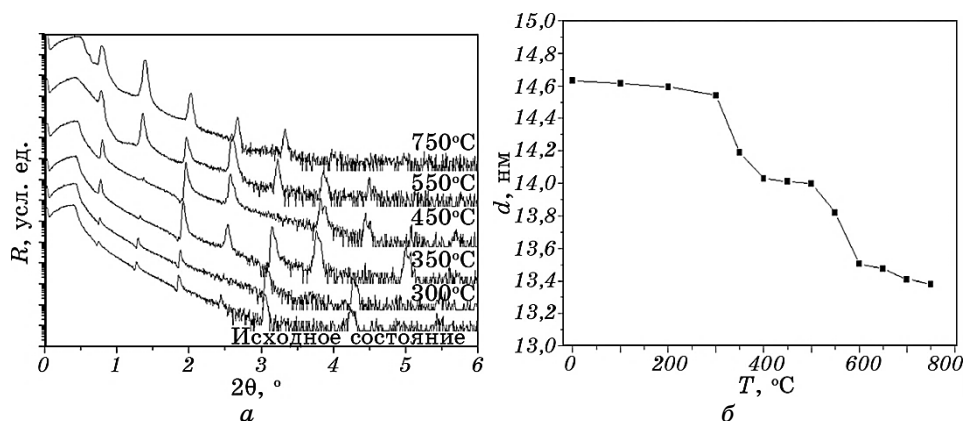


Рис. 3. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы в излучении $\text{CuK}\alpha_1$ от МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ на $\text{Si}(111)$ подложке в исходном состоянии и после отжига (а); зависимость периода МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ от температуры отжига (б).

Fig. 3. Low-angle X-ray reflectivity curves (0.154 nm) for as-deposited and annealed $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ multilayer on $\text{Si}(111)$ substrate (а); period of $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ multilayer versus temperature (б).

$\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$, отожжённого при $T = 450^\circ\text{C}$ (рис. 4, а) интенсивность рефлексов соответствующих Mg_2Si низкая. Мы связываем это с малым размером зерна Mg_2Si . Электронно-микроскопическое изображение (рис. 4, з) свидетельствует о том, что количество кристаллитов силицида магния значительно выросло. Тем не менее, дифракционный контраст, связанный с кристаллической фазой силицида магния, слабый. Это обусловлено их низким кристаллическим совершенством, что согласуется с данными полученными из рентгеновского фазового анализа.

Уменьшение периода МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ на первом участке температур связано с процессами, происходящими в слоях силицида магния. Для подтверждения этого факта, было изготовлено два образца с 30-периодным покрытием $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ с периодом 14,7 нм и 21,7 нм. Толщина Mg_2Si в этих образцах отличалась в два раза ($h_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 7$ нм и $h_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 14$ нм), а толщина Si не менялась. Полученные образцы были отожжены при температуре 400°C . В результате отжига период в образцах уменьшился. При этом в образце с большей толщиной слоёв силицида магния уменьшение периода было в два раза большим, чем в образце с меньшей толщиной Mg_2Si . Это подтверждает связь уменьшения периода в МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ с процессами, происходящими в слоях силицида магния. Изменение толщины кремниевых слоёв при этом не наблюдалось.

Толщина слоёв силицида магния в МРЗ $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}$ при отжиге в температурном интервале $300\text{--}400^\circ\text{C}$ уменьшается на 7,3% (с 7 нм

