

## РОСТ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЗЕРКАЛ W/Mg<sub>2</sub>Si

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

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 16.03.2017

Электронно-микроскопическими и рентгенодифракционными методами исследована структура многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) W/Mg<sub>2</sub>Si. Показано, что в процессе изготовления МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si наблюдается межслоевое взаимодействие, в результате которого формируется перемешанная зона на границе Mg<sub>2</sub>Si-W из силицида вольфрама. Установлено, что состав перемешанной зоны зависит от толщины слоев, составляющих период рентгеновского зеркала. В МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм формируется перемешанная зона силицида вольфрама с преимущественным содержанием вольфрама: W<sub>3</sub>Si и/или W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В МРЗ с периодом 14,2 нм состав перемешанной зоны близок к WSi<sub>2</sub>. Плотности перемешанных зон в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодами 3,1 нм и 14,2 нм составляют 16,1 г/см<sup>3</sup> и 8,2 г/см<sup>3</sup> соответственно. Проведена оценка оптических свойств МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si. Показано, что на длине волны 9,89 нм отражательная способность неоптимизированного по конструкции МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si находится на уровне с оптимизированным МРЗ W/B<sub>4</sub>C.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифрактометрия, многослойное рентгеновское зеркало, магнетронное распыление, силицид магния, вольфрам.

## РІСТ, СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

### БАГАТОШАРОВИХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ДЗЕРКАЛ W/MG<sub>2</sub>Si

Л. Є Конотопський, І. А. Копилець, В. А. Севрюкова, Є. М. Зубарев,  
В. В. Мамон, В. В. Кондратенко

Електронно-мікроскопічними та рентгенодифракційними методами досліджено структуру багатошарових рентгенівських дзеркал (БРД) W/Mg<sub>2</sub>Si. Показано, що під час виготовлення БРД W/Mg<sub>2</sub>Si спостерігається міжшарова взаємодія, в результаті якої формується змішана зона на границі Mg<sub>2</sub>Si-W з силіциду вольфраму. Встановлено, що склад змішаних зон залежить від товщини шарів, що складають період рентгенівського дзеркала. У БРД W/Mg<sub>2</sub>Si з періодом 3,1 нм формується змішана зона силіциду вольфраму з переважним вмістом кремнію: W<sub>3</sub>Si та/або W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. У БРД з періодом 14,2 нм склад змішаної зони близький до WSi<sub>2</sub>. Щільність змішаних зон у БРД W/Mg<sub>2</sub>Si з періодами 3,1 нм та 14,2 нм складає 16,1 г/см<sup>3</sup> та 8,2 г/см<sup>3</sup> відповідно. Оцінені оптичні властивості БРД W/Mg<sub>2</sub>Si. Показано, що на довжині хвилі 9,89 нм відбивна здатність не оптимізованого по конструкції БРД W/Mg<sub>2</sub>Si знаходиться на рівні з оптимізованим БРД W/B<sub>4</sub>C.

**Ключові слова:** рентгенівська дифрактометрия, багатошарове рентгенівське дзеркало, магнетронне розпилення, силіцид магнію, вольфрам.

## GROWTH, STRUCTURE AND OPTICAL FEATURES OF W/MG<sub>2</sub>Si MULTILAYER X-RAY MIRRORS

L. E. Konotopskyi, I. A. Kopylets, V. A. Sevrykova, E. N. Zubarev,  
V. V. Mamon, V. V. Kondratenko

Transmission electron microscopy and low-angle X-ray diffraction methods are used for investigations of W/Mg<sub>2</sub>Si multilayers structure. It is shown that due to interlayer interaction mixed zones of tungsten silicide are formed on the Mg<sub>2</sub>Si-W interface during deposition of W/Mg<sub>2</sub>Si multilayers. It is found that the composition of the mixed zones depends on thickness of the layers in X-ray mirror. In the W/Mg<sub>2</sub>Si multilayers with period of 3.1 nm the intermixed zones of tungsten silicide with the predominant content of tungsten namely W<sub>3</sub>Si and/or W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, can be formed. In the multilayers with a period of 14.2 nm the composition of mixed zones is close to WSi<sub>2</sub>. Densities of mixed zones in multilayers with periods of 3.1 nm and 14.2 nm are 16.1 g/cm<sup>3</sup> and 8.2 g/cm<sup>3</sup> respectively. It is shown that reflectivity of the non-optimized in construction W/Mg<sub>2</sub>Si multilayer at wavelength of 9.89 nm is close to that of optimized W/B<sub>4</sub>C multilayer.

**Keywords:** X-ray diffraction, multilayer X-Ray mirror, DC magnetron sputtering, magnesium silicide, tungsten.

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологий нанесения пленочных покрытий позволило изготавливать многослойные периодические композиции с нанометровыми толщинами слоев. Многослойные рентгеновские зеркала являются разновидностью таких покрытий [1]. Они представляют собой искусственные кристаллы, в которых в одном направлении реализовано периодическое чередование слоев двух материалов, соотношение оптических констант которых обеспечивает максимальный коэффициент отражения зеркала. МРЗ широко используются для управления рентгеновским излучением в диапазоне длин волн 0,5–50 нм в различных областях науки и техники, среди которых рентгеновская астрофизика и рентгеновский спектральный анализ.

Особый интерес для двух указанных выше областей применения МРЗ представляет часть спектра 0,9–2,5 нм. Данный участок электромагнитного спектра содержит характеристические линии таких элементов, как Mg, Na, F, O ( $Mg\text{-}k\alpha = 0,989$  нм,  $Na\text{-}k\alpha = 1,191$  нм,  $F\text{-}k\alpha = 1,832$  нм,  $O\text{-}k\alpha = 2,362$  нм) [2]. Контроль содержания указанных элементов в сталях, алюминиевых и магниевых сплавах является важным как для металлургии, так и для других отраслей промышленности.

