

11;12

## Особенности формирования короткопериодных многослойных композиций W/V<sub>4</sub>C

© И.А. Копылец,<sup>1</sup> В.В. Кондратенко,<sup>1</sup> Е.Н. Зубарев,<sup>1</sup> Д.В. Рощупкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, 61002 Харьков, Украина  
e-mail: koril@kpi.kharkov.ua

<sup>2</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

(Поступило в Редакцию 26 января 2012 г.)

Методами малоугловой рентгеновской дифрактометрии в Cu-K $\alpha$ -излучении и электронной микроскопии поперечных срезов изучались количественные характеристики межслоевого взаимодействия в многослойных периодических композициях W/V<sub>4</sub>C, изготовленных магнетронным напылением. Установлено, что на образование перемешанных зон на границах слоев расходуется приблизительно 0.85 nm толщины слоя вольфрама. Перемешанные слои имеют плотность  $13.4 \pm 0.7 \text{ g/cm}^3$  и содержат вольфрам в связанном химически состоянии. Оценено влияние таких перемешанных зон на рентгеновскую отражательную способность многослойных композиций W/V<sub>4</sub>C. Предложен способ оценки толщины слоев при малом количестве пиков на дифрактограмме.

### Введение

Многослойные рентгеновские зеркала на основе многослойных периодических пленочных композиций с толщинами слоев свыше  $\sim 1.5 \text{ nm}$  прочно заняли свое место в рентгеновской оптике. Высокая отражательная способность этих зеркал создала дополнительные возможности в развитии рентгеновской литографии, астрофизики, рентгеноспектрального анализа, рентгеновской микроскопии и других фундаментальных и прикладных направлений.

Важным резервом дальнейшего повышения характеристик оптических систем и приборов на основе рентгеновских зеркал, а также расширения областей применения рентгеновской оптики является создание короткопериодных зеркал с толщинами слоев меньше  $\sim 1.5 \text{ nm}$ .

Однако изготовление и исследование многослойных периодических композиций (МПК) с периодом (суммой толщин повторяемой пары слоев) менее  $\sim 2.5\text{--}3 \text{ nm}$  сопряжено с необходимостью решения ряда проблем, которые для МПК с большими периодами либо отсутствуют, либо не являются столь существенными. В первую очередь речь идет о перемешанных зонах, которые формируются на межслоевых границах в процессе изготовления зеркал. Толщина таких зон для короткопериодных зеркал соизмерима с толщиной слоев. Это сопровождается изменением химического состава и толщины слоев. Кроме того, на ранних стадиях из-за островкового характера роста слои могут быть несплошными. Необходимо также отметить, что в соответствии с фактором Дебая–Валлера для достижения коэффициента отражения, характерного для длиннопериодных, короткопериодные должны иметь меньшую шероховатость слоев.

Для ответа на вопрос, как изменяются состав и плотность слоев, а следовательно, и их оптические константы с уменьшением толщины, до какой величины возможно уменьшать период для получения практически применимых МПК, необходимо изучение каждой конкретной пары материалов. Целью данной работы было исследование особенностей роста и состава слоев короткопериодных многослойных покрытий на основе вольфрама и карбида бора V<sub>4</sub>C. Выбор этой пары материалов обусловлен в первую очередь их технологичностью с точки зрения возможности выращивания сплошных слоев минимальных (субнанометровых) толщин [1,2]. Важным является также то, что многослойные рентгеновские зеркала W/V<sub>4</sub>C перспективны в качестве оптических элементов в диапазоне длин волн 0.7–2 nm, где требуются величины периода 1–2.5 nm [3,4,5].

К настоящему времени структура, состав и плотность слоев многослойных композиций W/V<sub>4</sub>C с толщиной слоев 1 nm и меньше остаются недостаточно изученными. Для оценки характеристик слоев применялись косвенные методы, такие как моделирование малоугловых спектров с большим количеством параметров [5], анализ диффузного рассеяния рентгеновского излучения [6]. Отсутствие точных данных о диффузионном и химическом взаимодействиях в сверхтонких слоях многослойных композиций, их структуре и объемных изменениях не позволяет надежно контролировать их толщину, делает невозможным корректное моделирование физических свойств многослойных композиций, а также проведение оптимизации конструкции.

Исследуемые многослойные покрытия изготавливались методом прямого магнетронного распыления мишеней W и V<sub>4</sub>C в среде Ag. В качестве подложек использовалось гладкое стекло и пластины полированного монокристаллического кремния с шероховато-

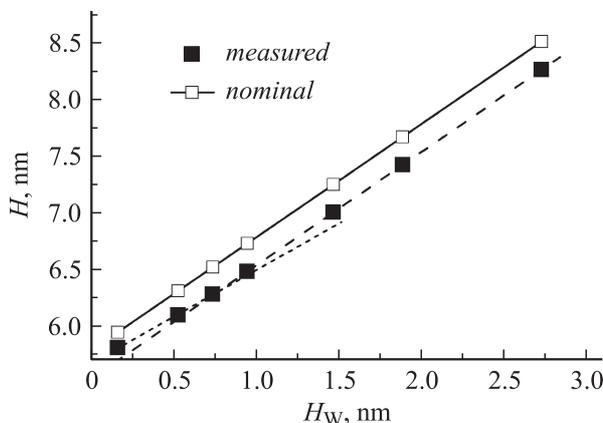
стью 0.3 nm. Рентгеноструктурные исследования проводились в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении.

