

Быстрая и ультрабыстрая энергодисперсионная рентгеновская рефлектометрия на основе призмной оптики

А. Г. Турьянский⁺¹⁾, С. С. Гижжа^{+*}, О. В. Коновалов[#]

⁺ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Российский университет дружбы народов, 117198 Москва, Россия

[#] European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 38000 Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 9 октября 2017 г.

После переработки 9 ноября 2017 г.

Впервые получены интерференционные спектры рентгеновского отражения от тонких пленок путем разложения спектра полихроматического пучка с помощью алмазной призмы. Измерения пленочных наноструктур и калибровочных спектров поглощения проводились на синхротроне ESRF. Предложенная спектрометрическая схема позволяет получать интерференционную картину в широком диапазоне изменений модуля вектора рассеяния q без углового сканирования. Это обеспечивает возможность изучения ультрабыстрых процессов в слоистых наноструктурах при интенсивном внешнем воздействии импульсами лазерного излучения или заряженных частиц с временным разрешением порядка длительности рентгеновского импульса.

DOI: 10.7868/S0370274X17240134

Рентгеновская рефлектометрия – один из наиболее информативных методов измерения параметров тонких пленок, многослойных наноструктур и границ раздела. Важным преимуществом метода является возможность использования табулированных данных атомных факторов рассеяния химических элементов для решения обратной задачи по определению структуры объекта. Это позволяет обрабатывать результаты без дополнительных калибровочных измерений параметров материала в различных участках спектра.

Стандартный вариант измерений, который используется в лабораториях и на синхротронных каналах, предусматривает формирование монохроматического жестко коллимированного пучка и синхронное угловое сканирование образца и детектора или источника и детектора [1–3]. При этом обычно регистрируется более 10^3 угловых отсчетов, а время измерений t_m может составлять более 1 ч. Для исследования кинетики процессов роста тонкопленочных структур был предложен энергодисперсионный вариант метода [4, 5], при котором в статическом положении образца и элементов измерительной схемы на исследуемый образец направляется жестко коллимированный полихроматический пучок и отраженный спектр регистрируется энергодисперсион-

ным рентгеновским спектрометром. Использование данного варианта позволяет сократить время сбора данных до $t_m \sim 100$ с. Указанное значение времени сбора связано с принципиальными ограничениями темпа счета рентгеновских фотонов путем измерения заряда электронно-дырочных пар в полупроводниковом спектрометре и, очевидно, не позволяют исследовать быстропротекающие процессы в тонких пленках с временным разрешением много меньше 1 с. В работах [6, 7] было предложено облучать образец сходящимся пучком, полученным с помощью изогнутых кристаллов, с энергетической дисперсией в широком угловом интервале. При этом были получены результаты в широком диапазоне значений модуля вектора рассеяния фотонов q при $t_m \sim 1$ с и показана возможность измерений в миллисекундном временном диапазоне. Однако такая схема неэффективно использует спектр синхротронного источника, а для расширения диапазона изменения величин q применяется механическое качание образца, что не позволяет достичь значений $t_m < 1$ нс. Кроме того, при азимутальной угловой анизотропии коэффициента отражения измерения могут быть некорректными.

Очевидно, что для изучения быстропротекающих процессов в слоистых наноструктурах, например, при облучении образца мощными импульсами лазерного излучения, пучками заряженных частиц

¹⁾e-mail: algoe-tour@yandex.ru

или при пропускании токового импульса, необходим новый подход, обеспечивающий резкое сокращение времени сбора данных.

В настоящей работе впервые показано, что указанная проблема рентгеновской рефлектометрии может быть решена с помощью дисперсионной призмной оптики.