В рентгеновской астрофизике в указанном участке спектра планируются исследования черных дыр, нейтронных звезд, наблюдение гамма-всплесков [3].

В рентгеновских спектрометрах с волновой дисперсией традиционно для указанного диапазона длин волн используются МРЗ W/Si и W/B<sub>4</sub>C. Улучшение оптических характеристик данных рентгеновских зеркал позволит увеличить чувствительность прибора, а также уменьшить время экспозиции при анализе исследуемых образцов. Поэтому существует целый ряд работ [4, 5, 6], посвященных совершенствованию методов изготовления рентгеновских зеркал W/Si и W/B<sub>4</sub>C для повышения их коэффициента отражения. Тем не менее, отражательная способность МРЗ W/Si и W/B<sub>4</sub>C даже в случае отсутствия «дефектов» конструкции ограничена оптическими константами слабо поглощающих слоев Si и B<sub>4</sub>C [7]. Поэтому поиск

новых пар материалов является актуальной задачей.

По оптическим характеристикам наиболее перспективным в рассматриваемой части рентгеновского спектра слабопоглощающим материалом является Mg. Однако низкая температура плавления Mg ограничивает возможность выращивания короткопериодных зеркал на его основе. В работе [8] указывается, что методом магнетронного распыления не удастся вырастить на основе магния (W/Mg) зеркала с периодом меньше 4 нм. При этом типичное значение периода зеркала при его использовании в рентгеновских спектрометрах с волновой дисперсией составляет примерно 3 нм.

Для решения проблемы создания короткопериодных зеркал на основе магния целесообразно перейти к более тугоплавким материалам, например, силициду магния Mg<sub>2</sub>Si. Силицид магния имеет близкие к Mg оптические константы, что делает данный материал перспективным для изготовления МРЗ на его основе. При этом открывается возможность выращивать сплошные слабопоглощающие слои в отличие от Mg при меньших толщинах. Однако это предположение нуждается в экспериментальном подтверждении.

Вторым материалом в зеркале целесообразно использовать W, как и в случае зеркал W/Si и W/B<sub>4</sub>C. На длине волны  $Mg\text{-}k\alpha = 0,989$  нм при угле падения 9° теоретически рассчитанный коэффициент отражения идеального МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si выше, чем у МРЗ W/Si ( $R_{W/Si} = 54,3$  %) и W/B<sub>4</sub>C ( $R_{W/B_4C} = 52,1$  %) и составляет 59,2 %. Необходимо отметить, что в МРЗ W/Si и W/B<sub>4</sub>C в результате межслоевого взаимодействия формируются перемешанные зоны [9, 10, 11], которые приводят к снижению коэффициента отражения. В этой связи необходимо знать реальную структуру МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si. Это позволит предложить оптимальную конструкцию зеркала и оценить его оптические характеристики.

Ранее рентгеновские зеркала W/Mg<sub>2</sub>Si исследовались в работе [12]. Было показано, что в процессе осаждения многослойной композиции W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 8 нм наблюдается взаимодействие W с Si.

В результате формируются перемешанные зоны на границах W-Mg<sub>2</sub>Si и Mg<sub>2</sub>Si-W. Методом эллипсометрии было установлено, что толщина зоны, которая формируется на границе Mg<sub>2</sub>Si-W, составляет 2 нм, толщина второй зоны — 0,5 нм. Вместе с тем остались невыясненными такие важные параметры для оптимизации конструкции зеркал и последующей их эксплуатации как плотность перемешанных зон, влияние толщин слоев W и Mg<sub>2</sub>Si на эволюцию зон. Кроме того остается открытым вопрос о возможности выращивания МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3 нм. В этой связи, целью данной работы было исследование особенностей формирования перемешанных зон в короткопериодных МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si в исходном состоянии, оценка отражательной способности зеркал с учетом их реальной структуры и сравнение оптических характеристик данного рентгеновского зеркала с МРЗ W/B<sub>4</sub>C в Mg-K $\alpha$  и Na-K $\alpha$  излучении.

## МЕТОДИКА

Образцы МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si на стеклянных и монокристаллических кремниевых (111) подложках были изготовлены методом прямого магнетронного распыления в среде аргона. МРЗ были осаждены с периодами (толщиной пары слоев) 3,1 нм и 14,2 нм и количеством пар слоев 120 и 40 соответственно. Вакуумная камера предварительно прогревалась и откачивалась до давления 10<sup>-4</sup> Па. Давление аргона во время осаждения составляло 0,3 Па. Подложка перед осаждением очищалась пучком ионов аргона. Толщина слоев контролировалась путем задания скорости транспортировки подложки над мишенями при стабилизации скоростей осаждения из мишеней W и Mg<sub>2</sub>Si. В процессе нанесения многослойного покрытия температура подложки не превышала 50 °С.

Структура МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии с последующим компьютерным моделированием.

Для получения электронно-микроскопических изображений поперечных срезов и картин электронной микродифракции использовался просвечивающий

электронный микроскоп ПЭМ-У. Величина ускоряющего напряжения составляла 100 кВ.

