СОЗДАНИЕ ГРАДИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ Со/С ДЛЯ ИЗОБРАЖАЮЩЕЙ СИСТЕМЫ В ДИАПАЗОНЕ "УГЛЕРОДНОГО ОКНА" (λ ~ 4,4 – 5,0 HM)

Е.А. Бугаев

Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт" Украина

Поступила в редакцию 15.04.2009

Рассмотрены вопросы прецизионного осаждения многослойных периодических покрытий рентгеновских зеркал на подложки различной кривизны с заданным распределением периода покрытия вдоль их поверхности. Предлагается новый подход к созданию объектива Шварцшильда на "углеродное окно" ($\lambda \sim 4, 4 - 5, 0$ нм) для источника квазинепрерывного рентгеновского излучения. Результаты измерений на синхротронном источнике (ALS, США) демонстрируют высокую эффективность созданной рентгенооптической системы.

введение

"Углеродное окно" (длина волны, $\lambda \sim 4,4$ – 5,0 нм) занимает особое место в диапазоне мягкого рентгеновского излучения. Это связано с тем, что углеродосодержащие материалы, к числу которых относятся биологические и медицинские объекты, полимеры, углеродные волокна, конгломераты нанотрубок и др., наиболее прозрачны для мягкого рентгеновского излучения в этой части спектра, что обусловлено К-скачком поглощения углерода на длине волны 4,4 нм. Глубина проникновения излучения в этом случае в углеродосодержащие материалы достигает более 10 мкм. При этом поглощение излучения атомами углерода в десятки-сотни раз меньше, чем атомами других химических элементов. Такое различие в величине поглощения приводит к формированию приемлемого контраста на рентгенооптических изображениях веществ и биологических структур даже при небольших добавках различных элементов в материалы, состоящие в основном из углерода, что было продемонстрировано в работах методом контактной микроскопии [1].

В настоящее время дальнейшее развитие рентгеновской микроскопии "углеродного окна" связано с созданием эффективной рентгенооптической системы, с помощью которой станет возможным получение изображения объектов на основе углерода с 20-кратным увеличением и пространственным разрешением 0,1 мкм. Одним из вариантов такой рентгенооптической системы является объектив Шварцшильда, представляющий собой систему из двух зеркал (выпуклого и вогнутого) с многослойным пленочным покрытием. Объектив Шварцшильда хорошо зарекомендовал себя в более длинноволновой части рентгеновского спектра (13,4; 19,0 и 46,9 нм), обеспечив пространственное разрешение менее 100 нм [2].

Принципиальной трудностью создания эффективного объектива Шварцшильда на "углеродное окно" является согласование полос отражения в оптической системе, поскольку спектральная полоса отражения рентгеновских зеркал на этих длинах волн имеет малую ширину. Добиться необходимого спектрального согласования зеркал и тем самым минимизировать потери в пропускании двухзеркальной оптической системы, можно либо увеличив ширину полосы пропускания зеркал за счет уменьшения числа периодов в многослойном покрытии, либо обеспечив необходимое изменение периода многослойного пленочного покрытия по рабочей поверхности зеркал. Авторы [3] использовали сразу оба подхода, однако разработанный ими объектив Шварцшильда имел низкую отражательную способность, как за счет уменьшения числа работающих периодов, так и в результате того, что приемлемого согласования периодов покрытия на выпуклом и вогнутом зеркалах достигнуто не было.

Целью данной работы является исследование нового подхода к формированию градированных покрытий Со/С со строго согласованными периодами зеркал для объектива Шварцшильда, работающего в "углеродном окне".

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Многослойные пленочные покрытия Со/С наносились на стеклянные (плоские) и кварцевые (выпуклые и вогнутые) подложки объектива Шварцшильда (рис. 1) методом прямоточного магнетронного распыления. Кроме того, для установления распределения периода покрытия на вогнутой поверхности использовался в качестве подложки полированный кремний размером 3×3 мм², который крепился по касательной к вогнутой сферической поверхности макета, имевшего тот же радиус что и вогнутая подложка. Распыление проводилось в аргоне при давлении 0,2 Па. Толщины слоев кобальта и углерода выбирались с учетом наблюдаемого в этой системе межслоевого взаимодействия [4] таким образом, чтобы отношение толщины кобальто-содержащего слоя к толщине слоя углерода было близким к 1:1. Число периодов составляло 100.



