

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЧАСТИЦ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

PACS numbers: 07.85.Fv, 61.05.Cp, 68.65.Ac, 81.15.Cd

Изменение структуры и оптических свойств многослойных рентгеновских зеркал C/Si при нагреве

И. А. Журавель, Е. А. Бугаев, Д. Л. Воронов*, В. В. Кондратенко

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина
*Lawrence Berkeley National Laboratory,
1 Cyclotron Road,
94720 Berkeley, CA, USA*

Проведено исследование влияния отжига в диапазоне 300–1050°C на структуру и рентгенооптические свойства многослойных наноразмерных рентгеновских зеркал C/Si. Структурная модель, полученная в результате обработки данных малоугловой рентгеновской дифракции, позволила рассчитать отражающую способность многослойного рентгеновского зеркала C/Si в диапазоне длин волн вакуумного ультрафиолета при температурах отжига до 800°C. Полученные с использованием синхротронного источника оптические характеристики зеркала в точности соответствуют расчётным. На длине волны $\lambda = 22,7$ нм коэффициент отражения составил $R = 22,5\%$ при спектральном разрешении $\Delta\lambda = 0,9$ нм. Выявлено, что при отжиге коэффициент отражения на фиксированной длине волны падает, что связано с изменением периода многослойного зеркала. При этом пиковый коэффициент отражения с увеличением температуры растёт. Многослойные зеркала C/Si, которые используются при повышенных температурах до 800°C включительно, требуют предварительной термообработки.

Виконано дослідження впливу відпалу в діапазоні 300–1050°C на структуру та рентгенооптичні властивості багатошарових нанорозмірних рентгенівських дзеркал C/Si. Структурна модель, яку було одержано внаслідок оброблення даних малокутової Рентгенової дифракції, уможливила розрахувати відбивну здатність багатошарового рентгенівського дзеркала C/Si в діапазоні довжин хвиль вакуумного ультрафіолету при температурах відпалу до 800°C. Одержані із застосуванням синхротронного джерела оптичні характеристики дзеркала точно відповідають розрахунковим. На довжині хвилі $\lambda = 22,7$ нм коефіцієнт відбивання склав $R = 22,5\%$ при спектральному розрізненні $\Delta\lambda = 0,9$ нм. Виявлено, що при відпалі коефі-

цієнт відбивання на фіксованій довжині хвилі падає, що пов'язано зі змінною періоду багат шарового дзеркала. При цьому піковий коефіцієнт відбивання зі збільшенням температури зростає. Багат шарові дзеркала C/Si, що використовуються при підвищених температурах до 800°C включно, потребують попереднього термооброблення.

Study of annealing influence on structure and X-ray optical properties of nanoscale C/Si-multilayer X-ray mirrors is carried out within the 300–1050°C temperature range. Structure model obtained from low-angle X-ray diffraction data processing made possible a calculation of reflectivity of C/Si-multilayer mirror for vacuum ultraviolet wavelength range at annealing temperatures lower than 800°C. Optical characteristics of the mirror measured, using synchrotron source, exactly correspond to calculated ones. The reflectivity is $R=22.5\%$ and spectral resolution is $\Delta\lambda=0.9$ nm for wavelength $\lambda=22.7$ nm. As revealed, the reflectivity on fixed wavelength decreases during annealing due to changing of the mirror period. Meanwhile, peak reflectivity increases with temperature. C/Si-multilayer mirrors used at elevated temperatures up to 800°C require heat pre-treatment.

Ключевые слова: многослойное рентгеновское зеркало, межслоевое взаимодействие, термостабильность, вакуумный ультрафиолет, коэффициент отражения.

(Получено 17 апреля 2013 г.; окончат. вариант — 6 июня 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Высокая отражательная способность при нормальном падении в диапазонах длин волн мягкого рентгеновского излучения и вакуумного ультрафиолета (ВУФ) может быть обеспечена с помощью многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) [1]. Такие зеркала представляют собой пленочную композицию, состоящую из периодических слоев двух различных материалов. Данные материалы выбираются из соображений максимальной разности их показателей преломления при минимально возможном поглощении на рабочей длине волны [1].