## Результаты

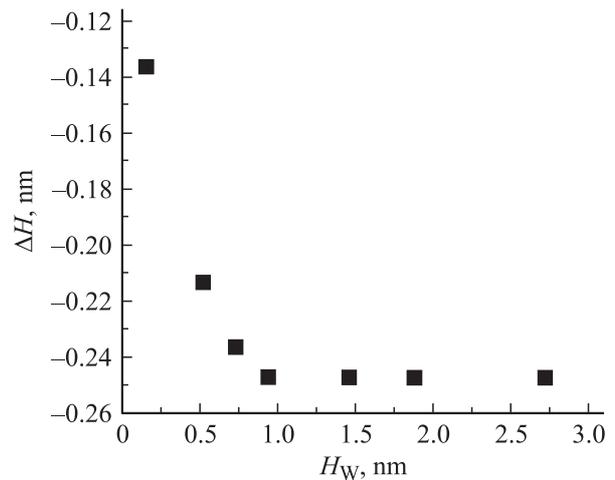
Была изготовлена серия образцов МПК  $\text{W/B}_4\text{C}$ , в которой толщина слоев  $\text{B}_4\text{C}$  во всех образцах была одинаковая (5.3 nm), а номинальная толщина слоев  $\text{W}$  уменьшалась от образца к образцу в интервале 0.15–3 nm. Серия изготавливалась в одном производственном цикле для идентичности вакуумных условий и скоростей напыления. Номинальная толщина нанесенных слоев  $\text{W}$  определялась умножением известной скорости осаждения  $\text{W}$  на время нахождения подложки в зоне осаждения (для  $\text{B}_4\text{C}$  аналогично). Сумма номинальных толщин  $\text{W}$  и  $\text{B}_4\text{C}$  для каждого образца является номинальным периодом.

На рис. 1 представлены полученные зависимости номинального и измеренного периодов от номинальной толщины вольфрама ( $H_{\text{W}}$ ). Зависимость номинального периода является линейной, что вполне закономерно. При этом на графике экспериментального периода наблюдается линейный участок, параллельный зависимости номинального периода только в интервале  $H_{\text{W}} = 0.9\text{--}3\text{ nm}$ . При меньших толщинах вольфрама наблюдается участок с другим наклоном. Более наглядно различие скоростей роста на двух участках выявляется, если построить график, как результат вычитания экспериментально измеренных периодов из номинальных (рис. 2). Переход от одной скорости роста к другой происходит при номинальной толщине вольфрама  $H_{\text{W}} \approx 0.85\text{ nm}$ .

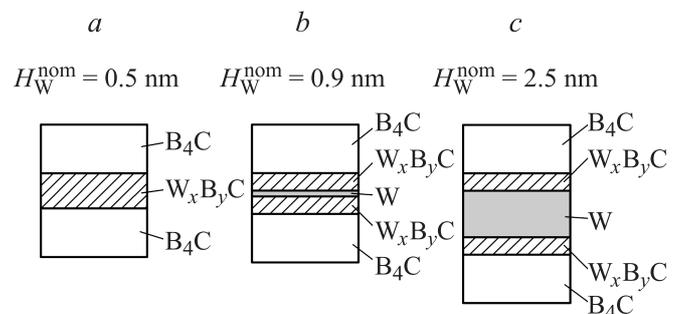
Подобные зависимости с изменяющейся скоростью роста периода характерны и для других систем ( $\text{Mo/Si}$ ,  $\text{Co/C}$ ) [7,8] и связаны с межслоевым взаимодействием в процессе выращивания МПК. Смену скорости возрастания периода с увеличением толщины слоев



**Рис. 1.** Зависимости величин экспериментально измеренного и номинального периодов серии образцов МПК  $\text{W/B}_4\text{C}$  от номинальной толщины слоев вольфрама. Штрихами показаны линейные аппроксимации экспериментальной зависимости.



**Рис. 2.** Зависимость разницы величин экспериментального и номинального периодов серии образцов МПК  $\text{W/B}_4\text{C}$  от номинальной толщины слоев вольфрама.

