

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

Гайсин Айдар Уралович

**Формирование межфазной границы в многослойных  
наноструктурах Mo/Si и Mo/Be: влияние барьерных слоев и  
температуры отжига на ее состав, протяженность и отражающую  
способность зеркал**

Научная специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д-р физ.-мат. наук, профессор  
Филатова Елена Олеговна

Санкт-Петербург – 2021

## Оглавление

Глава 1. Многослойные зеркала для рентгеновского и ЭУФ диапазонов.....	13
1.1. Основные конструкционные принципы многослойных рентгеновских зеркал .....	13
1.2. Методы осаждения МРЗ: метод магнетронного распыления .....	18
1.3. Проблематика несоответствия расчетных и экспериментальных характеристик .....	21
1.4. Методы исследования МРЗ. Физические принципы методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. ....	24
1.4.1. Механизмы формирования фотоэлектронных спектров.....	25
1.4.2. Глубина формирования фотоэлектронных спектров.....	27
1.4.3. Оценка толщин слоев методом РФЭС .....	29
Глава 2. Техника и методика эксперимента .....	33
2.1. Комплексный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi .....	33
2.2. Лабораторный модуль ESCA синхротронной экспериментальной станции НаноФЭС ....	35
2.3. Экспериментальная станция НИКЕ.....	36
2.4. Экспериментальная станция «REFLECTOMETER».....	38
2.5. Установка магнетронного напыления.....	41
2.6. Характеризация образцов .....	42
Глава 3. Развитие подхода для изучения состава и протяженности межслоевой области в Mo/Si и Mo/Be МРЗ при использовании методов фотоэлектронной спектроскопии.....	46
3.1. Определение глубины выхода фотоэлектронов.....	46
3.2. Анализ состава межслоевых областей в однопериодных системах.....	48
3.2.1. Si-подл./Mo/Si и Si-подл./Si/Mo структуры.....	49
3.2.2. Si-подл./[Mo/Be] <sub>n</sub> и Si-подл./[Be/Mo] <sub>n</sub> структуры.....	56
3.2.3. Оценка протяженности межслоевых областей.....	61
3.3. Влияние порядка напыления слоев и числа периодов на протяженность межфазной границы в МРЗ.....	63
3.3.1. Si-подл./[Mo/Si] <sub>50</sub> .....	63
3.3.2. Si-подл./[Mo/Be] <sub>110</sub> .....	67
3.4. Механизмы формирования межслоевой области.....	68
3.5. Выводы к главе .....	73
Глава 4. Влияние материала барьерных слоев на состав и протяженность межслоевой области в Mo/Si и Mo/Be МРЗ .....	74
4.1. Выбор и характеризация материала барьерного слоя .....	74
4.2. Анализ возможных реакций и их продуктов на межфазных границах при введении барьерных слоев в многослойных структурах на основе пар материалов Mo/Si и Mo/Be.....	77
4.3. Исследование модельных систем методом РФЭС.....	82
4.3.1 Si-подл./Si/Be и Si-подл./Be/Si. ....	82

4.3.2. Si-подл./Mo/B <sub>4</sub> C и Si-подл./B <sub>4</sub> C/Mo.....	83
4.3.3. Si-подл./Be/B <sub>4</sub> C и Si-подл./B <sub>4</sub> C/Be.....	85
4.4. Формирование межфазных границ в МРЗ Mo/Si с барьерным слоем бериллия и Mo/Be с барьерным слоем кремния.....	86
4.4.1. Многослойные структуры Mo/Si с барьерным слоем бериллия.....	87
4.4.2. Многослойные структуры Mo/Be с барьерным слоем кремния.....	91
4.5. Формирование межфазных границ в системах МРЗ Mo/Si и Mo/Be с барьерным слоем карбида бора.....	93
4.5.1. Многослойная структура Mo/Si с барьерным слоем карбида бора.....	93
4.5.2. Многослойная структура Mo/Be с барьерным слоем карбида бора.....	97
4.6. Влияние состава и протяженности межслоевой области на оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал.....	100
4.7. Выводы к главе.....	103
Глава 5. Влияние температурного режима на состав межслоевой области Mo/Be МРЗ без/с барьерными слоями.....	105
5.1. Исследование изменения состава межслоевой области методом РФЭС МРЗ Mo/Be без/с барьерными слоями.....	106
5.1.1. Бислой Si-подл./Mo/Be и МРЗ Si-подл./[Mo/Be] <sub>110</sub> .....	106
5.1.2. Многослойные зеркала Si-подл./[Mo/Si/Be] <sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be] <sub>110</sub> .....	110
5.1.3. Окисление слоя Be под слоем Mo.....	112
5.2. Исследование оптических свойств и изменения структуры многослойных зеркал Mo/Be с/без барьерных слоев методом рентгеновской рефлектометрии.....	119
5.2.1. Влияние термического отжига на оптические свойства многослойных зеркал [Mo/Be] <sub>110</sub> с и без зеркал.....	119
5.2.2. Влияние термического отжига на изменение периода многослойных зеркал [Mo/Be] <sub>110</sub> с барьерными слоями.....	121
5.3. Выводы к главе.....	122
Заключение.....	123
Список литературы.....	127

## Введение

### **Актуальность работы.**

Многослойные рентгеновские зеркала (МРЗ) для диапазона экстремального ультрафиолета (ЭУФ) и мягкого рентгена (МР) активно используются в качестве оптических элементов широкого круга задач нанолитографии, рентгеновской спектроскопии, микроскопии, элементного флуоресцентного анализа, рентгеновской диагностики плазмы, рентгенооптических элементов для применения в синхротронных исследованиях и солнечной астрономии [1–8].

МРЗ представляют собой искусственно созданные одномерные кристаллы в виде периодических многослойных наноструктур, период которых определяется толщинами составляющих слоёв. Спецификой рентгеновских зеркал являются малые периоды (в короткопериодных зеркалах - единицы нм и менее), большое число периодов и сильное поглощение большинства материалов. Основным требованием при разработке рентгенооптических схем на основе МРЗ является достижение высоких пиковых коэффициентов отражения и высокой селективности на рабочей длине волны, что может быть реализовано путем тщательного подбора материалов пары слоев, обеспечивающих максимально возможный скачок оптических постоянных на межфазной границе при выбранной рабочей длине волны излучения. Однако, как показывают исследования последних лет [9–13], формирование переходных слоев на границе раздела пары слоев вследствие их химического взаимодействия и взаимодиффузии, а также шероховатость поверхности слоев могут существенно сглаживать резкость границ раздела и тем самым уменьшать отражательную способность МРЗ. Учитывая, что в любых оптических схемах применяется несколько МРЗ (например, до 10 элементов в рентгеновских литографах [14,15]), понижение отражательной способности МРЗ всего на несколько процентов приводит к потере в светосиле всего прибора в несколько раз. В этой связи, контроль протяженности переходных

слоев в МРЗ с целью её уменьшения является крайне актуальной задачей науки и техники.

Проблема качества интерфейсов в МРЗ особо актуальна при переходе в коротковолновую область вследствие уменьшения величины периода МРЗ до считанных нанометров. Таким образом, повышение коэффициентов отражения МРЗ и продвижение в коротковолновую область тесно связаны с проблемой качества “интерфейсов”. В свете вышесказанного, необходимы методы, позволяющие выделять вклады от перемешивания материалов слоев, обусловленного взаимодиффузией и химическими реакциями, от истинно геометрических факторов, обусловленных шероховатостями.

Стандартными методами исследования скрытых межслоевых областей в настоящее время являются метод рентгеновской рефлектометрии [16–21] и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) поперечных срезов [21–26]. Следует подчеркнуть, что по ПЭМ снимкам трудно разделить влияние шероховатости и межслоевого перемешивания на межфазную границу, поскольку они содержат в себе интегральную информацию. В этой связи, используют косвенные методы определения протяженности области перемешивания на основе аппроксимации кривых отражения рентгеновских лучей. Однако данный метод не позволяет получать информацию о составе межслоевой области.

В наибольшей степени сложности стандартных методов исследования межфазных областей проявляются при анализе МРЗ из сверхтонких пленок. В таких системах, как правило, формируются границы раздела слоев с настолько яркой асимметрией электронной плотности, что стандартные методы диагностики не позволяют на основе данных рефлектометрии адекватно описать строение МРЗ, и, как следствие, предсказать коэффициенты отражения зеркал в различных диапазонах рентгеновского излучения.

В этой связи, в качестве основного метода исследования в работе был выбран метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), в том числе фотоэлектронной спектроскопии высоких энергий. Несмотря на то, что

РФЭС является общепризнанным методом элементного и химического анализа веществ, систематические исследования формирования состава многослойных зеркал методом РФЭС до сих пор не проводились. В качестве дополнительного метода исследования была использована рентгеновская рефлектометрия. Совместное применение РФЭС и рентгеновской рефлектометрии позволило выявить связь между составом межслоевой области и отражающей способностью зеркал.

В качестве объектов исследования были выбраны зеркала нормального падения на основе пар Mo/Si и Mo/Be, используемые на длинах волн 13.5 и 11.4 нм, соответственно, на основе которых строится многослойная оптика для стендов проекционной нанолитографии.

Несмотря на широкий спектр работ по изучению влияния структуры и состава межслоевых областей на оптические свойства многослойных Mo/Si зеркал в зависимости от метода осаждения [27–31], параметров осаждения [30,32–35], соотношения толщин слоев поглотителя и разделителя [36–39], материала и толщины барьерного слоя [36,40–50], температуры ввремя и после осаждения [11,39,41,43,44,50–57], на данный момент отсутствует полное понимание связи состава межслоевой области и отражающей способности зеркала.

Другим многообещающим зеркалом является многослойная структура Mo/Be, которая благодаря оптическим свойствам бериллия востребована в космических телескопах для солнечной астрономии [3], поскольку область длин волн 11,1–12,4 нм, содержащая линии излучения солнечной короны, все еще не покрыта другими многослойными системами, а также является основным претендентом на замену Mo/Si зеркал в литографии последующего поколения. Уменьшение рабочей длины волны литографов позволяет повысить разрешающую способность литографических схем. Переход на более короткую длину волны 11,2 нм увеличивает разрешение проекционного объектива на 20%, при этом фактически сохраняются основные составляющие технологического процесса, отработанные на 13,5 нм. Кроме того, на длине

волны 11,2 нм наблюдается максимум излучения ксеноновой плазмы, что позволяет заменить оловянный источник (13,5 нм) [58] на плазменный, который намного дешевле и проще в эксплуатации. Структурная составляющая многослойных зеркал на основе молибдена и бериллия слабо изучена, поскольку бериллий долгое время не рассматривался в качестве материала для рентгеновской оптики из-за его токсичности при технологической обработке.

Отражательные способности многослойных зеркал Mo/Si и Mo/Be меньше теоретических пределов на 3-5% [7,26,59,60]. Несмотря на кажущуюся малость, прирост отражательной способности на несколько процентов может дать выигрыш для литографических систем в несколько десятков процентов, что может оказать существенное влияние на индустрию производства интегральных схем.

В свете сказанного, исследование формирования межслоевых областей многослойных зеркал Mo/Si и Mo/Be и возможности влияния на их отражательную способность путем введения барьерных слоев на межфазной границе является актуальным. Особое место в данной работе отводится изучению термической стабильности малоизученного многослойного зеркала Mo/Be и зависимости его отражательной способности от температуры отжига.

**Целью диссертационной работы** является изучение процессов формирования межслоевых областей (состава и протяженности) в многослойных рентгеновских зеркалах Mo/Si и Mo/Be без/с барьерными слоями в зависимости от их материала методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для управления отражательной способностью зеркал.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Развитие подхода к изучению состава межфазной границы в многослойных структурах при использовании метода РФЭС. Адаптация метода РФЭС к установлению толщин слоев МРЗ.
- Теоретическая оценка влияния баллистических процессов на формирование межслоевых областей в многослойных системах Mo/Si и Mo/Be.

- Изучение состава и протяженности межслоевых областей в многослойных структурах Mo/Si и Mo/Be
- Теоретический анализ возможных продуктов реакции в зависимости от материала, введенного на межфазной границе барьерного слоя в многослойных системах Mo/Si и Mo/Be. Изучение влияния материала барьерных слоев на состав межфазной границы в МРЗ Mo/Si и Mo/Be.
- Изучение термической стабильности МРЗ Mo/Be без/с барьерными слоями.
- Установление связи между составом межслоевой области и отражающей способностью зеркал.

### **Научная новизна.**

Научная новизна работы во многом определяется актуальностью и новизной цели и задач, решаемых в данной работе. Основываясь на исследованиях многослойных систем, проведенных неразрушающим методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе высоких энергий, впервые были решены следующие задачи:

- Определен состав и протяженность межслоевых областей в многослойной системе Mo/Si и установлена асимметрия их протяженности при одинаковом составе.
- Проанализирован состав межслоевых областей многослойного зеркала Mo/Be и показано формирование бериллидов разной стехиометрии в зависимости от порядка напыления слоев.
- Показано, что асимметрия межслоевых областей в многослойных структурах может быть объяснена механическим проникновением материалов при осаждении и разностью поверхностной свободной энергии между Mo и Be (Si).
- Проанализированы возможные реакции на границах раздела Mo/Si и Mo/Be и продукты их взаимодействия при введении барьерных слоев в



зависимости от их материала на основе полных энергий соединений, рассчитанных методом функциональной теории плотности.

- Установлено, что введение барьерного слоя на межфазной границе как Mo/Si, так и Mo/Be МРЗ предотвращает взаимодиффузию слоев в той или иной степени в зависимости от его материала и расположения.
- Показано, что введение барьерного слоя на межфазной границе многослойной структуры Mo/Be расширяет область его термической стабильности.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Теоретическая и практическая значимость работы связана с тем, что проведенное развитие неразрушающего метода фотоэлектронной спектроскопии, в том числе высоких энергий, для изучения состава и протяженности межслоевых областей многослойных наноструктур крайне важно для ее успешного применения в различных областях технологий наносистем. Проведенный теоретический анализ состава межслоевых областей многослойных зеркал позволил сформулировать ряд новых подходов к выбору материалов и дизайну МРЗ. Проведенные систематические исследования МРЗ Mo/Si и Mo/Be без/с барьерными слоями и модельных систем с различным числом периодов и разным порядком нанесения позволили установить:

- Асимметрия межслоевых областей в многослойных структурах Mo/Si и Mo/Be в наибольшей степени обусловлена баллистикой процесса нанесения слоев: практически не зависит от значений энергии ионов аргона, но определяется давлением в камере.
- Установлена связь между составом межслоевой области и отражающей способностью зеркал.

### **Методология и методы исследования.**

В работе исследовались состав и протяженность межслоевых областей многослойных зеркал, осажденных методом магнетронного распыления. Многослойные системы, бислойные системы и референсные образцы напылялись на одинаковых установках с остаточным давлением, не хуже, чем

$1 \cdot 10^{-4}$  Pa. Такой подход обеспечивал чистоту образцов и отсутствие влияния остаточных газов на состав слоев, что обеспечивает воспроизводимость структуры при повторном синтезе системы. Использование толстых пленок, состоящих только из материала мишени и осажденных при аналогичных условиях, в качестве реперных образцов позволило провести однозначное разложение фотоэлектронных спектров. Использование двух лабораторных установок (спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi и лабораторного модуля ESCA экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов») и экспериментальной станции НИКЕ канала вывода синхротронного излучения КМС-1 демонстрирует воспроизводимость экспериментальных результатов вне зависимости от инструментального разрешения и энергии возбуждающего излучения.

**Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Методика использования метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в том числе высоких энергий, для проведения неразрушающего послойного анализа многослойных рентгеновских зеркал.
2. Формирование двух типов бериллидов ( $\text{MoBe}_2$  и  $\text{MoBe}_{12}$ ), характеризующихся разной стехиометрией, на межфазной границе Mo/Be и силицида молибдена  $\text{MoSi}_2$  разной толщины на межфазной границе Mo/Si в зависимости от порядка следования основных слоев.
3. Модель расчета, позволяющая устанавливать протяженность межслоевых областей в многослойных наноструктурах, на основе измеренных интенсивностей фотоэлектронных пиков.
4. Асимметрия межслоевых областей в многослойных структурах Mo/Si и Mo/Be в наибольшей степени обусловлена механическим проникновением материалов при осаждении и разностью поверхностной свободной энергии между Mo и Be (Si).
5. Введение барьерного слоя на межфазной границе как Mo/Si, так и Mo/Be МРЗ предотвращает взаимодиффузию слоев в той или иной степени в

зависимости от его материала и расположения, тем самым уменьшая формирование бериллида/силицида.

6. Увеличение содержания бериллидов молибдена на межфазных границах с ростом температуры отжига вплоть до полного перемешивания молибдена с бериллием при температуре около 500 °С.
7. Введение барьерного слоя на границе Ве-на-Мо расширяет диапазон рабочих температур зеркала Мо/Ве.

#### **Степень достоверность полученных результатов.**

Достоверность полученных результатов в работе обеспечена следующими фактами:

- Экспериментальные результаты получены автором с использованием, как лабораторных экспериментальных установок, так и экспериментальных станций в центре синхротронного излучения. Все использованное экспериментальное оборудование соответствует технике современного эксперимента. Все искажения, вносимые экспериментальными установками, были учтены при измерениях и устранены в процессе обработки полученных данных. Экспериментальные результаты стабильны и воспроизводимы, вытекающие из них закономерности обоснованы и непротиворечивы.
- Теоретический анализ продуктов реакции основан на расчетах, представленных в современной и широко используемой базе данных.

#### **Апробация результатов.**

Результаты работы были представлены и обсуждались на следующих международных и российских конференциях:

- XXIII, XXIV и XXV Международные симпозиумы «Нанозифика и наноэлектроника» (2019, 2020 и 2021 гг., Нижний Новгород, Россия).
- XXIII Всероссийская конференция Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь “РЭСХС-23” (2019 г., Воронеж, Россия)

- Международная студенческая конференция «Science and Progress» (2020 и 2021 гг., Санкт-Петербург, Россия)
- Молодежный научный форум с международным участием «Open science» (2020 и 2021 гг., Гатчина, Россия)
- XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «КоМУ-2021» (2021 г., Ижевск, Россия)

### **Публикации.**

По результатам исследований, составляющих содержание диссертации, опубликовано 5 статей в рецензируемых зарубежных периодических научных изданиях, индексируемых в международных библиографических базах данных Web of Science и Scopus [61–65].

### **Личный вклад автора.**

Цели и задачи данной диссертации, обсуждение и анализ полученных результатов, а также защищаемые положения и выводы были сформулированы совместно с научным руководителем д-ром физ.-мат. наук Филатовой Е.О. Все экспериментальные измерения, за исключением полученных на установках Научного парка СПбГУ, проведены автором лично и при непосредственном участии Сахоненкова С.С. и Касатикова С.А. Теоретические результаты получены автором лично.

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация, состоящая из введения, пяти главы и заключения, изложена на 138 страницах. Работа включает 34 рисунков. Список цитированной литературы содержит 189 ссылок.

## Глава 1. Многослойные зеркала для рентгеновского и ЭУФ диапазонов.

### 1.1. Основные конструкционные принципы многослойных рентгеновских зеркал

В диапазоне жёсткого рентгеновского излучения в качестве элементов отражательной оптики традиционно используются монокристаллы. В основе работы таких элементов лежит конструктивная интерференция волн, отраженных от системы параллельных кристаллографических плоскостей. Большинство кристаллов не применимы в качестве оптических элементов в диапазоне мягкого рентгена (0.3 - 10 нм) и экстремального ультрафиолета (10 - 100 нм), поскольку межплоскостное расстояние кристаллов мало для выполнения условия конструктивной интерференции определяемой формулой Брэгга:

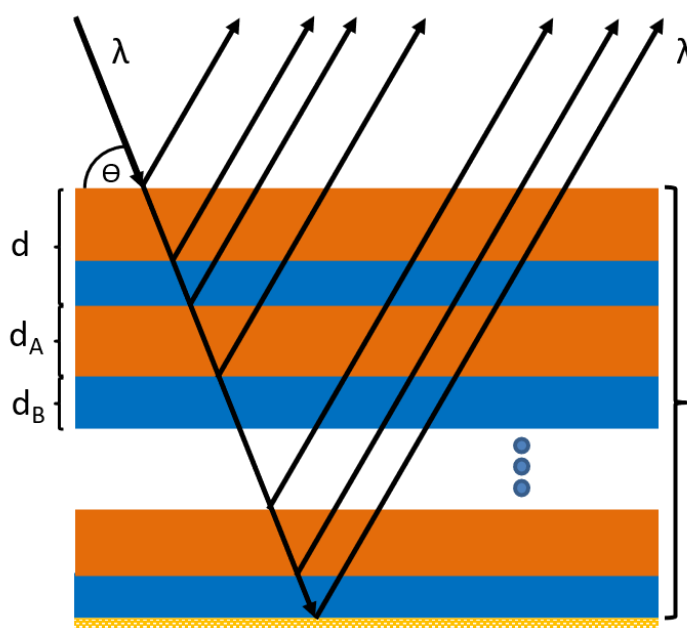
$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (1.1)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол скольжения,  $m$  – порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  – длина волны.

В свою очередь, обычные зеркала, использующиеся в качестве отражательных элементов в видимом диапазоне, также мало применимы для отражения рентгеновского излучения, поскольку величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  всех веществ в указанном диапазоне по модулю всегда меньше единицы и при этом крайне мало отличается от нее. Действительная  $\text{Re}\epsilon$  и мнимая  $\text{Im}\epsilon$  части диэлектрической проницаемости отвечают за рассеяние и поглощение излучения, соответственно. При этом, как правило, для рентгеновского и ЭУФ диапазона выполняется условие малости величин  $1 - \text{Re}\epsilon \ll 1$  и  $\text{Im}\epsilon \ll 1$ .

Это ограничение преодолевается за счет многослойности рентгеновского зеркала, представляющего собой интерференционную структуру, состоящую из чередующихся слоев двух и более материалов с высоким контрастом их оптических показателей. Обычно используют поглотитель **a** с высоким коэффициентом поглощения и разделительные слои **b** с низким поглощением

(рисунок 1.1). Отраженные от всех границ чередующихся слоев волны складываются конструктивно, что приводит к высокому коэффициенту отражения  $R$ .



**Рисунок 1.1.** Структура многослойного рентгеновского зеркала

Возможность создания подобных многослойных отражающих покрытий впервые была предположена Э. Шпиллером [66]. Первые систематические работы по аналитическому обоснованию физических принципов многослойной рентгеновской оптики выполнены Б.Я. Зельдовичем и А.В. Виноградовым [67–71]. Ими были получены выражения для пиковых коэффициентов отражения, разрешающей способности, необходимого числа слоев и доли сильнопоглощающего вещества в периоде строго периодических бинарных МРЗ, оптимизированных на максимум коэффициента отражения.

Интерференция падающей и отраженной волн в двухкомпонентной многослойной структуре приводит к формированию стоячей волны с амплитудой модуляции диэлектрической проницаемости  $B_n$ , выражаемой следующим образом [70]:

$$B_n = \frac{2(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \sin \pi n \gamma}{\pi n \gamma}, \quad (1.2)$$

где  $m$  – порядок отражения,  $\gamma = \frac{d_A}{d_A+d_B} = \frac{d_A}{d}$  – доля сильнопоглощающего материала в периоде многослойного зеркала.  $B_n \ll 1$  - вследствие малости скачка диэлектрической проницаемости в МР и ЭУФ диапазонах.

С учетом показателя преломления рентгеновского излучения из вакуума в твердое тело уравнение Брэгга преобразуется к следующему виду [67]:

$$2d = \lambda \left[ \text{Re}\varepsilon_{\text{eff}} - \frac{\sin \pi n \gamma}{2\pi} \text{Im}\varepsilon_{\text{eff}} \right], \quad (1.3)$$

где  $\varepsilon_{\text{eff}}$  – средняя диэлектрическая проницаемость периода, определяемая как:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \gamma\varepsilon_A + (1 - \gamma)\varepsilon_B, \quad (1.4)$$

Если выполнено условие Брэгга, т.е. мы рассматриваем резонансное взаимодействия излучения и многослойной структуры, то для нормального падения при  $m = 1$  пиковое значение отражательной способности дается формулами [67]:

$$R = \frac{1 - w}{1 + w}, \quad (1.5)$$

$$w = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \pi \gamma}{1 + \left( \frac{\text{Re}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \right)^2 \cos^2 \pi \gamma}} \quad (1.6)$$

Согласно эффекту Бормана [72], в многослойной структуре поглощение излучения минимально, когда в результате интерференции, падающей и отраженной волн возникает стоячая волна с узлами в максимуме поглощения. Исходя из этого оптимальную толщину двух материалов можно найти аналитически. Для большого количества периодов оптимальное соотношение определяется как [67]:

$$\tan(\pi \gamma^*) = \pi \left( \gamma^* + \frac{\text{Im}\varepsilon_B}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \right). \quad (1.7)$$

Помимо отражательной способности в максимуме кривой дифракционного отражения, многослойные структуры, применяемые в качестве элементов отражательной оптики, характеризуются шириной дифракционного пика  $\Delta\lambda$ .

Последняя определяет величину спектральной селективности  $\lambda/\Delta\lambda$  (иначе говоря, спектральной разрешающей способности), которая зависит от количества бислоев участвующих в формировании отраженного пучка [73]:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN. \quad (1.8)$$

Если поглощение сведено к минимуму, то увеличивается количество используемых пар слоев  $N_{\text{eff}}$ , а следовательно, увеличивается и разрешающая способность многослойного зеркала. При этом эффективное число периодов можно оценить, как:

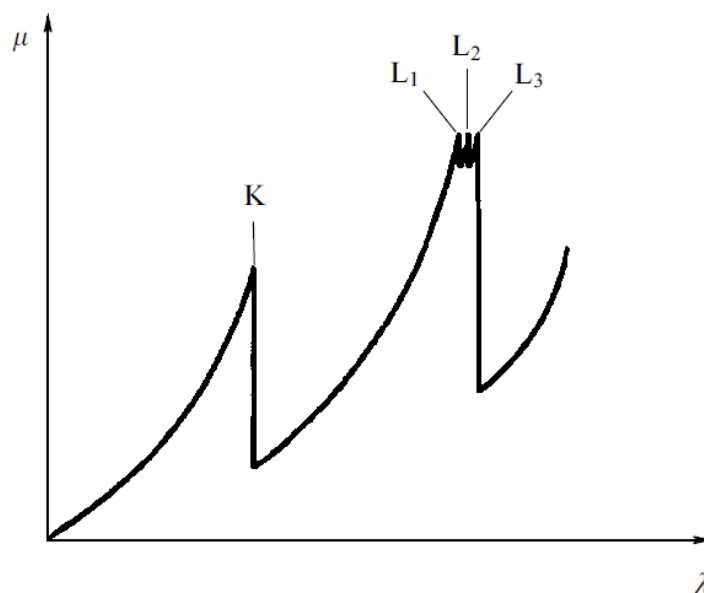
$$N_{\text{eff}} \approx \frac{1}{\varepsilon_A - \varepsilon_B}. \quad (1.9)$$

Исходя из вышеприведенных формул, критерии выбора материалов на основе их оптических свойств сводятся к двум правилам:

- для слоев разделителя нужно подбирать материалы с максимально низким коэффициентом поглощения.
- сильнопоглощающий компонент многослойного зеркала стоит выбирать так, чтобы соотношение  $\frac{\text{Re}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}$  было как можно больше.

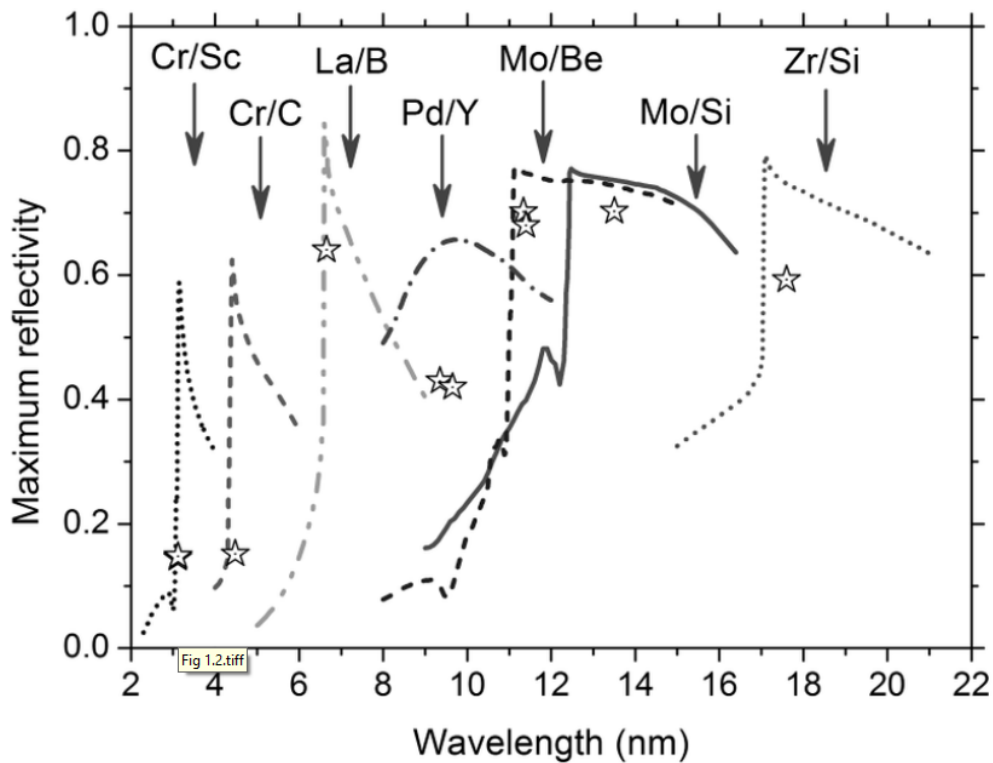
Выбор материалов проводится для разделителя и поглотителя путем анализа спектров поглощения. Основной интерес представляет анализ скачков или краёв поглощения, соответствующих потенциалам ионизации K, L, M, ... электронных оболочек (рис 1.2.).





**Рисунок 1.2.** Схематическое представление коэффициента поглощения рентгеновского излучения  $\mu$  как функции длины волны  $\lambda$  первичного фотона для краев поглощения  $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$  и  $L_3$  [74].

Наиболее подробный анализ элементов и химических соединений с точки зрения их применения в качестве компонентов многослойных зеркал проведен в работах [75]. На рисунке 1.1.3. показаны расчетные и экспериментальные значения коэффициента отражения нескольких наиболее перспективных многослойных зеркал в диапазоне длин волн 2-20 нм. Рисунок характеризует современное состояние технологии синтеза коротковолновых многослойных зеркал нормального падения. Среди нанесенных на график коэффициентов отражения многослойных покрытий зеркала на основе  $Mo/Si$  и  $Mo/Be$  обеспечивают самый высокий коэффициент отражения при нормальном падении, достигаемый для коротковолновой оптики.



**Рисунок 1.3.** Расчетные (линии) и экспериментальные (звёздочки) значения коэффициента отражения наиболее перспективных многослойных зеркал в диапазоне длин волн 2-20 нм [76].

## 1.2. Методы осаждения МРЗ: метод магнетронного распыления

В последние годы был достигнут значительный прогресс в области технологического совершенствования методов осаждения многослойных структур: используются технологии осаждения ионным пучком [77,78], испарения электронным пучком [79–81], импульсное лазерное осаждение [82–84] и метод магнетронного распыления [21,85–89]. Импульсное лазерное осаждение позволяет добиться высокого оптического качества МРЗ за счет однородности толщин и точности процесса осаждения, формирования гладких границ и подавления столбчатого роста тонких плёнок. Однако, большинство исследований сконцентрированы на исследованиях МРЗ, осажденных магнетронным распылением, поскольку такая методика наибольшим образом подходит для масштабирования производства зеркал до промышленного объема, поэтому подробно рассмотрим данную методику.

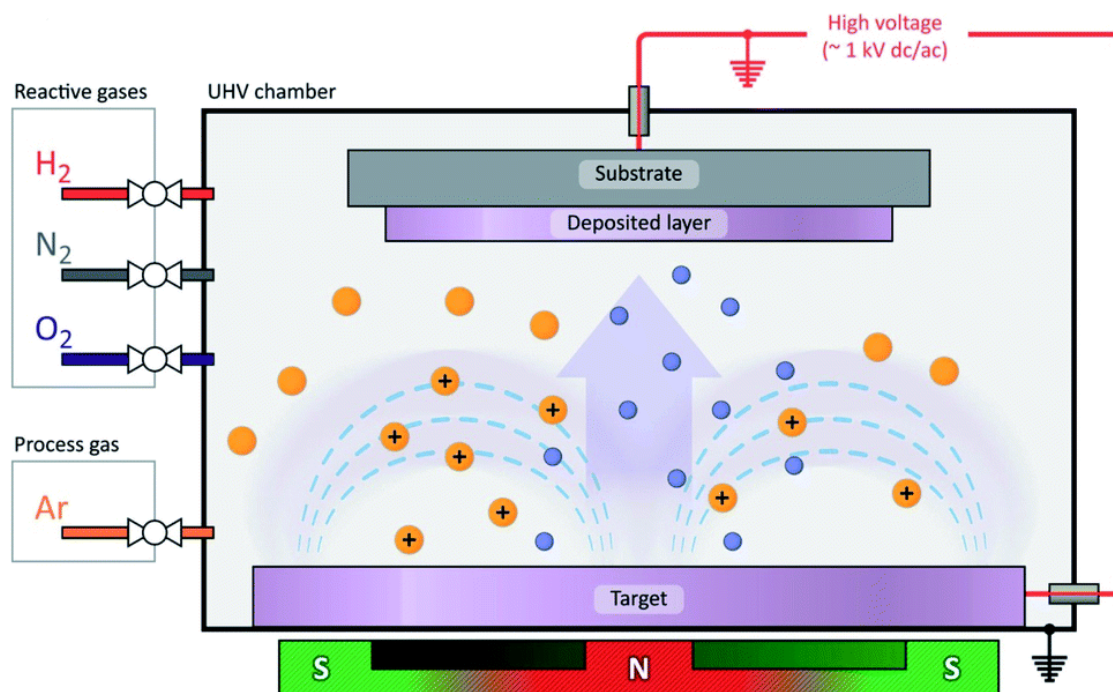
### Метод магнетронного распыления

Синтез тонких пленок методом магнетронного распыления осуществляется распылением материала мишени-катода при его бомбардировки ионами рабочего газа образующихся в плазме аномального тлеющего разряда [90]. Основные преимущества метода магнетронного распыления – высокая скорость нанесения плёнки и точность воспроизведения состава распыляемого материала. Магнетронное распыление позволяет получать покрытие практически из любых металлов, сплавов и полупроводниковых материалов, а использование реакционных газов позволяет получать плёнки оксидов, нитритов, карбидов и сульфитов различных материалов.

На рисунке 1.4 приведено схематическое изображение установки магнетронного распыления. Основными элементами установок магнетронного напыления являются катод, анод и магнитная система. Объем между анодом и катодом заполняется средой рабочего газа (смесь инертного газа, как правило аргона и реакционных газов). Затем прикладывается разность потенциалов в несколько сотен вольт, в зависимости от геометрии установки. С поверхности катода эмитируются электроны. Магнитное поле, создаваемое постоянными магнитами, расположенными под мишенью, вызывает дополнительную силу, которая действует на заряженные частицы, движущиеся перпендикулярно силовым линиям магнитного поля. Из-за своей значительно меньшей массы электроны подвержены этому эффекту гораздо больше, чем ионы. На движущийся с электромагнитном поле электрона действует сила Лоренца, заставляя его двигаться по круговой траектории в плоскости, перпендикулярной скорости электрона и вектора напряженности магнитного поля. Электрон циркулирует в электромагнитном поле до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых он потеряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем она попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение, что значительно увеличивается эффективность процесса ионизации и приводит к концентрации

положительных ионов у поверхности атомов. Это дает возможность зажигать газовый разряд при значительно более низком давлении (часто в диапазоне 0,1 Па) и более низких напряжениях разряда. Образующийся диодный газовый разряд в скрещенных полях называют магнетронным разрядом. Положительные ионы, образующиеся в разряде, ускоряются в направлении катода и бомбардируют поверхность мишени. Удар иона о поверхность мишени приводит к каскаду столкновений между атомами. Если атом на поверхности мишени получает достаточную энергию, чтобы преодолеть связывающие силы материала, атом может покинуть мишень и перейти в газовую фазу. Распыленные атомы конденсируются на поверхности подложки, расположенной перед мишенью, в виде тонкого слоя вещества.

Однако, нанесение пленок из диэлектрических материалов невозможно в вышеуказанной конфигурации. В случае непроводящих мишеней между катодом и анодом не может протекать постоянный ток, и, как следствие, газовый разряд не может возникать. Для осаждения непроводящих пленок, таких как оксиды металлов, кремний, карбид бора и т.д., необходима дальнейшая модификация экспериментальной установки. Вместо постоянного напряжения между катодом и анодом подается переменное напряжение высокой частоты.



**Рисунок 1.4.** Схематическое изображение поперечного сечения источника магнетронного распыления с вращательной симметрией [91].

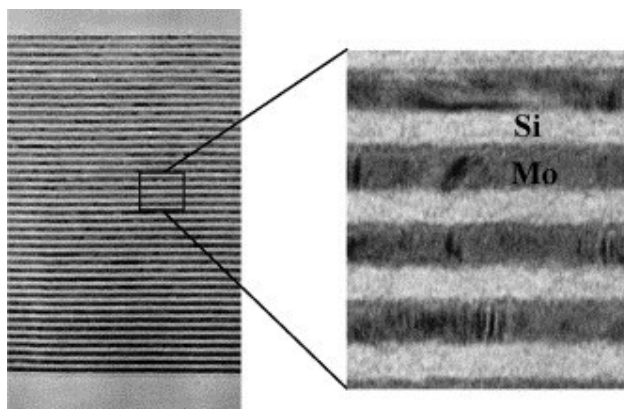
### 1.3. Проблематика несоответствия расчетных и экспериментальных характеристик

С точки зрения получения высоких коэффициентов отражения МРЗ, помимо выполнения условия правильного сочетания оптических свойств материалов, входящих в структуру, важно чтобы граница раздела материалов была физически и химически стабильна. Качество напыляемых тонких плёнок определяется рядом факторов: качество мишени-катода, чистота рабочего газа, а также точность поддержания рабочих параметров, таких как мощность разряда, давление газа, стабилизация источника питания и т.д. Кроме того, конструкция камеры напыления должна быть такой, чтобы обеспечивать минимальное количество подводимой к подложке теплоты и малое радиационное воздействие, так как эти факторы могут вызывать перемешивание материалов в слое глубиной несколько нанометров, приводя к размытию границ раздела. Одним из наиболее важных факторов, влияющим на качество напыляемых слоев является энергия распыляемых атомов наличие

высокоэнергетических частиц может приводить к размытию границ раздела между слоями – глубокому проникновению, вместо поверхностного осаждения и к разрушению кристаллической структуры поверхностного слоя подложки.

Как видно из рисунка 1.3 образование переходного слоя, определяемого преимущественно комплексом физико-химических процессов роста сверхтонких пленок, приводит к тому, что экспериментальная отражательная способность многослойных зеркал не соответствует теоретически заявленной.

Размер островков, степень сплошности пленок, межплоскостные неровности, наследуемые от исходных неровностей подложки, формируют геометрический профиль границ раздела, влияние которого на рассеяние излучения можно охарактеризовать шероховатостью  $\sigma_r$ . Перемешивание слоёв, обусловленное процессами взаимодиффузии во время роста пленок или термического и радиационного воздействия на пленки, приводит к размытию резкой границы, иначе говоря, скачка электронной плотности и может быть представлено средней глубиной перемешивания  $\sigma_d$ . На рисунке 1.5. представлен электронно-микроскопический срез многослойного зеркала Mo/Si, на котором видны переходные слои.



**Рисунок 1.5.** Электронно-микроскопический срез многослойного зеркала Mo/Si [92].

Определение параметров  $\sigma_r$  и  $\sigma_d$  представляет собой особый интерес с точки зрения понимания физика роста многослойных структур, что позволяет в последующем оптимизировать технологию изготовления многослойных зеркал [93].

Общая протяженность межслоевой области может быть представлена как квадратичная сумма:

$$\sigma^2 = \sigma_r^2 + \sigma_d^2. \quad (1.10)$$

Если средний градиент состава в межслоевой области представлен в виде гауссовой полуширины  $\sigma$ , то зависимость френелевского коэффициента отражения от «неидеальной» границы в кинематическом случае ( $R_{id} \ll 1$ ) можно представить следующим образом [53]:

$$R \cong R_{id} \cdot e^{-\frac{2\pi^2 m^2 \sigma^2}{d^2}}, \quad (1.11)$$

где  $R_{id}$  – коэффициент отражения от идеальной границы.

Из приведенной зависимости можно сделать ряд выводов. Во-первых, образование межслоевых областей приводит к уменьшению отражения от каждой границы, и, как следствие, к увеличению глубины экстинкции рентгеновского излучения в МРЗ. Увеличение глубины экстинкции потребует увеличения числа отражающих слоев, что приведет к увеличению потерь из-за поглощения. С другой стороны, возрастание количества периодов, участвующих в отражении, приводит к уменьшению ширины брегговского пика, то есть к увеличению спектральной селективности многослойного зеркала. И это обстоятельство может оказаться полезным в приложениях, требующих от оптической системы высокого спектрального разрешения. Во-вторых, наблюдается сильная квадратичная зависимость от номера брегговского пика. Следовательно, по дальним порядкам можно с большей точностью определять протяженность межслоевой области. В-третьих, важно отношение протяженности межслоевой зоны к периоду, что означает, что при переходе в более коротковолновую область ширина межслоевой зоны будет играть всё большую роль. Так, например, для зеркал Mo/Si на длине волны 13.5 нм теоретическое отражение составляет  $R_{theor} = 75\%$ , а максимальное экспериментально достигнутое  $R_{exp} = 71\%$  [94], а для коротковолновых зеркал Cr/Sc на длине волны 3.14 нм теоретическое рассчитанное и экспериментально измеренные составляют 46% и 15% соответственно [95].

#### **1.4. Методы исследования МРЗ. Физические принципы методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.**

Для характеристики многослойных структур, используемых в качестве МРЗ, используются такие методы как: рентгеновская рефлектометрия [16–21] и просвечивающая электронная микроскопия [21–26]. Помимо этих методов для исследования структуры многослойных зеркал применялись методы рентгеновской спектроскопии поглощения (исследование протяженной тонкой структуры поглощения (EXAFS) [96,97], техник с использованием стоячей рентгеновской волны [98,99], спектроскопии комбинационного рассеяния [100–104], а также методы в разрушающем ключе: профилирование по глубине с использованием времяпролетной вторично-ионной спектроскопии [105–107], атомной эмиссионной спектроскопии [106,107] и рентгеновской Оже- и фотоэлектронной спектроскопии [51,105,106,108–110].

Протяженность межслоевых областей, как правило, хорошо видна на изображениях ПЭМ, если слой поликристаллический. В случае аморфных слоев определение протяженности межслоевых областей становится затруднительным. Рентгеновская рефлектометрия, в первую очередь как метод аттестации, является одним из наиболее эффективных структурных методов исследования МРЗ, позволяющая определить толщины слоев, их флуктуацию, ширину переходных слоев и их асимметрию. Однако, рефлектометрия не может дать ответа на вопрос о составе межслоевых областей, как и ПЭМ. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), являющаяся общепризнанным методом элементного и химического анализа веществ, представляется высокоинформативным методом и при изучении многослойных структур. Фотоэлектронный спектр отображает распределение заполненных электронных состояний исследуемого вещества, а его анализ позволяет получать информацию об электронной структуре, как валентной зоны, так и основных уровней, что позволяет изучать как состав, так и протяженность скрытых межфазных границ. Анализ характера химического сдвига внутренних уровней позволяет выявлять различные химические состояния атомов



различных слоев. Рассмотрим основные физические принципы методов фотоэлектронной спектроскопии.

#### 1.4.1. Механизмы формирования фотоэлектронных спектров

Явление фотоэффекта, заключающееся в испускании фотоэлектрона в результате поглощения фотона с энергии  $h\nu$ , является основой метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В данном методе анализируется кинетическая энергия фотоэлектронов  $E_{kin}$ , испускаемых при облучении вещества монохроматическим излучением с энергией  $h\nu$ .

Кинетическая энергия испускаемого электрона  $E_{kin}$  определяется энергией фотона  $h\nu$  и энергией связи электрона в атоме  $E_b$ :

$$E_{kin} = h\nu - E_b \quad (1.12)$$

Вкладом энергии отдачи можно пренебречь, поскольку данная величина существенна только для очень легких атомов. Таким образом, спектр кинетических энергий фотоэлектронов отражает распределение заполненных электронных состояний в атомах исследуемого вещества.

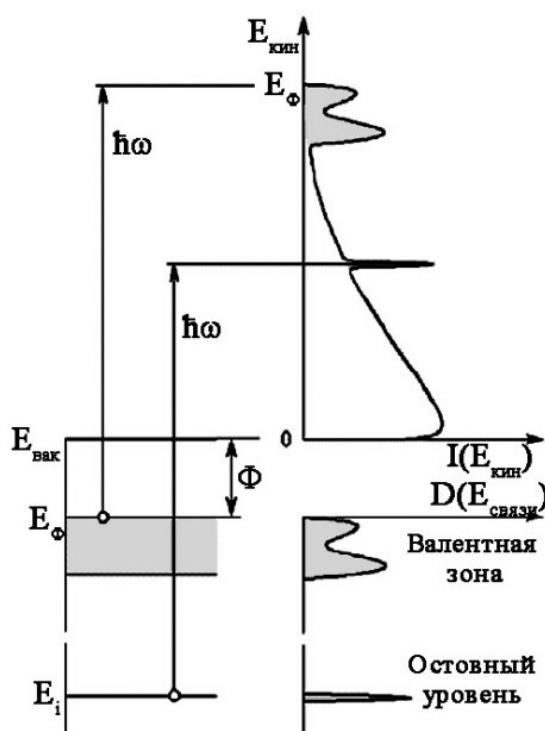
Процесс формирования фотоэлектронных спектров удобно рассматривать в рамках трехстадийного процесса (трехступенчатой модели), включающий в себя:

- возбуждение электронов;
- транспорт к поверхности;
- выход через поверхность в вакуум.

На первом этапе происходит возбуждение электронов основного уровня или валентной зоны в свободное состояние выше уровня Ферми (рис.1.6.). Процесс фотоэмиссии определяется вертикальными (прямыми) переходами между заполненными и свободными состояниями при условии выполнения  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega$ . Состояния  $E_i(\mathbf{k})$  и  $E_f(\mathbf{k})$  определяются дисперсионными зависимостями.

После транспорта возбужденного фотоэлектрона к поверхности он выходит в вакуум, где дисперсионная зависимость определяется законом  $E =$

$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , характерным для плоской волны. В классическом приближении, если у электрона не хватает энергии, чтобы преодолеть энергетический барьер, то он не покинет твердое тело. Энергетическая разница между уровнями вакуума и уровнем Ферми является работой выхода электрона. Заметим, что при движении электрона от места возбуждения к поверхности, он может испытать несколько актов неупругого рассеяния разного типа: электрон-электронное, электрон-фононное рассеяние и рассеяние с потерями на возбуждение плазменных колебаний твердого тела. Все электроны достигшие поверхности можно поделить на две группы: не испытавшие неупругого рассеяния и испытавшие его. Для получения информации об электронной структуре вещества анализируются первые, вторые образуют фон в результирующем спектре.



**Рисунок 1.6.** Схематическая диаграмма, иллюстрирующая процесс фотоэмиссии на поверхности металла. Показано соответствие между плотностью заполненных электронных состояний  $D(E_b)$  в твердом теле и спектром фотоэмиссии  $I(E_{kin})$ . Пики упругих фотоэлектронов наложены на непрерывный фон неупругих вторичных электронов [111].

Результирующей спектр на рисунке 1.6 представляет собой набор пиков, характеризующих электроны, достигшие вакуума без неупругого рассеяния, на фоне неупруго рассеянных электронов.

#### 1.4.2. Глубина формирования фотоэлектронных спектров

Ключевым моментом в применении метода РФЭС является оценка глубины формируемого сигнала. Традиционно с глубиной формирования спектров связывают понятие длины свободного пробега электрона в данном веществе  $\lambda_i$  (inelastic mean free path, IMFP). Tanuma, Powell и Penn в своей работе [112] представляют эмпирическую формулу позволяющую оценить длину свободного пробега фотоэлектронов для любого вещества на основе простых параметров материала:

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 \left[ \beta \ln(\gamma E) - \left(\frac{C}{E}\right) + \left(\frac{D^*}{E^2}\right) \right]} \quad (1.13)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-\frac{1}{2}} + 0.069 \rho^{0.1} \quad (1.14)$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (1.16)$$

$$D^* = 53.4 - 20.8U \quad (1.17)$$

$$U = \frac{N_v \rho}{A} = \frac{E_p^2}{829.4} \quad (1.18)$$

где  $E$  – кинетическая энергия фотоэлектрона (эВ),  $\rho$  – плотность вещества ( $\text{г/см}^3$ ),  $E_p$  – энергия плазмона (эВ),  $N_v$  – число валентных электронов в каждой молекуле,  $A$  – молекулярный вес,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны (эВ). Рекомендованные значения для  $N_v$  можно найти в работе [113]. Значения  $E_g$  можно найти в [114] или оценить, основываясь на значениях для сходных материалов, т.к. в работе [115] было показано, что значение  $\lambda_i$ , получаемое по формуле (1.13), слабо зависит от параметра  $E_g$ . В более поздних работах [116,117] авторы на основе релятивистского полного алгоритма Пенна [118] представляют точные расчеты длин свободного пробега для материалов в широком диапазоне кинетических энергий фотоэлектронов.

Эффективная глубина выхода и максимальная глубина, с которой может вылететь электрон, будут превосходить значение  $\lambda_i$ . Для их оценки рассмотрим систему однородной пленки толщиной  $d$  на толстой подложке. Если пренебречь эффектами упругого рассеяния, то интенсивность фотоэлектронов может быть определена по формуле:

$$I = I_0 e^{-d/\lambda_i \cos(\theta)} \quad (1.19)$$

где  $I_0$  – интенсивность сигнала от чистой подложки,  $\theta$  – угол эмиссии электронов с поверхности (относительно нормали к поверхности),  $\lambda_i$  – длина свободного пробега в материале плёнки электронов.

Для оценки максимальной глубины, с которой можно зарегистрировать полезный сигнал в РФЭС, в случае однородной пленки можно записать соотношение:

$$P(d) = e^{-\frac{d}{\lambda_i \cos \theta}}, \quad (1.20)$$

где  $P(d) = I/I_0$  и определяет вероятность выхода фотоэлектрона с глубины  $d$ . Глубина, с которой выходит электрон с определенной вероятностью в случае массивной однородной плёнки:

$$d = \lambda_i \cos(\theta) \cdot \ln \left[ \frac{1}{1-P/100} \right], \quad (1.21)$$

Используя (1.20), можно оценить вклад сигнала с глубины  $d$  в общий сигнал. Следует обратить внимание на то, что с глубины равной длине свободного пробега при нормальной к поверхности эмиссии ( $\theta = 0$ ) вероятность выхода фотона составляет порядка 36%, т.е. 64% сигнала формируется электронами, вылетевшими с глубины не больше длины свободного пробега. Максимальная глубина, с которой можно зарегистрировать сигнал может превышать  $\lambda_i$  в несколько раз. Так, например, примерно 95% сигнала исходит с глубины  $3\lambda_i$ . Также отметим, что выбор угла эмиссии оказывает достаточно существенное влияние на глубину, с которой регистрируется сигнал.

Если эффектами упругого рассеяния нельзя пренебречь, тогда вместо длины свободного пробега  $\lambda_i$  в формуле (1.21) необходимо использовать  $\Lambda$  -

среднюю эффективную длину ослабления. Согласно [119–123]  $\Lambda$  можно определить по формуле:

$$\Lambda = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{(\ln I_0 - \ln I(z))} = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{\left( \ln \left( \int_0^\infty \varphi(z, \alpha) dz \right) - \ln \left( \int_0^S \varphi(z, \alpha) dz \right) \right)} \quad (1.22)$$

$\varphi(z, \alpha)$  - функция, определяющая распределение фотоэлектронной эмиссии по глубине. Таким образом, значение  $\Lambda$  для определенного вещества можно получить как экспериментально, определяя  $I_0$  и  $I$ , так и теоретически, вычисляя функцию  $\varphi(z, \alpha)$ . Важно, что функция  $\varphi(z, \alpha)$  в общем случае является не экспоненциальной функцией [119,121,124] и, таким образом,  $\Lambda$  зависит только от  $\alpha$  и  $d$ .

Опираясь на рассчитанные значения информационной глубины, можно утверждать, что, используя данный метод, возможно проводить послойный анализ тонких пленок в достаточно широком диапазоне глубин. Отметим, что при таких больших кинетических энергиях электронов (единицы кэВ) можно пренебрегать влиянием пространственной анизотропии волнового вектора  $k$ , и, следовательно, изменения в форме получаемых спектров при изменении угла отбора электронов будут связаны только с изменением химического состава исследуемого вещества по глубине.

### 1.4.3. Оценка толщин слоев методом РФЭС

Согласно работам [125–127] на основе нормированных интенсивностей фотоэлектронных спектров можно оценить численно толщины многослойной структуры в пределах глубины формируемого сигнала с учётом следующих упрощений:

- Преломление электронов, вылетающих с поверхности образца, чрезмерно мало, что возможно при углах эмиссии не более  $60^\circ$ .
- Поверхность образца гладкая в атомной шкале.
- Образец аморфный или поликристаллический, т. е. кристаллическая структура образца не вносит никаких изменений в сигнал при изменении угла

фотоэлектронной эмиссии (данным упрощением при больших энергиях фотонов можно пренебречь).

- Угол приема анализатора (телесный угол, в котором электроны попадают в анализатор) мал.
- Образец считается однородным в плоскости XY в анализируемой области.
- Длина свободного пробега фотоэлектрона не зависит от состава материала, через который он проходит.
- Атомную плотность вещества можно представить, как функцию от глубины.
- Поглощение и отражение рентгеновских лучей пренебрежимо малы.

Эффектом поглощения и отражения можно пренебречь, так как длина свободного пробега электрона гораздо меньше глубины проникновения фотона и скользкий угол падения излучения на образец достаточно большой (в несколько раз больше критического).

Приняв перечисленные упрощения, интенсивность РФЭС пика от слоя толщиной  $d$  можно записать в виде:

$$F(\theta) = TA\sigma L(\gamma) \int_0^d c(z) e^{\frac{-z}{\Lambda \cos \theta}} dz, \quad (1.23)$$

где  $T$  – функция, задаваемая параметрами экспериментального оборудования. Эта функция учитывает: функцию пропускания анализатора, расстояние и угол между образцом и анализатором, интенсивность и угол падения пучка возбуждающих фотонов и др.,  $A$  – анализируемая площадь образца;  $\sigma$  – сечение фотопоглощения линии в РФЭС, для которой рассчитывается площадь,  $L(\gamma)$  – фактор асимметрии (в нормальных условиях ФЭС – всегда равен единице);  $\Lambda$  – средняя эффективная длина затухания фотоэлектрона с кинетической энергией  $E_{\text{kin}}$  в веществе, через которое происходит выход электрона в вакуум;  $c(z)$  – функция концентрации атомов на единицу объема от глубины  $z$ .

Рассмотрим случай, когда  $c(z) = \text{const}$  на протяжении всего слоя вещества и скачкообразно меняется на границе с другим веществом.