Часть спектрального диапазона, ограниченного длинами волн 17–35 нм, представляет интерес в связи с проведением работ по диагностике плазмы, а также для астрофизических исследований. Этот диапазон содержит наиболее интенсивные линии ионов практически всех важнейших в астрофизической плазме элементов, таких как He, Fe, Ca, Si и O [2, 3].

Многослойные рентгеновские зеркала для данного диапазона длин волн применяются как в виде отдельных оптических элементов, так и для создания оптических систем, например, объектива Шварцшильда [4]. С их помощью проводятся исследования Солнца [5, 6] и атмосферы планет Солнечной системы: Марса [7], Меркурия

[8] и других.

Для изготовления многослойных зеркал для длин волн 17–35 нм используются различные пары материалов: Si/B₄C [9], C/Si и SiC/Si [10], SiC/Mg [11], SiC/Al [12] и некоторые другие. Зеркала SiC/Mg обеспечивают наиболее высокий коэффициент отражения для длин волн свыше 25 нм (25 нм — $L_{2,3}$ -край поглощения магния [13]). Также многообещающей выглядит пара материалов SiC/Al.

Вместе с тем оптические характеристики многослойных зеркал для мягкого рентгеновского и ВУФ диапазонов ограничиваются реальной структурой многослойных композиций. Это касается в первую очередь шероховатости межслоевых границ и образования перемешанных зон вследствие взаимной диффузии, обусловленной взаимодействием компонентов, из которых состоят зеркала. Наличие таких дефектов приводит к ухудшению оптических свойств. Необходимо отметить, что в многослойных композициях с ростом температуры могут развиваться процессы межслоевого взаимодействия, происходить структурно-фазовые превращения. В результате происходит изменение периода зеркала, соотношения оптических констант и плотности материалов слоев, развитие шероховатости и, как следствие, ухудшение оптических свойств [14–17]. В зеркалах Mg/Si уже при 300°C отражательная способность существенно снижается, а при 500°C падает практически до нуля [11], что связано с образованием MgSi₂ в результате межслоевого взаимодействия. В зеркалах SiC/Al при нагреве до 300°C отражательная способность существенно снижается за счет развития шероховатости вследствие неоднородного роста зерен алюминия. Учитывая, что многослойные зеркала для данного волнового диапазона могут работать в открытом космосе при условиях значительного перепада температур, исследование термостабильности их оптических свойств и структуры является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры на оптические свойства и структурные превращения в многослойных рентгеновских зеркалах C/Si. Углерод, кремний и образуемое ими химическое соединение SiC являются тугоплавкими материалами. Между ними отсутствует заметная растворимость в твердом состоянии. Это позволяет предположить повышенную стойкость многослойной системы C/Si к структурным изменениям и возможность сохранения оптических свойств при нагреве.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многослойные периодические композиции C/Si наносились методом магнетронного распыления на постоянном токе в среде аргона. В качестве подложек использовались стекло и плавленый кварц со среднеквадратичной шероховатостью 0,4–0,5 нм. На кварц наноси-

лись образцы, предназначенные для отжига, так как кварц обладает высокой, более 1700°C , температурой плавления. Стеклянные подложки использовались для изготовления зеркал, предназначенных для измерения оптических свойств на синхротроне. Мишени представляли собой диски графита (99,99%) и кремния (99,999%) диаметром 100 мм. Вакуумная камера предварительно прогревалась и откачивалась до давления 10^{-3} Па, давление аргона во время осаждения составляло 0,27 Па. Толщина слоев определялась временем экспозиции над мишенями исходя из скоростей осаждения 0,08 и 0,1 нм/с для С и Si соответственно. Подложка перед осаждением очищалась пучком ионов аргона ($U \cong 1000$ В, $I = 7$ мА, $t = 10$ мин). В процессе нанесения многослойного покрытия температура подложки не превышала 50°C .