Рис. 1. Схема объектива Шварцшильда. 1 – источник излучения, 2 – исследуемый объект, 3 – выпуклое зеркало с многослойным покрытием, 4 – вогнутое зеркало с многослойным покрытием, 5 – рабочая зона зеркала (пунктир), формирующая изображение, 6 – экран (фотопленка, рентгеночувствительная матрица).

Кривые малоугловой рентгеновской дифракции регистрировались с помощью медного излучения (0,154 нм) на дифрактометре ДРОН-3М. Съемка проводилась в геометрии Θ -2 Θ сканирования. Период многослойного покрытия определялся с достаточной точностью (~0,1%) поскольку регистрировалось до трех брэгговских максимумов. При съемке дифракционных кривых от покрытий, нанесенных на выпуклые подложки, юстировка образца выполнялась с помощью лабораторного лазера и фотодатчика. Фокусировка рентгеновских лучей в последнем случае достигались на очень малой площади (~10×10µ²) и только первый брэгговский максимум был выше порога обнаружения детектора. Контроль периода на вогнутых поверхностях осуществлялся, как отмечено выше, с использованием расположенных по касательной к сферической поверхности плоских образцов, поскольку для данных подложек невозможно непосредственное получение дифракционной кривой из-за затенения первичного пучка подложкой на малых углах падения. Моделирование дифрактограммы на основе модифицированных уравнений Френеля [5] позволяло оценить соотношение толщины и плотность слоев, шероховатость границ раздела и определить поправку на преломление.

Формирование многослойного покрытия Со/С с заданным изменением периода по вогнутой поверхности подложки выполнялось двумя способами. В первом случае подложка заданное время находилась над магнетроном, вращаясь только относительно оси вращения. Необходимое распределение периода достигалось использованием затеняющей маски, форма которой предварительно рассчитывалась и затем подгонялась в несколько этапов [6]. Во втором случае рассчитывались затеняющие маски, обеспечивающие однородное (±0,5%) осаждение кобальта и углерода на плоскую подложку при ее равномерном движении над мишенями с постоянной скоростью. Затем рассчитывался закон неравномерного движения подложки таким образом, чтобы достичь требуемого распределения периода. Этот закон дополнительно уточнялся после нанесения покрытий на подложки расположенные по касательной к сферической поверхности.

Для увеличения точности совпадения полос пропускания зеркал, использовалось известное свойство роста периода металл – углеродных композиций при нагреве [7, 8]. В интервале температур 100 – 300 °С без ущерба для отражательной способности зеркал Со/С можно обеспечить увеличение их периода на 0,005 – 0,2 нм. Отжиги проводились в вакууме ~10⁻⁴ Па в специальной печи с малым градиентом и высокой стабилизацией температуры.

Измерения в "углеродном окне" проводились с применением синхротронного излучения (ALS, канал 6.3.2, Беркли, США) [9]. Угол падения излучения составлял 85 градусов для всех измерений. Сканирование осуществлялось по длинам волн с шагом 0,02 нм. Облучаемая площадь составляла 0,3×0,05 мм².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нанесении покрытия на ОШ важно учитывать особенности спектра рентгеновского излучения источника, который будет задействован в экспериментах по формированию изображения. Это позволяет оптимизировать процесс нанесения многослойных покрытий, обеспечивающих согласованную работу вогнутого и выпуклого зеркал. Разрабатываемый объектив предполагается использовать с лазерно-плазменным источником, имеющим квазинепрерывный спектр вблизи скачка поглощения углерода [10]. В этом случае нет необходимости жестко привязывать период покрытия к фиксированной длине волны и, тем самым, имеется возможность использовать более широкий рабочий интервал длин волн. Кроме того, для зеркала на которое покрытие наносится первым, требования к изменению периода по рабочей площади подложки являются достаточно простыми: распределение периода покрытия должно быть симметричным относительно оптической оси и монотонным. Такое распределение может быть достигнуто с помощью вращения подложки вокруг своей оси в процессе нанесения покрытия без использования специальных затеняющих масок. Для согласованной работы зеркал распределение периода по площади на втором зеркале, в этом случае, необходимо обеспечить с учетом распределения периода на первом зеркале, используя либо затеняющие маски [11, 12], либо варьируя скорость движения подложки над магнетроном [13].