Для массивного слоя, иначе говоря, для подложки, толщина которой существенно больше глубины регистрации фотоэлектронного сигнала выражение (17) можно переписать следующим образом:

$$F(\theta) = T A \sigma L(\gamma) \int_0^{\infty} c(z) e^{\frac{-z}{\Lambda \cos \theta}} dz = T A \sigma L(\gamma) c \Lambda \cos \theta. \quad (1.24)$$

В случае, когда все измерения проводятся на одном и том же оборудовании, все константы связанные с условиями проведения эксперимента удобно объединить в одну константу  $A_{exp} = T A L(\gamma) \cos \theta$ . Тогда (1.24) переписывается в следующем виде:

$$F(\theta) = A_{exp} \sigma c \Lambda. \quad (1.25)$$

Для однослойной модели (плёнка на подложке) интенсивности фотоэлектронных линий от плёнки толщиной  $d_1$  и от подложки могут быть записаны как:

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_1 c_1 \int_0^{d_1} e^{\frac{-z}{\Lambda_1 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_1 c_1 \Lambda_1 \left( 1 - e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \right) \quad (1.26)$$

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_2 c_2 \int_0^{\infty} e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_2 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_2 c_2 \Lambda_2 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_2 \cos \theta}} \quad (1.27)$$

Теперь запишем уравнение для двухслойной модели (первый слой плёнка толщиной  $d_1$ , второй слой – плёнка толщиной  $d_2$  и третий слой подложка):

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_1 c_1 \int_0^{d_1} e^{\frac{-z}{\Lambda_1 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_1 c_1 \Lambda_1 \left( 1 - e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \right), \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} F(\theta) &= A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_2 c_2 \int_0^{d_2} e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_2 \cos \theta}} dz = \\ &= A_{exp} \sigma_2 c_2 \Lambda_2 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \left( 1 - e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}} \right), \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned}
F(\theta) &= A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_3 c_3 \int_0^\infty e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_3 \cos \theta}} dz = \\
&= A_{exp} \sigma_3 c_3 \Lambda_3 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}}.
\end{aligned} \tag{1.30}$$

Для решения интегралов в уравнениях (1.29) и (1.30) использовалась замена переменных  $(z - d_1) = 0$ . Таким образом для случая  $n$  слоёв можно записать рекуррентную формулу:

$$F_n(\theta) = A_{exp} \sigma_n c_n \Lambda_n \left( 1 - e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} \right) \prod_{i=0}^{n-1} e^{\frac{-d_i}{\Lambda_i \cos \theta}}. \tag{1.31}$$

Стоит отметить, что толщина нулевого слоя  $d_0$  равна нулю,  $e^{\frac{-d_0}{\Lambda_0 \cos \theta}} = 1$ . В рамках данного представления нулевой слой не введен и существует для удобного представления выражения (1.31). Последний слой  $d_n$  в свою очередь имеет бесконечную толщину, следовательно  $e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} = 0$ .

Таким образом, в исследуемой системе можно выделить несколько слоёв, которым соответствуют фотоэлектронные пики РФЭС, толщину которых можно оценить, используя выражение (1.31). Вычисление экспериментальной константы  $A_{exp}$  путём нормирования фотоэлектронных пиков на сечения фотопоглощения  $\sigma_n$ , длины свободного пробега  $\Lambda_n$  и концентрация атомов на единицу объема  $c_n$ . С учётом нормирования выражение (1.31) может быть записано в следующем виде:

$$F'_n(\theta) = A_{exp} \left( 1 - e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} \right) \prod_{i=0}^{n-1} e^{\frac{-d_i}{\Lambda_i \cos \theta}}. \tag{1.32}$$



## Глава 2. Техника и методика эксперимента

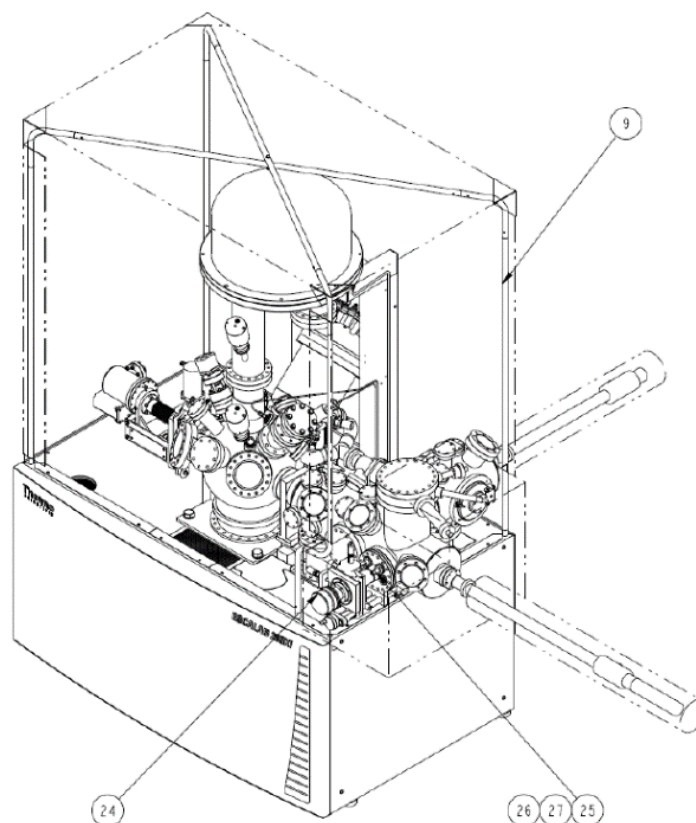
Измерения рентгеновских фотоэлектронных спектров с энергией возбуждения фотонов Al K $\alpha$  1486.61 eV проводились на фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi и лабораторном модуле ESCA экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов», с энергией возбуждения 2000 eV на экспериментальной станции НИКЕ канала вывода синхротронного излучения КМС-1. Измерения отражательной способности зеркал проводились на экспериментальной станции «Рефлектометр» канала вывода «Optics beamline» синхротрона BESSY II.

### 2.1. Комплексный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi

Спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi, расположенный в Ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ позволяет применять для исследования следующие методики:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с высоким разрешением
- спектроскопия ионного рассеяния
- спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
- растровая Оже-электронная спектроскопия с высоким пространственным разрешением (менее чем 95 нм).

На рисунке 2.1 представлен чертёж спектрометра. Спектрометр состоит из четырех камер, которые имеют независимые системы откачки: аналитическая камера, подготовительная камера, камера напыления тонких пленок и камера ввода образцов. Базовое давление в аналитической камере  $-1 \cdot 10^{-8}$  Па.



**Рисунок 2.1.** Чертеж спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

Аналитическая камера оснащена следующими основными устройствами:

- Источник Al K $\alpha$  излучения (1486.61 эВ) с двукристалльным монохроматором
- Манипулятор с пятью степенями свободы с функциями нагрева до 1000 К и охлаждения до 170 К
- Встроенный источник электронов в рассеивателе анализатора для нейтрализации положительного заряда и источник положительных ионов аргона для нейтрализации отрицательного заряда (возможность измерения изоляторов)
- Система магнитных иммерсионных линз для увеличения чувствительности (интенсивности) с сохранением пространственного разрешения
- Полусферический энергоанализатор с двумя детекторами: мультicanaльный детектор с электронным множителем широкого

динамического диапазона и двумерный детектор на микроканальной пластине и координатном детекторе.

Образцы, исследуемые в этой работе, подвергались отжигу на манипуляторе в аналитической камере спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi.

## 2.2. Лабораторный модуль ESCA синхротронной экспериментальной станции НаноФЭС

Лабораторный модуль ЭСХА представляет отдельный комплекс вакуумных камер с отдельным источником РИ, соединенных с камерами синхротронной экспериментальной станции НАНОФЭС синхротрона «КИСИ-Курчатов». Общий вид экспериментальной установки представлен на рисунке 2.2.



**Рисунок 2.2.** Общий вид экспериментальной установки ЭСХА: 1 – камера загрузки, 2 – камера доставки, 3 – аналитическая камера, 4 – манипулятор образца, 5 – рентгеновская трубка с монохроматором, 6 – энергоанализатор, 7 – детектор, 8 – ионная пушка с системой напуска аргона.

Камера загрузки (1) и камера доставки образцов (2), представляющая отдельный комплекс с барабанной транспортной системой, позволяют использовать держатели диаметром 150 мм. В аналитической камере (3) поддерживается вакуум  $10^{-7}$  Па, благодаря магниторазрядному насосу. Для прокачки инертных газов установлены турбомолекулярный и форвакуумный насос. Держатель образцов закрепляется на манипуляторе (4) с четырьмя степенями свободы. Источником излучения является рентгеновская трубка с монохроматором (5). Источник генерирует излучения с энергией линии Al K $\alpha$  (1486.61 эВ) и энергетическим разрешением  $10^{-4}$ . Размером пятна в фокусе  $1 \times 3$  мм<sup>2</sup>. Помимо этого, аналитическая камера снабжена высокоразрешающим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 150 (6) с разрешением до 2 мэВ и ПЗС-детектором (7). Анализатор оборудован лазерным указателем для позиционирования образцов. Измерение спектров проводится через управляющий компьютер. Для очистки поверхности образца и его профилирования по глубине установлена ионная пушка с газовым натекателем и дифференциальной откачкой.

### **2.3. Экспериментальная станция НИКЕ**

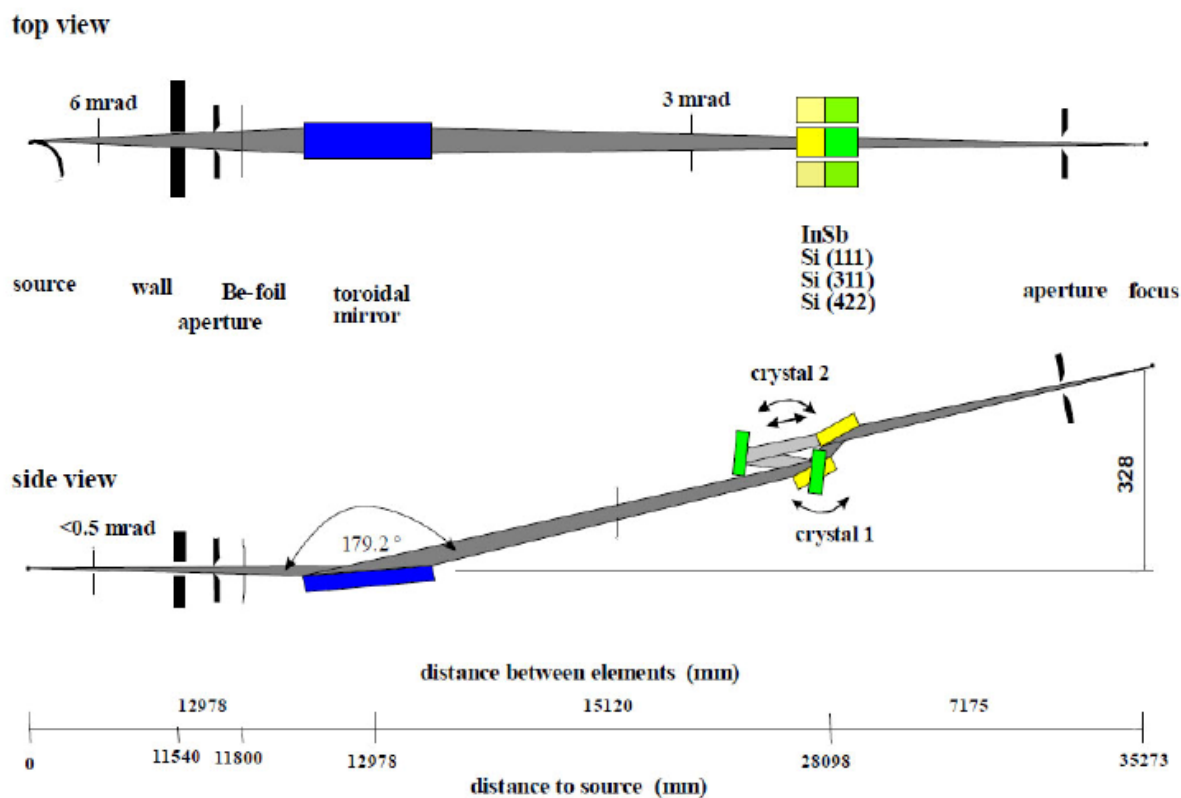
Экспериментальная станция НИКЕ установлена на канале вывода синхротронного излучения КМС-1, сконструированном на дипольном поворотном магните синхротрона BESSY II.

#### **Основные характеристики канала КМС-1**

Энергетический диапазон выводимого излучения на канале – от мягкого (1.7 эВ) до жесткого рентгеновского диапазона (12 кэВ). На рисунке 2.1.5. схематически изображена оптическая линия канала. Основными оптическими элементами канала являются тороидальное зеркало, обеспечивающее горизонтальную и вертикальную фокусировку излучения на образец до размеров  $0.5 \times 0.3$  мм (горизонталь  $\times$  вертикаль), двухкристальный монохроматор с набором зеркал Si(111), Si(311) и Si(422), обеспечивающих максимальное энергетическое разрешение во всем рабочем диапазоне, и система контроля интенсивности излучения на выходе канала, представляющая

набор фильтров для подавления отражения высоких порядков дифракции. Энергетическое разрешение монохроматора при измерении на энергиях 2000 eV было не хуже, чем 0.2 eV.

Подробное описание канала можно найти в работе [128].



**Рисунок 2.3.** Схема канала вывода синхротронного излучения КМС-1

### Основные характеристики станции НИКЕ

Измерения фотоэлектронных спектров при высоких энергиях возбуждающих фотонов проводились в экспериментальной станции «НИКЕ», подробное описание которой можно найти в [128]. Станция «НИКЕ» состоит из аналитической камеры и системы предварительной быстрой загрузки образцов.

Аналитическая камера оборудована:

- Манипулятор VG Scienta с гелиевым криостатом, модернизированным под тип держателей Omicron, имеющий 5 степеней свободы. Движение автоматизировано и осуществляется шаговыми двигателями.
- Полусферический анализатор SCIENTA R4000 установлен под углом 90° по отношению к падающему пучку, таким образом, система

оптимизирована для проведения измерений нормальной эмиссии электронов с поверхности образца, освещаемой пучком фотонов под малым скользящим углом.

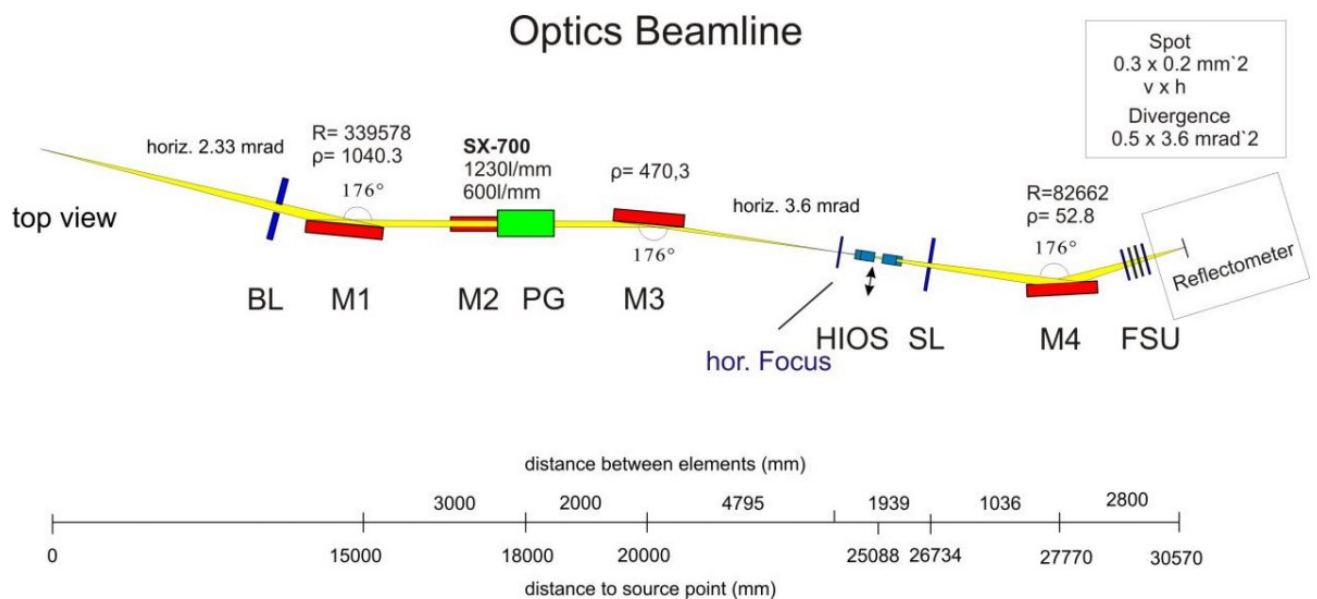
- Флуоресцентный детектор для измерения БТС РСП

#### 2.4. Экспериментальная станция «REFLECTOMETER»

Экспериментальная станция «Рефлектометр» (REFLECTOMETER) установлена на оптическом канале (Optics-Beamline), сконструированном на дипольном поворотном магните синхротрона BESSY-II.

##### Основные характеристики канала Optics-Beamline

Схематическое устройство канала вывода синхротронного излучения Optics-Beamline представлено на рисунке 2.4. Подробное описание канала можно найти в работе [129].



**Рисунок. 2.4.** Схематический изображение канала Optics-Beamline

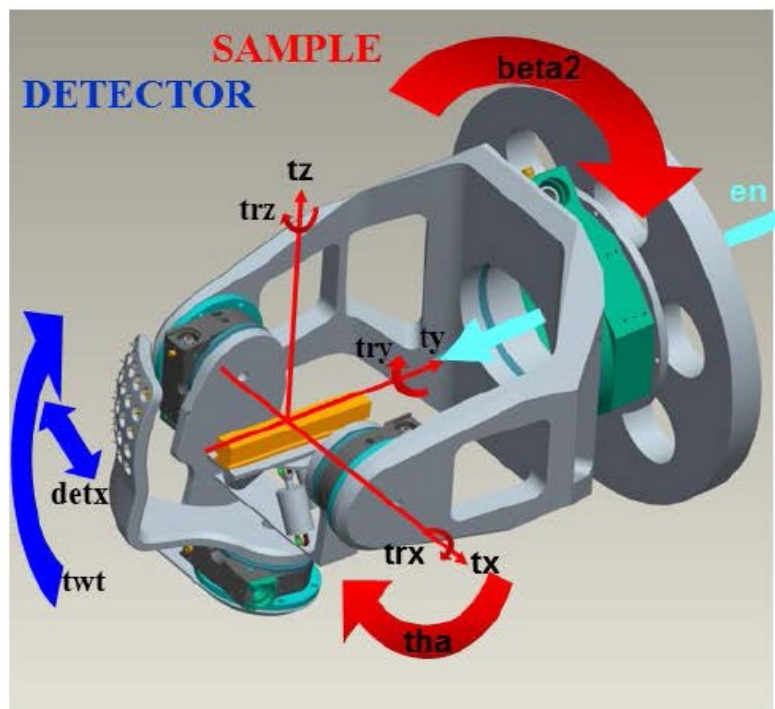
Источником излучения является дипольный поворотный магнит, который создает пучок с угловой расходимостью  $2,33 \times 0,5$  мрад (горизонталь  $\times$  вертикаль). Основными оптическими элементами канала являются:

- Тороидальное зеркало (M1 на рисунке 2.4), расположенное вертикально после источника и перед монохроматором выполняет вертикальную и горизонтальную фокусировку пучка.

- Система монохроматора, представляющая собой плоское зеркало M2 и набор сменяемых дифракционных решеток с различной плотностью штрихов, оптимизированных для разных диапазонов энергий. Описание конструкции и принципа работы монохроматора описано в работе [130]. В данной работе использовалась решетка с плотностью штрихов  $1200 \text{ мм}^{-1}$ .
- Система подавления высоких порядков дифракции HiOS (High order suppressor) состоит из двух пар кремниевых зеркал с напыленными полосками Si (35 нм) и  $\text{AlF}_3$  (35 нм). Эффективность подавления высоких порядков дифракции достигает  $10^4$ .
- Тороидальное зеркало (M4 на рисунке 2.4) дофокусирующее вертикально и горизонтально пучок на образец. В данной работе поперечное сечение пучка было  $260 \times 185 \text{ мкм}^2$  (вертикаль  $\times$  горизонталь) при ширине щели 100 мкм. Энергетическое разрешение  $E/\Delta E$  было не хуже, чем 2000.

#### Основные характеристики станции «REFLECTOMETER»

Рефлектометр представляет собой многоцелевой инструмент для определения оптических свойств многослойных зеркал, дифракционных решеток, пленок и других оптических элементов при отражении и пропускании РИ [130]. Основа экспериментальной установки – камера отражения, изображенная на рисунке 2.5.



**Рисунок 2.5.** Схематический вид основных элементов камеры отражения «Reflectometer».

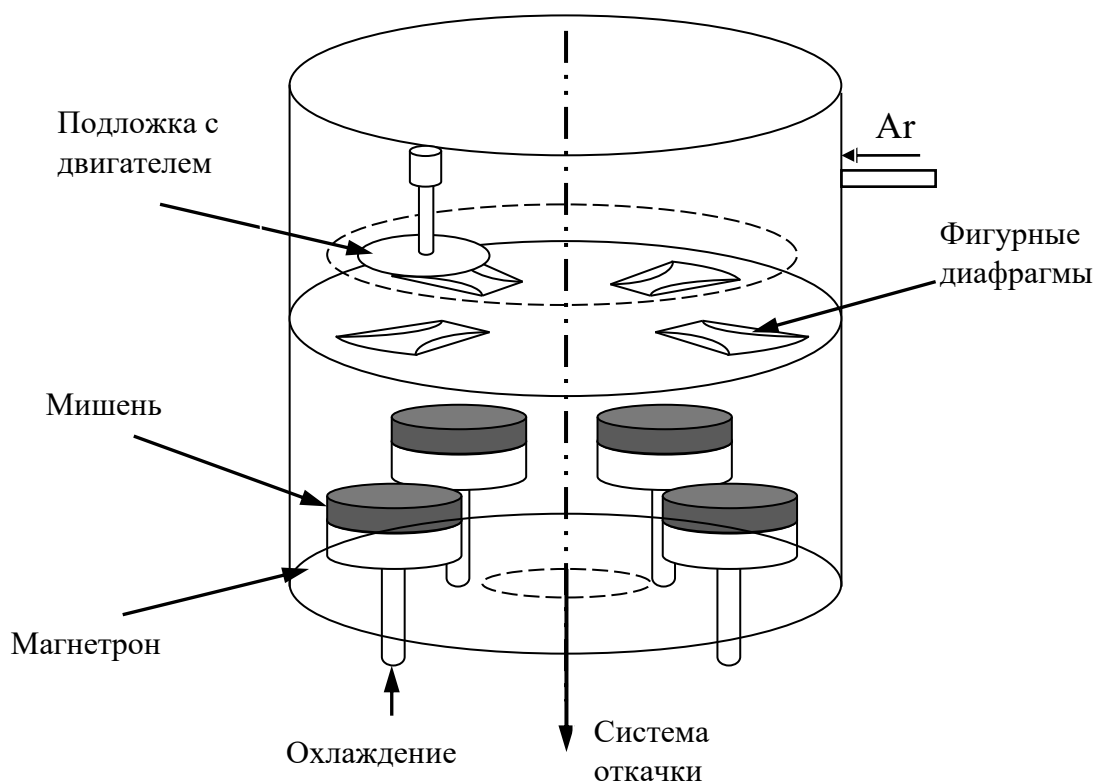
Гониометр, на котором установлены держатель образца и набор детекторов, обеспечивает вращение всей системы вокруг оси, совпадающей с направлением пучка. Изменение угла падения на образец возможно в пределах  $[-180;180]$  за счет вращения гониометра вокруг оси (tx на рисунке) перпендикулярной оси падающего пучка (ty). Максимально возможный измеряемый угол отражения в геометрии нормального падения -  $88^\circ$ . Держатель образца представляет собой трипод, управляемый пьезомоторами. Трипод обладает шестью степенями свободы и обеспечивает точное пространственное ориентирование образца за счет поступательного перемещения вдоль координатных осей tx, ty, tz и вращения вокруг этих осей. Пространство камеры и возможности держателя позволяют исследовать оптические элементы длиной до 360 мм и весом до 4 кг. При исследовании образцов размером менее  $30 \times 50$  мм<sup>2</sup> используется держатели Prevac, что позволяет загружать одновременно до 5 образцов в отдельную камеру загрузки, избегая вентиляции основной камеры. Детекторы представляют собой диоды GaAsP (Шоттки) и используются в сочетании с электрометром Keithley 617. Управление всеми двигателями



камеры и системой регистрации излучения осуществляется посредством компьютера через программу SPEC. Система вакуумной откачки обеспечивает рабочее давление в камере порядка  $10^{-6}$  Па.

## **2.5. Установка магнетронного напыления**

Все образцы были изготовлены методом магнетронного распыления при постоянном токе на уникальных установках с шестью планарными магнетронами, разработанных и собранных в ИФМ РАН. Общая схема установок (рис. 2.5.1.) включает в себя пост откачки, вакуумную камеру, блок электроники и персональный компьютер. Вакуумная система откачки включает в себя турбомолекулярный и форвакуумный насосы. С целью шумо-виброизоляции вакуумный пост удален из лаборатории в отдельное помещение. Рабочая камера имеет цилиндрическую форму с высотой 0.5 м и диаметров 0.8 м. Внутри по окружности в зависимости от конфигурации установки установлены четыре или шесть планарных магнетрона диаметров 150 мм. Каждый магнетрон представляет собой источник с кольцевым плазменным разрядом и расположенные на нем мишени из материалов для распыления, выполняющие роль катода. Материалами мишени служили диски диаметром 150 мм и толщиной 5 мм. Напыляемые материалы наносились на кремниевую подложку кремния (100) с шероховатостью поверхности менее 0,2 нм. Типичная скорость осаждения составляла  $\sim 0,05-0.2$  нм/с. Камера для синтеза образцов заполнялась распыляющим газом Ar высокой чистоты (99,998%) с рабочим давлением 0,3 Па. Парциальное давление остаточных газов было не более  $1 \cdot 10^{-5}$  Па. Скорость осаждения материалов составляла примерно 0,1-1,0 нм/с.



**Рисунок. 2.6.** Схематический изображение установки магнетронного напыления [131].

Бериллий содержащие структуры были синтезированы в специально сертифицированной лаборатории, так как бериллий является высокотоксичным материалом. Поскольку полученные структуры не содержат мелких частиц бериллия, которые могут вдыхаться, в соответствии со стандартами охраны здоровья и безопасности, хранение, исследование и длительная эксплуатация структур, содержащих бериллий не вредны для здоровья человека, и эти виды деятельности не требуют специальных мер предосторожности.

## 2.6. Характеризация образцов

В рамках данной работы были исследованы следующие образцы:

- Многослойное зеркало Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub>.
- С целью изучения отдельного формирования границ раздела Si-на-Mo и Mo-на-Si были дополнительно синтезированы прямые Si-подл./[Mo/Si] и инверсные Si-подл./[Si/Mo] одно-, двух-, трехпериодные модельные системы.

- Многослойное зеркало Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>.
- С целью изучения отдельного формирования границ раздела Ве-на-Мо и Мо-на-Ве были дополнительно синтезированы прямые Si-подл./[Mo/Be] и инверсные Si-подл./[Be/Mo] одно-, двух-, трехпериодные модельные системы.
- Для исследования влияния барьерных слоев на формирование межслоевой области в многослойных структурах Mo/Si и Mo/Be были синтезированы прямые многослойные системы Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub>, Si-подл./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub>, Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>, Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub>, а также инверсные системы Si-подл./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub>, Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>, Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>.
- Для детального изучения продуктов реакции барьерных слоев с основными слоями были исследованы также бислои Si-подл./Si/Be, Si-подл./Be/Si, Si-подл./Mo/B<sub>4</sub>C, Si-подл./B<sub>4</sub>C/Mo, Si-подл./Be/B<sub>4</sub>C, Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be. Во всех системах слой толщиной 2 - 4 нм нанесен на массивную пленку толщиной более 10 нм.

**Таблица 2.1.** Исследуемые в работе образцы с оцененными толщинами слоев.

<b>Структура</b>	<b>N</b>	<b>Материал слоя</b>	<b>h, нм</b>
Si-подл./[Mo/Si]	1,2,3	Mo	2,8
Si-подл./[Si/Mo]		Si	4,1
Si-подл./[Mo/Si]	50	Mo	3,1
Si-подл./[Si/Mo]		Si	3,8
Si-подл./[Mo/Be]	1,2,3,110	Mo	2,2
Si-подл./[Be/Mo]		Be	3,5
Si-подл./[Mo/B <sub>4</sub> C/Si]	1,3,50	Mo	2,7
Si-подл./[Si/B <sub>4</sub> C/Mo]		B <sub>4</sub> C	0,3
		Si	4,3
Si-подл./[Mo/Be/Si]	1,3,50	Mo	2,9
Si-подл./[Si/Be/Mo]		Be	0,4
		Si	4,1
Si-подл./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be]	3,110	Mo	2,3
Si-подл./[Be/B <sub>4</sub> C/Mo]		B <sub>4</sub> C	0,3
		Be	3,3
Si-подл./[Mo/Si/Be]	110	Mo	2,3
Si-подл./[Be/Si/Mo]		Si	0,3
		Be	3,0
Si-подл./Mo/B <sub>4</sub> C	-	Mo	21,5 (3,0)
Si-подл./B <sub>4</sub> C/Mo	-	B <sub>4</sub> C	3,0 (10,0)
Si-подл./Be/B <sub>4</sub> C	-	Be	11,9 (3,3)
Si-подл./B <sub>4</sub> C/Be	-	B <sub>4</sub> C	3,2 (10,4)
Si-подл./Be/Si	-	Be	11,0 (3,5)
Si-подл./Si/Be	-	Si	2,9 (19.1)
Si-подл./Mo	-	Mo	36,2
Si-подл./Be	-	Be	40,0
Si-подл./Si	-	Si	45,0
Si-подл./B <sub>4</sub> C	-	B <sub>4</sub> C	41,4
Si-подл./MoSi <sub>2</sub>	-	MoSi <sub>2</sub>	40,5
Si-подл./MoSi <sub>2</sub>	-	MoBe <sub>2</sub>	20,0

Также были синтезированы референсные образцы Si/пленка(40нм) с целью получения РФЭС спектров чистых молибдена, кремния, бериллия, карбида бора и силицида молибдена. Для получения РФЭС спектра Si-подл./MoVe<sub>2</sub> был синтезирован референсный многослойный образец Si-подл./[Mo(0.21 nm)/Ve(0.19 nm)]<sub>60</sub>, который затем подвергался термическому воздействию. Толщины слоёв в указанной системе подбирались таким образом, чтобы после их полного перемешивания образовался MoVe<sub>2</sub>. Важно отметить, что подобный подход к синтезу референсных образцов применён впервые. Предварительная характеристика структур проводилась с использованием дифрактометра PANalytical X'Pert PRO, снабженного четырехкристаллическим монохроматором Ge (220) в Институте физики микроструктур РАН. Список всех образцов и оценка толщин слоев указаны в таблице 2.5.1.

## Глава 3. Развитие подхода для изучения состава и протяженности межслоевой области в Mo/Si и Mo/Be МРЗ при использовании методов фотоэлектронной спектроскопии

### 3.1. Определение глубины выхода фотоэлектронов

Как было указано в Главе 1, одним из ключевых моментов применения метода фотоэлектронной спектроскопии является оценка глубины, с которой извлекается информация. Исследования в работе проводились преимущественно с энергией возбуждающих фотонов  $h\nu = 1486.61$  eV (Al K $\alpha$ ) и нормальной к поверхности эмиссии ( $\alpha = 0$ ). В этом случае возбужденные электроны имеют большую кинетическую энергию, в результате чего обладают большой длиной свободного пробега. Традиционно с глубиной формирования спектров ассоциируют длину свободного пробега электрона в данном веществе  $\lambda_i$ , которая дает среднее расстояние, которое преодолевает электрон в веществе. В работе было также использовано понятие максимальной глубины выхода (рассмотренное в параграфе 1.4.2.), с которой может вылететь фотоэлектрон. Напомним, что с глубины равной длине свободного пробега при нормальной к поверхности эмиссии ( $\alpha = 0$ ) вероятность выхода фотоэлектрона составляет порядка 36%, а с глубины вдвое большей 13%. Максимальная глубина, с которой можно зарегистрировать сигнал может превышать  $\lambda_i$  в несколько раз.

В работе [132] на основе расчётов эффективной длины затухания (EAL) для 16 фотоэлектронных линий и 9 оже-электронных линий (возбужденных излучением Mg K $\alpha$  и Al K $\alpha$ ) для химических элементов (Si, Cu, Ag, W, и Au) и четырех неорганических соединений (ZrO<sub>2</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, HfO<sub>2</sub>, и HfSiO<sub>4</sub>) в диапазоне кинетических энергий от 21 эВ до 2016 эВ, была получена квазиэмпирическая зависимость EAL, учитывающей упругое рассеяние первичных фотоэлектронов в твердом теле:

$$\Lambda = \lambda_i(1 - 0.735\omega) \quad (3.1)$$

$$\omega = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_t} \quad (3.2)$$

где  $\omega$  – альbedo однократного рассеяния;  $\lambda_i$  – длина свободного пробега фотоэлектрона с кинетической энергией  $E_{kin}$  в веществе, через которое происходит выход фотоэлектрона в вакуум;  $\lambda_t$  – транспортная длина.  $\lambda_i$  и  $\lambda_t$  относятся к неупругому и упругому рассеянию фотоэлектронов, соответственно. Среднеквадратичное отклонение между рассчитанными значениями и значения на основе зависимости 0.61%.

Для многослойных структур с резкими идеальными границами формула экспоненциальной зависимости интенсивности сигнала (1.25) может быть переписана с учетом выражения (3.1) следующим образом:

$$e^{\frac{-\delta_n}{\lambda_{in} \cos(\vartheta)(1-0.735\omega)}} \prod_{k=1}^{n-1} e^{\frac{-d_k}{\lambda_{ik} \cos(\vartheta)(1-0.735\omega)}} = 1 - \frac{P}{100}, \quad (3.3)$$

где  $d_k$  и  $\lambda_{ik}$  – толщина  $k$ -ого слоя (считая от поверхности) и средняя длина свободного пробега фотоэлектрона в материале  $k$ -ого слоя, соответственно,  $\delta_n$  – толщина области самого глубоко расположенного слоя, сигнал от которого дает вклад в спектр. В соответствии с уравнением (3.3), информационная глубина выражается следующим образом:

$$ID = d_1 + d_2 + \dots + \delta_n. \quad (3.4)$$

Таблица 3.1 содержит оценки информационной глубины для основных фотоэлектронных линий возбужденных излучением Al K $\alpha$  1486.61 eV при нормальном угле эмиссии и долях обнаруженного сигнала  $P = 95\%$  и  $P = 99\%$ , соответственно, в модельных прямых Si-подл./[Mo/Si] $_{n \geq 2}$ , Si.-подл./[Mo/Be] $_{n \geq 2}$  и инверсных Si-подл./[Si/Mo] $_{n \geq 2}$ , Si-подл./[Be/Mo] $_{n \geq 2}$  системах. Системы на основе кремния характеризуются периодом  $d = 6.7$  нм и толщинами слоев  $h(\text{Mo}) = 2.6$  нм и  $h(\text{Si}) = 4.1$  нм; на основе бериллия - периодом  $d = 5.7$  нм и толщинами слоев  $h(\text{Mo}) = 2.2$  нм и  $h(\text{Be}) = 3.5$  нм.

**Таблица 3.1.** Оценка информационной глубины выхода фотоэлектронов для многослойных структур Si-подл./[Mo/Si]<sub>n≥2</sub>, Si-подл./[Si/Mo]<sub>n≥2</sub>, Si-подл./[Mo/Be]<sub>n≥2</sub> и Si-подл./[Be/Mo]<sub>n≥2</sub>.

Структура	Si-подл./[Mo/Si] <sub>n≥2</sub>		Si-подл./[Si/Mo] <sub>n≥2</sub>		Si-подл./[Mo/Be] <sub>n≥2</sub>		Si-подл./[Be/Mo] <sub>n≥2</sub>	
	Mo 3d	Si 2p	Mo 3d	Si 2p	Mo 3d	Be 1s	Mo 3d	Be 1s
d(P=95%), nm	6.3	6.7	6.0	6.7	7.7	8.1	7.0	7.4
d(P=99%), nm	9.9	11.0	8.3	9.7	11.2	11.7	11.0	11.3

Значения  $\lambda_i$  получены из работы [117]. В данной работе длины неупругого свободного пробега  $\lambda_i$  рассчитывались по модифицированной формуле TPP-2M на основе релятивистского полного алгоритма Пенна [118] значения  $\lambda_i$  были взяты из базы данных [123].

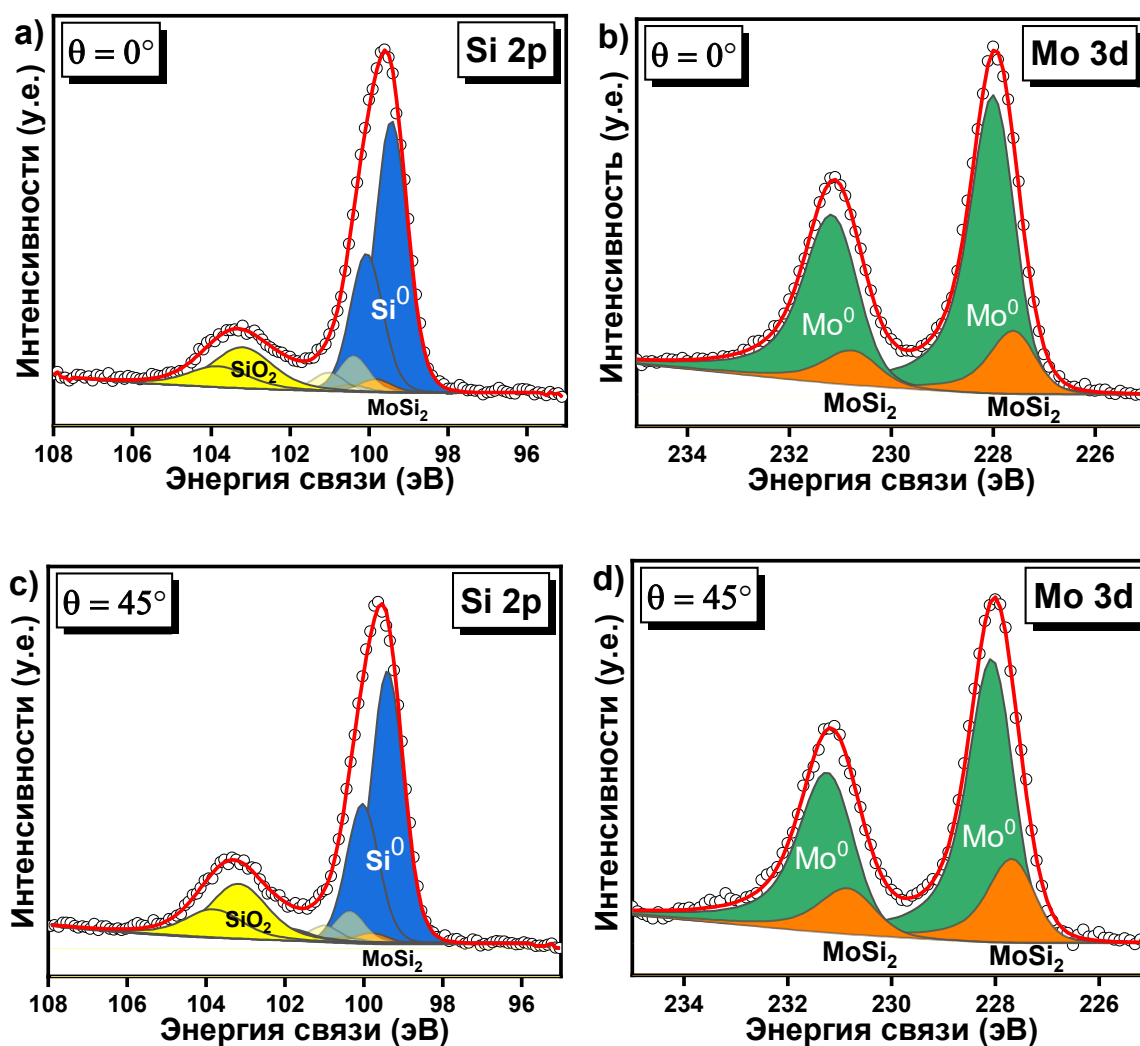
### 3.2. Анализ состава межслоевых областей в однопериодных системах

Сопоставление протяженности периодов в рассматриваемых структурах с установленными значениями информационных глубин указывает на то, что при энергии возбуждающих фотонов Al K $\alpha$  в условиях нормальной эмиссии ( $\alpha = 0$ ) фотоэлектронные спектры формируются сигналом от первого периода и, как минимум, сигналом от межфазной границы между первым и вторым периодами, как в многослойных Mo/Si, так и Mo/Be структурах, т.е. фотоэлектронный спектр содержит интегральную информацию о рассматриваемых границах. В то же время, любая межфазная граница в многослойной структуре является комбинацией двух границ: отражатель-на-разделителе и разделитель-на-отражателе, которые могут различаться как протяженностью, так и стехиометрией. Исходя из этого, с целью изучения состава и протяженности каждой из границ были дополнительно синтезированы и изучены модельные бислои (далее именуемые как однопериодные структуры) с разным порядком напыления: прямые Mo/Si(Be) и инверсные Si(Be)/Mo структуры. Оценочные толщины слоев однопериодных структур близки по значениям к параметрам исследуемых многослойных систем (Таблица 2.1).



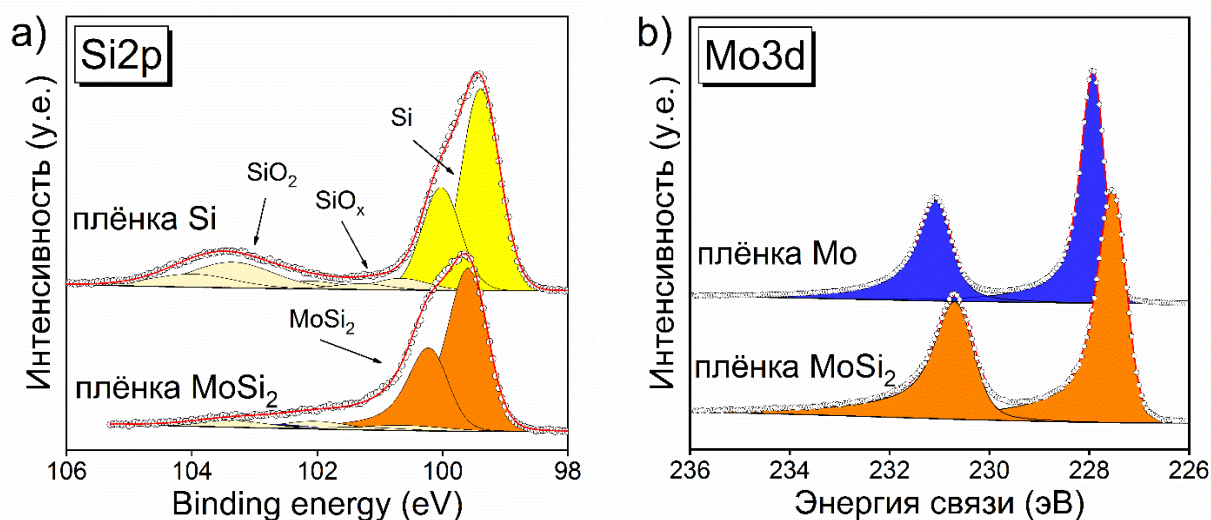
### 3.2.1. Si-подл./Mo/Si и Si-подл./Si/Mo структуры

На рисунке 3.1 представлены измеренные и разложенные на компоненты Mo 3d и Si 2p фотоэлектронные спектры модельной однопериодной структуры Si-подл./Mo/Si. Спектры измерены при энергии возбуждающих фотонов 1486,6 эВ и углах эмиссии фотоэлектронов  $0^\circ$  и  $45^\circ$ . Стоит отметить, что фотоэлектронные спектры, анализируемые в этой и последующих главах, раскладывались на компоненты в программном пакете CasaXPS [133]. Все спектры были нормированы на поток падающих фотонов, освещенную область образца, и функцию пропускания анализатора энергии электронов. Параметры формы линий и положения пиков были взяты из разложения измеренных Si 2p и Mo 3d спектров эталонных образцов (рисунок 3.2), синтезированных в тех же условиях, что и рассматриваемые образцы. В качестве эталонных образцов были изучены пленки аморфного молибдена, силицида молибдена и пленка кремния. Пленка Mo и MoSi<sub>2</sub> была изучена после удаления окисла с поверхности в результате травления ионами Ar<sup>+</sup>.



**Рисунок 3.1.** Экспериментальные и разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры Si 2p (a,c) и Mo 3d (b,d) однопериодной прямой структуры Mo/Si, измеренные при энергии возбуждающих фотонов  $E_{\text{hv}} = 1486,6$  эВ и углах эмиссии фотоэлектронов  $0^\circ$  и  $45^\circ$ .

Разложение Si 2p спектров было выполнено с использованием двухпараметрического фона Тугарда (U2) [134,135] с набором данных, ограниченных диапазоном от 95 эВ до 108 эВ. Для описания пиков использовалась модифицированная форма линии Лоренца LF ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $w$ ,  $m$ ) с четырьмя параметрами, определяющими степень асимметрии линии ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), затухание хвоста лоренцевой кривой ( $w$ ) и вклада кривой Гаусса ( $m$ ).



**Рисунок 3.2.** Экспериментальные и разложенные на компоненты Si2p фотоэлектронные спектры (а) пленки кремния и пленки силицида молибдена и (b) Mo 3d спектры пленок молибдена и силицида молибдена.

Проведенное разложение Si 2p спектров (рис. 3.1 а,с) указывает на присутствие в спектрах двух пиков Si 2p, соответствующих фазам оксидов кремния ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_x$ ) при энергиях связи 103,2 эВ и 100,4 эВ, соответственно. Площади этих пиков немного увеличиваются с увеличением угла эмиссии электронов (уменьшением глубины зондирования), что означает присутствие оксидов кремния на поверхности структуры. Также на фоне пика, относящегося к чистому кремнию  $\text{Si}^0$  (расположен при 99,4 эВ), прослеживается низкоинтенсивный пик, расположенный при большей энергии связи относительно  $\text{Si}^0$ .

Обратимся к спектру Si 2p эталонной пленки силицида молибдена (рисунок 3.2а), предварительно травленной ионами аргона; положение дисилицида молибдена соответствует энергии связи 99.6 эВ, что хорошо согласуется с обнаруженным дополнительным пиком в Si 2p спектре однопериодной прямой структуры Mo/Si (рис. 3.1 а,с) и с результатами работ [136]. С точки зрения энергии формирования дисилицид молибдена является наиболее вероятным соединением при взаимодействии молибдена и кремния (Таблица 3.2.). Энергия формирования фазы  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  близка по значению к

энергии связи дисилицида молибдена. Согласно работам [39,136] на границе Si-на-Mo может образовываться как  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , так и  $\text{MoSi}_2$ .

**Таблица 3.2.** Энтальпия образования соединений  $\text{Mo}_x\text{Si}_y$ .

Соединение	$\Delta H$ , (эВ/ атом)	Источник
$\text{MoSi}_2$	-0.46	[137]
	-0.44	[39]
$\text{Mo}_5\text{Si}_3$	-0.37	[137]
	-0.41	[39]
$\text{Mo}_3\text{Si}$	-0.31	[137]
	-0.29	[39]

На рис. 3.1 (b, d) показаны Mo 3d экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры прямой структуры Mo/Si. Разложение спектров было выполнено также с использованием двухпараметрической функции фона Тугарда (U2) с набором данных, ограниченным диапазоном от 225 до 235 эВ. Для описания формы пиков использовалась модифицированная функции Лоренца LF (0.6, 1.2, 100, 300) и LF (1, 1, 100, 300) для асимметричных и симметричных компонентов, соответственно. Mo 3d фотоэлектронный спектр структуры Si-подл./Mo/Si характеризуется дублетной структурой с величиной спин-орбитального расщепления  $3,15 \pm 0,05$  эВ, что хорошо согласуется со спин-орбитальным расщеплением уровня Mo 3d. Параметры формы линий и положения пиков были взяты из разложения измеренных спектров для «чистого» аморфного молибдена, показанного на рисунке 3.2b. Из спектров видно, что во всех изученных Mo 3d спектрах также прослеживается дополнительный пик, расположенный при меньшей энергии связи (на 0.3 eV) относительно положения пика «чистого» Mo. Согласно исследованию [136] Mo 3d линии всех фаз  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  и  $\text{MoSi}_2$  расположены со стороны меньшей энергии относительно компоненты  $\text{Mo}^0$ . Важно отметить, что, чем меньше содержание молибдена, тем при меньшей энергии связи расположена компонента, что напрямую связано с количеством перенесенного заряда от

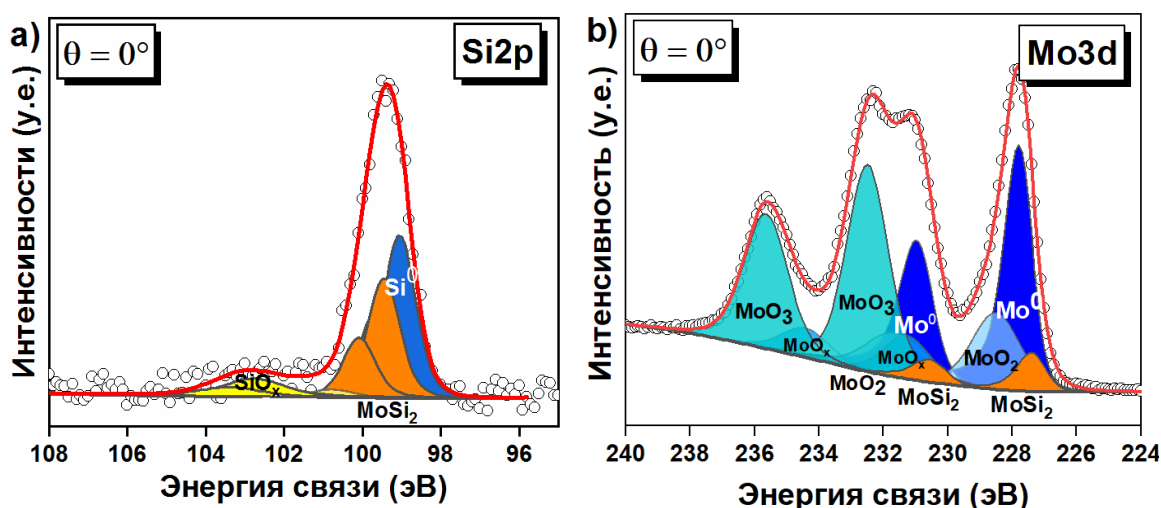
молибдена к кремнию. Энергетическое положение компоненты силицида молибдена, обнаруженной в спектре Mo 3d прямой модельной системы Si-подл./Mo/Si (рис. 3.1b, d), хорошо коррелирует с положением основной полосы в спектре травленной пленки MoSi<sub>2</sub>, а также соответствует положению Mo 3d пика дисилицида в работах [136,138,139]. Исходя из сказанного, разумно предполагать образование именно дисилицида молибдена MoSi<sub>2</sub> в системе Si-подл./[Mo/Si] (на границе Si-на-Mo).

Анализируя относительные процентные вклады пиков, происходящих из SiO<sub>2</sub>, Si, MoSi<sub>2</sub> и Mo, в общую интенсивность (Таблица 3.2.), можно сформулировать следующую тенденцию, наблюдаемую в формировании фотоэлектронного спектра однопериодной прямой системы Mo/Si с увеличением угла эмиссии электронов (уменьшением глубины информации): i) максимальная информационная глубина при нормальном угле эмиссии электронов превышает толщину одного периода, т.е. глубина формирования сигнала захватывает подложку. Об этом свидетельствует постепенное уменьшение вклада кремния в общий сигнал; ii) с увеличением угла эмиссии увеличивается чувствительность к оксиду кремния и, как следствие, увеличивается его вклад; iii) из-за уменьшения толщины слоя пленки молибдена, участвующей в формировании сигнала, постепенно уменьшается вклад молибденовой составляющей; iv) силицид молибдена MoSi<sub>2</sub> формируется на границе раздела Si-на-Mo.

**Таблица 3.3.** Процентный вклад пиков в общую интенсивность Si 2p и Mo 3d фотоэлектронных спектров в зависимости от угла эмиссии фотоэлектронов в однопериодной прямой системе Mo/Si.

Угол эмиссии	Нормированный вклад интенсивности компонент Si 2p + Mo 3d в спектр, %			
	SiO <sub>2</sub>	Si	MoSi <sub>2</sub>	Mo
0	30	56	3.2	11.2
20	32	55	3.1	9.2
30	35	54	3.0	7.2
45	37	54	2.0	5.0

Проанализируем измеренные фотоэлектронные спектры однопериодной инверсной структуры Si-подл./Si/Mo с целью получения информации о межфазной границе Mo-на-Si. В качестве примера на рисунке 3.3 показаны экспериментальные и разложенные Si 2p и Mo 3d фотоэлектронные спектры, измеренные при угле эмиссии электронов 0°. Анализ разложенных спектров Si 2p однопериодной системы Si-подл./Si/Mo (на рис. 3.3а) указывает на следы окисления пленки кремния: меньшие значения энергии связи  $E_b$  пика суобоксида относительно SiO<sub>2</sub> указывают на его нестехиометричность (SiO<sub>x</sub>, где  $x < 2$ ). В Si 2p фотоэлектронных спектрах инверсной системы Si-подл./[Si/Mo] прослеживается формирование дополнительного пика, расположенного при больших энергиях связи  $E_b$ , который, согласно Si 2p спектру референсной пленки силицида MoSi<sub>2</sub>, можно отнести к слою дисилицида молибдена, образующегося на границе раздела. Исследования, проведенные в работах [136,138,139], также указывают на образование дисилицида молибдена на границе Mo-на-Si.



**Рисунок 3.3.** Экспериментальные и разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры Si2p (a) и Mo3d (b) однопериодной инверсной структуры Si-подл./Si/Mo.

Экспериментальный и разложенный на компоненты Mo3d фотоэлектронный спектр однопериодной инверсной системы Si-подл./Si/Mo, показан на рис. 3.3 б. Этот спектр демонстрирует довольно сложную структуру, состоящую из линий, происходящих от чистого Mo и оксида Mo. Также четко прослеживается образование дополнительной компоненты при более низких энергиях связи  $E_b$  относительно линии чистого молибдена. Как следует из разложения спектра (рисунок 3.3б), на поверхности слоя молибдена образуется толстый слой окисла. Согласно исследованиям [140–142], молибден очень реактивен на воздухе. Относительные процентные вклады пиков, происходящих от MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo, MoSi<sub>2</sub> и Si, в общую интенсивность в зависимости от угла эмиссии электронов в системе Si-подл./Si/Mo представлены в Таблице 3.4.

Совместное рассмотрение Si 2p и Mo 3d фотоэлектронных спектров и их разложений для прямой и инверсной систем указывает на практически идентичное энергетическое положение пиков, ответственных за формирование силицидов молибдена на обеих границах, что позволяет предположить формирование силицида близкого по составу к MoSi<sub>2</sub>.

**Таблица 3.4.** Процентный вклад пиков в общую интенсивность Si 2p и Mo3d фотоэлектронных спектров в зависимости от угла эмиссии фотоэлектронов в однопериодной инверсной системе Si-подл./Si/Mo.

Угол эмиссии	Нормированный вклад интенсивности компонент Si 2p + Mo 3d в спектр, %				
	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	Mo	MoSi <sub>2</sub>	Si
0	60	11.2	18	3.9	6.9
20	61	11.3	17.4	3.8	6.5
30	63	11.5	16.4	3.4	5.7
45	70	12	12.3	2.9	2.8

Для подтверждения стехиометрии силицидов, образованных на границах Mo-на-Si и Si-на-Mo, было рассчитано отношение интегральных интенсивностей соответствующих компонент Si 2p и Mo 3d для однопериодной инверсной структуры с использованием, полученного из общей формулы для интенсивности фотоэлектронной линии без учета различий в остальных параметрах нормировки, кроме сечения фотоионизации [143]:

$$x = \frac{J(\text{Si } 2p)}{\sigma_{\text{Si } 2p}} \bigg/ \frac{J(\text{Mo } 3d)}{\sigma_{\text{Mo } 3d}} \quad (3.5)$$

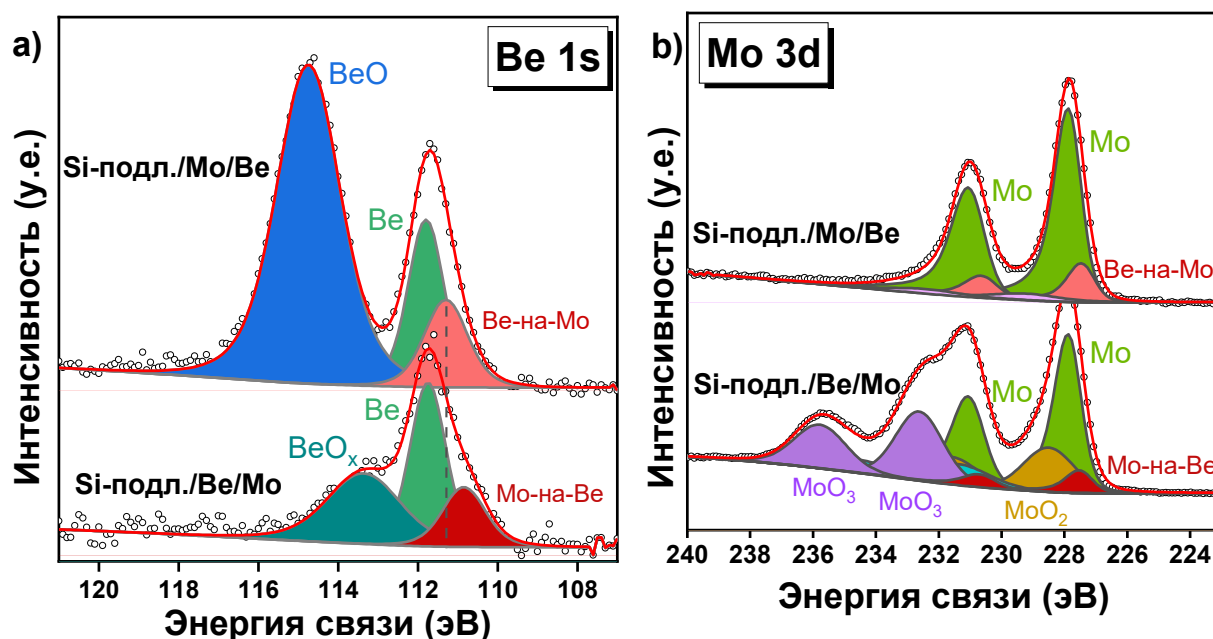
$J(\text{Si } 2p)$  и  $J(\text{Mo } 3d)$  - интегральная интенсивность пика, соответствующего MoSi<sub>x</sub> в спектрах Mo 3d и Si 2p, соответственно,  $\sigma_{\text{Mo } 3d}$  и  $\sigma_{\text{Si } 2p}$  - сечения фотоионизации соответствующих линий (Mo 3d и Si 2p). Следует отметить, что в расчетах использовалась интенсивность компоненты Mo 3d<sub>5/2</sub>. Значение  $x = 1.5 \pm 0.5$  для границы Mo-на-Si подтверждает образование соединения близкого по стехиометрии к дисилициду молибдена на обеих границах.

