

## СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СОСТАВ И МОДЕЛЬ РОСТА АМОΡФНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ЗЕРКАЛ W-Si, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

**Ю. П. Першин, А. Ю. Девизенко, В. В. Мамон, В. С. Чумак, В. В. Кондратенко**  
*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 15.12.2015

Методами рентгеновской дифрактометрии и рентгеновской рефлектометрии ( $\lambda = 0,154$  нм) исследованы структура и фазовый состав многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) W/Si, изготовленных методом прямого магнетронного распыления. Показано, что в результате взаимодействия компонентов в многослойной системе на межфазных границах формируются асимметричные силицидные прослойки как по составу, так и по толщине. Сделаны оценки плотности каждого из слоев МРЗ W/Si. Предложена модель строения аморфных МРЗ W/Si.

**Ключевые слова:** многослойное рентгеновское зеркало, аморфное покрытие, перемешивание, плотность, состав.

## СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА МОДЕЛЬ РОСТУ АМОΡФНИХ БАГАТОШАРОВИХ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ДЗЕРКАЛ W-Si, ВИГОТОВЛЕНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛУ

**Ю. П. Першин, А. Ю. Девизенко, В. В. Мамон, В. С. Чумак, В. В. Кондратенко**  
Методами рентгенівської дифрактометрії та рентгенівської рефлектометрії ( $\lambda = 0,154$  нм) досліджені структура та фазовий склад багатощарових рентгенівських дзеркал (БРД) W/Si, виготовлених методом магнетронного розпилення. Встановлено, що в результаті взаємодії компонентів у багатощаровій системі на міжфазних межах формуються асиметричні силицидні прошарки неоднакового складу та товщини. Зроблена оцінка густини кожного шару БРД W/Si. Запропонована модель будови БРД W/Si.

**Ключові слова:** багатощарове рентгенівське дзеркало, аморфне покриття, перемішування, густина, склад.

## STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND GROWTH MODEL OF AMORPHOUS W/Si MULTILAYER X-RAY MIRRORS DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING

**Yu. P. Pershyn, A. Yu. Devizenko, V. V. Mamon, V. S. Chumak, V. V. Kondratenko**  
By methods of X-ray diffractometry and reflectometry ( $\lambda = 0.154$  nm) the structure and phase composition of W/Si multilayer X-ray mirrors (MXMs) deposited with DC magnetron sputtering are studied. It is shown that as a result of component interaction during the deposition process asymmetric silicide interlayers are formed at interfaces of multilayer system. The adjacent interlayers within the MXM period differ both by composition and thickness. The densities of each layer are estimated. Model of W/Si MXM construction is proposed.

**Keywords:** multilayer X-ray mirror, amorphous coating, intermixing, density, composition.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Многослойные рентгеновские зеркала (МРЗ) на основе W/Si нашли широкое применение в различных областях науки и техники (материаловедение, медицина, биология и др.), благодаря высокой эффективности ( $R \sim 5-70$  %) в широком диапазоне длин волн ( $0,01 < \lambda < 3,1$  нм). Их предельные оптические характеристики ограничиваются

различными дефектами (пониженная плотность слоев, наличие в слоях газов остаточной атмосферы или нежелательных примесей, межфазные шероховатости, наличие перемешанных прослоек на межфазных границах, ошибки в толщинах слоев, окисление поверхностных слоев и др.), наследуемыми индивидуальными особенностями роста составляющих их пленок. Среди

этих дефектов главную роль в снижении эффективности зеркал играют межфазные дефекты: шероховатости и перемешивание.

Основными методами исследования межфазных дефектов являются методы просвечивающей электронной микроскопии поперечных срезов и рентгеновская дифракция: микроскопия дает качественную картину строения МРЗ, а рентгеновские методы — количественно дополняют ее.

Трудность, с которой приходится сталкиваться при исследовании МРЗ W/Si, состоит в том, что практически применяемые зеркала должны иметь небольшой период ( $d < 6$  нм), и тонкие слои, составляющие МРЗ, аморфны. Обычно масштабы межфазного перемешивания хорошо видны на электронно-микроскопических (ЭМ) снимках поперечных срезов для кристаллических слоев за счет дифракционного контраста между отдельными кристаллитами (они, как правило, заметно темнее либо светлее) и серыми аморфными прослойками с однородным контрастом на фоне светлых слоев аморфного кремния. Эти прослойки легко выявляются на поперечных срезах МРЗ Sc/Si [1], Mo/Si [2] и W/Si [3] с большими периодами, где металлические слои имеют поликристаллическую структуру. В аморфных зеркалах их выявить очень трудно. Особенно это относится к МРЗ W/Si, поскольку слои вольфрама и перемешанных прослоек имеют достаточно высокое поглощение для электронов. В результате прослойки и слои вольфрама имеют близкий контраст и поэтому неразличимы на ЭМ-изображениях. Для оценки перемешивания в многослойной системе W-Si берут видимые на ЭМ-снимках величины прослоек, определяемые как «резкость» межфазных границ. Поэтому в литературе даются разные оценочные толщины для перемешанных прослоек. Так D. L. Windt и др. [3] сообщает о межфазных прослойках толщиной 0,58–1,08 нм; W. C. Shih и др. [4] с применением метода Френеля при обработке электронно-микроскопических изображений поперечных срезов делает оценку толщины прослоек 1,15–1,4 нм; а A. K. Petford-Long и др. [5] указывает на аморфные прослойки, состоящие из W

и Si, толщиной  $1,3 \pm 0,4$  нм. Однако, даже если допустить, что измерения сделаны правильно, как сообщают сами авторы [4], такие измерения несут в себе информацию одновременно о перемешивании и шероховатости, разделение которых представляет отдельную задачу, решить которую не просто.

Поскольку сделать точную оценку величины перемешанных прослоек затруднительно, используют косвенные методы определения этого параметра, например подгонку малоугловых кривых отражения рентгеновских лучей (главным образом в жесткой области спектра на длине волны  $\lambda = 0,154$  нм). Из-за большого числа подгоночных параметров (минимум 4 для каждого слоя: толщина, плотность, шероховатость и состав) иногда теоретические кривые подгоняются лучше для случая, когда перемешанные прослойки «отсутствуют» [3]. Однако это противоречит электронно-микроскопическим данным поперечных срезов [3], на которых наблюдаются прослойки для МРЗ W/Si с кристаллическими слоями вольфрама на границе осаждения атомов вольфрама на слой кремния; а эта прослойка формируется до начала кристаллизации слоя вольфрама, т.е. должна образовываться обязательно.

Открытым также остается вопрос состава прослоек: это механическая смесь или аморфный силицид? Если силицид, то какого состава? W. C. Shih и др. [4] просто говорят о межфазном перемешивании слоев W и Si, опуская этот вопрос из рассмотрения. M. J. H. Kessels и др. [6] отмечают, что слои вольфрама образуют смесь со слоями кремния, в противоположность системе Mo/Si, где на межфазных границах формируется соединение. В литературе указывается на возможность химического взаимодействия соседних слоев с образованием аморфного силицида и даются различные варианты состава аморфного силицида: от  $WSi_2$  до  $WSi$  в зависимости от величины периода [7]; либо просто указывают на возможность формирования слоистой композиции  $W_xSi_y/Si$  для малопериодных МРЗ [3].

В данной работе мы сделали попытку измерить степень межфазного

перемешивания в многослойной системе W-Si, оценить толщины перемешанных прослоек и их состав, а также построить модель роста аморфных МРЗ W/Si. Для этого мы использовали данные рентгеновских измерений ( $\lambda = 0,154$  нм), которые, с одной стороны, позволяют получить количественную информацию об объекте исследования, а с другой — существенно уменьшить число вариантов обсуждения полученных данных.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Многослойные зеркала изготавливали методом прямого магнетронного распыления. В течение каждого эксперимента токи на обоих магнетронах и давление аргона (2,7 мТорр) поддерживалось постоянным, что обеспечивало постоянство скоростей осаждения. Скорости осаждения для вольфрама и кремния составляли  $\sim 0,15$  и  $\sim 0,4$  м/с.

