КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2024, том 69, № 1, с. 84–90

ПОВЕРХНОСТЬ, ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.23

К 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ Si И Be НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МНОГОСЛОЙНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ЗЕРКАЛА Cr/Sc

© 2024 г. А. В. Соломонов[1,*], С. С. Сахоненков[1], Е. О. Филатова[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

**E-mail: asolomonov78@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.04.2023 г
После доработки 10.04.2023 г.
Принята к публикации 08.06.2023 г.

Изучено влияние барьерных слоев Si и Be на процесс перемешивания тонких слоев многослойных рентгеновских зеркал на основе Cr и Sc в широком диапазоне температур методами рентгеновской рефлектометрии, рентгеновской дифракции, а также просвечивающей электронной микроскопии. Установлено, что отжиг системы Si/[Cr/Sc]$_{200}$ является катализатором процесса перемешивания. В образце, нагретом при температуре 450°C в течение 1 ч, происходит полное перемешивание слоев. Структура становится текстурированной с предпочтительной ориентацией [001] слоя Sc перпендикулярно подложке. Введение барьерного слоя Be в систему Si/[Cr/Sc]$_{200}$ ограничивает перемешивание слоев хрома и скандия при отжиге до 350°C, но при 450°C структура полностью деградирует. Бериллий в роли барьерного слоя предотвращает текстурирование и рост зерен в системе, но не препятствует процессу кристаллизации. Тонкая прослойка Si, вставленная между слоями Cr и Sc, ограничивает их перемешивание и сохраняет многослойность и аморфность системы при температурах до 450°C.

DOI: 10.31857/S0023476124010122, **EDN:** svdpfw

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятков лет интерес к многослойным рентгеновским зеркалам (**МРЗ**), применяемым в области экстремального ультрафиолетового (**ЭУФ**) излучения, связан с необходимостью усовершенствования ЭУФ-литографии для полупроводниковой отрасли. Главной проблемой МРЗ, используемых в ЭУФ-диапазоне, является расхождение теоретического и экспериментального коэффициентов отражения, поэтому исследования в данной области связаны как с глубоким пониманием процессов роста многослойных пленок, так и с использованием передовых технологий для сглаживания межслоевых областей. Последний факт чрезвычайно важен для дальнейшего развития технологии создания высококачественных структур с очень тонкими слоями, характеризующимися высокой отражательной способностью.

Особый интерес представляет диапазон длин волн “окна прозрачности воды” [1–4]. Многослойные материалы, созданные для работы в области энергии фотонов между *K*-краем поглощения кислорода 543 эВ и *K*-краем поглощения углерода 284 эВ, используют в роли оптических элементов в таких приложениях, как микроскопия высокого разрешения [5, 6], телескопы для изучения глубокого космоса [7], рентгеновский лазер на свободных электронах [8], рентгеновская спектроскопия с временным разрешением [9]. Поиск материалов и параметров многослойной структуры привел к заключению, что система, состоящая из комбинации слоев Cr и Sc толщиной менее 1 нм, наиболее перспективна для изготовления зеркал с максимальным коэффициентом отражения в этой части диапазона рентгеновского излучения [10, 11].

Расчеты указывают на то, что теоретическая отражательная способность многослойного зеркала Cr/Sc с ультратонкими слоями при нормальном падении в “водном окне” достигает 64% вблизи $L_{2,3}$-края поглощения Sc при 398 эВ [12]. Однако рекордная отражательная способность многослойного зеркала Cr/Sc, зафиксированная на сегодня, составляет 21% на длине волны 397.4 эВ [11].

Причина такого большого расхождения кроется в нескольких физических ограничениях, среди

которых наиболее важна чрезвычайно высокая чувствительность к несовершенствам границы раздела в системах с ультратонкими слоями. Согласно [11] межслоевая шероховатость незначительно растет с увеличением числа периодов – основным процессом формирования шероховатости скорее всего является зарождение кристаллитов в слоях металла. Известно, что в многослойных системах с периодом короче 1.8 нм Cr и Sc находятся в аморфном состоянии [13, 14]. Введение барьерного слоя B_4C или включение N позволяет достичь более высоких коэффициентов отражения [13, 15].