### 3.2.2. Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> и Si-подл./[Be/Mo]<sub>n</sub> структуры

Результаты измерений методом фотоэлектронной спектроскопии однопериодных прямой и инверсной Si-подл./[Mo/Be] и Si-подл./[Be/Mo] систем анализировались в том же ключе, что и данные по системам на основе молибдена и кремния. На рисунке 3.5 представлены экспериментальные и разложенные на компоненты Be 1s и Mo 3d фотоэлектронные спектры



однопериодных прямой и инверсной систем Si-подл./[Mo/Be] и Si-подл./[Be/Mo]. Параметры полученных компонент после разложения приведены в таблице 3.4.



**Рисунок 3.5.** Экспериментальные и разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры (а) Be 1s и (б) Mo 3d однопериодных структур Si-подл./Mo/Be и Si-подл./Be/Mo.

Как следует из рисунка 3.5 (а), в Be 1s спектрах прямой и инверсной систем наряду с пиками, отвечающими за формирование BeO и нестехиометричного BeO<sub>x</sub> окислов на поверхности слоев бериллия (над и под слоем молибдена, соответственно) и пика, соответствующего чистому бериллию, прослеживается формирование дополнительных пиков, возникающих в результате химического взаимодействия слоев Be и Mo, и отвечающих разным типам бериллидов. Примечательно, что энергетическое положение этих пиков зависит от порядка следования слоев. Обнаружен сдвиг пиков, связанных с формированием бериллидов, относительно пика, отвечающего чистому бериллию, на 0.5 эВ и 0.9 эВ в сторону меньших энергий связи в прямой Si-подл./Mo/Be и инверсной Si-подл./Be/Mo системах, соответственно.

Разложение Mo 3d спектров однопериодных прямой и инверсной структур (рис. 3.5b) также выявляет компоненты, соответствующие бериллидам. Интересно, что как в Be 1s спектрах, так и в Mo 3d спектрах положение пиков, соответствующих бериллидам, сдвинуто в сторону меньших энергий связи относительно компонент Mo<sup>0</sup> и Be<sup>0</sup>.

**Таблица 3.5.** Параметры компонентов, полученных в результате разложения спектров Mo 3d и Be 1s. LF ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $w$ ,  $m$ ) форма линии основана на модифицированной свертке функций Лоренца и Гаусса, обеспечивающей изменение асимметрии формы линии ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), ширины функции Гаусса ( $w$ ) и параметра затухания несимметричного хвоста ( $m$ ).

Компонента	Линия	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	Форма линии
Be metal	Be1s	111.8	1.1	LF(1,1,25,500)
BeO		114.7	1.9	LF(1,1,25,500)
Be-на-Mo		111.3	1.3	LF(1,1,25,500)
Mo-на-Be		110.9	1.3	LF(1,1,25,500)
Mo metal	Mo3d	227.8	1.0	LF(0.7,1.25,100,300)
MoO <sub>2</sub>		228.7	1.9	LF(1,1,25,500)
MoO <sub>3</sub>		232.6	1.8	LF(1,1,25,500)
MoO <sub>x</sub>		229.4	2.0	LF(1,1,25,500)
MoBe <sub>x</sub>		227.4	1.1	LF(0.75,1.25,100,300)

На первый взгляд, формирование бериллидных компонент при энергиях связи меньших по сравнению с положением пиков, соответствующих «чистым» Mo и Be, как в Be 1s, так и Mo 3d спектрах кажется странным, если предположить перенос заряда между атомами Be и Mo: в этом случае пик, соответствующий бериллиду должен иметь противоположный сдвиг в спектрах Be 1s и Mo 3d. Чтобы понять наблюдаемый эффект, обратимся к теории химических сдвигов.

Ширли был первым [144], кто проанализировал проблему релаксации в конденсированных средах. В частности, он обратил внимание на то, что уменьшение энергии связи электронов в атомах в конденсированных системах

меньше, чем в соответствующих свободных атомах. Ширли объяснил этот эффект наличием в твердом теле сверхатомной релаксации, связанной с влиянием дырки в данном атоме в твердом теле на соседние атомы, что сводится к дополнительному перераспределению электронного заряда.

В рамках метода конфигурационного взаимодействия энергия связи может быть записана следующим образом:

$$E_B^V = E^f - E^i = E^{fHF} - E^{iHF} + \Delta E^C + \Delta E^R + E^{Rel} \quad (3.6)$$

где  $E_B^V$  - энергия связи, отсчитываемая от уровня вакуума;  $E^f$  и  $E^i$  - энергии конечного и начального состояний перехода, соответственно;  $E^{fHF}$  и  $E^{iHF}$  - энергии, вычисленные в рамках теории Хартри-Фока;  $\Delta E^C$  и  $\Delta E^R$  - разности между корреляционной и релятивистской энергиями для начального и конечного состояний соответственно;  $E^{Rel}$  - энергия релаксации. Значение  $E^{fHF} - E^{iHF}$  при использовании теоремы Купманса равно  $-\varepsilon^{HF}$ . Тогда значение химического сдвига  $i$ -того уровня можно записать.

$$\Delta E_{B,i}^V = -\Delta \varepsilon_i^{HF} + \delta \Delta E_i^C + \delta \Delta E_i^R + \Delta E_i^{Rel} \quad (3.7)$$

Обращает на себя внимание, что энергия  $\Delta \varepsilon_i^{HF}$  определяется основным состоянием твердого тела, а энергия  $E^{Rel}$  - сложная функция, отражающая динамику самого процесса фотоионизации. Энергия релаксации  $E^{Rel}$  определяется в выражении (3.6) как

$$-\varepsilon^{HF} = E_B^{HF} - E^{Rel} \quad (3.8)$$

где

$$E_B^{HF} = E^{fHF} - E^{iHF} \quad (3.9)$$

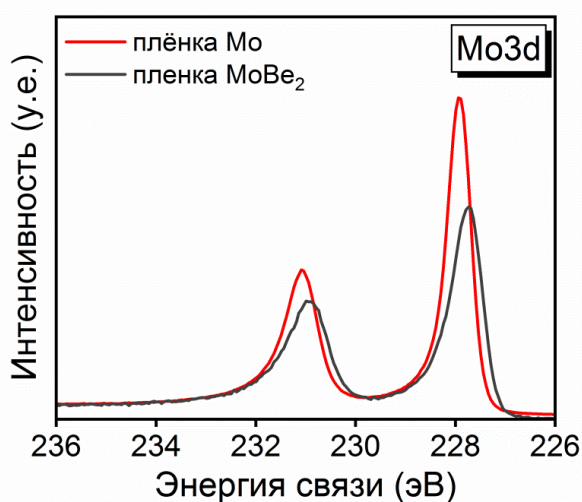
Поскольку  $|E_B^{HF}| < |\Delta \varepsilon_i^{HF}|$  и  $\Delta \varepsilon_i^{HF} < 0$ ,  $E^{Rel}$  - отрицательная величина. Энергию релаксации в твердых телах можно представить, как сумму двух слагаемых

$$E_A^{Rel} = E_A^{1,Rel} + E_A^{2,Rel}, \quad (3.10)$$

где энергия  $E_A^{1,Rel}$  возникает из-за прямого увеличения локальной электронной плотности вблизи атома А, а  $E_A^{2,Rel}$  возникает из-за дополнительного перераспределения заряда во всем кристалле. При перераспределении электронной плотности наблюдается тенденция к увеличению электронной плотности в сторону атома А.

Как следует из исследований [144–148], энергия релаксации, сопровождающая фотоэмиссию остового электрона из поглощающего атома, будет зависеть от природы подложки. Таким образом, внеатомная релаксация может играть важную роль в выяснении процесса поглощения.

Учитывая, что в экранировании преобладают слабо локализованные валентные состояния, можно ожидать сильных эффектов для «свободных электронов» в металлах. Также внеатомный вклад (воздействие валентных электронов от окружающих атомов) может эффективно способствовать релаксации остовных дырок, что указывает на тот факт, что химическая структура может иметь существенное влияние на степень релаксации.



**Рисунок 3.6.** Экспериментальные Mo 3d фотоэлектронные спектры эталонных Be и MoBe<sub>2</sub> пленок, измеренных с использованием энергии возбуждающих фотонов  $E_{hv} = 1486,6$  эВ в условиях нормальной эмиссии электронов.

В свете вышеизложенного можно предположить, что релаксационная составляющая преобладает над химической составляющей в бериллидах молибдена и что сдвиг энергии связи в 3d-спектре Mo обусловлен главным образом релаксационным сдвигом, и что перенос заряда пренебрежимо мал в этом случае. Это предположение подтверждается рисунком 3.4, где построены спектры эталонных пленок Mo и MoVe<sub>2</sub>. Прослеживается четкий сдвиг на 0,2 эВ спектра Mo 3d, измеренного от пленки MoVe<sub>2</sub>, в сторону более низких энергий связи по сравнению со спектром пленки Mo.

Была проведена оценка стехиометрии бериллидов, обнаруженных на межфазовой границе между молибденом и бериллием в прямой и инверсной системах по формуле (3.5.). Согласно полученным значениям, бериллиды, образующиеся на границах Ве-на-Mo и Mo-на-Ве, представляют собой MoVe<sub>α</sub> (α = 8.9±1.8) и MoVe<sub>β</sub> (β = 2±0.2), соответственно. Полученная стехиометрия бериллидов явно указывает на разницу в составе межслоевых областей. Исходя из анализа энергии формирования соединений при взаимодействии молибдена и бериллия, выполненного с использованием базы данных Materials Project [137], следует, что наиболее вероятно образование бериллидов MoVe<sub>12</sub> и MoVe<sub>2</sub>. Сопоставляя результаты проведенных расчетов с теоретическими предсказаниями, можно утверждать, что на границе Ве-на-Mo преимущественно образуется бериллид, близкий к фазе MoVe<sub>12</sub>, а взаимодействие на границе Mo-на-Ве приводит к образованию бериллида молибдена MoVe<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Оценка протяженности межслоевых областей

Проведенный анализ показал различный механизм формирования межслоевых областей в структурах на основе кремния и бериллия. Установлено, что в однопериодной структуре Mo/Si на обеих границах (Si-на-Mo и Mo-на-Si) формируется дисилицид кремния, в то время как в структуре Mo/Ве формируются бериллиды с разной стехиометрией в зависимости от порядка следования слоев. Для того чтобы получить количественную оценку

толщины межслоевых областей в исследуемых образцах, была использована ранее разработанная в нашей лаборатории модель, позволяющая проводить оценку толщин слоев вещества с разным химическим или атомным составом на основе интенсивностей фотоэлектронных пиков исследуемой системы. На основе измерений, проведенных для однопериодных структур Si-подл./Mo/Si, Si-подл./Si/Mo, Si-подл./Be/Mo и Si-подл./Mo/Be в широком диапазоне углов эмиссии были восстановлены толщины всех слоев, входящих в структуры (Таблица 3.6). Точность оценки толщин определялась преимущественно качеством разложения спектров. Исходя из полученных оценок толщин слоев, можно сформулировать следующие выводы: (i) протяженность межслоевой области на границе Si-на-Mo, меньше, чем на противоположной границе (Mo-на-Si), что хорошо коррелирует с исследованиями, проведенными ранее [27,149–153]; ii) нанесение бериллия на молибден приводит к образованию межслоевой области, содержание молибдена на которой существенно ниже, чем на противоположной. Исходя из представленной оценки, сложно утверждать различную протяженность межслоевых областей Be-на-Mo и Mo-на-Be, которая постулируется в работе [21]. В указанной работе делается вывод о том, что граница Mo-на-Be является более протяженной по сравнению с Be-на-Mo на основе анализа поперечных срезов просвечивающей электронной микроскопии и восстановления структуры на основе кривых отражения.

**Таблица 3.6.** Оценка толщин слоев, составляющих однопериодные прямые и инверсные структуры Si-подл./Mo/Si, Si-подл./Si/Mo, Si-подл./Be/Mo и Si-подл./Mo/Be.

Соединение	Толщина слоя, нм
Si-подл./Mo/Si	
SiO <sub>2</sub>	1.25 ± 0.05
Si	3.5 ± 0.1
MoSi <sub>2</sub>	0.32 ± 0.10
Si-подл./Si/Mo	
MoO <sub>3</sub>	1.84 ± 0.05
MoO <sub>2</sub>	0.58 ± 0.05
Mo	1.4 ± 0.1
MoSi <sub>2</sub>	0.8 ± 0.1
Si-подл./Mo/Be	
BeO	2.15 ± 0.30
Be	1.00 ± 0.25
MoBe <sub>12</sub>	0.63 ± 0.20
Si-подл./Be/Mo	
MoO <sub>3</sub>	0.85 ± 0.10
MoO <sub>2</sub>	0.55 ± 0.10
Mo	1.70 ± 0.15
MoBe <sub>2</sub>	0.80 ± 0.15

### 3.3. Влияние порядка напыления слоев и числа периодов на протяженность межфазной границы в МРЗ

#### 3.3.1. Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub>

Как было отмечено в первой главе, современные многослойные рентгеновские зеркала представляют собой последовательно нанесённые методом магнетронного напыления тонкие слои. Глубина экстинкции рентгеновского излучения требует нанесения, как правило, десятков или сотен пар периодов. Из-за ряда факторов, обусловленных параметрами синтеза, невозможно утверждать эквивалентность состава и протяженности межслоевой области в бислое и в многослойной структуре. Поэтому для исследования

влияния количества нанесенных бислоев на состав и протяженность межслоевых областей были проанализированы фотоэлектронные спектры модельных систем с двумя и тремя периодами и с разным (прямым и инверсным) порядком напыления, а также многослойной структуры.

В таблице 3.7 представлены вклады интегральной интенсивности компоненты  $\text{MoSi}_2$  в спектр  $\text{Mo } 3d$  двух-, трехпериодных и многослойной систем. Анализ положения силицида в спектрах систем с двумя и тремя периодами, как с одним порядком напыления Si-подл./ $[\text{Mo/Si}]_n$ , так и с другим Si-подл./ $[\text{Si/Mo}]_n$ , приводит к выводу, что силицид близкий по стехиометрии к  $\text{MoSi}_2$  образуется в межслоевой области во всех рассматриваемых системах.

**Таблица 3.7.** Процентный вклад компоненты  $\text{MoSi}_2$  в спектр  $\text{Mo } 3d$  двух-, трехпериодных модельных систем Si-подл./ $[\text{Mo/Si}]_n$  и многослойного зеркала Si-подл./ $[\text{Mo/Si}]_{50}$ , а так же вклад силицида в спектр  $\text{Si } 2p$  двух-, трехпериодных модельных систем Si-подл./ $[\text{Si/Mo}]_n$ .

N	I( $\text{MoSi}_2$ ), %	
	Si-подл./ $[\text{Mo/Si}]_n$	Si-подл./ $[\text{Si/Mo}]_n$
1	$43.2 \pm 3.1$	$26.5 \pm 2.7$
2	$42.5 \pm 3.0$	$25.3 \pm 2.5$
3	$42.2 \pm 3.1$	$24.8 \pm 2.5$
50	$35.6 \pm 2.8$	-

Принимая во внимание близкое значение толщин оксидной пленки на поверхности и одинаковую толщину кремния в модельных системах Si-подл./ $[\text{Mo/Si}]_n$ , и близкое значение толщин оксида молибдена и металлического молибдена в модельных систем Si-подл./ $[\text{Si/Mo}]_n$ , на основе сравнения интегральных интенсивностей компоненты  $\text{MoSi}_2$  можно утверждать, что протяженность силицида молибдена  $\text{MoSi}_2$  в одно-, двух- и трехпериодных системах слабо зависит от числа периодов как на границе Si-на-Mo, так и на



границе Mo-на-Si, но прослеживается сильная зависимость от порядка нанесения слоев: граница Mo-на-Si почти в два раза более протяжённая.

В таблице 3.7 также приведен вклад компоненты силицида в спектр Mo 3d линии многослойного зеркала Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub>. Вклад компоненты силицида в случае многослойного зеркала заметно меньше по сравнению с модельными системами. На основании этого факта, можно предполагать, что суммарная протяженность межслоевой области, ближайшей к поверхности, в многослойном зеркале меньше, чем в системах с малым количеством периодов.

**Таблица 3.8.** Оценка толщин слоев многослойного зеркала Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub>, на основе фотоэлектронных спектров, измеренных при разных углах эмиссии фотоэлектронов на станции НИКЕ при энергии излучения 2000 эВ.

Соединение	Толщина слоя, нм
SiO <sub>2</sub>	2.10 ± 0.10
Si	2.90 ± 0.10
MoSi <sub>2</sub>	0.19 ± 0.10
Mo	2.30 ± 0.15
MoSi <sub>2</sub>	0.60 ± 0.15

Для более корректной оценки толщин в многослойном зеркале были проведены измерения фотоэлектронных спектров при энергии возбуждающих фотонов 2000 эВ на станции НИКЕ в центре синхротронного излучения BESSY. Увеличение энергии возбуждающих фотонов позволяет увеличить глубину зондирования структуры и получить спектры, содержащие информацию как от межслоевой области внутри первого (от поверхности) периода, так межслоевой области между первым и вторым периодами. Оценка толщин слоев на основе фотоэлектронных спектров приведена в таблице 3.8. Полученные значения толщин подтверждают факт меньшей протяженности межслоевых областей в многослойном зеркале Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub> по сравнению с модельными системами.

**Таблица 3.9.** Оценка толщин межслоевых областей в многослойных системах на основе молибдена и кремния.

Структура	d, нм	Г	Методы осаждения	Оценка протяженности межслоевой области, нм		Метод оценки	Ссылка
				Si-на-Mo	Mo-на-Si		
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x11</sub>	6.7 ± 0.3	0.36	Магнетронное напыление (DC)	1.00 ± 0.3	1.7 ± 0.3	ПЭМ	[154]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x20</sub>	6.8-7.5	0.4	Магнетронное напыление (Mo-DC, Si-rf)	1	1.2	ПЭМ	[153]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x30</sub>	12 ± 0.5	0.4	Магнетронное напыление (Mo-DC, Si-rf)	1.1	1.9	ПЭМ	[155]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x30</sub>	11	0.4	Магнетронное напыление (RF)	0.5	1	ПЭМ	[156]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x25</sub>	6.9 ± 0.3	0.39	Электронно-лучевое осаждение из паровой фазы в сверхвысоком вакууме	0.6 ± 0.3	1.50 ± 0.3	ПЭМ	[157]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x40</sub>	6.96 ± 0.03	0.4	Магнетронное напыление (RF)	0.5	1	ПЭМ	[150]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>x20</sub>	10.25	0.22	Магнетронное напыление (DC)	0.60 ± 0.26	1.1 ± 0.26	ПЭМ	[152]
Si-подл./Mo/Si Si-подл./Si/Mo	-	-	Электронно-лучевое осаждение из паровой фазы в сверхвысоком вакууме	0.4	1.8	РФЭС	[136]
Si-подл./[Mo/Si] <sub>5</sub>	7	0.21-0.57	Осаждение ионным пучком	0.42-0.56	0.46-0.58	GIXRR	[36]

В таблице 3.9 приведена сводная информация, включающая оценки толщин, полученных разными методами в предыдущих работах. Анализ приведенных данных указывает на общую тенденцию: 1) протяженность межслоевых областей в многослойных структурах зависит от порядка нанесения слоев; 2) протяженность границы Si-на-Mo существенно больше протяженности Mo-на-Si границы. Наблюдаемый разброс значений протяженностей границ может быть обусловлен использованием разных методов нанесения слоев (в некоторых работах использовалось электронно-

лучевое испарение), разными толщинами слоев (а значит разными кристаллическими фазами, и, как следствие, процессами диффузии).

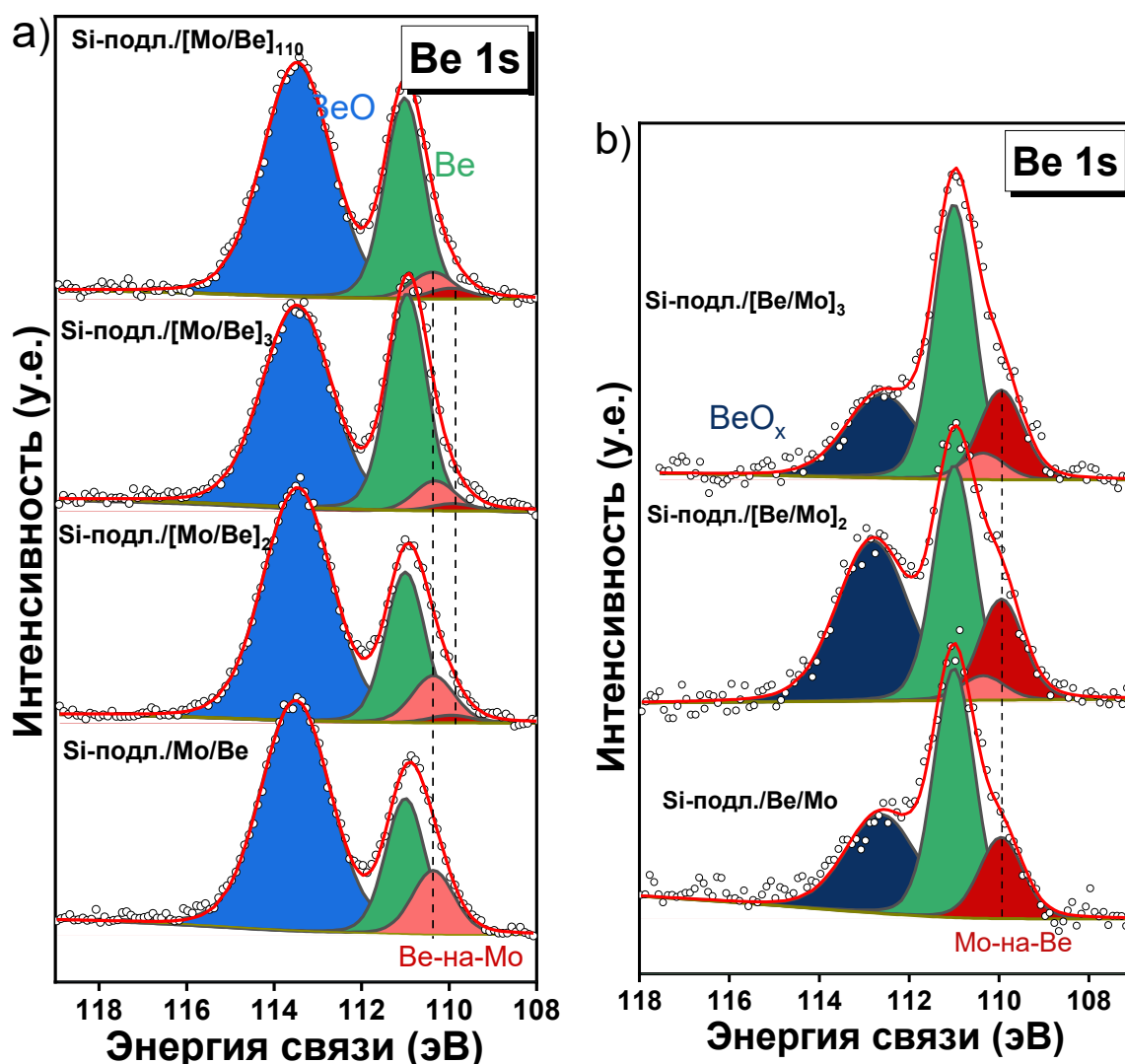
### 3.3.2. Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>

Для установления динамики формирования состава и протяженности межслоевых областей в МРЗ на основе молибдена и бериллия в зависимости от числа периодов были рассмотрены двух-, трехпериодные системы Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> и инверсные модельные системы (рис.3.5). Как видно из рисунка 3.5а, в Be 1s спектре двухпериодной структуры Si-подл./[Mo/Be]<sub>2</sub> присутствуют компоненты, соответствующие обоим типам бериллидов в отличие от спектров однопериодных систем, что соответствует сделанному ранее предположению об участии обеих границ в формировании сигнала в этом случае. Можно отметить следующие тенденции в формировании межслоевой области в одно-, двух- и трехпериодных прямых и инверсных системах Mo(Be)/Be(Mo) по мере увеличения числа периодов: 1) содержание компоненты MoBe<sub>12</sub> в спектре двухпериодной прямой системы существенно ниже, чем в спектре однопериодной системы; 2) По мере увеличения числа периодов наблюдается дальнейшее уменьшение вклада компоненты MoBe<sub>12</sub> при сохранении вклада компоненты MoBe<sub>2</sub>; 3) Вклад компоненты MoBe<sub>2</sub> в спектр инверсной системы сохраняется неизменным.

Анализ Be1s спектра многослойного зеркала Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> так же указывает на наличие обеих компонент, при этом тенденция уменьшения интегральной интенсивности компоненты MoBe<sub>12</sub>, образующейся на границе Be-на-Mo, с ростом количества периодов сохраняется, при неизменности вклада MoBe<sub>2</sub>.

Исходя из совместного анализа Be 1s и Mo 3d спектров систем на основе молибдена и бериллия можно утверждать следующее: i) Состав межслоевых областей с ростом числа периодов остается неизменным – бериллид MoBe<sub>12</sub> образуется на границе раздела Be-на-Mo, а MoBe<sub>2</sub> на границе Mo-на-Be; ii) на основе интегральной интенсивности компонент бериллидов можно утверждать

об уменьшении протяженности межслоевой области на границе Ве-на-Мо с ростом числа периодов, при этом протяженность межслоевой границы Мо-на-Ве сохраняется неизменной.



**Рисунок 3.7.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Be 1s многослойного зеркала а) Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>; модельных структур Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> и б) Si-подл./[Be/Mo]<sub>n</sub> с 1, 2 и 3 периодами.

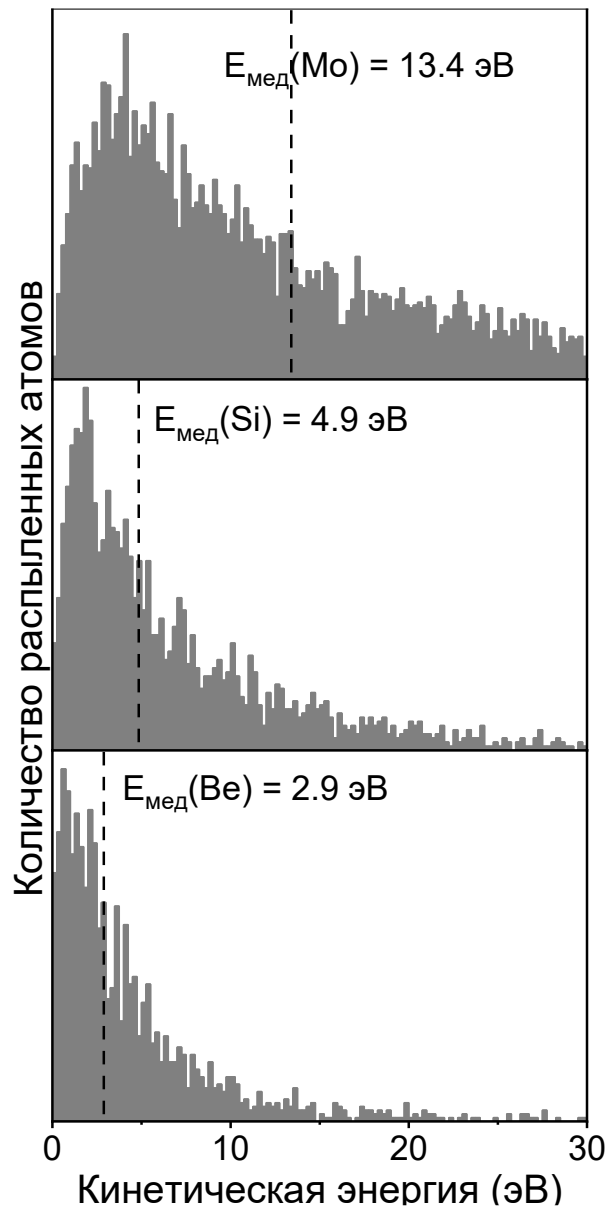
### 3.4. Механизмы формирования межслоевой области

Образование межслоевой области между слоями можно объяснить процессами роста во время взаимодействия атомов мишени из одного материала и атомами осажденного слоя другого материала. Согласно работе [13], существует два основных механизма образования перемешанной зоны в условиях, близких к магнетронному напылению: перемешивание, вызванное

процессами во время осаждения, и диффузии, нанесенных атомов в следствие минимизации поверхностной энергии. Перемешивание, связанное с процессами осаждения, вызвано баллистическими столкновениями между падающими атомами и поверхностными атомами и зависит от энергии падающего атома пленки, энергии связи, атомной массы, координационного числа и межатомного расстояния [13]. Обмен, вызванный минимизацией поверхностной энергии, осуществляется за счет уменьшения поверхностной энергии системы вследствие обмена атомами между поверхностным и подповерхностным слоями, а не из-за диффузии атомов из объема [13].

Оценка влияния перемешивания, вызванного осаждением материала, вследствие баллистических столкновений проводилась с использованием программы SRIM [158]. SRIM – это пакет программ на основе метода Монте-Карло, которые позволяют вычислять параметры частиц при пробеге в материале и параметры атомов распыленных из материала с использованием квантово-механического анализа столкновений ионов с атомами мишени.

Рабочее напряжение на разных мишенях варьировалось от 240 до 340 эВ. Рассмотрим распыление атомов мишеней из Mo, Si и Be при напряжении 300 В. В первом приближении будем считать, что энергия падающего на мишень иона аргона прямо пропорциональна напряжению на нем. На рисунке 3.8 представлено распределение энергии атомов, вылетевших с поверхности мишени (молибдена, кремния или бериллия) в результате взаимодействия с ионами аргона с энергией 300 eV. В качестве меры асимметричного распределения будем считать медианную энергию.

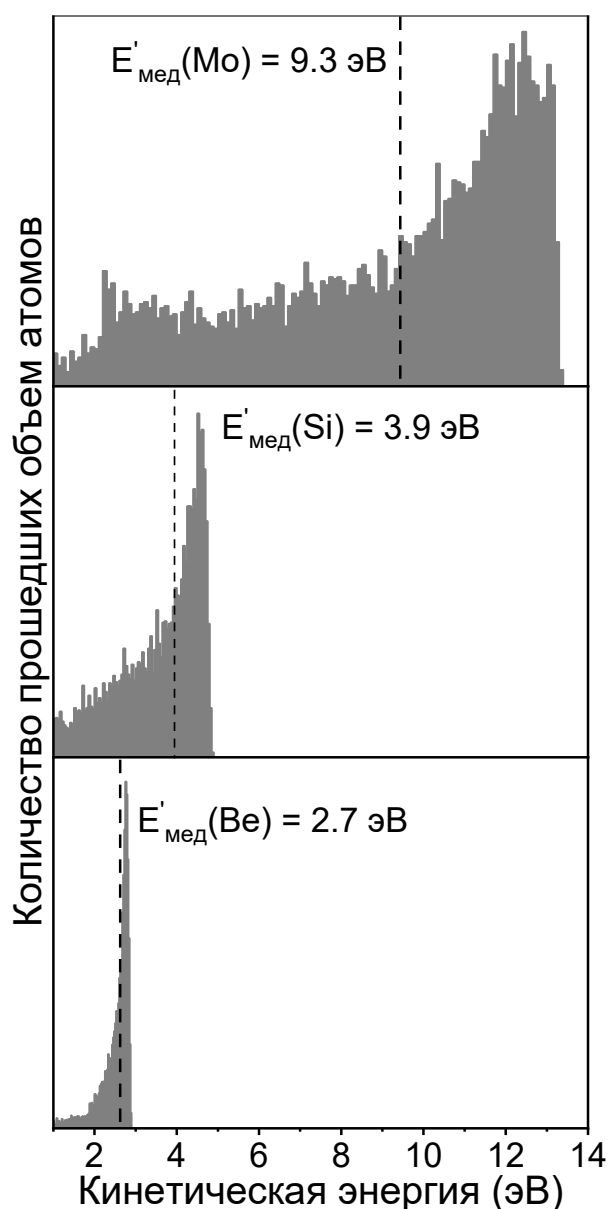


**Рисунок 3.8.** Распределение энергии вылетевших атомов с поверхности мишени (молибдена (а), кремния (b) или бериллия (с)) в результате взаимодействия с ионами аргона с энергией 300 eV.

Следует отметить, что, прежде чем атом достигнет подложки, он проходит через газообразный аргон, где могут происходить акты неупругого рассеяния. Согласно работе [159], в типичных условиях магнетронного распыления большая часть распыленных атомов не будет рассеиваться до того, как упадет на подложку.

Рассмотрим потери энергии атомов мишени при прохождении объема при рабочем давлении аргона (0.3 Pa) и соответствующем расстоянии между мишенью и подложкой (80 mm). Будем считать аргон не ионизированным, т.е.

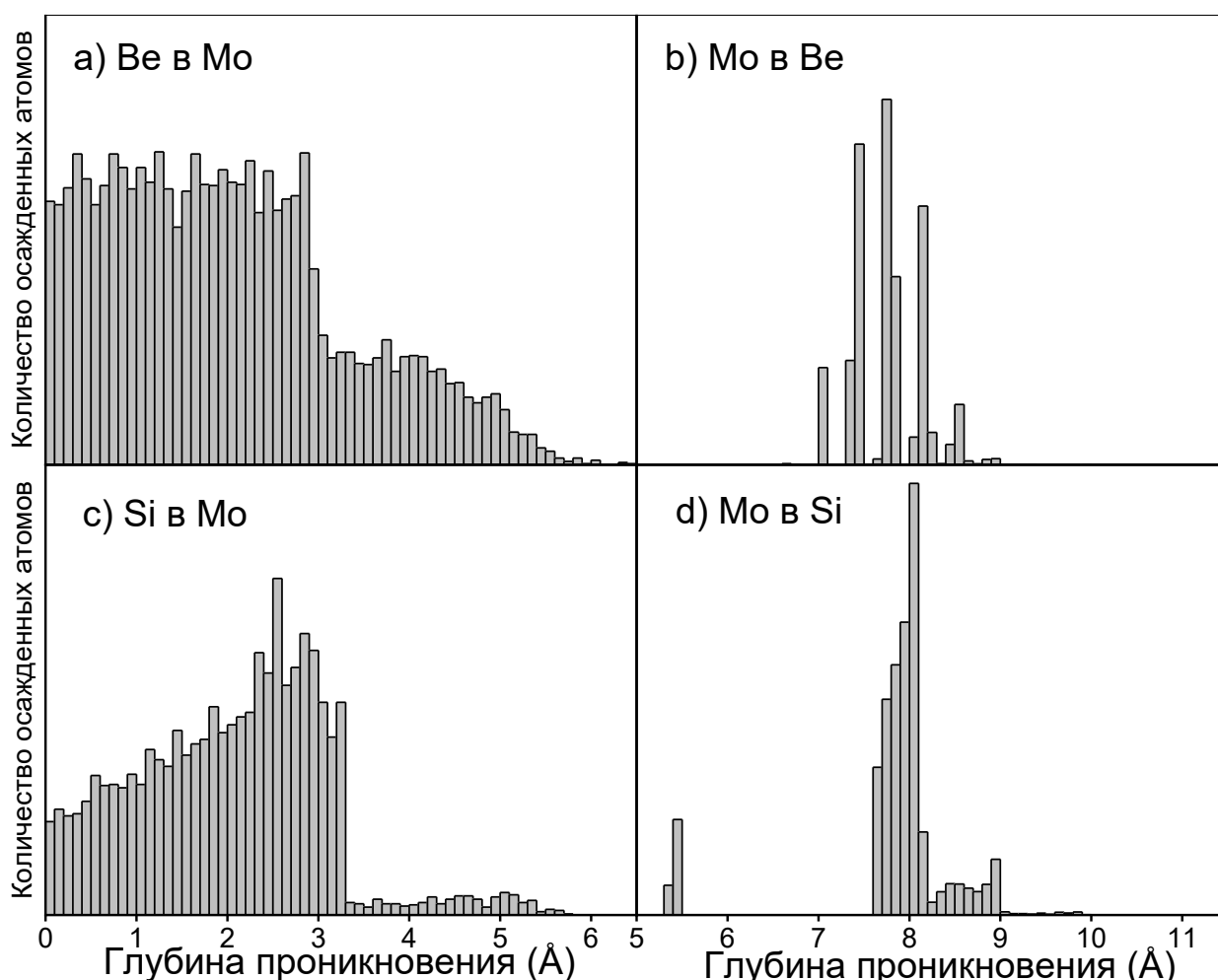
предполагать, что зона тлеющего заряда мала. Начальная энергия атомов равна медианной энергии при распылении мишени. На рисунке 3.9 представлено распределение энергии атомов, прошедших через объем. Медианная энергия атомов, достигших подложки равна 9.3 эВ, 2.65 эВ и 3.9 эВ для Mo, Si и Be, соответственно. При этом стоит отметить, что объем аргона прошло 98%, 71% и 72% атомов Mo, Be и Si, что согласуется с работой [159].



**Рисунок 3.9.** Распределение энергии атомов, прошедших через объем с аргоном с давлением 0.3 Pa.

На основании полученных медианных энергий атомов, достигших поверхности подложки, были рассчитаны средние глубины проникновения  $D$

распыленных атомов в слой другого материала. На рисунке 3.10 представлено распределение по глубине атомов Mo в слое Be и Si, а также атомов Si и Be в слое Mo. Анализ распределения атомов молибдена по глубине при его осаждении на бериллий/кремний указывает на локализацию молибдена на глубине около 0.8 нм. Напротив, атомы как бериллия, так и кремния проникают в слой молибдена только в пределах одного монослоя – не более 0.3 нм. Проведенные расчеты указывают на слабую зависимость глубины проникновения от энергии ионов Ar в диапазоне напряжений от 200 до 400 эВ.



**Рисунок 3.10.** Распределение атомов по глубине: (a) Be в слое Mo; (b) Be в слое Mo; (c) Si в слое Mo; (d) Mo в слое Si.

Поверхностные энергии молибдена, бериллия и кремния составляют 3,0 Дж/м<sup>2</sup>, 1,9 Дж / м<sup>2</sup> и 1,33 Дж/м<sup>2</sup>, соответственно [13,160]. Согласно механизму минимизации свободной поверхностной энергии [161,162], нанесение пленки Mo на подложку из Be (Si) будет вызывать движение атомов Mo в слой Be(Si).



Рассматривая оба механизма одновременно, можно сделать вывод, что зоны перемешивания Mo-на-Be и Mo-на-Si формируются как вследствие проникновения при осаждении, так и из-за механизма минимизации поверхностной энергии. В свою очередь на границе Si(Be)-на-Mo проникновение атомов при осаждении может компенсироваться диффузией, вызванного механизмов компенсации поверхностной энергий. Изучение степени влияния того или иного механизма на состав и протяженность межслоевой области требует отдельных систематических исследований.

Однако, полученная оценка глубин проникновения атомов путем численного моделирования наглядно объясняет асимметрию протяженности межслоевой области. Стоит отметить, что зависимость оптических свойств зеркал и протяженности межслоевой области от параметров напыления, влияющих на энергию налетающих на подложку атомов, показано в ряде экспериментальных работ [33–35].

### 3.5. Выводы к главе

- В межслоевой области многослойного зеркала Mo/Si образуется дисилицид молибдена. Из восстановления толщин слоев на основе интенсивности фотоэлектронных спектров, следует что межслоевая область Si-на-Mo является менее протяженной ( $0.19 \pm 0.08$  нм), чем межслоевая область на границе Mo-на-Si ( $0.6 \pm 0.15$  нм).
- В межслоевой области многослойного зеркала Mo/Be образуются два бериллида разной стехиометрии. На границе Mo-на-Be формируется преимущественно дибериллид молибдена, на границе Be-на-Mo образуется дибериллид близкий по стехиометрии к  $\text{MoBe}_{12}$ .
- Асимметрия состава и протяженности межслоевой области в обеих многослойных структурах может быть обусловлена разной глубиной взаимного проникновения атомов поглотителя и разделителя в процессе осаждения.

## **Глава 4. Влияние барьерных слоев на состав и протяженность межслоевой области в Mo/Si и Mo/Be МРЗ**

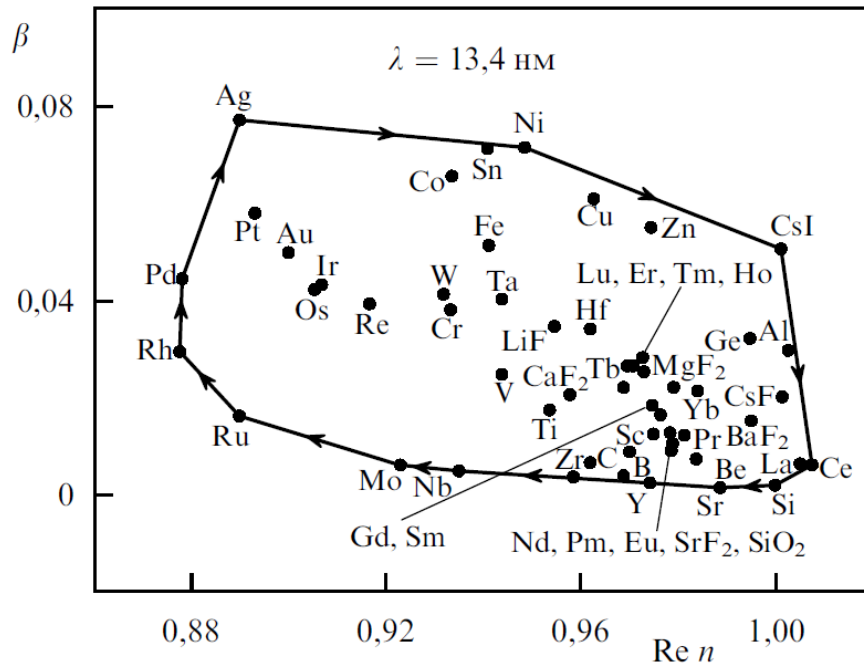
Результаты, представленные в предыдущей главе, свидетельствуют о формировании силицидов и бериллидов на межфазных границах между молибденом и кремнием, молибденом и бериллием. Как было отмечено в Главе 1, широко распространенным методом структурного совершенствования многослойных структур, позволяющим ограничивать диффузию соседних слоев, является введение на границе тонкого антидиффузионного слоя (0.3-1.0 нм) определенного материала (барьерного слоя). В этой главе мы рассмотрим влияние материала барьерного слоя на состав и протяженность межслоевой области в исследуемых многослойных структурах.

### **4.1. Выбор и характеристика материала барьерного слоя**

Критерии выбора материала барьерного слоя проистекают из критериев выбора материалов основных слоев, которые были рассмотрены в первой главе: 1) для барьерных слоев, как и для материала разделителей, следует подбирать материал с максимально низким коэффициентом поглощения для рабочего диапазона длин волн; 2) материал барьерного слоя должен быть химически стабильным по отношению к материалам основных слоев и не диффундировать в них при нанесении.

Однако, многослойные зеркала на основе двух основных материалов с введением барьерных слоев стоит рассматривать в качестве многокомпонентных зеркал, к которым применимы правила, предложенные Ларрукертом [163] и позволяющие определить оптимально возможные материалы и порядок напыления слоев. Рассмотрим подробнее эти правила. На рисунке 4.1 представлена комплексная плоскость  $\text{Re}n - \beta$ , на которых изображены оптические параметры всех доступных материалов для длины волны 13.4 нм. Соединение экстремальных индексов рефракции позволяет нам получить замкнутый многоугольник с минимальным количеством углов. Выбор

материалов для многокомпонентного зеркала, чьи константы находятся внутри минимального многоугольника, будет не оптимальным, поскольку приведет к снижению коэффициента отражения зеркала.



**Рисунок 4.1.** Оптические константы материалов для длины волны 13.4 нм [163].

Поскольку в нашем случае мы выбираем материал барьерного слоя, то низкое поглощение будет в приоритете. Исходя из этого, стоит обратить внимание на материалы в нижней части многоугольника между вершинами, соответствующими материалу основных слоев (молибденом и кремнием соответственно): Nb, Zr, Y, B, Be и Sr.

Бор является одним из наиболее предпочтительных материалов разделителя и антидиффузионного слоя для широкого диапазона длин волн благодаря своим оптическим свойствам. Однако, для бора характерна низкая скорость магнетронного распыления, на практике используются соединения карбида бора  $B_4C$ . Карбид бора  $B_4C$  – стабильная керамика, материал, обладающий оптимальными оптическими параметрами в качестве материала барьерного слоя для рабочего диапазона зеркал на основе Mo/Si и Mo/Be. Его эффективность была продемонстрирована ранее для зеркал на основе пар Mo/Si, Sr/Si, Cr/V, Cr/Sc и Gd/Si [54,85,164–166]. Помимо карбида бора для

зеркала Mo/Si в качестве барьерного слоя будет рассматриваться бериллий, благодаря его оптимальным оптическим параметрам на длине волны 13.4 нм.

Еще одно правило Ларрукерта гласит, что последовательность нанесения материалов имеет значение с точки зрения соотношения оптических параметров. Выбор и порядок нанесения материалов должен осуществляться в режиме обхода минимального многоугольника по часовой стрелке. Так, например, теоретическое отражение МРЗ Si-подл./[Mo(2.94nm)/B<sub>4</sub>C(0.36nm)/Si(3.64nm)]<sub>50</sub> составляет 72.4%, а МРЗ с барьерным слоем, введенным на противоположную границу Si-подл./[B<sub>4</sub>C(0.36nm)/Mo(2.94nm)/Si(3.64nm)]<sub>50</sub> – 73.3%. Оптические параметры карбида бора не существенно отличаются от параметров кремния для волны 13.4 нм, поэтому эффект разного порядка нанесения слоев в данном случае не существенен. Интересно отметить влияние кремния в качестве материала барьерного слоя МРЗ Mo/Be на длине волны 11.3 нм: теоретический коэффициент отражения МРЗ Si-подл./[Si(0.3нм)/Mo(2.3 нм)/Be(3нм)]<sub>110</sub> – 76.7 %, а МРЗ Si-подл./[Mo(2.3нм)/Si(0.3нм)/Be(3нм)]<sub>110</sub> – 66%. Несмотря на то, что использование барьерного слоя кремния для одной из границ, исследуемых МРЗ Mo/Be не оптимально, в данной работе для полного понимания механизмов формирования межслоевых областей в зависимости от введения барьерного слоя будут рассматриваться многослойные зеркала с обоими типами конфигураций.

Толщина барьерного слоя определяется в первую очередь толщиной монослоя, поскольку барьерный слой должен быть сплошным после нанесения. Так в работе [167] экспериментально и теоретически показано, что толщина монослоя элементов 4 группы, включая углерод и кремний, составляет не менее 0.3 нм, а толщина бинарных соединений на основе элементов 4 подгруппы составляет не менее 0.35 нм. Чрезмерная толщина барьерного слоя может привести к потерям от поглощения на барьерном слое, которые будут преобладать над эффектами улучшения структуры многослойной системы. В ранних исследованиях [49,131] оптических свойств многослойных зеркал на

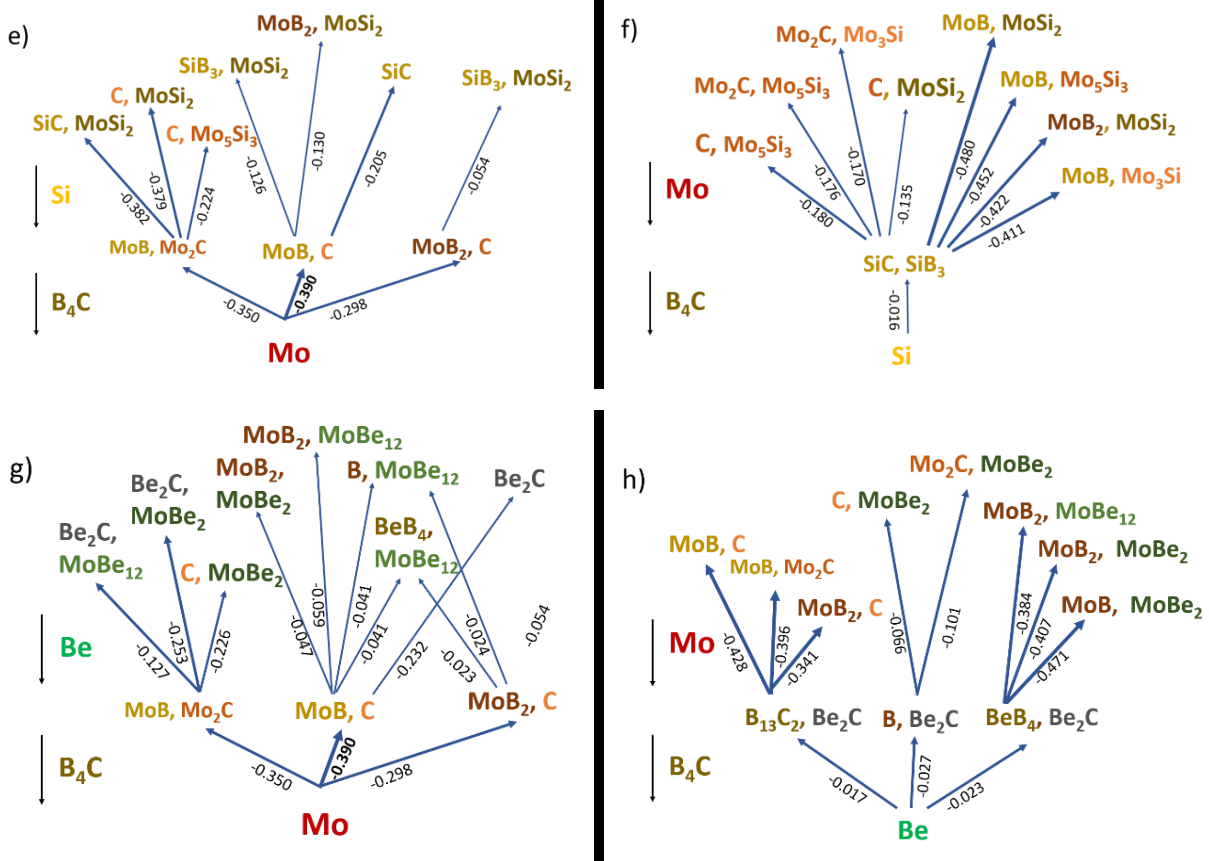
основе пары Mo/Si с и без барьерного слоя карбида в зависимости от его толщин показано, что введение барьерных слоев карбида бора с толщинами 0.3-0.4 нм приводит к максимальному отражению.

С точки зрения баллистических процессов при соответствующих условиях напыления средняя глубина проникновения атомов молибдена в слой из вышеупомянутых материалов прослойки составит 0.7-0.9 нм. Исходя из этого, можно предположить, что нанесение подобной прослойки сократит образование соединения молибдена с материалом разделителя, но не исключит полностью. В свою очередь нанесение барьерного слоя из предложенных материалов толщиной 0.3 нм на молибден потенциально может привести к тому, что материал разделителя не будет контактировать с молибденом, поскольку все данные материалы интеркалируются при осаждении в молибден не глубже одного-двух атомарных слоев.

#### **4.2. Анализ возможных реакций и их продуктов на межфазных границах при введении барьерных слоев в многослойных структурах на основе пар материалов Mo/Si и Mo/Be**

Поскольку интерпретация фотоэлектронных спектров многослойных систем может быть осложнена наличием большого числа компонент и слабой разрешимостью компонент, прогнозирование возможных реакций на межфазной границе с помощью вычислительного подхода оказывается очень полезной. Чтобы лучше понять происхождение и состав межфазных соединений, образование которых было установлено экспериментально, был предварительно проведен теоретический анализ возможных межфазных реакций и их продуктов. Энергии реакций были рассчитаны с использованием программного обеспечения Materials Project [137] с расчетом полной энергии соединений на основе функциональной теории плотности, реализованной в пакете моделирования Vienna Ab Initio (VASP) [168]. В базе данных представлены расчетные значения энергии формирования широкого диапазона





**Рисунок 4.2.** Схемы взаимодействия слоев в зависимости от порядка нанесения слоев: границы раздела (а) Si-на-Mo и (b) Mo-на-Si с введением барьерного слоя бериллия; границы раздела (c) Be-на-Mo и (d) Mo-на-Be с введением барьерного слоя кремния; границы раздела (e) Si-на-Mo и (f) Mo-на-Si с введением барьерного слоя карбида бора; границы раздела (g) Be-на-Mo и (h) Mo-на-Be с введением барьерного слоя карбида бора. Для каждой группы продуктов реакции указана удельная энергия реакции (нормированная на количество атомов в уравнении реакции).

На основе анализа энергий реакций соединений представлен ряд моделей взаимодействия материалов основных слоев и барьерного слоя в зависимости от порядка напыления. Стоит отметить, что процессы окисления не учитывались при рассмотрении возможных межфазных реакций. На рисунке 4.2. представлены схемы взаимодействия материалов на границах Si-на-Mo и Mo-на-Si с барьерным слоем бериллия и карбида бора и на границах Be-на-Mo и Mo-на-Be с барьерным слоем кремния и карбида бора. Рассмотрим последовательно эти схемы:

- а) При взаимодействии молибдена с бериллием, возможно образование как  $\text{MoBe}_{12}$ , так и  $\text{MoBe}_2$ . Несмотря на тот факт, что последний является наиболее предпочтительным с точки зрения удельной энергии реакции, фотоэлектронные исследования в предыдущей главе показывают преимущественное образование  $\text{MoBe}_{12}$ , что может быть связано с влиянием на стехиометрию низкой глубины проникновения бериллия в молибден и механизма минимизации поверхностной энергии. В случае образования дибериллида молибдена его взаимодействие с кремнием, наносимым поверх барьерного слоя, приводит к образованию  $\text{MoBe}_{12}$  и  $\text{MoSi}_2$ .  $\text{MoBe}_{12}$  в свою очередь не взаимодействует с кремнием, что гипотетически может привести к ограничению взаимодействия с кремнием. Но стоит принимать во внимание, что толщина барьерного слоя, исходя из параметров напыления, сопоставима с толщиной атомарного слоя, поэтому вопрос сплошности наносимого слоя и соответственно полного предотвращения взаимодействия кремния с молибденом в случае образования нейтрального слоя бериллида остается открытым. Исходя из всего вышесказанного, вероятным соединениям на границе Si-на-Mo с тонким барьерным слоем Be являются  $\text{MoBe}_{12}$  и  $\text{MoSi}_2$ .
- б) Бериллий с кремнием является фазово-равновесной системой, поэтому в этом случае не образуются продукты взаимодействия. Последующее нанесение молибдена приведет к образованию  $\text{MoBe}_2$  и  $\text{MoBe}_{12}$ . Первый, в свою очередь, взаимодействует с нижележащим кремнием – в результате образуются  $\text{MoBe}_{12}$  и  $\text{MoSi}_2$ .
- в) Кремний, взаимодействуя с молибденом, может образовать силициды нескольких стехиометрий, наиболее вероятный из которых дисилицид, наблюдаемый в фотоэлектронных спектрах систем Mo/Si без прослойки. Однако, если мы предположим образование других силицидов, то их последующее взаимодействие с бериллием, как заметно из схемы, будет приводить к образованию дисилицида и  $\text{MoBe}_{12}$  преимущественно.



Силицид молибдена при взаимодействии с бериллием будет образовывать чистый кремний и  $\text{MoBe}_{12}$ .

- d) При данном порядке нанесения кремний не будет взаимодействовать с бериллием. Однако после нанесения слоя молибдена образованные силициды будут взаимодействовать с нижележащим бериллием, как в предыдущей схеме.

Можно отметить, что в проведенном анализе, исходя из толщины материала барьерного слоя в один атомарный слой, порядок нанесения слоев не влияет на набор конечных продуктов реакции. В реальных системах, как это было отмечено ранее, на термодинамику взаимодействия может влиять кинетическая энергия атома осаждаемого на поверхность слоя, а также механизм минимизации поверхностной энергии, характер которого зависит от кристалличности или аморфности слоя.