Съемка малоугловых рентгеновских дифрактограмм проводилась в  $\theta/2\theta$  геометрии на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K $\alpha_1$ . Монохроматизация первичного пучка обеспечивалась кососрезанным кремниевым (110) монохроматором. Моделирование экспериментальных кривых проводилось в программе X-Ray Calc [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Малоугловая рентгеновская дифрактограмма от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм в исходном состоянии (рис. 1) свидетельствует о высоком уровне периодичности слоев. Наличие дифракционных максимумов на углах  $>14^\circ$  указывает на низкий уровень среднеквадратичной шероховатости границ раздела слоев. Удовлетворительное совпадение экспериментальной и расчетной малоугловой кривой рентгеновской дифракции достигается при значении плотности слоев W  $\sim 16,2$  г/см<sup>3</sup>. Полученное значение плотности слоев вольфрама значительно меньше табличного значения для массивного W ( $\rho = 19,25$  г/см<sup>3</sup> [7]).

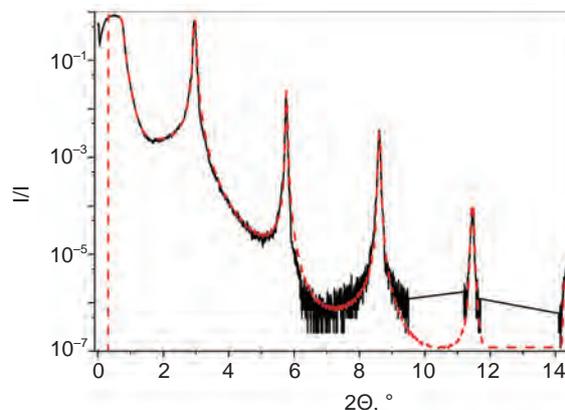


Рис. 1. Экспериментальная (—) и теоретическая (---) малоугловые рентгеновские дифрактограммы в излучении Cu-K $\alpha_1$  от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм

Принимая во внимание результаты работы [2], мы считаем, что уменьшение плотности сильно поглощающего слоя связано с формированием перемешанных зон в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si в результате взаимодействия W с Si (W с Mg не взаимодействует [14]). Для того чтобы подтвердить этот факт прямым методом, были проведены электронно-микроскопические исследования поперечных срезов МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si.

Согласно данным электронно-микроскопического изображения поперечного среза МРЗ  $W/Mg_2Si$  с периодом 3,1 нм (рис. 2а) в исходном состоянии представляет собой структуру периодически чередующихся слоев двух материалов. Толщины слоев, как следует из фотометрирования поперечного среза (рис. 2б), близки. Картина электронной микродифракции (рис. 2в) свидетельствует о том, что слои силицида магния кристаллические. Необходимо отметить, что силицид магния формируется в равновесной кубической, а не гексагональной модификации, как наблюдалось в многослойной системе  $Si/Mg_2Si$  [15]. Это косвенно свидетельствует об отсутствии механических напряжений в МРЗ  $W/Mg_2Si$ , достаточных для формирования силицида магния в гексагональной модификации. Также на картине электронной микродифракции присутствует гало, соответствующее аморфным слоям второго материала. Положение гало находится близко к положению рефлексов соответствующих самым интенсивным линиям  $W$ ,  $WSi_2$  и  $W_5Si_3$  ( $d_{W(110)} = 0,2238$  нм,  $d_{WSi_2(511)} = 0,212$  нм,  $d_{W_5Si_3(411)} = 0,2109$  нм). Поэтому отнести гало к чистому вольфраму или к его силицидам не представляется возможным.

Таким образом, с помощью электронной микроскопии поперечных срезов не удастся визуализировать наличие перемешанных зон в МРЗ  $W/Mg_2Si$  с периодом 3,1 нм. Объяснить их отсутствие на электронно-микроскопическом изображении (рис. 2а) можно исходя из предположения, что весь материал одного из слоев, в данном случае  $W$ , расходуется на формирование перемешанной зоны. Для того чтобы проверить данное предположение, было изготовлено зеркало  $W/Mg_2Si$  с большим периодом 14,2 нм и соответственно большими толщинами составляющих слоев ( $t_w = 5,8$  нм,  $t_{Mg_2Si} = 8,4$  нм). Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза МРЗ  $W/Mg_2Si$  с периодом 14,2 нм (рис. 3а) свидетельствует о том, что данное рентгеновское зеркало состоит из трех чередующихся слоев. Перемешанная зона формируется на границе  $Mg_2Si$ - $W$ . Определить толщины слоев с высокой точностью в рентгеновском зеркале по данным картины поперечного среза невозможно.