Большинство сфер применения МРЗ в диапазоне водного окна подразумевают воздействие мощных потоков излучения, а следовательно, нагрев системы, поэтому вопрос термической стабильности зеркал также является важным аспектом при выборе параметров зеркал, начиная с выбора пар материалов и заканчивая толщиной периода. Согласно [15–17] многослойная система Cr/Sc характеризуется довольно низкой термической стабильностью. Перемешивание слоев структуры начинается уже при 100°C, а при 500°C образуется смесь поликристаллов Cr и Sc, что приводит к ее полной деградации. Исследования [15] показывают, что введение барьерного слоя B_4C несколько улучшает коэффициент отражения МРЗ Si/[Cr/B_4C/Sc] и повышает его термическую стабильность по сравнению с системой без прослойки. Полученный результат указывает на необходимость дальнейших исследований с целью поиска оптимального материала в роли барьерного слоя в МРЗ Cr/Sc. В настоящей работе в качестве материалов барьерного слоя были изучены кремний и бериллий. Согласно [18–20] кремний оказывает сглаживающее воздействие на межслоевую шероховатость, что позволяет ожидать увеличения коэффициента отражения структуры. Бериллий был выбран из тех соображений, что он характеризуется самым высоким коэффициентом пропускания (больше, чем B_4C и Si).

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные структуры Si/$[Cr/Sc]_{200}$ и Si/$[Cr/BL/Sc]_{200}$ (BL – барьерный слой Be или Si) были синтезированы методом прямоточного магнетронного распыления. Во всех многослойных системах скандий расположен на поверхности. Номинальная толщина слоев хрома, скандия и барьерного слоя (Be или Si) составляла 0.7, 0.8 и 0.1 нм соответственно. Толщину слоев при напылении контролировали по скорости прохождения подложки над магнетронами. Все образцы были синтезированы путем осаждения тонких слоев на сверхполированные кремниевые пластины Si(100) со среднеквадратичной шероховатостью 0.1–0.2нм. В качестве рабочего газа был использован аргон с чистотой 99.998% при давлении 0.15 Па. Давление остаточных газов перед напылением было менее 10^{-4} Па. Индукция постоянного магнитного поля между полюсами составляла (4–7) × 10^{-2} Тл. Напряжение и ток разряда – 200 В и 300 мА соответственно. При таких параметрах скорость роста пленки была на уровне 0.11 нм/с. Все мишени представляли собой диски радиусом 75 мм и толщиной 5 мм. Расстояние между мишенью и подложкой составляло около 80 мм. Подробные параметры установок можно найти в [21].

Все многослойные структуры были измерены до и после отжига при различных температурах (250, 350 и 450°C) в течение 1 ч. Отжиг проводили в камере подготовки Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 Xi при давлении остаточных газов не больше 10^{-6} Па.

Исследования методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифракции были проведены на установке Bruker D8 DISCOVER ресурсного центра “Рентгенодифракционные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета. Источником излучения служила рентгеновская трубка с медным анодом (CuK_α = 8040 эВ). Монохроматизацию первичного пучка осуществляли при помощи четырехкристального асимметричного монохроматора Ge(022) с симметричным отражением. Сканирование по углу 2θ проводили в плоскости падения при фиксированном угле падения излучения, который составлял 0.4°.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) были проведены с использованием аналитического просвечивающего электронного микроскопа Carl Zeiss Libra 200 FE ресурсного центра “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета. Микроскоп оснащен высокоэффективным автоэмиссионным эмиттером и энергетическим Ω-фильтром для выполнения прецизионных измерений в режиме высокого разрешения. Подготовку ламелей для исследований в микроскопе осуществляли на установке FISCHIONE NanoMill (Model 1040) комплекса пробоподготовки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для понимания структуры многослойного зеркала Si/$[Cr/Sc]_{200}$ до изучения воздействия температуры был проведен анализ пространственного распределения элементов Cr и Sc методами ПЭМ и электронной спектроскопии с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Libra 200 FE.