Съемка кривых малоугловой рентгеновской дифракции проводилась в $\theta/2\theta$ -геометрии на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (0,15406 нм). Расходимость пучка 0,1 мрад обеспечивалась кососрезанным кремниевым (110) монохроматором. Подгонка экспериментальных кривых проводилась в программе X-Ray Calc, расчет в которой основан на методе рекуррентных соотношений [18, 19] с использованием формул Френеля [20].

Для получения электронно-микроскопических изображений поперечных срезов и электронной микродифракции использовался просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У с ускоряющим напряжением 100 кВ.

Отжиг образцов проводился в вакуумной печи, оснащенной шестью галогенными лампами мощностью 500 Вт при давлении $\sim 10^{-3}$ Па, в диапазоне температур $300\text{--}1050^{\circ}\text{C}$. Продолжительность каждого отжига составляла 2 часа. После каждого отжига проводилась съемка кривой малоугловой рентгеновской дифракции.

Измерения отражательной способности многослойных зеркал С/Si для ВУФ диапазона проводилась при помощи синхротронного источника The Advanced Light Source в Lawrence Berkeley National Laboratory для угла скольжения 85° . Подгонка зависимостей экспериментальной отражательной способности от длины волны и расчет влияния отжига на оптические свойства многослойного зеркала проводились в программе IMD [21].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали предварительно проведенные электронно-микроскопические исследования поперечных срезов в исходном состоянии, многослойные зеркала С/Si представляют собой четырехслойную пленочную композицию, в которой слои аморфного кремния и углерода разделены аморфными перемешанными зонами С/Si и Si/C [22]. Эти данные о конструкции многослойного покрытия, полу-

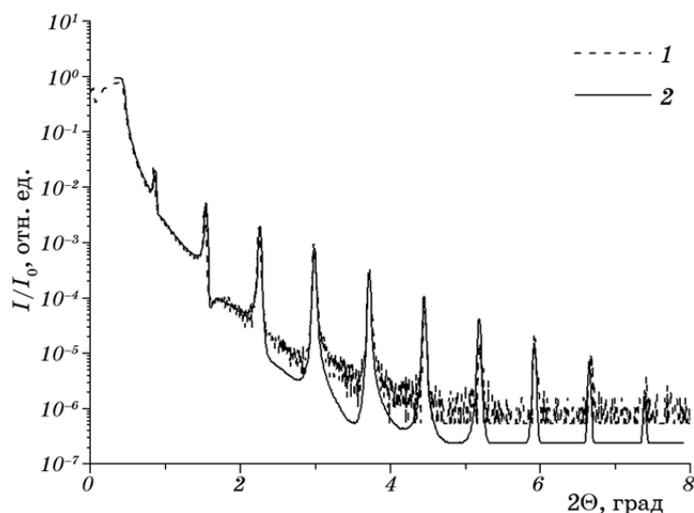


Рис. 1. Экспериментальная (1) и подгоночная (2) кривые малоугловой рентгеновской дифракции многослойной периодической композиции C/Si ($d = 12$ нм, $N = 25$, $\Gamma \approx 0,3$).

ченные нами ранее, были использованы для построения расчетной дифракционной кривой отражения ($\lambda = 0,154$ нм) для многослойного рентгеновского зеркала с периодом $d = 12$ нм, отношением толщины слоя углерода к периоду $\Gamma \approx 0,3$ и числом периодов $N = 25$.

Сравнение экспериментальной и расчетной кривых малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 1) позволило количественно оценить подгоночные параметры, характеризующие многослойную композицию — толщину и плотность слоев и среднеквадратичную шероховатость границ раздела (табл. 1). Толщина перемешанных зон составила $\approx 0,6$ нм, что согласуется с данными электронно-микроскопических исследований [22]. Плотности перемешанных зон на соседних границах раздела различны, и обе они ниже табличного значения $3,2$ г/см³ для массивного SiC, единственного су-

ТАБЛИЦА 1. Толщина, плотность и шероховатость слоев многослойного зеркала C/Si на длину волны $\lambda = 22,7$ нм в исходном состоянии.