- e) Взаимодействие карбида бора с молибденом приводит преимущественно к образованию боридов молибдена. Анализ взаимодействия всех возможных продуктов реакций молибдена и карбида бора с кремнием приводит к выводу, что дисилицид молибдена, бориды молибдена и карбид кремния являются наиболее вероятными соединениями в рассматриваемом случае. Также вероятно образование карбида молибдена и бориды кремния.
- f) Карбид бора при взаимодействии с кремнием может образовать как карбид, так и борид кремния. Последующее взаимодействие карбида кремния с наносимым поверх молибденом приводит, как правило, к образованию силицидов молибдена, карбида молибдена или чистого кремния, а бориды кремния к образованию также силицидов молибдена и боридов молибдена. Стоит отметить, что теоретическая удельная энергия реакции кремния с карбидом бора очень мала, поэтому в реальной системе кремний может не провзаимодействовать с прослойкой, тогда могут образоваться только продукты реакции карбида бора и молибдена, показанные в предыдущей схеме.

- g) Продукты реакции карбида бора с молибденом при взаимодействии с бериллием могут приводить к образованию преимущественно разных бериллидов молибдена (в зависимости от концентраций), а также  $\text{MoV}_2$  и  $\text{Be}_2\text{C}$ .
- h) Наиболее вероятным продуктом реакции бериллия с карбидом бора является карбид бериллия. Как и в предыдущей схеме, несмотря на большое количество возможных реакций, наиболее вероятными соединениями являются бериллид  $\text{MoBe}_2$  и бориды молибдена  $\text{MoV}_x$ . Также вероятно образование карбида молибдена и бориды бериллия.

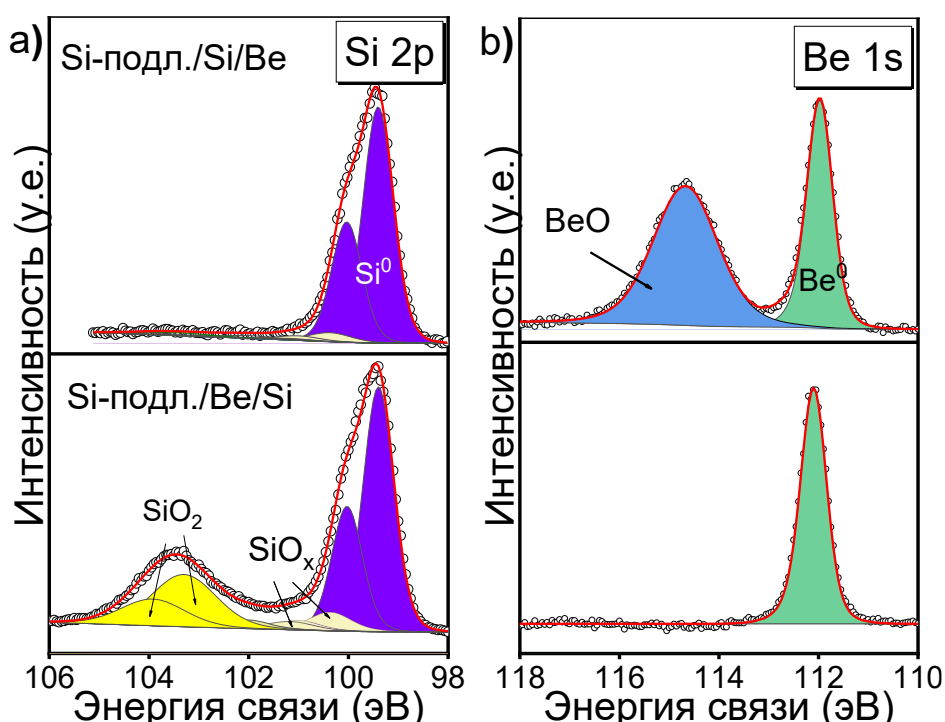
### 4.3. Исследование модельных систем методом РФЭС

Для исследования влияния материала барьерных слоев на состав и протяженность межфазных границ многослойных структур следует прибегнуть к анализу однопериодных систем с разным порядком напыления, например, Si-подл./[Mo/V<sub>4</sub>C/Si] и Si-подл./[Si/V<sub>4</sub>C/Mo], по аналогии с рассмотрением систем без барьерного слоя в предыдущей главе. Анализ фотоэлектронных спектров подобных композитных структур, осложняется их многокомпонентностью в фотоэлектронных спектрах, отражающей множество продуктов реакции основных слоев с прослойкой и между собой. По этой причине для корректного анализа форм и положений различных компонент в спектрах многослойных структур были предварительно исследованы модельные бислои, состоящие из тонкого слоя (2-3 нм) и толстого слоя (более 10 нм), что позволило проанализировать состав межслоевой области без вклада границы первого слоя с подложкой. Материал одного из слоев соответствует материалу барьерного слоя, а материал другого слоя материалу основного слоя (таблица 2.1.)

#### 4.3.1 Si-подл./Si/Be и Si-подл./Be/Si.

Важность рассмотрения бислоев на основе бериллия и кремния, обуславливается тем, что каждый из этих материалов используется как в качестве материала разделителя, так и в качестве материала барьерного слоя в

нашей работе. На рисунке 4.3 представлены спектры Si 2p и Be 1s линий бислоев Si-подл./Si/Be и Si-подл./Be/Si, измеренные при нормальном угле эмиссии первичных электронов, возбужденных фотонами с энергией излучения эмиссионной линии Al K $\alpha$  на лабораторном модуле ЭСХА в НИЦ КИ. Из анализа результатов разложения следует, что бериллий и кремний не формируют фаз, образование которых отразилось бы на электронной структуре межслоевой области, что подтверждает выводы проведенного анализа возможных реакций. Вероятно, это соединение образовалось в результате взаимодействия бериллия с органическим загрязнением на поверхности.

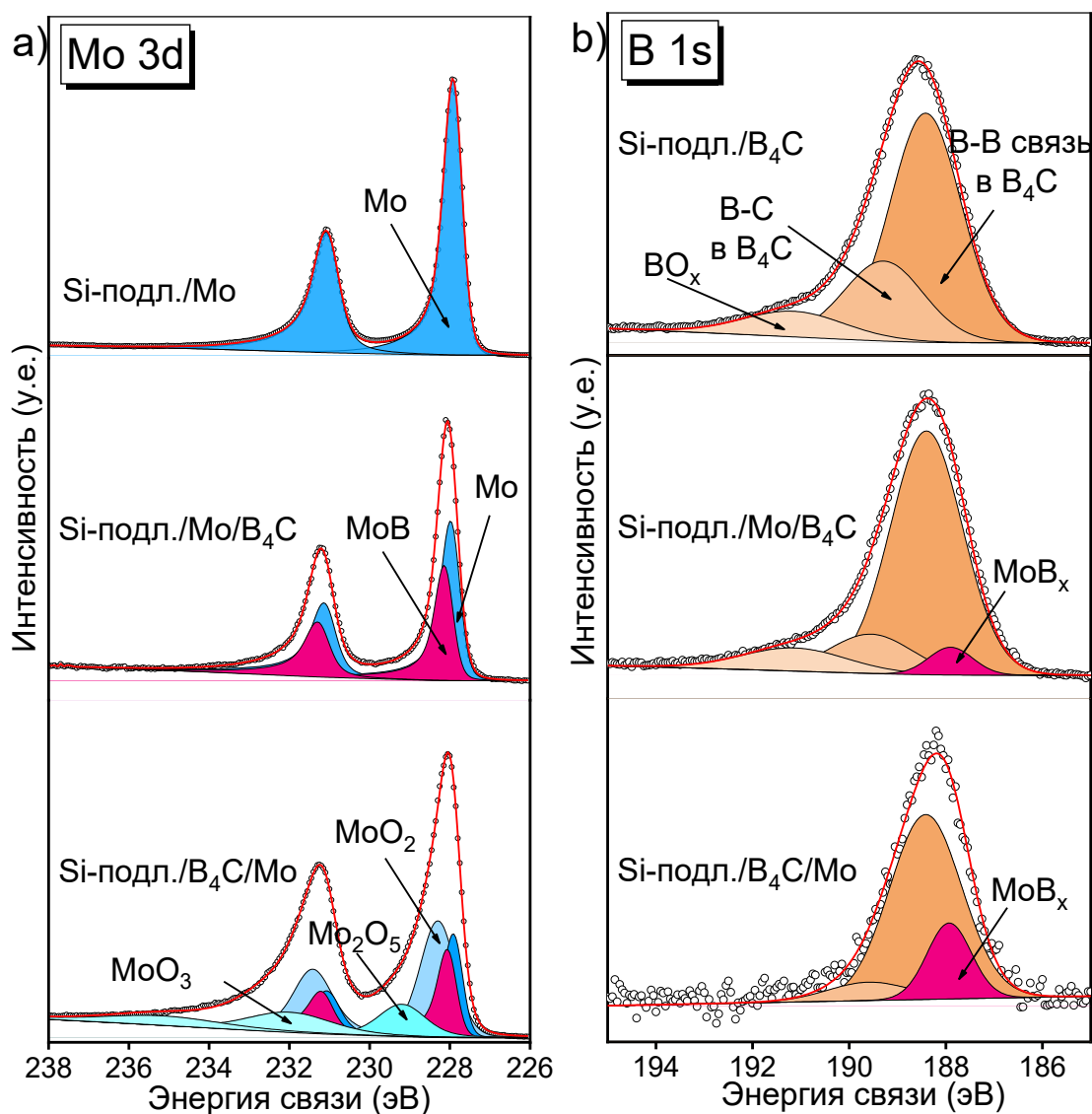


**Рисунок. 4.3.** Экспериментальные и разложенные на компоненты спектры Si 2p и Be 1s бислоев (a) Si-подл./Si/Be и (b) Si-подл./Be/Si.

#### 4.3.2. Si-подл./Mo/B<sub>4</sub>C и Si-подл./B<sub>4</sub>C/Mo.

На рисунке 4.4 представлены спектры Mo 3d и B 1s рассматриваемых бислоев и эталонной пленки карбида бора. Рассмотрим результат разложения спектра B 1s эталонной пленки B<sub>4</sub>C. Спектр B 1s пленки B<sub>4</sub>C включает три компоненты: две компоненты соответствуют химическим связям бора B-B и B-C в соединении B<sub>4</sub>C [170,171] с положением при 188,4 эВ и 189,3 эВ,

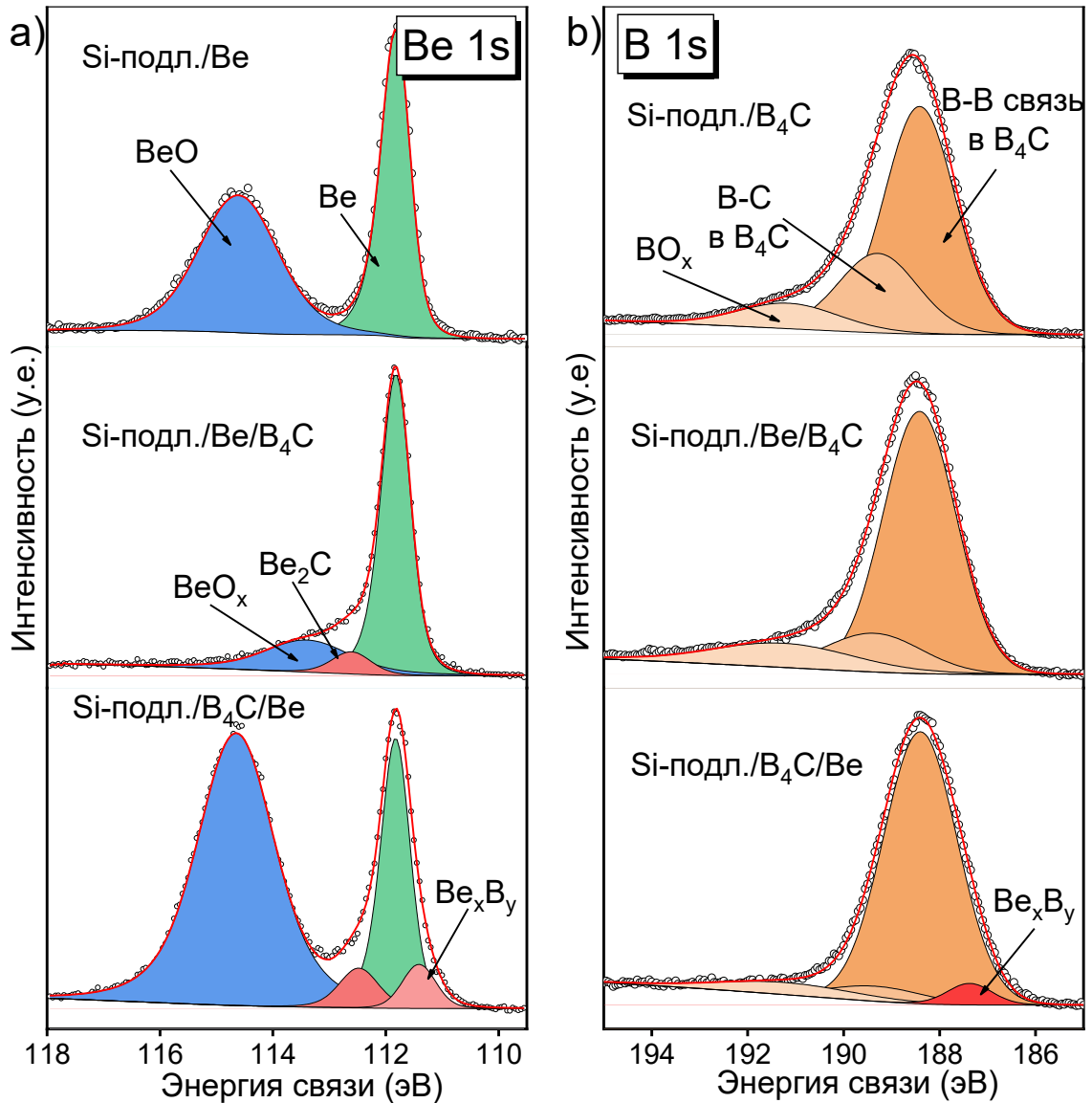
соответственно, и третью, расположенную при 191,3 эВ, следует отнести к субоксиду бора [172]. Разложение спектров В 1s, полученных от бислоев, выявляет компоненты, соответствующие карбиду бора и компоненты с центром тяжести при 187,9 эВ, которая может быть отнесена к бориду молибдена  $\text{MoB}_x$  [173]. В спектрах Мо 3d также обнаруживается пик с энергией связи, большей энергии связи  $\text{Mo}^0$ , который также может быть отнесен к соединению бориды молибдена.



**Рисунок. 4.4.** Экспериментальные и разложенные спектры В 1s (а) бислоев Si-подл./Mo/B<sub>4</sub>C, Si-подл./B<sub>4</sub>C/Mo и пленки B<sub>4</sub>C; Мо 3d бислоев Si-подл./Mo/B<sub>4</sub>C, B<sub>4</sub>C/Mo. Образцы со слоем молибдена на поверхности изучены после удаления поверхностного слоя оксида ионами Ar<sup>+</sup>.

### 4.3.3. Si-подл./Be/B<sub>4</sub>C и Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be.

Для исследования взаимодействия слоев бериллия с карбидом бора были измерены спектры бислоев прямой Si-подл./Be/B<sub>4</sub>C и инверсной Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be систем. Наиболее информативные Be 1s спектры структур Si-подл./Be/B<sub>4</sub>C и Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be представлены на рисунке 4.5. В Be 1s спектрах обеих систем заметно присутствие основной детали, характеризующей металлический бериллий. Совместный анализ разложенных спектров указывает на образование карбида бериллия (пик, расположенный со стороны более высоких энергий связи по сравнению с пиком Be) в обеих системах [174]. Кроме того, в спектре системы Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be обнаруживается формирование дополнительной особенности, которую можно отнести к Be<sub>x</sub>B<sub>y</sub>. Компонента, расположенная при энергии около 113,8 эВ, может быть отнесена к образованию субоксида BeO<sub>x</sub> в результате взаимодействия слоя Be и остаточного кислорода в камере в процессе синтеза.



**Рисунок. 4.5.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры (a) Be 1s и (b) B 1s, полученные для структур Si-подл./Be/B<sub>4</sub>C и Si-подл./B<sub>4</sub>C/Be.

#### 4.4. Формирование межфазных границ в МРЗ Mo/Si с барьерным слоем бериллия и Mo/Be с барьерным слоем кремния

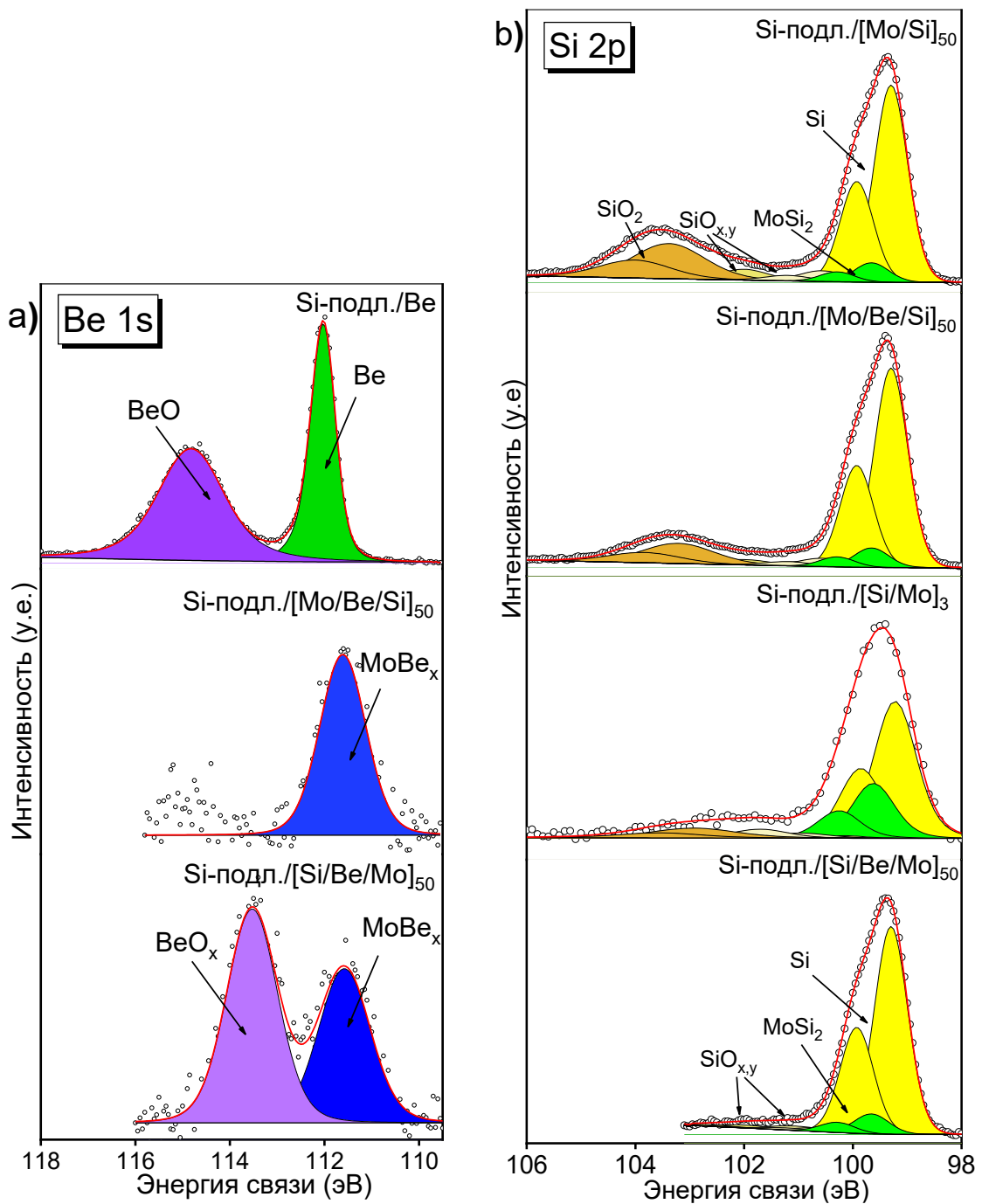
Проведённый выше анализ продуктов взаимодействия на границе бислоевых систем с разным порядком нанесения позволяет проанализировать фотоэлектронные спектры многослойных систем с тонкими барьерными слоями. Проведенная в главе 3 оценка максимальной глубины регистрации фотоэлектронных спектров систем на основе пар Mo/Si и Mo/Be с и без барьерных слоев при энергии фотонов Al K $\alpha$ , приводит к выводу, что в данных

системах сигнал преимущественно формируется в первом и части второго периода, поэтому в спектрах присутствует информации о составе межслоевой области первого от поверхности периода и межслоевой области между первым и вторым периодом.

#### 4.4.1. Многослойные структуры Mo/Si с барьерным слоем бериллия

Фотоэлектронные спектры Be 1s, измеренные для прямой Si-подл./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и инверсной Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> структур, представлены на рисунке 4.6 а. Как следует из рисунка, спектры Be 1s прямой и инверсной систем содержат пик с центром тяжести при одной и той же энергии 111,5 эВ в обоих спектрах. Этот пик смещен в сторону более низких энергий связи по сравнению с пиком чистого бериллия в спектре, полученном от эталонной пленки Be. Более того, данная деталь спектра характеризуется значительно большей шириной. Анализ энергетического положения этой детали спектра совместно с данными, представленными в главе 3, позволяет отнести этот пик к образованию соединения молибдена и бериллия с высоким содержанием последнего – MoBe<sub>12</sub>. На первый взгляд, образование только бериллида MoBe<sub>12</sub> на обеих границах раздела кажется странным: согласно проведенным исследованиям в предыдущей главе, в системах Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> и Si-подл./[Be/Mo]<sub>n</sub> на межфазной границе образуются два типа бериллидов (MoBe<sub>12</sub> и MoBe<sub>2</sub>) в зависимости от порядка напыления пленок.

Следует также отметить, что в спектре Be 1s инверсной системы присутствует оксид бериллия несмотря на то, что бериллий покрыт слоем Mo, защищающим Be от контакта с атмосферой. Подобное образование оксида бериллия была обнаружено в системах Si-подл./Be/W и Si-подл./Be/Cr [175,176].



**Рисунок. 4.6.** а) Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры а) Be 1s, полученные для пленки бериллия и многослойных структур Si-подл./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>; б) спектры Si 2p многослойных структур с прямым порядком напыления Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub>; Si-подл./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и инверсным Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>.

Обратимся к более детальному рассмотрению формирования межфазной границы в прямой Si-подл./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и обратной Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> структурах. Совместный анализ экспериментальных данных и теоретический

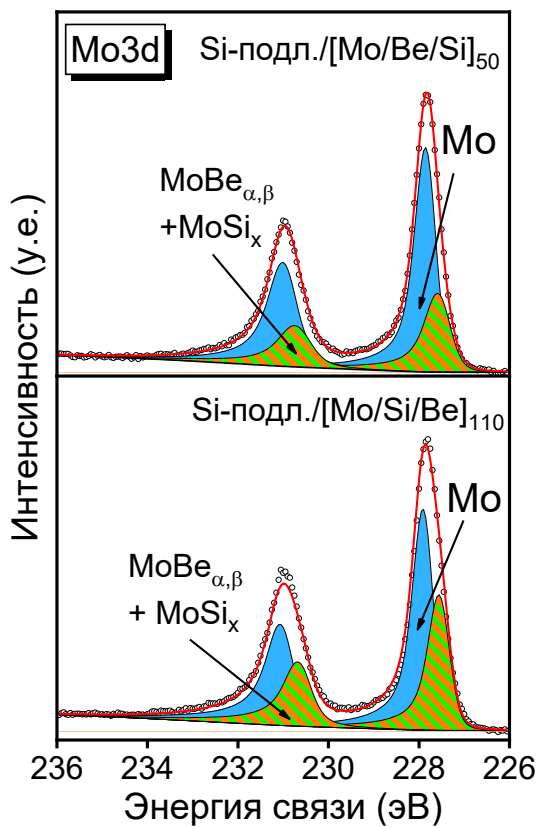


анализ возможных межфазных реакций и их продуктов приводит к следующим выводам: i) нанесение тонкой пленки бериллия на кремний не приводит к образованию каких-либо соединений, как это было отмечено ранее при рассмотрении бислойной системы. Последующее нанесение молибдена на бериллий, согласно проведенным исследованиям, приводит к формированию  $\text{MoBe}_2$ , который, согласно ранее приведенным теоретическим предсказаниям должен взаимодействовать с кремнием. Как было проанализировано ранее наиболее вероятными продуктами взаимодействия  $\text{MoBe}_2$  с Si являются бериллид молибдена с высоким содержанием Be (близкий к  $\text{MoBe}_{12}$ ) и дисилицид  $\text{MoSi}_2$ ; ii) осаждение бериллия непосредственно на молибден приводит к образованию бериллида  $\text{MoBe}_{12}$ , как было показано до этого. Согласно расчетам, нанесенный в последствие слой кремния не взаимодействует химически с  $\text{MoBe}_{12}$ , так как реакция имеет нулевую энергию.

Обратимся к анализу разложения спектров Si 2p (рис. 4.6 b) и Mo 3d (рис. 4.7) прямой и инверсной структур. Совместный анализ позволяет проследить следующие закономерности формирования спектров:

- Введение Be не предотвращает образование силицида  $\text{MoSi}_2$  на границе раздела Si-на-Mo, несмотря на образование бериллида молибдена. Следует подчеркнуть незначительную разницу вкладов интегральной интенсивности компоненты в спектре Si 2p линии систем с прослойкой и без.
- Разложение Si 2p спектра инверсной системы Si sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> также указывает на образование дисилицида  $\text{MoSi}_2$  на границе раздела Mo-на-Si. Однако стоит отметить существенно меньший вклад интегральной интенсивности дисилицида в данной системе по сравнению со спектром модельного образца Si sub./[Si/Mo]<sub>3</sub>. Принимая во внимание близкие по значению параметры напыления и сходное качество границ в трёхпериодных образцах и в многослойных структурах, как это было показано в предыдущей системе, можно утверждать, что на данной

границе введение прослойки бериллия заметно сокращает образование силицида молибдена.

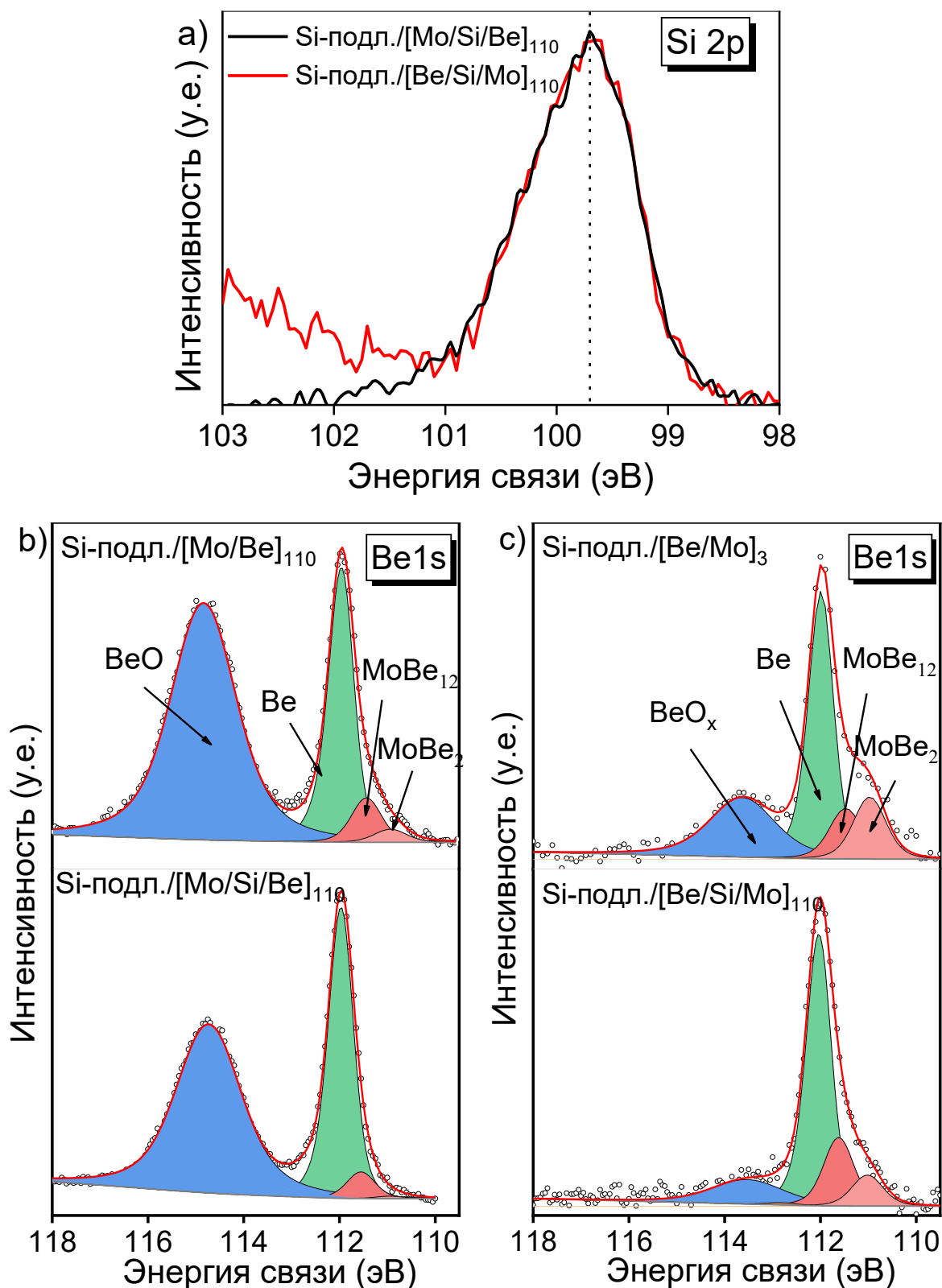


**Рисунок 4.7.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Mo 3d линии, полученные для многослойных структур Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и Si-пос./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub>.

#### 4.4.2. Многослойные структуры Mo/Be с барьерным слоем кремния

На рисунке 4.8а приведены измеренные спектры Si 2p линии прямой Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и инверсной многослойных структур Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>. Однозначно провести разложение спектров Si 2p для определения компонент чистого кремния или силицидов, а также их соотношений затруднительно. Тем не менее, учитывая маленькую толщину барьерного слоя и тот факт, что энергия формирования силицидов с разной стехиометрией больше, чем у других возможных соединений в данных многослойных системах, можно предположить полное взаимодействие кремния с молибденом в независимости от порядка напыления. Так же стоит отметить, что барьерный слой кремния под молибденом частично окислен. Рассмотрим влияние барьерного слоя Si на образование бериллидов молибдена в прямых Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и инверсных Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> структурах.

Совместный анализ Be 1s спектров прямых систем без/с барьерным слоем указывает на то, что введение прослойки кремния на границу Be-на-Mo уменьшает содержание обоих бериллидов (MoBe<sub>12</sub> и MoBe<sub>2</sub>) на межфазных границах. Анализ фотоэлектронных линий Be 1s инверсной модельной системы Si-подл./[Be/Mo]<sub>3</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> также приводит к выводу о влиянии внесения барьерного слоя на содержание бериллидов, но в этом случае введение тонкого слоя кремния частично предотвращает образование только MoBe<sub>2</sub>. Содержание бериллида, обогащенного бериллием MoBe<sub>12</sub> значительно возрастает.



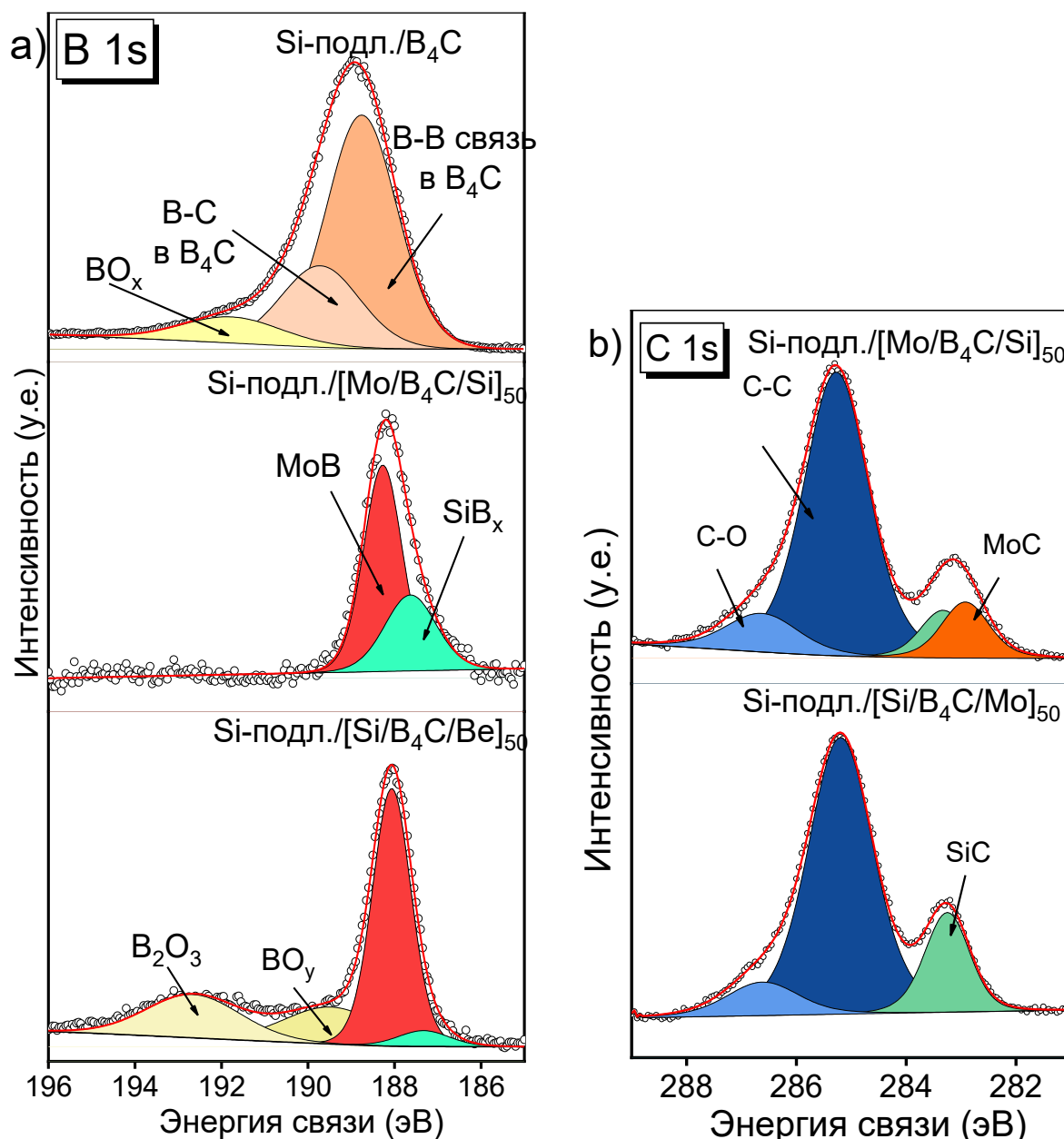
**Рисунок. 4.8.** Экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2p многослойных структур Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> (а). Экспериментальные и разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры (b) Be 1s прямых Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и (c) инверсных Si-подл./[Be/Mo]<sub>3</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> структур.

## 4.5. Формирование межфазных границ в системах МРЗ Mo/Si и Mo/Be с барьерным слоем карбида бора

### 4.5.1. Многослойная структура Mo/Si с барьерным слоем карбида бора

Фотоэлектронные спектры В 1s, полученные для прямой Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> и инверсной Si-подл./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo] структуры, показаны на рисунке 4.9 а. Совместный анализ В 1s спектров указывает на присутствие двух интенсивных компонент в спектрах обеих структур. Одна компонента, расположенная при ~ 187,9 эВ, смещена в сторону более низких энергий связи по сравнению со спектром, полученным для эталонной пленки В<sub>4</sub>С (~188,4 эВ). Эту особенность, естественно, отнести к бориду молибдена MoB<sub>x</sub> [173]. Вторая особенность, смещенная в сторону меньших энергий связи относительно компоненты, обусловленной формированием MoB, согласно литературе, может быть связана с образованием соединения SiB<sub>x</sub> [177,178].

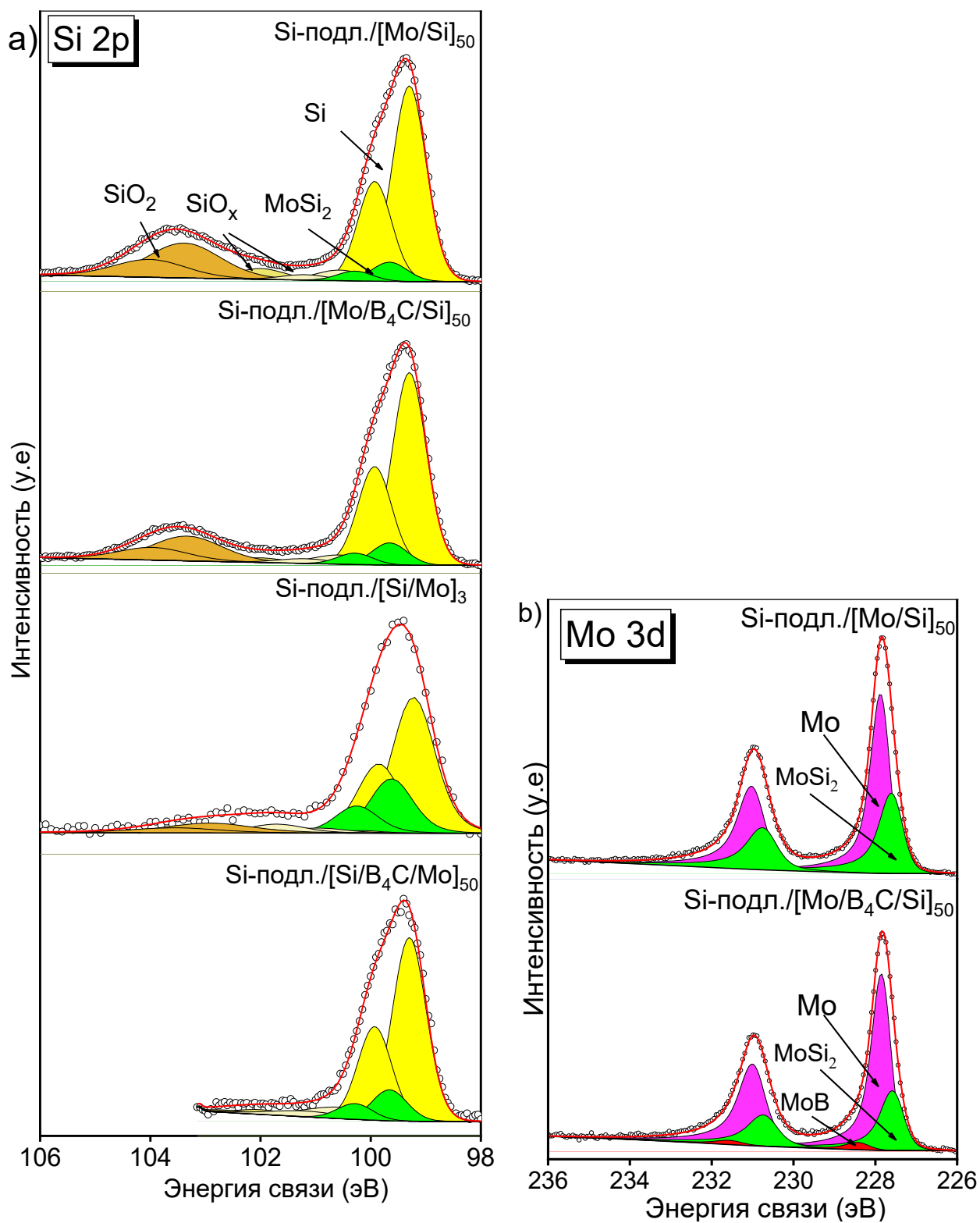
Интересно отметить, что, как и в случае инверсной структуры Si-подл./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>, в структуре Si-подл./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub> наблюдается формирование оксида материала прослойки В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> [178,179].



**Рисунок. 4.9.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры а) В 1s и б) С 1s многослойных структур Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> и Si-подл./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub>.

На рисунке 4.9 б показаны фотоэлектронные спектры С 1s, полученные для прямой и инверсной структур Mo/Si с барьерным слоем В<sub>4</sub>С после удаления окисла с поверхности. Оба спектра содержат две особенности при ~283 эВ и ~285 эВ, которые соответствуют вкладу карбидов и углеродного загрязнения, соответственно. Разложение спектров на компоненты позволяет предположить наличие двух пиков, соответствующих карбидам молибдена 282,9 эВ [180,181] и кремния (283,2 эВ) [182] в прямой системе, и только карбида кремния в

спектре инверсной системы. Можно сделать вывод, что согласно разложению спектров, В 1s и С 1s тонкий слой В<sub>4</sub>С полностью разложился с образованием соединений МоВ и SiС на обеих границах раздела; кроме того, на границе Si-на-Мо образуется соединение Мо<sub>х</sub>С и SiВ<sub>х</sub>. Образование на это границе большого спектра соединений, означает низкое перемешивание, обусловленное слабым проникновением кремния в карбид бора, напыленный на молибден. Это приводит к сокращению образованию силицида молибдена как это видно из Мо 3d (4.10). В свою очередь анализ Si 2p (рис. 4.10а) спектров прямой Si-подл./[Si/В<sub>4</sub>С/Мо]<sub>50</sub> и инверсной Si-подл./[Si/В<sub>4</sub>С/Мо]<sub>110</sub> систем указывает на то, что введение барьерного слоя В<sub>4</sub>С так приводит к сокращению образования МоSi<sub>2</sub>.



**Рисунок. 4.10.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры а) Si 2p и б) Mo 3d многослойных структур Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> и Si-подл./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub>.

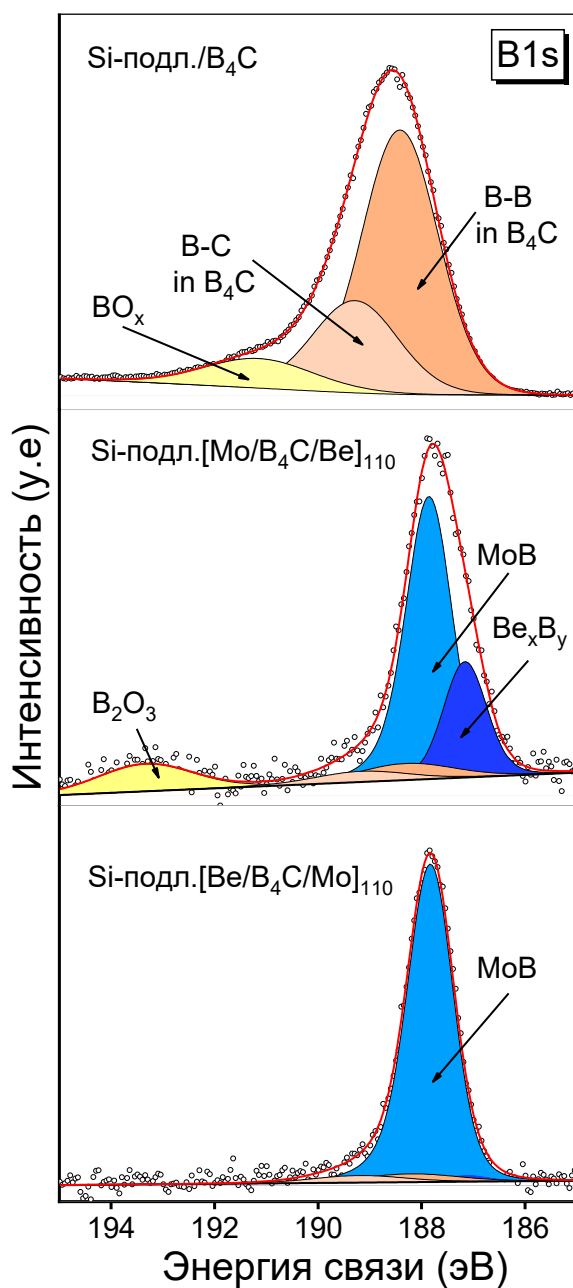


#### 4.5.2. Многослойная структура Mo/Be с барьерным слоем карбида бора

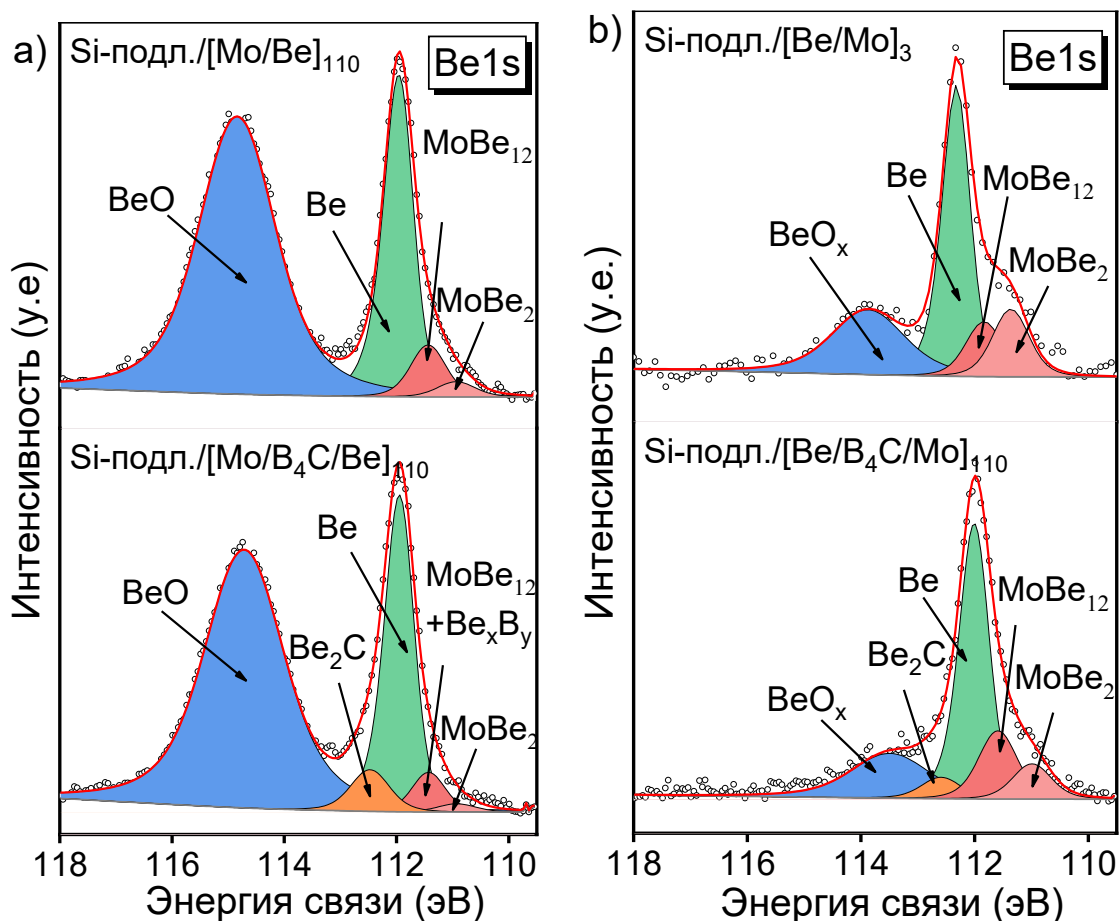
Фотоэлектронные спектры В 1s структур Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>, показаны на рисунке 4.11. Разложение спектров В 1s, указывает на присутствие основной компоненты при 187,9 эВ, связанной с образованием борида молибдена MoB<sub>x</sub>, и компонент низкой интенсивности, происходящих от связей В-В и В-С в карбиде бора, в спектрах обеих структур (рис. 4.11). Примечательно, что спектр В 1s прямой системы Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> также содержит высокоинтенсивную компоненту, расположенную при 187,3 эВ, которая, исходя из разложения линии В 1s бислоя, относится к Be<sub>x</sub>V<sub>y</sub>.

Экспериментальные и разложенные на компоненты фотоэлектронные спектры Ве 1s многослойных структур Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>, показаны на рисунке 4.12. Анализ проведенных разложений указывает на то, что введение барьерного слоя В<sub>4</sub>С: 1) частично препятствует формированию бериллидов MoBe<sub>2</sub> и MoBe<sub>12</sub>, уменьшая их содержание, на обеих границах; 2) способствует образованию карбида бериллия Ве<sub>2</sub>С на обеих границах раздела; 3) способствует формированию Ве<sub>x</sub>V<sub>y</sub> на границе Ве-на-Mo.

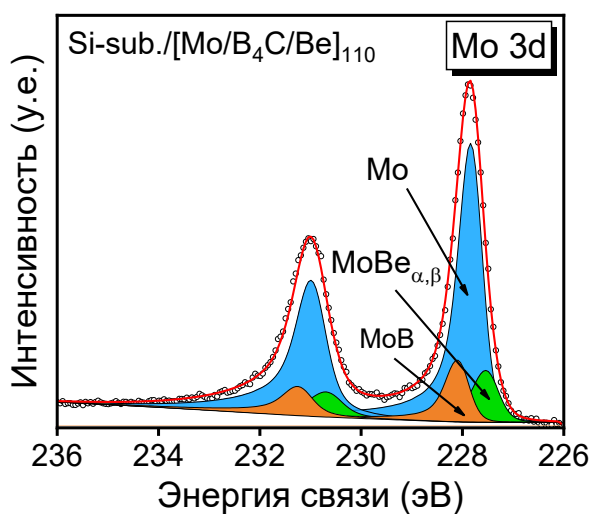
Анализ экспериментальных и разложенных фотоэлектронных спектров Мо 3d прямой структуры Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> (рисунке 4.13.) указывает на снижение содержания бериллидов молибдена на межфазной границе, компенсируемое формированием MoB.



**Рисунок. 4.11.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры B 1s многослойных структур Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>.



**Рисунок. 4.12.** экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Be 1s линии (a) прямых многослойных структур Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>, а также (b) обратной модельной структуры Si-подл./[Be/Mo]<sub>3</sub> и многослойной структуры Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>.



**Рисунок. 4.13.** Экспериментальный и разложенный фотоэлектронный спектры Mo 3d Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>.

#### **4.6. Влияние состава и протяженности межслоевой области на оптические свойства многослойных рентгеновских зеркал.**

Проведённый в предыдущих параграфах фазово-химический анализ многослойных рентгеновских зеркал на основе пар Mo/Si и Mo/Be позволил установить состав и протяженность межслоевых областей всех зеркал и установить возможность влияния на него путем введения барьерного слоя в зависимости от материала. Все исследования были проведены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Следует отметить, что полученная информация в сочетании с результатами измерений пикового коэффициента отражения методом рефлектометрии позволяет сформулировать определенные положения о механизмах формирования межслоевых областей в МРЗ с барьерными слоями.

В таблицах 4.1. приведены экспериментальные и теоретические коэффициенты отражения многослойных зеркал на основе пар Mo/Si и Mo/Be с различными барьерными слоями. Стоит отметить, что теоретическое отражение считалось для модели зеркала, где материал барьерного слоя заменялся на материал разделителя. Параметр  $\Gamma$ , представляющий собой отношение между экспериментальным и теоретическим коэффициентом отражения, позволяет дать оценку эффективности использования определенного барьерного слоя. Введенный параметр  $\Gamma$  учитывает различие в коэффициентах отражения зеркал, оптимизированных под разные длины волны.

**Таблица. 4.1.** Экспериментальные и теоретические коэффициенты отражения МРЗ [Mo/Si]<sub>50</sub> и [Mo/Be]<sub>110</sub> с барьерными слоями в геометрии нормального падения.

Структура	Период, nm	Толщины слоев, nm	R <sub>exp</sub> , %	R <sub>theo</sub> <sub>r</sub>	Γ = R <sub>exp</sub> /R <sub>theor</sub>
Si-подл./[Mo/Si] <sub>50</sub>	6.9	Si: 3,8	65.9 [85]	73.5	0.897
		Mo: 3,1			
Si-подл./[Mo/Si/B <sub>4</sub> C] <sub>50</sub>	6.91	Si: 3.64	66.5 [85]	73.6	0.904
		Mo: 2.94			
		B <sub>4</sub> C: 0.33			
Si-подл./[Mo/Be/Si/B <sub>4</sub> C] <sub>50</sub>	6.88	Be: 0.3	<b>67.6</b> [85]	74	<b>0.914</b>
		Si: 3.45			
		Mo: 2.8			
		B <sub>4</sub> C: 0.33			
Si-подл./[Mo/B <sub>4</sub> C/Si] <sub>50</sub>	7.3	Si: 4.19	67.7	72.7	0.931
		B <sub>4</sub> C: 0.3			
		Mo: 2.81			
Si-подл./[Mo/Be/Si] <sub>50</sub>	7.38	Si: 4.13	65.4	72.5	0.902
		Be: 0.4			
		Mo: 2.85			
Si-подл./[Mo/Be] <sub>110</sub>	5.67	Be: 3,44	69.7 [21]	76.3	<b>0.913</b>
		Mo: 2,23			
Si-подл./[Mo/Be/B <sub>4</sub> C] <sub>110</sub>	5.75	Be: 3.34	67.6 [21]	75.7	0.893
		Mo: 2.05			
		B <sub>4</sub> C: 0.36			
Si-подл./[Mo/Be/Si] <sub>110</sub>	5.85	Be: 3.04	66.5 [21]	75.2	0.884
		Si: 0.48			
		Mo: 2.33			
Si-подл./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be] <sub>110</sub>	5.6	Be: 3	<b>70.2</b>	76.8	<b>0.914</b>
		Mo: 2.3			
		B <sub>4</sub> C: 0.3			
Si-подл./[Mo/Si/Be] <sub>110</sub>	5.74	Be: 3.0	57.3	64.5	0.888
		Si: 0.33			
		Mo: 2.4			

Совместный анализ результатов фотоэлектронных измерений и измерений отражательной способности зеркал приводит к следующим выводам:

а) введение барьерного слоя карбида бора на границе Si-на-Mo является более эффективным с точки зрения совершенствования оптических свойств, не смотря на тот факт, что данная граница, менее протяженная в системах без прослойки, чем противоположная. Более богатый состав на границе Si-на-Mo с прослойкой карбида бора по сравнению с противоположной границей, позволяет сделать вывод о низком перемешивании на этой границе.

б) введение барьерного слоя бериллия на границе Si-на-Mo приводит к существенному росту отражательной способности, и демонстрирует свою эффективность благодаря тому, что полученный бериллид  $\text{MoBe}_{12}$  не взаимодействует с материалом разделителя – кремнием, что также приводит к сокращению диффузии молибдена в кремний.

в) как видно из таблицы 4.1. внесение различных прослоек на границу Mo-на-Be не приводит к росту отражательной способности. Бериллий практически не образует соединений с нанесенными на него барьерными слоями, которые потом полностью взаимодействуют с молибденом. С точки зрения коллективной интерференции, именно сокращение химических соединений материала отражателя с материалом разделителя/барьера приводит к росту отражательной способности. Однако, стоит отметить, что бериллий взаимодействует с продуктами реакций молибдена и барьерных слоев.

г) внесение антидиффузионных слоёв на границу Be-на-Mo приводит к сокращению  $\text{MoBe}_{12}$  на границе Be-на-Mo и сокращению  $\text{MoBe}_2$  на границе Mo-на-Be. Влияние внесения прослойки на противоположную границу можно объяснить влиянием на рост пленки бериллия, наносимого поверх прослойки. В последних работах [102,104] методом комбинационного рассеяния была показано поликристалличность тонкой пленки бериллия и рост размера зерна с ростом толщины пленки бериллия. Сокращение межслоевой области Be-на-Mo приводит к росту размера кристаллического зерна, что влияет на

поверхностную энергию бериллия и сокращает взаимодействие с молибденом [183].

д) низкая эффективность барьерных слоев при нанесении на границу Mo-Si(Вe) объясняется большой глубиной проникновения молибдена как в материал разделителя, так и в материал барьерного слоя. Барьерный слой не препятствует образованию соединений Mo и Si(Вe) в силу того, что его толщина меньше, чем средняя глубина проникновения. Увеличение толщины барьерного слоя ограничено ростом потерь на поглощение.