Результаты, полученные методом ПЭМ (рис. 1а, 1б), демонстрируют многослойную структуру образцов, состоящую из слоев, обогащенных Cr (темные слои) и Sc (светлые слои). Более яркий слой (2.2 нм) на поверхности образца указывает на

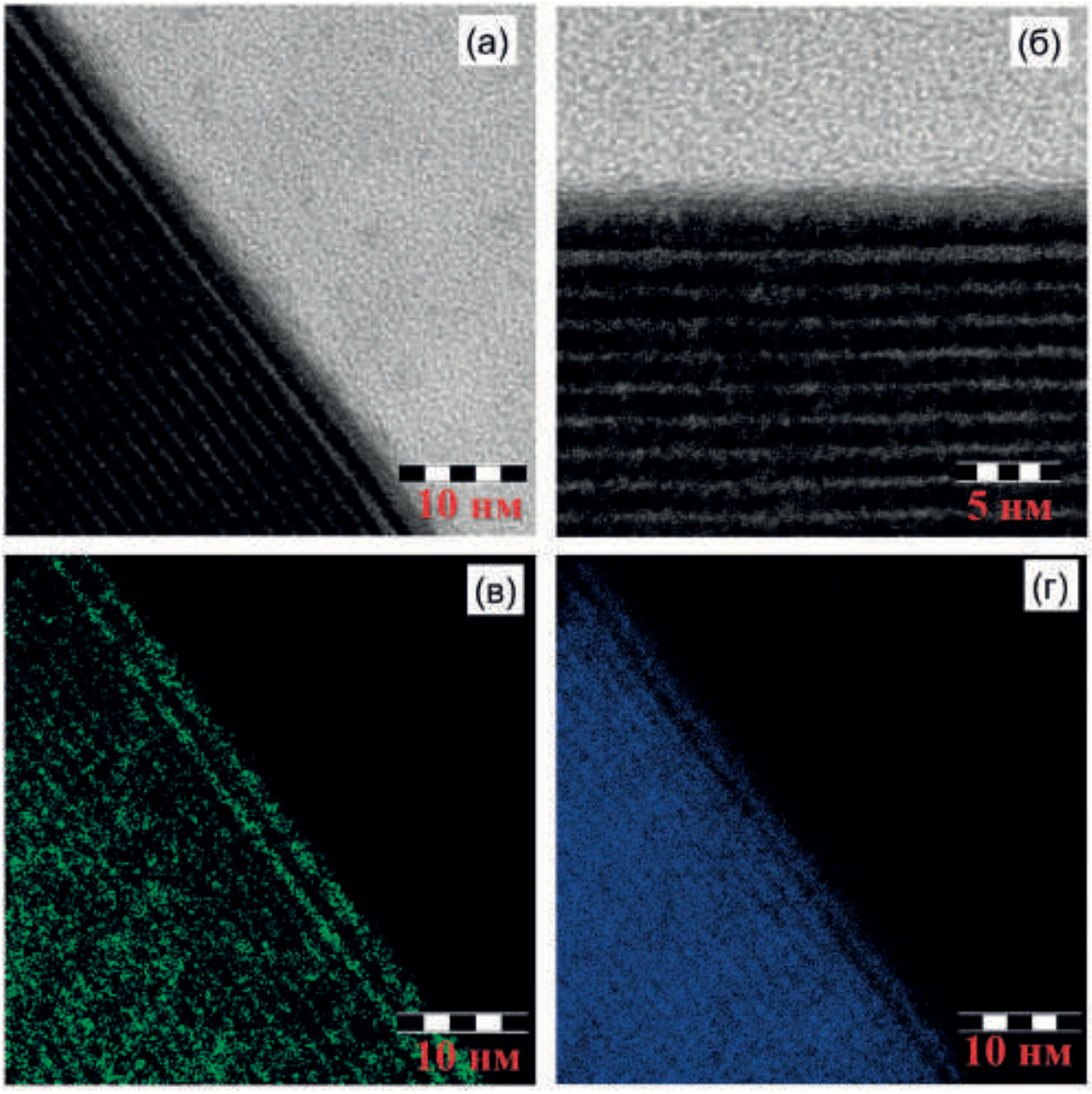

Рис. 1. Изображения образца Si/[Cr/Sc]$_{200}$, полученные методами ПЭМ с разным увеличением (а, б) и электронной спектроскопии на *L*-крае поглощения Sc (в) и Cr (г).