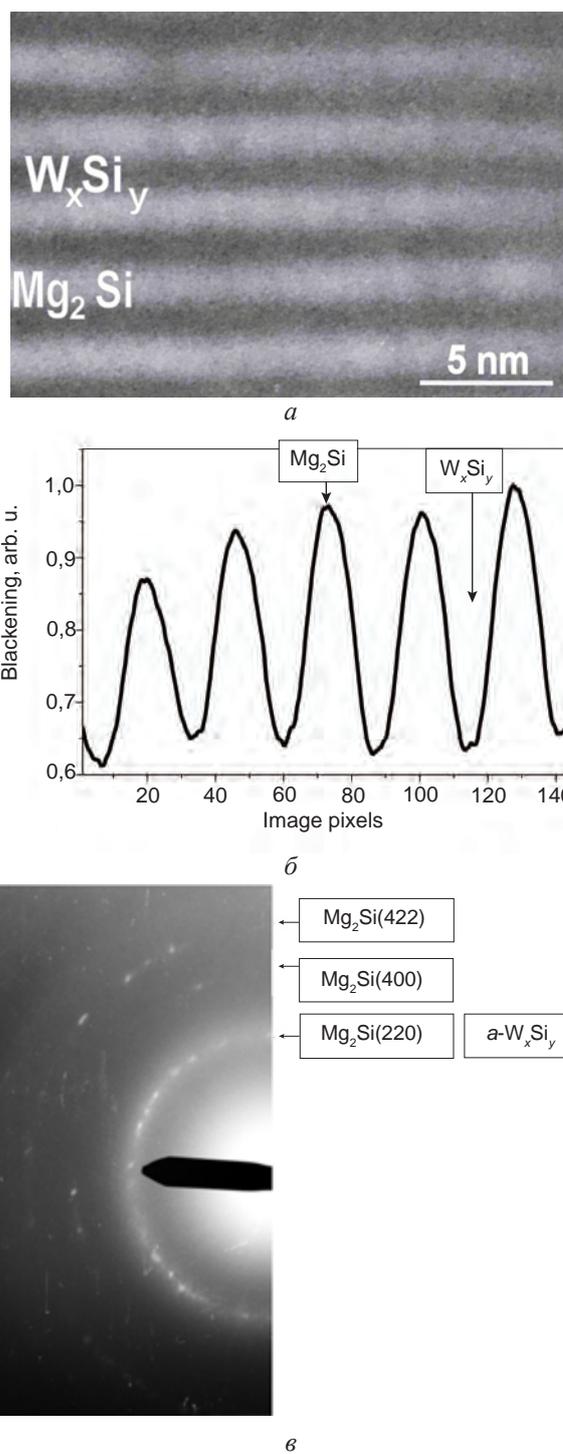
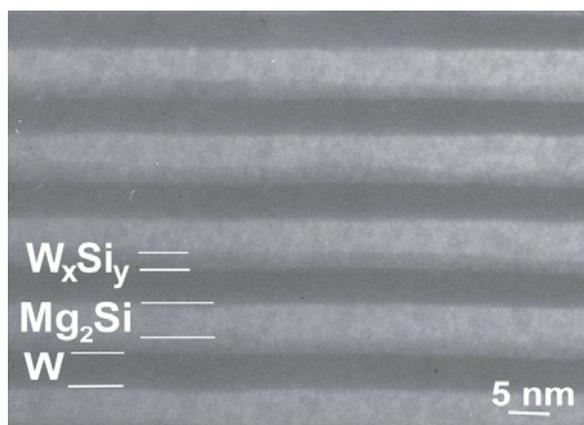
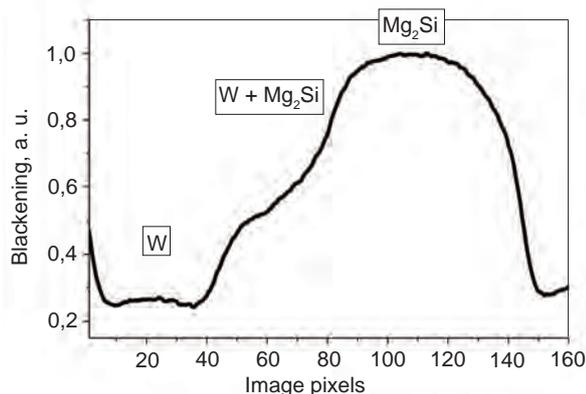


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза  $W/Mg_2Si$  в исходном состоянии, подложка снизу — а. Распределение интенсивности на изображении поперечного среза  $W/Mg_2Si$  — б. Картина электронной микродифракции от поперечного среза  $W/Mg_2Si$  в исходном состоянии — в

Тем не менее, фотометрирование позволяет получить оценочные данные о толщинах слоев. Согласно данным, полученным в результате фотометрирования электронно-микроскопического изображения (рис. 3б), толщина зоны, которая формируется при



а



б

Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 14,2 нм в исходном состоянии, подложка снизу — а. Фотометрирование одного периода на изображении поперечного среза W/Mg<sub>2</sub>Si — б

осаждении силицида магния на вольфрам, составляет ~2,5 нм. Полученный результат о формировании перемешанной зоны и ее толщине согласуется с данными, которые получили авторы работы [12]. Однако в нашем случае зона выявляется только на одной границе раздела слоев (Mg<sub>2</sub>Si-W). Перемешанная зона на границе W-Mg<sub>2</sub>Si не выявляется. Это может быть связано с тем, что зона имеет такую плотность, которая не обеспечивает абсорбционный контраст на электронно-микроскопическом изображении. Кроме того, выявление этой зоны осложняет ее малая толщина (0,5 нм), как следует из работы [12].

Отсутствие на электронно-микроскопическом изображении перемешанных зон в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм обусловлено тем, что большая часть слоя или весь слой вольфрама провзаимодействовал с кремнием. Поэтому мы считаем, что рентгеновское зеркало W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм

представляет собой чередование слоев Mg<sub>2</sub>Si и W<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>.

Известно, что в системе W-Si могут формироваться следующие силициды: W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, WSi<sub>2</sub> и метастабильный W<sub>3</sub>Si [16]. Мы проанализировали возможность формирования каждого из этих силицидов на основании моделирования экспериментального спектра малоугловой рентгеновской дифракции от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм и 14,2 нм. Моделирование выполнялось с учетом данных электронно-микроскопических исследований поперечных срезов о соотношении толщин слоев в периоде.

Для зеркал с периодом 3,1 нм хорошее совпадение экспериментального и теоретического спектров наблюдается и при моделировании двухслойной моделью W<sub>3</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Si с плотностью перемешанной зоны  $\rho = 16 \text{ г/см}^3$ . В данном случае расчетное значение плотности перемешанной зоны находится ближе всего к значению плотности массивного W<sub>3</sub>Si, которое приводится в литературе  $\rho_{\text{лит.}}(\text{W}_3\text{Si}) = 16,1 \text{ г/см}^3$  [16].