Расстояние от поверхности магнетронов до подложки составляло  $\sim 30$  мм. Многослойные покрытия осаждали на подложки из кремния и сверхгладкого стекла с шероховатостью поверхности 0,3–0,5 нм. В процессе изготовления каждый слой был осажден так, что подложка находилась над каждым из магнетронов фиксированное время. Времена выдержки подложки над каждым из магнетронов в процессе изготовления одного зеркала были одинаковы, поэтому номинальные соотношения толщин слоев в периоде для образцов, изготовленных в разных экспериментах, были также одинаковыми в пределах воспроизведения экспериментальных условий осаждения слоев каждого компонента.

В качестве мишеней использовались пластины вольфрама и кремния диаметром  $\sim 100$  мм и чистотой 99,5 % и 99,99 %, соответственно. Мишень кремния представляла собой монокристаллическую шайбу (111)Si.

Вакуумная камера подвергалась принудительному прогреву перед нанесением слоев, и после остывания до комнатной температуры давление остаточных газов составляло в ней не более  $3 \times 10^{-6}$  Торр (1 Торр = 133,322 Па).

Многослойные образцы аттестовались на малоугловом рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М, собранном по схеме двойного кристалла-спектрометра с монокристаллом (110)Si в качестве монохроматора. В сочетании со щелью шириной 0,1 мм это позволяло выделять только  $\text{CuK}\alpha_1$  линию ( $\lambda = 0,154$  нм) из спектра, создаваемого рентгеновской трубкой с медным анодом. Фазовый состав образцов контролировался на другом дифрактометре, содержащем графитовый анализатор, в излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154178$  нм).

## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Мы изготовили серию многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) W/Si, состоящую из 17 образцов. Время выдержки подложки над каждым из магнетронов изменялось в пределах от 1,8 до 12,0 секунд для разных образцов; при этом величины периодов изготовленных таким образом образцов изменялись в пределах от  $\sim 1$  до  $\sim 6$  нм. Число периодов выбиралось таким образом, чтобы общая толщина многослойного покрытия для всех образцов была приблизительно одинакова и составляла  $\sim 200$  нм. Такие относительно тонкие образцы изготавливались, чтобы минимизировать влияние эрозии мишеней на дрейф скорости осаждения при изготовлении серии. С другой стороны, они были достаточно «толстыми», чтобы иметь отражающие способности, близкие к используемым практически. Соотношение слоев подбиралось экспериментальным путем таким образом, чтобы получить высокие коэффициенты отражения в мягкой рентгеновской области (главным образом на длине волны O-K $\alpha$ ,  $\lambda = 2,36$  нм) для многослойных образцов с периодами  $d \sim 3$  нм.

### 3.1. Фазовый состав МРЗ W/Si

Чтобы установить фазовый состав МРЗ W/Si, мы сделали рентгеновские съемки образцов на больших углах ( $2\theta = 15\text{--}130^\circ$ ) в излучении Cu-K $\alpha$ . Пример дифрактограммы с наибольшим периодом ( $\sim 6,3$  нм) представлены на рис. 1. На дифрактограмме наблюдается 3 явных максимума: 1) в районе  $29^\circ$ , т. е. вблизи интенсивной линии (111)

Si; 2) в районе  $40^\circ$ , т. е. вблизи интенсивной линии (110)W; это самый интенсивный максимум на дифрактограмме, мы его будем называть основным; и 3) в районе  $69^\circ$ , где можно ожидать рефлексы как от кремния, так и от вольфрама и его силицидов. Исходя из того, что общая толщина слоев вольфрама в образцах составляет минимум 56 нм, такая невысокая интенсивность максимумов, их относительно большая ширина ( $2\Delta\theta > 5,5^\circ$ ), а также небольшое количество максимумов свидетельствует о том, что все слои находятся в аморфном состоянии либо в состоянии, близком к аморфному.

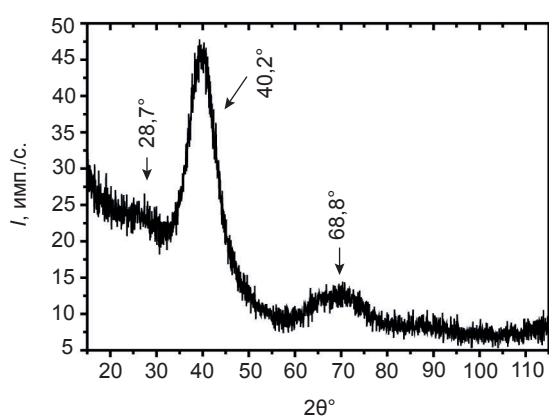


Рис. 1. Фазовая дифрактограмма МРЗ W/Si с периодом  $d \sim 6,3$  нм, полученная в скользящей геометрии ( $\theta = 0,7^\circ$  фиксирован) в излучении CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,154178$  нм)

Мы проследили динамику изменения углового положения основного максимума (вблизи  $40^\circ$ ) как функция величины периода МРЗ. В этой области углов могут находиться наиболее интенсивные линии вольфрама и его силицидов. На рис. 2 представлена такая зависимость [ $2\theta = f(d)$ ]. Наиболее интенсивные линии веществ, которые могут образовываться в МРЗ W/Si при осаждении, находятся на углах  $40,246^\circ$  (W);  $42,648^\circ$  ( $W_5Si_3$ ) и  $42,86^\circ$  ( $W_5Si_3$ ). Поэтому смещение основного пика от  $\sim 40^\circ$  к  $\sim 42^\circ$  с уменьшением периода, наблюдаемое на рис. 2, мы связываем с тем, что образцы с тонкими слоями вольфрама становятся более силицидными. Отметим здесь также, что максимумы в области углов  $\sim 40^\circ$  и  $\sim 69^\circ$  смещаются в разные стороны с изменением периода, т. е. большеугловые максимумы не являются вторыми порядками по отношению

к основным. Это также говорит в пользу аморфности МРЗ.

Угловые положения основных максимумов для образцов с тремя самыми тонкими слоями вольфрама меняются мало, т.е. W-содержащие слои в них подобны по фазовому составу. Однако их угловое положение заметно меньше приведенных выше табличных значений углов для силицидов. Это указывает либо на то, что в образовавшихся силицидных слоях среднее межатомное расстояние немного больше табличного (т. е. плотность слоев меньше табличной); либо, что реакция силицидообразования между слоями W и Si идет не полностью.

Следует отметить, что для МРЗ с  $d > 2$  нм (рис. 2) с ростом периода основной пик смещается только в сторону углового положения наиболее интенсивной линии для массивного вольфрама ( $40,246^\circ$ ). Поэтому мы полагаем, что если в изготовленных зеркалах и присутствует силицид одного типа (например,  $WSi_2$ ), то в этих МРЗ маловероятно появление другого силицида (например,  $W_5Si_3$ ). В случае же присутствия обоих силицидов, можно определенно сказать, что их относительная доля с ростом толщины вольфрама только падает.

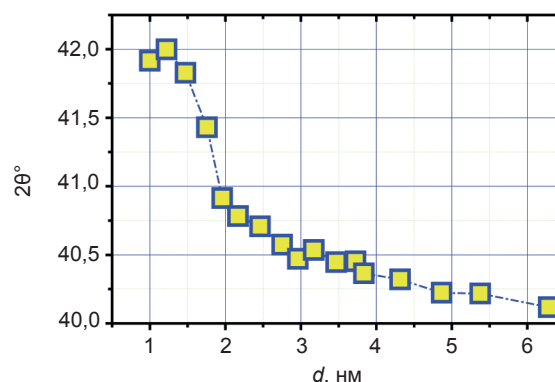


Рис. 2. Угловое положение наиболее интенсивного максимума на фазовой дифрактограмме для различных МРЗ W/Si в зависимости от периода

### 3.2. Малоугловые рентгеновские съемки ( $\lambda = 0,154$ нм)

Изготовленные МРЗ были также отсняты в жестком рентгеновском излучении ( $\lambda = 0,154$  нм) при малых углах ( $2\theta < 13^\circ$ ). По картинам малоугловой дифракции (рефлектограммам) были измерены периоды, коэффициенты отражения всех дифракционных максимумов

и критические углы полного внешнего отражения. Примеры четырех рефлектограмм приведены на рис. 3. Здесь представлены рефлектограммы образцов с наименьшим ( $d \sim 1$  нм), наибольшим (6,282 нм) периодами, а также для двух промежуточных образцов. Для образца с наименьшим периодом ( $d \sim 1$  нм) наблюдается только один порядок отражения. Для остальных образцов ( $d \geq 1,2$  нм) — минимум 2. Для всех образцов между главными максимумами присутствуют также и промежуточные максимумы, что указывает на их достаточно хорошую периодичность.