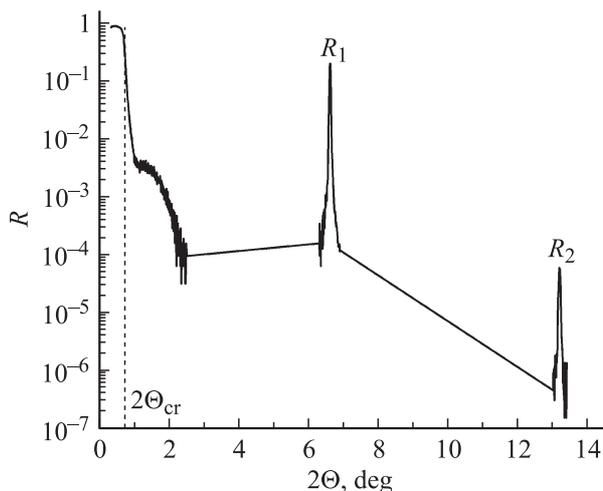


**Рис. 3.** Схема изменения слоистой структуры МПК  $\text{W/B}_4\text{C}$  с увеличением толщины слоев  $\text{W}$ .

вольфрама в точке  $H_{\text{W}} \approx 0.85\text{ nm}$  можно объяснить так (рис. 3): до этой толщины весь  $\text{W}$  перемешивается с  $\text{B}_4\text{C}$ , образуя перемешанные зоны (рис. 3, a). Далее толщина  $\text{W}$  достигает такой величины, что перемешивание происходит уже не на всю глубину слоя  $\text{W}$  и между перемешанными зонами возникает тонкая прослойка чистого вольфрама (рис. 3, b), которая в дальнейшем увеличивается (рис. 3, c). Необходимо отметить, что представленная на рис. 3, c схема формирования двух перемешанных зон является одним из возможных вариантов, поскольку имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют только о факте перемешивания. Вопрос о том, как распределена перемешанная область (на одной или двух границах раздела) остается открытым.

Построенный график (рис. 2) позволил установить, что на образование перемешанных зон расходуется приблизительно 0.85 nm толщины слоя вольфрама.

В короткопериодных МПК  $\text{W/B}_4\text{C}$  (с периодом  $< 2.3\text{ nm}$ ), используемых в рентгеновской оптике, сильно рассеивающие излучение слои имеют толщину  $< 0.9\text{ nm}$ , и согласно вышеприведенным данным, вольфрам в чистом виде в них отсутствует: период МПК



**Рис. 4.** Малоугловая рентгеновская дифрактограмма в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении МПК W/V<sub>4</sub>C с периодом 1.34 nm. Фон между пиками не показан.

состоит из слоя V<sub>4</sub>C и некоторого перемешанного вольфрамсодержащего слоя (схема рис. 3, а). Следовательно, при обработке малоугловых рентгеновских дифрактограмм применима двухслойная модель периода, которая существенно облегчает определение параметров слоев. Так, для двухслойной модели справедливы законы погасания, которые позволяют однозначно определить долю сильнорассеивающего (в данной композиции вольфрамсодержащего) слоя в периоде,  $\beta$ : когда сильнорассеивающий слой занимает 1/2 толщины периода ( $\beta = 0.5$ ), погасает каждый второй пик, когда 1/3, гаснет каждый третий и т. д. [9].

Однако сложностью изучения внутрипериодного строения короткопериодных МПК является то, что в случае МПК с периодами меньше 2.0 nm на малоугловых рентгеновских дифрактограммах (рис. 4) наблюдается малое количество дифракционных максимумов (1–3) по сравнению с длиннопериодными композициями, что сильно сокращает информацию для моделирования [10]. Такая дифрактограмма (рис. 4) позволяет точно определить период МПК как величину, связанную только с положением брэгговских пиков.

Оценку параметров, определяемых по соотношению высот дифракционных пиков разных порядков, таких как доля сильнорассеивающего слоя в периоде  $\beta$ , связанные с ней толщины отдельных слоев, плотности слоев, сделать невозможно. Это обусловлено тем, что высота пиков определяется также уровнем шероховатости — пики дальних порядков исчезают при развитии межслоевой шероховатости, порядок может не полностью гаснуть вследствие разного уровня шероховатости на границах W–V<sub>4</sub>C и V<sub>4</sub>C–W и т. п. Поэтому при отсутствии 3-го порядка отражения (как в нашем случае, рассмотренном ниже) по высоте последнего 2-го порядка невозможно определить величину  $\beta$ : малая высота этого

порядка может быть связана с развитием шероховатости, а не близостью к  $\beta = 0.5$ .

Нами разработана методика, позволившая установить  $\beta$  и получить данные о плотности вольфрамсодержащих слоев в короткопериодных МПК W/V<sub>4</sub>C по результатам рентгеновской дифрактометрии на малых углах, несмотря на описанные выше трудности.