При моделировании вольфрамсодержащего слоя силицидом W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> хорошее совпадение расчетной и экспериментальной кривой для короткопериодного зеркала достигается, если предположить, что не весь слой вольфрама провзаимодействовал с кремнием. В случае, когда не провзаимодействовавшие слои вольфрама и силицида W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> имеют табличные плотности, толщина вольфрама составляет 0,6 нм. Если принять во внимание, что в пленочном состоянии вольфрам имеет плотность на 10 % меньше, то его толщина составит 0,8 нм.

Разделить варианты с образованием W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с не провзаимодействовавшим W и W<sub>3</sub>Si с помощью моделирования не представляется возможным.

Моделирование экспериментального спектра от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si в рамках двухслойной модели WSi<sub>2</sub>-Mg<sub>2</sub>Si не позволяет удовлетворительно описать экспериментальную дифракционную кривую.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что имеющихся данных недостаточно, чтобы однозначно указать состав W-содержащего слоя в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм. Однако мы можем говорить о том,

что его плотность составляет  $\sim 16 \text{ г/см}^3$ , что меньше плотности вольфрама. Необходимо отметить, что величина среднеквадратичной шероховатости, с которой выполняется моделирование, не превышает 0,3 нм.

Совпадение экспериментального и теоретического спектров малоугловых рентгеновских дифракций от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 14,2 нм (рис. 4б) достигается при значении плотности перемешанной зоны 8,2 г/см<sup>3</sup>. Полученное значение плотности перемешанной зоны находится ближе всего к плотности

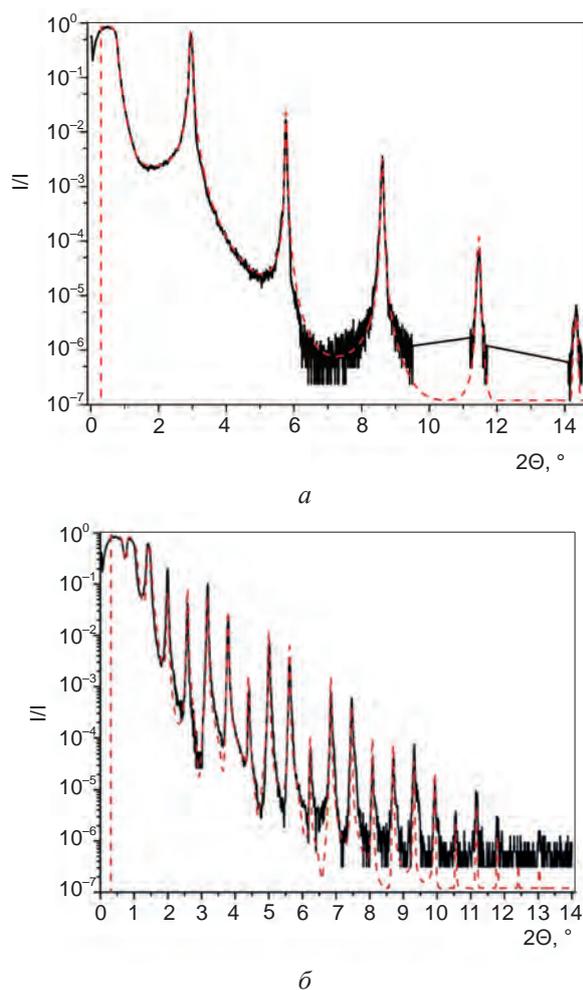


Рис. 4. Экспериментальные (—) и теоретические (----) спектры малоугловых рентгеновских дифракций в излучении Cu- $\text{K}\alpha_1$  от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодами 3 нм — а и 14,2 нм — б

WSi<sub>2</sub> ( $\rho = 9,528 \text{ г/см}^3$ ). В работе [9] авторы показали, что в исходном состоянии все слои составляющие МРЗ W/Si (а именно W, Si, W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и WSi<sub>2</sub>) аморфные. Плотности слоев отличаются от табличных значений на 7–9%. Полученное нами значение плотности перемешанной зоны в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом

14,2 нм меньше табличного значения плотности массивного WSi<sub>2</sub> на 14,4%. Такое расхождение может быть связано с тем, что при моделировании трудно корректно учесть наличие свободного магния (см. ниже) в слабопоглощающем слое Mg<sub>2</sub>Si.

Таким образом, в системе W-Mg<sub>2</sub>Si формируются перемешанные зоны, состав которых зависит от толщин слоев в многослойном покрытии. В МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм формируются перемешанные зоны, состав которых близок к силицидам с минимальным содержанием кремния: W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> или W<sub>3</sub>Si. Это обусловлено малой толщиной кремнийсодержащего слоя ( $t_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 1,51 \text{ нм}$ ), которая сопоставима с толщиной W ( $t_{\text{W}} = 1,5 \text{ нм}$ ). При этом не весь кремний взаимодействует с вольфрамом, о чем свидетельствует наличие рефлексов силицида магния на электронной микродифракционной картине от поперечного среза (рис. 2б).

В МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 14,2 нм толщина слоя Mg<sub>2</sub>Si значительно превышает толщину W ( $t_{\text{W}} = 5,8 \text{ нм}$ ,  $t_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 8,4 \text{ нм}$ ). В этом случае количество кремния не ограничивает формирование силицида вольфрама, обогащенного Si, а именно WSi<sub>2</sub>. Этот силицид имеет наибольшую отрицательную теплоту образования среди всех возможных силицидов в данной композиции:  $\Delta H_{298,15}^0(\text{W}_5\text{Si}_3) = -9,3 \text{ ккал/ат. металла}$  [17],  $\Delta H_{298,15}^0(\text{WSi}_2) = -22,2 \text{ ккал/ат. металла}$  [17],  $\Delta H_{298,15}^0(\text{Mg}_2\text{Si}) = -5,07 \text{ ккал/ат. металла}$  [18]. Таким образом, формирование силицидов вольфрама вместо силицида магния направленно на уменьшение свободной энергии системы.