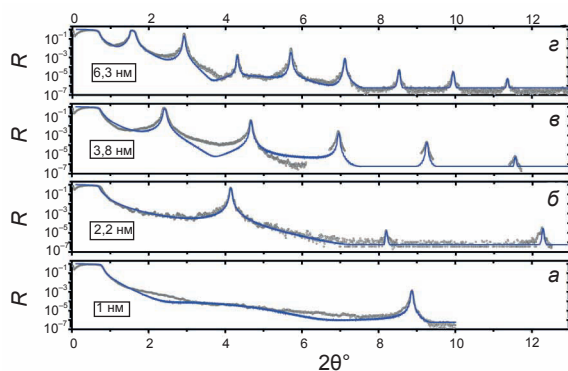


Рис. 3. Малоугловые рефлектограммы ( $\lambda = 0,154$  нм) многослойных рентгеновских зеркал W/Si (кружочки) с периодами 1 нм; 2,167 нм; 3,836 нм и 6,282 нм. Сплошными линиями показаны подгоночные кривые к ним, демонстрирующие степень совпадения расчетов с экспериментом

На рефлектограммах некоторых образцов (рис. 3) наблюдается «погасание» отдельных порядков отражения, т. е. один из последующих порядков отражения интенсивнее предыдущего. Так для многослойного образца с  $d \sim 2,2$  нм (рис. 1б) «гаснет» 2-й максимум ( $R_3/R_2 \sim 2$ ), а для образца с  $d \sim 6,3$  нм (рис. 1г) — 3-й максимум ( $R_4/R_3 \sim 5$ ). Погасание указывает на то, что в этих образцах доля сильнопоглощающего слоя в периоде близка к 0,5 и 0,33, соответственно. Это также свидетельствует, что соотношение толщин слоев в периоде меняется с периодом. Такое изменение для образцов с различными периодами может свидетельствовать либо о фазообразовании в системе W-Si, сопровождающееся объемными усадками, либо об изменении соотношения толщин слоев в процессе осаждения за счет, например,

перераспыления осажденного вещества уже с подложки [7].

### 3.3. Оценка времени подхода/ухода

Прежде, чем проводить анализ данных, полученных из малоугловых рефлектограмм, была сделана оценка времени подхода/ухода ( $\tau_{п/у}$ ). Необходимость введения этого параметра вызвана тем, что в процессе нанесения каждого слоя помимо контролируемой толщины, определяемой фиксированным временем остановки подложки над магнетроном, всегда существует небольшая добавка к толщине слоя, связанная с осаждением вещества в процессе движения подложки над магнетроном при смене осаждаемого слоя. Это время мы определяем как отношение толщины нанесенного покрытия во время движения подложки над магнетронами к скорости осаждения в центре магнетрона, когда подложка не движется. Это время не зависит от скорости осаждения вещества из конкретного источника, поскольку толщина осаждаемого покрытия пропорциональна скорости роста. Оно должно зависеть только от распределения потока вещества над магнетронами и линейной скорости движения подложки, которые при изготовлении серии не менялись.

Прежде всего для каждого образца мы измерили интенсивности линии  $L\alpha$ -W, возбуждаемой рентгеновской трубкой с серебряным анодом. Затем мы поделили величину измеренной таким образом интенсивности на число периодов для соответствующего образца, чтобы определить интенсивность, приходящуюся на слой вольфрама в одном периоде, и построили зависимость этого сигнала от фиксированного времени выдержки (без учета подхода/ухода) над магнетронами (рис. 4). Обращаем внимание, что на рис. 4 ось  $X$  обозначена, как фиксированное время выдержки для вольфрама ( $\tau_w$ ), которое, как было указано выше, совпадает со временем выдержки кремния ( $\tau_{Si}$ ). Поскольку выполненные здесь измерения фактически относятся к вольфраму, мы использовали такое обозначение оси  $X$ . В дальнейшем мы также будем использовать подобное обозначение в уместных случаях,

хотя с соответствующими разъяснениями можно использовать просто фиксированное время выдержки.

Как видно из рисунка, через экспериментальные точки можно провести прямую, что указывает на постоянство скорости осаждения вольфрама. Прямая не пресекает начало координат, поскольку при построении графика фактически не учитывалось, что происходило напыление слоя вольфрама во время подхода к и ухода подложки от магнетрона, т. е. все экспериментальные точки сдвинуты влево от их истинных положений на время подхода/ухода ( $\tau_{п/у}$ ). Искомое значение времени подхода/ухода можно получить, найдя точку пересечения аппроксимирующей прямой с осью  $X$ , а именно:  $\tau_{п/у} = 0,76 \pm 0,03$  с. Хотя при оценке  $\tau_{п/у}$  мы не использовали скорости осаждения вольфрама, полученное значение соответствует времени подхода/ухода, согласно определению, данному выше, поскольку, с одной стороны, интенсивность сигнала должна быть пропорциональна количеству осаждаемого вещества, т. е. его толщине, а с другой стороны, при такой аппроксимации дополнительное количество вольфрама, осаждаемое во время движения подложки, учитывается автоматически, но выражается в других единицах измерения. Добавив время полхода/ухода к фиксированному времени выдержки, мы получили «общее» время нанесения покрытия для каждого образца.

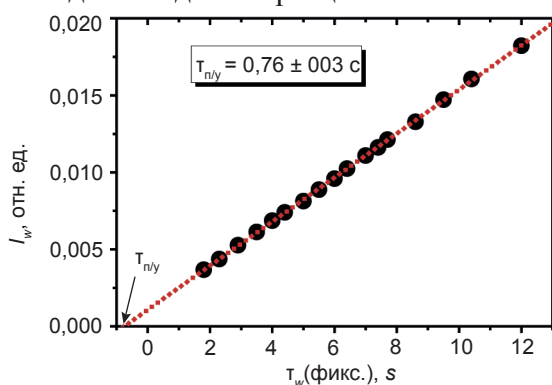


Рис. 4. Нормированная интенсивность линии  $L\alpha$ -W (относительные единицы) в зависимости от фиксированного времени осаждения вольфрама для различных МРЗ W/Si. Пересечение прямой, проходящей через экспериментальные точки, с осью  $X$  дает время подхода/ухода,  $\tau_{п/у}$  (см. текст)

Применение этой методики дает минимальную погрешность, поскольку

химический состав всех образцов был одинаков, что обеспечивалось постоянным соотношением толщин слоев.

### 3.4. Определение скоростей осаждения компонентов

На рис. 5 мы построили экспериментальную зависимость периода (кружочки) для всех МРЗ от общего времени нанесения (с учетом времени подхода/ухода). По тангенсу угла наклона можно судить о совместной скорости осаждения ( $D_{W+Si}$ ) слоев W и Si. Анализ этой зависимости показывает, что наблюдается значительное изменение скорости осаждения при переходе от малых к большим временам осаждения. Прямые, проведенные через первые и последние пять точек, где скорость осаждения меняется мало ( $\sim 1\%$ ), дают значения  $0,438 \pm 0,005$  и  $0,572 \pm 0,005$  нм/с, соответственно. Хотя скорости, полученные по первым пяти точкам, имеют достаточно малую погрешность, строго говоря, мы должны проводить аппроксимирующую прямую только через первые три точки, поскольку, как показано в подразделе 3.1, фазовый состав вольфрамовых слоев близок только у трех образцов с малыми периодами (рис. 2). Совместная скорость осаждения, определенная по первым трем точкам, составляет  $0,428 \pm 0,007$  нм/с. Эта величина немного меньше полученной выше, и погрешность определения немного больше. Сравнивая скорости осаждения, полученные для крайних участков на рис. 5, можно сделать выводы, что значения скоростей отличаются, по меньшей мере, на 25 %.

