

9
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Г.И. Будкера СО РАН

Э.П.Кругляков, С.В.Мытниченко,
С.Г.Никитенко, М.В.Федорченко,
В.А.Чернов, Н.И.Чхало

Исследование EXAFS-и SAXS-методами
Ni/C и Co/C МРЗ, изготовленных
методом импульсного лазерного
напыления

ИЯФ 93-14

НОВОСИБИРСК
1993

Исследование EXAFS-и SAXS-методами Ni/C и Co/C MPЗ, изготовленных методом импульсного лазерного напыления

Э.П.Кругляков, С.В.Мытниченко, С.Г.Никитенко,
М.В.Федорченко, В.А. Чернов, Н.И.Чхало

*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера
630090, Новосибирск 90, Россия*

АННОТАЦИЯ

Методами EXAFS и SAXS исследовано внутреннее строение "классических" Co/C и Ni/C многослойных рентгеновских зеркал. На основе полученных данных предложена модель роста MPЗ, изготовленного методом импульсного лазерного напыления, в зависимости от толщины слоя металла.

© Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, РАН

1. Введение

Появление в последнее время новых дифракционных элементов для мягкого рентгеновского излучения (зонные пластинки, многослойные рентгеновские зеркала) стимулировало исследование, как в области инструментария для МР-диапазона, так и синтеза этих элементов. К настоящему времени практически уже решены проблемы получения многослойных покрытий с периодичностью не хуже 1 \AA [1] и с шероховатостью межплоскостных границ масштаба долей ангстрема. При дальнейшем усовершенствовании технологии получения многослойных рентгеновских зеркал интересы исследователей фокусируются на изучении внутренней структуры материалов плёнок [2], состояния границ [3,4,5], временной и температурной стабильности [6,7,8] многослойных структур. Наиболее хорошо изученными методами синтеза многослойных рентгеновских зеркал (MPЗ) являются ионное распыление в различных его модификациях [9,10] и электронно-лучевое испарение [11]. В работах [12,13] сообщалось об успешном использовании метода импульсного лазерного испарения (ИЛИ) для создания MPЗ.

Метод ИЛИ обладает рядом уникальных особенностей. Высокие кинетическая энергия напыляемого на подложку конденсата (сотни эВ) и мгновенная скорость напыления ($10^4 + 10^6 \text{ \AA/с}$)

приводят к образованию центров конденсации равномерно по всей поверхности подложки. Такие условия роста обеспечивают меньшие размеры кристаллитов в тонких плёнках, нежели при стандартных способах напыления. С другой стороны, высокая кинетическая энергия потока может приводить к заметному перемешиванию слоёв в многослойной структуре. Особенностью метода является и то, что отсутствие нагрева элементов конструкции вакуумной камеры позволяет надеяться на получение химически абсолютно чистых плёнок. Малый расход напыляемого вещества по сравнению с другими способами напыления, также является крайне привлекательной стороной этого метода.

Однако до сих пор отсутствует ясная картина строения МРЗ, производимых по этой технологии. В данной работе мы применили методы EXAFS и малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (SAXS) для изучения "классических" Co/C и Ni/C МРЗ. Это позволило нам детально исследовать строение МРЗ в зависимости от толщины металлических слоёв в нём. На основании этих данных предлагается модель роста МРЗ, получаемых с помощью лазерной технологии.

2. Изготовление многослойных рентгеновских зеркал

Напыление многослойных рентгеновских зеркал производилось на сверхвысоковакуумной установке, схема которой приведена на рис.1. Закладка подложек и мишеней в камеру напыления осуществлялась с помощью шлюзов, откачиваемых до давления 10^{-6} Тор. Камера напыления откачивалась магниторазрядным и титановым сублимационным насосами до давления $10^{-8} + 10^{-10}$ Тор. Расстояние между подложкой и мишенями составляло 180 мм. Мишени приводились в движение шаговыми двигателями в 2-х взаимно перпендикулярных направлениях. Напыляемая подложка могла как охлаждаться до температуры жидкого азота, так и нагреваться до 620 К.

Распыление материалов мишеней осуществлялось коммерческим импульсным ND-YAG лазером ($\lambda = 1.06$ мкм, $E = 0.3$ Дж, $t = 10$ нс, $F = 30$ Гц, стабильность энергии — 1.5 %).