образование оксида скандия, также оксид скандия наблюдается под первым слоем Cr (1 нм). Изображения не содержат дифракционных контрастов, свидетельствующих о наличии кристаллических зерен. Таким образом, все слои аморфные. Следует также отметить, что видимые толщины слоев отличаются от номинальных значений (слой, обогащенный Cr, шире слоя, обогащенного скандием, а не наоборот). Учитывая, что Cr и Sc не образуют никаких соединений [22], можно предположить, что такое несоответствие обусловлено процессом перемешивания слоев хрома и скандия в процессе напыления.

Анализ карт распределения элементов Cr и Sc (рис. 1в, 1г) показывает, что скандий концентрируется вблизи четко выраженных областей-линий. В свою очередь, хром распределен практически по всей глубине и несколько меньшее

количество – в зонах распределения скандия, что также указывает на перемешивание слоев.

На рис. 2 приведены результаты исследования системы $Si/[Cr/Sc]_{200}$ в процессе отжига методом рентгеновской рефлектометрии. Следует отметить, что для отжига в камере Escalab размер исследуемого образца не может превышать 6 мм. Такое ограничение приводит к недооценке интенсивности кривой отражения в малоугловой области. Чтобы учесть данный факт, все кривые были нормированы на геометрический фактор [23]:

$$g(\theta) = \frac{\int_{-L/2\sin\theta}^{L/2\sin\theta} P(z)dz}{\int_{-L/2\sin\theta'}^{L/2\sin\theta'} P(z)dz},$$

где L – размер образца, θ' – значение θ, при котором $L\sin\theta = T$, T – размер источника, $P(z)$ – профиль луча. Был использован гауссовский профиль луча. Размер источника оценивается в 100 мкм.

Видно, что по мере отжига системы уменьшается ее отражательная способность. Также следует отметить образование двухвершинного (максимумы при $\theta \approx 2.8°$ и 2.9°) брэгговского пика при температуре 250°C, что указывает на два компонента многослойной структуры с разными периодами решетки. Один период совпадает с начальным периодом до отжига, а второй несколько меньше. Такое поведение структуры может быть объяснено тем, что часть многослойного покрытия, расположенная ближе к подложке, нагревалась быстрее, что привело к ее структурным изменениям и уменьшению периода. Кривая отражения образца, отожженного при 450°C, вообще не содержит пика Брэгга, что указывает на полное перемешивание слоев Cr и Sc (зеркало перестает быть многослойным).

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы МРЗ $Si/[Cr/Sc]_{200}$, отожженного при 350 и 450°C. Пики идентифицировали с помощью программы International Centre for Diffraction Data ICDD PDF2. Дифракционная картина соответствует картам № 00-17-714 и № 00-06-694 для α-скандия и хрома соответственно. Острый пик при 33° отвечает подложке Si(200). Как следует из дифрактограммы при 350°C, образец демонстрирует аморфную структуру, что согласуется с данными ПЭМ, приведенными выше. Повышение температуры до 450°C сопровождается появлением на дифракционной картине отражений, что свидетельствует о кристаллизации структуры. Отметим, что сопоставление дифракционной картины образца $Si/[Cr/Sc]_{200}$ со стандартами для скандия и хрома выявляет несколько различий. Прежде всего соотношение интенсивности пиков 101 и 002 сильно нарушено в случае системы Cr/Sc в сторону увеличения интенсивности пика 002, что указывает на текстурирование образца. Это свидетельствует