Измерения проводились на синхротроне ESRF. Собранная энергодисперсионная схема в общем виде показана на рис. 1. Рентгеновское излучение гене-

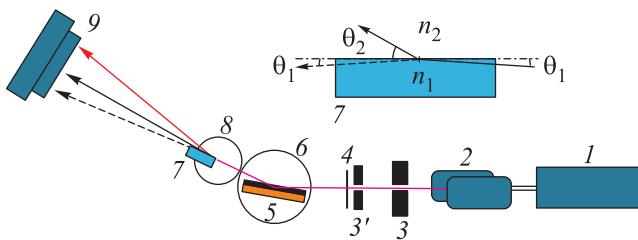


Рис. 1. (Цветной онлайн) Энергодисперсионная схема рентгеновской рефлектометрии с алмазной призмой: 1 – ондулятор; 2 – зеркала полного внешнего отражения; 3, 3' – коллимирующие щели; 4 – фильтр мягкой части спектра; 5 – образец; 6, 8 – гониометрические головки; 7 – алмазная призма; 9 – координатно-чувствительный детектор. В верхней части рисунка даны обозначения углов скольжения и преломления.

рировалось ондулятором 1. Жесткая часть спектра фильтровалась зеркалами 2. Сечение пучка формировалось последовательно ограничивающими охлаждаемыми щелями 3 и коллимирующими щелями 3'. Поток в мягкой части спектра ослаблялся с помощью Al-фильтра 4. Исследуемый образец 5 и призма 7 устанавливались соответственно на независимых гониометрических головках (Huber) 6 и 8. Расстояние между осями гониометрических головок составляло 20 мм. Спектры отраженного и прошедшего через образец пучков регистрировались двухкоординатным детектором MAXIPX. Размеры входного окна детектора и отдельного пикселя были равны соответственно 71.3×14.1 мм и 55×55 мкм. Расстояние между призмой и приемным окном детектора было равно 4.25 м. Угловое разрешение было равно 12.9 мкрад. Для подавления перегрузки детектора частью прямого пучка, проходящей над призмой, перед детектором устанавливалась свинцовая полоска, экранирующая фрагмент приемного окна детектора. Для размытия спектра гармоник ондулятора в ряде экспериментов применялось также изменение зазора между его магнитными полюсами в диапазоне от 11 до 23 мм.

Разложение в спектр осуществлялось с помощью призмы, изготовленной из природного монокристалла алмаза. Собственно призмой являлась часть пластины алмаза, которая содержала две плоские оптически полированные грани, расположенные под углом 90° . Размер преломляющей грани был равен 5.5×2.9 мм. Рентгеновский пучок вводился через входную грань в направлении, близком к нормали, а типичный угол скольжения относительно преломляющей грани составлял $0.05\text{--}0.07^\circ$. В указанной геометрии измерения рефракция рентгеновского излучения происходит только на грани, расположенной под малым углом скольжения. При этом ее отклонение от плоскости должно составлять менее 0.1 мкм [8]. Это обеспечивает возможность однозначной обработки результатов дисперсионных измерений. Образцами являлись оптически полированные пластины Si с шероховатостью поверхности $\sigma \approx 0.3$ нм и бислойные пленочные структуры C–Ni, которые напылялись на оптически полированную подложку Si площадью 2 см² методом электронно-лучевого испарения. Параметры структуры определялись на рентгеновском рефлектометре CompleFlex C-6. Для калибровки экспериментальных спектров по спектрам поглощения использовались фольги из Au и Pb толщиной 10 и 20 мкм.

Определим спектральную зависимость угла преломления для геометрии скользящего падения на рис. 1. Переходя от углов падения φ к углам скольжения $\theta = \pi/2 - \varphi$, выражение закона синусов для комплексного показателя преломления можно представить в виде

$$\frac{1 - \delta_1 - i\beta_1}{1 - \delta_2 - i\beta_2} = \frac{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_2}}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_1}}, \quad (1)$$

где δ_1 , δ_2 и β_1 , β_2 – соответственно действительная и мнимая части показателя преломления n , зависящие от энергии фотонов E , а θ_1 , θ_2 – углы скольжения падающего и преломленного излучения соответственно в первой и второй средах.