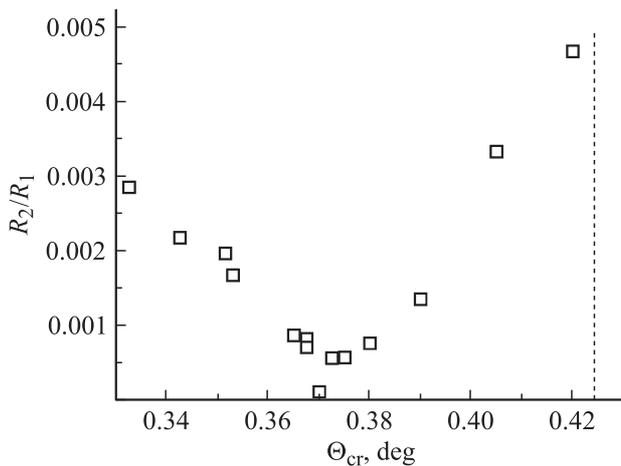
Предлагается анализировать не дифрактограмму отдельной МПК, а сопоставлять дифрактограммы от серии МПК, отличающихся соотношением толщин сильнорассеивающего и слабо рассеивающего слоев при одинаковых периодах. Сопоставив такую серию дифрактограмм, можно выяснить, на какой из них 2-й порядок минимальный. МПК, соответствующая этой кривой, как раз и имеет  $\beta = 0.5$  (МПК с большей или меньшей долей сильнопоглощающего слоя в периоде будут иметь более высокий 2-й порядок отражения). Таким образом, для одной точки (для одного образца из серии) можно точно определить толщины слоев, несмотря на малое количество порядков отражения на малоугловой дифрактограмме. При этом получаются реальные толщины вольфрамсодержащих слоев, определяемые скачком диэлектрической проницаемости (оптической границы), связанным с изменением содержания вольфрама, а не номинальные.

Съемка малоугловых рентгеновских дифрактограмм позволяет также для каждого образца измерить критический угол полного внешнего отражения (ПВО)  $\Theta_{cr}$  и по нему рассчитать средний показатель преломления покрытия. Эта величина связана со средним показателем преломления покрытия в целом [11] и, следовательно, пропорциональна содержанию атомов W в покрытии.

Была изготовлена серия образцов МПК W/V<sub>4</sub>C с периодами 1.70–1.73 nm (и числом периодов 400) так, что доля сильнорассеивающего (в данной композиции вольфрамсодержащего) слоя в периоде возрастала от образца к образцу (путем соответствующего изменения времен нанесения слоев W и V<sub>4</sub>C при изготовлении). Для каждого образца была снята малоугловая рентгеновская дифрактограмма, измерены критический угол ПВО и интенсивности в максимумах двух наблюдаемых порядков отражения. На рис. 5 представлена зависимость отношения интенсивностей 2-го и 1-го порядков отражения от величины критического угла ПВО. Нормирование на интенсивность первого порядка позволяет уменьшить влияние инструментальных ошибок и снижения интенсивности пиков из-за неоптимального соотношения толщин слоев при  $\beta > 0.5$ .

На полученном графике (рис. 5) минимальная высота пика 2-го порядка отражения наблюдается при  $\Theta_{cr} = 0.372^\circ$ , из чего следует, что МПК W/V<sub>4</sub>C с  $\beta = 0.5$  и периодом 1.7 nm имеет критический угол ПВО равный  $0.372^\circ$ .

Теперь, зная  $\beta$ , а следовательно, и толщину слоев и считая, что плотность слоев V<sub>4</sub>C в МПК такая же, как в отдельно нанесенных пленках V<sub>4</sub>C, по критическому углу ПВО можно оценить плотность сильнорассеивающих



**Рис. 5.** Зависимость отношения интенсивностей второго и первого порядков отражения от критического угла ПВО на малолугловых рентгеновских дифрактограммах в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении для серии образцов МПК  $\text{W}/\text{W}_4\text{C}$  с периодами 1.70–1.73 нм.

вольфрамсодержащих слоев по формулам [11]:

$$\delta_{\text{average}} = 1 - \cos \Theta_{\text{cr}}, \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\delta_{\text{average}} - \delta_{\text{W}_4\text{C}}}{\delta_{\text{W}_x} - \delta_{\text{W}_4\text{C}}}, \quad (2)$$

$$\delta_{\text{W}_x} = 2.72 \cdot 10^{-6} \rho_{\text{W}_x} \frac{\sum \alpha_j f_{1j}}{\alpha_j A_j} \lambda^2, \quad (3)$$

где  $\Theta_{\text{cr}}$  — критический угол ПВО,  $\delta$  — малая добавка в выражении для действительной части показателя преломления ( $n = 1 - \delta$ ): для среднего показателя преломления МПК ( $\delta_{\text{average}}$ ), показателя преломления слоя  $\text{W}_4\text{C}$  ( $\delta_{\text{W}_4\text{C}}$ ) и вольфрамсодержащего слоя ( $\delta_{\text{W}_x}$ );  $\rho_{\text{W}_x}$  — плотность вольфрамсодержащего слоя в  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $\alpha_j$  — доля атомов сорта  $A_j$ ,  $\sum \alpha_j f_{1j}$  — средний атомный фактор рассеяния для смеси,  $\sum \alpha_j A_j$  — средняя атомная масса для смеси,  $\lambda$  — длина волны (1.54 Å).

Подставив в (1)  $\Theta_{\text{cr}} = 0.372^\circ$ , получаем  $\delta_{\text{average}} = 2.108 \cdot 10^{-5}$ .