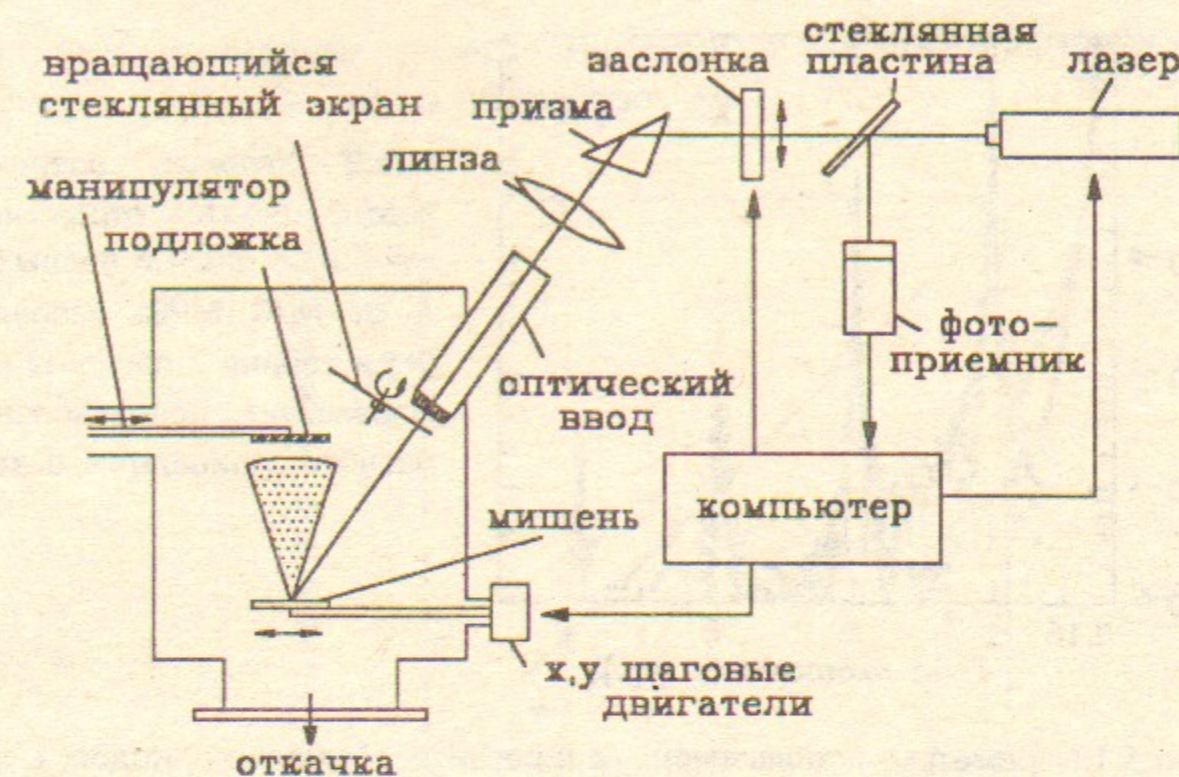


Рис.1 Схема сверхвысоковакуумной установки для напыления многослойных рентгеновских зеркал методом импульсного лазерного испарения.

Зеркала наносились на стекло типа "float glass" с шероховатостью поверхности 8 Å. Равномерность толщины покрытия по данным измерений составляла $\pm 1\%$ на площади 25x25 мм).

3. Исследование МРЗ методом малоуглового рассеяния

Исследование угловых зависимостей коэффициентов отражения $R(\theta)$ излучения с длиной волны $\lambda = 1.540562$ Å ($\text{CuK}\alpha$ линия) от МРЗ и плёнок проводилось на стандартном дифрактометре. Монохроматором излучения служил кристалл Si(111), обеспечивавший угловую расходимость падающего пучка лучше 36". Дифрактометр работал в режиме сканирования $\theta/2\theta$ с шагом 3.6".