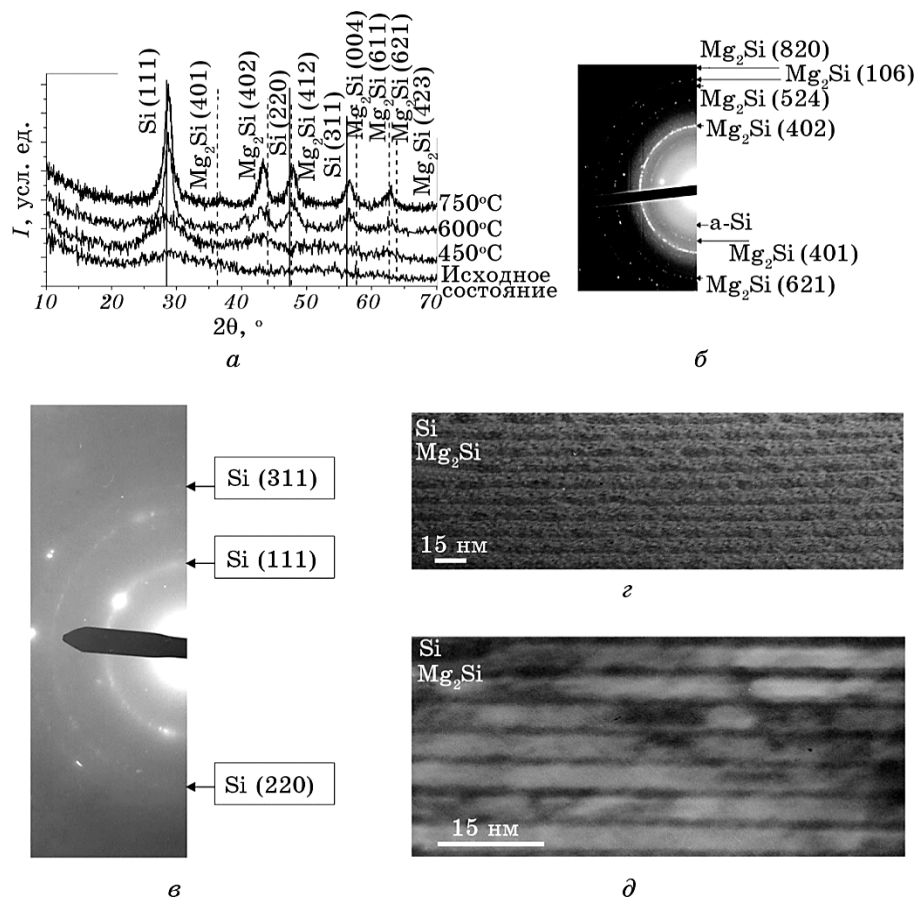


Рис. 4. Дифрактограммы в излучении $\text{CuK}\alpha$ от МРЗ Si/Mg₂Si на Si(111) подложке в исходном состоянии и после термического отжига, полученные в геометрии скользящих рентгеновских лучей (а); электронные микродифракционные картины от поперечного среза МРЗ Si/Mg₂Si, отожжённого при 450°C (б) и 750°C (в); электронно-микроскопическое изображение поперечного среза Si/Mg₂Si отожжённого при 450°C (г) и 750°C (д).

Fig. 4. The grazing incidence X-ray diffraction curves in $\text{CuK}\alpha$ -radiation for as-deposited and annealed Si/Mg₂Si multilayer on Si(111) substrate (a); selected-area electron diffraction patterns for Si/Mg₂Si multilayer annealed at 450°C (b) and 750°C (c); cross-sectional TEM-images for Si/Mg₂Si multilayer annealed at 450°C (g) and 750°C (d).

до 6,49 нм). Уменьшение периода в МРЗ Si/Mg₂Si связано с кристаллизацией слоёв силицида магния.

В таком случае, это уменьшение должно соответствовать увеличению плотности на 7,3%, с 2,2 г/см³ в исходном состоянии до 2,36 г/см³ после отжига. Полученное значение плотности закри-

сталлизовавшихся слоёв силицида магния ($2,36 \text{ г/см}^3$) находится в соответствии с плотностью, которая приводится в литературных данных ($2,35 \text{ г/см}^3$) [8]. В свою очередь возросшее различие в плотности слоёв Si и Mg_2Si в результате отжига МРЗ Si/ Mg_2Si при $T = 400^\circ\text{C}$ объясняет увеличение интенсивности брэгговских отражений на картине малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 3).

Необходимо отметить, что в результате роста плотности слоёв силицида магния, происходит падение расчётного коэффициента отражения МРЗ Si/ Mg_2Si на длине волны 30,4 нм на 2,7 относительных процента. Такое уменьшение не является принципиальным с учётом возможности эксплуатации зеркал при повышенных температурах. Усадку периода, которая наблюдается при отжиге до 450°C можно убрать путём проведения предварительной термической обработки рентгеновских зеркал, изготовленных с заранее рассчитанным большим периодом.

Во втором интервале температур ($500\text{--}600^\circ\text{C}$) период МРЗ Si/ Mg_2Si уменьшился на 0,493 нм. Согласно данным рентгеновского фазового анализа (рис. 4, а) в результате отжига МРЗ Si/ Mg_2Si при $T = 600^\circ\text{C}$ слои кремния кристаллизуются. Об этом свидетельствует появление острых рефлексов Si(111), Si(220) и Si(311).