По измерениям на отдельно нанесенных покрытиях (состоящих из одного из составляющих веществ) для чистого  $\text{W}_4\text{C}$   $\Theta_{\text{cr}} = 0.23^\circ$ . Отсюда  $\delta_{\text{W}_4\text{C}} = 8.1 \cdot 10^{-6}$ .

Из (2)  $\delta_{\text{W}_x} = (\delta_{\text{average}} - (1 - \beta)\delta_{\text{W}_4\text{C}})/\beta = 3.41 \cdot 10^{-5}$ .

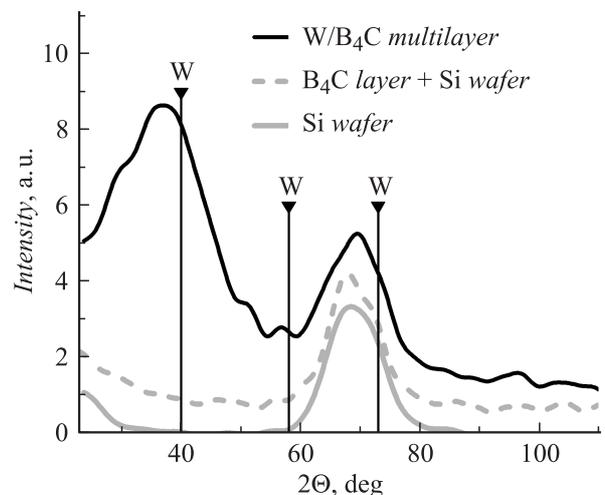
Плотность вольфрамсодержащего слоя  $\rho_{\text{W}_x}$  определяем из выражения (3). В этой формуле есть величина, зависящая от химического (элементного) состава смеси. Это отношение  $\sum \alpha_j f_{1j}/\sum \alpha_j A_j$ . Однако в жестком рентгеновском диапазоне разброс его значений небольшой: в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении для чистого  $\text{W}_4\text{C}$  оно равно 0.47, а для чистого  $\text{W}$  — 0.38. Химический состав вольфрамсодержащих слоев нам неизвестен. Следовательно, неопределенность со значением этого отношения и будет определять точность оценки плотности. Для смеси или соединения атомов  $\text{W}$ ,  $\text{B}$  и  $\text{C}$  отношение  $\sum \alpha_j f_{1j}/\sum \alpha_j A_j$  будет находиться в пределах 0.38–0.47. Подстановка значения

отношения  $\sum \alpha_j f_{1j}/\sum \alpha_j A_j = 0.38$  дает  $\rho_{\text{W}_x} = 14.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ , а при значении 0.47 —  $\rho_{\text{W}_x} = 11.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Полученная плотность существенно отличается от плотности чистого  $\text{W}_4\text{C}$  ( $2.515 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) и не может быть достигнута малыми концентрациями  $\text{W}$ . Поэтому интервал отклонения оценки плотности можно сузить, отбросив значения  $\sum \alpha_j f_{1j}/\sum \alpha_j A_j$ , близкие к чистому  $\text{W}_4\text{C}$  (0.43–0.47). В результате из (3) следует, что  $\rho_{\text{W}_x} = 13.4 \pm 0.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Как видно, плотность вольфрамсодержащего слоя толщиной 0.85 нм в МПК  $\text{W}/\text{W}_4\text{C}$  существенно меньше плотности чистого вольфрама ( $19.26 \text{ g}/\text{cm}^3$  для объемного  $\text{W}$  и  $18.4 \text{ g}/\text{cm}^3$  для пленок вольфрама). На рис. 5 также отмечено (штриховой линией) расчетное значение критического угла ПВО для  $\text{W}/\text{W}_4\text{C}$  с  $\beta = 0.5$ , полученное в предположении, что сильно рассеивающие слои состоят из чистого  $\text{W}$  ( $\Theta_{\text{cr}} = 0.424^\circ$ ). Причиной уменьшения плотности вольфрамсодержащего слоя по нашему мнению является межслоевое взаимодействие в процессе изготовления МПК.

Дополнительным подтверждением происходящего межслоевого взаимодействия в процессе изготовления МПК  $\text{W}/\text{W}_4\text{C}$  служат результаты рентгеновского фазового анализа, согласно которым в короткопериодных композициях отсутствует чистый вольфрам. На рентгеновской дифрактограмме на больших углах образца с периодом 2.45 нм (толщина  $\text{W}$ -содержащего слоя 1.0 нм) наблюдаются два широких пика (рис. 6). Один из них (с максимумом на  $69.2^\circ$ ) является отражением (004) монокристаллической кремниевой подложки, на которую наносилось покрытие, что подтверждает дифрактограмма подложки без многослойного покрытия.