Число периодов N	Слой	Толщина слоя z , нм	Плотность ρ , г/см ³	Шероховатость σ , нм
20	C	7,06	2,12	0,75
	Si + C	0,65	2,75	0,34
	Si	6,73	2,27	0,50
	Si + C	0,60	2,40	0,73

ществующего в этой системе карбида [23]. Границы раздела имеют шероховатость в пределах 0,35–0,8 нм, что приемлемо для зеркал с таким периодом [1].

Проведенные на синхротронном источнике исследования оптических свойств (рис. 2) подтвердили, что в исходном состоянии данное многослойное зеркало на длине волны $\lambda = 22,7$ нм обладает достаточно высокой отражательной способностью ($R = 22,5\%$) и спектральным разрешением $\Delta\lambda = 0,9$ нм.

Построение теоретической кривой отражения исследуемого образца на рабочей длине волны ($\lambda = 22,7$ нм) показало, что хорошее совпадение теоретической и экспериментальной кривых наблюдается при использовании тех же значений толщины, плотности слоев и межслоевой шероховатости, что и при моделировании малоуглового рентгеновского спектра (рис. 1). Таким образом, одна и та же модель конструкции зеркала обеспечивает хорошее совпадение теоретической и экспериментальной кривых отражения при подгонке как данных малоугловой рентгеновской дифракции, так и отражательной способности в ВУФ диапазоне. Подгоночные параметры кривых малоугловой рентгеновской дифракции рентгеновского зеркала после термического воздействия были использованы для оценочного расчета оптических свойств на рабочей длине волны.

Моделирование спектров малоугловой рентгеновской дифракции позволило установить изменение шероховатости межслоевых границ раздела, толщину и плотность слоев исследуемого зеркала в зависимости от температуры отжига. Малоугловая рентгеновская дифракция наблюдалась до $T = 1000^\circ\text{C}$ (рис. 3), однако подгонка кривых малоугловой рентгеновской дифракции проводилась до

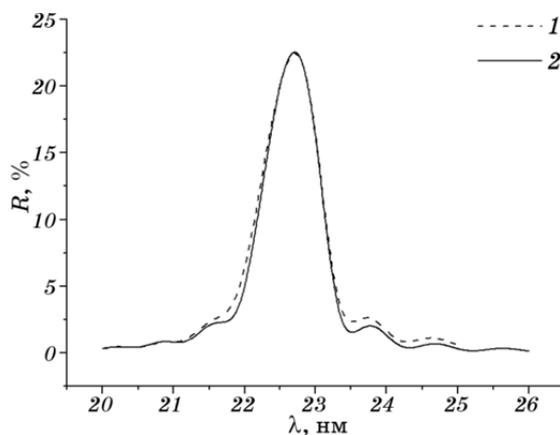


Рис. 2. Экспериментальная (1) и подгоночная (2) кривые отражательной способности многослойной периодической композиции C/Si ($d = 12$ нм, $N = 25$, $\Gamma \approx 0,3$).

температуры 800°C включительно.

При более высоких температурах четырехслойная модель структуры оказалась неприменимой. Нарушение однородности слоев в результате структурно-фазовых превращений и возрастание шероховатости межслоевых границ не позволяет применять формулы Френеля, на которых основано построение дифракционных кривых.