Период d , доля сильнопоглощающего вещества в периоде β , шероховатость межплоскостных границ σ и диэлектрические проницаемости ϵ материалов в МРЗ определялись методом подгонки экспериментальной и теоретической кривых $R(\theta)$. Расчёты производились по методу рекуррентных соотношений [8]. На

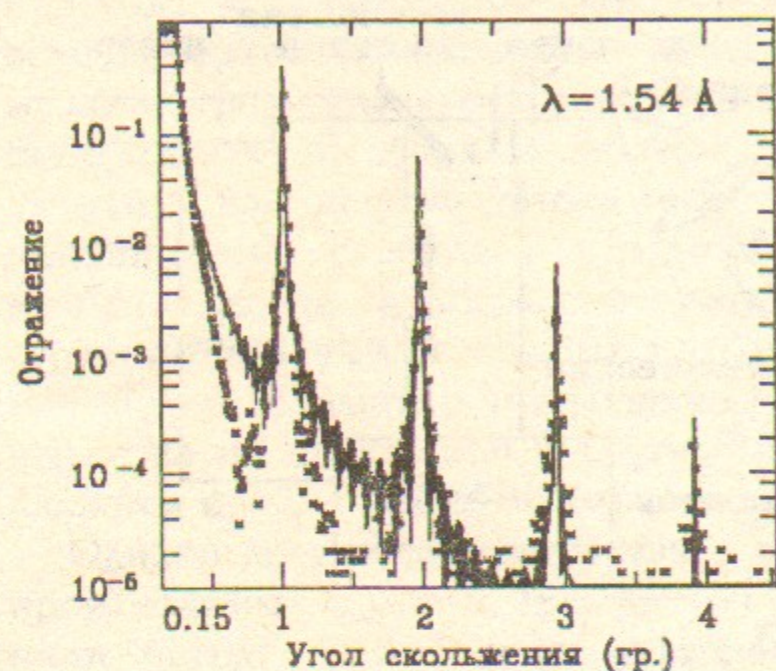


Рис.2 Угловые зависимости коэффициентов отражения излучения с длиной волны $\lambda=1.54$ Å от Ni/C МРЗ: эксперимент (+) и теория (сплошная линия). Параметры, использованные в расчёте, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, использованные в расчёте. N-число периодов, ϵ -диэлектрическая проницаемость вещества, d - период, β - доля сильнопоглощающего вещества в периоде, σ - межплоскостная шероховатость.

Материал	N	ϵ кобальта	ϵ углерода	d, Å	β	σ , Å
Co/C	70	$1 - 4.11 \cdot 10^{-5} + i \cdot 6.05 \cdot 10^{-5}$	$1 - 1.92 \cdot 10^{-5} + i \cdot 2.88 \cdot 10^{-8}$	45.2	.185	3.3

рис.2 приведены зависимости $R(\theta)$ для Co/C МРЗ: эксперимент — крестики, теория — сплошная линия. Параметры, использованные в расчёте, приведены в таблице 1.

Для оценки глубины замешанного слоя исследовалась серия Ni/C МРЗ. Толщина слоя углерода для всей серии составляла 50 Å, а количество напыляемого никеля изменялось. На рис.3 приведена зависимость приращения периода от эквивалентной толщины никеля. Из рисунка видно, что до толщины никеля приблизительно 6 Å период МРЗ слабо увеличивается и затем начинает расти линейно с ростом количества напыляемого никеля. Это означает, что до эквивалентной толщины 6 Å никель частично внедряется в слой графита и только после 6 Å начинается рост чистой плёнки металла.

На рис.4 для серии Co/C МРЗ приведена зависимость величины межплоскостной шероховатости от толщины слоя кобальта. Из рисунка видно, что до толщины кобальта примерно 25 Å шеро-

ховатость не меняет своего значения и составляет примерно 2.5 Å. После 25 Å она резко возрастает до 5.5 Å.