Пик на  $37.2^\circ$  не соответствует ни чистому  $\text{W}$ , ни  $\text{W}_4\text{C}$ . Можно предположить, что его наличие связано с образованием продуктов межслоевого взаимодействия. Действительно, в этой области углов находятся интенсивные



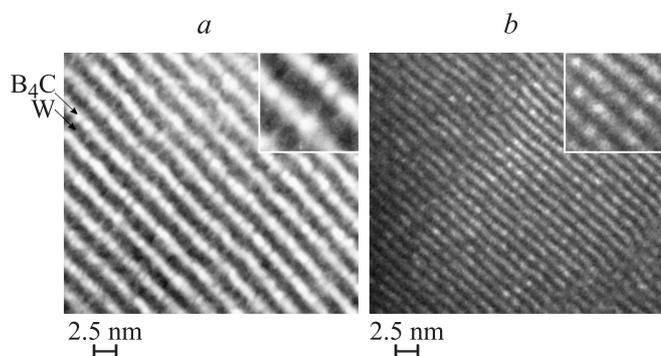
**Рис. 6.** Рентгеновские дифрактограммы в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении образца МПК  $\text{W}/\text{W}_4\text{C}$  с периодом 2.45 нм, однослойной пленки  $\text{W}_4\text{C}$  толщиной 200 нм, нанесенной на кремниевую подложку, и чистой кремниевой подложки.

линии карбидов и боридов вольфрама. Принимая во внимание, что при отжиге МПК W/B<sub>4</sub>C с периодом 2.45 nm первыми появляются линии карбидов W [12], а также, что углерод не вытесняет бор из соединений с переходными металлами [13], можно предположить, что пик на 37.2° является наложением пиков различных карбидов вольфрама. Таким образом, рентгеновский фазовый анализ также подтверждает, что в МПК W/B<sub>4</sub>C с периодом 2.45 nm и толщиной вольфрамсодержащих слоев 1.0 nm вольфрам в чистом виде отсутствует и предположительно находится в виде соединений с углеродом. Несоответствие положения наблюдаемых пиков чистому W, говорит также о неприменимости представлений о тонких вольфрамсодержащих слоях, как о сплошных пленках W с заполнением пустот карбидом бора.

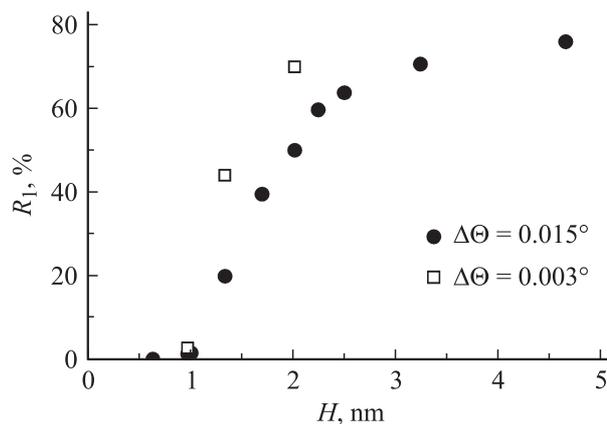
Что касается B<sub>4</sub>C, то, как показывает дифрактограмма кремниевой подложки с нанесенным слоем B<sub>4</sub>C, толщина которого равна сумме толщин слоев B<sub>4</sub>C в сравниваемой МПК W/B<sub>4</sub>C, из-за слабой рассеивающей способности и малого количества вклад B<sub>4</sub>C в дифракционную картину не выявляется.

Как отмечалось выше, процесс межслоевого взаимодействия приводит не только к изменению состава, а следовательно, плотности и оптических констант вольфрамсодержащего слоя, но и к нарушению оптимального соотношения толщин слоев в периоде. На рис. 7 представлены электронно-микроскопические изображения поперечных срезов МПК W/B<sub>4</sub>C с периодами 2.5 и 1.35 nm. Наблюдаемая доля вольфрамсодержащего слоя в периоде в обоих случаях заметно больше номинального значения  $\beta = 0.4$ , определяемого по скоростям и времени осаждения. Увеличенная толщина сильно рассеивающих слоев говорит о перемешивании и химическом межслоевом взаимодействии вольфрама с карбидом бора с образованием слоя, имеющего меньшую плотность и больший объем, чем слой чистого W.

Обращает на себя внимание контраст на электронно-микроскопических изображениях в виде цепочек регулярно расположенных светлых кружков диаметром



**Рис. 7.** Электронно-микроскопические изображения поперечных срезов образцов МПК W/B<sub>4</sub>C с периодом 2.45 nm (a) и с периодом 1.35 nm (b). В верхних правых углах вставки с вдвое большим увеличением.



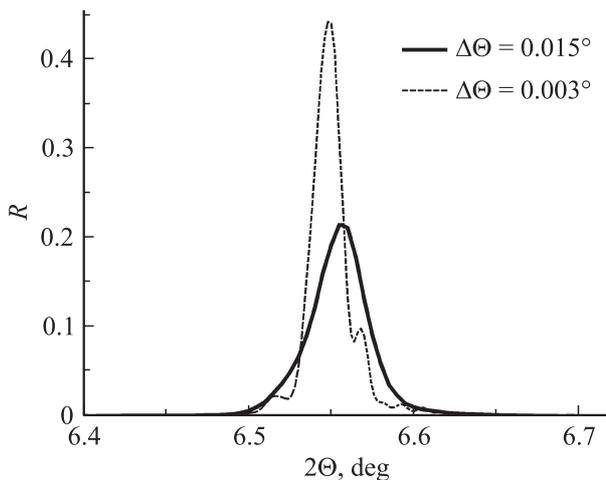
**Рис. 8.** Зависимости коэффициента отражения в Cu-K<sub>α</sub>-излучении от периода МПК W/B<sub>4</sub>C при расходимости первичного пучка ΔΘ = 0.015° и 0.003°.