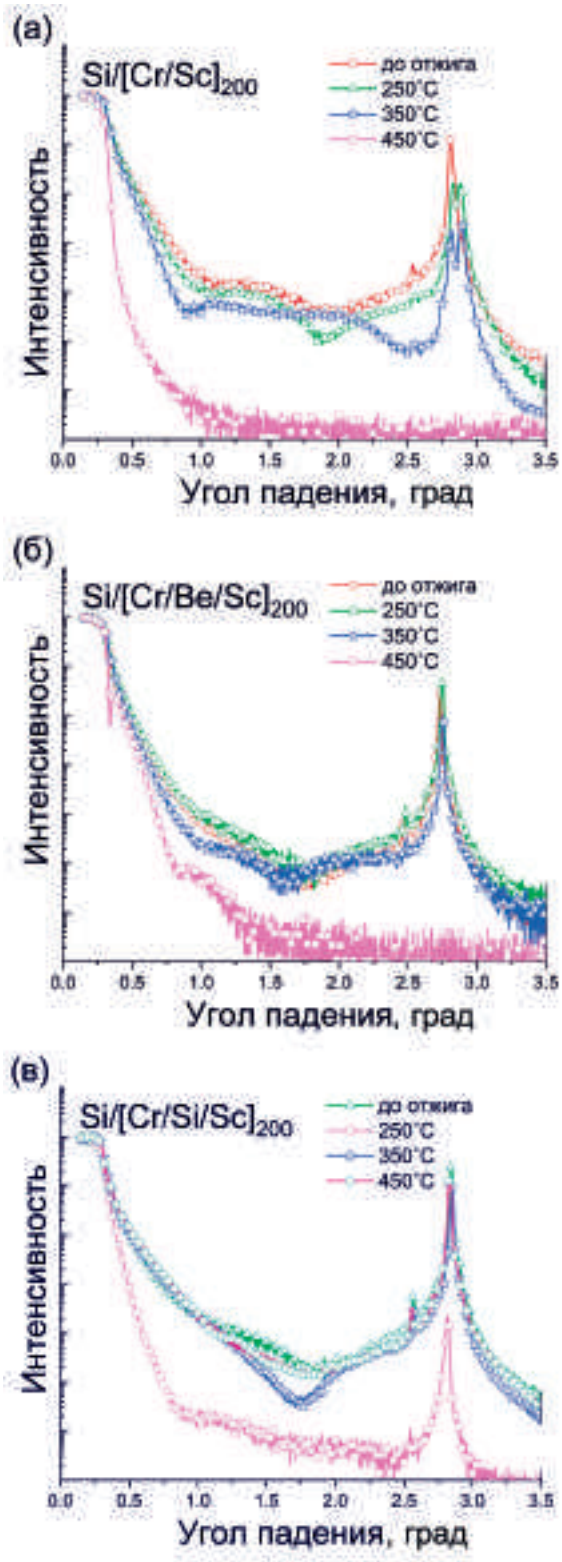

Рис. 2. Кривые отражения рентгеновского излучения, полученные для многослойных структур $Si/[Cr/Sc]_{200}$ (а), $Si/[Cr/Be/Sc]_{200}$ (б) и $Si/[Cr/Si/Sc]_{200}$ (в) до и после отжига при 250, 350 и 450°C.

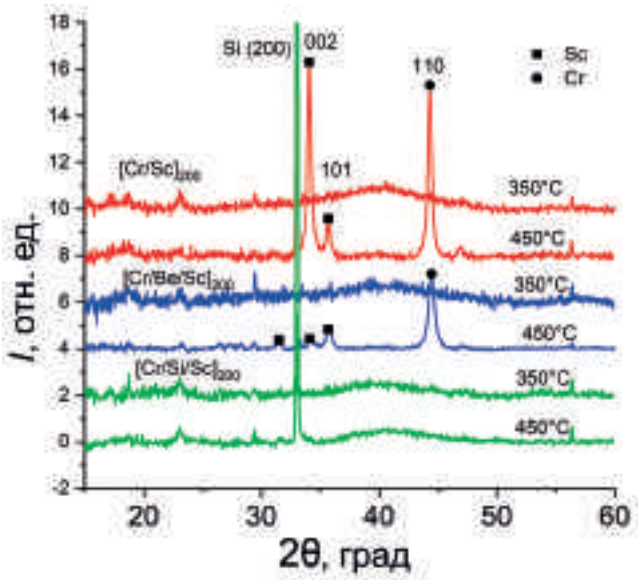

Рис. 3. Рентгеновские дифракционные картины многослойных систем Si/[Cr/Sc]$_{200}$, Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$ и Si/[Cr/Si/Sc]200, отожженных при 350 (*1*) и 450°C (*2*).

о предпочтительной ориентации слоя Sc в направлении [001], перпендикулярном подложке. Кроме того, в случае образца Si/[Cr/Sc]$_{200}$ пик хрома смещается в область меньших углов, что означает увеличение параметров ячейки хрома в образце.