Известно, что в системе W-Si возможно образование трех силицидов:  $WSi_2$ ,  $W_5Si_3$  и  $W_3Si$  с табличными плотностями  $9,857$  г/см<sup>3</sup>,  $14,523$  г/см<sup>3</sup> и  $16,2$  г/см<sup>3</sup>, соответственно. Хотя справочные данные по последнему силициду ( $W_3Si$ ) приводятся в литературе [8], на равновесной диаграмме состояния W-Si [9] он отсутствует, что указывает на его возможное существование в неравновесном состоянии. Такое состояние, как указывается в [8], может быть стабилизировано примесями кислорода и азота. Ранее [10] было показано, что тонкие слои вольфрама вследствие наличия примесей также растут с неравновесной структурой (фаза  $\beta$ -W).

Поэтому мы оставили силицид  $W_3Si$  для рассмотрения, как один из возможных кандидатов объяснения изменения скорости осаждения.

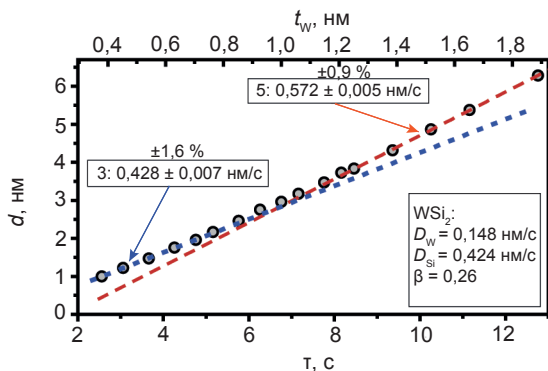


Рис. 5. Зависимость периода MP3 W/Si от времени осаждения. Прямая, проведенная через верхние 5 точек, позволяет оценить совместную скорость осаждения обоих компонентов ( $0,572 \pm 0,005$  нм/с)

Образование этих силицидов сопровождается объемной усадкой. Если полагать, что слои W и Si имеют табличные плотности ( $19,263$  г/см<sup>3</sup> и  $2,332$  г/см<sup>3</sup>, соответственно), то максимальные величины усадок при образовании этих силицидов принимают значения 12 % ( $W_3Si$ ), 17,6 % ( $W_5Si_3$ ) и 27,6 % ( $WSi_2$ ). Объемная усадка должна сопровождаться уменьшением периода и соответствующим спадом видимой скорости осаждения, т. е. это взаимосвязанные параметры. Сравнивая полученные усадки с величиной изменения скорости осаждения (рис. 5), можно сделать вывод, что силицидообразование в системе W-Si может рассматриваться, как одна из причин значительного снижения скорости осаждения вещества для MP3 с малыми периодами.

Считая, что падение скорости осаждения вызвано образованием силицида только одного типа, мы последовательно рассчитали скорости осаждения вольфрама для каждого из силицидов, полагая, что разница в скоростях осаждения на крайних участках рисунка 5 вызвана объемными изменениями, связанными с появлением конкретного силицида. Для этого мы рассчитали молярные объемы компонентов, вступающих в реакцию для образования силицида, используя табличные плотности компонентов. Например, для образования одного моля дисилицида вольфрама в реакции

силицидообразования ( $W + 2Si = WSi_2$ ) необходимо иметь  $183,85/19,263 = 9,544$  см<sup>3</sup> вольфрама и  $2 \times 28,0855/2,332 = 24,087$  см<sup>3</sup> кремния, из которых получится  $(183,85 + 2 \times 28,0855)/9,857 = 24,350$  см<sup>3</sup> дисилицида вольфрама. Из этих вычислений видно, что данная реакция сопровождается усадкой  $9,281$  см<sup>3</sup> (27,6 %). Используя соотношения между этими числами, мы можем восстановить объемы каждого из компонентов реакции, имея данные хотя бы для одного из параметров реакции. Обращаем внимание, что объемы и объемные изменения в многослойной системе мы связываем только с изменениями толщин слоев или периода MP3, поскольку мы не ожидаем каких-либо линейных изменений в плоскости слоев, располагающихся на подложке.

Можно показать, что толщина вольфрама ( $t_w$ ), участвующая в конкретном объемном изменении силицидообразующей реакции либо, другими словами, приводящая к конкретному изменению скоростей, по величине будет практически равна скорости осаждения вольфрама ( $D_w$ ). Например, для силицида  $WSi_2$  разница в полученных скоростях осаждения  $0,144$  нм/с. должна соответствовать объемной доли усадки  $0,276$ , по которой мы можем сначала определить общую толщину  $W + Si$ , вступающих в реакцию:  $0,144/0,276 \approx 0,5217$  нм; а затем, умножив на объемную долю вольфрама до образования силицида, вычислить конкретную толщину вольфрама, образующего дисилицид:  $0,5217 \times 0,2838 \approx 0,148$  нм. Таким образом, мы получаем скорости осаждения вольфрама  $0,148$  нм/с,  $0,466$  нм/с и  $0,845$  нм/с для  $WSi_2$ ,  $W_5Si_3$  и  $W_3Si$ , соответственно. Можно заметить, что скорость осаждения вольфрама в предположении, что образуется  $W_3Si$ , превышает совместную скорость осаждения W и Si ( $0,572$  нм/с.), поэтому мы опустили этот силицид из дальнейшего рассмотрения. Вычитая скорость вольфрама из совместной скорости, мы также можем оценить ожидаемые скорости осаждения кремния ( $D_{Si}$ ), которые получают равными  $0,424$  м/с ( $WSi_2$ ) и  $0,106$  нм/с ( $W_5Si_3$ ). Отсюда следует, что номинальная объемная доля вольфрама в периоде должно быть  $\sim 0,26$  или  $\sim 0,82$  при условии, что усадка

связана с образованием  $WSi_2$  либо  $W_5Si_3$ , соответственно.

В подразделе 3.2 мы отмечали, что доля сильнопоглощающего слоя в периоде возрастает от  $\sim 0,33$  до  $\sim 0,5$  с уменьшением периода МРЗ от  $\sim 6$  до  $\sim 2$  нм. Однако мы можем убедиться, что такая ситуация невозможна для многослойных образцов, если образуется  $W_5Si_3$ , поскольку силицидообразование может приводить только к росту доли W-содержащего слоя при снижении периода, а номинальная доля W в периоде, оцененная для  $W_5Si_3$ , в исходном состоянии уже составляет  $\sim 0,82$ . Как можно видеть, для силицида  $WSi_2$  тенденция изменения указанной доли с изменением периода никаких противоречий не вызывает. Таким образом, мы приходим к выводу, что, по крайней мере, для тонкого вольфрама ( $\tau_w < 4$  с) дисилицид вольфрама может быть единственной фазой, образование которой объясняет падение скорости осаждения при малых периодах. На верхней оси рис. 5 мы отложили толщины вольфрама, которые мы ожидаем для изготовленных образцов, чтобы установить, что, по меньшей мере, до толщины  $t_w \sim 0,54$  нм (т. е. первые три точки на рис. 2) вольфрам находится в связанном с кремнием состоянии в виде  $WSi_2$ .