На рисунке 4 приведены зависимости подгоночных параметров, характеризующих многослойную композицию, от температуры отжига. С ростом температуры возрастает толщина перемешанных

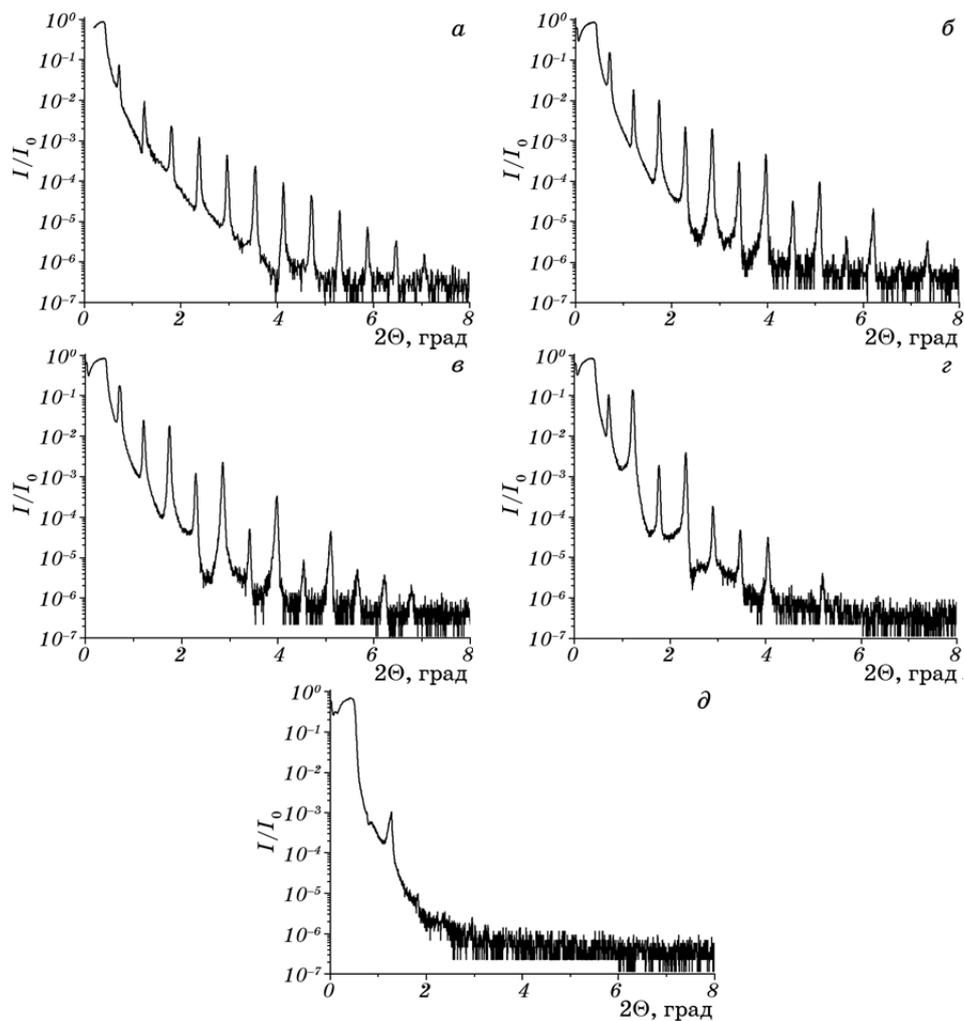


Рис. 3. Спектры малоугловой рентгеновской дифракции пленочной композиции C/Si ($d = 15$ нм) в исходном состоянии (а) и при различных температурах отжига: 600°C (б), 800°C (в), 900°C (г) и 1000°C (д).

зон и слоя углерода. Толщина слоя кремния при этом уменьшается на 1,4 нм (рис. 4, а).

Суммарным итогом является то, что период зеркала возрастает до температуры 700°C, после чего происходит его уменьшение (рис. 4, б). Одновременно с ростом температуры наблюдается увеличение плотности перемешанных зон. Плотность кремния заметно не изменяется, а плотность слоев углерода уменьшается на 2% (рис. 4, в). Такое изменение конструкции зеркала обусловлено несколькими процессами. С одной стороны в результате межслоевого взаимодействия (диффузии кремния) растут перемешанные зоны, увеличивается их плотность. При этом толщина слоя кремния естественно уменьшается.