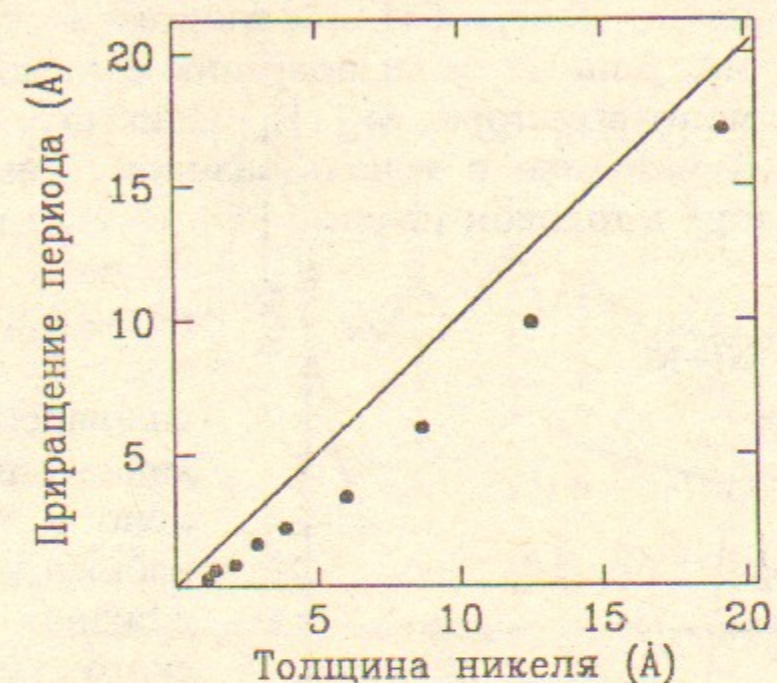


Рис.3 Зависимость приращения периода Ni/C МРЗ от эквивалентной толщины слоя никеля при неизменной толщине слоя углерода. Точки-эксперимент, сплошная линия-теоретическая зависимость (в предположении отсутствия замешанного слоя).

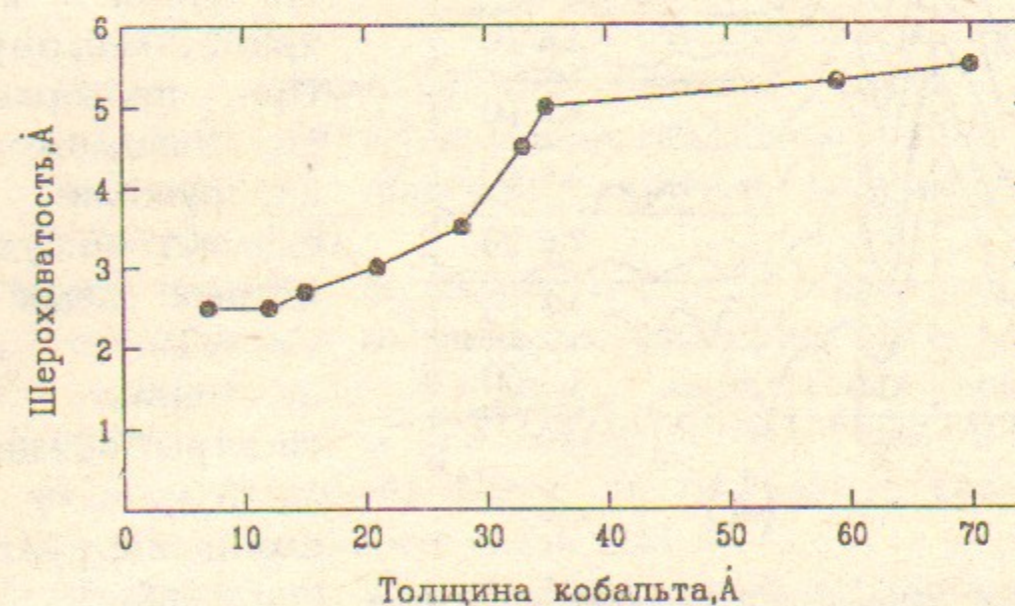


Рис.4 Зависимость величины межплоскостной шероховатости σ от толщины слоя кобальта. Измерения проведены для серии Co/C МРЗ с толщиной углерода 30 Å.

5. EXAFS измерения

Образцы измерялись на EXAFS-станции [15] накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра СИ при энергии электронов 2.0 ГэВ и токе 70–120 мА. Данные были получены с помощью двойного моноблочного монохроматора Si(111). Спектры снимались по флюоресцентной методике с использованием электролюминесцентного детектора в токовом режиме [16]. Исходя из вида пред-