≈ 0.5 nm в слабопоглощающих слоях (рис. 7). Такой контраст характерен для изображения монокристаллического B<sub>4</sub>C [14]. Он является следствием сложной структуры B<sub>4</sub>C и чистого B, состоящей из икосаэдров и перемычек между ними [15,16].

Наблюдение боровых кружков-икосаэдров свидетельствует о том, что, несмотря на аморфное состояние слоев B<sub>4</sub>C, структурные элементы, характерные для кристаллических B<sub>4</sub>C и чистого бора, в них сохраняются, даже в слоях толщиной 0.7 nm. Вместе с тем трудно представить, чтобы пленка B<sub>4</sub>C произвольной толщины состояла исключительно из структурных элементов размером 0.6 nm. Аморфные пленки с толщиной, не кратной размеру молекулы B<sub>4</sub>C, должны содержать части икосаэдров, оборванные цепочки и т.п. Поэтому предположение, высказанное в работе [17] о том, что в слабо рассеивающих слоях многослойной композиции W/B<sub>4</sub>C присутствуют несвязанные химически атомы углерода и бора, что облегчает межслоевое диффузионное и химическое взаимодействие, нам представляется разумным.

Уменьшение плотности и изменение состава сильно рассеивающего слоя обуславливают уменьшение оптического контраста межслоевых границ на рабочих длинах волн и, как следствие, падение коэффициента отражения МПК W/B<sub>4</sub>C. Расчетные оценки показывают, что для рентгеновского зеркала W/B<sub>4</sub>C с оцененной выше плотностью и периодом 1.7 nm потеря в отражательной способности по сравнению с МПК, содержащей сильно рассеивающие слои с идеальным чисто вольфрамовым составом, составляет от 14 до 23% в интервале длин волн 0.834–2.36 nm (Al-K<sub>α</sub>–O-K<sub>α</sub>).

Важным параметром, определяющим отражательную способность короткопериодных зеркал, является период. На рис. 8 представлена зависимость коэффициента отражения в Cu-K<sub>α</sub>-излучении в первом порядке отражения МПК W/B<sub>4</sub>C с периодами 0.642–4.654 nm от периода. Число периодов в этой серии МПК изменялось



**Рис. 9.** Первый дифракционный максимум МПК W/B<sub>4</sub>C с периодом 1.35 нм, снятый в Cu-K<sub>α</sub>-излучении при расходимости первичного пучка  $\Delta\Theta = 0.015^\circ$  и  $0.003^\circ$ .

от 1100 до 90 и превышало расчетное эффективно отражающее количество для каждого периода. Пиковый коэффициент отражения резко падает для образцов с периодами менее 2.5 нм. Качественно такая зависимость наблюдается и для МПК на основе других пар материалов [5]. Она характеризует в первую очередь влияние геометрических несовершенств многослойной композиции (межслоевая шероховатость, несплошность слоев) на отражательную способность [2,6]. Ход данной зависимости  $R$  хорошо описывается, если в модельном расчете принять межслоевую шероховатость равной 0.285 нм и плотность вольфрамсодержащих слоев  $13.4 \text{ g/cm}^3$  для МПК с периодами меньше 2.5 нм. По расчетным данным изменение оптических констант из-за уменьшенной плотности вольфрамсодержащих слоев в МПК с периодом меньше 2.5 нм приводит к потере  $\sim 20\%$  отражательной способности в этой части рентгеновского спектра, как и в более длинноволновой части.

Несмотря на падение отражательной способности, короткопериодные МПК W/B<sub>4</sub>C сохраняют достаточно высокое геометрическое совершенство вплоть до периодов 1.2–1.3 нм, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 7) и относительно высоким коэффициентом отражения ( $\sim 40\%$  в Cu-K<sub>α</sub>-излучении при расходимости первичного пучка  $\Delta\Theta = 0.003^\circ$ ).

Необходимо отметить, что построение достоверной зависимости коэффициента отражения от величины периода для короткопериодных зеркал предполагает использование оборудования с малой инструментальной расходимостью первичного пучка. На рис. 8 приведены данные для серии образцов, полученные на дифрактометрах с расходимостью первичного пучка  $0.015^\circ$  и для трех образцов с расходимостью  $0.003^\circ$ . Кроме того, представлены две дифракционные кривые для одного и того же образца, полученные при разной расходимости пучка (рис. 9). Как видно, съемки с большей