### 3.5. Оценка усадки в многослойной системе W-Si

Зная общее время осаждения ( $\tau$ ) и совместную скорость осаждения ( $D_{W+Si}$ ), мы нашли усадку ( $\Delta d$ ) для МРЗ W/Si с различными периодами, которая равна  $\Delta d = D_{W+Si} \times \tau - d$ , и построили полученные значения в координатах  $\Delta d = f(t_w)$  на рис. 6. Из рисунка видно, что усадка растет от  $\sim 0,45$  нм до  $\sim 1$  нм с ростом толщины вольфрамового слоя. Эту зависимость условно можно разделить на 3 участка: (1-й)  $t_w < 0,7$  нм, где первые 5 точек лежат примерно на одной прямой (тангенс угла наклона  $0,91 \pm 0,04$ ); (2-й)  $0,7 < t_w < 1,25$  нм, где меняется угол наклона экспериментальных точек (тангенс угла наклона  $\sim 0,42 \pm 0,04$ ) и (3-й)  $t_w > 1,25$  нм, где значения  $\Delta d$  меняются мало. Из табличных величин плотностей мы рассчитали ожидаемые отношения усадки к толщине вольфрама при образовании различных силицидов и получили, что для  $WSi_2$  эта величина составляет  $0,9725$ , а для

$W_5Si_3$  —  $0,3093$ . Сравнивая рассчитанные величины с экспериментальными, мы можем сделать вывод, что на первом участке должен образовываться  $WSi_2$ . В подразделе 3.1 было показано, что фазовый состав МРЗ для первых трех точек ( $t_w < 0,54$  нм на рис. 6) однороден, и действительно, прямая, проведенная через них, дает  $\Delta d/t_w \sim 0,97 \pm 0,04$ , что практически совпадает с аналогичным теоретическим значением для  $WSi_2$ . Величина  $\Delta d/t_w$  для последних трех точек 1-го участка ( $0,54 < t_w < 0,70$  нм) принимает значение  $0,87 \pm 0,14$ , что уже заметно ниже аналогичной величины для дисилицида. Другими словами, хотя на 1-м участке средний состав W-содержащего слоя близок к дисилициду, его состав немного меняется в сторону повышения содержания вольфрама в пределах этого участка.

На третьем участке силицидообразование достигает насыщения, и здесь можно ожидать появление в МРЗ слоя аморфного вольфрама. Что касается второго участка, то сейчас мы не можем определенно сказать произошла ли смена типа силицида ( $WSi_2 \rightarrow W_5Si_3$ ), присутствуют ли оба силицида одновременно или вольфрам реагирует с кремнием частично, образуя, например, смесь  $W + WSi_2$ .

Интересно отметить, что при образовании  $WSi_2$  объемная усадка, вызванная силицидообразованием, практически совпадает с объемом участвующего в реакции вольфрама (разница менее 3 %). Поэтому период многослойных образцов с малыми периодами ( $d < 1,5$  нм) почти точно ( $t_{Si}/d \sim 0,99$ ) соответствует толщине напыленного слоя кремния. Исходя из этого факта, мы можем сделать оценку времени подхода/ухода иначе, по формуле:

$$\tau_{п/у} = (d - t_{\phi} \times D_{Si}) / D_{Si}$$

где  $d$  — период МРЗ W/Si,  $t_{\phi}$  — фиксированное время осаждения кремния,  $D_{Si}$  — скорость осаждения кремния. Усреднение по первым 3 точкам дает  $\tau_{п/у} = 0,54 \pm 0,01$  с. Сравнивая эту величину со временем подхода/ухода, полученным в подразделе 3.3 ( $0,76$  с), можно видеть, что она на  $\sim 0,22$  с меньше. Если мы помножим полученную разницу на скорость кремния, то получим,



что в малопериодных образцах «не хватает»  $\sim 0,1$  нм кремния. Можно предположить, что это именно тот кремний, который расплывается с поверхности подложки над W-магнетроном прибывающими атомами W и нейтральными атомами Ar, отраженными от мишени W, в процессе изготовления зеркал W/Si, что описывается в [7]. Полученная величина удаленного с подложки кремния показывает масштаб происходящего события в конкретных условиях нашего эксперимента. Таким образом, мы можем ожидать, что для всех образцов в нашей серии  $\sim 0,1$  нм кремния была удалена с подложки над магнетроном с вольфрамовой мишенью. Это также означает, что реальная усадка для всех образцов на  $\sim 0,1$  нм меньше и, например, для 3-го участка ( $t_w > 1,25$  нм, рис. 6) она составляет  $\sim 0,9$  нм, а не  $\sim 1$  нм.

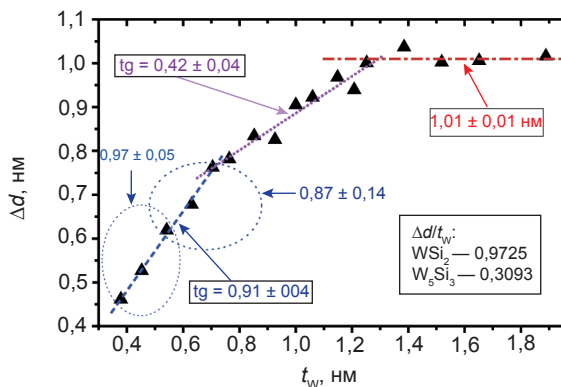


Рис. 6. Зависимость усадки ( $\Delta d$ ) периода MP3 W/Si (треугольники) от толщины наносимого слоя вольфрама. Приведены тангенсы углов наклона для прямых, проведенных через экспериментальные точки, а также аналогичные теоретические значения, полученные на основе табличных данных для чистых компонентов и силицидов

### 3.6. Оценка плотности слоев

Из рефлектограмм мы также извлекли величины критических углов. Они последовательно растут от  $\sim 0,69^\circ$  (по шкале  $2\theta$ ) до  $\sim 0,79^\circ$  с уменьшением периода (см. рис. 7). Поскольку при таких критических углах глубина проникновения рентгеновского излучения в поверхность, по меньшей мере, в 3 раза превосходит периоды изготовленных MP3, (т. е. можно считать, что происходит усреднение оптической плотности по нескольким периодам), то такое изменение свидетельствует о росте средней плотности MP3 с уменьшением периода.

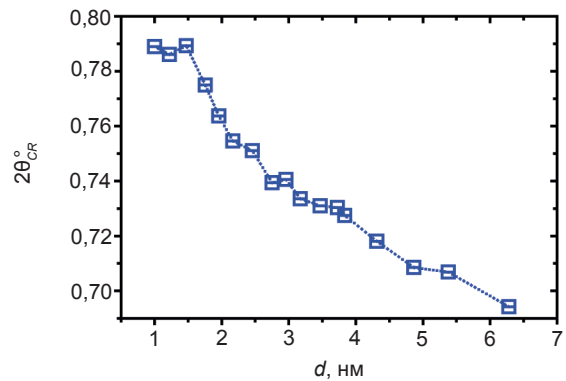


Рис. 7. Критические углы для MP3 W/Si как функция периода ( $d$ )

Критические углы для трех самых маленьких периодов примерно равны, это означает, что эти образцы имеют близкие плотности. Это также указывает на то, что в образцах с периодом  $d < 1,5$  нм взаимодействие слоев W и Si достигло насыщения. Для образцов с  $d > 1,5$  нм наблюдается уменьшение критического угла, т. е. средняя плотность падает, что свидетельствует о меньшей степени взаимодействия слоев. Эти данные коррелируют с данными фазового анализа, приведенными в подразделе 3.1, что подтверждает наши предварительные предположения, сделанные выше.

Мы использовали данные измерения критических углов для того, чтобы оценить плотность отдельных слоев в многослойных покрытиях. Для этого мы использовали формулу для среднего индекса ( $\bar{\delta}$ ) показателя преломления ( $n$ ) ( $n = 1 - \bar{\delta}$ ) [11]:

$$\bar{\delta} = \frac{t_w}{d} \delta_w + \frac{t_{Si}}{d} \delta_{Si} + \frac{t_{wSi}}{d} \delta_{wSi}, \quad (1)$$

где  $t$  с субиндексами — толщины вольфрама, кремния или силицида в MP3;  $\delta$  с субиндексами — индекс показателя преломления для вольфрама, кремния или силицида в MP3;  $d$  — период многослойного рентгеновского зеркала. Если выражение (1) переписать в виде:

$$\bar{\delta} \times d = t_w \delta_w + (t_{Si} \delta_{Si} + t_{wSi} \delta_{wSi}) \quad (2)$$

и построить график ( $\bar{\delta} \times d$ ) как функция ( $t_w$ ), то угол наклона такой зависимости даст  $\delta_w$ , откуда можно извлечь данные о плотности, используя формулу:

$$\delta = 2,7 \times 10^{-6} \frac{\rho}{A} f_1 \lambda^2 \quad [12], \quad (3)$$

где  $\rho$  — плотность вещества,  $A$  — атомная масса (или сумма атомных масс для многокомпонентного вещества),  $f_1$  — атомный фактор рассеяния [13] (или сумма атомных факторов рассеяния для многокомпонентного вещества),  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения. Для построения этого графика у нас есть  $d$  и  $t_w$ ; а средний индекс ( $\bar{\delta}$ ) показателя преломления для каждого образца мы определяем по формуле:  $\bar{\delta} = \theta_{CR}^2 / 2$ .