Необходимо отметить, что кристаллизация слоёв кремния сопровождается ростом межслоевой шероховатости в МРЗ Si/ Mg_2Si . Что подтверждает исчезновение двух дальних брэгговских максимумов на малоугловой рентгеновской дифрактограмме, полученной от МРЗ Si/ Mg_2Si , отожжённого при $T = 550^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Согласно электронно-микроскопическому изображению поперечного среза МРЗ Si/ Mg_2Si , отожжённого при $T = 750^\circ\text{C}$ (рис. 4, б), слои кремния представляют собой кристаллы, толщина которых равна толщине слоя кремния. Данные электронной микродифракции от поперечного среза Si/ Mg_2Si , отожжённого при $T = 750^\circ\text{C}$, подтверждают факт кристаллизации слоёв кремния (рис. 4, в). На картине рентгеновского фазового анализа МРЗ Si/ Mg_2Si , отожжённого при $T = 750^\circ\text{C}$, наблюдается рост интенсивности рефлексов Si(111), Si(220), Si(311), что обусловлено ростом размера зерна Si. Наблюдается также рост интенсивности рефлексов $\text{Mg}_2\text{Si}(401)$, $\text{Mg}_2\text{Si}(004)$ и $\text{Mg}_2\text{Si}(611)$, $\text{Mg}_2\text{Si}(621)$. Как уже было отмечено ранее, слои силицида магния закристаллизовались при температуре 450°C . Поэтому рост интенсивностей рефлексов соответствующих Mg_2Si связан с процессами рекристаллизации, протекающими в слоях силицида магния.

Уменьшение периода МРЗ Si/ Mg_2Si в температурном интервале $500\text{--}600^\circ\text{C}$ связано с процессами, протекающими в слоях Si, а именно с увеличением их плотности в результате кристаллизации. В таком случае уменьшение периода МРЗ Si/ Mg_2Si должно соответствовать уменьшению толщины слоёв кремния на 6,36% (с $h_{\text{Si}} = 7,7$

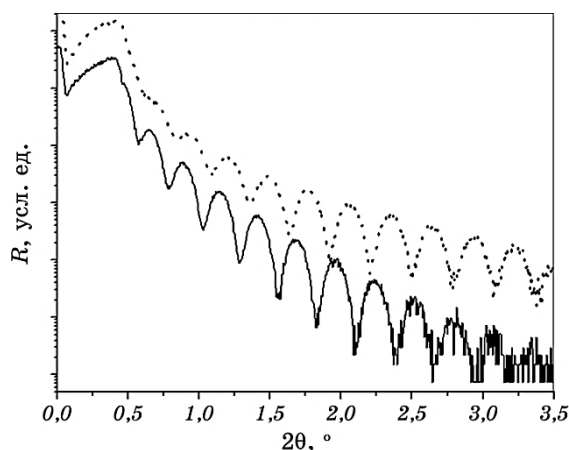


Рис. 5. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы от однослойной плёнки Si на Si(111) подложке: в исходном состоянии (—) и после отжига (.....).

Fig. 5. Low-angle X-ray reflectivity curves (0.154 nm) for a single-layer Si film on Si(111) substrate: in as-deposited state (—) and after annealing (750°C) (.....).

нм до $h_{\text{Si}} = 7,21$ нм). Чтобы подтвердить связь уменьшения периода с уменьшением толщины слоёв кремния, была изготовлена однослойная плёнка кремния в таких же условиях, что и МРЗ Si/Mg₂Si.

Согласно данным малоугловой рентгеновской дифрактограммы толщина плёнки кремния в исходном состоянии составила 29,3 нм (рис. 5). В результате отжига при 750°C период толщинных осцилляций на дифракционной кривой вырос (рис. 5), что соответствует уменьшению толщины, которая составила 27,4 нм. Таким образом, отжиг плёнки кремния приводит к уменьшению её толщины на 6,48%, что соответствует уменьшению толщины слоёв кремния в МРЗ Si/Mg₂Si. По нашим оценкам уменьшение толщины слоёв кремния на 6,36% соответствует увеличению их плотности от значения, полученного из моделирования рентгеновской дифрактограммы МРЗ Si/Mg₂Si в исходном состоянии, с 2,23 г/см³ до 2,37 г/см³. Это незначительно больше табличного значения плотности кристаллического кремния ($\rho_{\text{Si}} = 2,33$ г/см³). Несоответствие полученной плотности кремния с табличным значением, может быть обусловлено погрешностью, с которой определяется плотность и толщина слоёв Si при моделировании.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе впервые исследована структура многослойной

композиции Si/Mg₂Si в исходном состоянии и после термического отжига в интервале температур 50–750°C.