Вначале многослойное покрытие Co/C было нанесено на выпуклую подложку. При этом не предпринимались какие-либо действия для управления распределением периода покрытия по площади. Выбор выпуклой подложки обусловлен тем, что требования к расчету и изготовлению масок для вогнутого зеркала меньше, чем для выпуклого зеркала, поскольку ширина рабочей части поверхности подложки у вогнутого зеркала в несколько раз больше. Кроме того, измерение периода многослойного покрытия в излучении Cu-Кα непосредственно на вогнутой подложке невозможно из-за затенения первичного пучка при малых углах падения излучения.

Типичное распределение периода по поверхности выпуклых зеркал представлено на рис. 2. Как и следовало ожидать, распределение периода покрытия имеет куполообразную форму и существенно не меняется после отжига. Изменение периода в пределах ширины рабочей области составляет около 2%. Необходимо отметить, что при работе с криволинейными подложками важно обеспечить высокую точность и локальность измерения периода для согласования полос пропускания зеркал. Для увеличения точности определения периода производилась регистрация как 1-го, так и "минус" 1-го порядков отражения. По нашим оценкам ошибка в измерении периода в этом случае составляла 0,5%. Количество периодов в зеркале было ограничено числом 100, поскольку для данной ошибки в измерении периода дальнейшее увеличение числа периодов не повышает интегральный коэффициент отражения двух зеркал.



Рис. 2. Распределение периода (*d*) многослойного покрытия Co/C вдоль радиуса (*r*) выпуклого зеркала в исходном состоянии (•) и после отжига (\bigcirc), на при T = 220 °C в течение одного часа. Для сравнения приведено распределение периода покрытия полученного на другом расстоянии "мишень-подложка" ().

Исходя из полученного распределения периода многослойного покрытия Со/С на вы-

пуклой подложке и углов падения излучения на зеркала (рис. 3) [14], был проведен расчет распределения периода на вогнутой подложке. Используя уравнение Брегга с учетом преломления [15]:

$$2d\sin\theta_n\sqrt{1-\frac{2\delta-\delta^2}{\sin^2\theta_n}}=n\lambda,$$

где λ – длина волны падающего излучения, d – период многослойного покрытия, Θ – угол дифракции, δ – поправка на преломление, n – порядок отражения, были определены длины волн излучения отраженного от каждой точки криволинейной поверхности двух выпуклых зеркал. Затем рассчитывалось значение периода для каждой точки поверхности соответствующего вогнутого зеркала.



Рис. 3. Угол падения рентгеновского излучения на выпуклом (О) и вогнутом () зеркалах объектива Шварцшильда в зависимости от апертурного угла.

На рис. 4 представлено исходное распределение периода многослойного покрытия Со/С на вогнутой подложке, полученное без применения каких-либо способов управления изменением периода и необходимое расчетное изменение периода покрытия в рабочей зоне зеркала для согласования полос пропускания двух зеркал. Видно, что в кольцеобразной зоне, участвующей в формировании изображения, в диапазоне от 11 до 25 мм вдоль радиуса, *r*, зеркала необходимо существенно изменить градиент периода. Он должен уменьшаться к краю зеркала на, примерно, 3%.

Решение этой задачи осуществлялось, как отмечалось в предыдущем разделе, двумя способами: с помощью неравномерного движения вращающейся вокруг собственной оси подложки над магнетроном, либо за счет экс-



Рис. 4. Расчетные (—, ---) зависимости периода покрытия на вогнутом зеркале для двух выпуклых зеркал, приведенных на рис. 2 (○, , соответственно) и экспериментально полученное (··■··) распределение периода до применения градирующих период методик.

понирования (с остановкой) вращающейся подложки над затеняющей источник маской.