На рис. 8 представлена зависимость ( $\bar{\delta} \times d$ ) от  $t_w$  в виде 5 экспериментальных точек для образцов, в которых в соответствии с рис. 6 (3-й участок) можно ожидать наличие вольфрама в свободном состоянии. Тангенс угла наклона для линии, проведенной через эти точки, должен нам дать индекс показателя преломления совместно для вольфрама и для кремния, поскольку в нашей серии мы меняли толщину обоих компонентов одновременно. Тогда, если переписать выражение (2) с учетом соотношения скоростей осаждения, можно получить следующее выражение:

$$\bar{\delta} \times d = t_w (\delta_w + 2,86 \times \delta_{Si}) + [t_{WSi} \delta_{WSi}], \quad (4)$$

из которого становится ясно, что тангенс угла наклона зависимости, приведенной на рис. 8 равен  $\delta_w + 2,86 \times \delta_{Si}$ . Известно, что кремний в аморфном состоянии имеет плотность ниже, чем в массивном, примерно на 10 % [14], т. е.  $2,1 \text{ г/см}^3$ . Используя эти данные для выражения (3), можно определить его индекс:  $\sim 7 \times 10^{-6}$ . Тогда экспериментальный индекс показателя преломления вольфрама будет равен

$$\delta_w^E = (6,1 - 2,86 \times 0,68) \times 10^{-5} \approx 4,15 \times 10^{-5}.$$

Сравнивая полученное значение с табличным значением  $\delta_w$ , мы получаем экспериментальную плотность вольфрама  $\rho_w^E \approx 17,3 \pm 0,4 \text{ г/см}^3$ , что составляет примерно  $\sim 90$  % плотности массива. Эта величина также близка к оценочному значению  $17,6 \text{ г/см}^3$ , приводимому в литературе [15].

Мы также проделали аналогичные расчеты скорости осаждения вольфрама, вычисленной по 5 первым точкам (см. подраздел 3.4), и получили плотность вольфрама  $\sim 18 \text{ г/см}^3$ , что на  $\sim 6,5$  % меньше табличного значения. Хотя оценочные данные немного

отличаются от табличных, можно определенно сказать, что слои вольфрама имеют плотность ниже, чем у массива.

Приведенные выше оценки делались на основе расчетов, используя табличные плотности компонентов. Однако, как мы можем убедиться, реальные плотности экспериментально полученных пленок ниже табличных, т. е. необходимо учесть этот факт. Расчеты показывают, что расхождения с нашими вычислениями будут заметны в случае отклонения плотности хотя бы одного из компонентов. При пропорциональном изменении плотностей всех компонентов в реакции объемные соотношения, используемые в оценках, сохраняются. Так мы видим, что плотности слоев вольфрама и кремния примерно на  $\sim 10$  % ниже табличных, и зависимость  $\Delta d/t_w$  для первых трех точек на рис. 6 имеет тангенс угла наклона (0,97), соответствующий табличному значению (0,9725). Поэтому можно ожидать, что плотность дисилицида в формируемых слоях также будет меньше табличной.

Мы сделали аналогичные построения для первых трех экспериментальных точек 1-го участка на рис. 6, чтобы оценить плотность дисилицидного слоя. Для построения зависимости ( $\bar{\delta} \times d$ ) от  $t_{WSi_2}$  мы в выражении (2) опустили данные для вольфрама (т. е. использовали двухслойную модель строения МРЗ в виде  $WSi_2/Si$ ), а чтобы получить толщину дисилицида, помножили экспериментальную толщину вольфрама  $t_w$  на множитель, связывающий  $t_w$  и  $t_{WSi_2}$  ( $t_w/t_{WSi_2} = 2,55$ ). Кроме того, мы учли, что при силицидообразовании меняется доля W-содержащего слоя в периоде, и при образовании дисилицида она должна составлять не  $\beta_w = 0,259$ , а  $\beta_{WSi_2} = 0,882$ , и использовали этот факт в форме, аналогично выражению (4). В результате мы получили плотность силицида  $\rho_{WSi_2}^E \approx 9,4 \pm 0,3 \text{ г/см}^3$  ( $\sim 10,7 \text{ г/см}^3$  для усреднения по первым 5 точкам), т. е. на  $\sim 5$  % ниже табличной плотности  $WSi_2$ . Для того, чтобы наши оценочные величины сошлись с экспериментальными результатами, мы полагаем, что плотности всех слоев примерно на 7–9 % ниже табличных значений, т. е.  $\rho_{Si}^E \approx 2,15 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_w^E \approx 17,7 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{WSi_2}^E \approx 9,1 \text{ г/см}^3$ .

Повышенное значение плотности дисилицида, получаемое при обработки первых 5 точек 1-го участка на рис. 6, по сравнению с табличным свидетельствует о том, что по мере роста этой прослойки осаждаемые атомы вольфрама взаимодействует с кремнием не полностью при формировании слоя  $WSi_2$ , либо в этом подслое появляется другой силицид.

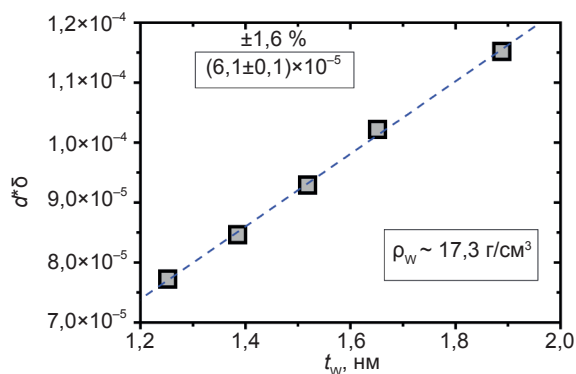


Рис. 8. График зависимости  $(\bar{\delta} \times d)$  от  $t_w$  для оценки плотности слоя W (см. текст)

### 3.7. Подгонка малоугловых рефлектограмм

Мы уже сделали оценку плотности дисилицидной прослойки (1-й участок на рис. 6) и слоя аморфного вольфрама (3-й участок на рис. 6). Теперь для подгонки малоугловых кривых отражения нам необходимо оценить плотность и состав прослойки, соответствующей 2-му участку на рис. 6. Толщина слоя W, формирующего эту прослойку, составляет 0,548 нм, а усадка, которую дает эта прослойка, равна 0,239 нм. Тангенс угла наклона  $\Delta d/t_w$  для силицида  $W_5Si_3$  примерно равен 0,31, поэтому для 2-го участка величину  $\Delta d/t_w \sim 0,436$  можно получить, комбинируя составом двух-трех веществ, одним из которых обязательно будет  $WSi_2$ . В нашем распоряжении три возможных варианта подбора материалов для построения этой прослойки с требуемым  $\Delta d/t_w$ : 1)  $WSi_2$  и W; 2)  $WSi_2$  и  $W_5Si_3$ ;

3)  $WSi_2$ ,  $W_5Si_3$  и W. Расчеты показывают, что необходимый выходной параметр  $\Delta d/t_w$  получится, если, например, в первом варианте прослойка будет иметь состав 43,2 об. %  $WSi_2$  и 56,8 об. % W. Для второго варианта доли компонентов будут другие: 16,7 об. %  $WSi_2$  и 83,3 об. %  $W_5Si_3$  (или  $WSi_{0,6}$ ). Сопутствующие параметры расчетов для первых двух вариантов представлены в табл. 1. Обращает на себя внимание, что, несмотря на заметно различающийся состав компонентов, общая толщина и плотности обоих вариантов оказались близки. Отличия не превышают 7 %. Другими словами при подгонке эти варианты будут трудно различимыми. Кроме того, 3-й вариант, который является комбинацией первых двух, ничего существенного привнести не может, т.е. при любых приемлемых сочетаниях компонентов он будет занимать промежуточное положение между первыми двумя.