Будем рассматривать соответствующее схеме на рис. 1 преломление излучения на границе раздела алмаз–вакуум. В используемом нами диапазоне энергий $E \geq 7$ кэВ алмаз является слабопоглощающей средой, для которой справедливо условие $\beta_1/\delta_1 \ll 1$; это позволяет в интересующей нас области малых углов скольжения $\theta_1 \ll \pi/2$ пренебречь мнимой частью n . Воспользовавшись разложением в ряд (1) при $\theta = 0$ и отбросив произведение малых членов,

получаем следующее выражение для угла скольжения θ_2 преломленного излучения во второй среде:

$$\theta_2 = \sqrt{\theta_1^2 + 2\delta_1(E)}. \quad (2)$$

В рассматриваемой геометрии измерений двухкоординатным детектором определяется угол отклонения излучения от оси первичного полихроматического пучка, равный

$$\theta_d(E) = \sqrt{\theta_1^2 + 2\delta_1(E)} - \theta_1. \quad (3)$$

Учтем теперь спектральную зависимость показателя преломления. В рассматриваемой области энергий рентгеновского излучения $E > 6$ кэВ в соответствии с электронной теорией дисперсии [9] для реальной части декремента показателя преломления любой линии рентгеновского спектра $\delta = g/E^2$, где g – размерный коэффициент, определяемый табулированными физическими константами. Следовательно, численное значение $\delta(E)$ может быть выражено через табулированную величину δ_0 для фиксированного значения E_0 , определенную по справочным данным [10]. Тогда для угла отклонения в аналитическом виде можно записать

$$\theta_d(E) = \sqrt{\theta_1^2 + 2\delta_0(E_0/E)^2} - \theta_1. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет однозначно определять энергетический спектр по данным угловой дисперсии.

На рис. 2 показан угловой спектр первичного пучка после отражения от полированной кремниевой пластины с шероховатостью 0.3 нм и прохождения через призму. Первичный пучок падал на кремниевую пластину под углом скольжения $\Theta = 0.5^\circ$. Первая фундаментальная гармоника спектра ондулятора H_1 с энергией в максимуме 8 кэВ резко ослаблена Al-фильтром толщиной 200 мкм, а также поглощением в призме, во входных окнах детектора и вакуумного трубопровода между алмазной призмой и детектором. Третья гармоника подавлена зеркалами полного внешнего отражения на выходе ондулятора. Угловое отклонение пика зеркального отражения R_b от преломляющей грани призмы численно равно удвоенному углу скольжения первичного пучка относительно преломляющей грани $2\theta_1$. Прямой пучок полностью поглощается свинцовым экраном, и его угловая координата не известна. Дополнительные реперные точки на экспериментальной зависимости могут быть получены при пропускании первичного пучка через тонкие слои материала известного состава. На рис. 3 представлена нормированная зависимость по-

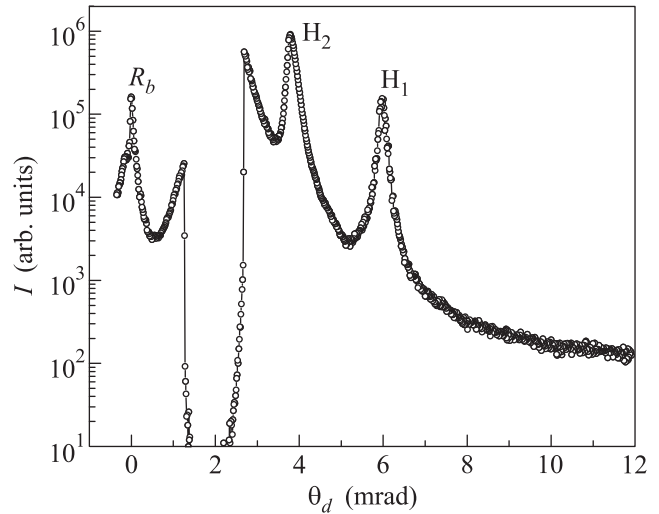


Рис. 2. Экспериментальная зависимость интенсивности излучения от угла отклонения при разложении алмазной призмой пучка, отраженного от кремниевой пластины с шероховатостью 0.3 нм. Угол падения первичного пучка на кремниевую пластину $\Theta = 0.5^\circ$, толщина фильтра Al равна 200 мкм, $t_m = 1$ с