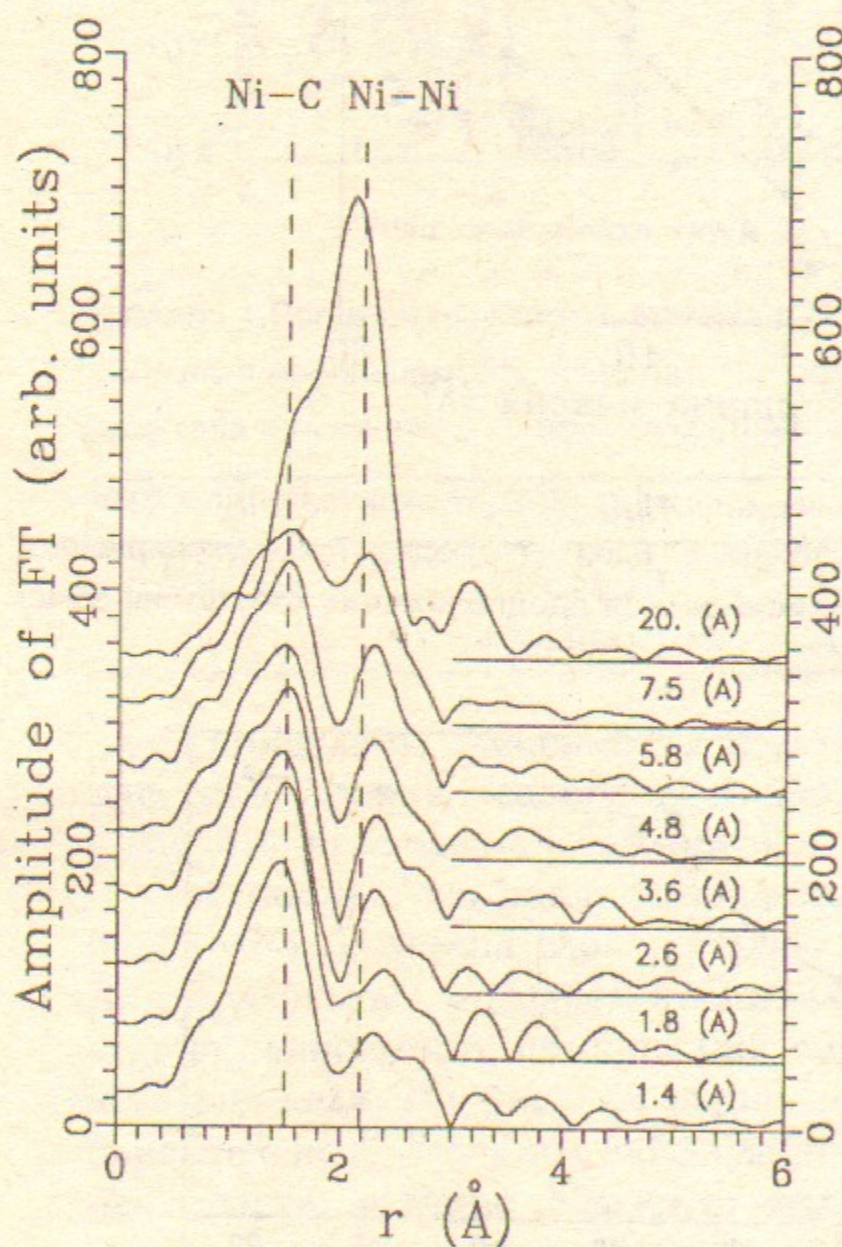


Рис.5 Кривые радиального распределения атомов (PPA) вокруг Ni в многослойных структурах Ni/C в зависимости от толщины слоя металла при неизменной толщине слоя углерода. Кривые PPA приведены без учёта фазового сдвига.

краевой 3d-особенности Cu K-края (8980 эВ), энергетическое разрешение в рабочем диапазоне было оценено в 3 эВ. С целью избежать влияния отражения рентгеновского излучения по Брэггу от исследуемой многослойной структуры в процессе сканирования по энергии, образцы выставлялись под углом 6° к монохроматическому пучку. При проверке "float glass" подложек мы не обнаружили в них сколько-нибудь заметных следов Ni или Co. Таким образом, полученные EXAFS спектры обязаны только металлу многослойных структур.