расходимостью рентгеновского пучка дают заниженные значения пиковых коэффициентов отражения. Это связано с сужением дифракционных максимумов при уменьшении периода МПК за счет их смещения в большие углы и увеличения числа эффективно работающих слоев. Для корректного отображения пиков расходимость первичного пучка должна быть в несколько раз меньше физической полуширины анализируемого пика. В случае же МПК W/B<sub>4</sub>C, как показывает расчет, с уменьшением периода полуширина первого максимума в Cu-K<sub>α</sub>-излучении становится меньше  $0.015^\circ$  и достигает  $0.01^\circ$  в  $2\Theta$ , несмотря на наличие столь сильно поглощающего материала как вольфрам. Съемка же с расходимостью  $\Delta\Theta = 0.003^\circ$  дала значения  $R$ , близкие к расчетным при нулевой расходимости. Таким образом, для получения достоверной информации о работоспособности короткопериодных МПК важно, чтобы расходимость рентгеновского пучка была не больше  $0.003^\circ$ .

## Выводы

При изготовлении методом магнетронного распыления МПК W/B<sub>4</sub>C происходит взаимодействие между составляющими слоями. В результате такого взаимодействия вольфрамсодержащий слой с номинальной толщиной  $W$  менее  $\approx 0.85 \text{ nm}$  имеет пониженную плотность ( $13.4 \pm 0.7 \text{ g/cm}^3$ ) и наиболее вероятно представляет собой смесь карбидов вольфрама. Последующее увеличение толщины вольфрамсодержащего слоя происходит за счет чистого вольфрама. Межслоевое взаимодействие приводит:

- к уменьшению периода и увеличению доли вольфрамсодержащего слоя в периоде,
- к уменьшению коэффициента отражения на 14–23% в интервале длин волн 0.834–2.36 нм и в жестком рентгеновском излучении.

Многослойные рентгеновские зеркала W/B<sub>4</sub>C сохраняют высокое геометрическое совершенство и приемлемо высокий коэффициент отражения при уменьшении периода вплоть до  $\sim 1.25 \text{ nm}$ .

Для рентгенодифрактометрических исследований МПК с периодом меньше 2.5 нм необходимо оборудование, обеспечивающее угловую расходимость падающего пучка меньше  $0.003^\circ$ .

Выявленные особенности формирования короткопериодных рентгеновских зеркал W/B<sub>4</sub>C важно учитывать при их изготовлении и применении.

## Список литературы

- [1] Jankowski A.F., Makowiecki D.M., Wall M.A., McKernan M.A. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. N 11. P. 4450–4451.
- [2] Walton C.C., Thomas G., Kortright J.B. // Acta Metall. 1998. Vol. 46. No 11. P. 3767–3775.
- [3] Бибишкин М.С., Казаков Е.Д., Лучин В.И., Салащенко Н.Н., Чернов В.В., Чхало Н.И., Шевелько А.П. // Квант. электрон. 2008. Т. 38. Вып. 2. С. 169–171.

- [4] MacDonald M.A., Schafers F., Gaupp A. // Opt. Express. 2009. Vol. 17. N 25. P. 23 290–23 298.
- [5] Platonov Yu., Gomez L., Broadway D. // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4782. P. 152–159.
- [6] Вайнер Ю.А., Клюенков Е.Б., Пестов А.Е., Прохоров К.А., Салащенко Н.Н., Фраерман А.А., Чернов В.В., Чхало Н.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2007. Т. 1. Вып. 1. С. 7–12.
- [7] Windt D.L., Craig W.W., Hailey C., Harrison F.A., Jimenes-Garate M., Kalyanaraman R., Mao P.H. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. N 1. P. 460–470.
- [8] Бугаев Е.А., Девизенко А.Ю., Зубарев Е.Н., Северюкова В.А., Кондратенко В.В. // Металлофиз. новейшие технол. 2008. Т. 30. Вып. 11. С. 1533–1545.
- [9] Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J., Shimabukuro R.L., Fujikawa B.K. / At. Data Nucl. Data Tables. 1982. Vol. 27. P. 1–144.
- [10] Akhsakhalyan A.A., Akhsakhalyan A.D., Kharitonov A.I., Klunkov E.B., Murav'ev V.A., Salashchenko N.N. // Centr. Eur. J. Phys. 2005. Vol. 3. N 2. P. 163–177.
- [11] Виноградов А.В., Брытов И.А., Грудский А.Я. Зеркальная рентгеновская оптика. Л.: Машиностроение, 1989. 463 с.
- [12] Копылец И.А., Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В., Аняньев К.А. // Физическая инженерия поверхности. 2011. Т. 9. Вып. 2. С. 182–187.
- [13] Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
- [14] Velamakanni A., Ganesh K.J., Zhu Y., Ferreira P.J., Ruoff R.S. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 1–8.
- [15] Lazzari R., Vast N., Besson J.M., Baroni S., Dal Corso A. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 83. N 16. P. 3230–3233.
- [16] Коновалихин С.В., Пономарев В.И. // Журн. неорган. хим. 2009. Т. 54. Вып. 2. С. 229–236.
- [17] Siffalovic P., Jergel M., Chitu L., Majkova E. // J. Appl. Cryst. 2010. Vol. 43. P. 1431–1439.