#### 4.7. Выводы к главе

- i) Введение барьерного слоя на межфазной границе многослойной системы Mo/Si:
  - (a) Введение Вe барьерного слоя приводит к образованию бериллида молибдена  $\text{MoVe}_{12}$  на обеих границах и не предотвращает образование силицида молибдена.
  - (b) Введение  $\text{В}_4\text{С}$  барьерного слоя приводит к образованию бориды молибдена и карбида кремния на обеих границах, а также к образованию карбида молибден на границе Si-на-Mo.
  - (c) Введение барьерных слоев (и карбида бора, и бериллия) уменьшает образование дисилицида на границе Mo-на-Si.
- ii) Введение барьерного слоя на межфазной границе многослойной системы Mo/Вe:
  - (a) Введение Si барьерного слоя на границе Вe-на-Mo уменьшает содержание обоих бериллидов ( $\text{MoVe}_{12}$  и  $\text{MoVe}_2$ ) в структуре.
  - (b) Введение Si барьерного Mo-на-Вe уменьшает содержание дибериллида молибдена на границе.
  - (c) Введение барьерного слоя  $\text{В}_4\text{С}$  частично препятствует формированию бериллидов  $\text{MoVe}_2$  и  $\text{MoVe}_{12}$ , уменьшая их содержание, на обеих границах раздела, компенсируя формированием MoB;

- (d) Введение барьерного слоя способствует образованию карбида бериллия  $\text{Be}_2\text{C}$  на обеих границах раздела и способствует формированию  $\text{Be}_x\text{V}_y$  на границе Ве-на-Мо.
- iii) Нанесение барьерных слоев на границе Мо-на-Si(Be) не приводит к существенным изменениям оптических свойств систем, поскольку в этом случае барьерный слой не препятствует образованию соединений Мо и Si(Be) в силу его маленькой толщины. Увеличение толщины барьерного слоя ограничено ростом потерь на поглощение.



## **Глава 5. Влияние температурного режима на состав межслоевой области Mo/Be МРЗ без/с барьерными слоями.**

Исследование температурной зависимости свойств многослойных рентгеновских зеркал представляет интерес по двум основным причинам. В первую очередь, нагрев зеркал происходит в реальных экспериментах (например, с использованием лазеров на свободных электронах). Во-вторых, отжиг многослойных систем во время синтеза и после позволяет стабилизировать физические свойства, а иногда их и улучшить. Так, например, отжиг является одним из методов снятия остаточных напряжений, которые могут привести к изгибу подложки или расслоению пленки [184]. Однако, нагревание до высоких температур приводит, как правило, к падению отражательной способности зеркал [11,39,41,43,44,50–57,185–187] из-за увеличения тепловой диффузии [13], которая в конечном счете приводит к нарушению периодической структуры многослойных зеркал, что делает их непригодными для использования. Барьерные слои, предотвращающие диффузию в многослойном зеркале, используются и для повышения термической стабильности. Так, например, барьерные слои В<sub>4</sub>С увеличивают термическую стабильность зеркала Mo/Si с 150 °С до 400 °С [54]. В этой главе предлагается исследовать изменения состава межслоевых областей многослойного зеркала Mo/Be с/без барьерных слоев в зависимости от температуры отжига методом фотоэлектронной спектроскопии, поскольку термическая стабильность подобных систем не изучена. Более того, вызывает большой интерес проведение совместного анализа зависимости состава межслоевой области, полученной на основе фотоэлектронных спектров, и зависимости пикового коэффициента отражения многослойных зеркал от температуры отжига.

## 5.1. Исследование изменения состава межслоевой области методом РФЭС МРЗ Mo/Be без/с барьерными слоями.

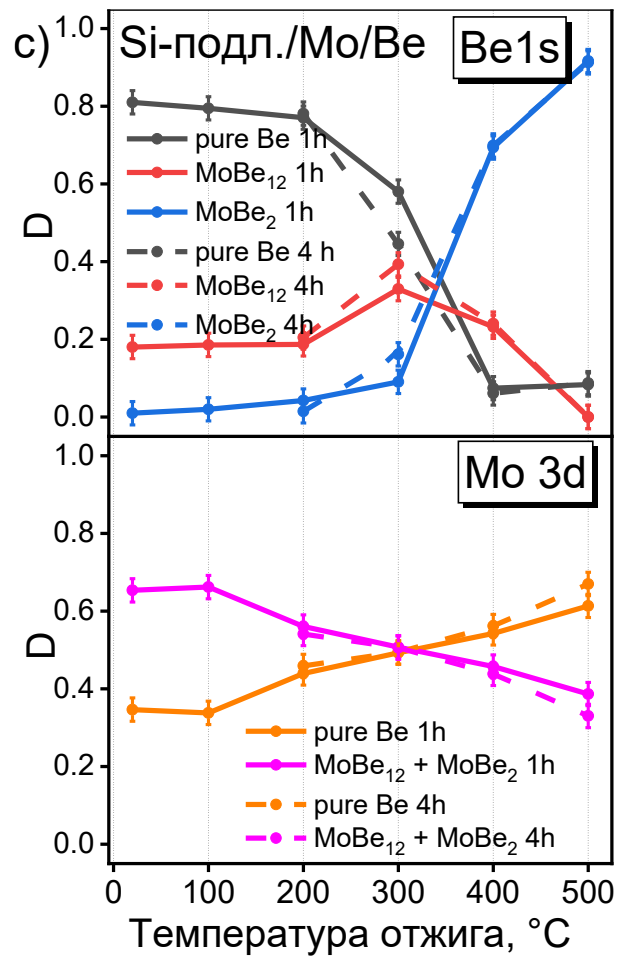
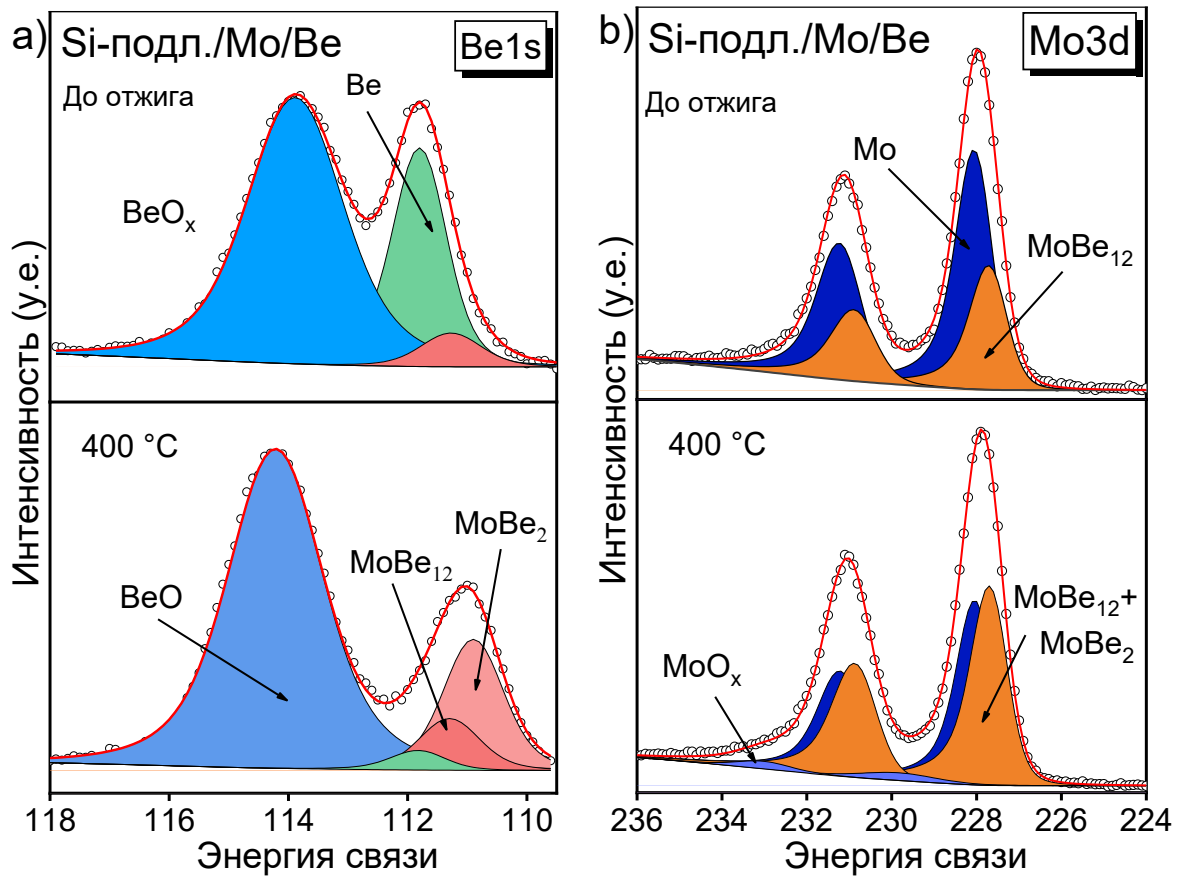
В данной части работы представлены результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии прямых и инверсных многослойных структур, отожжённых при различных температурах. Будут рассмотрены зеркала с прямым Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>, Si-подл./[Mo/W<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и инверсным порядком напыления Si-подл./[Be/W<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>. По аналогии с Главой 3, для корректного анализа фотоэлектронных спектров многослойных зеркал будут проанализированы спектры модельных бислойных структур Si-подл./Mo/Be и Si-подл./Be/Mo, отожжённых при различных температурах.

### 5.1.1. Бислой Si-подл./Mo/Be и МРЗ Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>

Образцы однопериодной модельной системы Mo/Be были отожжены в вакууме в течении 1 и 4 часов при температурах от 100 °С до 500 °С. На рисунке 4.1.1. представлены экспериментальные и разложенные спектры Be 1s и Mo 3d бислоя Si-подл./Mo/Be до отжига и после отжига в течение часа при температуре T = 400° С. Анализ спектров Be 1s выявляет заметные изменения в спектрах после отжига системы: i) резко уменьшается содержание чистого бериллия; ii) в спектре появляется сигнал от бериллида MoBe<sub>2</sub> несмотря на его отсутствие на границе Be-на-Mo в неотожжённой двухслойной системе. Те же тенденции прослеживаются в спектрах Mo 3d, где также образовался бериллид MoBe<sub>2</sub> после отжига системы. Зависимости отношения интегральных интенсивностей каждого установленного компонента D (Be 1s спектр: чистый Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub>; Mo 3d спектр: чистый Mo, MoBe<sub>12</sub>+ MoBe<sub>2</sub>) к сумме компонентов бериллидов MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> и чистого бериллия (или чистого молибдена) от температуры отжига и времени отжига продемонстрированы на рисунке 5.1 с. При рассмотрении данных зависимостей мы не учитываем вклад оксидной компоненты бериллия в спектр Be 1s, так как он практически не

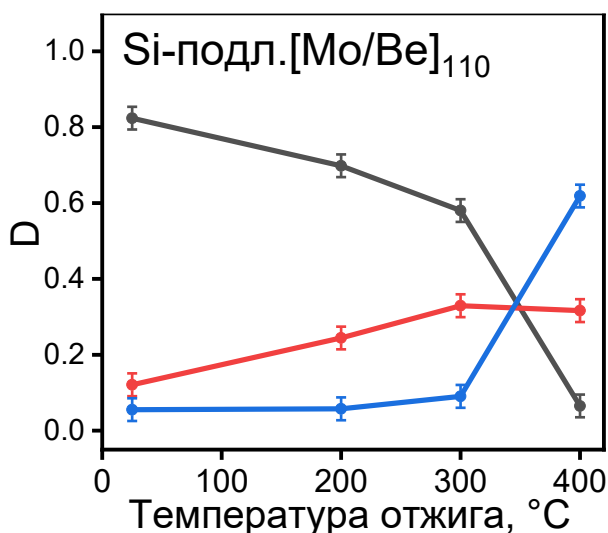
меняется с ростом температуры отжига. Анализ построенных зависимостей показывает, что даже небольшой нагрев системы до 100 °С приводит к снижению содержания чистого бериллия Ве и увеличению вклада дибериллида  $\text{MoVe}_2$  в систему. При дальнейшем повышении температуры до 300 °С наблюдается постепенное увеличение вклада  $\text{MoVe}_2$ . После 300 °С содержание  $\text{MoVe}_2$  резко возрастает и достигает значения вклада 90% при 500 °С. Фактически, при 500 °С вся межфазная зона образована бериллидом  $\text{MoVe}_2$ .

Эту же тенденцию можно проследить и в спектрах Mo 3d (рис. 5.1 б). Повышение температуры отжига приводит к плавному увеличению вклада компоненты  $\text{MoVe}_{12} + \text{MoVe}_2$ . При температуре 500 °С вклад компоненты металлического молибдена составляет около 40%, что свидетельствует о неполном перемешивании с бериллием. Низкое содержание сигнала от чистого бериллия при высоких температурах отжига можно объяснить тем, что часть пленки бериллия шла на формирование поверхностного оксида. Около 1,3 нм от слоя бериллия толщиной 3,5 нм необходимо для образования поверхностного оксида толщиной 2 нм, который практически не растет с увеличением температуры отжига. Следует также отметить, что продолжительность отжига практически не влияет на состав межфазной области по сравнению с ростом температуры: отжиг в течение четырех часов незначительно увеличивает изменение соотношения интенсивностей бериллидных компонентов в обоих спектрах. Более того, в работе [186] показано, что зависимость коэффициента отражения от времени отжига при отжиге свыше 2 часов имеет слабую линейную зависимость. Исходя из этого, далее будем рассматривать все системы только после отжига при различных температурах в течение одного часа.



**Рисунок. 5.1.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Ве 1s (a) и Мо 3d (b), полученные от бислоя Si-подл./Mo/Ве до и после отжига в течение одного часа при температуре  $T = 400$  °С. (c) Зависимости отношения интегральных интенсивностей каждого установленного компонента (Ве 1s спектр: чистый Ве,  $\text{MoVe}_{12}$ ,  $\text{MoVe}_2$ ; Мо 3d спектр: чистый Мо,  $\text{MoVe}_{12} + \text{MoVe}_2$ ) к сумме компонентов бериллидов  $\text{MoVe}_{12}$ ,  $\text{MoVe}_2$  и чистого бериллия (или чистого молибдена) от температуры отжига и времени отжига. Обозначения: c) серая линия - чистый Ве, красная линия -  $\text{MoVe}_{12}$ , синяя линия -  $\text{MoVe}_2$ ; фиолетовая линия -  $\text{MoVe}_{12} + \text{MoVe}_2$ , оранжевая линия - чистый Мо. Сплошная линия - 1-часовой отжиг; штриховая линия - 4-часовой отжиг.

На рисунке 5.2 показана зависимость отношения интегральных интенсивностей компонентов чистого Ве,  $\text{MoVe}_{12}$ ,  $\text{MoVe}_2$  к сумме компонентов бериллидов  $\text{MoVe}_{12}$ ,  $\text{MoVe}_2$  и чистого бериллия от температуры в спектре Ве1s для многослойной структуры Si-подл./[Mo/Ве]<sub>110</sub>. Как было отмечено ранее, фотоэлектронные спектры, полученные при энергии возбуждающих фотонов 1486,6 эВ и эмиссии 0°, дают информацию, по крайней мере, о первом периоде структуры и межфазном слое между первым и вторым периодами. Это означает, что полученные спектры представляют собой суперпозицию сигналов от обоих интерфейсов (Мо-на-Ве и Ве-на-Мо). Анализ зависимостей, представленных на рис 5.2, указывает на увеличение содержания компонента  $\text{MoVe}_2$  в спектре Ве 1s после отжига при температурах выше 200 °С. Можно сделать вывод, что температуры ниже 200 °С не вызывают образования бериллида  $\text{MoVe}_2$  ни на одной из границ раздела (Мо-на-Ве или Ве-на-Мо).



**Рисунок 5.2.** Зависимость отношения интегральных интенсивностей компонент Be, MoBe<sub>12</sub> и MoBe<sub>2</sub> и суммы компонентов Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> в спектре Be 1s линии от температуры отжига в течение одного часа для МРЗ Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>. Обозначения: серая линия - чистый Be, красная линия - MoBe<sub>12</sub>, синяя линия - MoBe<sub>2</sub>.

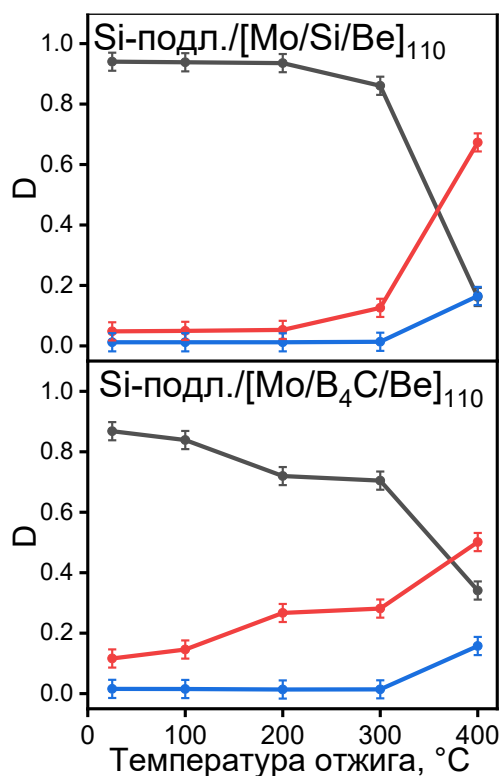
### 5.1.2. Многослойные зеркала Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/V<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>

На рисунке 5.3. показана зависимость отношения интегральных интенсивностей между компонентами чистого Be, MoBe<sub>12</sub> или MoBe<sub>2</sub> и его суммы для многослойных систем с барьерными слоями Si-подл./[Mo/V<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> или Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub>. Некоторые сателлиты оксидов, боридов и карбидов были исключены из рассмотрения из-за малости их интенсивности. Рассмотрение спектров Mo 3d не представляет особого интереса из-за невозможности разделения бериллидов MoBe<sub>2</sub> и MoBe<sub>12</sub> в этом случае.

Примечательно, что бериллид MoBe<sub>2</sub> практически не обнаруживается в обеих системах до 300 °C. При дальнейшем повышении температуры в обеих системах образуется незначительное количество MoBe<sub>2</sub>. Что касается MoBe<sub>12</sub>, то в системе Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> обнаруживается лишь небольшое количество бериллида до температур 200 °C и только после 300 °C было обнаружено резкое увеличение содержания бериллида MoBe<sub>12</sub>. Можно сделать вывод, что введение слоя кремния практически предотвращает образование

обоих бериллидов до 300 °С, тем самым повышая термическую стабильность структуры. Описанное формирование межфазной зоны в системе Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> хорошо согласуется с теоретическим рассмотрением формирования межфазной области, приведенной в Главе 4.

Что касается системы Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>, регистрируемое количество бериллида MoBe<sub>12</sub> присутствует в этой системе даже при комнатной температуре. С повышением температуры наблюдается постепенное увеличение содержания MoBe<sub>12</sub>. Анализ В 1s спектров системы Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> в Главе 4 показывает образование компоненты Be<sub>x</sub>V<sub>y</sub> на границе Be-на-Mo. Компоненты MoBe<sub>12</sub> и Be<sub>x</sub>V<sub>y</sub> имеют близкие по значению энергии связи, поэтому в спектре многослойной системе Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> они описываются обще компонентной. Постепенный рост этого общего компонента в значительной степени связан с образованием бериллида молибдена MoBe<sub>12</sub>, поскольку количество карбида бора, нанесенного в качестве тонкого барьерного слоя, недостаточно для образования большего количества бериллия во время отжига. С точки зрения теоретических расчетов удельных энергий реакций образование бориды молибдена при термодиффузии предпочтительнее образования бориды бериллия. Таким образом, можно сделать вывод, что барьерный слой В<sub>4</sub>С полностью предотвращает образование MoBe<sub>2</sub> на границе Be-на-Mo до 300 °С, но провоцирует образование MoBe<sub>12</sub> с ростом температуры отжига. Учет образования границы раздела в результате введения барьерного слоя на границе раздела Mo-на-Be осложняется наличием окисления как верхнего слоя, так и слоя бериллия, расположенного под слоем молибдена. В связи с этим необходимо обратить особое внимание на процесс окисления рассматриваемых структур.



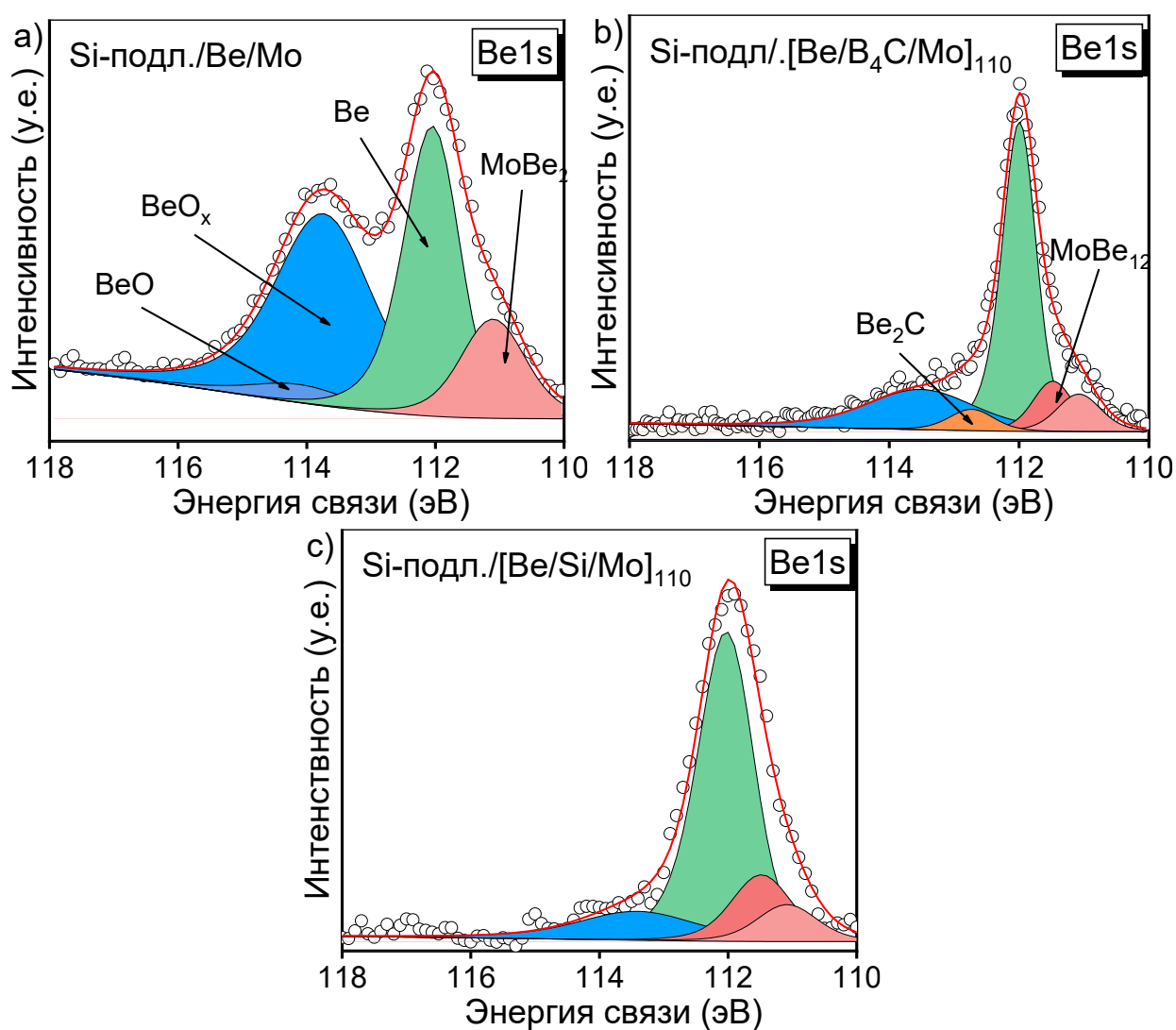
**Рисунок 5.3.** Зависимость отношения интегральных интенсивностей компонентов Be, MoBe<sub>12</sub> и MoBe<sub>2</sub> и суммы компонентов Be, MoBe<sub>12</sub> и MoBe<sub>2</sub> от температуры отжига в течение одного часа для многослойной структуры Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>. Обозначения: серая линия - чистый Be, красная линия - MoBe<sub>12</sub>, синяя линия - MoBe<sub>2</sub>.

### 5.1.3. Окисление слоя Be под слоем Mo

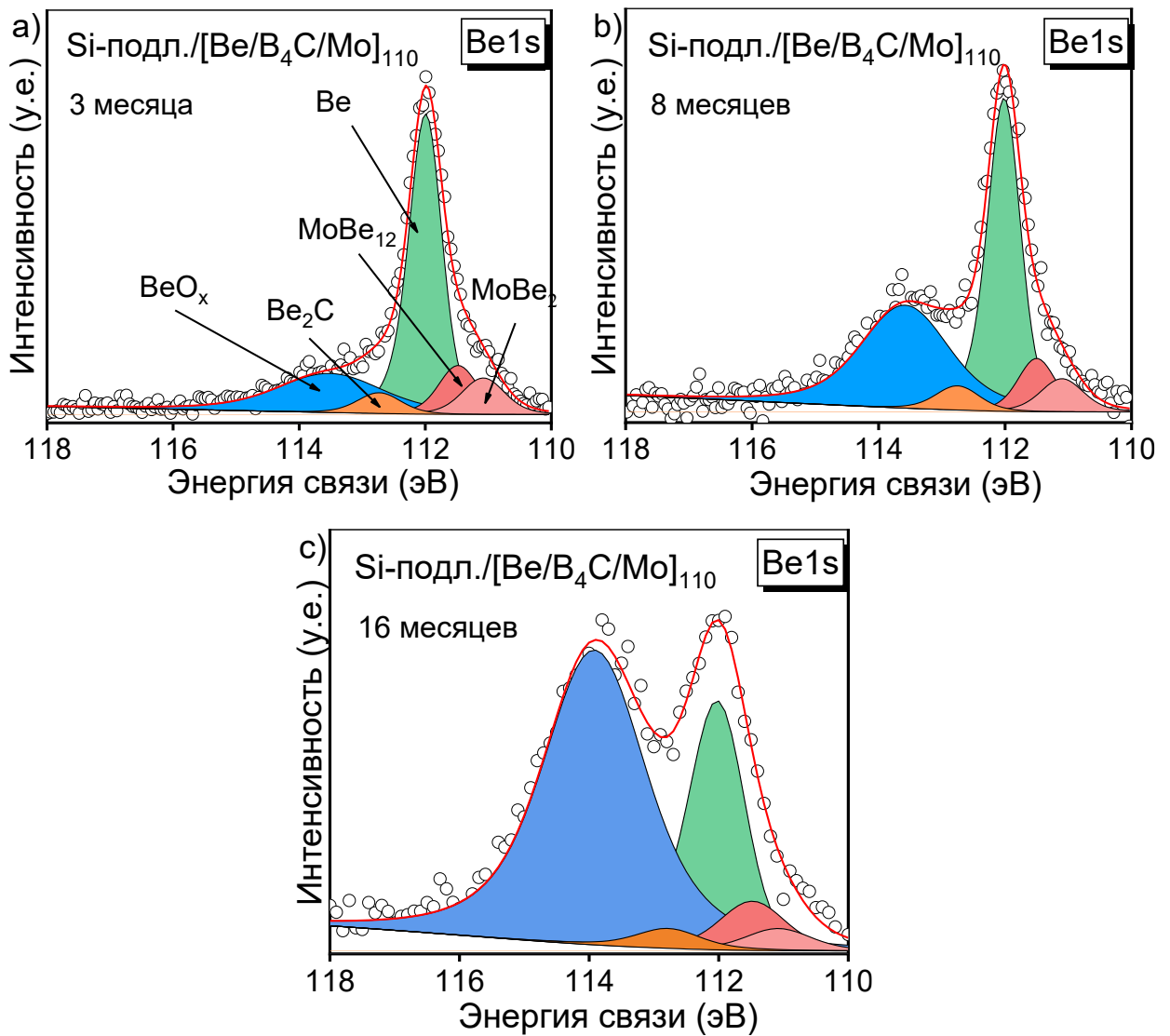
Окисление слоя молибдена из атмосферы в многослойных структурах Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> до и после отжига рассматривалось в зависимости от времени и температуры отжига. Как было отмечено ранее в Главе 4 введение барьерного слоя независимо от его материала в значительной степени предотвращает образование MoBe<sub>2</sub> в инверсных системах, в то же время формируя бериллид MoBe<sub>12</sub>. В свою очередь анализ спектров на рисунке 5.3. позволяет также предположить введение барьерного слоя независимо от его материала приводит к значительному снижению содержания оксида бериллия в приповерхностной области обеих систем. Можно предположить, что барьерный слой частично



защищает бериллиевый слой от окисления. Чтобы проследить динамику окисления структуры во времени, рассмотрим многослойную структуру Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>, измеренную через 3, 8 и 16 месяцев после синтеза (рис. 5). Спектры измерены в лабораторном модуле ESCA в НИЦ Курчатовский институт (через 3 и 8 месяцев), что обеспечивает более высокое спектральное разрешение по сравнению со спектрометром Thermo Scientific Escalab 250xi (через 16 месяцев).

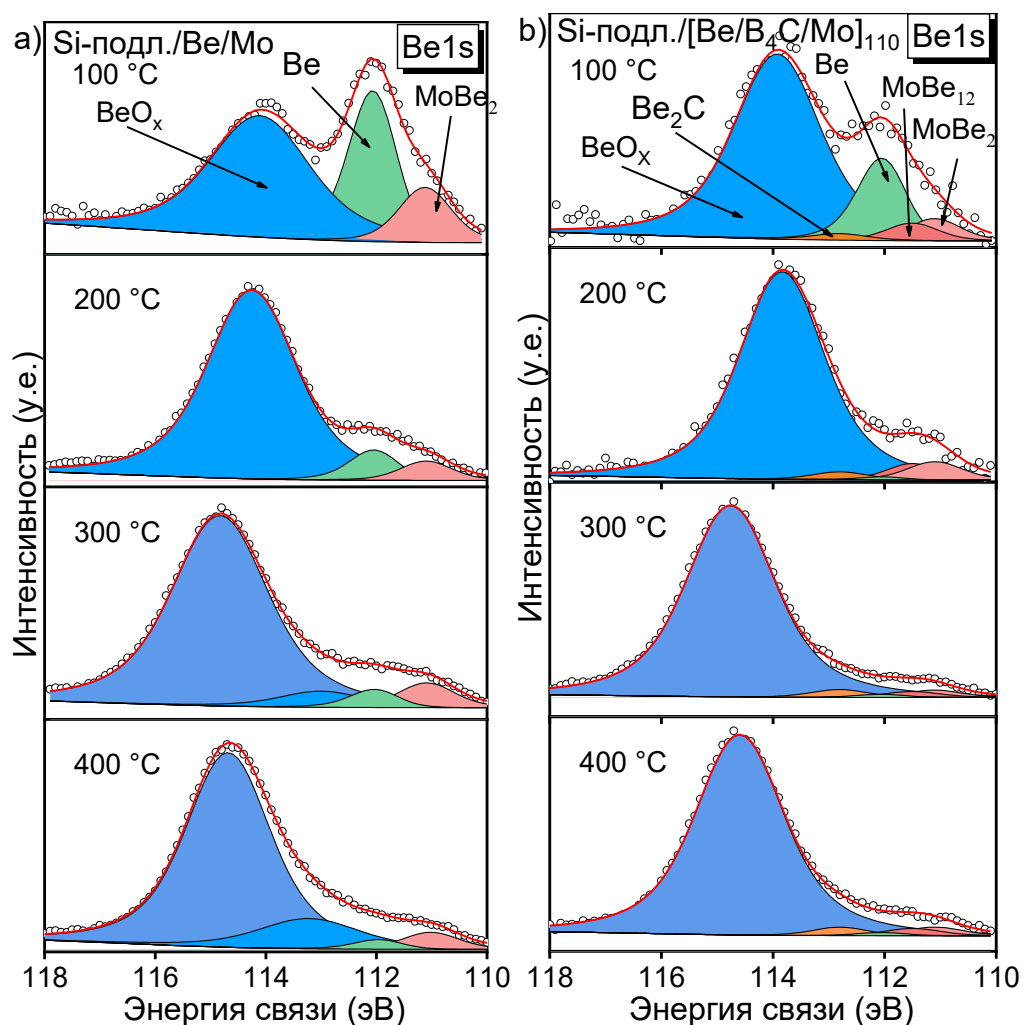


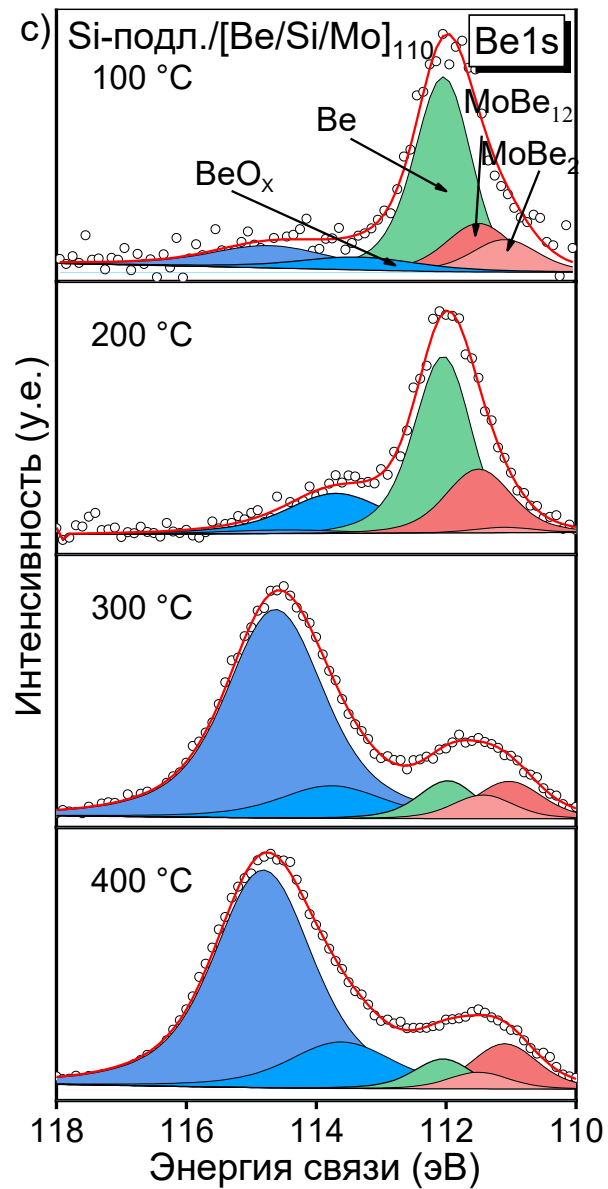
**Рисунок 5.4.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Be 1s, измеренные для (a) Si-подл./Be/Mo, многослойных зеркал (b) Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> и (c) Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> через 3 месяца после осаждения. Фотоэлектронные спектры Be 1s Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> были измерены с помощью оборудования, обеспечивающего более высокое спектральное разрешение по сравнению с другими спектрами на этом рисунке.



**Рисунок 5.5.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Be 1s, измеренные для многослойных структур Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> после (a) 3, (b) 8 и (c) 16 месяцев осаждения. Фотоэлектронные спектры Be 1s Si-подл./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> через 3 и 8 месяцев были измерены с помощью оборудования, обеспечивающего более высокое спектральное разрешение по сравнению с другими спектрами на данном рисунке.

Совместный анализ спектров на рисунке 5.5 показывает непрерывное окисление слоя бериллия, находящегося под слоем молибдена с течением времени. Аналогичный эффект наблюдался в системах Be/W [175]. В этой работе был предложен механизм окисления, согласно которому: i) на начальной стадии окисления слой Mo окисляется из атмосферы с образованием не защищающего слоя  $\text{MoO}_3$ , толщина которого со временем значительно увеличивается, в том числе и субоксидов под ним; ii) образование чистого Mo и  $\text{BeO}_x$  происходит, когда оксиды становятся достаточно толстыми и достигают  $\text{MoBe}_2$ , образующегося на границе раздела Mo-на-Be; iii) наконец, в соответствии с механизмом Кабрера-Мотта [188] ионы Be диффундируют через слой  $\text{BeO}_x$  к границе раздела Mo-на-Be, что затем приводит к взаимодействию Mo и Be с образованием  $\text{MoBe}_2$ . Этот цикл продолжается до полного окисления слоя Be или образования толстого  $\text{BeO}_x$ , препятствующего диффузии ионов Be.

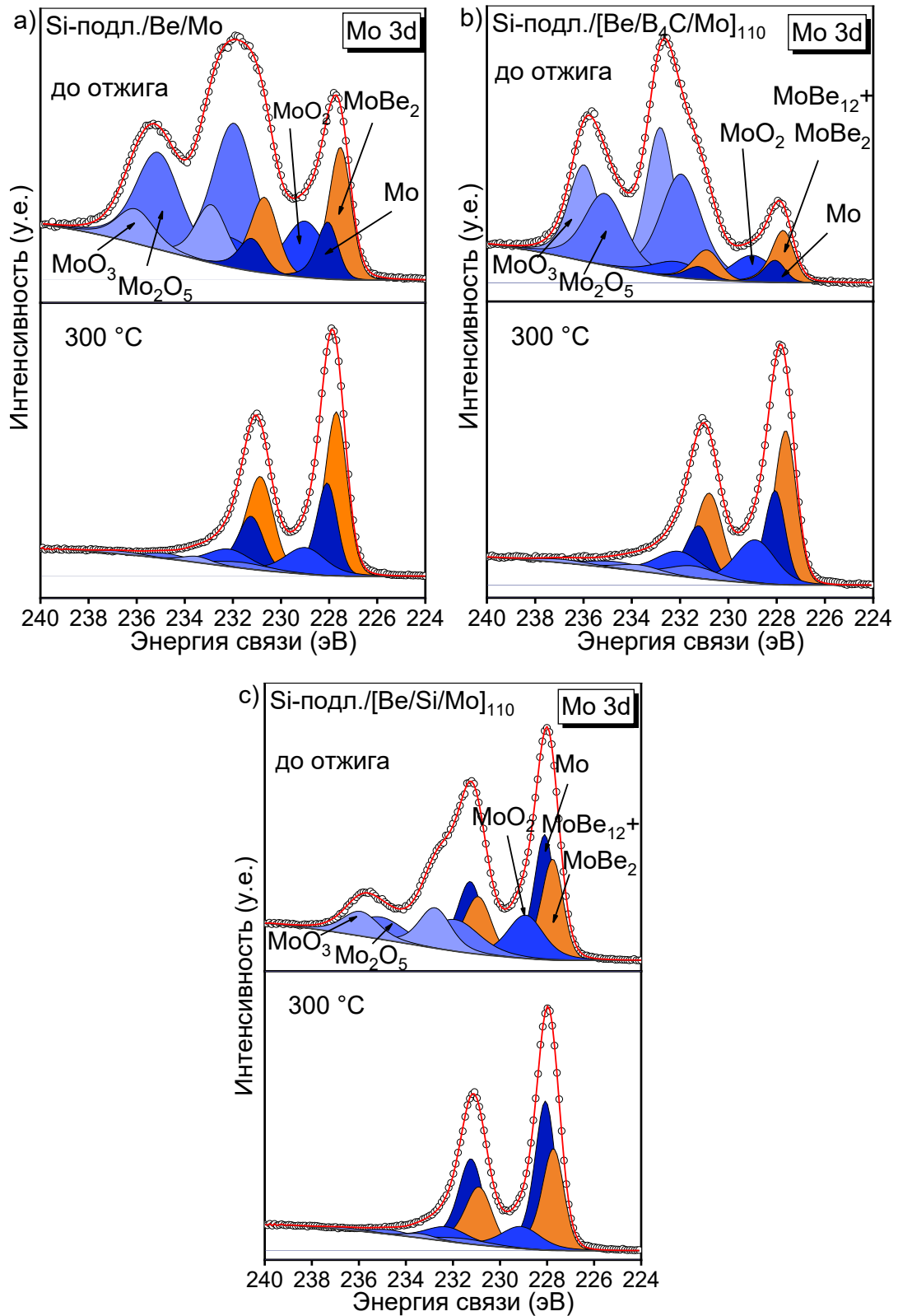




**Рисунок 5.6.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Be 1s измеренные для (а) бислоя Si-подл./Be/Mo и (б) многослойной структуры Si-подл./[Be/V<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> через 8 месяцев после синтеза и (с) многослойной структуры Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> через 3 месяца после синтез.

Влияние температуры отжига на процесс окисления системы Si-подл./[Be/Mo]<sub>n</sub> без/с барьерным слоем можно проследить в фотоэлектронных спектрах Be 1s, показанных на рисунке 5.6. Анализ спектров Be 1s Si-подл./Be/Mo структуры указывает на непрерывное окисление слоя бериллия при повышении температуры и его почти полное окисление при 300 °С. Введение барьерного слоя между слоями молибдена и бериллия по-разному влияет на процесс окисления в зависимости от продолжительности пребывания системы в атмосфере воздуха. Можно сделать вывод, что кремниевый барьерный слой предотвращает окисление в системе до 300 °С. В то же время отжиг сильно окисленной системы Si-подл./[Be/W<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> не приводит к восстановлению структуры, а, наоборот, усиливает процесс окисления.

Анализ Mo 3d спектров исходного бислоя Si-подл./Be/Mo (рисунок 5.7) показывает значительное уменьшение содержания триоксида и субоксидов молибдена с повышением температуры отжига, что можно объяснить: i) взаимодействием оксидов молибдена и бериллидов молибдена с последующее окисление слоя бериллия под слоем молибдена; ii) испарение оксидов молибдена с поверхности, поскольку триоксид и диоксид являются газообразными во время отжига [189]. Введение барьерного слоя (многослойные зеркала Si-подл./[Be/W<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> и Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>) не защищает слой бериллия от процесса окисления при повышении температуры отжига. Окисление слоя молибдена не происходит при температурах выше 300 °С. Анализ фотоэлектронных спектров В 1s и Si 2p не обнаруживает изменений энергетического положения и формы фотоэлектронных линий в процессе отжига, что свидетельствует о сохранении их состава



**Рисунок 5.7.** Экспериментальные и разложенные фотоэлектронные спектры Mo 3d измеренные для (а) бислоя Si-подл./Be/Mo и (б) многослойной структуры Si-подл./[Be/V<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> через 8 месяцев после синтеза и (с) многослойной структуры Si-подл./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> через 3 месяца после синтез.

## 5.2. Исследование оптических свойств и изменения структуры многослойных зеркал Mo/Be с/без барьерных слоев методом рентгеновской рефлектометрии

### 5.2.1. Влияние термического отжига на оптические свойства многослойных зеркал Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> с и без зеркал

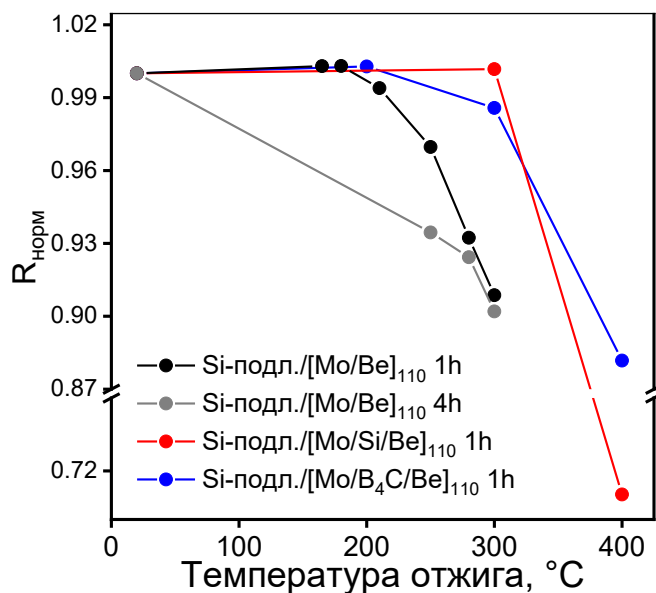
На рисунке 5.8 приведены зависимости нормированной отражательной способности ( $R_{\text{норм}}$ ) зеркал Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>, Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> в геометрии нормального падения (при угле отражения 88°) от температуры отжига зеркала. Проведенное измерение отражательной способности зеркал Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> установило, что отжиг в течение 1 часа при температуре до 200°C приводит к незначительному улучшению отражательной способности зеркала (на величину около 1% относительно не отожжённого зеркала), однако отжиг при больших температурах до 300°C в течение часа уменьшает отражательную способность на 6% и длительный отжиг в течение четырёх часов при температуре до 300°C уменьшает отражательную способность на 10%. Таким образом, отжиг зеркал Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> значительно уменьшает отражательную способность. Увеличение времени отжига до 4 часов [187] не приводит к более заметному падению отражательной способности зеркала.

Отжиг системы Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> в течении часа при 200°C так же приводит к незначительному росту отражательной способности (в абсолютном соотношении до 70,4%, что является рекордом для систем Mo/Be на длине волны 11.3 нм), при 300°C - к падению всего на 2% относительно отражательной способности не отожжённого зеркала. Отжиг системы Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> при 300°C приводит так же незначительному росту отражательной способности. При этом отжиг систем с прослойками при 400°C приводит к резкому падению отражательной способности на 29%.

Совместный анализ данных РФЭС и рефлектометрии позволяет предположить, что падение отражательной способности коррелирует с изменением строения и протяженности межслоевых областей, и в первую

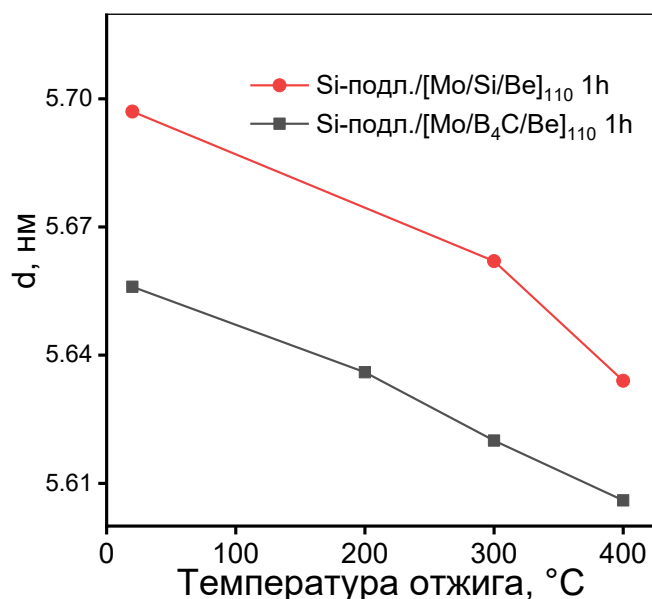
очередь с образованием бериллида молибдена  $\text{MoBe}_2$ , поскольку падение отражательной способности происходит с появлением и последующим ростом соответствующей компоненты в спектре. Введение барьерных слоев карбида бора или кремния на границу Ве-на-Мо, препятствующих образованию бериллида молибдена  $\text{MoBe}_2$ , приводит к увеличению термической стабильности зеркала с 200 °С до 300 °С.

Отражательная способность инверсных зеркал не рассматривалась в работе в зависимости от условий отжига. Исследование отражательной способности зеркал на основе Мо/Ве, отожжённых в атмосфере воздуха [186], и сравнение отражательных способностей многослойных систем Si-подл./[Мо/Ве/В<sub>4</sub>С]<sub>110</sub> (67,6% [21]) и Si-подл./[Ве/В<sub>4</sub>С/Мо]<sub>110</sub> (62%) указывают на то, что окисление приповерхностной области в инверсных системах и неэффективность барьерных слоев на границе Мо-на-Ве с точки зрения их препятствия образованию бериллида молибдена в наибольшей степени влияют на отражательную способность зеркала в широком диапазоне температур.



**Рисунок. 5.8.** Зависимости нормированного коэффициента отражения  $R_{\text{норм}}$  от температуры отжига зеркал Si-подл./[Мо/Ве]<sub>110</sub>, отожженных при времени отжига 1 ч. (чёрная кривая) и 4 ч. (серая кривая) [187]; зеркал Si-подл./[Мо/В<sub>4</sub>С/Ве]<sub>110</sub> (красная кривая) и Si-подл./[Мо/Си/Ве]<sub>110</sub> (синяя кривая), отожженных в течении 1 часа.





**Рисунок. 5.9.** Зависимость величины периода многослойных систем Si-подл./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> и Si-подл./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> от температуры отжига.

### 5.2.2. Влияние термического отжига на изменение периода многослойных зеркал Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub> с барьерными слоями.

Анализ положения максимума кривых отражения многослойных зеркал с барьерными слоями при различных температурах указывает на изменение средней величины периода рассмотренных систем. На рисунке 5.9 показаны зависимости нормированной величины периода системы в зависимости от температуры отжига, рассчитанной из положения максимума пика отражения. С ростом температуры отжига средний период системы уменьшается постепенно как в системе с одним барьерным слоем, так и с другим, что так же характерно и для многослойных систем на основе пары Mo/Si [185]. Постепенное изменение периода вероятно связано с тем, что тепловая диффузия приводит к более плотному построению атомов в аморфных пленках молибдена и бериллия. Уменьшение структурных дефектов после диффузии приводит к наблюдаемому небольшому росту отражательной способности зеркал. Дальнейшее уменьшение периода связано с диффузией молибдена и бериллия. Уменьшение периода многослойной системы также приводит к падению отражательной способности.

### 5.3. Выводы к главе

- С ростом температуры отжига наблюдается увеличение содержания бериллидов молибдена на межфазной границе Мо/Ве МРЗ вплоть до полного перемешивания молибдена с бериллием и образования дибериллида молибдена.

Введение барьерных слоев на границе Ве-на-Мо приводит к расширению диапазона рабочих температур зеркал на основе Мо/Ве.

## Заключение

В работе представлены результаты систематических исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состава и протяженности межслоевой области многослойных зеркал на основе пар материалов Mo/Si и Mo/Be без/с барьерным слоем. Исследования проводились в трёх взаимосвязанных направлениях. В первой части работы были исследованы модельные 1,2,3 – периодные системы Si-подл./[Mo/Si]<sub>n</sub> и Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> и многослойные рентгеновские зеркала Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub> и Si-подл./[Mo/Be]<sub>110</sub>. Во второй части работы проводилось исследование влияния барьерных слоев на состав и протяженность межслоевой области Mo/Si и Mo/Be многослойных зеркал. В третьей части работы была изучена термическая стабильность многослойных Mo/Be зеркал с барьерными слоями.

Исследования, представленные в главе 3, были направлены на адаптацию метода фотоэлектронной спектроскопии применительно к многослойным наноструктурам. В начале были рассмотрены хорошо изученные системы на основе пары Mo/Si. Исследование межслоевой области модельных систем Si-подл./[Mo/Si]<sub>n</sub> (n=1,2,3) указывает на образование дисилицида молибдена на обеих границах (Mo-на-Si и Si-на-Mo), но разной протяженности: протяженность MoSi<sub>2</sub> больше на границе Mo-на-Si, чем на границе Si-на-Mo. Исследование состава и протяженности межслоевой области многослойного зеркала Si-подл./[Mo/Si]<sub>50</sub> подтверждает полученные выводы. Исследование межслоевой области модельных систем Si-подл./[Mo/Be]<sub>n</sub> (n=1,2,3) демонстрирует формирование двух бериллидов разной стехиометрии: на границе Be-на-Mo образуется преимущественно MoBe<sub>12</sub>, на границе Mo-на-Be - MoBe<sub>2</sub>. Отдельно стоит отметить эффект уменьшения содержания дибериллида молибдена на границе Be-на-Mo с ростом числа периодов.

В данной части работы предполагается, что основными механизмами, влияющими на состав и протяженность межслоевой области, являются перемешивание при осаждении атомов и последующая диффузия, вызванная релаксацией поверхностной энергии. Оценка глубины проникновения атомов

молибдена в кремний (бериллий) и кремния (бериллия) в молибден хорошо согласуется с оценками протяженности межслоевых областей.

В четвертой главе проведены исследования по анализу влияния барьерных слоев [Si, Be,  $B_4C$ ] на состав межслоевых областей и оптические свойства многослойных зеркал. Изначально была проведена теоретическая оценка вероятных соединений, которые могут образоваться на границе раздела материала и разделителя с внесением сверхтонкого барьерного слоя. Затем были проанализированы продукты взаимодействия в модельных бислоях Si-подл./Be/ $B_4C$ , Si-подл./ $B_4C$ /Be, Si-подл./ $B_4C$ /Mo, Si-подл./Mo/ $B_4C$ , Si-подл./Si/Be и Si-подл./Si/Be. Последующий анализ межслоевых областей в многослойных зеркалах Mo/Si и Mo/Be позволил сделать следующие основные выводы:

- Введение барьерного слоя бериллия в многослойную систему Mo/Si приводит к образованию бериллида молибдена  $MoBe_{12}$  на обеих границах, и не предотвращает образование силицида молибдена.
- Введение  $B_4C$  барьерного слоя приводит к образованию бориды молибдена и карбида кремния на обеих границах, а также к образованию карбида молибден на границе Si-на-Mo. Введение барьерных слоев (и карбида бора, и бериллия) уменьшает образование дисилицида на границе Mo-на-Si.
- Введение барьерного слоя кремния на границе Be-на-Mo уменьшает содержание обоих бериллидов ( $MoBe_{12}$  и  $MoBe_2$ ) в системе, введение на границе Mo-на-Be приводит к уменьшению дибериллида молибдена.
- Введение барьерного слоя  $B_4C$  частично препятствует формированию бериллидов  $MoBe_2$  и  $MoBe_{12}$ , уменьшая их содержание на обеих границах раздела и компенсируя формированием MoB, способствует образованию карбида бериллия  $Be_2C$  на обеих границах раздела и способствует формированию  $Be_xV_y$  на границе Be-на-Mo.

Нанесение барьерных слоев на границе Mo-на- Si(Be) не приводит к существенным изменениям оптических свойств систем, поскольку в этом

случае барьерный слой не препятствует образованию соединений Mo и Si(W) в силу его маленькой толщины. Увеличение толщины барьерного слоя ограничено ростом потерь на поглощение. В главе 5 представлены исследования состава межслоевой области многослойных Mo/W зеркал без/с барьерным слоем в зависимости от его материала. Установлено, что с ростом температуры отжига наблюдается увеличение содержания бериллидов молибдена на межфазной границе Mo/W МРЗ вплоть до полного перемешивания молибдена с бериллием и образования дибериллида молибдена.

Анализ многослойного зеркала Mo/W без/с барьерным слоем показал, что введение барьерных слоев на границе W-на-Mo препятствует диффузии молибдена в бериллий, что приводит к расширению диапазона рабочих температур зеркала. Анализ коэффициента отражения Mo/W МРЗ показал, что введение барьерных слоев карбида бора и кремния на границу W-на-Mo, приводит к увеличению термической стабильности зеркала с 200 °С до 300 °С. Помимо этого были рассмотрены процессы окисления в система Si-подл./[W/Mo]<sub>n</sub> без/с барьерным слоем. Установлено окисление бериллия под молибденом с течением времени или ростом температуры отжига, причем введение барьерных слоев практически не препятствует процессу окисления.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю – проф. Филатовой Елене Олеговне за неоценимую помощь в обучении и проведении научно-исследовательской работы. Также автор выражает благодарность коллегам из СПбГУ – Сахоненкову С.С., Касатикову С.А., Конашуку А.С., Ревегук А.А., Королевой А.С., Пудикову Д.А., коллегам из ИФМ РАН – Чхало Н.Н., Полковникову, Смертину Р.М., Плешкову Р.С., сотруднику Гельмгольц центра в Берлине Соколову А.А, сотрудникам НИЦ «Курчатовский институт» Чумакову Р.Г. и Лебедеву А.М. за поддержку и помощь в получении результатов. Данная работа выполнена при поддержке фонда РФФИ в рамках проекта №19-02-00891А «Разработка подхода к изучению протяженности и строения интерфейсов в многослойных рентгеновских зеркалах на основе рентгеновской фотоэлектронной

спектроскопии высоких энергий» и при поддержке фонда РФФИ в рамках проекта №19-72-20125 «Управление составом и протяженностью межфазных границ в многослойных рентгеновских зеркалах с целью повышения отражательной способности зеркал».

## Список литературы

1. Wohlschlägel M. et al. Application of a single-reflection collimating multilayer optic for X-ray diffraction experiments employing parallel-beam geometry // *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41, № 1. P. 124–133.
2. Kazuaki S., Omote K. Multilayer optics for X-ray analysis // *The Rigaku journal*. 2008. Vol. 24, № 1. P. 1–9.
3. Bogachev S.A. et al. Advanced materials for multilayer mirrors for extreme ultraviolet solar astronomy // *Applied Optics*. 2016. Vol. 55, № 9. P. 2126.
4. Stearns D.G., Rosen R.S., Vernon S.P. Multilayer mirror technology for soft-x-ray projection lithography // *Applied Optics*. 1993. Vol. 32, № 34. P. 6952.
5. Spiller E., Watson I.T.J. Multilayer Mirrors For X-Ray Lithography // *MRS Proceedings*. 1993. Vol. 306. P. 121.
6. Kozhevnikov I. V., Vinogradov A. V. Multilayer x-ray mirrors // *Journal of Russian Laser Research*. 1995. Vol. 16, № 4. 343–385 p.
7. Montcalm C. et al. Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography / ed. Vladimirsky Y. 1998. P. 42.
8. Rao P.N. et al. Growth of multilayer optics for synchrotron radiation sources // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. Vol. 425, № PART 5. P. 5–9.
9. Spiller E., Stearns D., Krumrey M. Multilayer x-ray mirrors: Interfacial roughness, scattering, and image quality // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 74, № 1. P. 107–118.
10. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 90, № 2. P. 1017–1025.
11. Bruijn S. et al. In-situ study of the diffusion-reaction mechanism in Mo/Si multilayered films // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 7. P. 2707–2711.
12. Voorma H.-J. et al. Temperature induced diffusion in Mo/Si multilayer mirrors // *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 83, № 9. P. 4700–4708.
13. Chandrasekaran A. et al. Nanoscale Transition Metal Thin Films: Growth Characteristics and Scaling Law for Interlayer Formation // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 49. P. 46311–46326.
14. Pirati A. et al. The future of EUV lithography: enabling Moore's Law in the next decade / ed. Panning E.M., Goldberg K.A. 2017. P. 101430G.
15. Louis E. et al. Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications // *Progress in Surface Science*. 2011. Vol. 86, № 11–12. P. 255–294.
16. Nevot L., Pardo B., Corno J. Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry // *Revue de Physique Appliquée*. 1988. Vol. 23, № 10. P. 1675–1686.
17. Kojima I., Li B., Fujimoto T. High resolution thickness and interface roughness characterization in multilayer thin films by grazing incidence X-ray reflectivity // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355, № 1999. P. 385–389.