Обработка спектров проводилась по стандартной процедуре. Спектры чистились от

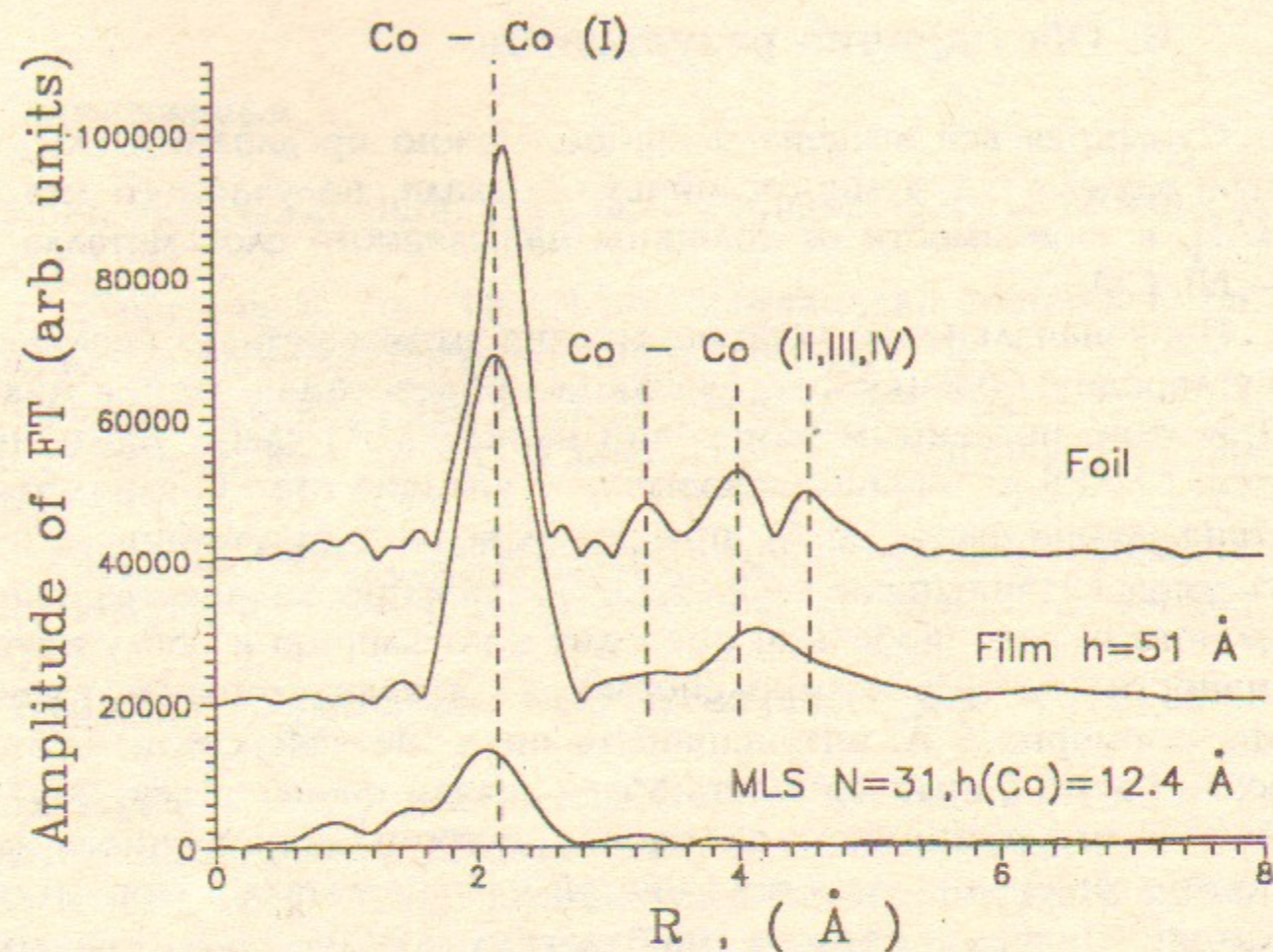


Рис.6 Кривые PPA вокруг кобальта в многослойном рентгеновском зеркале (число периодов 31, толщина кобальта 12.4 Å), плёнке кобальта (толщина 51 Å) и фольге. Кривые PPA приведены без учёта фазовой поправки.

"глитчей", затем находилась осциллирующая часть путём вычитания пред- и послекраевой плавной части используя процедуру подгонки Викторианом. В дальнейшем производилась Фурье-обработка для получения кривой радиального распределения атомов (PPA).

Для оценки толщины переходного слоя и структурных изменений в плёнках никеля мы исследовали серию Ni/C МРЗ в зависимости от эквивалентной толщины напыляемых слоёв никеля. На рис. 5 приведена серия PPA вокруг Ni без фазовой поправки. Первый пик, соответствует Ni-C связи (радиус связи 1.9 Å), второй — Ni-Ni связи (радиус связи 2.48 Å).