Таким образом, изготовленные МРЗ W/Si имеют следующую структуру: 1) слой аморфного кремния ( $\alpha$ -Si) плотностью  $\rho \sim 2,15$  г/см<sup>3</sup> (эти данные взяты из литературы [14]); 2) силицидную прослойку номинальным составом  $WSi_2$ ; плотностью 9,1–10,7 г/см<sup>3</sup>; и общей толщиной  $t < 1,8$  нм; 3) силицидную прослойку номинальным составом  $WSi_{0,46}$ – $WSi_{0,74}$ ; плотностью  $\rho \sim 14,1 \pm 0,5$  г/см<sup>3</sup>; и общей толщиной  $t < 0,93$  нм; 3) слой аморфного вольфрама ( $\alpha$ -W) плотностью  $\sim 17,7$  г/см<sup>3</sup>. Ясно, что описанная 4-слойная структура может реализоваться только для МРЗ с толщиной вольфрама  $t_w > 1,3$  нм, где можно ожидать наличие всех указанных слоев. При меньших толщинах вольфрама строение МРЗ будет ограничено только теми слоями, которые могут физически образоваться. Например, для  $t_w < 0,7$  нм строение многослойных систем W-Si можно будет описывать в рамках двухслойной модели.

Таблица 1

Результаты расчета параметров слоев для 2-го участка на рис. 6 (усадка  $\Delta d \sim 0,239$  нм,  $\Delta t_w \sim 0,548$  нм,  $\Delta d/t_w \sim 0,42$ )

№	Продукты реакции	x- $WSi_2$ об. %	t- $WSi_2$ нм	t- $WSi_{(0,6)}$ нм	t <sub>общая</sub> нм	Состав	г/см <sup>3</sup>
1	$WSi_2 + W$	43,2	0,627	0,302	0,929	$WSi_{0,46}$	14,6
2	$WSi_2 + W_5Si_3$	16,7	0,242	0,686	0,928	$WSi_{0,74}$	13,6

На рис. 3 сплошными линиями показаны подгоночные кривые к соответствующим МРЗ. При изменении плотностей слоев в пределах, указанных выше, различия в подгоночных кривых были несущественными, и их можно было компенсировать небольшим изменением других подгоночных параметров: шероховатостью и толщинами слоев. Расчетные кривые, представленные на рис. 3, были получены для следующих плотностей слоев:  $2,1 \text{ г/см}^3$  (Si),  $10,4 \text{ г/см}^3$  ( $\text{WSi}_2$ ),  $14,1 \text{ г/см}^3$  ( $\text{WSi}_{0,5-0,7}$ ) и  $17,5 \text{ г/см}^3$  (W). Следует также отметить, что при подгонке МРЗ, в которых ожидалось появление  $\alpha$ -W, заметное улучшение подгонки достигалось, если делать перекоп по толщинам силицидных прослоек в большую сторону на нижней границе слоя  $\alpha$ -W по отношению к верхней, с примерным соотношением  $(1,5-2)/1$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В наших исследованиях была выявлена усадка объема МРЗ W/Si в процессе их изготовления, которая составила  $\sim 1 \text{ нм}$ . Из этой величины  $\sim 90 \%$  усадки связано с образованием силицидов, и  $\sim 10 \%$  приходится на распыление кремния с подложки уже после его нанесения. Распыление кремния, скорее всего, происходит на начальной стадии осаждения слоя вольфрама, когда еще открыта поверхность осажденного слоя кремния. Мы считаем, что распыление кремния происходит до формирования сплошного слоя дисилицида ( $t\text{-WSi}_2 < 0,7 \text{ нм}$ ), т. е. при толщинах  $t_w < 0,45 \text{ нм}$ . Другими словами форма графика на рис. 6 и соответствующие оценки, сделанные на основе данных из этого рисунка, не поменяются, если учесть факт распыления кремниевого слоя. Необходимо только сдвинуть весь график на  $\sim 0,1 \text{ нм}$  вниз.

В литературе [4] обсуждаются процессы образования структуры в аморфных системах Me-Si и делаются выводы о формировании «симметричных» силицидных прослоек (т. е. прослоек одинаковой толщины) относительно металлического слоя. В наших исследованиях наблюдается формирование двух силицидных прослоек различного состава (рис. 6): близких по составу к  $\text{WSi}_2$  и  $\text{W}_5\text{Si}_3$  ( $\text{WSi}_{0,6}$ ), соответственно. При толщинах

$t_w > 1,25 \text{ нм}$  в многослойных образцах остается аморфный вольфрам в несвязанном состоянии. На самом деле слой чистого  $\alpha$ -W в процессе осаждения слоя вольфрама на поверхности образовавшегося  $\text{WSi}_2$  появляется при толщинах  $t_w < 1,25 \text{ нм}$ , и затем он уже связывается кремнием, осаждаемым на слой вольфрама, при формировании прослойки состава  $\text{WSi}_{0,6}$ . Именно момент появления слоя  $\alpha$ -W на поверхности подслоя  $\text{WSi}_2$  в процессе осаждения вольфрама определяет точку разделения силицидных прослоек на верхнюю и нижнюю. В наших моделированиях теоретическими кривыми экспериментальных рефлектограмм наблюдалось улучшение совпадения, когда делался асимметричный перекоп по толщинам силицидных прослоек. В этом случае граница должна проходить при  $t_w \sim 0,7 \text{ нм}$  (рис. 6), т. е. в области «излома» или смены типа силицидной прослойки. Таким образом, можно утверждать, что в многослойной системе W-Si наблюдается асимметричное формирование силицидных прослоек как по фазовому составу, так и по толщине.

На основании вышеизложенного можно построить модель роста МРЗ W/Si. На рис. 9 представлена схема строения одного периода для многослойных образцов, в которых присутствуют все подслои ( $d > 3,8 \text{ нм}$ ):  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -W,  $\alpha$ - $\text{WSi}_2$  и  $\alpha$ - $\text{WSi}_{0,6}$ .

При уменьшении периода в первую очередь будут уменьшаться толщины  $\alpha$ -W и  $\alpha$ -Si. Когда исчезнет подслой  $\alpha$ -W, начнет уменьшаться подслой  $\alpha$ - $\text{WSi}_{0,6}$ , а затем и подслой  $\alpha$ - $\text{WSi}_2$ . Обращаем внимание, что подслоем  $\alpha$ - $\text{WSi}_2$  неоднороден по толщине и с увеличением толщины обедняется кремнием примерно на  $10 \%$ . Это можно было ожидать, поскольку верхняя часть этого подслоя формируется при осаждении атомов вольфрама на уже сформировавшийся дисилицид, и атомам кремния для силицидообразования приходится диффундировать через уже образовавшийся слой дисилицида.

Мы обращаем внимание, что при осаждении атомов W на слой  $\alpha$ -Si формируется преимущественно дисилицид, в отличие от верхней границы, где при осаждении атомов Si на слой  $\alpha$ -W формируется в основном сплав  $\alpha$ - $\text{WSi}_{0,6}$ .

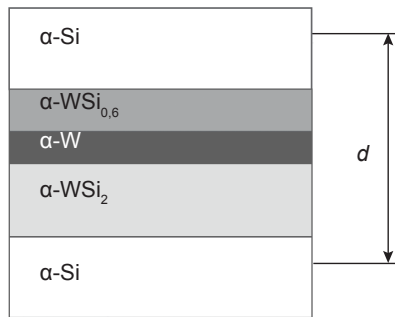


Рис. 9. Схематическое изображение одного периода МРЗ W/Si для образцов, содержащих все подслои ( $d > 3,8$  нм), в соответствии с предлагаемой моделью роста

## 5. ВЫВОДЫ

В результате исследования структуры и фазового состава МРЗ W/Si, осажденных методом прямого магнетронного распыления, установлено, что в процессе роста формируются силицидные прослойки, которые приводят к объемной усадке многослойного покрытия  $\sim 25\%$ . Распыление уже осажденного слоя  $\alpha$ -Si с подложки также приводит к усадке периода, однако масштаб этого изменения примерно на порядок меньше по сравнению с силицидообразованием.

Наблюдается формирование асимметричных как по толщине, так и по составу силицидных прослоек относительно слоя  $\alpha$ -W с преимущественным содержанием кремния ( $WSi_{2-x}$ ) на межфазной границе W-на-Si и преимущественным содержанием вольфрама ( $WSi_{0,6\pm x}$ ) на межфазной границе Si-на-W с примерным соотношением толщин  $t_{WSi_2}/t_{WSi_{0,6}} \sim 1,5-2$ .