С другой стороны наблюдаемое увеличение толщины слоя углерода может быть связано с процессом графитизации. Кремний также как и переходные металлы оказывает каталитическое действие на этот процесс [24]. В пользу графитизации свидетельствует также уменьшение плотности углеродных слоев.

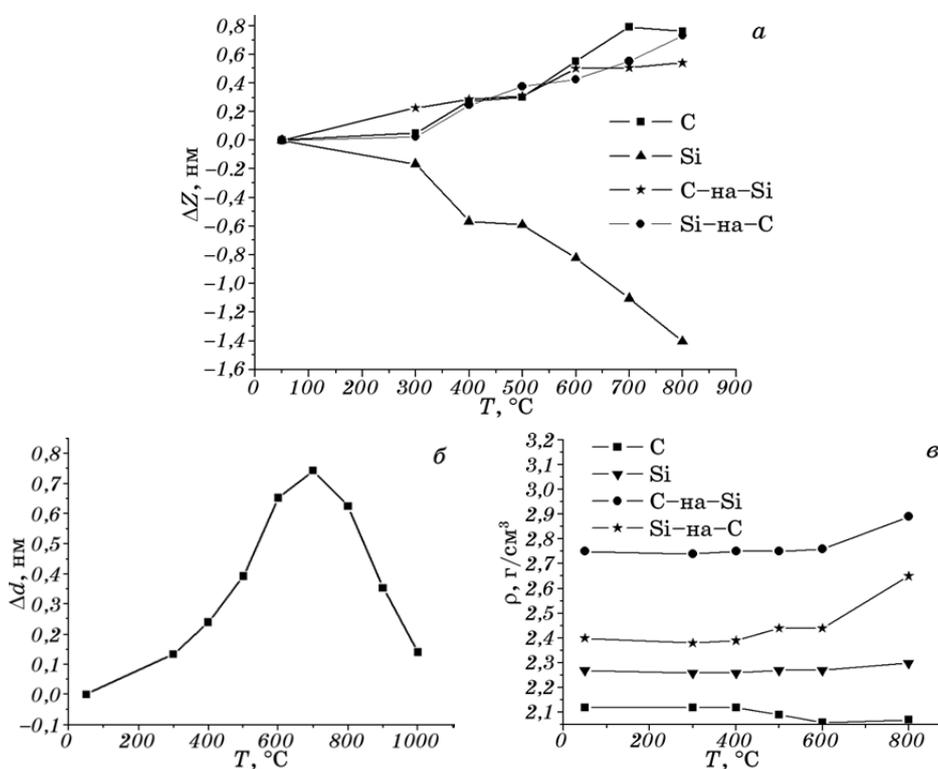


Рис. 4. Изменение толщин слоев (а), периода (б) и плотностей слоев (в) в многослойной периодической композиции C/Si в зависимости от температуры отжига.

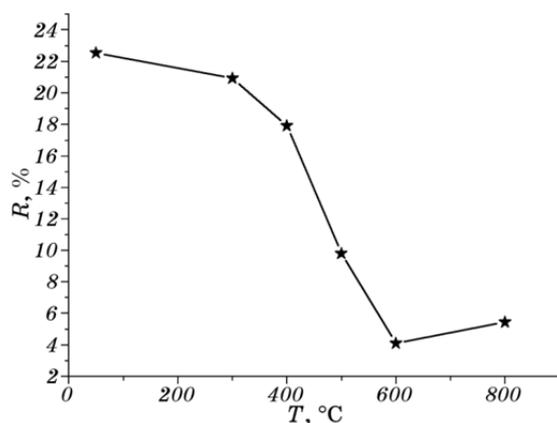


Рис. 5. Расчет изменения отражательной способности многослойного рентгеновского зеркала C/Si на рабочей длине волны $\lambda = 22,7$ нм при отжиге.