18. Xu J., Umehara H., Kojima I. Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 201, № 1–4. P. 208–218.
19. Maury H. et al. Non-destructive X-ray study of the interphases in Mo/Si and Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayers // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 514, № 1–2. P. 278–286.
20. Yakshin A.E. et al. Determination of the layered structure in Mo/Si multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry // *Physica B: Condensed Matter*. 2000. Vol. 283, № 1–3. P. 143–148.
21. Svechnikov M. v. et al. Influence of barrier interlayers on the performance of Mo/Be multilayer mirrors for next-generation EUV lithography // *Optics Express*. 2018. Vol. 26, № 26. P. 33718.
22. Stearns D.G., Vernon S.P., Rosen R.S. Normal-incidence x-ray mirror for 7 nm // *Optics Letters*. 1991. Vol. 16, № 16. P. 1283.
23. Chao W. et al. 20-Nm-Resolution Soft X-Ray Microscopy Demonstrated By Use of Multilayer Test Structures: Erratum // *Optics Letters*. 2003. Vol. 28, № 24. P. 2530.
24. Nakajima K. Layer structure evaluation of multilayer x-ray mirror by combination of focused ion beam etching and transmission electron microscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 1993. Vol. 11, № 6. P. 2127.
25. Bravman J.C., Sinclair R. The preparation of cross-section specimens for transmission electron microscopy // *Journal of Electron Microscopy Technique*. 1984. Vol. 1, № 1. P. 53–61.
26. Braun S. et al. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002. Vol. 41, № 6 B. P. 4074–4081.
27. Stearns D.G., Rosen R.S., Vernon S.P. Fabrication of high-reflectance Mo–Si multilayer mirrors by planar-magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1991. Vol. 9, № 5. P. 2662–2669.
28. Murakami K. et al. Characterization of molybdenum/silicon multilayers deposited by ion beam sputtering and rf magnetron sputtering / ed. Hoover R.B., Walker II A.B.C. 1993. P. 614.
29. Louis E. et al. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics // *Emerging Lithographic Technologies IV* / ed. Dobisz E.A. 2000. Vol. 3997, № October. P. 406–411.
30. Hiruma K. et al. Performance and quality analysis of Mo–Si multilayers formed by ion-beam and magnetron sputtering for extreme ultraviolet lithography // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, № 8. P. 2050–2057.
31. Montcalm C. et al. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // *Applied Optics*. 1994. Vol. 33, № 10. P. 2057.
32. Underwood J.H., Gullikson E.M., Nguyen K. Tarnishing of Mo/Si multilayer x-ray mirrors. 1993.



33. Pershyn Y.P. et al. Effect of working gas pressure on interlayer mixing in magnetron-deposited Mo/Si multilayers // *Optical Engineering*. 2013. Vol. 52, № 9. P. 095104.
34. Yu B. et al. Low-stress and high-reflectance Mo/Si multilayers for extreme ultraviolet lithography by magnetron sputtering deposition with bias assistance // *Applied Optics*. 2017. Vol. 56, № 26. P. 7462.
35. Zhao J. et al. Influence of deposition rate on interface width of Mo/Si multilayers // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 592. P. 256–261.
36. Abharana N. et al. Interface studies of Mo/Si multilayers with carbon diffusion barrier by grazing incidence extended X-ray absorption fine structure // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2019. Vol. 673, № January. P. 126–135.
37. Zameshin A.A. et al. Angular and Spectral Bandwidth of Extreme UV Multilayers Near Spacer Material Absorption Edges // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. Vol. 19, № 1. P. 602–608.
38. Andreev S. et al. Multilayer optics for XUV spectral region: technology fabrication and applications // *Open Physics*. 2003. Vol. 1, № 1.
39. Nedelcu I. et al. Temperature-dependent nanocrystal formation in Mo Si multilayers // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007. Vol. 76, № 24. P. 1–8.
40. Braun S. et al. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002. Vol. 41, № 6 B. P. 4074–4081.
41. Nyabero S.L. et al. Thermally induced interface chemistry in Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayered films // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 5.
42. Bruijn S. et al. Ion assisted growth of B<sub>4</sub>C diffusion barrier layers in Mo/Si multilayered structures // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111, № 6.
43. Nedelcu I. et al. Thermally enhanced interdiffusion in MoSi multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103, № 8.
44. Nedelcu Ii. et al. Microstructure of Mo/Si multilayers with B<sub>4</sub>C diffusion barrier layers // *Applied Optics*. 2009. Vol. 48, № 2. P. 155–160.
45. Maury H. et al. Interface characteristics of Mo/Si and B<sub>4</sub>C/Mo/Si multilayers using non-destructive X-ray techniques // *Surface Science*. 2007. Vol. 601, № 11. P. 2315–2322.
46. Jonnard P. et al. Physico-chemical and X-ray optical characterizations of a Mo/Si multilayer interferential mirror upon annealing // *Surface Science*. 2005. Vol. 589, № 1–3. P. 164–172.
47. Gautier J. et al. Study of normal incidence of three-component multilayer mirrors in the range 20–40 nm // *Applied Optics*. 2005. Vol. 44, № 3. P. 384.
48. de Rooij-Lohmann V.I.T.A. et al. Chemical interaction of B<sub>4</sub>C, B, and C with Mo/Si layered structures // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108, № 9.
49. Bajt S. Improved reflectance and stability of Mo-Si multilayers // *Optical Engineering*. 2002. Vol. 41, № 8. P. 1797.

50. Takenaka H., Kawamura T. Thermal stability of Mo/C/Si/C multilayer soft X-ray mirrors // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1996. Vol. 80. P. 381–384.
51. de Rooij-Lohmann V.I.T.A. et al. Reduction of interlayer thickness by low-temperature deposition of Mo/Si multilayer mirrors for X-ray reflection // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2011. Vol. 257, № 14. P. 6251–6255.
52. Kondratenko V. v et al. Thermal stability of soft x-ray Mo-Si and MoSi<sub>2</sub>-Si multilayer mirrors. 1170.
53. Stearns D.G. et al. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 5. P. 2415–2427.
54. Böttger T. et al. Thermal stability of Mo/Si multilayers with boron carbide interlayers // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 444, № 1–2. P. 165–173.
55. Bosgra J. et al. Non-constant diffusion characteristics of nanoscopic Mo–Si interlayer growth // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 522. P. 228–232.
56. Montcalm C. Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments // *Optical Engineering*. 2001. Vol. 40, № 3. P. 469.
57. Stock H.-J. et al. Thermal stability of Mo/Si multilayer soft-X-ray mirrors fabricated by electron-beam evaporation // *Applied Physics A Solids and Surfaces*. 1994. Vol. 58, № 4. P. 371–376.
58. Chkhalo N.I., Salashchenko N.N. Next generation nanolithography based on Ru/Be and Rh/Sr multilayer optics // *AIP Advances*. 2013. Vol. 3, № 8. P. 0–9.
59. Bajt S. Improved reflectance and stability of Mo-Si multilayers // *Optical Engineering*. 2002. Vol. 41, № 8. P. 1797.
60. Skulina K.M. et al. Molybdenum/beryllium multilayer mirrors for normal incidence in the extreme ultraviolet // *Applied Optics*. 1995. Vol. 34, № 19. P. 3727.
61. Sakhonenkov S.S. et al. Angle resolved photoelectron spectroscopy as applied to X-ray mirrors: An in depth study of Mo/Si multilayer systems // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, № 45. P. 25002–25010.
62. Kasatikov S.A. et al. Study of Interfaces of Mo/Be Multilayer Mirrors Using X-ray Photoelectron Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123, № 42. P. 25747–25755.
63. Filatova E.O. et al. Effect of Insertion of B<sub>4</sub>C at the Interface Mo/Be Depending on the Film Order // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, № 41. P. 22601–22609.
64. Filatova E.O. et al. Inhibition of chemical interaction of molybdenum and silicon in a Mo/Si multilayer structure by the formation of intermediate compounds // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23, № 2. P. 1363–1370.
65. Gaisin A.U. et al. Effect of annealing on the interface formation in Mo/Be multilayer structures without/with a barrier layer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 41. P. 23978–23985.
66. Spiller E. Low-loss reflection coatings using absorbing materials // *Applied Physics Letters*. 1972. Vol. 20, № 9. P. 365–367.

67. Vingoradov, A. V., & Zeldovich B.Ya. X-ray far UV Multikayer mirrors - Principle possibilities // Preprint FIAN. 1976. Vol. 185, № 16. P. 89.
68. Vinogradov A.V., Zeldovich B.Ya. About multilayer mirrors for X-ray and far ultraviolet range // Optics and Spectroscopy. 1977. Vol. 42, № 4. P. 709–714.
69. Vinogradov A. V., Zeldovich B.Ya. X-ray and far uv multilayer mirrors: principles and possibilities // Applied Optics. 1977. Vol. 16, № 1. P. 89.
70. Kozhevnikov I. V, Vinogradov A. V. Basic Formulae of XUV Multilayer Optics // Physica Scripta. 1987. Vol. T17. P. 137–145.
71. Виноградов А.В. et al. Зеркальная рентгеновская оптика / ed. Виноградов А.В. Ленинград: Машиностроение, 1989.
72. Borrmann G. Uber extinktionsdiagramme von quarz // Physikal Z. 1942. Vol. 42. P. 157–162.
73. Underwood J.H., Barbee T.W. Soft X-ray imaging with a normal incidence mirror // Nature. 1981. Vol. 294, № 5840. P. 429–431.
74. Lider V. v. Multilayer X-ray interference structures // Physics-Uspekhi. 2019. Vol. 62, № 11. P. 1063–1095.
75. Artyukov I.A., Zelentsov V.V., Krymsky K.M. Tables of material pairs for use as components of normal incidence multilayer X-ray mirrors in the range of  $3 \text{ nm} < \lambda < 30 \text{ nm}$  // Preprint FIAN. 2000. Vol. 14.
76. Medvev M. Tailoring Spectral Properties of Extreme UV Multi-layer Optics. Dissertation. Universiteit Twente, 2015.
77. Spiller E. et al. High-performance Mo-Si multilayer coatings for extreme-ultraviolet lithography by ion-beam deposition // Applied Optics. 2003. Vol. 42, № 19. P. 4049.
78. Gawlitza P. et al. Ion-beam sputter deposition of x-ray multilayer optics on large areas / ed. Khounsary A.M., Morawe C. 2006. P. 63170G.
79. Kloidt A. et al. Enhancement of the reflectivity of Mo/Si multilayer x-ray mirrors by thermal treatment // Applied Physics Letters. 1991. Vol. 58, № 23. P. 2601–2603.
80. Louis E. et al. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics // Emerging Lithographic Technologies IV / ed. Dobisz E.A. 2000. Vol. 3997, № October. P. 406–411.
81. Nedelcu I. et al. Interface roughness in Mo/Si multilayers // Thin Solid Films. 2006. Vol. 515, № 2 SPEC. ISS. P. 434–438.
82. Dietsch R. et al. Large area PLD of nanometer-multilayers // Applied Surface Science. 2002. Vol. 197–198. P. 169–174.
83. Gaponov S.V. et al. Multilayer mirrors for soft X-ray and VUV radiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1983. Vol. 208, № 1–3. P. 227–231.
84. Braun S.T. et al. Mo/Si-multilayers for EUV applications prepared by pulsed laser deposition (PLD) // Microelectronic Engineering. 2001. Vol. 57, № 58. P. 9–15.
85. Zuyev S.Y. et al. Mo/Si Multilayer Mirrors with B<sub>4</sub>C and Be Barrier Layers // Journal of Surface Investigation. 2019. Vol. 13, № 2. P. 169–172.

86. Garakhin S.A. et al. Aperiodic Mirrors Based on Multilayer Beryllium Systems // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 267–271.
87. Smertin R.M. et al. Influence of Thermal Annealing on the Properties of Multilayer Mo/Be Mirrors // *Technical Physics*. 2019. Vol. 64, № 11. P. 1692–1697.
88. Polkovnikov V.N. et al. Beryllium-based multilayer X-ray optics // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2020. Vol. 190, № 01. P. 92–106.
89. Chkhalo N.I. et al. High-reflection Mo/Be/Si multilayers for EUV lithography // *Optics Letters*. 2017. Vol. 42, № 24. P. 5070.
90. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum*. 2000. Vol. 56, № 3. P. 159–172.
91. Wang F. et al. Magnetron sputtering enabled synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy storage // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, № 39. P. 20260–20285.
92. van de Kruijs R.W.E. et al. Nano-size crystallites in Mo/Si multilayer optics // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, № 2. P. 430–433.
93. Vainer Yu.A. et al. Multilayer x-ray mirrors based on W/B 4 C with ultrashort ( $d = 0.7–1.5$  nm) periods // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2007. Vol. 1, № 1. P. 7–12.
94. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 90, № 2. P. 1017–1025.
95. Kuhlmann T. et al. Chromium–scandium multilayer mirrors for the nitrogen  $K_{\alpha}$  line in the water window region // *Applied Optics*. 2002. Vol. 41, № 10. P. 2048.
96. Abharana N. et al. Interface studies of Mo/Si multilayers with carbon diffusion barrier by grazing incidence extended X-ray absorption fine structure // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2019. Vol. 673, № January. P. 126–135.
97. Yuan Y. et al. X-ray absorption spectroscopy study of buried Co layers in the Co/Mo<sub>2</sub>C multilayer mirrors // *Surface and Interface Analysis*. 2017. Vol. 49, № 3. P. 205–209.
98. Krämer M. et al. X-ray standing waves: A method for thin layered systems // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006. Vol. 21, № 11. P. 1136–1142.
99. Rovezzi M. et al. Characterization of thermally treated Mo/Si multilayer mirrors with standing wave-assisted EXAFS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006. Vol. 246, № 1. P. 127–130.
100. Kumar N. et al. Phonon, plasmon and electronic properties of surfaces and interfaces of periodic W/Si and Si/W multilayers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 28. P. 15076–15090.
101. Kumar N. et al. Investigation of transverse optical phonon of thin Si films embedded in periodic Mo/Si and W/Si multilayer mirrors // *Surfaces and Interfaces*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 25.

102. Kumar N. et al. Raman scattering study of nanoscale Mo/Si and Mo/Be periodic multilayer structures // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. American Vacuum Society, 2020. Vol. 38, № 6. P. 063408.
103. Kumar N. et al. X-ray photoelectron studies of near surface oxidation and plasmon excitation in spatially confined bi- and tri- layers periodic multilayer mirrors // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 717.
104. Kumar N. et al. Microstructural Transformation of Nanoscale Be Layers in the Mo/Be and Be/Mo Periodic Multilayer Mirrors Investigated by Raman Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2021. Vol. 125, № 4. P. 2729–2738.
105. Ber B. et al. Sputter depth profiling of Mo/B<sub>4</sub>C/Si and Mo/Si multilayer nanostructures: A round-robin characterization by different techniques // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 540. P. 96–105.
106. Hofmann S. et al. Preferential sputtering effects in depth profiling of multilayers with SIMS, XPS and AES // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 483. P. 140–155.
107. Maury H. et al. Non-destructive X-ray study of the interphases in Mo/Si and Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayers // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2006. Vol. 514, № 1–2. P. 278–286.
108. Nyabero S.L. et al. Thermally induced interface chemistry in Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayered films // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 5.
109. Konkol A. et al. Auger in-depth profiling of Mo–Si multilayers // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. American Vacuum Society, 1994. Vol. 12, № 2. P. 436–442.
110. Andreev S.S. et al. High-resolution Auger depth profiling of multilayer structures MO / Si, MO/B<sub>4</sub>C, Ni/C // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 263. 169–174 p.
111. K. Oura et al. *Surface Science: An Introduction (Advanced Texts in Physics)*. 2003.
112. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range // *Surface and Interface Analysis*. 1991. Vol. 17, № 13. P. 911–926.
113. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation // *Surface and Interface Analysis*. 2003. Vol. 35, № 3. P. 268–275.
114. Strehlow W., Cook E. Energy Band Gaps in Semiconductors and Insulators // *Journal of Physical Chemistry, Ref. Data*. 1973. Vol. 2, № 1. P. 163–199.
115. Tanuma S., Penn D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths // *Surface and Interface Analysis*. 1993. Vol. 20, № August 1992. P. 77–89.
116. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range // *Surface and Interface Analysis*. 2011. Vol. 43, № 3. P. 689–713.

117. Shinotsuka H. et al. Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50eV to 200keV range with the relativistic full Penn algorithm // *Surface and Interface Analysis*. John Wiley and Sons Ltd, 2015. Vol. 47, № 9. P. 871–888.
118. Penn D.R. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Physical Review B*. 1987. Vol. 35, № 2. P. 482–486.
119. Jablonski A. The electron attenuation length revisited // *Surface Science Reports*. 2002. Vol. 47, № 2–3. P. 33–91.
120. Jablonski A., Powell C.J. Electron effective attenuation lengths in electron spectroscopies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 362, № 1–2. P. 26–32.
121. Hogrefe H., Kunz C. Soft x-ray scattering from rough surfaces: experimental and theoretical analysis // *Applied Optics*. 1987. Vol. 26, № 14. P. 2851.
122. Elson J.M. Theory of light scattering from a rough surface with an inhomogeneous dielectric permittivity // *Physical Review B*. 1984. Vol. 30, № 10. P. 5460–5480.
123. Powell C.J., Jablonski A. The NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database // *Journal of Surface Analysis*. 2002. Vol. 9, № 3. P. 322–325.
124. Jablonski A., Tougaard S. Comparison of the attenuation lengths and the inelastic mean-free path for photoelectrons in silver // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1990. Vol. 8, № 1. P. 106–116.
125. Fadley C.S. et al. Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1974. Vol. 4, № 2. P. 93–137.
126. Briggs D., Grant J.T. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications, 2003.
127. Filatova E.O. et al. Soft x-ray reflectometry, hard x-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy investigations of the internal structure of TiO<sub>2</sub>(Ti)/SiO<sub>2</sub>/Si stacks // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2012. Vol. 13, № 1.
128. Schaefer F., Mertin M., Gorgoi M. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY // *Review of Scientific Instruments*. 2007. Vol. 78, № 12.
129. Sokolov A.A. et al. An XUV optics beamline at BESSY II // *Advances in Metrology for X-Ray and EUV Optics V*. SPIE, 2014. Vol. 9206. P. 92060J.
130. Schäfers F., Sokolov A. The At-Wavelength Metrology Facility at BESSY-II // *Journal of large-scale research facilities JLSRF*. 2016. Vol. 2. P. A50.
131. Polkovnikov V.N. *MULTILAYER MIRRORS FOR X-RAY ASTRONOMY AND PROJECTION LITHOGRAPHY*. Nizhny Novgorod, 2013.
132. Jablonski A., Powell C.J. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2009. Vol. 27, № 2. P. 253–261.

133. Fairley N. et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy // *Applied Surface Science Advances*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 5, № March. P. 100112.
134. Tougaard S. Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals // *Solid State Communications*. 1987. Vol. 61, № 9. P. 547–549.
135. Tougaard S. Practical algorithm for background subtraction // *Surface Science*. 1989. Vol. 216, № 3. P. 343–360.
136. Zoethout E., Louis E., Bijkerk F. In depth study of molybdenum silicon compound formation at buried interfaces // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 120, № 11.
137. Jain A. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. 2013. Vol. 1, № 1. P. 011002.
138. Gorgoi M., Mårtensson N., Svensson S. HAXPES studies of solid materials for applications in energy and information technology using the HIKE facility at HZB-BESSY II // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 200. P. 40–48.
139. Nayak M., Lodha G.S., Nandedkar R. v. X-ray reflectivity investigation of interlayer at interfaces of multilayer structures: Application to Mo/Si multilayers // *Bulletin of Materials Science*. 2006. Vol. 29, № 7. P. 693–700.
140. Smudde G.H., Stair P.C. The oxidation of Mo(100) studied by XPS and surface Raman spectroscopy: the onset of MoO<sub>2</sub> formation and the formation of surface polymolybdate // *Surface Science*. 1994. Vol. 317, № 1–2. P. 65–72.
141. Werfel F., Minni E. Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1983. Vol. 16, № 31. P. 6091–6100.
142. JONES E.S. et al. The Oxidation of Molybdenum // *Corrosion*. 1958. Vol. 14, № 1. P. 20–26.
143. Fadley C.S. Hard X-ray Photoemission: An Overview and Future Perspective. 2016. P. 1–34.
144. Shirley D.A. The effect of atomic and extra-atomic relaxation on atomic binding energies // *Chemical Physics Letters*. 1972. Vol. 16, № 2. P. 220–225.
145. Wagner C.D., Biloen P. X-ray excited Auger and photoelectron spectra of partially oxidized magnesium surfaces: The observation of abnormal chemical shifts // *Surface Science*. 1973. Vol. 35. P. 82–95.
146. Rubloff G.W., Ho P.S. Electronic structure of silicide-silicon interfaces // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 93, № 1–2. P. 21–40.
147. Peisert H. et al. Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1994. Vol. 68. P. 321–328.
148. Azizan M. et al. Reactive Nb/Si(111) interfaces studied by electron spectroscopy // *Solid State Communications*. 1985. Vol. 54, № 10. P. 895–898.
149. Nakajima K. Layer structure evaluation of multilayer x-ray mirror by combination of focused ion beam etching and transmission electron microscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. American Vacuum Society, 1993. Vol. 11, № 6. P. 2127.

150. Rosen R.S. et al. Silicide layer growth rates in Mo/Si multilayers // *Applied Optics*. 1993. Vol. 32, № 34. P. 6975.
151. Stearns M.B., Chang C.H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 1. P. 187–195.
152. Yulin S. et al. Interlayer transition zones in Mo/Si superlattices // *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92, № 3. P. 1216–1220.
153. Windt D.L., Hull R., Waskiewicz W.K. Interface imperfections in metal/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 6. P. 2675–2678.
154. Petford-Long A.K. et al. High-resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 61, № 4. P. 1422–1428.
155. Holloway K., Do K.B., Sinclair R. Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 65, № 2. P. 474–480.
156. Stearns D.G. et al. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 5. P. 2415–2427.
157. Stearns M.B., Chang C.H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 1. P. 187–195.
158. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818–1823.
159. Lu J., Lee C.G. Numerical estimates for energy of sputtered target atoms and reflected Ar neutrals in sputter processes // *Vacuum*. 2012. Vol. 86, № 8. P. 1134–1140.
160. Tran R. et al. Data Descriptor: Surface energies of elemental crystals // *Scientific Data*. Nature Publishing Groups, 2016. Vol. 3.
161. de Boer F.R. et al. Cohesion in metals. Transition metal alloys (Cohesion and structure). North Holland, 1989.
162. Chelikowsky J.R. Predictions for surface segregation in intermetallic alloys // *Surface Science*. 1984. Vol. 139, № 2–3. P. L197–L203.
163. Larruquert J.I. Sub-quarterwave multilayers with enhanced reflectance at 13.4 and 11.3 nm.
164. Jonnard P. et al. Effect of B<sub>4</sub>C diffusion barriers on the thermal stability of Sc/Si periodic multilayers // *Surface Science*. 2010. Vol. 604, № 11–12. P. 1015–1021.
165. Kjornrattanawanich B., Windt D.L., Seely J.F. Normal-incidence silicon–gadolinium multilayers for imaging at 63 nm wavelength // *Optics Letters*. 2008. Vol. 33, № 9. P. 965.
166. Ghafoor N. et al. Impact of B<sub>4</sub>C co-sputtering on structure and optical performance of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors // *Optics Express*. 2017. Vol. 25, № 15. P. 18274.
167. Hess P. Thickness of elemental and binary single atomic monolayers // *Nanoscale Horizons*. 2020. Vol. 5, № 3. P. 385–399.
168. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.



169. Richards W.D. et al. Interface Stability in Solid-State Batteries // Chemistry of Materials. 2016. Vol. 28, № 1. P. 266–273.
170. Yamauchi J., Yoshimoto Y., Suwa Y. Identification of boron clusters in silicon crystal by B1s core-level X-ray photoelectron spectroscopy: A first-principles study // Applied Physics Letters. 2011. Vol. 99, № 19. P. 191901.
171. Kolel-Veetil M.K. et al. Substitution of silicon within the rhombohedral boron carbide (B<sub>4</sub>C) crystal lattice through high-energy ball-milling // Journal of Materials Chemistry C. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 44. P. 11705–11716.
172. Moddeman W.E. et al. Surface Oxides of Boron and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Determined by XPS // ANALYSIS. 1989. Vol. 14. 224–232 p.
173. Malinovskis P. et al. Synthesis and characterization of MoB<sub>2-x</sub> thin films grown by nonreactive DC magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2016. Vol. 34, № 3. P. 031511.
174. Xie Y., Morosoff N.C., James W.J. XPS characterization of beryllium carbide thin films formed via plasma deposition // Journal of Nuclear Materials. 2001. Vol. 289, № 1–2. P. 48–51.
175. Sakhonenkov S.S., Filatova E.O. Interface formation between Be and W layers depending on its thickness and ordering // Applied Surface Science. Elsevier B.V., 2020. Vol. 534.
176. Sakhonenkov S.S. et al. Layer intermixing in ultrathin Cr/Be layered system and impact of barrier layers on interface region // Applied Surface Science. 2021. Vol. 570. P. 151114.
177. Yan B., Li W.C., Lu A.H. Metal-free silicon boride catalyst for oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins with high selectivity and stability // Journal of Catalysis. Academic Press Inc., 2019. Vol. 369. P. 296–301.
178. Ennaceur M.M., Terreault B. XPS study of the process of oxygen gettering by thin films of PACVD boron // Journal of Nuclear Materials. 2000. Vol. 280, № 1. P. 33–38.
179. Joyner D.J., Hercules D.M. Chemical bonding and electronic structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, and BN: An ESCA, Auger, SIMS, and SXS study // The Journal of Chemical Physics. 1980. Vol. 72, № 2. P. 1095–1108.
180. Weigert E.C., Esposito D. v., Chen J.G. Cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy studies of electrochemical stability of clean and Pt-modified tungsten and molybdenum carbide (WC and Mo<sub>2</sub>C) electrocatalysts // Journal of Power Sources. 2009. Vol. 193, № 2. P. 501–506.
181. Brainard W.A., Wheeler D.R. An XPS study of the adherence of refractory carbide silicide and boride rf-sputtered wear-resistant coatings // Journal of Vacuum Science and Technology. 1978. Vol. 15, № 6. P. 1800–1805.
182. Contarini S. et al. XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders // Applied Surface Science. 1991. Vol. 51, № 3–4. P. 177–183.
183. Jaseliunaite J., Galdikas A. Kinetic Modeling of Grain Boundary Diffusion: The Influence of Grain Size and Surface Processes // Materials. 2020. Vol. 13, № 5. P. 1051.

184. Mirkarimi P.B., Montcalm C. Advances in the reduction and compensation of film stress in high-reflectance multilayer coatings for extreme-ultraviolet lithography / ed. Vladimirsky Y. 1998. P. 133.
185. Okada H. et al. Thermal stability of sputtered Mo/X and W/X (X = BN:O, B<sub>4</sub>C:O, Si, and C) multilayer soft-x-ray mirrors // *Applied Optics*. 1994. Vol. 33, № 19. P. 4219.
186. Nechay A.N. et al. Study of oxidation processes in Mo/Be multilayers // *AIP Advances*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 8, № 7.
187. Smertin R.M. et al. Influence of Thermal Annealing on the Properties of Multilayer Mo/Be Mirrors // *Technical Physics*. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 64, № 11. P. 1692–1697.
188. Zalkind S., Polak M., Shamir N. Electron-stimulated oxidation of beryllium by water vapor and by oxygen // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71, № 12. P. 125413.
189. Hou P.Y. Oxidation of Metals and Alloys // *Shreir's Corrosion*. Elsevier, 2010. P. 195–239.

SAINT PETERSBURG STATE UNIVERSITY

Manuscript copyright

Gaisin Aidar Uralovich

**Formation of an interface in multilayer Mo/Si and Mo/Be  
nanostructures: the effect of barrier layers and annealing  
temperature on its composition, extension, and reflectivity of mirrors**

Scientific specialization 1.3.8. Condensed matter physics

Dissertation is submitted for the degree of Candidate  
of Physical and Mathematical sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor:  
doctor of physical and mathematical sciences,  
professor Filatova Elena Olegovna

Saint Petersburg – 2021

## Table of contents

Introduction .....	142
Chapter 1. Multilayer mirrors for X-ray and EUV ranges. ....	150
1.1. Basic design principles of multilayer X-ray mirrors .....	150
1.2. MXM deposition methods: magnetron sputtering deposition.....	154
1.3. The problem of discrepancy between calculated and experimental characteristics.....	156
1.4. The MXM studying methods. Physical principles of X-ray photoelectron spectroscopy .....	159
1.4.1. Formation mechanisms of x-ray photoelectron spectra .....	159
1.4.2. Formation depth of photoelectron spectra.....	161
1.4.3. Evaluation of layer thicknesses by XPS method.....	164
Chapter 2. Technique and method of experiment .....	167
2.1. Complex spectrometer Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi .....	167
2.2. ESCA laboratory module of the NanoFES synchrotron experimental station.....	168
2.3. The HIKE station .....	170
2.4. Reflectometer experimental station.....	171
2.5. Magnetron sputtering coating machine .....	174
2.6. Characterization of samples .....	175
Chapter 3. Development of an approach for studying the composition and extension of interfaces in Mo/Si and Mo/Be MXM using x-ray photoelectron spectroscopy methods .....	178
3.1. Determination of the photoelectron escape depth .....	178
3.2. Analysis of the composition of interfaces in one-period systems .....	180
3.2.1. Si-sub./Mo/Si and Si-sub./Si/Mo structures.....	180
3.2.2. Si-sub./[Mo/Be] <sub>n</sub> и Si-sub./[Be/Mo] <sub>n</sub> structures .....	187
3.2.3. Estimation of interfaces extension .....	191
3.3. The layer order deposition influence and the periods number on the interface extension in the MXM.....	193
3.3.1. Si-sub./[Mo/Si] <sub>50</sub> .....	193
3.3.2. Si-sub./[Mo/Be] <sub>110</sub> .....	196
3.4. Formation mechanisms of interfaces.....	197
3.5. Chapter conclusions .....	202
Chapter 4. Influence of the barrier layers on the composition and extension of the interfaces in Mo/Si and Mo/Be MXM .....	203
4.1. Selection and characteristics of the barrier layer material .....	203
4.2. Analysis of possible reactions and their products at interfaces upon the introduction of barrier layers in Mo/Si and Mo/Be multilayer structures .....	206
4.3. Investigation of model bilayers by the XPS.....	210
4.3.1 Si-sub./Si/Be and Si-sub./Be/Si.....	211

4.3.2. Si-sub./Mo/B <sub>4</sub> C и Si-sub./B <sub>4</sub> C/Mo. ....	211
4.3.3. Si-sub./Be/B <sub>4</sub> C и Si-sub./B <sub>4</sub> C/Be.....	213
4.4. Interface formation in Mo/Si MXM with a beryllium barrier layer and Mo/Be MXM with a silicon barrier layer.....	214
4.4.1. Mo/Si multilayer structures with a beryllium barrier layer.....	215
4.4.2. Mo/Be multilayer x-ray mirror with silicon barrier layer .....	219
4.5. Interface formation in Mo / Si and Mo / Be MXM systems with a boron carbide barrier layer.....	221
4.5.1. Mo/Si multilayer x-ray mirror with boride carbon layer .....	221
4.5.2. Mo/Be multilayer x-ray mirror with boride carbon layer .....	224
4.6. Influence of the composition and extension of the interface on the multilayer X-ray mirror optical properties. ....	227
4.7. Chapter conclusions .....	230
Chapter 5. The temperature influence on the interface composition of Mo/Be MXM without/with barrier layers.....	231
5.1. Investigation of the interface composition change of Mo/Be MXM without/with barrier layers by the XPS.....	232
5.1.1. Si-sub./Mo/Be and Si-sub./[Mo/Be] <sub>110</sub> MXM .....	232
5.1.2. Si-sub./[Mo/Si/Be] <sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be] <sub>110</sub> MXM.....	236
5.1.3. The Be layer oxidation under the Mo layer .....	238
5.2. Investigation of the optical properties and changes in the structure of Mo/Be multilayer mirrors without/with barrier layers by X-ray reflectometry .....	245
5.2.1. Thermal annealing influence on the optical properties of Si-sub./[Mo/Be] multilayer mirror without/with barrier layer.....	245
5.2.2. Thermal annealing influence on structure of Si-sub./[Mo/Be] multilayer mirror without/with barrier layer.....	246
5.3. Chapter conclusions .....	247
Conclusions .....	248
References .....	251

## Introduction

### Actuality of work.

Multilayer X-ray mirrors (MXM) for the extreme ultraviolet (EUV) and soft X-ray range are actively used as optical elements in a wide range of tasks in nanolithography, X-ray spectroscopy, microscopy, elemental fluorescence analysis, X-ray plasma diagnostics, X-ray optical elements for usage in synchrotron studies and solar astronomy [1–8].

Multilayer X-ray mirrors are artificially created one-dimensional crystals in the form of periodic multilayer nanostructures, the period of which is determined by the thicknesses of the constituent layers. The specificity of X-ray mirrors is short periods (in short-period mirrors - units of nm and less), a large number of periods and strong absorption of most materials. The main requirement in the development of X-ray optical schemes based on MXM is the achievement of high peak reflection coefficients and high selectivity of structures at the operating wavelength, which can be implemented by careful selection of materials for a pair of layers that ensure the maximum possible change in optical constants at the interface at the selected operating wavelength.

However, as studies of recent years show [9–13], the formation of transition layers at the interface of a pair of layers due to their chemical interaction and interdiffusion, as well as the roughness of the surface of the layers, can significantly smooth the sharpness of the interfaces and thereby reduce the MXM reflection coefficient. Considering that several MXMs are used in any optical scheme (for example, up to 10 elements in X-ray lithographs [14,15]), a decrease in the MXM reflectivity by only a few per cent leads to 1.5-2 times loss in the luminosity of the entire device. Thus, controlling the extension of the transition layers in the MXM to reduce it is a highly relevant objective of science and technology.

The problem of the MXM interface quality is especially relevant while transitioning to the short-wavelength region due to a decrease in the magnitude of the MXM period down to a few nanometers. Thus, the increase in the MXM reflection

coefficients and the move to the shortwave region are closely related to the problem of the interface quality. With regard to the above, methods allowing to separate contributions from mixing of layer materials caused by interdiffusion and chemical reactions from truly geometric factors caused by roughness are needed.

The standard methods for studying buried interfaces are X-ray reflectometry [16–21] and cross-sectional transmission electron microscopy (TEM) [21–26]. We should emphasize that it is difficult to separate the influence of roughness and barrier layer mixing on the interface since they contain integral information using TEM images. Thereby, indirect methods are used to determine the extension of the mixing region based on the approximation of the X-ray reflection curves. However, this method does not provide information on the composition of the interface.

To the greatest extent, the complexity of standard methods for studying interfacial regions is manifested in the analysis of MXM from ultrathin films. In such systems, as a rule, layer interfaces are formed with such a bright asymmetry of the electron density that standard diagnostic methods do not allow to describe the structure of the MXM based on reflectometry data adequately and, as a consequence, predict the reflection coefficients of mirrors in different ranges of X-ray radiation.

In this regard, the method of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), including high-energy photoelectron spectroscopy (HAXPES), was chosen as the main research method. Despite the fact that XPS is a generally accepted method of elemental and chemical analysis of substances, systematic studies of the formation of the composition of multilayer mirrors by XPS have not yet been carried out. X-ray reflectometry was used as an additional research method. The combined usage of XPS and X-ray reflectometry enabled us to reveal the relationship between the interface composition and the reflectivity of the mirrors.

As objects of study, we chose Mo/Si and Mo/Be normal incidence mirrors, used at wavelengths of 13.5 and 11.4 nm, respectively, based on which multilayer optics for projection nanolithography stands are built.

Despite a wide range of studies on the effect of the structure and composition of interfaces on optical properties of multilayer Mo/Si mirrors, depending on the

deposition method [27–31], deposition parameters [30,32–35], the ratio of the thicknesses of the absorber and separator layers [36–39], material and thickness of the barrier layer [36,40–50], temperature during and after deposition [11,39,41,43,44,50–57], there is no complete understanding of the relationship between the composition of the interface and the reflectivity of the mirror at the moment.

Another promising mirror is the Mo/Be multilayer structure, which, due to the optical properties of beryllium, is in demand in space telescopes for solar astronomy [3], since the wavelength region of 11.1–12.4 nm, containing the solar corona emission lines, is still not coated with other multilayer systems, and is also a major contender for replacing Mo/Si mirrors in next-generation lithography. Decreasing the operating wavelength of lithographs allows to increase the resolution of lithographic schemes.

Moving to a shorter wavelength of 11.2 nm increases the resolution of the projection lens by 20% while retaining the main components of the technological process, which worked out at 13.5 nm. In addition, at a wavelength of 11.2 nm, the maximum emission of xenon plasma is observed, making it possible to replace the tin source (13.5 nm) [58] with a plasma one, which is much cheaper and easier to operate. The structural component of multilayer mirrors based on molybdenum and beryllium is poorly studied since beryllium has not been considered as a material for X-ray optics for a long time due to its toxicity during technological processing.

The reflectivity of Mo/Si and Mo/Be multilayer mirrors is 3-5% less than theoretical limits [7,26,59,60]. Despite the seeming smallness, an increase in reflectivity by several per cent can give a gain for lithographic systems of several tens of per cent, which might contribute to the integrated circuit industry significantly.

In light of the above, the study of the formation of interfaces of Mo/Si and Mo/Be multilayer mirrors and the possibility of influencing their reflectivity by introducing barrier layers at the interface is urgent. A special place in this work is given to studying the thermal stability of a poorly studied multilayer Mo/Be mirror and the dependence of its reflectivity on the annealing temperature.



**The thesis aims** to study the processes of formation of interfaces (composition and extension) in Mo/Si and Mo/Be multilayer X-ray mirrors without/with barrier layers, depending on their material, by X-ray photoelectron spectroscopy to control the reflectivity of the mirrors.

To achieve this goal, the following tasks have been solved:

- Development of an approach to studying the composition of the interface in multilayer structures using the XPS method. Adaptation of the XPS method to determining the thicknesses of the layers in the multilayer x-ray mirror.
- Theoretical assessment of the ballistic effects on the formation of interfaces in Mo/Si and Mo/Be multilayer systems. Study of the composition and extension of interfaces in Mo/Si and Mo/Be multilayer structures.
- Theoretical analysis of possible reaction products depending on the material introduced at the interface of the barrier layer in Mo/Si and Mo/Be multilayer systems. The study of the barrier layer material effect on the composition of interfaces in the Mo/Si and Mo/Be MXM.
- Thermal stability study of Mo/Be MXM without/with barrier layers.
- Establishing a relationship between the composition of the interface and the reflectivity of the mirrors.

### **Scientific novelty.**

The scientific novelty of the work is primarily determined by the relevance and novelty of the goal and tasks solved in this work. Based on the studies of multilayer systems carried out by the non-destructive method of X-ray photoelectron spectroscopy, including high-energy ones, the following problems have been solved for the first time:

The composition and extension of interfaces in the Mo/Si multilayer system have been determined, and the asymmetry of their extension has been established while maintaining the composition.

- The composition of the interfaces of a Mo/Be multilayer mirror has been analyzed, and the formation of beryllides of different stoichiometry is shown depending on the deposition of layers.

- It has been shown that the mechanical penetration of atoms and the difference in surface free energy between Mo and Be(Si) can explain the asymmetry of interfaces in multilayer structures during deposition.
- Possible reactions at the Mo/Si and Mo/Be interfaces and the products of their interaction with the introduction of barrier layers have been analyzed depending on their material based on the total energies of the compounds calculated by the method of functional density theory.
- It has been established that introducing a barrier layer at the interface of both Mo/Si and Mo/Be MXM prevents the interdiffusion of layers with varying degrees, depending on their material and location.
- It has been shown that the introduction of a barrier layer at the interface of Mo/Be multilayer structure expands the region of its thermal stability.

#### **Theoretical and practical significance.**

The theoretical and practical significance of the work is related to the development of a non-destructive method of photoelectron spectroscopy, including high-energy spectroscopy, for studying the composition and extension of interfaces in multilayer nanostructures is highly important for its successful application in various fields of nanosystem technology. The performed theoretical analysis of the interfaces composition of multilayer mirrors has enabled us to formulate several new approaches to the choice of materials and design of the MXM. Systematic studies of Mo/Si and Mo/Be MXM without/with barrier layers and model systems with different numbers of periods and different deposition orders have allowed to establish:

- The asymmetry of interfaces in Mo/Si and Mo/Be multilayer structures is primarily due to the ballistics of the layer deposition process: it practically does not depend on the energy values of argon ions but it is determined by the pressure in the chamber.
- A relationship between the composition of the interfaces and the reflectivity of the mirrors has been established.

### **Research methodology and methods.**

This work has investigated the composition and extension of the interfaces in multilayer mirrors deposited by magnetron sputtering. Multilayer systems, bilayer systems and reference samples have been sprayed on the identical setups with a residual pressure no worse than  $1 \cdot 10^{-4}$  Pa. This approach has ensured the purity of the specimens and the absence of the influence of residual gases on the composition of the layers, which provides the reproducibility of the structure during the repeated synthesis of the system. The usage of thick films consisting only of the target material and deposited under similar conditions as reference samples has made it possible to decompose the photoelectron spectra unambiguously. The usage of two laboratory facilities (the Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi spectrometer and the ESCA laboratory module of the NANOFES experimental station of the KCSNI-Kurchatov synchrotron) and the HIKE experimental station of the KMS-1 synchrotron radiation output channel demonstrates the reproducibility of experimental results regardless of the instrumental resolution and the exciting radiation energy.

Scientific provisions submitted to the defense:

1. The methodology of using of X-ray photoelectron spectroscopy, including high energies, for non-destructive layer-by-layer analysis of multilayer X-ray mirrors.
2. Formation of two types of beryllides ( $\text{MoBe}_2$  and  $\text{MoBe}_{12}$ ), characterized by different stoichiometry, at the Mo/Be interface and molybdenum silicide  $\text{MoSi}_2$  of different thicknesses at the Mo/Si interface, depending on the order of the main layers.
3. A calculation model allowing to establish the extension of interfaces in multilayer nanostructures based on the measured intensities of photoelectron peaks.
4. The asymmetry of interfaces in the multilayer structure of Mo/Si and Mo/Be is mainly due to the mechanical penetration of materials during deposition and the difference in surface free energy between Mo and Be (Si).

5. The introduction of a barrier layer at the interface of both Mo/Si and Mo/Be MXM prevents the interaction of the layers to one extent or another, depending on its material and structure, thereby reducing the formation of beryllide/silicide.
6. An increase in the content of molybdenum beryllides at the interfaces with an increase in the annealing temperature until complete mixing of molybdenum with beryllium at a temperature of about 500 °C.
7. The introduction of a barrier layer at the Be-on-Mo interface expands the operating temperature range of the Mo/Be mirror.

#### **The degree of reliability of the obtained results.**

The following facts ensure the reliability of the results obtained in the work:

- The author has obtained the experimental results using both laboratory experimental setups and experimental station in the center of synchrotron radiation. All experimental equipment used is comply with modern experimental techniques. All distortions introduced by the experimental facilities have been taken into account in the measurements and eliminated while processing the obtained data. The experimental results are stable and reproducible, the regularities arising from them are substantiated and consistent.
- The theoretical analysis of reaction products is based on the data presented in a modern and widely used database.

#### **Approbation of the results.**

The results of the work have been presented and discussed at the following international and Russian conferences:

- XXIII, XXIV and XXV International Symposia "Nanophysics and Nanoelectronics" (2019, 2020 and 2021, Nizhny Novgorod, Russia).
- XXIII All-Russian Conference "X-ray and Electronic Spectra and Chemical Bonding" (2019, Voronezh, Russia)
- International student conference "Science and Progress" (2020 and 2021, St. Petersburg, Russia)

- Youth scientific forum with international participation "Open science" (2020 and 2021, Gatchina, Russia)
- XIII All-Russian School-Conference of Young Scientists "KoMU-2021" (2021, Izhevsk, Russia).

### **Publications.**

According to the results of the research that make up the content of the dissertation five articles in peer-reviewed foreign periodicals indexed in the international bibliographic databases Web of Science and Scopus [61–65] have been published.

### **Personal contribution of the author.**

The goals and objectives of this dissertation, discussion and analysis of the results obtained, and the defended provisions and conclusions were formulated together with the scientific supervisor, Dr Phys.-Math. Filatova E.O. All experimental measurements, except those obtained at the facilities of the SPbSU Science Park, have been carried out by the author personally and with the direct participation of Sakhonenkov S.S. and Kasatikov S.A. The theoretical results have been obtained by the author personally.

### **The structure and scope of the thesis.**

The dissertation, consisting of an introduction, five chapters and a conclusion, is presented on 123 pages. The work includes 34 figures. The list of cited literature contains 189 references.

## Chapter 1. Multilayer mirrors for X-ray and EUV ranges.

### 1.1. Basic design principles of multilayer X-ray mirrors

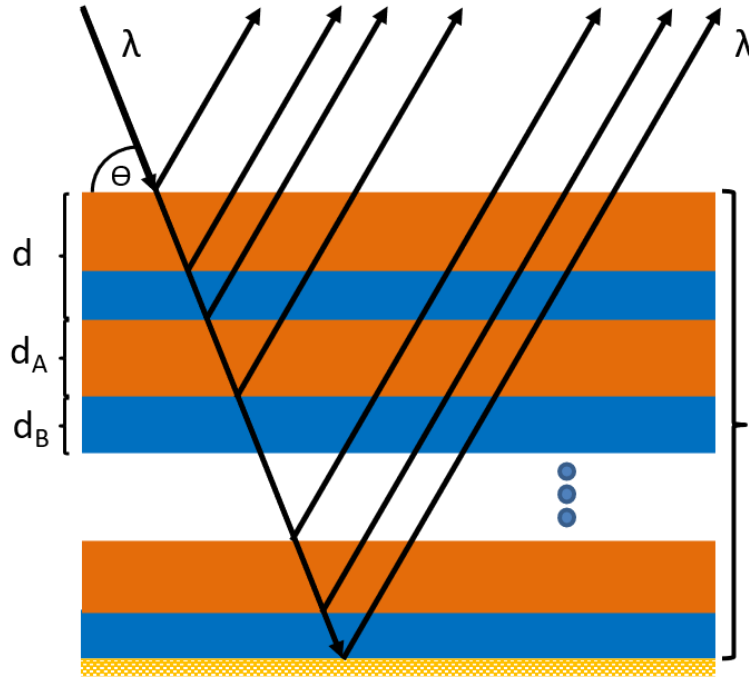
In the range of hard X-rays, single crystals are traditionally used as reflective optics. The operation of such elements is based on the constructive interference of waves reflected from a system of parallel crystallographic planes. Most crystals are not applicable as optical elements in the range of soft X-rays (0.3 - 10 nm), and extreme ultraviolet radiation (10 - 100 nm) since the interplanar spacing of crystals is small too fulfil the condition of constructive interference determined by the Bragg formula:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (1.1)$$

where  $d$  is the interplanar distance,  $\theta$  is the grazing angle,  $m$  is the order of the diffraction maximum,  $\lambda$  is the wavelength.

In turn, conventional mirrors used as reflective elements in the visible range are also of little use for reflecting X-rays since the value of the dielectric constant  $\varepsilon$  of all substances in the indicated range in modulus is always less than one and, at the same time, differs very little from it. The real  $\text{Re}\varepsilon$  and imaginary  $\text{Im}\varepsilon$  parts of the permittivity are responsible for the scattering and absorption of radiation, respectively. In this case, as a rule, for the X-ray and EUV ranges, the condition of the smallness of the values  $1 - \text{Re}\varepsilon \ll 1$  and  $\text{Im}\varepsilon \ll 1$  holds.

This limitation is overcome due to the multilayer X-ray mirror, which is an interference structure consisting of alternating layers of two or more materials with high contrast in their optical performance. Typically, absorbers **a**, usually with high absorption, and separating layers (spacers) **b** with a low absorption are used (Figure 1.2). Waves reflected from all interfaces of alternating layers are added constructively, which leads to a high reflection coefficient  $R$ .



**Figure 1.1.** Structure of a multilayer X-ray mirror.

The possibility of creating such multilayer reflective coatings was first suggested by E. Spiller [66]. The first systematic works on the analytical substantiation of the physical principles of multilayer X-ray optics were carried out by B.Y. Zel'dovich and A.V. Vinogradov [67–71]. They obtained expressions for the peak reflection coefficients, the resolution, the required number of layers, and the proportion of a strongly absorbing material in the period of strictly periodic binary MXMs, optimized for the maximum reflection coefficient.

The interference of the incident and the reflected waves in a two-component multilayer structure leads to the formation of a standing wave with a modulation amplitude of the dielectric constant  $B_n$ , expressed as follows [70]:

$$B_n = \frac{2(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \sin \pi m \gamma}{\pi m \gamma}, \quad (1.2)$$

where  $m$  – reflection order,  $\gamma = \frac{d_A}{d_A + d_B} = \frac{d_A}{d}$  – proportion of a strongly absorbing material in the MXM period.  $B_n \ll 1$  - due to the slight change in the dielectric constant in the SXR and EUV ranges.

Taking into account the refractive index of X-ray radiation from a vacuum to a solid, the Bragg equation is transformed to the following form [67]:

$$2d = \lambda \left[ \text{Re}\varepsilon_{\text{eff}} - \frac{\sin \pi n \gamma}{2\pi} \text{Im}\varepsilon_{\text{eff}} \right], \quad (1.3)$$

where  $\varepsilon_{\text{eff}}$  – the average dielectric constant of the period defined as:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \gamma\varepsilon_A + (1 - \gamma)\varepsilon_B, \quad (1.4)$$

If Bragg's condition is satisfied, i.e. we consider the resonant interaction of radiation and a multilayer structure, the below formulas give the peak value of the reflectivity for normal incidence at  $m = 1$  [67]:

$$R = \frac{1 - w}{1 + w}, \quad (1.5)$$

$$w = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \pi \gamma}{1 + \left( \frac{\text{Re}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \right)^2 \cos^2 \pi \gamma}} \quad (1.6)$$

According to the Bormann effect [72], the radiation absorption in a multilayer structure is minimal when, due to interference of incident and reflected waves a standing wave with nodes at the absorption maximum arises. Hence, the optimum thickness of the two materials can be found analytically. For a large number of periods, the optimal ratio is determined as [67]:

$$\tan(\pi \gamma^*) = \pi \left( \gamma^* + \frac{\text{Im}\varepsilon_B}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)} \right). \quad (1.7)$$

In addition to the reflectivity at the maximum of the diffraction reflectance curve, multilayer structures used as elements of reflective optics are characterized by a diffraction peak width  $\Delta\lambda$ . This parameter determines the value of the spectral selectivity  $\lambda/\Delta\lambda$  (in other words, the spectral resolution) depending on the number of bilayers involved in the formation of the reflected beam [73]:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = mN. \quad (1.8)$$

If absorption is minimized, the number of used pairs of layers  $N_{\text{eff}}$  increases, and, consequently, the resolution of the multilayer mirror also increases. In this case, the effective number of periods can be estimated as:

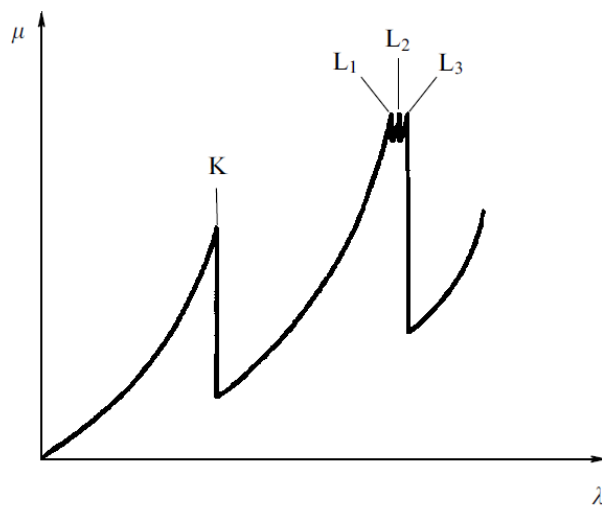
$$N_{\text{eff}} \approx \frac{1}{\varepsilon_A - \varepsilon_B}. \quad (1.9)$$



In view of the above formulas, the criteria for choosing materials based on their optical properties are reduced to two rules:

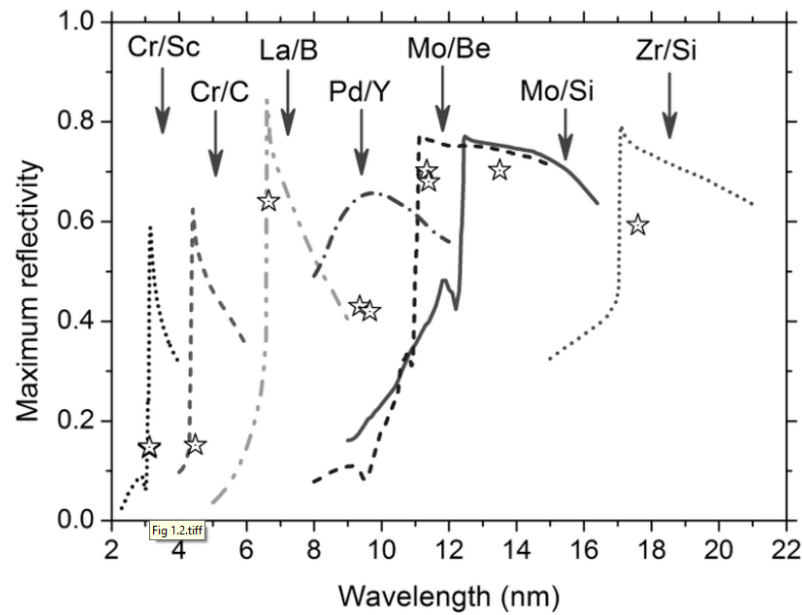
- It is necessary to select materials with the lowest possible absorption coefficient for the layers of the spacer.
- The strongly absorbing component of the multilayer mirror should be chosen so that the ratio  $\frac{\text{Re}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}{\text{Im}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)}$  is as large as possible.

The choice of materials of for the spacer and absorber is carried out by analyzing the absorption spectra. The main interest is the analysis of absorption edges corresponding to the ionization potentials K, L, M, ... of electron shells (Fig. 1.2.).



**Figure 1.2.** Schematic presentation of the X-ray absorption coefficient  $\mu$  as a function of the primary photon wavelength  $\lambda$  for the absorption edges K, L1, L2 and L3 [74].

The most detailed analysis of elements and chemical compounds with regard to their usage as components of multilayer mirrors was carried out in [75]. Figure 1.3 shows the calculated and experimental values of the reflection coefficient of several most promising multilayer mirrors in the wavelength range of 2-20 nm. The figure characterizes the current state of the art for the synthesis of shortwave normal-incidence multilayer mirrors. Among the plotted reflectances of multilayer coatings, Mo/Si and Mo/Be mirrors provide the highest reflectivity at normal incidence available for shortwave optics.



**Figure 1.3.** Calculated (lines) and experimental (stars) reflectance values of the most promising multilayer mirrors in the wavelength range 2-20 nm [76].

## 1.2. MXM deposition methods: magnetron sputtering deposition

In recent years, significant progress has been made in the field of technological improvement of methods for the deposition of multilayer structures: ion beam deposition [77,78], electron beam evaporation [79–81], pulsed laser deposition [82–84] and magnetron sputtering [21,85–89] are used. Pulsed laser deposition enables us to achieve a high optical quality of the MXM due to the uniformity of thicknesses and the accuracy of the deposition process, the formation of smooth interfaces, and the suppression of columnar growth of thin films. However, most of the researches focuses on studies of MXMs deposited by magnetron sputtering since this technique is most suitable for scaling up the production of mirrors to an industrial scale. Thus, we will consider this technique in detail.