Формирование силицида вольфрама на границе Mg<sub>2</sub>Si-W сопровождается обогащением слоя Mg<sub>2</sub>Si магнием. Хотя на микродифракционной картине от МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si в исходном состоянии магний не выявляется, однако в результате отжига МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si при  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  на микродифракционной картине появляется рефлекс, соответствующий 100 %-ой линии Mg (рис. 5).

Теоретически рассчитанная отражательная способность МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм на длине волны Mg- $\text{K}\alpha = 0,989 \text{ нм}$ , которое исследовалось в данной работе, с реальной структурой слоев составляет 30% (рис. 6). Это близко к расчетному значению

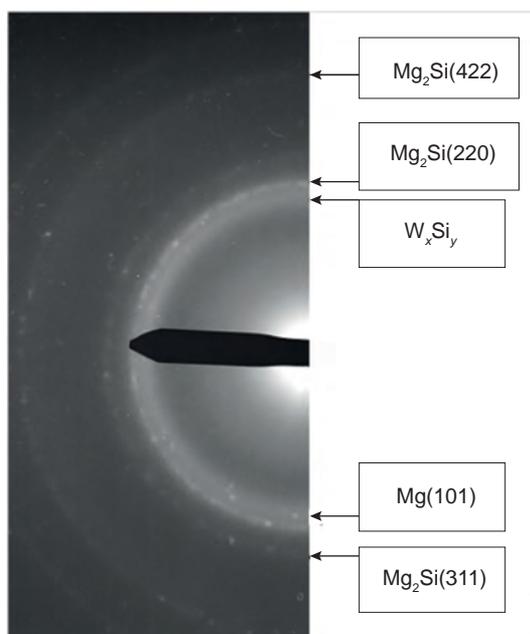


Рис. 5. Электронная микродифракция от поперечного среза МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм отожженного при  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$

отражательной способности МРЗ W/B<sub>4</sub>C — 29 % (рис. 6). Расчет отражательной способности МРЗ W/B<sub>4</sub>C выполнялся с учетом реальной структуры зеркала и оптимальным соотношением толщин слоев. Данные для расчета были взяты из работы [11]. Таким образом, отражательная способность неоптимизированного МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si находится на одном уровне с МРЗ W/B<sub>4</sub>C с оптимальной конструкцией.

Эффективность МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si и W/B<sub>4</sub>C с периодами  $\sim 3$  нм была оценена на рентгеновском спектральном приборе СПРУТ

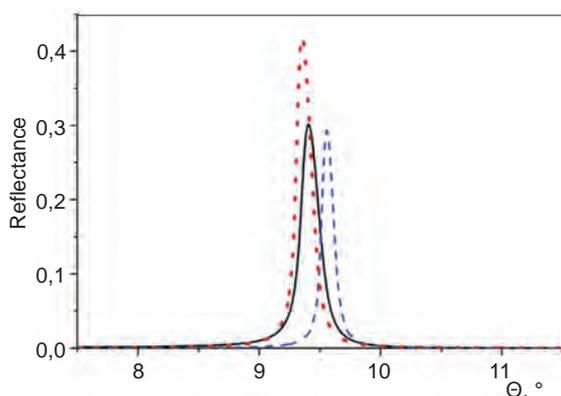
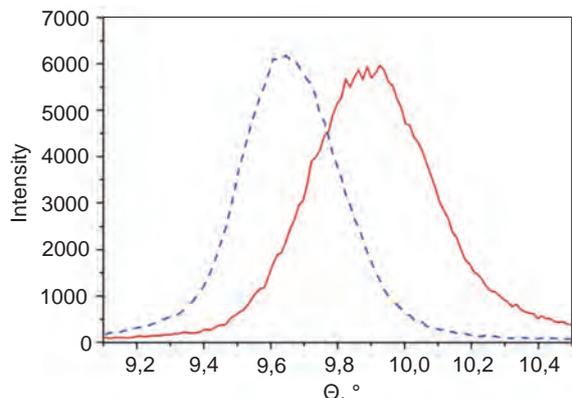
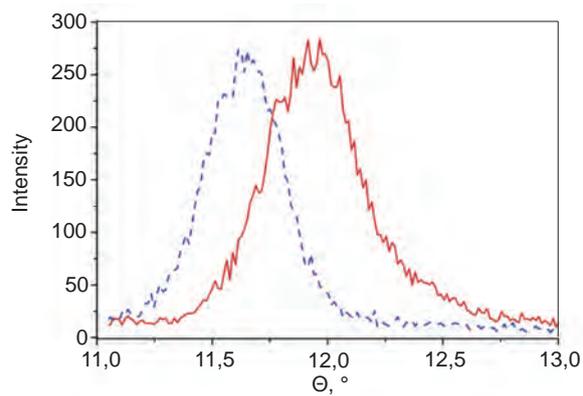


Рис. 6. Теоретически рассчитанный коэффициент отражения для МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм с учетом формирования перемешанных зон и с оптимальным соотношением толщин слоев (.....). Теоретический расчет коэффициента отражения для МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм, которое было исследовано в данной работе (—). Теоретический расчет коэффициента отражения для МРЗ W/B<sub>4</sub>C, с которым проводилось сравнение (-----)

[19]. Согласно проведенным измерениям отражательная способность МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si на длине волны Mg- $\kappa\alpha = 0,989$  нм находится на уровне с отражательной способностью МРЗ W/B<sub>4</sub>C (рис. 7а). Необходимо отметить, что полученные экспериментальные данные по соотношению интенсивностей МРЗ W/B<sub>4</sub>C и W/Mg<sub>2</sub>Si согласуются с теоретически рассчитанными (рис. 6).