В исходном состоянии в МРЗ Si/Mg₂Si слои Si аморфные, а слои Mg₂Si аморфно-кристаллические. Кристаллиты Mg₂Si в аморфной матрице формируются в метастабильной гексагональной модификации. Рост кристаллов Mg₂Si в гексагональной модификации обусловлен влиянием напряжений, источником которых являются слои кремния. При этом плотности слоёв Si и Mg₂Si близки.

Установлена зависимость изменения величины периода МРЗ Si/Mg₂Si от температуры. Показано, что в интервалах температур 300–400°C и 500–600°C происходит значительное уменьшение периода многослойного покрытия на 7,3% и 6,4% соответственно. Уменьшение величины периода МРЗ Si/Mg₂Si в первом диапазоне температур обусловлено кристаллизацией слоёв силицида магния в более плотной гексагональной модификации, а на втором участке температур — ростом плотности слоёв кремния в результате их кристаллизации.

Теоретический расчёт отражательной способности МРЗ Si/Mg₂Si показал, что данное рентгеновское зеркало, несмотря на структурно-фазовые превращения, происходящие при нагреве, способно обеспечить коэффициент отражения на уровне 34% на длине волны 30,4 нм при нормальном угле падения даже при температуре 500°C. С учётом высокой термической стабильности, МРЗ Si/Mg₂Si является перспективным для работы в диапазоне длин волн 25–35 нм.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. E. Spiller, *Appl. Phys. Lett.*, **20**, No. 1: 365 (1972).
2. Y. Platonov and K. Shimizu, *Magnesium Silicide-Based Multilayer X-Ray Fluorescence Analyzers*: Patent US 20090225937 A1.
3. I. A. Zhitnik, S. V. Kuzin, A. M. Urnov, I. L. Beigman, S. A. Bozhenkov, and I. Yu. Tolstikhina, *Astron. Lett.*, **31**, No. 1: 37 (2005).
4. <http://sci-progs.com>
5. T. Makino, K. Kamoshida, and E. Yamamoto, *Japanese J. Appl. Phys.*, **23**, No. 10: 1304 (1984).
6. J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, and F. Spaepen, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, No. 1: 437 (1994).
7. T. Peun, J. Lauterjung, and E. Hinze, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **97**: 483 (1995).
8. P. Cannon and E. T. Conlin, *Science*, **145**, No. 3631: 487 (1964).
9. J. Hao, B. Zou, P. Zhu, C. Gao, Y. Liu, K. Wang, W. Lei, and Q. Cui, *Solid State Commun.*, **149**, No. 17: 689 (2009).
10. J. A. Thornton, J. Tabock, and D. W. Hoffman, *Thin Solid Films*, **64**, No. 1: 111 (1979).
11. V. Yu. Kulikovskiy, V. Vorlichek, P. Bogach, M. Strainaynek, P. Chtvertlik, A. V. Kurdyumov, and V. F. Gorban, *Nanostrukturnoe Materialovedenie*,

- No. 1: 42 (2008) (in Russian).
12. T. D. Nguyen and T. W. Barbee, *Proc. SPIE*, **3444**: 543 (1998).
 13. B. G. Cohen and M. W. Focht, *Solid State Electron.*, **13**, No. 2: 105 (1970).
 14. T. Yamaguchi, T. Serikawa, M. Henmi, H. Oginuma, and K. Kondoh, *Mater. Trans.*, **47**, No. 4: 1026 (2006).
 15. T. Serikawa, M. Henmi, and K. Kondoh, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, No. 5: 1971 (2004).
 16. S. A. Dotsenko, A. S. Goualnik, N. G. Galkin, K. N. Galkin, A. K. Gutakovski, and M. A. Neklyudova, *Mater. Chem. Phys.*, **148**, No. 3: 1078 (2014).