Влияние барьерного слоя бериллия на структуру зеркала можно проследить на рис. 2б. Как следует из анализа кривых отражения зеркала Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$, введение Be приводит к увеличению интенсивности брэгговского пика при нагреве до 250°C, что свидетельствует о положительном влиянии отжига на отражательную способность МРЗ, однако при температуре 350°C наблюдается падение интенсивности. Одновременно с увеличением интенсивности при температуре 250°C исходный брэгговский пик смещается в сторону больших углов, что свидетельствует об уменьшении периода. Этот сдвиг сохраняется при дальнейшем повышении температуры. При отжиге до 450°C интенсивность брэгговского пика образца Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$ уменьшается до нуля, что указывает на перемешивание системы, и можно сделать вывод, что Be не препятствует перемешиванию слоев.

Дифракционная картина системы с тонкой прослойкой бериллия в роли барьерного слоя, полученная при нагреве до 350 и 450°C, представлена на рис. 3. Видно, что при отжиге до 350°C образец остается аморфным. На дифрактограмме образца, нагретого до 450°C, вновь наблюдаются пики, что свидетельствует о кристаллизации в объеме образца. Стоит отметить, что более подробный анализ указывает на поликристаллическую структуру α-Sc. Интенсивности дифракционных пиков не отклоняются от стандартов в отличие от образца без прослойки. Также можно предположить, что, поскольку полуширина пиков Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$ больше по сравнению с системой Si/[Cr/Sc]$_{200}$, размер зерна в образце Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$ меньше. Можно сделать вывод, что введение барьерного слоя Be в систему Cr/Sc предотвращает только текстурирование и рост зерен, но не препятствует процессу кристаллизации.

Анализ кривых отражения системы Si/[Cr/Si/Sc]$_{200}$ с кремнием в роли барьерного слоя (рис. 2в) указывает на то, что при отжиге до 250°C увеличивается интенсивность брэгговского пика по сравнению с неотоженным образцом, однако при дальнейшем отжиге до 350°C интенсивность начинает снижаться. Как и в случае Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$, в этой системе брэгговский пик смещается в сторону больших углов при отжиге до 350°C, что свидетельствует об уменьшении периода образца. При повышении температуры до 450°C, несмотря на уменьшение интенсивности, наблюдается четко выраженный брэгговский пик, смещенный в сторону меньших углов относительно образца Si/[Cr/Sc]$_{200}$, что соответствует увеличению периода МРЗ. Образование “впадины” около 1.7° на кривой, соответствующей 450°C, относится к вариациям шероховатости поверхности образца. В случае образца с барьерным слоем Si брэгговский пик присутствует во всех изученных спектрах, что указывает на то, что Si ограничивает смешивание Cr и Sc.

Отсутствие каких-либо пиков на дифрактограммах МРЗ Si/[Cr/Si/Sc]$_{200}$, отожженного при 350 и 450°C (рис. 3), позволяет констатировать, что на протяжении всего отжига оба слоя сохраняют аморфное состояние. Можно сделать вывод, что барьерный слой Si препятствует перемешиванию слоев и их последующей кристаллизации.

Для подтверждения гипотезы о процессах, происходящих в исследуемых структурах при отжиге до 450°C, на рис. 4 показаны ПЭМ-изображения многослойных образцов с барьерными слоями после отжига. Система Si/[Cr/Be/Sc]$_{200}$ после отжига до 450°C оказалась полностью перемешанной, также можно наблюдать образование нанокристаллитов в объеме образца и тонкую прослойку скандия, сегрегированного на поверхности после кристаллизации. Видно, что периодичность структуры сохраняется в образце с барьерным слоем Si. Вблизи поверхности наблюдается слой оксида скандия, и все слои имеют аморфную структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс перемешивания тонких слоев Cr и Sc до и после отжига в широком диапазоне температур. Анализ карт распределения элементов