Построена модель роста МРЗ W/Si, согласно которой до толщины  $t_w < 0,7$  вольфрам растет в связанном с кремнием состоянии в виде слоя силицида  $\alpha$ - $WSi_2$  толщиной  $t < 1,8$  нм. Плотность дисилицида увеличивается с ростом толщины вольфрама, что сопровождается снижением содержания кремния на  $\sim 10\%$ . При толщинах вольфрама  $0,7 < t_w < 1,3$  нм состав силицидной прослойки меняется и становится  $\alpha$ - $WSi_{0,6}$  и его толщина может составлять  $t < 0,93$  нм. Дальнейший рост слоя вольфрама приводит к появлению слоя аморфного вольфрама, не связанного с кремнием. Этот слой растет между двух силицидных прослоек.

Показано, что плотности всех слоев, составляющих МРЗ W/Si, примерно на 7–9 % меньше плотностей соответствующих массивов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Uspenskii Yu. A., Levashov V. E., Vinogradov A. V., Fedorenko A. I., Kondratenko V. V., Pershin Yu. P., Zubarev E. N., and Fedotov V. Yu. High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm // *Opt. Lett.* — 1998. — Vol. 23, No. 10. — P. 771–773.
2. Zubarev E. N., Zhurba A. V., Kondratenko V. V., Pinegyn V. I., Sevryukova V. A., Yulin S. A., Feigl T., Kaiser N. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers // *Thin Solid Films.* — 2007. — Vol. 515, No. 17. — P. 7011–7019.
3. Windt D. L., Christensen F. E., Craig W. W., Hailey C., Harrison F. A., Jimenez-Garate M., Kalyanaraman R., and Mao P. H. Growth, structure, and performance of depth-graded W/Si multilayers for hard x-ray optics // *J. Appl. Phys.* — 2000. — Vol. 88, No. 1. — P. 460–470.
4. Shih W. C. and Stobbs W. M. The measurement of the roughness of W/Si multilayers using the Fresnel method // *Ultramicroscopy.* — 1990. — Vol. 32, No. 3. — P. 219–239.
5. Petford-Long A. K., Stearns M. B., Chang C.-H., Nutt S. R., Stearns D. G., Ceglio N. M., and Hawryluk A. M. High-resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures // *J. Appl. Phys.* — 1987. — Vol. 61, No. 4. — P. 1422–1428.
6. Kessels M. J. H., Verhoeven J., Tichelaar F. D., Bijkerk F. Si adhesion interlayer effects in hydrogen passivated Si/W soft X-ray multilayer mirrors // *Surf. Sci.* — 2006. — Vol. 600, No. 6. — P. 1405–1408.
7. Hasan M. M., Highmore R. J. and Somekh R. E. The uhv deposition of short-period multilayers for X-ray mirror applications // *Vacuum.* — 1992. — Vol. 43, No. 1/2. — P. 55–59.
8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Т. Я. Косолаповой. — М.: «Металлургия», 1986. — 928 с.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред.

- Н. П. Лякишева. — М.: «Машиностроение», 2000, Т. 3, Книга 2. — С. 301–302.
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. 161–166.
  11. Voorma H. J., Louis E., Koster N. B., Bijkerk F. and Spiller E. Characterization of multilayers by Fourier analysis of *x*-ray reflectivity // J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 81, No. 9. — P. 6112–6119.
  12. Зеркальная рентгеновская оптика / Под ред. А. В. Виноградова. — Ленинград: «Машиностроение», 1989. — 317 с.
  13. Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C. *X*-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  // Atomic data and nuclear tables. — 1993. — Vol. 54, No. 2. — P. 181–342.
  14. Gautier J., Delmotte F., Bridou F., Ravet M. F., Varniere F., Roulliay M., Jerome A., Vickridge I. Characterization and optimization of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics // Appl. Phys. A. — 2007. — Vol. 88, No. 4. — P. 719–725.
  15. Christensen F. E., Hornstrup A. and Schnopper H. W. High-resolution *X*-ray diffraction studies of multilayers // J. Appl. Cryst. — 1988. — Vol. 21, No. 3. — P. 252–257.
  - Phys. — 2000. — Vol. 88, No. 1. — P. 460–470.
  4. Shih W. C. and Stobbs W. M. The measurement of the roughness of W/Si multilayers using the Fresnel method // Ultramicroscopy. — 1990. — Vol. 32, No. 3. — P. 219–239.
  5. Petford-Long A. K., Stearns M. B., Chang C.-H., Nutt S. R., Stearns D. G., Ceglio N. M., and Hawryluk A. M. High-resolution electron microscopy study of *x*-ray multilayer structures // J. Appl. Phys. — 1987. — Vol. 61, No. 4. — P. 1422–1428.
  6. Kessels M. J. H., Verhoeven J., Tichelaar F. D., Bijkerk F. Si adhesion interlayer effects in hydrogen passivated Si/W soft *X*-ray multilayer mirrors // Surf. Sci. — 2006. — Vol. 600, No. 6. — P. 1405–1408.
  7. Hasan M. M., Highmore R. J. and Somekh R. E. The uhv deposition of short-period multilayers for *X*-ray mirror applications // Vacuum. — 1992. — Vol. 43, No. 1/2. — P. 55–59.
  8. Svoystva, poluchenie i primeneniye tugoplavkiy soedineniy. Spravochnik / Pod red. T. Ya. Kosolapovoj. — М.: «Metallurgiya», 1986. — 928 p.
  9. Diagrammy sostoyaniya dvojnyh metallicheskih sistem. Spravochnik / Pod red. N. P. Lyakisheva. — М.: «Mashinostroenie», 2000, Vol. 3, Книга 2. — P. 301–302.
  10. Reshetnyak E. N., Malyhin S. V., Pershin Yu. P., Pugachev A. T. Rentgenograficheskiy analiz periodicheskikh plenochnykh kompozitsiy W/Si // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. — 2003. — No. 3. — P. 161–166.
  11. Voorma H. J., Louis E., Koster N. B., Bijkerk F. and Spiller E. Characterization of multilayers by Fourier analysis of *x*-ray reflectivity // J. Appl. Phys. — 1997. — Vol. 81, No. 9. — P. 6112–6119.
  12. Zerkal'naya rentgenovskaya optika / Pod red. A. V. Vinogradova. — Leningrad: «Mashinostroenie», 1989. — 317 p.
  13. Henke B. L., Gullikson E. M., and Davis J. C. *X*-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50\text{--}30000$  eV,  $Z = 1\text{--}92$  // Atomic data and nuclear tables. — 1993. — Vol. 54, No. 2. — P. 181–342.
  14. Gautier J., Delmotte F., Bridou F., Ravet M. F., Varniere F., Roulliay M., Jerome A., Vickridge I. Characterization and optimization

## LITERATURA

1. Uspenskii Yu. A., Levashov V. E., Vinogradov A. V., Fedorenko A. I., Kondratenko V. V., Pershin Yu. P., Zubarev E. N., and Fedotov V. Yu. High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm // Opt. Lett. — 1998. — Vol. 23, No. 10. — P. 771–773.
2. Zubarev E. N., Zhurba A. V., Kondratenko V. V., Pinegyn V. I., Sevryukova V. A., Yulin S. A., Feigl T., Kaiser N. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers // Thin Solid Films. — 2007. — Vol. 515, No. 17. — P. 7011–7019.
3. Windt D. L., Christensen F. E., Craig W. W., Hailey C., Harrison F. A., Jimenez-Garate M., Kalyanaraman R., and Mao P. H. Growth, structure, and performance of depth-graded W/Si multilayers for hard *x*-ray optics // J. Appl.

- of magnetron sputtered Sc/Si multilayers for extreme ultraviolet optics // *Appl. Phys. A.* — 2007. — Vol. 88, No. 4. — P. 719–725.
15. Christensen F. E., Hornstrup A. and Schnopper H. W. High-resolution X-ray diffraction studies of multilayers // *J. Appl. Cryst.* — 1988. — Vol. 21, No. 3. — P. 252–257.