Изменение шероховатости границ раздела с ростом температуры в пределах точности определения не имеет ярко выраженной зависимости, чтобы оказывать заметное влияние на оптические свойства зеркала на рабочей длине волны.

Расчет коэффициента отражения многослойного рентгеновского зеркала C/Si с периодом 12 нм на длине волны $\lambda = 22,7$ нм приведен на рис. 5. Изменение периода зеркала на 0,4 нм приводит к снижению коэффициента отражения при 500°C более чем в 2 раза за счет нарушения Брэгговского условия дифракции. Вместе с тем, если построить (см. рис. 6) расчетную дифракционную кривую для длин

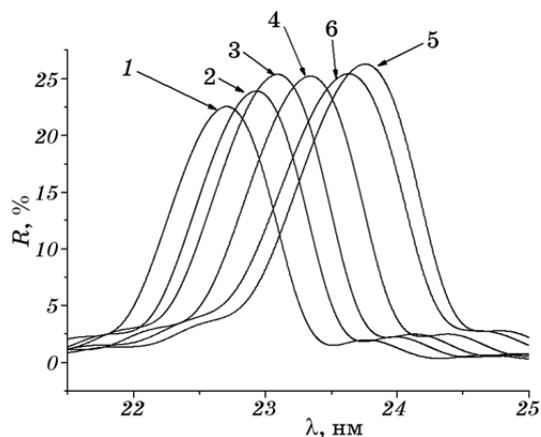


Рис. 6. Расчетные кривые отражательной способности многослойного рентгеновского зеркала C/Si в исходном состоянии (1) и при температурах 300°C (2), 400°C (3), 500°C (4), 600°C (5), 800°C (6).

волн соответствующих новому (изменившемуся) периоду, то видно, что у отожженных зеркал вплоть до 800°C включительно коэффициент отражения не только не уменьшается, а даже несколько возрастает. Причиной этого является увеличение оптического контраста за счет изменения плотности слоев, а также уменьшения влияния шероховатости при переходе в более длинноволновую часть спектра.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что нагрев МРЗ С/Si до 800°C сопровождается межслоевым взаимодействием, которое приводит к увеличению толщины перемешанных зон и уменьшению толщины слоя кремния. Толщина слоя углерода при этом возрастает в результате начала процесса графитизации. Наблюдается возрастание плотности перемешанных зон и уменьшение плотности углерода. Главным итогом структурно-фазовых превращений является уменьшение периода зеркала и, как следствие, падение коэффициента отражения на заданной длине волны при фиксированном угле падения. В то же время высокая периодичность слоев и исходный уровень межслоевой шероховатости сохраняются, что обеспечивает поддержание коэффициента отражения на уровне исходного состояния в ВУФ спектральном диапазоне. Почти двукратное увеличение толщины перемешанных зон оказывает положительное влияние на коэффициент отражения. Полученные данные о структурно-фазовых превращениях в МРЗ С/Si при нагреве позволяют заранее планировать конструкцию зеркала в исходном состоянии таким образом, чтобы в результате отжига его период соответствовал заданной длине волны. Таким образом, предварительно отожженные МРЗ С/Si с коэффициентом отражения $\cong 22\%$ могут успешно использоваться в диапазоне длин волн 17–35 нм при нагреве до 800°C.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Spiller, *Soft X-Ray Optics* (Washington: SPIE Optical Engineering Press: 1994).
2. И. Л. Бейгман, С. А. Боженков, И. А. Житник, С. В. Кузин, И. Ю. Толстихина, А. М. Урнов, *Письма в Астрономический журнал*, **31**, № 1: 39 (2005).
3. С. В. Шестов, С. А. Боженков, И. А. Житник, С. В. Кузин, А. М. Урнов, И. Л. Бейгман, Ф. Ф. Горяев, И. Ю. Толстихина, *Письма в Астрономический журнал*, **34**, № 1: 38 (2008).
4. X. Wang, Y. Huang, B. Mu, S. Yi, L. Jiang, J. Zhu, Z. Wang, H. Liu, L. Cao, Y. Gu, and P. He, *Optik*, **123**, No. 11: 947 (2012).
5. M. Suman, M. G. Pelizzo, D. L. Windt, and P. Nicolosi, *Appl. Optics*, **48**, No. 29: 5432 (2009).