### Magnetron sputtering deposition

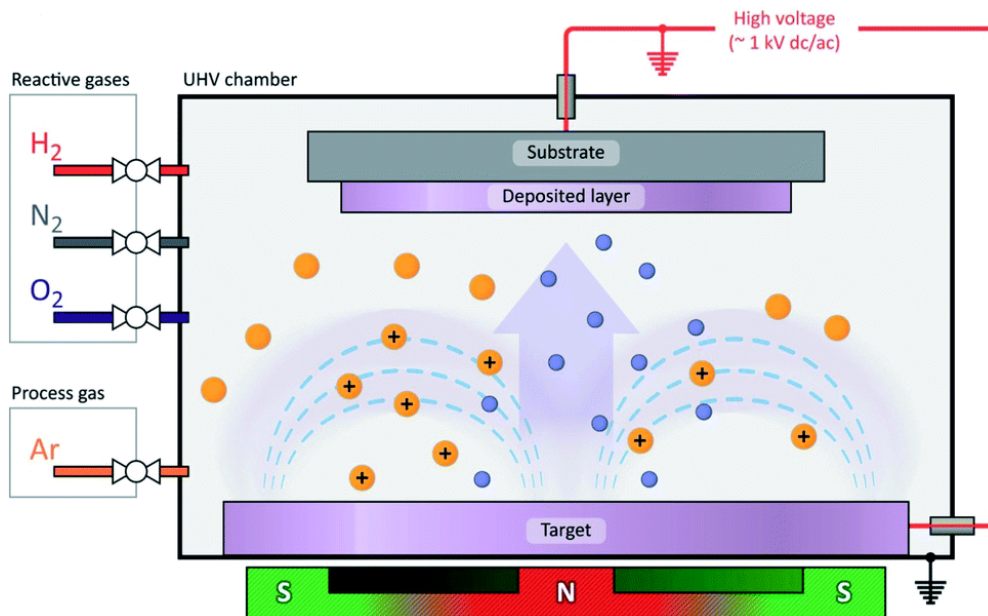
The synthesis of thin films by the method of magnetron sputtering is carried out by sputtering the target-cathode material during its bombardment with ions of the working gas formed in the plasma of an anomalous glow discharge [90]. The main advantages of the magnetron sputtering method are the high speed of film deposition and the accuracy of reproducing the sputtered material composition. The magnetron

sputtering allows to obtain a coating of almost any metals, alloys and semiconductor materials. The usage of reaction gases makes it possible to obtain films of oxides, nitrides, carbides, and sulfides of various materials.

Figure 1.4 shows a schematic representation of the magnetron sputtering setup. The main elements of magnetron sputtering installations are the cathode, anode and magnetic system. The volume between the anode and cathode is filled with a working gas medium (a mixture of inert and reaction gases). Then a potential difference of several hundred volts is applied, depending on the geometry of the installation. Electrons are emitted from the cathode surface. The magnetic field created by permanent magnets located under the target creates an additional force that acts on charged particles moving perpendicular to the magnetic field lines. Because of their much lower mass, electrons are much more susceptible to this effect than ions. The Lorentz force acts on the electron moving with the electromagnetic field, forcing it to move along a circular path in the plane perpendicular to the electron's velocity and the magnetic field strength vector. The electron circulates in the electromagnetic field until several ionizing collisions with the atoms of the working gas occur, as a result of which it loses the energy received from the electric field. Thus, before it reaches the anode, most of the electron energy is used for ionization and excitation, which significantly increases the efficiency of the ionization process and leads to the concentration of positive ions at the surface of atoms. This allows to ignite a gas discharge at a much lower pressure (often in the range of 0.1 Pa) and lower discharge voltages. The formed diode gas discharge in crossed fields is called a magnetron discharge. Positive ions generated in the discharge are accelerated towards the cathode and bombard the target surface. The impact of the ion on the target surface leads to a cascade of collisions between atoms. If an atom on the target's surface receives enough energy to overcome the binding forces of the material, the atom can leave the target and enter the gas phase. Sputtered atoms condense on the surface of the substrate located in front of the target in the form of a thin layer of matter.

However, the deposition of dielectric materials' films is not possible in the above configuration. In the case of non-conductive targets, no direct current can flow

between the cathode and the anode, and, as a consequence, a gas discharge cannot occur. Further modification of the experimental setup is required for the deposition of non-conductive films, such as metal oxides, silicon, boron carbide, etc. Instead of a constant voltage between the cathode and anode, an alternating high-frequency voltage is applied.



**Figure 1.4.** Schematic cross-sectional view of a magnetron sputtering source with rotational symmetry [91].

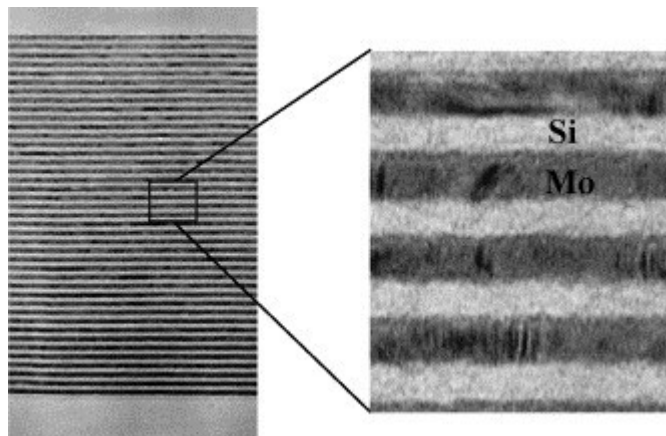
### 1.3. The problem of discrepancy between calculated and experimental characteristics

From the point of view of obtaining high MXM reflection coefficients – it is important not only to fulfill the condition for the correct combination of optical properties of the materials included in the structure, but to ensure the physical and chemical stability of the interface between the materials. The quality of the deposited thin films is determined by several factors: the quality of the target-cathode, the purity of the working gas, and the accuracy of maintaining the operating parameters, such as the discharge power, gas pressure, stabilization of the power source, etc. In addition, the design of the deposition chamber should be such as to provide a minimum amount of heat supplied to the substrate and a low radiation effect, since these factors can cause mixing of materials in a layer several nanometers deep, leading to a blurring of interfaces. One of the most critical factors affecting the

quality of the deposited layers is the energy of the atomized atoms. The presence of high-energy particles can lead to blurring of the interfaces between the layers - deep penetration, instead of surface deposition, and the destruction of the crystal structure of the surface layer of the substrate.

As shown in Figure 1.3, the formation of a transition layer, which is mainly determined by a complex of physicochemical growth processes of ultrathin films, leads to the fact that the experimental reflectivity of multilayer mirrors does not correspond to the theoretically declared one.

The size of the islands, the degree of continuity of the films, and interplanar irregularities inherited from the initial irregularities of the substrate form the geometric profile of the interfaces, which effect on radiation scattering can be characterized by the roughness  $\sigma_r$ . The mixing of layers caused by interdiffusion processes during film growth or thermal and radiation effect on to films leads to the blurring of the sharp interface, in other words, to jump in the electron density and can be represented by the average mixing depth  $\sigma_d$ . Figure 1.5. shows an electron microscopic image of the longitudinal sections of Mo/Si multilayer mirror, on which the transition layers are visible.



**Figure 1.5.** Electron microscopic image of the longitudinal sections of Mo /Si multilayer mirror, on which the transition layers are visible [92].

The determination of parameters  $\sigma_r$  and  $\sigma_d$  is of particular interest with regard to understanding the physics of the growth of multilayer structures, which allows to optimize the manufacturing technology of multilayer mirror subsequently [93].

The total interface extension can be represented as a quadratic sum:

$$\sigma^2 = \sigma_r^2 + \sigma_d^2. \quad (1.10)$$

Suppose the average composition gradient in the interface is presented in a Gaussian half-width  $\sigma$ . In that case, the dependence of the Fresnel reflection coefficient on the “non-ideal” interface in the kinematic case ( $R_{id} \ll 1$ ) can be represented as follows [53]:

$$R \cong R_{id} \cdot e^{-\frac{2\pi^2 m^2 \sigma^2}{d^2}}, \quad (1.12)$$

where  $R_{id}$  – reflection coefficient from ideal interface.

Several conclusions can be drawn from the above dependence. First, the formation of interfaces leads to a decrease in the reflection from each interface and, consequently, to an increase in the X-ray extinction depth in the MXM. Increasing the extinction depth will require an increase in the number of reflective layers, which will lead to an increase in absorption losses. On the other hand, an increase in the number of periods involved in reflection leads to a decrease in the width of the Bragg peak, that is, to an increase in the spectral selectivity of the multilayer mirror. And this circumstance may turn out to be helpful in applications requiring high spectral resolution from an optical system. Second, there is a strong quadratic dependence on the number of the Bragg peak. Consequently, long-range orders can be used to determine the interface extension with greater accuracy. Third, the ratio of the extension of the interface to the period is essential, which means that, upon going to a shorter wavelength region, the interface size will play an ever-greater role. For example, for Mo/Si mirrors at a wavelength of 13.5 nm in the geometry of normal incidence, the theoretical reflection is  $R_{theor} = 73\%$ , and the maximum experimentally achieved  $R_{exp} = 71\%$  [94], and for short-wavelength Cr/Sc mirrors at a wavelength of 3.14 nm theoretical calculated and experimentally measured are 46% and 15%, respectively [95].

#### **1.4. The MXM studying methods. Physical principles of X-ray photoelectron spectroscopy**

To characterize multilayer structures used as MXM, methods such as X-ray reflectometry [16–21] and transmission electron microscopy [21–26] are used. In addition to these methods, X-ray absorption spectroscopy (extended fine absorption structure study (EXAFS) [96,97], X-ray standing wave technique [98,99], Raman scattering spectroscopy [100–104], as well as destructive methods: depth profiling using a time-of-flight secondary ion spectroscopy [105–107], atomic emission spectroscopy [106,107] and X-ray Auger and photoelectron spectroscopy [51,105,106,108–110].

The extent of the interfaces, as a rule, is visible on the TEM images if the layer is polycrystalline. In the case of amorphous layers, it becomes difficult to determine the interface extension. X-ray reflectometry, primarily as a certification method, is one of the most effective structural methods for studying MXMs, making it possible to determine layer thicknesses, fluctuations, transition layers' width, and asymmetry. However, neither TEM nor reflectometry can answer the question about the composition of interfaces.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), a generally recognized method for the elemental and chemical analysis of substances, appears to be a highly informative method in studying multilayer structures. The photoelectron spectrum reflects the distribution of the filled electronic states of the substance under study, and its analysis allows one to obtain information about the electronic structure of both the valence band and the core levels, which makes it possible to study both the composition and the extension of the buried interfaces. Analyzing the nature of the chemical shift of internal levels makes it possible to reveal different chemical states of atoms in separate layers. Let's review the basic principles of photoelectron spectroscopy methods.

##### **1.4.1. Formation mechanisms of x-ray photoelectron spectra**

The phenomenon of the photoelectric effect, which consists of the photoelectron emission as a result of photon absorption from the energy  $h\nu$ , is the basis of the X-ray

photoelectron spectroscopy method. This method analyzes the kinetic energy of photoelectrons  $E_{\text{kin}}$  emitted when a substance is irradiated with monochromatic radiation with energy  $h\nu$ .

The kinetic energy of the emitted electron  $E_{\text{kin}}$  is determined by the photon energy  $h\nu$  and the binding energy of the electron in the atom  $E_b$ :

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b \quad (1.12)$$

The recoil energy contribution can be neglected since this value, in comparison with the measured values, is significant only for very light atoms (H, He, Li). Thus, the spectrum of kinetic energies of photoelectrons reflects the distribution of occupied electronic states in the atoms of the substance under study. It is convenient to consider the formation of photoelectron spectra within the framework of a three-stage process (three-stage model), which includes:

- excitation of solid atom electrons;
- transport to the surface;
- exit through the surface into a vacuum.

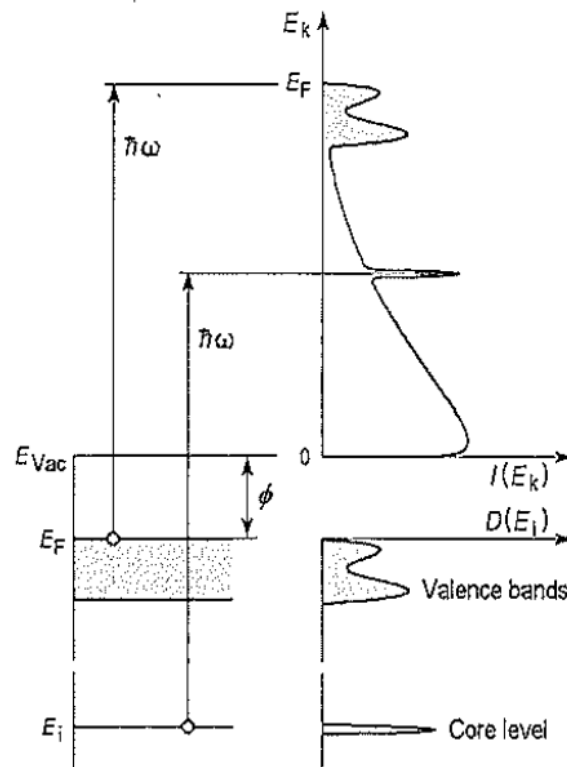
At the first stage, the electrons of the core level or the valence band are excited to a free state above the Fermi level (Fig. 1.6). The photoemission process is determined by vertical (direct) transitions between filled and unoccupied states, provided that equality  $E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) = \hbar\omega$ . States  $E_i(\mathbf{k})$  and  $E_f(\mathbf{k})$  are determined by dispersion dependences.

After the transport of the excited photoelectron to the surface, it enters vacuum, where the dispersion dependence is determined by the law  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  specific for a plane wave. In classical approximation, if the electron does not have enough energy to overcome the energy barrier, it will not leave the solid. The energy difference between the vacuum levels and the Fermi level is the work function of the electron. Note that when an electron moves from the place of excitation to the surface, it can experience several acts of inelastic scattering of different types: electron-electron, electron-phonon scattering and scattering with losses due to the excitation of plasma oscillations of a solid. All electrons reaching the surface can be divided into two



groups: those not having experienced inelastic scattering and those having experienced it. To obtain information about the electronic structure, the first is analyzed, the second group forms the background in the resulting spectrum.

The resulting spectrum shown in Fig. 1.6 is a set of peaks characterizing electrons that have reached vacuum without inelastic scattering, against the background of inelastically scattered electrons.



**Figure 1.6.** Schematic diagram illustrating the process of photoemission on a metal surface. The correspondence between the density of filled electronic states  $D(E_b)$  in a solid and the photoemission spectrum  $I(E_{kin})$  is shown. The elastic photoelectron peaks are superimposed on a continuous background of inelastic secondary electrons [111].

#### 1.4.2. Formation depth of photoelectron spectra

The key point in applying the XPS method is the estimation of the generated signal depth. Traditionally, the concept of the electron free path in a given substance  $\lambda_i$  (inelastic mean free path, IMFP) is associated with the depth of formation of spectra. Tanuma, Powell and Penn, in their work [112], present an empirical formula

for estimating the photoelectrons' inelastic mean free path for any substance based on simple material parameters:

$$\lambda_i = \frac{E}{E_p^2 \left[ \beta \ln(\gamma E) - \left( \frac{C}{E} \right) + \left( \frac{D^*}{E^2} \right) \right]} \quad (1.13)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-\frac{1}{2}} + 0.069 \rho^{0.1} \quad (1.14)$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

$$C = 1.97 - 0.91U \quad (1.16)$$

$$D^* = 53.4 - 20.8U \quad (1.17)$$

$$U = \frac{N_v \rho}{A} = \frac{E_p^2}{829.4} \quad (1.18)$$

where  $E$  – photoelectron kinetic energy (eV),  $\rho$  – material density (g/sm<sup>3</sup>),  $E_p$  – plasmon energy (eV),  $N_v$  – the number of valence electrons in each molecule,  $A$  – molecular weight,  $E_g$  – band gap (eV). Recommended values for  $N_v$  can be found in the work [113].  $E_g$  values can be found in [114] or estimated based on values for similar materials since it was shown in [115] that the value of  $\lambda_i$  obtained from formula (1.14) weakly depends on the parameter  $E_g$ . In later papers [116,117], the authors, based on Penn's complete relativistic algorithm [118], present accurate calculations of the inelastic mean free paths for materials in a wide range of kinetic energies of photoelectrons.

The effective depth and the maximum depth from which an electron can escape will exceed the  $\lambda_i$  value. To estimate them, let us consider a system of a uniform film of thickness  $d$  on a thick substrate. If we neglect the effects of elastic scattering, then the intensity of photoelectrons can be determined by the formula:

$$I = I_0 e^{-d/\lambda_i \cos(\theta)} \quad (1.19)$$

where  $I_0$  is the signal intensity from a clean substrate,  $\theta$  is the angle of electron emission from the surface (relative to the normal to the surface),  $\lambda_i$  is the mean free path of electrons in the film material. To estimate the maximum depth from which a useful signal can be registered in XPS, in the case of a homogeneous film, the ratio can be written as follows:

$$P(d) = e^{-\frac{d}{\lambda_i \cos \theta}}, \quad (1.20)$$

where  $P(d) = I/I_0$  and determines the probability of a photoelectron escaping from a depth  $d$ . The depth at which an electron escapes with a certain probability in the case of a massive homogeneous film:

$$ID = \lambda_i \cos(\theta) \cdot \ln \left[ \frac{1}{1-P/100} \right], \quad (1.21)$$

Using (1.21), one can estimate the contribution of the signal from the depth  $d$  to the total signal. It should be noted that from a depth equal to the mean free path with emission normal to the surface ( $\theta = 0$ ), the probability of a photon escaping is about 36%, i.e. 64% of the signal is formed by electrons escaping from a depth no more significant than the mean free path. The maximum depth at which a signal can be recorded can exceed  $\lambda_i$  by several times. So, for example, about 95% of the signal comes from a depth of  $3\lambda_i$ . We also note that the choice of the emission angle has a rather significant effect on the depth at which the signal is recorded.

If the effects of elastic scattering cannot be neglected, then instead of the mean free path  $\lambda_i$  in the formula (1.22), it is necessary to use  $\Lambda$  – average effective attenuation length. According to [119–123]  $\Lambda$  can be determined by the formula:

$$\Lambda = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{(\ln I_0 - \ln I(z))} = \frac{1}{\cos(\alpha)} \frac{d}{\left( \ln \left( \int_0^\infty \varphi(z, \alpha) dz \right) - \ln \left( \int_0^S \varphi(z, \alpha) dz \right) \right)} \quad (1.22)$$

$\varphi(z, \alpha)$  - the function that determines the distribution of photoelectron emission in by depth. Thus, the value of  $\Lambda$  for a particular substance can be obtained both experimentally, by determining  $I_0$  and  $I$ , and theoretically, by calculating the function  $\varphi(z, \alpha)$ . It is essential that the function  $\varphi(z, \alpha)$  is generally not an exponential function [119,121,124] and, therefore,  $L$  depends only on  $\alpha$  and  $d$ .

Based on the calculated values of the information depth, it can be affirmed that using this method allows to carry out layer-by-layer analysis of thin films in a reasonably wide range of depths. Note that at such high kinetic energies of electrons (units of keV), the influence of the spatial anisotropy of the wave vector  $k$  can be neglected, and, therefore, changes in the shape of the obtained spectra with a change

in the electron sampling angle will be associated only with a change in the chemical composition of the substance under study with depth.

### 1.4.3. Evaluation of layer thicknesses by XPS method

According to [125–127], based on the normalized intensities of photoelectron spectra, it is possible to estimate the thickness of the multilayer structure within the depth of the generated signal numerically, taking into account the following simplifications:

- Refraction of electrons emitted from the sample's surface is too small, which is possible at emission angles no more than 60 °.
- Sample surface is smooth on an atomic scale.
- The sample is amorphous or polycrystalline. The crystal structure of the sample does not introduce any changes in the signal when the angle of photoelectron emission changes (this simplification can be neglected at high photon energies).
- The receiving angle of the analyzer (the solid angle at which the electrons enter the analyzer) is slight.
- The sample is considered homogeneous in the XY plane in the analyzed area.
- The photoelectron mean free path does not depend on the composition of the material through which it passes.
- The atomic density of a substance can be thought of as a function of depth.
- Absorption and reflection of X-rays are negligible.

The effect of absorption and reflection can be neglected since the electron mean free path is much less than the photon penetration depth, and the grazing angle of incidence of radiation on the sample is large enough (several times greater than the critical one).

Taking the above simplifications, the intensity of the XPS peak from a layer of thickness  $d$  can be written in the form:

$$F(\theta) = TA\sigma L(\gamma) \int_0^d c(z) e^{\frac{-z}{\lambda \cos \theta}} dz, \quad (1.23)$$

where  $T$  is a function specified by the parameters of the experimental equipment. This function takes into account: the transmission function of the

analyzer, the distance and the angle between the sample and the analyzer, the intensity and angle of incidence of the beam of exciting photons, etc.,  $A$  is the analyzed area of the sample;  $\sigma$  is the cross-section of the photoabsorption of the line in the XPS, for which the area is calculated,  $L(\gamma)$  is the asymmetry factor (under normal conditions, the PES is always equal to unity);  $\Lambda$  is the average effective attenuation length of a photoelectron with kinetic energy  $E_{kin}$  in the substance through which the electron escapes into a vacuum;  $c(z)$  is a function of the concentration of atoms per unit volume from the depth  $z$ .

Let us consider the case when  $c(z) = \text{const}$  throughout the entire layer of matter and abruptly changes at the interface with another matter.

For a massive layer, in other words, for a substrate which thickness is significantly greater than the depth of photoelectron signal registration, expression (17) can be rewritten as follows:

$$F(\theta) = TA\sigma L(\gamma) \int_0^{\infty} c(z) e^{\frac{-z}{\Lambda \cos \theta}} dz = TA\sigma L(\gamma) c \Lambda \cos \theta. \quad (1.24)$$

In the case when all measurements are carried out on the same equipment, it is convenient to combine all the constants associated with the conditions of the experiment into one constant  $A_{exp} = TAL(\gamma) \cos \theta$ . Then (18) will be rewritten as follows:

$$F(\theta) = A_{exp} \sigma c \Lambda. \quad (1.25)$$

For a single-layer model (film on a substrate), the intensities of photoelectron lines from a film of thickness  $d_1$  and a substrate can be written as:

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_1 c_1 \int_0^{d_1} e^{\frac{-z}{\Lambda_1 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_1 c_1 \Lambda_1 \left( 1 - e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \right) \quad (1.26)$$

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_2 c_2 \int_0^{\infty} e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_2 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_2 c_2 \Lambda_2 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_2 \cos \theta}} \quad (1.27)$$

Now let's write down the equation for a two-layer model (the first layer is a film of thickness  $d_1$ , the second layer is a film of thickness  $d_2$  and the third layer is a substrate):

$$F(\theta) = A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_1 c_1 \int_0^{d_1} e^{\frac{-z}{\Lambda_1 \cos \theta}} dz = A_{exp} \sigma_1 c_1 \Lambda_1 \left( 1 - e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \right), \quad (1.28)$$

$$\begin{aligned} F(\theta) &= A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_2 c_2 \int_0^{d_2} e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_2 \cos \theta}} dz = \\ &= A_{exp} \sigma_2 c_2 \Lambda_2 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} \left( 1 - e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}} \right), \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} F(\theta) &= A_{exp} \frac{1}{\cos \theta} \sigma_3 c_3 \int_0^{\infty} e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}} e^{\frac{-z}{\Lambda_3 \cos \theta}} dz = \\ &= A_{exp} \sigma_3 c_3 \Lambda_3 e^{\frac{-d_1}{\Lambda_1 \cos \theta}} e^{\frac{-d_2}{\Lambda_2 \cos \theta}}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

To solve the integrals in equations (1.29) and (1.30), we used the change of variables  $(z - d_1) = 0$ . This, for the case of  $n$  layers, we can write the recurrence formula:

$$F_n(\theta) = A_{exp} \sigma_n c_n \Lambda_n \left( 1 - e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} \right) \prod_{i=0}^{n-1} e^{\frac{-d_i}{\Lambda_i \cos \theta}}. \quad (1.31)$$

It should be noted that the thickness of the zero layer  $d_0$  is equal to zero,  $e^{\frac{-d_0}{\Lambda_0 \cos \theta}} = 1$ . Within the framework of this representation, the zero layer is not introduced and exists for a convenient representation of expression (1.31). The last layer  $d_n$ , in turn, has an infinite thickness, therefore  $e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} = 0$ .

Thus, in the system under study, several layers can be distinguished, corresponding to XPS photoelectron peaks, the thickness of which can be estimated using expression (1.31). Calculation of the experimental constant  $A_{exp}$  by normalizing the photoelectron peaks to the photoabsorption cross sections  $\sigma_n$ , the mean free path  $\Lambda_n$  and the concentration of atoms per unit volume  $c_n$ . Taking the normalization into account, expression (1.31) can be written in the following form:

$$F'_n(\theta) = A_{exp} \left( 1 - e^{\frac{-d_n}{\Lambda_n \cos \theta}} \right) \prod_{i=0}^{n-1} e^{\frac{-d_i}{\Lambda_i \cos \theta}}. \quad (1.32)$$

## Chapter 2. Technique and method of experiment

The measurements of X-ray photoelectron spectra with the excitation energy of photons Al K $\alpha$  1486.61 eV were carried out on the Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi photoelectron spectrometer and the ESCA laboratory module of the NANOFES experimental station of the KCSNI-Kurchatov synchrotron, with excitation energy of 2000 eV on the HIKE experimental station of the KMS beamline. 1. The reflectivity of the mirrors was measured at the Reflectometer experimental station of the Optics beamline at BESSY II synchrotron.

### 2.1. Complex spectrometer Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi

The Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi spectrometer, located in the Resource Center "Physical Methods of Surface Research" of the SPSU Science Park allows using the following methods for research:

- high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy
- ion scattering spectroscopy
- spectroscopy of characteristic electron energy losses
- raster Auger electron spectroscopy with a high spatial resolution (less than 95 nm).

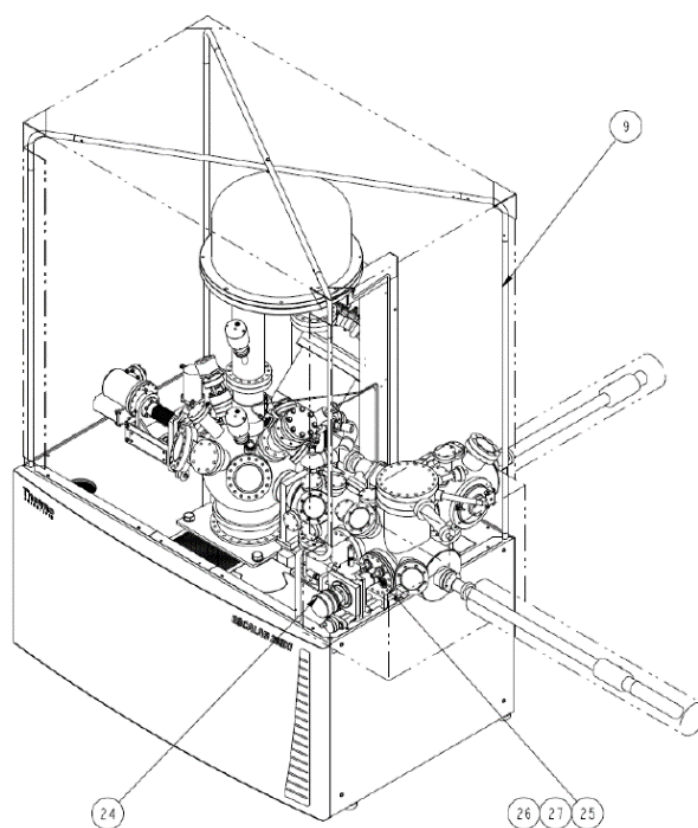
Figure 2.1 shows a drawing of the spectrometer. The spectrometer consists of four chambers with independent pumping systems: an analytical chamber, a preparatory chamber, a thin film deposition chamber, and a sample introduction chamber. The basic pressure in the analytical chamber is  $1 \cdot 10^{-8}$  Pa.

The analytical chamber is equipped with the following primary devices:

- Al K $\alpha$  radiation source (1486.61 eV) with a double-crystal monochromator
- Manipulator with five degrees of freedom with functions of heating up to 1000 K and cooling down to 170 K
- Built-in source of electrons in the analyzer scatterers to neutralize the positive charge and the source of positive argon ions to neutralize the negative charge (the ability to measure insulators)

- Magnetic immersion lens system to increase sensitivity (intensity) while maintaining spatial resolution
- Hemispherical energy analyzer with two detectors: a multichannel detector with a wide dynamic range electron multiplier and a two-dimensional detector on a microchannel plate and a coordinate detector.

The samples studied in this work were annealed on a manipulator in the analytical chamber of the Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi spectrometer



**Figure 2.1.** A drawing of the Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi spectrometer.

## **2.2. ESCA laboratory module of the NanoFES synchrotron experimental station**

The ESCA laboratory module is a separate complex of vacuum chambers with a separate X-ray source connected to the chambers of the NANO FES synchrotron



experimental station of the KCSNI-Kurchatov synchrotron. The general view of the experimental setup is shown in Figure 2.2.

The loading chamber (1) and the sample delivery chamber (2), representing a separate complex with a drum transport system, allow to use holders with a diameter of 150 mm. Thanks to a magnetic discharge pump, a vacuum of  $10^{-7}$  Pa is maintained in the analytical chamber (3). A turbomolecular and a fore pump are installed for pumping inert gases. The sample holder is attached to a manipulator (4) with four degrees of freedom. The radiation source is an X-ray tube with a monochromator (5). The source generates radiation with an Al  $K\alpha$  line energy (1486.61 eV) and the energy resolution of  $10^{-4}$ . The spot size in focus is  $1 \times 3$  mm<sup>2</sup>. In addition, the analytical chamber is equipped with a high-resolution hemispherical energy analyzer SPECS Phoibos 150 (6) with a resolution of up to 2 meV and a CCD detector (7). The analyzer is equipped with a laser pointer for positioning the samples. Spectra are measured through a control computer. An ion gun with a gas leak and differential pumping is installed to clean the sample's surface and shape it in depth.



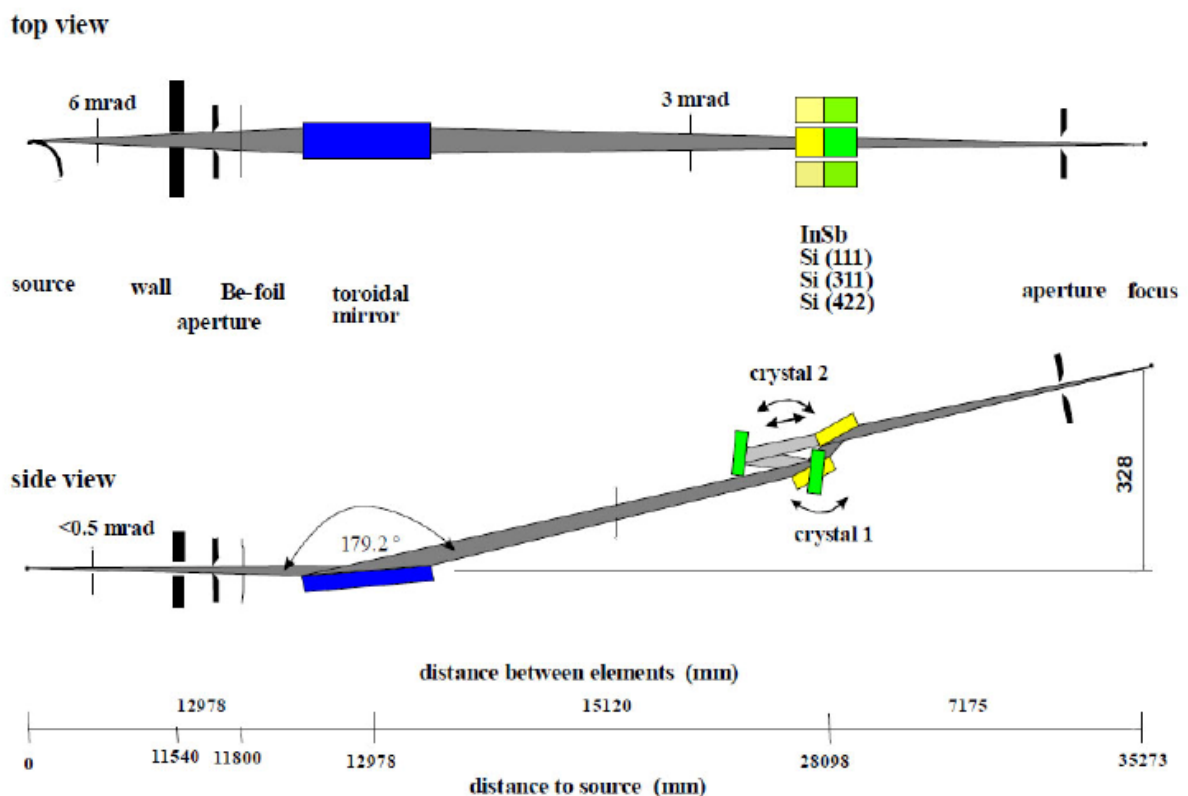
**Figure 2.2.** General view of the ESCA experimental setup: 1 - loading chamber, 2 - delivery chamber, 3 - analytical chamber, 4 - sample manipulator, 5 - X-ray tube with a monochromator, 6 - energy analyzer, 7 - detector, 8 - ion gun with argon inlet system.

### 2.3. The HIKE station

The HIKE experimental station is installed on the synchrotron radiation output channel KMC-1 designed on the dipole deflecting magnet of the BESSY II synchrotron.

#### Main characteristics of the KMC-1 beamline

The energy range of the output radiation on the channel varies from soft (1.7 eV) to hard X-ray range (12 keV). Figure 2.1.5. shows the schematics of the optical line of the beamline. The main optical elements of the channel are a toroidal mirror providing horizontal and vertical focusing of radiation onto the sample up to  $0.5 \times 0.3$  mm (horizontal  $\times$  vertical), a double-crystal monochromator with a set of Si (111), Si (311), and Si (422) mirrors providing maximum energy resolution in the entire operating range, and a system for controlling the radiation intensity at the channel output, which is a set of filters for suppressing reflections of high diffraction orders. The energy resolution of the monochromator, when measured at energies of 2000 eV was no worse than 0.2 eV. A detailed description of the channel can be found in [128].



**Figure 2.3.** Schematic view of the KMC-1 beamlineMain characteristics of the HIKE station

Photoelectron spectra were measured at high energies of exciting photons at the HIKE experimental station, a detailed description of which can be found in [128]. Station "HIKE" consists of an analytical chamber and a system for the pre-rapid loading of samples.

The analytical chamber is equipped with:

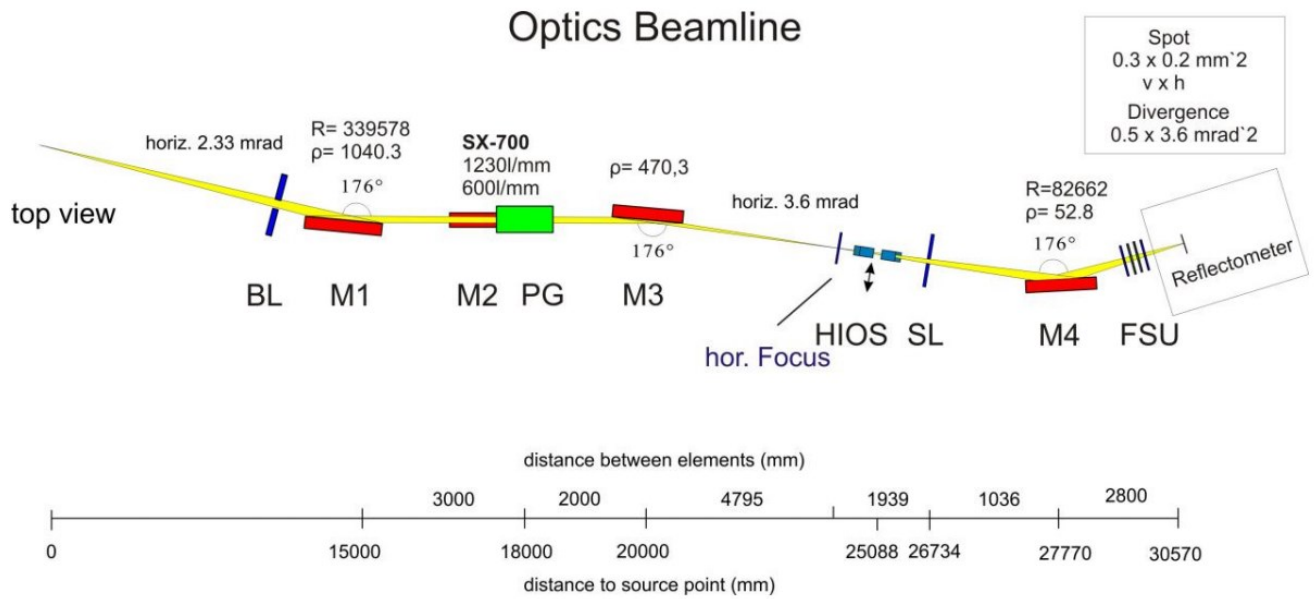
- Manipulator VG Scienta with helium cryostat, modernized for the type of Omicron holders, with 5 degrees of freedom. The movement is automated and is carried out by stepper motors.
- The SCIENTA R4000 hemispherical analyzer is mounted at a  $90^\circ$  angle to the incident beam. Thus, the system is optimized for measuring normal electron emission from the sample surface illuminated by the photon beam at a small grazing angle.
- Fluorescent detector for measuring NEXAFS

**2.4. Reflectometer experimental station**

Reflectometer experimental station is installed on the optical channel (Optics-Beamline), designed on the dipole bending magnet of the BESSY-II synchrotron.

Main characteristics of the Optics Beamline

The schematic view of the Optics Beamline in Figure 2.4. A detailed description of the beamline can be found in [129].



**Figure 2.4.** The schematic view of the Optics Beamline

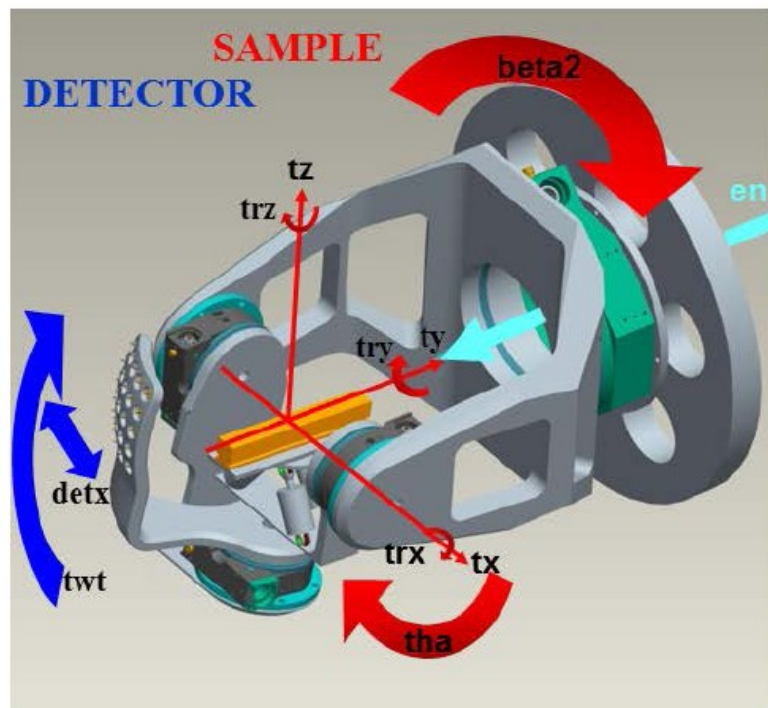
The radiation source is a bending dipole magnet, which creates a beam with an angular divergence of  $2.33 \times 0.5$  mrad (horizontal  $\times$  vertical). The main optical elements of the channel are:

- Toroidal mirror (M1 in Figure 2.4), located vertically behind after the source and in front of the monochromator, performs vertical and horizontal focusing of the beam.
- Monochromator system of the flat mirror M2 and a set of replaceable diffraction gratings with different line densities, optimized for different energy ranges. A description of the design and operation of the monochromator is described in [130]. This work used a grating with a groove density of  $1200 \text{ mm}^{-1}$ .
- The system for suppressing high diffraction order of HiOS (High order suppressor) involves two pairs of silicon mirrors with deposited C (35 nm) and AlF<sub>3</sub> (35 nm) stripes. The efficiency of suppression of high diffraction orders reaches 104.
- Toroidal mirror (M4 in Figure 2.4) pre-focusing the beam onto the sample vertically and horizontally. In this work, the cross-section of the beam was 260

$\times 185 \mu\text{m}^2$  (vertical  $\times$  horizontal) with a slit width of  $100 \mu\text{m}$ . The energy resolution  $E/\Delta E$  was no worse than 2000.

Main characteristics of the station «REFLECTOMETER»

The reflectometer is a multipurpose instrument for determining the optical properties of multilayer mirrors, diffraction gratings, films and other optical elements during reflection and transmission of X-rays. The experimental setup is based on the reflection chamber shown in Figure 2.5.



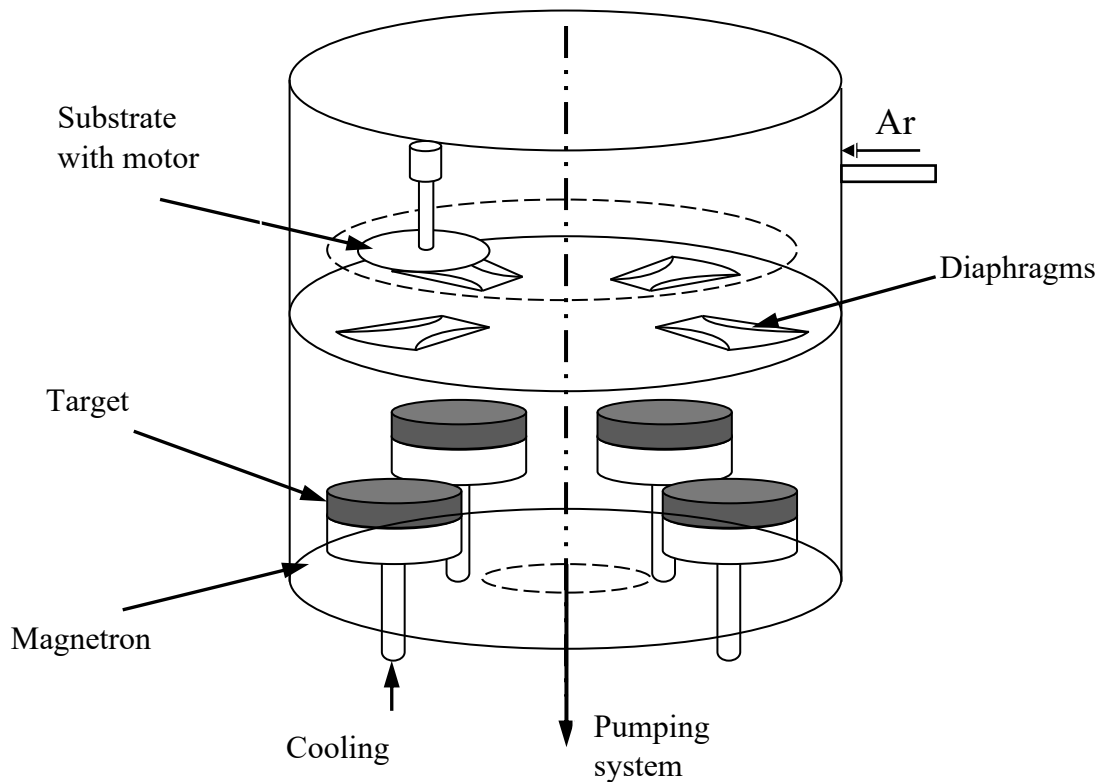
**Figure 2.5.** Schematic view of the main elements of the reflection chamber.

The goniometer, on which the sample holder and a set of detectors are mounted, rotates the entire system around the axis that coincides with the direction of the beam. Changing the angle of incidence on the sample is possible within  $[-180; 180]$  due to the rotation of the goniometer around the axis (tx in the figure) perpendicular to the axis of the incident beam (ty). The maximum possible measurable angle of reflection in normal incidence geometry is  $88^\circ$ . The sample holder is a tripod driven by piezomotors. The tripod has six degrees of freedom and provides accurate spatial orientation of the sample due to translational movement along the coordinate axes tx, ty, tz and rotation about these axes. The camera's space and the holder's capabilities

allow you to examine optical elements up to 360 mm long and weigh up to 4 kg. When analyzing samples less than 30x50 mm<sup>2</sup>, Prevac holders are used, which allows to load up to 5 samples into a separate loading chamber simultaneously, avoiding ventilation of the main chamber. The role of detectors is played by GaAsP (Schottky) diodes, which are used together with the Keithley 617 electrometer. The computer controls all camera motors and the radiation detection system via the SPEC program. The vacuum pumping system provides an operating pressure in the chamber of 10<sup>-6</sup> Pa.

### **2.5. Magnetron sputtering coating machine**

All samples were prepared by DC magnetron sputtering on unique machines with planar magnetrons developed and assembled at the IPM RAS. The general scheme of installations (Fig. 2.5.1.) includes a pumping station, a vacuum chamber, an electronics unit and a personal computer. The vacuum pumping system includes a turbomolecular and a forevacuum pump. The vacuum post was removed from the laboratory to a separate room for noise and vibration isolation. The working chamber has a cylindrical shape with a height of 0.5 m and a diameter of 0.8 m. Four or six planar magnetrons with diameters of 150 mm are installed inside the circle, depending on the machine configuration. Each magnetron is a ring plasma discharge source and targets made of sputtering materials located on it, which act as a cathode. The target materials were discs 150 mm in diameter and 5 mm thick. The sputtered materials were deposited on a silicon (100) silicon substrate with less than 0.2 nm surface roughness. Typical deposition rate was ~ 0.05-0.2 nm / s. The chamber for the synthesis of samples was filled with a sputtering gas of high purity Ar (99.998%) with a working pressure of 0.3 Pa. The partial pressure of the residual gases was no more than  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa. The deposition rate of the materials was approximately 0.1-1.0 nm/s.



**Figure 2.6.** Schematic view of the magnetron sputtering machine [131].

Beryllium-containing structures were synthesized in a specially certified laboratory since beryllium is a highly toxic material. Since the resulting structures do not contain small particles of beryllium that can be inhaled, health and safety standards specify that the storage, research, and long-term operation of beryllium-containing structures are not harmful to human health, and these activities do not require special precautions

## 2.6. Characterization of samples

In this work, the following samples were studied:

- Multilayer X-ray mirror Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub>.

In order to study the formation of Si-on-Mo and Mo-on-Si interfaces separately, direct Si-sub./[Mo/Si] and inverse Si-sub./[Si/Mo] one-, two-, three-period model systems have been synthesized.

- Multilayer x-ray mirror Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>.

In order to study separately the formation of the Be-on-Mo and Mo-on-Be interfaces, direct Si sub./[Mo/Be] and inverse Si-sub./[Be/Mo] one-, two-, three-period model systems.

- To study the effect of barrier layers on the formation of the interface in multilayer Mo/Si and Mo/Be structures, direct multilayer systems Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub>, Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub>, Si-sub./ [Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>, Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> were synthesized, as well as inverse systems Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub>, Si-sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>, Si-sub./ [Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>.
- For a detailed study of the reaction products of the barrier layers with the main layers, bilayers Si-sub./Si/Be, Si-sub./Be/Si, Si-sub./Mo/B<sub>4</sub>C, Si-sub./B<sub>4</sub>C/Mo, Si-sub./Be/B<sub>4</sub>C, Si-sub./B<sub>4</sub>C/Be have also been investigated. In all samples, a layer with a thickness of 2 - 4 nm is deposited on a massive film with a thickness of more than 10 nm.

Reference samples were also synthesized to obtain XPS spectra of pure molybdenum, silicon, beryllium, boron carbide, and molybdenum silicide. To get the XPS spectrum of Si sub./MoBe<sub>2</sub>, a reference multilayer sample Si sub./[Mo(0.2 nm)/Be(0.19 nm)]<sub>60</sub> was synthesized, which was then subjected to thermal action. The thicknesses of the layers in the indicated system were selected so that MoBe<sub>2</sub> was formed after their complete mixing. It is important to note that such an approach to the synthesis of reference samples has been applied for the first time. Preliminary characterization of the structures was carried out using a PANalytical X'Pert PRO diffractometer equipped with a Ge (220) four-crystal monochromator at the Institute of Physics of Microstructures, Russian Academy of Sciences. A list of all samples and an estimate of the layer thicknesses are shown in table 2.1.



**Table 2.1.** Investigated samples with estimated layer thicknesses.

<b>Structure</b>	<b>N</b>	<b>Material</b>	<b>h, nm</b>
Si-sub./[Mo/Si]	1,2,3	Mo	2,8
Si-sub./[Si/Mo]		Si	4,1
Si-sub./[Mo/Si]	50	Mo	3,1
Si-sub./[Si/Mo]		Si	3,8
Si-sub./[Mo/Be]	1,2,3,110	Mo	2,2
Si-sub./[Be/Mo]		Be	3,5
Si-sub./[Mo/B <sub>4</sub> C/Si]	1,3,50	Mo	2,7
Si-sub./[Si/B <sub>4</sub> C/Mo]		B <sub>4</sub> C	0,3
		Si	4,3
Si-sub./[Mo/Be/Si]	1,3,50	Mo	2,9
Si-sub./[Si/Be/Mo]		Be	0,4
		Si	4,1
Si-sub./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be]	3,110	Mo	2,3
Si-sub./[Be/B <sub>4</sub> C/Mo]		B <sub>4</sub> C	0,3
		Be	3,3
Si-sub./[Mo/Si/Be]	110	Mo	2,3
Si-sub./[Be/Si/Mo]		Si	0,3
		Be	3,0
Si-sub./Mo/B <sub>4</sub> C	-	Mo	21,5 (3,0)
Si-sub./B <sub>4</sub> C/Mo	-	B <sub>4</sub> C	3,0 (10,0)
Si-sub./Be/B <sub>4</sub> C	-	Be	11,9 (3,3)
Si-sub./B <sub>4</sub> C/Be	-	B <sub>4</sub> C	3,2 (10,4)
Si-sub./Be/Si	-	Be	11,0 (3,5)
Si-sub./Si/Be	-	Si	2,9 (19.1)
Si-sub../Mo	-	Mo	36,2
Si-sub./Be	-	Be	40,0
Si-sub./Si	-	Si	45,0
Si-sub./B <sub>4</sub> C	-	B <sub>4</sub> C	41,4
Si-sub./MoSi <sub>2</sub>	-	MoSi <sub>2</sub>	40,5
Si-sub./MoSi <sub>2</sub>	-	MoBe <sub>2</sub>	20,0

## Chapter 3. Development of an approach for studying the composition and extension of interfaces in Mo/Si and Mo/Be MXM using x-ray photoelectron spectroscopy methods

### 3.1. Determination of the photoelectron escape depth

As discussed in Chapter 1, one of the key applications of the photoelectron spectroscopy method is to estimate the depth from which information is retrieved. Studies in this work were carried out mainly with the energy of exciting photons  $h\nu = 1486.61$  eV (Al  $K\alpha$ ) and emission normal to the surface ( $\alpha = 0$ ). In this case, the excited electrons have high kinetic energy, resulting from which they have a large free path. Traditionally, the depth of spectra formation is associated with the mean free path of an electron in a given substance  $\lambda_i$ , which gives the average distance that an electron travels in a substance. The work also used the concept of the maximum escape depth (discussed in Section 1.4.2.), from which a photoelectron can fly out. Recall that from a depth equal to the mean free path with emission normal to the surface ( $\alpha = 0$ ), the probability of a photoelectron escape is about 36%, and from a depth twice as large as 13%. The maximum escape depth ( $P = 99\%$ ), with which a signal can be recorded, might exceed  $\lambda_i$  by several times.

In [132], based on calculations of the effective attenuation length (EAL) for 16 photoelectron lines and 9 Auger electron lines (excited by Mg  $K\alpha$  and Al  $K\alpha$  radiation) for chemical elements (Si, Cu, Ag, W, and Au) and four of inorganic compounds ( $ZrO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $HfO_2$ , and  $HfSiO_4$ ) in the kinetic energy range from 21 eV to 2016 eV, a quasi-empirical dependence EAL was obtained, taking the elastic scattering of primary photoelectrons in a solid into account:

$$\Lambda = \lambda_i(1 - 0.735\omega) \quad (3.1)$$

$$\omega = \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_t} \quad (3.2)$$

where  $\omega$  is a single scattering albedo;  $\lambda_i$  – inelastic mean free path of the photoelectron with kinetic energy  $E_{kin}$  in the substance through which the photoelectron escapes into vacuum;  $\lambda_t$  – transport mean free path.  $\lambda_i$  and  $\lambda_t$  refer to

photoelectrons' inelastic and elastic scattering, respectively. The standard deviation between the calculated values and the values based on the relationship is 0.61%.

For multilayer structures with sharp ideal interfaces, the formula for the exponential dependence of the signal intensity (1.25) can be rewritten with consideration to expression (3.1) as follows:

$$e^{\frac{-\delta_n}{\lambda_{in} \cos(\vartheta)(1-0.735\omega)}} \prod_{k=1}^{n-1} e^{\frac{-d_k}{\lambda_{ik} \cos(\vartheta)(1-0.735\omega)}} = 1 - \frac{P}{100}, \quad (3.3)$$

where  $d_k$  and  $\lambda_{ik}$  – a thickness of the k-th layer (counting from the surface) and the average mean free path of a photoelectron in the material of the k-th layer, respectively,  $\delta_n$  is the thickness of the deepest layer region, the signal from which contributes to the spectrum. According to equation (3.3), the information depth is expressed as follows:

$$ID = d_1 + d_2 + \dots + \delta_n. \quad (3.4)$$

Table 3.1 contains estimates of the information depth for the main photoelectron lines excited by Al K $\alpha$  1486.61 eV radiation at a normal emission angle and fractions of the detected signal  $P = 95\%$  and  $P = 99\%$ , respectively, in model straight lines Si-sub./[Mo/Si] $_{n \geq 2}$ , Si-sub./[Mo/Be] $_{n \geq 2}$  and inverse Si-sub./[Si/Mo] $_{n \geq 2}$ , Si-sub./[Be/Mo] $_{n \geq 2}$  systems. Silicon-based systems are characterized by a period  $d = 6.7$  nm and layer thicknesses  $h$  (Mo) = 2.6 nm and  $h$  (Si) = 4.1 nm; based on beryllium - with a period  $d = 5.7$  nm and layer thicknesses  $h$  (Mo) = 2.2 nm and  $h$  (Be) = 3.5 nm.

**Table 3.1.** Estimation of the information depth of photoelectron emission for multilayer structures Si-sub./[Mo/Si] $_{n \geq 2}$ , Si-sub./[Si/Mo] $_{n \geq 2}$ , Si-sub./[Mo/Be] $_{n \geq 2}$  и Si-sub./[Be/Mo] $_{n \geq 2}$ .

Structure	Si-sub./[Mo/Si] $_{n \geq 2}$		Si-sub./[Si/Mo] $_{n \geq 2}$		Si-sub./[Mo/Be] $_{n \geq 2}$		Si-sub./[Be/Mo] $_{n \geq 2}$	
	Mo 3d	Si 2p	Mo 3d	Si 2p	Mo 3d	Be 1s	Mo 3d	Be 1s
d(P=95%), nm	6.3	6.7	6.0	6.7	7.7	8.1	7.0	7.4
d(P=99%), nm	9.9	11.0	8.3	9.7	11.2	11.7	11.0	11.3

The  $\lambda_i$  values are obtained from [117]. In this paper, the inelastic mean free path  $\lambda_i$  has been calculated using the modified TPP-2M formula based on Penn's complete relativistic algorithm [118], the  $\lambda_t$  values have been taken from the database [123].