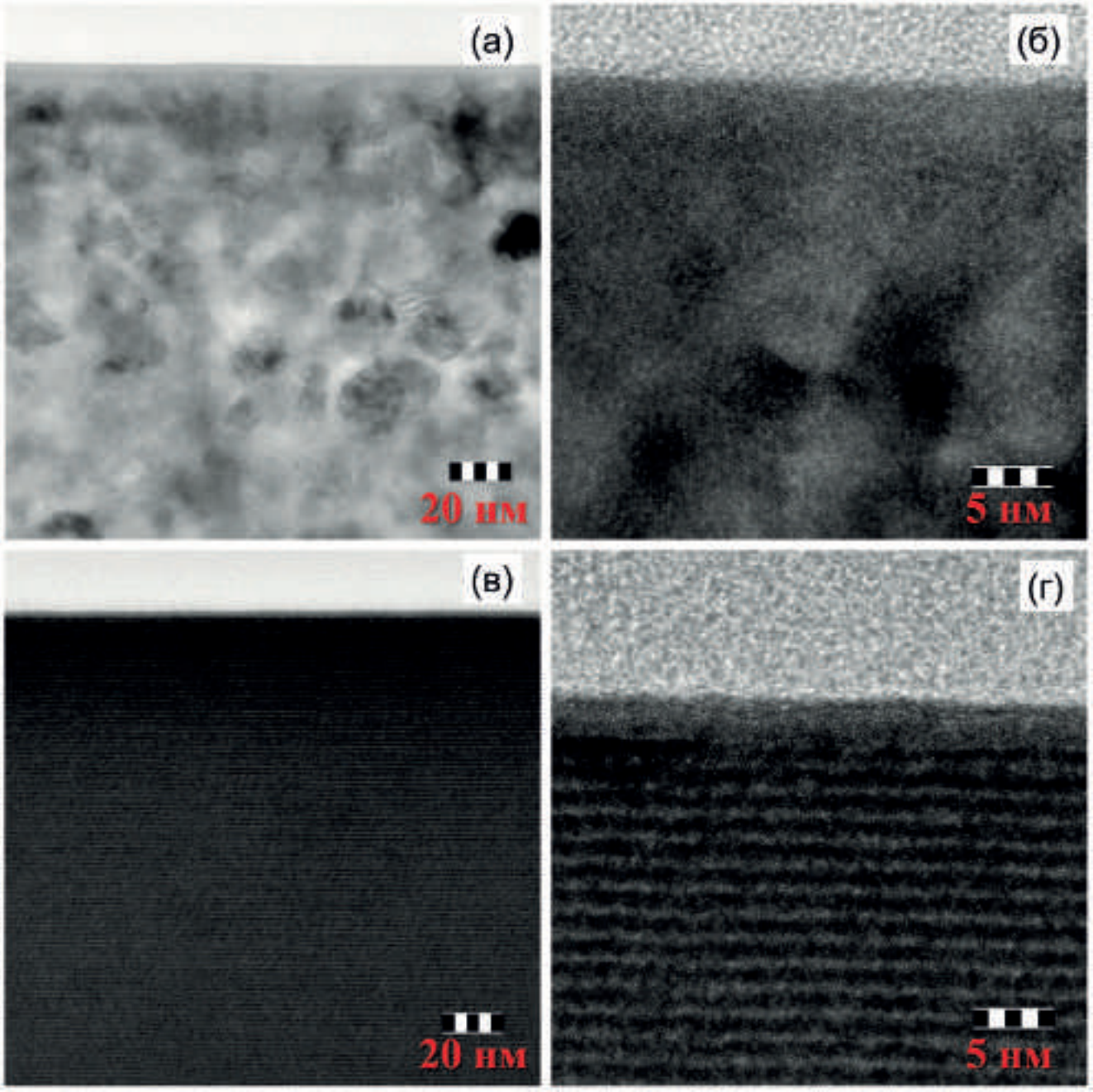

Рис. 4. ПЭМ-изображения, полученные с разным увеличением, образцов $Si/[Cr/Be/Sc]_{200}$ (а, б) и $Si/[Cr/Si/Sc]_{200}$ (в, г), отожженных при 450°C.

Cr и Sc указывает на перемешивание слоев в системе $Si/[Cr/Sc]_{200}$. Согласно исследованиям, проведенным методом рентгеновской рефлектометрии, отжиг системы увеличивает перемешивание слоев. Анализ кривой отражения образца, отожженного при 450°C, указывает на полное перемешивание слоев Sc и Cr при этой температуре. Методом рентгеновской дифракции был зафиксирован процесс образования нанокристаллитов в образце в результате отжига при 450°C, сопровождающегося текстурированием с предпочтительной ориентацией [001] слоя Sc перпендикулярно подложке.