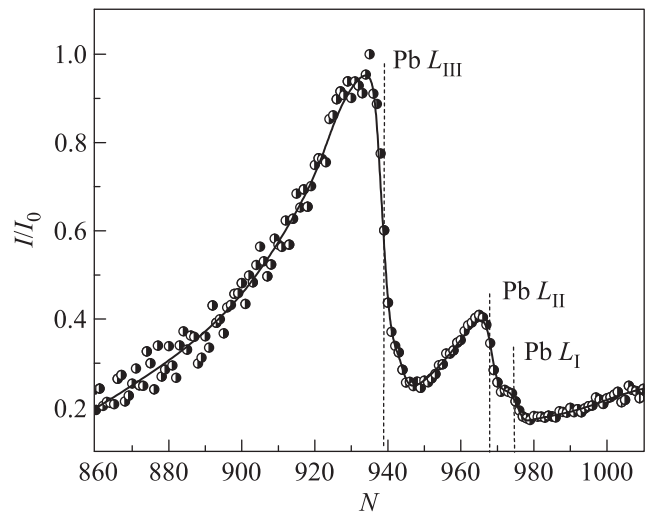


Рис. 3. Энергетический спектр пропускания свинцовой фольги толщиной 20 мкм

глощения фольги Pb толщиной 20 мкм от номера канала детектора. Табулированные величины PbL_{III} , PbL_{II} и PbL_I согласно [10] равны соответственно 13.04, 15.20 и 15.86 кэВ. Это позволяет получить привязку угла отклонения θ_d и энергии спектральной полосы.

Для однозначного решения обратной задачи рентгеновской рефлектометрии необходимо проводить измерения в широком диапазоне изменения модуля вектора рассеяния $q = 4\pi \sin \Theta / \lambda$, где v

нашем случае Θ – фиксированный угол скольжения полихроматического пучка относительно поверхности образца, $\lambda = hc/E$, h – постоянная Планка, c – скорость света. Как следует из рис. 2, спектральное распределение первичного спектра является резко неоднородным, что при измерении энергетической зависимости коэффициента отражения $R(E)$ приводит к перегрузке детектора и сильным колебаниям уровня шума. Для размытия энергетического спектра гармоник в процессе измерений осуществлялось варьирование зазора между магнитными полюсами ондулятора в диапазоне 11–23 мм. На рис. 4а