На рис. 5 представлено относительное распределение периода многослойного покрытия Со/С в пределах рабочей зоны, полученное двумя, вышеописанными, способами. Как видно, достигнутое первым способом (неравномерного движения) распределение периода очень близко к расчетному. Отклонение составляет не более 0,23% (пунктиром обозначена область периодов $\pm 0,5\%$, в которой общая пропускная способность объектива падает не более чем вдвое), что позволяет рассчитывать на потерю в отражательной способности зеркал не более чем на 20%. Во втором случае необходимое распределение периода было обеспечено на участке, составляющем примерно 75% рабочей зоны (рис. 5) в диапазоне 14 < r < 25 мм. На этом участке отклонение распределения периода от расчетного не превышало 0,15%. Для остального участка рабочей зоны значения периода многослойного покрытия вышли за допустимые 0,5%. Такой результат связан с тем, что влияние точности формы маски возрастает обратно пропорционально радиусу зеркала.

В результате для проведения исследований рентгенооптических характеристик покрытий в "углеродном окне" на синхротронном источнике было отобрано вогнутое зеркало, изготовленное первым способом при движении подложки над магнетронами с изменяющейся скоростью и соответствующее ему вы-



Рис. 5. Приведенное (к r = 11 мм) распределение периода многослойного покрытия Со/С для двух методов синтеза: (О) переменного движения вращающейся подложки над источником и () постоянной экспозиции подложки над затеняющей маской в пределах рабочей зоны вогнутого зеркала. Кривыми показано расчетное (—) распределение периода и зона (---) в которой отклонение в периоде приводит к падению отражательной способности пары зеркал не более чем в два раза.

пуклое зеркало. Сравним измерения периода на двух длинах волн для выпуклого зеркала (рис. 6). Различие в градиенте периода составляет всего $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм/мм, что в пределах апертуры объектива соответствует точности 0,06%. В тоже время абсолютные значения периода зеркала отличаются на 0,004 нм. Такое различие в периоде, определенном по результатам измерений в жестком излучении и в излучении "углеродного окна", было обнаружено нами ранее для зеркал Со/С осажденных на плоских подложках [10]. Оно может быть связано с неточностью используе-



Рис. 6. Сравнительные зависимости измеренного распределения периода, d, покрытия Со/С в жесткой области (СиК_{α 1}) при малых скользящих углах падения (\bigcirc) и в области "углеродного окна» (∇) вдоль радиуса (r) выпуклого зеркала.

мых при определении поправки на преломление табличных оптических констант вблизи скачка поглощения углерода [16]. Тем не менее, можно заключить, что использованная методика измерения периода криволинейного зеркала позволяет с высокой точностью определить градиент толщины покрытия. Приняв во внимание, что поправка на преломление практически одинакова для двух зеркал, то можно ожидать высокой степени совпадения их полос пропускания в "углеродном окне", о чем пойдет речь ниже.

Для оценки степени "перекрытия" полос пропускания зеркал объектива Шварцшильда путем моделирования спектров отражения в "углеродном окне" был выполнен расчет резонансных длин волн излучения в пределах апертуры объектива (рис. 7). Как видно различие в этих значениях составляют ~0,0155 нм, (соответственно периоды не совпадают на ~0.008 нм), что составляет 0.3%. При этом градиент периода выдержан с существенно большей точностью (менее 0,1%). Необходимо отметить, что наблюдаемое различие в значении периода (0,3%) может быть уменьшено с помощью дополнительного корректирующего отжига, в данном случае, вогнутого зеркала.



Рис. 7. Полосы пропускания выпуклого (■) и вогнутого (○) зеркал в пределах рабочей зоны в области "углеродного окна" по результатам обработки данных измерений на синхротронном источнике.

Эффективность работы объектива Шварцшильда, наряду с требованием согласованного распределения периода покрытия, в значительной мере зависит от величины и распределения коэффициента отражения, R, обоих зеркал на рабочей длине волны. Как видно на рис. 8, R для каждого из зеркал составляет ~4,5 – 5,5%. Эти значения примерно в два



Рис. 8. Распределение коэффициентов отражения вдоль радиуса выпуклого (■) и вогнутого (○) зеркал в области "углеродного окна".