Введение барьерного слоя Be между слоями хрома и скандия в системе $Si/[Cr/Sc]_{200}$ ограничивает их перемешивание при отжиге до температуры 350°C. При температуре 450°C происходит полное перемешивание слоев с поверхностной

сегрегацией скандия. Данные рентгеновской дифракции позволяют сделать вывод, что введение барьерного слоя Be в систему Cr/Sc предотвращает текстурирование и рост зерен в системе, но не противодействует процессу кристаллизации.

Совместный анализ данных, полученных методами рентгеновской дифракции, рефлектометрии и ПЭМ, показывает, что слой кремния, введенный между слоями скандия и хрома, ограничивает их перемешивание. Слои сохраняют аморфное состояние.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-20125-П). Авторы выражают благодарность исследовательским центрам “Физические методы исследования поверхности”, “Нанотехнологии”, “Центр рентгеновских дифракционных исследований” научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O’Sullivan G., Li B., Dunne P. et al.* // Phys. Scr. 2015. V. 90. P. 54002. https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/5/054002
2. *Martz D.H., Selin M., von Hofsten O. et al.* // Opt. Lett. 2012. V. 37. P. 4425. https://doi.org/10.1364/ol.37.004425
3. *Higashiguchi T., Otsuka T., Yugami N. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 014103. https://doi.org/10.1063/1.3673912
4. *Kopylets I., Devizenko O., Zubarev E. et al.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2019. V. 19. P. 518. https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16471
5. *Hatano T., Ejima T., Tsuru T.* // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2017. V. 220. P. 14. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.12.010
6. *Legall H., Blobel G., Stiel H. et al.* // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 18362. https://doi.org/10.1364/oe.20.018362
7. *Richter M., Gottwald A., Scholze F. et al.* // Adv. Space Res. 2006. V. 37. P. 265. https://doi.org/10.1016/j.asr.2004.12.043
8. *Ackermann W., Asova G., Ayvazyan V. et al.* // Nat. Photonics. 2007. V. 1. P. 336. https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.76
9. *Van Kuiken B.E., Cho H., Hong K. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 465. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02509
10. *Haase A., Bajt S., Hönicke P., Soltwisch V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 2161. https://doi.org/10.1107/S1600576716015776
11. *Polkovnikov V.N., Garakhin S.A., Kvashennikov D.S. et al.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. P. 1809. https://doi.org/10.1134/S1027451019010129
12. *Windt D.L.* // Comput. Phys. 1998. V. 12. P. 360. https://doi.org/10.1063/1.168689
13. *Ghafoor N., Eriksson F., Mikhaylushkin A.S. et al.* // J. Mater. Res. 2009. V. 24. P. 79. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0004
14. *Kuhlmann T., Yulin S., Feigl T. et al.* // Appl. Opt. 2002. V. 41. №. 10. P. 2048. https://doi.org/10.1364/AO.41.002048
15. *Prasciolu M., Leontowich A.F.G., Beyerlein K.R., Bajt S.* // Appl. Opt. 2014. V. 53. № 10. P. 2126. https://doi.org/10.1364/AO.53.002126
16. *Eriksson F., Ghafoor N., Hultman L. et al.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 63516. https://doi.org/10.1063/1.2980051
17. *Majkova E., Chushkin Y., Jergel M. et al.* // Thin Solid Films. 2006. V. 497. P. 115. https://doi.org/10.1063/1.2980051
18. *Chkhalo N.I., Pariev D.E., Polkovnikov V.N. et al.* // Thin Solid Films. 2017. V. 631. P. 106. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.020
19. *Svechnikov M.V., Chkhalo N.I., Gusev S.A. et al.* // Opt. Express. 2018. V. 26. P. 33718. https://doi.org/10.1364/oe.26.033718
20. *Zhong Q., Zhang Z., Qi R. et al.* // Opt. Express. 2013. V. 21. P. 14399. https://doi.org/10.1364/oe.21.014399
21. *Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Svechnikov M.V. et al.* // Uspekhi Fizicheskih Nauk. 2020. V. 190. P. 92. https://doi.org/10.3367/ufnr.2019.05.038623
22. *Venkatraman M., Neumann J.P.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. V. 1. P. 422. https://doi.org/10.1007/BF02869500
23. *Das A., Singh D., Choudhari R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. P. 1295. https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S1600576718010579