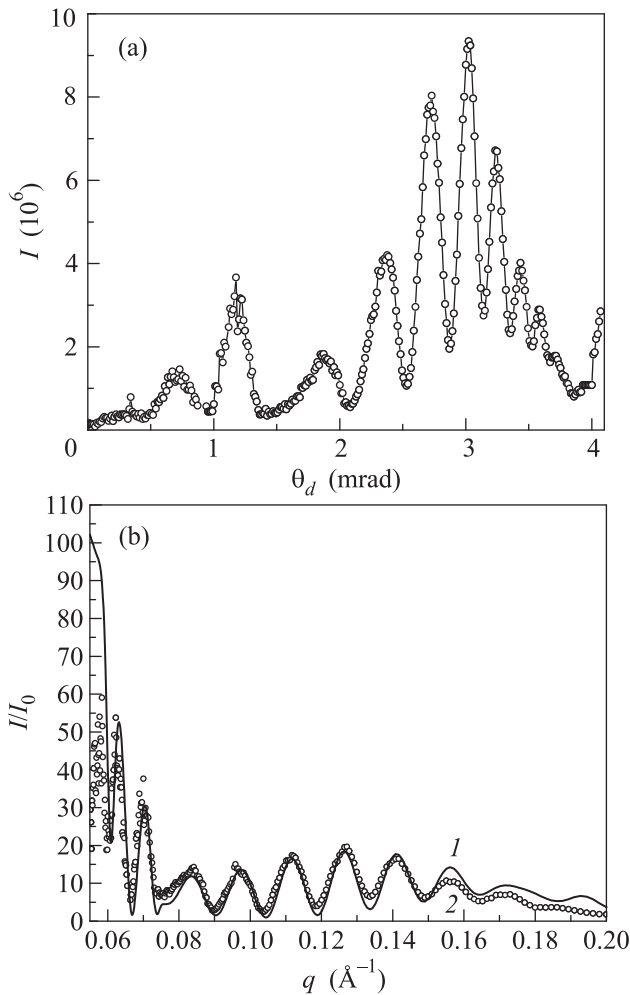


Рис. 4. Энергодисперсионные зависимости интенсивности отражения от бислойной пленочной структуры Ni–C на подложке Si: (а) – экспериментальная зависимость интенсивности излучения от номера строки детектора $I(N)$; (б) – расчетное (1) и экспериментальное (2) отношения интенсивностей отражения $I(q)/I_0(q)$

показана экспериментальная зависимость угловой дисперсии отраженного пучка от бислоя C–Ni на

подложке Si, расположенного под углом скольжения $\Theta = 0.5^\circ$ к первичному пучку. На рис. 4б представлены расчетная (1) и экспериментальная (2) зависимости отношения I/I_0 от модуля вектора рассеяния q , где I_0 – интенсивность излучения, отраженного от оптически полированной пластинки Si с шероховатостью 0.3 нм, I – интенсивность излучения, отраженного от пленочной структуры C–Ni с нанесенной на оптически полированную подложку Si. Параметры структуры определялись при помощи стандартной рентгеновской рефлектометрии на монокроматической линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ с энергией фотонов 8.048 кэВ (рис. 5). Толщины слоев C и Ni составляли

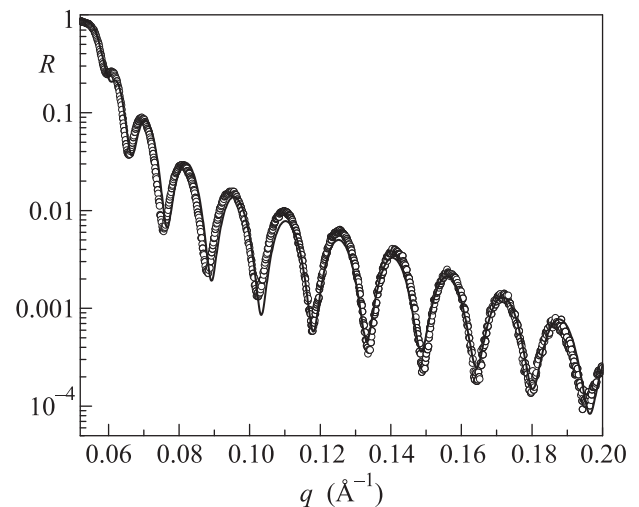


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) зависимости коэффициента отражения $R(q)$ от пленочной структуры Ni–C, полученная стандартным методом на линии $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (8.054 кэВ)

4 и 37 нм соответственно. Шероховатости подложки Si и слоев C и Ni составляли 0.7 нм, что полностью согласуется с результатами, полученными методом призмной энергодисперсионной рефлектометрии.

Приведенные выше экспериментальные результаты были получены с типичным временем измерений $t_m = 1 \div 5$ с, а в случае механического перемещения магнитных полюсов ондулятора t_m увеличивалось до 100–140 с.

Рассмотрим условия сокращения времени измерений спектров отражения от пленочной наноструктуры. Для практического определения спектра с временным разрешением по единичному рентгеновскому импульсу $\Delta t < 1$ нс основную трудность представляет ограниченный динамический диапазон измерений координатно-чувствительных детекторов, который, обычно, не превосходит 2^{14} – 2^{16} . Указанная проблема может быть преодолена путем оптимизации

ции спектра рентгеновского импульса, обеспечивающего увеличение спектральной плотности при падении коэффициента отражения в области высоких энергий с учетом изменения угловой дисперсии.