раза ниже, чем было продемонстрировано нами на зеркалах Со/С при таком же числе периодов, N = 100, на плоских положках, где $R \sim 10\%$ [10]. Меньший коэффициент отражения на криволинейных подложках, в первую очередь, связан с увеличением шероховатости межслоевых границ за счет эффекта затенения при нанесении покрытий под углами к подложке, отличными от нормали [17].

Согласно проведенным оценкам шероховатость границ раздела возрастает от 0,38 нм до 0,46 нм при переходе от плоских подложек к криволинейным. Тем не менее, необходимо отметить, что достигнутая суммарная отражательная способность объектива составляет ~0,25% в пределах всей апертуры (рис. 9). Это в 2,5 раза выше, чем получено авторами [3].



Рис. 9. Коэффициенты отражения рентгенооптической системы при "идеальном" (—) и реально полученном (---) совпадениях полос пропускания пары зеркал Со/С для объектива Шаврцшильда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный подход к изготовлению объектива Шварцшильда, включающий следующую последовательность:

- нанесение многослойного покрытия на выпуклую подложку без жестких требований к распределению периода;
- измерение распределения периода на выпуклой подложке;
- расчет необходимого распределения периода для вогнутой подложки;
- нанесение покрытия на вогнутую подложку, является перспективным при использовании источника рентгеновского излучения, обладающего непрерывным или квазинепрерывным спектром.

Ориентация на такие источники обусловлена, прежде всего, их существенно большей яркостью по сравнению с монохроматическим излучением рентгеновской трубки.

Важным достоинством реализованного подхода является возможность использовать в процессе изготовления рентгеновских зеркал на криволинейных подложках более доступный и экспрессный метод контроля распределения периода покрытия – малоугловую дифракцию рентгеновских лучей в диапазоне жесткого рентгеновского излучения.

Высокий уровень совмещения полос пропускания зеркал позволяет увеличить число периодов как минимум до 200, что обеспечит рост отражательной способности объектива до 0,6 – 0,7%, что в 2,5 раза больше, чем достигнуто.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность А.Ю. Девизенко за помощь в разработке технологии, доктору Е.М. Гуликсону за проведение измерений на синхротронном источнике и проф. В.В. Кондратенко за полезную дискуссию.

ЛИТЕРАТУРА

- Artyukov I.A., Vinogradov A.V., Kas'yanov Yu.S., Savel'iev S.V. X-ray microscopy in the carbon window region//Quantum Electronics. - 2004. - Vol. 34. - P. 691-692.
- Artioukov I.A., Asadchikov V.E., Vinogradov A.V., Kasyanov Yu.S., Kondratenko V.V., Serov R.V., Fedorenko A.I., Yulin S.A. Reflective soft X-ray microscope for the investigation of objects illuminated by laser-plasma radiation// Quantum Electronics. – 1995. – Vol. 25, №9. – P. 919-922.
- Murakami K., Oshino, T., Nakamura H. Schwarzschild microscope for carbon Kα radiation// Appl. Optics. – 1993. – Vol. 32. – P. 7057-7061.

- Бугаев Е.А., Девизенко А.Ю., Зубарев Е.Н., Севрюкова В.А., Кондратенко В.В. Межслоевое взаимодействие и структурно-фазовые превращения в многослойной пленочной системе Со/С//Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Т. 30, № 11. – С. 1533-1545.
- 5. Windt D.L. IMD: Software for modeling the optical properties of multilayer films//Computers in Physics. 1998. Vol. 12. P. 360-370.
- Bugayev Ye., Kondratenko V., Devizenko A., Zubarev E. Nanoscale Co/C multilayer for "carbon window" Schwarzschild objective//Functional Material. – 2007. – Vol. 14, № 4. – P. 573-579.
- Bugaev E., Fedorenko A., Kondratenko V., Zubarev E. Thermal stability of normal incidence multilayer mirrors for X-ray wavelength near carbon K-edge//J. X-ray Sci. Technol. 1995. Vol. 5. P. 295-306.
- Bai H.L., Jiang E.Y., Wang C.D. Structural stability of heat-treated Co/C soft X-ray multilayers fabricated by dual-facing-target sputtering//J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. A 63. – P. 57-65.
- Underwood J.H., Gullikson E.M. High-resolution, high-flux, user friendly VLS beamline at the ALS for the 50-1300 eV energy region//J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. Vol. 92. P. 265-272.
- Artyukov I., Bugayev Ye, Devizenko O, Feschenko R., Kasyanov Yu., Kondratenko V., Romanova S., Saveliev S., Schäfers F. Feigl T., Uspenski Yu., Vinogradov A. Carbon window soft Xray imaging using multilayer optics//Soft X-Ray Lasers and Applications VI. Proceedings of the SPIE. – 2005. – Vol. 5919. P. 94-103.
- 11. Kortright J.B., Gullikson E.M., Denham P.E. Masked deposition techniques for achieving mul-