а



б

Рис. 7. Эффективность МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si (—) в сравнении с МРЗ W/B<sub>4</sub>C (----) в излучении Mg- $\kappa\alpha$  — а, Na- $\kappa\alpha$  — б

На большей длине волны, соответствующей характеристическому излучению Na- $\kappa\alpha = 1,191$  нм, преимущество неоптимизированного МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si над МРЗ W/B<sub>4</sub>C составляет 5 относительных процентов.

Необходимо отметить, что при изготовлении МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si формирование перемешанных зон не учитывалось. Это повлияло на соотношение толщин слоев в МРЗ. Изготовление рентгеновского зеркала W/Mg<sub>2</sub>Si с оптимальным соотношением толщин слоев, согласно теоретическому расчету, приведет к повышению его отражательной способности на длине волны Mg- $\kappa\alpha = 0,989$  нм на 10 % (рис. 6).

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что метод магнетронного распыления обеспечивает возможность выращивания высокосовершенных МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом ~3 нм, что подтверждается данными малоугловой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии поперечных срезов. Среднеквадратичная шероховатость межслоевых границ раздела этих зеркал составляет ~0,3 нм, что вполне приемлемо для зеркал с таким периодом.

Важной особенностью формирования МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si является межслоевое взаимодействие в процессе изготовления, в результате которого в сильнопоглощающем слое образуется перемешанная зона на границе Mg<sub>2</sub>Si-W из силицида вольфрама, а слой Mg<sub>2</sub>Si обогащается магнием. Состав и ширина перемешанной зоны зависят от толщины слоев, составляющих период. Так, в исходном состоянии в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодом 3,1 нм формируется перемешанная зона, стехиометрический состав которой близок к силицидам вольфрама с наименьшим содержанием кремния: W<sub>3</sub>Si и/или W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. При увеличении периода МРЗ до 14,2 нм состав перемешанной зоны меняется и на межслоевых границах формируется силицид вольфрама с составом близким к WSi<sub>2</sub>. Моделирование экспериментальных спектров малоугловых рентгеновских дифракций свидетельствует о том, что плотности перемешанных зон в МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si с периодами 3,1 нм и 14,2 нм составляют 16,1 г/см<sup>3</sup> и 8,2 г/см<sup>3</sup> соответственно. Переход от силицида магния к силициду вольфрама обусловлен стремлением системы к понижению свободной энергии за счет усиления межатомных связей у соединений с большей отрицательной теплотой образования.

Показано, что отражательная способность неоптимизированного МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si находится на уровне с МРЗ W/B<sub>4</sub>C на длине волны Mg-Kα = 9,89 нм. На длине волны Na-Kα = 1,191 нм преимущество неоптимизированного МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si над МРЗ W/B<sub>4</sub>C составляет 5 %. Согласно расчетам оптимизация соотношения толщин слоев рентгеновского зеркала W/Mg<sub>2</sub>Si с учетом формирования перемешанных зон повысит его отражательную способность на 10 % на длине волны 9,89 нм.

Представленные результаты свидетельствуют о перспективности использования короткопериодных МРЗ W/Mg<sub>2</sub>Si в рентгеноспектральном анализе для определения таких элементов, как Mg, Na, F, O.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Spiller E. Low-Loss Reflection Coatings Using Absorbing Materials // *Appl. Phys. Lett.* — 1972. — Vol. 20, No. 9. — P. 365–367.
2. Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. — М.: «Наука», 1982. — 376 с.
3. Yongwei Dong. The *x*-ray timing and polarization satellite — 1, 2, 3: uncovering the mysteries of black holes and extreme physics in the universe // *Proc. of SPIE.* — 2014. — Vol. 9144. — P. 914430-1–914430-7.
4. David L. Windt. Reduction of stress and roughness by reactive sputtering in W/B<sub>4</sub>C *X*-ray multilayer films // *Proc. of SPIE.* — 2007. — Vol. 6688. — P. 66880R-1–66880R-10.
5. Kristin K. Madsen, Fiona A. Harrison, Peter H. Mao, Finn E. Christensen, Carsten P. Jensen, Nicolai Brejnholt, Jason Koglin, Michael J. Pivovarov. Optimizations of Pt/SiC and W/Si multilayers for the Nuclear Spectroscopic Telescope Array // *Proc. of SPIE.* — 2009. — Vol. 7437. — P. 743716-1–743716-11.
6. Michaelsen C., Ricardo P., Anders D. Improved graded multilayer mirrors for XRD applications // *Adv. X-Ray Anal.* — 2000. — Vol. 42. — P. 308–320.
7. <http://cxro.lbl.gov/>
8. Platonov Y., Kazuaki Shimizu, Hiroshi Kobayashi, Gary Fournier, Jim Rodriguez. Mg<sub>2</sub>Si-based multilayer XRF analyzers with two- and three-layer structure design // *Adv. X-Ray Anal.* — 2009. — Vol. 52. — P. 129–134.
9. Першин Ю. П., Девизенко А. Ю., Мамон В. В., Чумак В. С., Кондратенко В. В. Структура, фазовый состав и модель роста аморфных многослойных рентгеновских зеркал W-Si, изготовленных методом магнетронного распыления // *ЖФИП.* — 2016. — Т. 1, № 1. — С. 27–41.
10. Решетняк Е. Н., Малыхин С. В., Першин Ю. П., Пугачев А. Т. Рентгенографический анализ периодических пленочных композиций W/Si // *Вопросы атомной науки и техники.* — 2003. — № 3. — С. 161–167.