Пусть $S(E)$ – нормированное энергетическое распределение в падающем на образец пучке, $R(E)$ – энергетическая зависимость коэффициента отражения, а $D(E)$ – нормированная угловая дисперсия призмы. Тогда оптимальное спектральное распределение, при котором диапазон изменения измеряемого сигнала минимален будет при выполнении условия

$$S(E)R(E)D(E) \approx 1. \quad (5)$$

Оценим теперь число фотонов, необходимых для надежного определения спектра отражения и сравним с предельными радиационными нагрузками. Как показано в [11, 12], при условии охлаждения алмазной призмы, она может применяться для регистрации спектра гармоник рентгеновского лазера на свободных электронах в области энергий 8–80 кэВ с относительным энергетическим разрешением $\Delta E/E \sim 10^{-3}$. При этом энергия единичного импульса длительностью 100 фс с энергией фотонов фундаментальной гармоники 12 кэВ может достигать 2 мДж, что соответствует числу фотонов в импульсе $N_L = 10^{12}$. Указанная величина может быть принята как верхний порог. Положим, что для регистрации зависимости $R(E)$ необходимо получить M отсчетов на шкале E со средним числом зарегистрированных фотонов в каждом отсчете, равным приблизительно N_C . Тогда, если в заданном интервале (E_1, E_2) интегральный коэффициент отражения равен R_s , суммарное число фотонов в импульсе первичного излучения должно быть приблизительно равно $N_P \approx MN_C/R_s$. Выберем типичные для практики величины $M \approx N_C = 10^3$ и рассмотрим отражение подложки Si с шероховатостью поверхности $\sigma = 0.3$ нм. При фиксированном угле скольжения 0.3° в диапазоне энергий фотонов 8–24 кэВ и 8–32 кэВ расчетные величины интегральных коэффициентов отражения равны соответственно $6 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3}$. Для выбранных диапазонов энергии получаем соответственно $N_P = 1.6 \cdot 10^8$ и $N_P = 2.5 \cdot 10^8$. Необходимо также учесть поглощение в призме, отражение от

преломляющей грани и эффективный размер входной апертуры призмы, что увеличивает требования к числу фотонов в импульсе на 1–2 порядка. Однако, очевидно, что требуемое для регистрации зависимости коэффициента отражения число фотонов много меньше указанного выше порога N_L . Это означает, что для практической реализации экспериментов с ультрабыстрым временным разрешением необходима оптимизация первичного источника излучения в соответствии с сформулированными выше требованиями.

Публикация подготовлена при поддержке Программы РУДН “5-100”.

1. K. Stoev and K. Sakurai, *The Rigaku Journal* **14**(2), 22 (1997).
2. W. H. Briscoe, M. Chen, I. E. Dunlop, J. Klein, J. Penfold, and R. M. J. Jacobs, *Journal of Colloid and Interface Science* **306**, 459 (2007).
3. U. Niggemeier, K. Lischka, W. M. Plotz, and V. Holy, *J. Appl. Cryst.* **30**, 905 (1997).
4. P. Karimov, S. Harada, H. Takenaka, and J. Kawai, *Part B: Atomic Spectroscopy*. **62**(5), 476 (2007).
5. S. Kowarik, A. Gerlach, W. Leitenberger, J. Hua, G. Witte, C. Woll, U. Pietsch, and F. Schreiber, *Thin Solid Films* **515**, 5606 (2007).
6. T. Matsushita, Ya. Niwa, Ya. Inada, M. Nomura, M. Ishii, K. Sakurai, and E. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 024103 (2008).
7. W. Voegeli, T. Matsushita, E. Arakawa, T. Shirasawa, T. Takahashi, and Y. F. Yano, *J. Phys. Conf. Series* **425**, 092003 (2013).
8. А. Г. Турьянский, О. В. Коновалов, С. С. Гига, Н. Д. Бейлин, *Письма в ЖЭТФ* **100**(8), 601 (2014).
9. M. A. Blokhin, *The Physics of X-Rays. 2d revised ed.*, United States Atomic Energy Commission, Oak Ridge (1961).
10. B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**(2), 181 (1993).
11. A. Turianski, *Refraction for hard x-rays*. Rep. Intern. Workshop on XFEL Diagnostics and Applications, Ryn, Poland (2010).
12. А. Г. Турьянский, *Приборы и техника эксперимента* **4**, 150 (2009).