СТВОРЕННЯ ГРАДОВАНОГО БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ Со/С ДЛЯ ЗОБРАЖУВАЛЬНОЇ СИСТЕМИ В ДІАПАЗОНІ "ВУГЛЕЦЕВОГО ВІКНА" (λ ~ 4,4 – 5,0 HM) Є. А. Бугаєв

Розглянуті питання прецизійного осадження багатошарових періодичних покриттів рентгенівських дзеркал на підкладки різної кривизни із заданим розподілом періоду покриття уздовж їхньої поверхні. Пропонується новий підхід до створення об'єктиву Шварцшильда на "вуглецеве вікно" ($\lambda \sim 4, 4 - 5, 0$ нм) для джерела квазінепреривного рентгенівського випромінювання. Результати вимірів на синхротронному джерелі (ALS, США) демонструють високу ефективність створеної рентген-оптичної системи. tilayer period variation required for short-wavelength (68-Å) soft-X-ray imaging optics//Appl. Opt. – 1993. – Vol. 32. – P. 6961-6968.

- Folton T., Braun S., Moss M. Deposition of multilayer mirrors with arbitrary period thickness distributions//Advances in Mirror Technology for X-Ray, EUV Lithography, Laser, and Other Applications. Proceedings of the SPIE. 2004. Vol. 5193. P. 124-133.
- Braun S., Böttger T., Dietsch R., Foltyn T., Gawlitza P., Holz Th., Mai H., Menzel M., Moss M., Schmidt J., Loyen L., Weiβbach D., Leson A. High-Precision nm-Coatings for EUV and X-Ray Optical Applications//Proceedings of NanoFair, Strasbourg, France. – 2002.
- 14. Uspenskii Yu., Burenkov D., Hatano and Yamamoto M. Optimal design of multilayer mirrors for water-window microscope optics//Optical review. – 2007. – Vol. 14, № 1. – P. 64-73
- Виноградов А., Брытов И., Грудский А., Кокан М., Кожевников И., Слемзин В. Зеркальная рентгеновская оптика. – Л: Машиностроение, 1989. – 463 с.
- Uspenskii, Yu.A., Seely, J.F., Kjornrattanawanich, B., Windt, D., Bugayev, Ye., Kondratenko V., Artyukov, I., Titov A., Kulatov E., Vinogradov, A. Determination of the optical constants of amorphous carbon in the EUV spectral region 40 – 450 eV//Advances in X-Ray/EUV Optics, Components, and Applications. Proceedings of the SPIE. – 2006. – Vol. 6317. – P. 6317/131-6317/135.
- 17. Lintymer J., Martina N., Chappea J-M., Takadoum J. Glancing angle deposition to control microstructure and roughness of chromium thin films//Wear. – 2008. – Vol. 264, № 5-6. – P. 444-449.

DEVELOPMENT OF GRADED Co/C MULTILAYER COATING FOR IMAGING SYSTEM IN "CARBON WINDOW" (λ ~ 4,4 - 5,0 NM) Ye.A. Bugayey

Precision deposition of multilayer coatings for x-ray mirrors on substrates of different curvature with desired period distribution was considered. New approach for the creation of Schwarzschild objective of the "carbon window" ($\lambda \sim 4,4-5,0$ nm) wavelength range for quasicontinuous x-ray source was proposed. High efficiency of the developed X-ray optical system was demonstrated on synchrotron beam line (ALS, USA).