6. D. Berghmans, J. F. Hochedez, J. M. Defise, J. H. Lecat, B. Nicula, V. Slemzin, G. Lawrence, A. C. Katsyiannis, R. Van der Linden, A. Zhukov, F. Clette, P. Rochus, E. Mazy, T. Thibert, P. Nicolosi, M-G. Pelizzo, and U. Schühle, *Advances in Space Research*, **38**, No. 8: 1807 (2006).
7. M. Taguchi, H. Fukunishi, S. Watanabe, S. Okano, Y. Takahashi, and T. D. Kawahara, *Earth Planets Space*, **52**: 49 (2000).
8. I. Yoshikawa, T. Murachi, S. Kameda, A. Yamazaki, S. Okano, and M. Nakamura, *Proc. SPIE*, **5193**: 164 (2004).
9. F. Frassetto, D. Garoli, G. Monaco, P. Nicolosi, M. Pascolini, M. G. Pelizzo, V. Mattarello, A. Patelli, V. Rigato, A. Giglia, S. Nannarone, E. Antonucci, S. Fineschi, and M. Romoli, *Proc. SPIE*, **5901**: 59010L1 (2005).
10. D. L. Windt, S. Donguy, J. Seely, and B. Kjornrattanawanich, *Appl. Opt.*, **43**, No. 9: 1835 (2004).
11. J. Zhu, Z. Wang, Z. Zhang, F. Wang, H. Wang, W. Wu, S. Zhang, D. Xu, L. Chen, H. Zhou, T. Huo, M. Cui, and Y. Zhao, *Appl. Opt.*, **47**, No. 13: C310 (2008).
12. D. L. Windt and J. A. Bellotti, *Appl. Opt.*, **48**, No. 26: 4932 (2009).
13. <http://physics.nist.gov/xraytrans>
14. Е. А. Бугаев, А. Ю. Девизенко, Е. Н. Зубарев, В. А. Севрюкова, В. В. Кондратенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **31**, № 9: 1189 (2009).
15. Е. Н. Зубарев, *Успехи физических наук*, **181**, № 5: 491(2011).
16. S. Yulin, T. Feigl, T. Kuhlmann, N. Keiser, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, O. V. Poltseva, V. A. Sevryukova, A. Yu. Zolotaryov, and E. N. Zubarev, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 3: 1216 (2002).
17. E. N. Zubarev, A. V. Zhurba, V. V. Kondratenko, V. I. Pinegyn, V. A. Sevryukova, S. A. Yulin, T. Feigl, and N. Kaiser, *Thin Solid Films*, **515**: 7011 (2007).
18. D. T. Attwood and B. L. Henke, *Low Energy X-ray Diagnostics. AIP Conference Proceedings*, **75**: 280 (1981).
19. T. W. Barbee, *Opt. Eng.*, **25**, No. 8: 899 (1986).
20. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics. 2nd ed.* (New York: John Wiley and Sons: 1975).
21. D. L. Windt, *Comput. Phys.*, **12**: 360(1998).
22. I. O. Zhuravel, Ye. A. Bugayev, L. E. Konotopsky, E. M. Zubarev, V. A. Sevryukova, and V. Kondratenko, *Phys. Surf. Eng.*, **10**, No. 3: 314 (2012).
23. M. Hansen and K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys* (New York: McGraw-Hill: 1991).
24. C. K. Chung, C. W. Lai, C. C. Peng, and B. H. Wu, *Thin Solid Films*, **517**: 1101 (2008).