На рис. 6 приведены кривые PPA вокруг кобальта в многослойном рентгеновском зеркале (число периодов 31, толщина кобальта 12.4 Å), плёнке кобальта (толщина 51 Å) и фольге.

6. Обсуждение результатов

Суммируя всё вышеизложенное, можно предложить следующую модель роста многослойного зеркала, получаемого методом ИЛН, в зависимости от толщины напыляемого слоя металла (Me = Ni, Co).

Первоначально, по мере напыления, атомы металла внедряются в углеродную плёнку фактически без образования плёнки никеля. При этом, по данным измерений период МРЗ слабо увеличивается. EXAFS измерения показывают наличие Me—C взаимодействия (длина связи 1.9 Å), при почти полном отсутствии Me—Me взаимодействия (радиус—2.48 Å). Увеличение количества напыляемого никеля (кобальта) приводит к появлению и росту интенсивности Me—Me взаимодействия. При эквивалентной толщине Me, примерно 6 Å, интенсивность пика Me—Me связи начинает резко расти, а интенсивность Me—C связи уменьшаться. Эту величину мы принимаем за оценку глубины замешанного слоя. После этого начинается рост чистой плёнки металла. При этом, до толщины плёнки металла приблизительно 20—25 Å, она имеет аморфную структуру, что проявляется в отсутствии второй координационной Me—Me сферы в EXAFS спектрах. При дальнейшем увеличении толщины начинается кристаллизация металла. На EXAFS спектрах появляются 2-я, 3-я и 4-я координационные сферы по металлу, шероховатость межплоскостных границ начинает увеличиваться. При толщинах больше 50 Å плёнки практически полностью приобретают свойства массивного материала.

Таким образом, проведённое исследование многослойных рентгеновских зеркал методами EXAFS и SAXS позволило детально исследовать внутреннюю структуру многослойного зеркала. Причем метод EXAFS оказался очень эффективным средством для исследования замешанного слоя, получающегося при напылении одного материала на другой, и весьма чувствительным к агрегатному состоянию вещества.

Литература

1. E.Spiller, A.E. Rosenbluth. / Optical Engineering.—1986/ Vol.25. No.8.
2. S. I. Zheludeva et al., The 4 th International conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Chester, 1991.
3. J.P. Chauvineu, Revue Phys. Appl. 23 (1988) 1645—1652.
4. D.E. Savage, J. Kleiner, Y.H. Phand et al., J. Appl. Phys., 69 (3), 1991.
5. V. Dupuis, M.F. Ravent, C. Tete et al. J. Appl. Phys. 68 (7), 1990.
6. H.L. Meyerheim, B. Lengeler, H.E. Gmbel, J. Appl. Phys. 68 (6), 1990.
7. E. Ziegler, Y. Lepetre, I.K. Shuller, E.Spiller. Appl. Phys. Lett., Vol.48, No.20, 1986.
8. Виноградов А.В., Кожевников И.В., Левашев Б.Е. и др./ Рентгеновская оптика (Труды ФИАН; т.196). М.; Наука, 1989.
9. T.W. Barbee, Jr. Sputtered layered synthetic microstructure (LSM) dispersion elements; layered synthetic microstructures (LSM), in Low Energy X—Ray Diagnostics—1981, D. T. Attwood and B. L., Henke, eds., AIP Conf. Proc. No. 75, p. 131, AIP, New York, 1981.
10. T. W. Barbee. Multilayer X—Ray Optics // Optical Engineering.—1986.—Vol. 25, No. 8. P. 899—915.
11. E. Spiller. Evaporated multilayer dispersion elements for soft x—rays, in Low Energy X—Ray Diagnostics — 1981, D. T. Attwood and B. L. Henke, eds., AIP Conf. Proc. No. 75, p. 124, AIP, New York, 1981.
12. S. V. Gaponov, S. A. Gusev, B. M. Luskin and N. Salashchenko. Long wave x—ray radiation mirrors, Opt. Commun., v. 38, p. 7, 1981.
13. S. V. Gaponov et al. Nuclear Instruments and Methods 208 (1983) 227—231.
14. H.E. Bennet, J.O. Portens. J. Opt. Soc. Amer., 51, 9 (1961).
15. Brief description of SR experimental stations. Preprint of INP, 90—92, Novosibirsk, 1990. 16. V. A. Chernov et al. Rev. Sci. Instrum. (to be published).