11. Копылец И. А., Кондратенко В. В., Зубарев Е. Н., Рошупкин Д. В. Особенности формирования короткопериодных многослойных композиций W/B<sub>4</sub>C // ЖТФ. — 2012. — Т. 82, вып. 12. — С. 101–107.
12. Pierre Boher, Philippe Houdy, Kuhne M., Muller P., Barchewitz R., Delaboudiniere P., David Smith. Tungsten/Magnesium Silicide Multilayers for Soft X-Ray Optics // J. X-ray Sci. Technol. — 1992. — Vol. 3, No. 2. — P. 118–132.
13. <http://sci-progs.com/>
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н. П. Лякишева. — М.: «Машиностроение», 2001, Т. 3, Книга 1. — 872 с.
15. Конотопский Л. Е., Копылец И. А., Севрюкова В. А., Зубарев Е. Н., Кондратенко В. В. Особенности роста наноразмерных слоев Mg<sub>2</sub>Si в многослойных рентгеновских зеркалах Si/Mg<sub>2</sub>Si // J. Nano- Electron. Phys. — 2016. — Т. 8, № 2. — С. 02021-1–02021-6.
16. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: «Металлургия», 1986. — 928 с.
17. Мьюрарка Ш. Силициды для СБИС. — М.: «Мир», 1986. — 176 с.
18. <http://www.ukrrentgen.kharkiv.com/>
- Vol. 7437. — P. 743716-1–743716-11.
6. Michaelsen C., Ricardo P., Anders D. Improved graded multilayer mirrors for XRD applications // Adv. X-Ray Anal. — 2000. — Vol. 42. — P. 308–320.
7. <http://cxro.lbl.gov/>
8. Platonov Y., Kazuaki Shimizu, Hiroshi Kobayashi, Gary Fournier, Jim Rodriguez. Mg<sub>2</sub>Si-based multilayer XRF analyzers with two- and three-layer structure design // Adv. X-Ray Anal. — 2009. — Vol. 52. — P. 129–134.
9. Pershin Yu. P., Devizenko A. Yu., Mamon V. V., Chumak V. S., Kondratenko V. V. Struktura, fazovyy sostav i model' rosta amorfnykh mnogoslujnykh rentgenovskih zerkal W-Si, izgotovlennykh metodom magnetronnogo raspyleniya // ZhFIP. — 2016. — Vol. 1, No. 1. — P. 27–41.
10. Reshetnyak E. N., Malyhin S. V., Pershin Yu. P., Pugachev A. T. Rentgenograficheskij analiz periodicheskikh plenochnykh kompozicij W/Si // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. — 2003. — No. 3. — P. 161–167.
11. Kopylec I. A., Kondratenko V. V., Zubarev E. N., Roschupkin D. V. Osobennosti formirovaniya korotkoperiodnykh mnogoslujnykh kompozicij W/B<sub>4</sub>C // ZhTF. — 2012. — Vol. 82, vyp. 12. — P. 101–107.
12. Pierre Boher, Philippe Houdy, Kuhne M., Muller P., Barchewitz R., Delaboudiniere P., David Smith. Tungsten/Magnesium Silicide Multilayers for Soft X-Ray Optics // J. X-ray Sci. Technol. — 1992. — Vol. 3, No. 2. — P. 118–132.
13. <http://sci-progs.com/>
14. Diagrammy sostoyaniya dvojnykh metallicheskih sistem. Spravochnik / Pod red. N. P. Lyakisheva. — M.: «Mashinostroenie», 2001, Vol. 3, Kniga 1. — 872 p.
15. Konotopskij L. E., Kopylec I. A., Sevryukova V. A., Zubarev E. N., Kondratenko V. V. Osobennosti rosta nanorazmernih sloev Mg<sub>2</sub>Si v mnogoslujnykh rentgenovskih zerkalah Si/Mg<sub>2</sub>Si // J. Nano- Electron. Phys. — 2016. — Т. 8, No. 2. — P. 02021-1–02021-6.
16. Svoystva, poluchenie i primenenie tugoplavkih soedinenij. Spravochnik / Pod red. T. Ya. Kosolapovoj. — M.: «Metallurgiya», 1986. — 928 p.
17. M'yurarka Sh. Silicidy dlya SBIS. — M.: «Mir», 1986. — 176 p.
18. <http://www.ukrrentgen.kharkiv.com/>

## REFERENCES

1. Spiller E. Low-Loss Reflection Coatings Using Absorbing Materials // Appl. Phys. Lett. — 1972. — Vol. 20, No. 9. — P. 365–367.
2. Blohin M. A., Shvejcer I. G. Rentgenospektral'nyj spravochnik. — M.: «Nauka», 1982. — 376 p.
3. Yongwei Dong. The x-ray timing and polarization satellite — 1, 2, 3: uncovering the mysteries of black holes and extreme physics in the universe // Proc. of SPIE. — 2014. — Vol. 9144. — P. 91443O-1–91443O-7.
4. David L. Windt. Reduction of stress and roughness by reactive sputtering in W/B<sub>4</sub>C X-ray multilayer films // Proc. of SPIE. — 2007. — Vol. 6688. — P. 66880R-1–66880R-10.
5. Kristin K. Madsen, Fiona A. Harrison, Peter H. Mao, Finn E. Christensen, Carsten P. Jensen, Nicolai Brejnholt, Jason Koglin, Michael J. Pivovarov. Optimizations of Pt/SiC and W/Si multilayers for the Nuclear Spectroscopic Telescope Array // Proc. of SPIE. — 2009. —