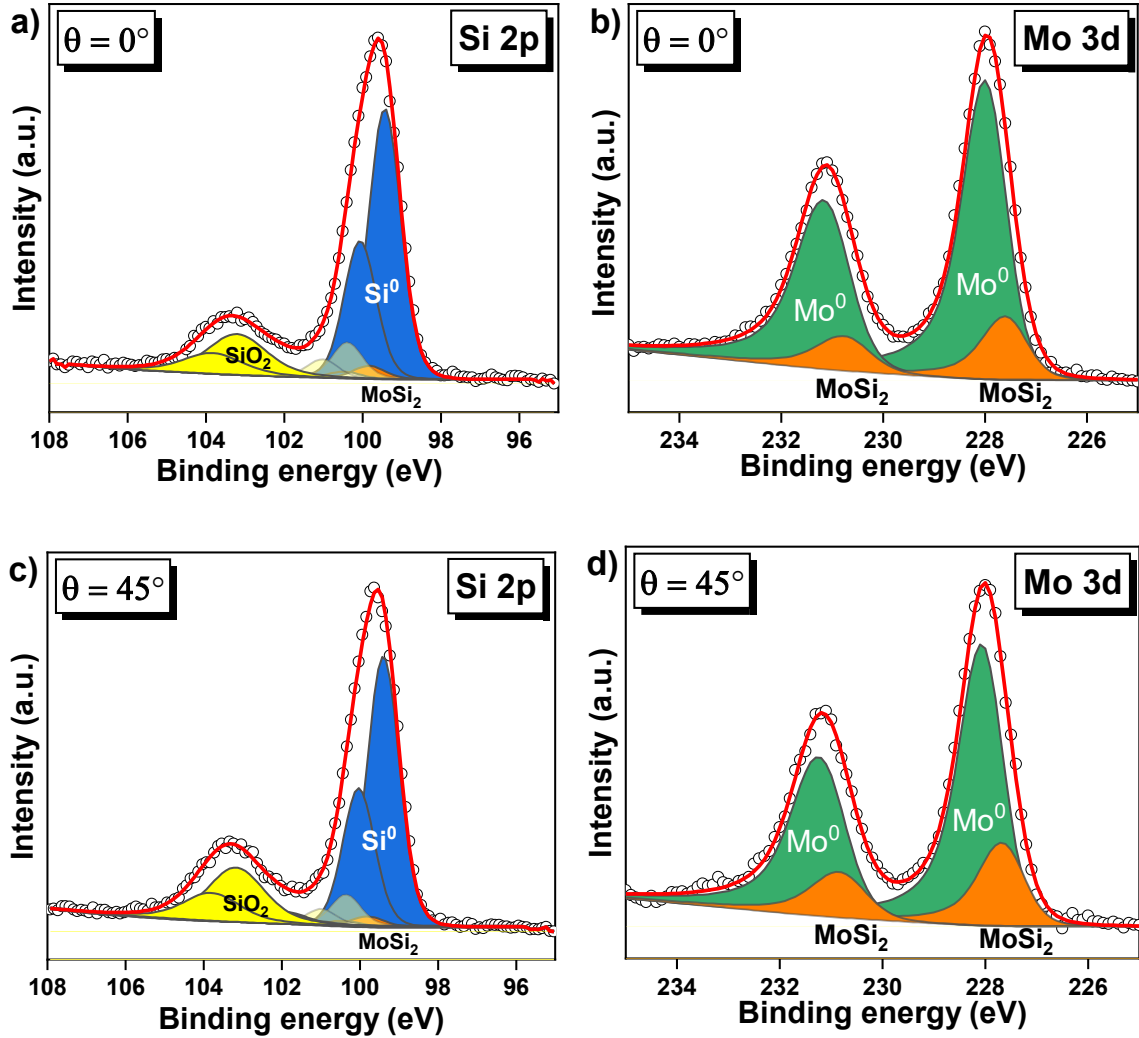
### **3.2. Analysis of the composition of interfaces in one-period systems**

Comparison of the period thickness in the reviewed structures with the established values of information depths indicates that at the energy of exciting photons Al K $\alpha$  under normal emission conditions ( $\alpha = 0$ ), the photoelectron spectra are formed by a signal from the first period and, at least, by a signal from the interface between the first and second periods, both in multilayer Mo/Si and Mo/Be structures, i.e. the photoelectron spectrum contains integral information about the considered interfaces. At the same time, any interface in a multilayer structure is a combination of two interfaces: reflector-on-spacer and spacer-on-reflector, which can differ in both extension and stoichiometry. Hence, in order to study the composition and extension of each of the interfaces, we have additionally synthesized and studied model bilayers (hereinafter referred to as single-period structures) with different deposition orders: straight Mo/Si (Be) and inverse Si (Be)/Mo structures. The estimated thicknesses of the layers of one-period structures are close in value to the parameters of the studied multilayer systems (Table 2.1).

#### **3.2.1. Si-sub./Mo/Si and Si-sub./Si/Mo structures**

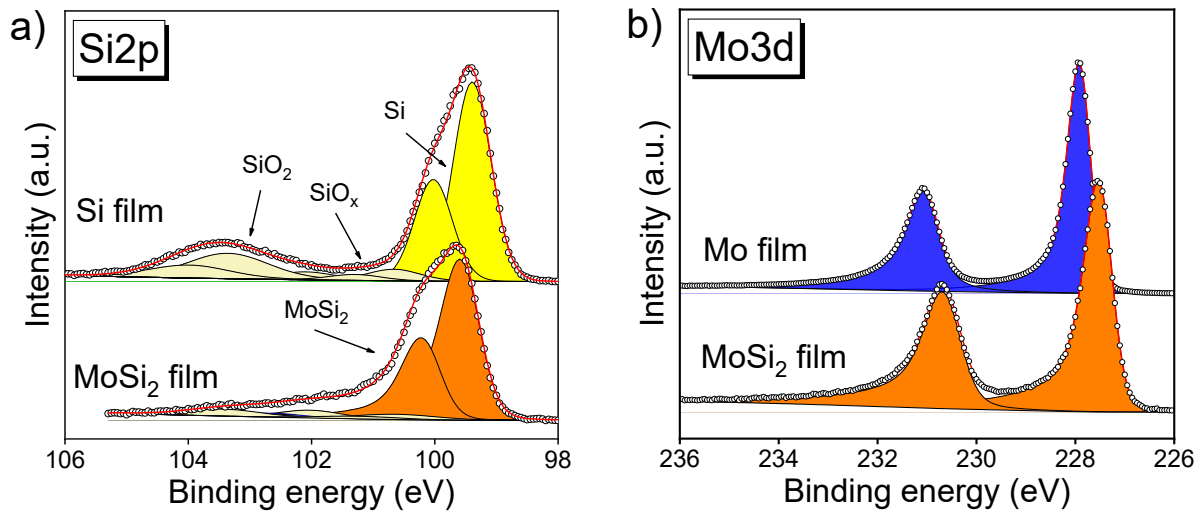
Figure 3.1 shows the photoelectron spectra of the model single-period structure Si-sub./Mo/Si measured and decomposed into components Mo 3d and Si 2p. The spectra have been measured at an exciting photon energy of 1486.6 eV and photoelectron emission angles of 0° and 45°. It should be noted that the photoelectron spectra analyzed in this and subsequent chapters have been decomposed into components in the CasaXPS software package [133]. All spectra have been normalized to the flux of incident photons, the illuminated region of the sample, and the transmission function of the electron energy analyzer. The line shape and peak positions have been taken from the decomposition of the measured Si 2p and Mo 3d spectra of the reference samples (Figure 3.2), synthesized under the same conditions

as the samples under consideration. Films of amorphous molybdenum, molybdenum silicide, and silicon film have been studied as reference samples. The Mo and MoSi<sub>2</sub> film were studied after removing the oxide from the surface by Ar<sup>+</sup> ion etching.



**Figure 3.1.** Experimental and decomposed photoelectron spectra of Si 2p (a, c) and Mo 3d (b, d) of a one-period direct structure of Mo/Si, measured at the excitation photon energy  $E_{\text{hv}} = 1486.6$  eV and photoelectron emission angles of  $0^\circ$  and  $45^\circ$ .

The decomposition of Si 2p spectra has been performed using a two-parameter Tougaard background (U2) [134,135] with a dataset limited to the range from 95 eV to 108 eV. To describe the peaks, we used a modified Lorentz line shape LF ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $w$ ,  $m$ ) with four parameters that determine the degree of line asymmetry ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), the attenuation of the Lorentzian curve tail ( $w$ ), and the contribution of the Gaussian curve ( $m$ ).



**Figure 3.2.** Experimental and decomposed photoelectron spectra of (a) silicon films and molybdenum silicide films and (b) Mo 3d spectra of molybdenum and molybdenum silicide films.

The decomposition of the Si 2p spectra (Fig. 3.1 a, c) indicates the presence of two Si 2p peaks in the spectra corresponding to the phases of silicon oxides (SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>x</sub>) at binding energies of 103.2 eV and 100.4 eV, respectively. The areas of these peaks slightly extend with an increase in the electron emission angle (decrease in the probing depth), which means the presence of silicon oxides on the structure's surface. Also, against the background of the peak related to pure silicon Si<sup>0</sup> (located at 99.4 eV), there is a low-intensity peak located at higher binding energy relative to Si<sup>0</sup>.

Let us turn to the Si 2p spectrum of the reference film of molybdenum silicide (Figure 3.2a), preliminarily etched with argon ions; the position of molybdenum disilicide corresponds to the binding energy of 99.6 eV, which is in good agreement with the additional peak found in the Si 2p spectrum of the one-period straight line of the Mo/Si structure (Fig. 3.1 a, c) and with the results of [136]. From the point of view of the energy of formation, molybdenum disilicide is the most probable compound in the interaction of molybdenum and silicon (Table 3.2.). The formation energy of the Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phase is close in value to the binding energy of molybdenum disilicide. According to [39,136], both Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and MoSi<sub>2</sub> can form at the Si-on-Mo interface.

**Table 3.2.** Formation enthalpy of compounds  $\text{Mo}_x\text{Si}_y$ .

Composition	$\Delta H$ , (eV/ atom)	Reference
$\text{MoSi}_2$	-0.46	[137]
	-0.44	[39]
$\text{Mo}_5\text{Si}_3$	-0.37	[137]
	-0.41	[39]
$\text{Mo}_3\text{Si}$	-0.31	[137]
	-0.29	[39]

Figure 3.1 (b, d) shows Mo 3d experimental and decomposed photoelectron spectra of the direct Mo/Si structure. Decomposition of the spectra has been also performed using a two-parameter Tougaard background function (U2) with a dataset limited to the range from 225 to 235 eV. To describe the shape of the peaks, the modified Lorentz functions LF (0.6, 1.2, 100, 300) and LF (1, 1, 100, 300) for asymmetric and symmetric components, respectively, were used. The Mo 3d photoelectron spectrum of the Si-sub./Mo/Si structure is characterized by a doublet structure with a spin-orbit splitting of  $3.15 \pm 0.05$  eV well-aligned with the spin-orbit splitting of the Mo 3d level. The line shape parameters and peak positions have been taken from the decomposition of the measured spectra for "pure" amorphous molybdenum, shown in Figure 3.2b. It can be seen from the spectra that all studied Mo 3d spectra also exhibit an additional peak located at a lower binding energy (by 0.3 eV) relative to the position of the peak of "pure" Mo. According to the study [136] Mo 3d lines of all phases  $\text{Mo}_3\text{Si}$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  and  $\text{MoSi}_2$  are located on the side of lower energy relative to the  $\text{Mo}^0$  component. It is important to note that the lower the molybdenum content, the lower the binding energy the component is located, which is directly related to the amount of charge transferred from molybdenum to silicon. The energy position of the molybdenum silicide component found in the Mo 3d spectrum of the direct model system Si-sub./Mo/Si (Fig. 3.1b, d) correlates well with the position of the main band in the spectrum of the etched  $\text{MoSi}_2$  film, and also

corresponds to the position of the Mo 3d peak of the disilicide in the works [136,138,139]. Based on the foregoing, it is reasonable to assume that molybdenum disilicide  $\text{MoSi}_2$  is formed in the Si-sub./[Mo/Si] system (at the Si-on-Mo interface).

Analyzing the relative percentage contributions of peaks originating from  $\text{SiO}_2$ , Si,  $\text{MoSi}_2$ , and Mo to the total intensity (Table 3.2.), the following trend can be observed in the formation of the photoelectron spectrum of a one-period direct Mo / Si system with an increase in the electron emission angle (a decrease in the depth of information) can be formulated: i) the maximum information depth at an electron emission angle of  $0^\circ$  exceeds the thickness of one period, i.e. signal shaping depth captures the substrate. This is evidenced by a gradual decrease in the contribution of silicon to the total signal; ii) with an increase in the emission angle, the sensitivity to silicon oxide also increases and, as a consequence, its contribution increases; iii) due to a decrease in the thickness of the molybdenum film layer involved in the formation of the signal, the contribution of the molybdenum component gradually decreases; iiiii) molybdenum silicide  $\text{MoSi}_2$  forms at the Si-on-Mo interface

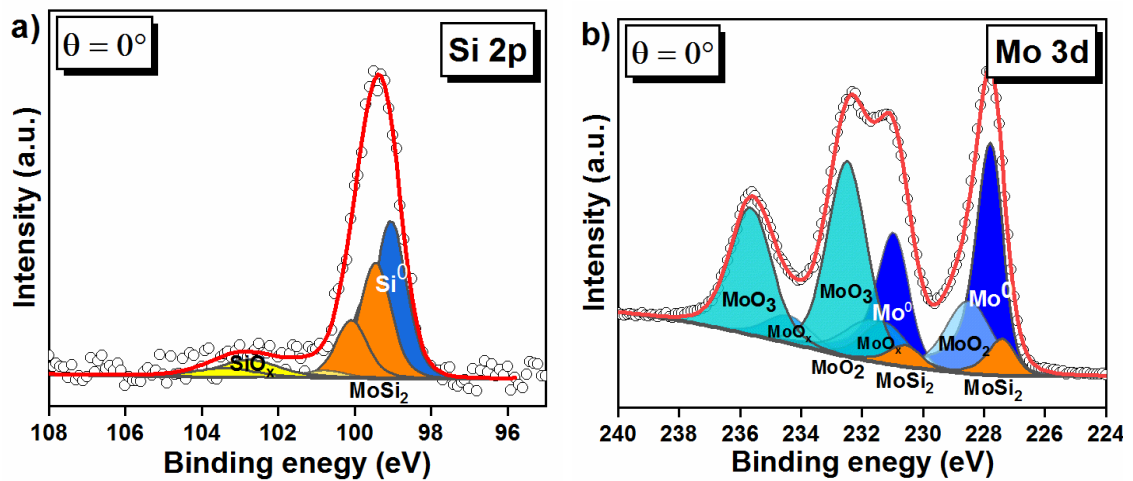
**Table 3.3.** Percentage contribution of peaks to the total intensity of Si 2p and Mo 3d photoelectron spectra as a function of the photoelectron emission angle in the one-period system Si-sub./Mo/Si.

Emission angle	Normalized contribution of the intensity of the components Si 2p + Mo 3d to the spectra, %			
	$\text{SiO}_2$	Si	$\text{MoSi}_2$	Mo
0	30	56	3.2	11.2
20	32	55	3.1	9.2
30	35	54	3.0	7.2
45	37	54	2.0	5.0

Let us analyze the measured photoelectron spectra of the one-period inverse structure Si-sub./Si/Mo to obtain information on the Mo-on-Si interface. For example, Figure 3.3 shows the experimental and decomposed Si 2p and Mo 3d



photoelectron spectra measured at an electron emission angle of  $0^\circ$ . Analysis of the decomposed Si 2p spectra of the one-period system Si-sub./Si/Mo (in Fig. 3.3a) indicates traces of oxidation of the silicon film: lower binding energies  $E_b$  of the suboxide peak relative to  $\text{SiO}_2$  indicate its nonstoichiometry ( $\text{SiO}_x$ , where  $x < 2$ ). In the Si 2p photoelectron spectra of the inverse system Si-sub./Si/Mo, the formation of an additional peak located at high binding energies  $E_b$  is traced, which, according to the Si 2p spectrum of the reference film of silicide  $\text{MoSi}_2$ , can be attributed to the layer of molybdenum disilicide formed at the interface section. Studies carried out in [136,138,139] also indicate the formation of molybdenum disilicide at the Mo-on-Si interface.



**Figure 3.3.** Experimental and decomposed photoelectron spectra of Si2p (a) and Mo3d (b) of a one-period inverse structure Si-sub./Si/Mo.

The experimental photoelectron spectrum of the one-period inverse system Si-sub./Si/Mo, decomposed into Mo 3d components, is shown in Fig. 3.3 b. This spectrum shows a rather complex structure, consisting of lines originating from pure Mo and Mo oxide. The formation of an additional component is also clearly seen at lower binding energies  $E_b$  relative to the line of pure molybdenum. As it appears from the spectrum decomposition (Figure 3.3b), a thick oxide layer forms on the surface of the molybdenum layer. According to researches [140–142], molybdenum is highly reactive in air. The relative percentage contributions of the peaks originating from

MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub>, Mo, MoSi<sub>2</sub> and Si to the total intensity as a function of the electron emission angle in the Si/Mo system are presented in Table 3.4.

Joint consideration of Si 2p and Mo 3d photoelectron spectra and their expansions for direct and inverse systems indicates an almost identical energy position of the peaks responsible for the formation of molybdenum silicides at both interfaces and, thus, suggests the formation of a silicide close to MoSi<sub>2</sub> in composition.

**Table 3.4.** Percentage contribution of peaks to the total intensity of Si 2p and Mo 3d photoelectron spectra as a function of the photoelectron emission angle in a one-period inverse system Si-sub./Si/Mo.

Emission angle	Normalized contribution of the intensity of the components Si 2p + Mo 3d to the spectra, %				
	MoO <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	Mo	MoSi <sub>2</sub>	Si
0	60	11.2	18	3.9	6.9
20	61	11.3	17.4	3.8	6.5
30	63	11.5	16.4	3.4	5.7
45	70	12	12.3	2.9	2.8

To confirm the stoichiometry of silicides formed at the interfaces of Mo-on-Si and Si-on-Mo, the integral intensity ratio of the corresponding components Si 2p and Mo 3d was calculated for a one-period inverse structure using the formula obtained from the general formula for the photoelectron line intensity without regard to the differences in other normalization parameters, except for the photoionization cross-section [143]:

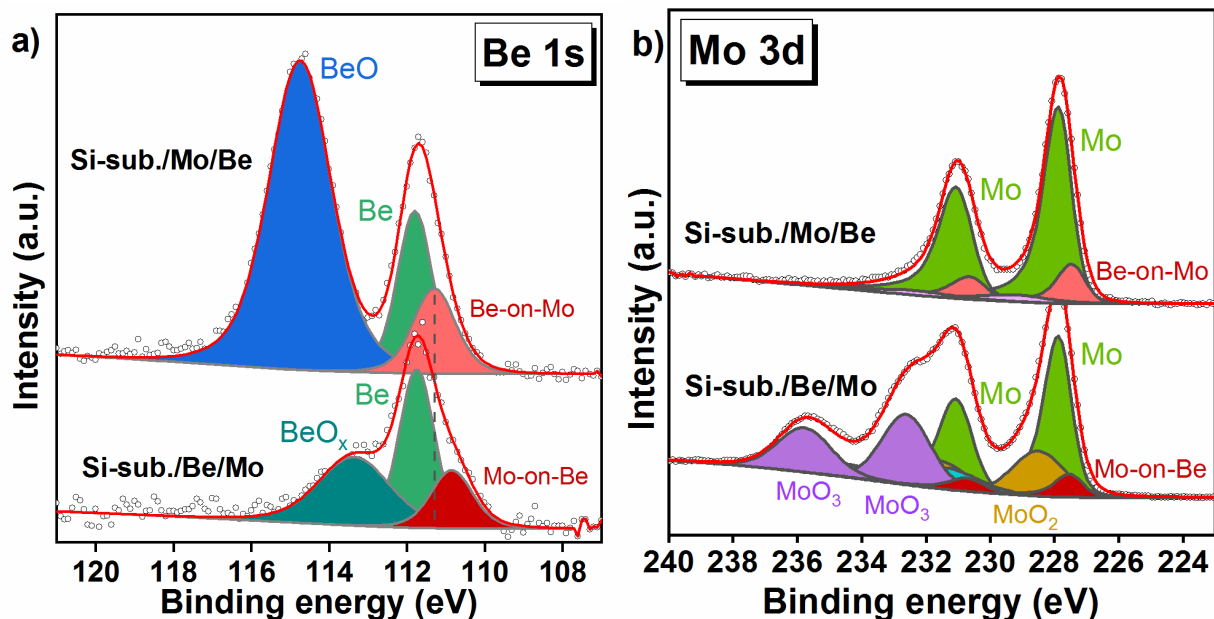
$$x = \frac{J(\text{Si } 2p)}{\sigma_{\text{Si } 2p}} \bigg/ \frac{J(\text{Mo } 3d)}{\sigma_{\text{Mo } 3d}} \quad (3.5)$$

$J(\text{Si } 2p)$  и  $J(\text{Mo } 3d)$  – integrated intensity of the peak corresponding to MoSi<sub>x</sub> in the spectra Mo 3d и Si 2p, respectively,  $\sigma_{\text{Mo } 3d}$  and  $\sigma_{\text{Si } 2p}$  – the photoionization

cross-sections of the corresponding lines (Mo 3d и Si 2p). It should be noted that the Mo 3d 5/2 component intensity has been used in the calculations. The value  $x = 1.5 \pm 0.5$  for the Mo on Si interface confirms the formation of a compound close to molybdenum disilicide in stoichiometry at both interfaces.

### 3.2.2. Si-sub./[Mo/Be]<sub>n</sub> и Si-sub./[Be/Mo]<sub>n</sub> structures

The results of measurements by the method of photoelectron spectroscopy of single-period forward and inverse Si-sub./Mo/Be and Si-sub./Be/Mo systems were analyzed in the same way as the data on molybdenum- and silicon-based systems. Figure 3.5 shows the experimental and decomposed into components Be 1s and Mo 3d photoelectron spectra of one-period direct and inverse systems Si-sub./Mo/Be and Si-sub./Be/Mo. The parameters of the obtained components after decomposition are shown in Table 3.4.



**Figure 3.5.** Experimental and decomposed photoelectron spectra of (a) Be 1s and (b) Mo 3d of one-period structures Si-sub./Mo/Be and Si-sub./Be/Mo.

As it follows from Figure 3.5 (a), in the Be 1s spectra of the direct and inverse systems, along with the peaks responsible for the formation of BeO and nonstoichiometric BeO<sub>x</sub> oxides on the surface of the beryllium layers (above and below the molybdenum layer, respectively) and the peak corresponding to pure beryllium, we might observe the formation of additional peaks arising from the chemical interaction of the Be and Mo layers and corresponding to different types of

beryllides. It is noteworthy that the energy position of these peaks depends on the order of the layers. A shift of the peaks associated with the formation of beryllides relative to the peak corresponding to pure beryllium by 0.5 eV and 0.9 eV towards lower binding energies in the forward Si-sub./Mo/Be and inverse Si-sub./Be/Mo systems, respectively, has been detected.

Decomposition of Mo 3d spectra of one-period direct and inverse structures (Fig. 3.5b) also reveals components corresponding to beryllides. Interestingly, both in the Be 1s spectra and in the Mo 3d spectra, the peaks corresponding to beryllides are shifted towards lower binding energies relative to the Mo<sup>0</sup> and Be<sup>0</sup> components.

**Table 3.5.** Parameters of the components derived through decomposition of Mo 3d and Be 1s regions. LF ( $\alpha$ ,  $\beta$ , w, m) lineshape is based on convolution of Lorentzian and Gaussian functions with modification providing variation of the lineshape asymmetry ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), the asymmetrical tail damping parameter (w) and Gaussian function width (m).

Assignment	Line	Binding energy, eV	FWHM, eV	Lineshape
Be metal		111.8	1.1	LF(1,1,25,500)
BeO	Be1s	114.7	1.9	LF(1,1,25,500)
Be-on-Mo		111.3	1.3	LF(1,1,25,500)
Mo-on-Be		110.9	1.3	LF(1,1,25,500)
Mo metal		227.8	1.0	LF(0.7,1.25,100,300)
MoO <sub>2</sub>		228.7	1.9	LF(1,1,25,500)
MoO <sub>3</sub>	Mo3d	232.6	1.8	LF(1,1,25,500)
MoO <sub>x</sub>		229.4	2.0	LF(1,1,25,500)
MoBe <sub>x</sub>		227.4	1.1	LF(0.75,1.25,100,300) )

At first glance, the formation of beryllide components at lower binding energy levels in both Be 1s and Mo 3d spectra, compared to the peaks corresponding to pure Mo and Be components, may seem strange if one assumes charge transfer between

Be and Mo atoms: in this case, the peak corresponding to the beryllide component would have opposite shift in Be 1s and Mo 3d spectra. In order to understand the observed effect, let us turn to the theory of chemical shifts.

Shirley [144] was the first to analyze the issue of relaxation in condensed matter. In particular, he explained the electron binding energy decreases in atoms in condensed systems as compared to free atoms. According to him, it is due to extra-atomic relaxation associated with the effect of a core-hole in this atom in a solid on neighboring atoms, which is reduced to an additional redistribution of the electron charge.

Within the framework of the method of the configuration interaction (CI), the binding energy can be represented as:

$$E_B^V = E^f - E^i = E^{fHF} - E^{iHF} + \Delta E^C + \Delta E^R + E^{Rel} \quad (3.6)$$

where  $E_B^V$  is binding energy, measured from the vacuum level;  $E^f$  and  $E^i$  are the energies of final and initial states of transition, respectively;  $E^{fHF}$  and  $E^{iHF}$  are the energies calculated within the Hartree-Fock theory;  $\Delta E^C$  and  $\Delta E^R$  are differences between correlation and relativistic energies for initial and final states, respectively;  $E^{Rel}$  is relaxation energy. The value  $E^{fHF} - E^{iHF}$  when using the Koopmans theorem is equal to  $-\varepsilon^{HF}$ . Then the value of the chemical shift of the  $i$ -core level can be written

$$\Delta E_{B,i}^V = -\Delta\varepsilon_i^{HF} + \delta\Delta E_i^C + \delta\Delta E_i^R + \Delta E_i^{Rel} \quad (3.7)$$

Note that the energy  $\Delta\varepsilon_i^{HF}$  is determined by the ground state of the solid, while the energy  $\Delta E^{Rel}$  is a complex function reflecting the dynamics of the photoionization process itself. The relaxation energy  $E^{Rel}$  is defined in the expression (1) as

$$-\varepsilon^{HF} = E_B^{HF} - E^{Rel} \quad (3.8)$$

where

$$E_B^{HF} = E^{fHF} - E^{iHF} \quad (3.9)$$

Since  $|E_B^{HF}| < |\varepsilon^{HF}|$  and  $\varepsilon^{HF} < 0$  the  $E^{Rel}$  is negative quantity.

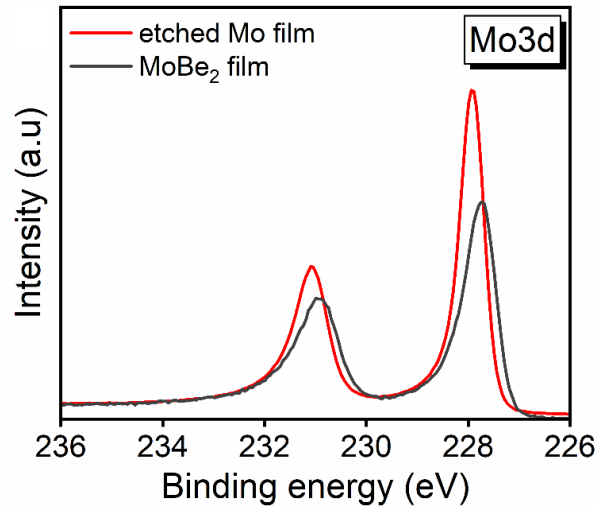
The relaxation energy in solids can be represented as the sum of two terms

$$E_A^{Rel} = E_A^{1,Rel} + E_A^{2,Rel}, \quad (3.10)$$

where the energy  $E_A^{1,Rel}$  is due to a direct increase in the local electron density near the atom A, and  $E_A^{2,Rel}$  is due to an additional redistribution of the charge in the entire crystal. With the redistribution of the electron density, there is a tendency to an increase in the electron density towards the atom A.

As follows from studies [144–148], the relaxation energy accompanying photoemission of a core electron from an adsorbed atom will depend on the nature of the substrate as well as on the nature of the binding between adsorbate and substrate. Thus, extra-atomic relaxation may play an important role in elucidating the adsorption process.

Taking into account that screening is largely dominated by weakly localized valence states strong effects for “free electrons” from metals can be expected. Also, extra-atomic contribution (impact from valence electrons from surrounding atoms) might effectively contribute to the core-hole relaxation that points to the fact that chemical structure can have a substantial impact on the extent of core hole relaxation.



**Figure 3.6.** Experimental Mo 3d photoelectron spectra of reference Be and MoBe<sub>2</sub> films measured using the exciting photon energy  $E_{hv} = 1486.6$  eV under normal electron emission.

In the light of the above, it is plausible to assume that the relaxation term is predominant over the chemical term in molybdenum beryllides and that the binding energy shift in the Mo 3d spectrum is principally due to the relaxation shift and that the charge transfer is negligible in this case. This assumption is confirmed by Figure 1c, where the spectra from the reference Mo and MoBe<sub>2</sub> films are plotted. A clear 0.2 eV shift of the Mo 3d spectrum measured from the MoBe<sub>2</sub> film towards lower energies relative to the Mo film spectrum is traced.

The estimation of the beryllides stoichiometry found at the interface between molybdenum and beryllium in direct and inverse systems has been carried out according to the formula (3.5). In concordance with the obtained values, beryllides formed at the Be-on-Mo and Mo-on-Be interfaces are MoBe <sub>$\alpha$</sub>  ( $\alpha = 8.9 \pm 1.8$ ) and MoBe <sub>$\beta$</sub>  ( $\beta = 2 \pm 0.2$ ), respectively. The obtained stoichiometry of beryllides indicates a difference in the composition of the interfaces. Based on the formation energy analysis of compounds during the molybdenum and beryllium interaction, performed using the Materials Project database [137], it follows that the formation of beryllides MoBe<sub>12</sub> and MoBe<sub>2</sub> is most likely. Comparing the results of the performed calculations with theoretical predictions, it might be argued that beryllide, close to the MoBe<sub>12</sub> phase, is predominantly formed at the Be-on-Mo interface, and the interaction at the Mo-on-Be interface leads to the formation of molybdenum beryllide MoBe<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Estimation of interfaces extension

The performed analysis showed a different mechanism of forming interfaces in silicon- and beryllium- based structures. It was found that in the one-period Mo/Si structure, silicon disilicide is formed at both interfaces (Si-on-Mo and Mo-on-Si), while beryllides with different stoichiometry are formed in the Mo/Be structure depending on the order of the layers. To obtain a quantitative estimate of the

interfaces thickness  $s$  in the samples under study, we used a model previously developed in our laboratory, which allows to estimate the layer thicknesses of matter with different chemical or atomic compositions based on the photoelectron peak intensities of the system under study. On the basis of the measurements carried out for one-period Si-sub./Mo/Si, Si-sub./Si/Mo, Si-sub./Be/Mo and Si-sub./Mo/Be structures in a wide range of emission angles, the thicknesses of all layers included in the structures were restored (Table 3.6). The accuracy of the thickness estimation has been determined mainly by the quality of the spectral decomposition. Due to the obtained estimates of the layer thicknesses, the following conclusions can be formulated: i) extension of the Si-on-Mo interface is shorter than on the opposite interface (Mo-on-Si), which correlates well with previous studies [27,149–153]; ii) the deposition of beryllium on molybdenum leads to the formation of an interface, the content of molybdenum on which is significantly lower than on the opposite. In keeping with the presented estimate, it is difficult to assert the different extension of the Be-on-Mo and Mo-on-Be interfaces, which is postulated in [21]. This work concludes that the Mo-on-Be interface is more extended than the Be-on-Mo interface based on the analysis of cross-sections of transmission electron microscopy and the reconstruction of the structure based on reflection curves.

**Table 3.6.** Thickness estimation of the layers making up one-period straight and inverse structures Si-sub./Mo/Si, Si-sub./Si/Mo, Si-sub./Be/Mo и Si-sub./Mo/Be.

Layer	Thickness, нм
Si-sub./Mo/Si	
SiO <sub>2</sub>	1.25 ± 0.05
Si	3.5 ± 0.1
MoSi <sub>2</sub>	0.32 ± 0.10
Si-sub./Si/Mo	
MoO <sub>3</sub>	1.84 ± 0.05
MoO <sub>2</sub>	0.58 ± 0.05
Mo	1.4 ± 0.1
MoSi <sub>2</sub>	0.8 ± 0.1
Si-sub./Mo/Be	
BeO	2.15 ± 0.30



Be	$1.00 \pm 0.25$
MoBe <sub>12</sub>	$0.63 \pm 0.20$
Si-sub./Be/Mo	
MoO <sub>3</sub>	$0.85 \pm 0.10$
MoO <sub>2</sub>	$0.55 \pm 0.10$
Mo	$1.70 \pm 0.15$
MoBe <sub>2</sub>	$0.80 \pm 0.15$

### 3.3. The layer order deposition influence and the periods number on the interface extension in the MXM

#### 3.3.1. Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub>

As noted in the first chapter, modern multilayer X-ray mirrors are thin layers successively deposited by magnetron sputtering. The extinction depth of X-ray radiation requires the deposition, as a rule, of tens or hundreds of periods. Due to several factors caused by the synthesis parameters, it is impossible to assert the equivalence of the interface composition and extension in the bilayer and the multilayer structure. Therefore, to study the effect of the number of deposited bilayers on the composition and extension of the interface, we have analyzed the photoelectron spectra of model systems with two and three periods and with different (direct and inverse) deposition orders, as well as a multilayer structure.

**Table 3.7.** Contribution of the integrated intensity of the MoSi<sub>2</sub> component to the Mo 3d spectrum of two-, three-period Si-sub./[Mo/Si]<sub>n</sub> and multilayer systems Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub>, contribution of the MoSi<sub>2</sub> component integrated intensity to the Si 2p spectrum of two-, three-period Si-sub./[Si/Mo].

N	I(MoSi <sub>2</sub> ), %	
	Si-sub./[Mo/Si] <sub>n</sub>	Si-sub./[Si/Mo] <sub>n</sub>
1	$43.2 \pm 3.1$	$26.5 \pm 2.7$
2	$42.5 \pm 3.0$	$25.3 \pm 2.5$
3	$42.2 \pm 3.1$	$24.8 \pm 2.5$
50	$35.6 \pm 2.8$	-

Table 3.7 presents contribution of the  $\text{MoSi}_2$  component integrated intensity to the Mo 3d spectrum of two-, three-period and multilayer systems. Analysis of the silicide position in the spectra of systems with two and three periods, both with one order of deposition Si-sub./ $[\text{Mo/Si}]_n$  and with another Si-sub./ $[\text{Si/Mo}]_n$ , leads to the conclusion that silicide close to  $\text{MoSi}_2$  in stoichiometry is formed in the interface in all considered systems.

Taking into account the close value of the oxide film thickness on the surface and the same thickness of silicon in model systems Si-sub./ $[\text{Mo/Si}]_n$ , based on a comparison of the integral intensities of the  $\text{MoSi}_2$  component, it can be argued that the thickness of molybdenum silicide  $\text{MoSi}_2$  in one-, two-, and three-period systems weakly depends on the number of periods both at the Si-on-Mo interface and at the Mo-on-Si interface. However there is a strong dependence on the order of deposition of layers: the Mo-on-Si interface is almost two times longer.

Table 3.7 also shows the contribution of the silicide component to the Mo 3d spectrum of the multilayer mirror Si-sub./ $[\text{Mo/Si}]_{50}$  line. The contribution of the silicide component in the case of a multilayer mirror is noticeably smaller than in model systems. Based on this fact, we assumed the total extension of the interface closest to the surface in a multilayer mirror is less than in systems with a small number of periods.

**Table 3.8.** The layer thicknesses estimation of Si-sub./ $[\text{Mo/Si}]_{50}$  MXM, based on photoelectron spectra measured at different angles of photoelectron emission at the HIKE station at the energy of 2000 eV.

Layer	Thikness, nm
$\text{SiO}_2$	$2.10 \pm 0.10$
Si	$2.90 \pm 0.10$
$\text{MoSi}_2$	$0.19 \pm 0.10$
Mo	$2.30 \pm 0.15$
$\text{MoSi}_2$	$0.60 \pm 0.15$

For a correct estimate of the thicknesses in the multilayer mirror, the photoelectron spectra were measured at an exciting photon energy of 2000 eV at the HIKE station at the BESSY II synchrotron radiation center. An increase in the energy of exciting photons makes it possible to increase the probing depth of the structure and obtain spectra containing information from both the interface within the first (from the surface) period and the interface between the first and second periods. Estimation of layer thicknesses based on photoelectron spectra is given in Table 3.8. The obtained values of the thicknesses confirm that the extension of the interfaces in the Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub> multilayer mirror is smaller than in the model systems.

**Table 3.9.** Thickness estimation of the interfaces in Mo/Si multilayer systems.

Structure	d, nm	$\Gamma$	Deposition method	Thickness estimation of the interface, nm		Experimental method	Ref.
				Si-on-Mo	Mo-on-Si		
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x11</sub>	6.7 ± 0.3	0.36	Magnetron sputtering deposition (DC)	1.00 ± 0.3	1.7 ± 0.3	TEM	[154]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x20</sub>	6.8-7.5	0.4	Magnetron sputtering deposition (Mo-Dc, Si-rf)	1	1.2	TEM	[153]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x30</sub>	12 ± 0.5	0.4	Magnetron sputtering deposition (Mo-Dc, Si-rf)	1.1	1.9	TEM	[155]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x30</sub>	11	0.4	Магнетронное напыление (RF)	0.5	1	TEM	[156]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x25</sub>	6.9 ± 0.3	0.39	Electron Beam Vapor Deposition	0.6 ± 0.3	1.50 ± 0.3	TEM	[157]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x40</sub>	6.96 ± 0.03	0.4	Magnetron sputtering deposition (RF)	0.5	1	TEM	[150]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>x20</sub>	10.25	0.22	Magnetron sputtering deposition (DC)	0.60± 0.26	1.1± 0.26	TEM	[152]
Si-sub./Mo/Si and Si-sub./Si/Mo	8	0.38	Electron Beam Vapor Deposition	0.4	1.8	XPS	[136]
Si-sub./[Mo/Si] <sub>5</sub>	7	0.21 - 0.57	Dual ion beam sputtering	0.42-0.56	0.46-0.58	GIXRR	[36]

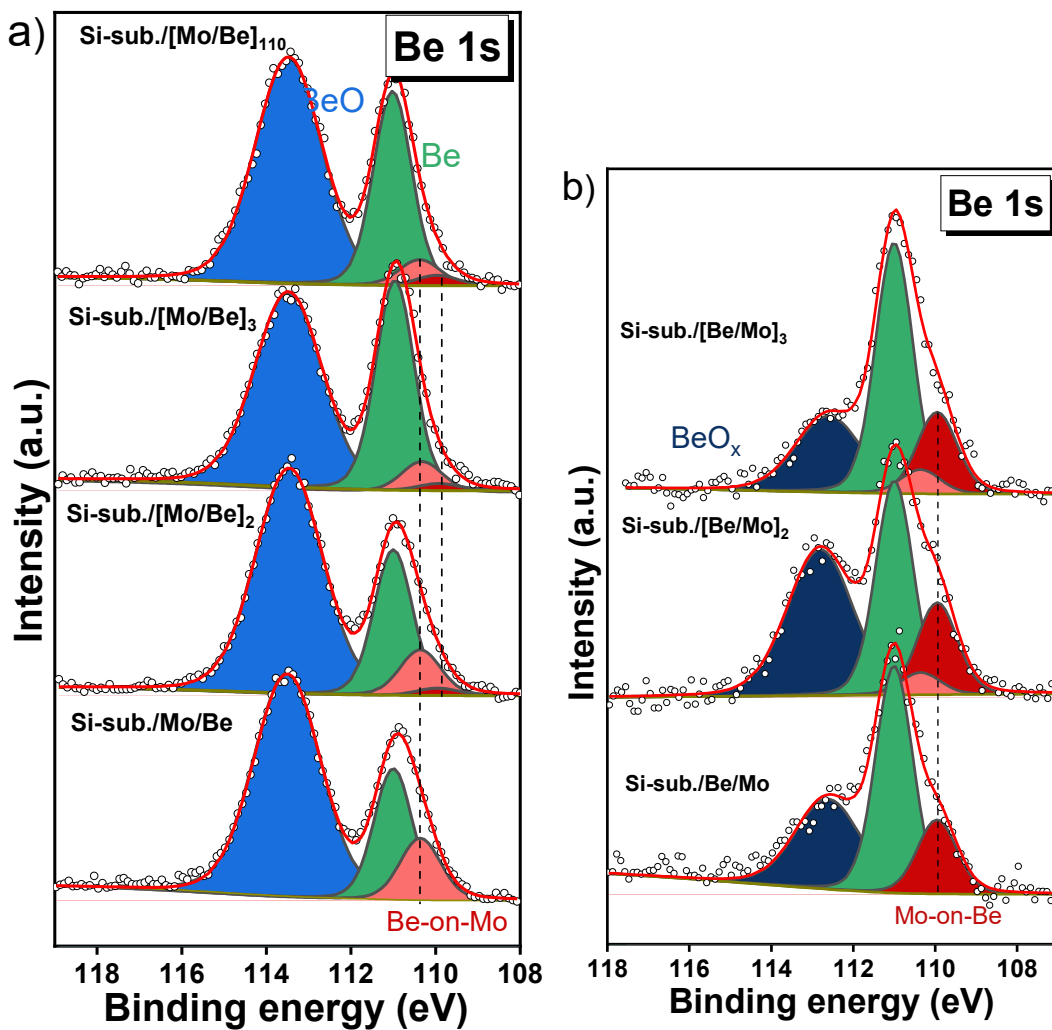
Table 3.9 summarizes the thickness estimates obtained by different methods in previous works. Analysis of the data presented indicates a general trend: 1) the extension of interfaces in multilayer structures depends on the order of deposition of layers; 2) the extension of the Si-on-Mo interfaces is significantly greater than the extension of the Mo-on-Si interface. The observed scatter in the values of the interfaces extension may be due to the use of different layer deposition methods (in some works, electron-beam evaporation was used), different layer thicknesses (and hence different crystalline phases, and, as a consequence, diffusion processes).

### 3.3.2. Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>

To establish the formation dynamics of the composition and the extension in the MXM interfaces based on molybdenum and beryllium, we reviewed two- and three-period systems Si sub./[Mo/Be]<sub>n</sub> and inverse model systems, depending on the number of periods (fig. 3.5). As shown in Fig. 3.5a, the Be 1s spectrum of the two-period structure Si sub./[Mo/Be]<sub>2</sub> has components corresponding to both types of beryllides, in contrast with the spectra of one-period systems. That proves the earlier assumption about the participation of both interfaces in the formation of the signal in this case. The following tendencies in the formation of the interface in one-, two-, and three-period direct and inverse Mo(Be)/Be(Mo) systems can be noted as the number of periods increases: 1) the content of the MoBe<sub>12</sub> component in the spectrum of the two-period direct system is significantly lower than in the spectrum of the one-period system; 2) As the number of periods increases, a further decrease in the contribution of the MoBe<sub>12</sub> component is observed, while the contribution of the MoBe<sub>2</sub> component remains the same; 3) The contribution of the MoBe<sub>2</sub> component to the spectrum of the inverse system remains unchanged.

The analysis of the Be 1s spectrum of a multilayer mirror also indicates the presence of both components. At the same time, the tendency to decrease the integrated intensity of the MoBe<sub>12</sub> component formed at the Be-on-Mo interface with an increase in the number of periods persists while, the contribution of MoBe<sub>2</sub> remains unchanged.

Based on the Be 1s and Mo 3d spectra joint analysis of molybdenum and beryllium systems, we can state the following: i) The composition of interfaces remains unchanged with an increase in the number of periods - beryllide  $\text{MoBe}_{12}$  is formed at the Be-on-Mo interface, and  $\text{MoBe}_2$  at the Mo- on-Be interface; ii) based on the integrated intensity of the beryllide components, it can be argued that the extension of the Be-on-Mo interfaces decreases with an increase in the number of periods, while the extension of the Mo-on-Be interface remains unchanged.



**Figure 3.7.** Experimental and decomposed photoelectron spectra Be 1s measured from a) Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>; model structures Si-sub./[Mo/Be]<sub>n</sub>; b) Si-sub./[Be/Mo]<sub>n</sub> n=1,2,3.

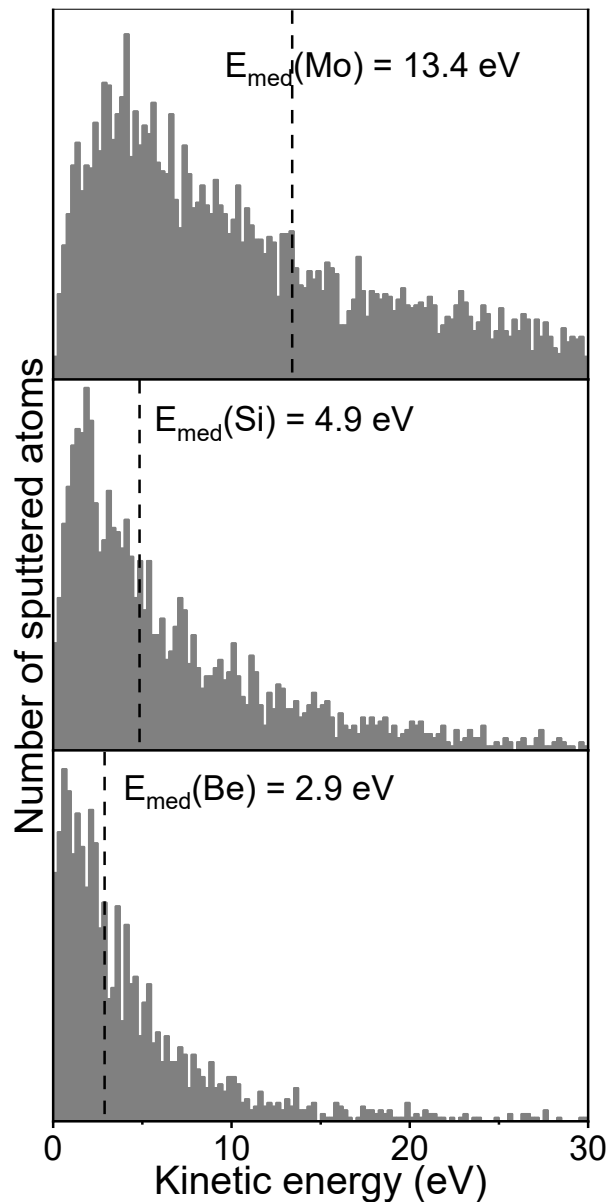
### 3.4. Formation mechanisms of interfaces

Growth processes might explain the formation of an interface between layers during the interaction of target atoms from one material and atoms of the deposited

layer of another material. According to [13], there are two main mechanisms for forming a mixed zone under conditions close to magnetron sputtering: mixing caused by processes during deposition and diffusion of deposited atoms due to minimization of surface energy. Stirring associated with deposition processes is caused by ballistic collisions between incident atoms and surface atoms and depends on the energy of the incident atom in the film, binding energy, atomic mass, coordination number and interatomic distance [13]. The exchange caused by the minimization of the surface energy occurs due to a decrease in the system surface energy due to the exchange of atoms between the surface and subsurface layers, and not due to the diffusion of atoms from the bulk [13].

The evaluation of the mixing effect caused by material deposition due to ballistic collisions has been carried out using the SRIM software [158]. SRIM is a software package based on the Monte Carlo method that allows you to calculate the parameters of particles during the path in a material and the parameters of atoms sputtered from the material using quantum mechanical analysis of ion collisions with target atoms.

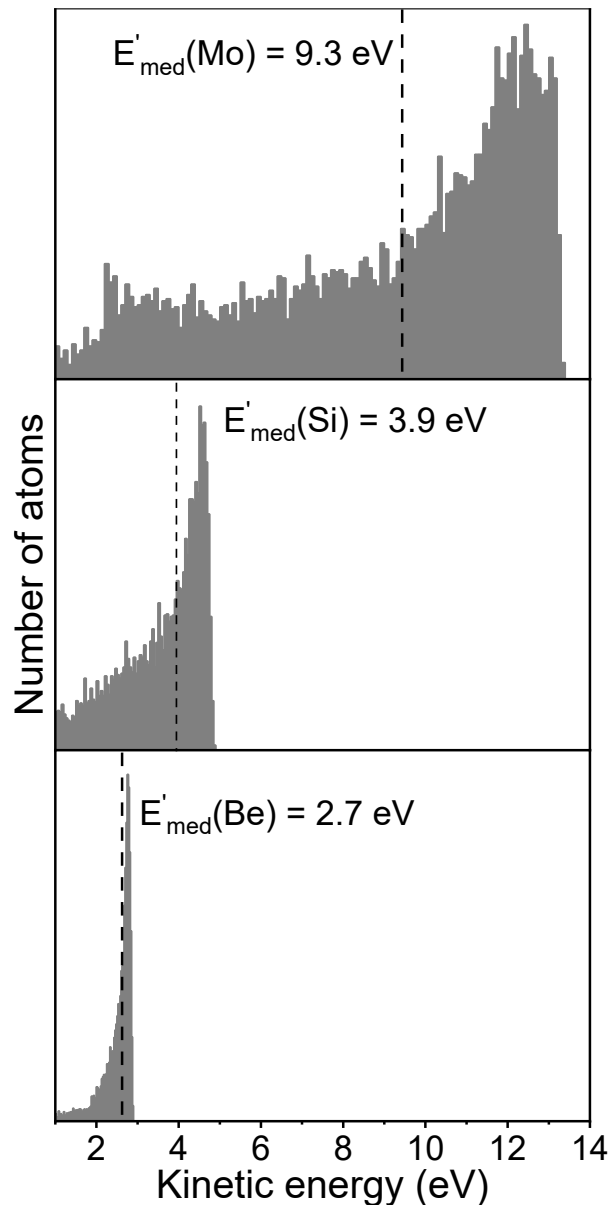
The operating voltage on different targets was varied from 240 to 340 eV. Let us consider the sputtering of target atoms from Mo, Si, and Be at a voltage of 300 V. In the first approximation, we assume that the energy of an argon ion incident on the target is directly proportional to the voltage across it. Figure 3.8 shows the energy distribution of atoms ejected from the target surface (molybdenum, silicon, or beryllium) due to interaction with argon ions with an energy of 300 eV. As a measure of the asymmetric distribution, we will consider the median energy.



**Figure 3.8.** Energy distribution of emitted atoms from the target surface (molybdenum (a), silicon (b), or beryllium (c)) as a result of interaction with argon ions having a kinetic energy of 300 eV.

It should be noted that before an atom reaches the substrate, it passes through gaseous argon, where acts of inelastic scattering can occur. According to [159], under typical magnetron sputtering conditions, most sputtered atoms are not scattered until they fall onto the substrate. Let us consider the energy losses of the target atoms when passing through the volume at the working argon pressure (0.3 Pa) and the corresponding distance between the target and the substrate (80 mm). We will assume that argon is not ionized, i.e. the glow charge zone is small. The initial energy of all atoms is equal to the median energy during the sputtering of the target. Figure 3.9

shows the distribution of the energy of atoms passing through the volume. The median energies of atoms reaching the substrate are 9.3 eV, 2.7 eV, and 3.9 eV for Mo, Si, and Be, respectively. It should be noted that the volume of argon passed through 98%, 71% and 72% of Mo, Be and Si atoms, which agrees with [refs].

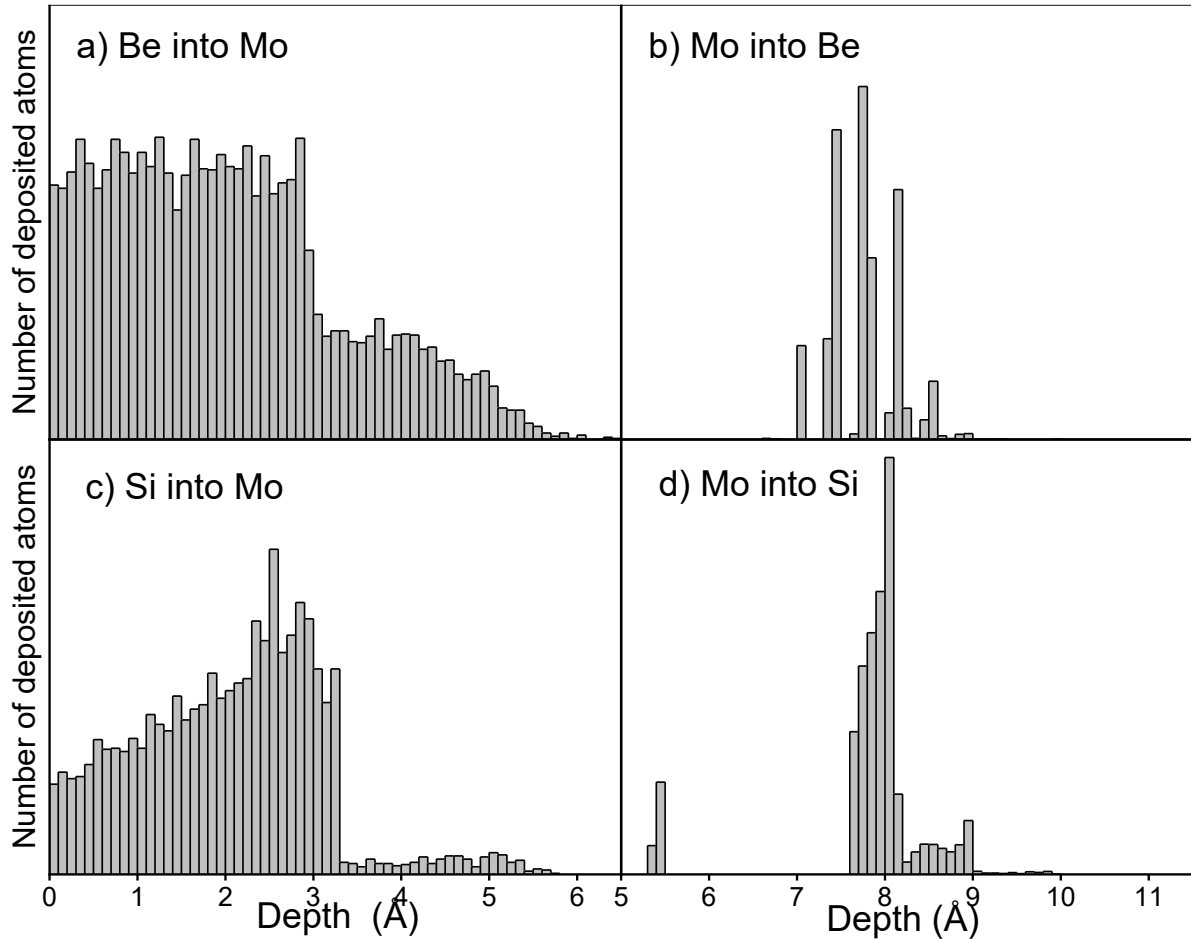


**Figure 3.9.** Energy distribution of atoms passing through the volume with argon at a pressure of 0.3 Pa.

Based on the obtained median energies of atoms that reached the substrate surface, the average penetration depth  $D$  of sputtered atoms into the layer of the substrate material has been estimated. Figure 3.10 shows the depth distribution of Mo atoms in the Be and Si layer, as well as Si and Be atoms in the Mo layer. An analysis of the depth distribution of molybdenum atoms during its deposition on beryllium /



silicon indicates the localization of molybdenum at a depth of about 0.8 nm. On the contrary, both beryllium and silicon atoms penetrate into the molybdenum layer only within one monolayer - no more than 0.3 nm. The calculations performed indicate a weak dependence of the penetration depth on the energy of Ar ions in the voltage range from 200 to 400 eV.



**Figure 3.10.** Depth distribution of atoms: (a) Be into the Mo layer; (b) Mo into the Be layer; (c) Si into the Mo layer; (d) Mo into the Si layer.

The surface energies of molybdenum, beryllium and silicon are  $3.0 \text{ J/m}^2$ ,  $1.9 \text{ J/m}^2$ , and  $1.33 \text{ J/m}^2$ , respectively [13,160]. According to the mechanism of minimizing the free surface energy [161,162], the deposition of a Mo film on a Be (Si) substrate will cause the movement of Mo atoms into the Be (Si) layer. Considering both mechanisms simultaneously, it can be concluded that the mixing zones of Mo-on-Be and Mo-on-Si are formed both due to penetration during deposition and due to the mechanism of surface energy minimization. In turn, at the Si(Be)-on-Mo interface, the penetration of atoms during deposition can be

compensated for by diffusion caused by the mechanisms of compensation for surface energies. The evaluation of the penetration depths obtained using the numerical simulation method, explains the asymmetry of the extension of interfaces. It should be noted that the dependence of the mirror optical properties and the interfaces region extension on the deposition parameters affecting the energy of atoms incident on the substrate is shown in a number of experimental works [33–35].

### 3.5. Chapter conclusions

- In the interface of the Mo/Si multilayer mirror, molybdenum disilicide is formed. The reconstruction of the layer thicknesses based on the intensity of photoelectron spectra shows that the Si-on-Mo interface is less extended ( $0.19 \pm 0.08$  nm) than at the Mo-on-Si interface ( $0.6 \pm 0.15$  nm).
- In the interface of the Mo/Be multilayer mirror, two beryllides of different stoichiometry are formed. At the Mo-on-Be interface, molybdenum diberyllide is formed predominantly. On the Be-on-Mo interface, beryllide is formed close to  $\text{MoBe}_{12}$  in stoichiometry.
- The asymmetry of the composition and extension of interfaces in both multilayer structures is due to the different mutual penetration depths of the absorber and separator atoms during the deposition process.

## **Chapter 4. Influence of the barrier layers on the composition and extension of the interfaces in Mo/Si and Mo/Be MXM**

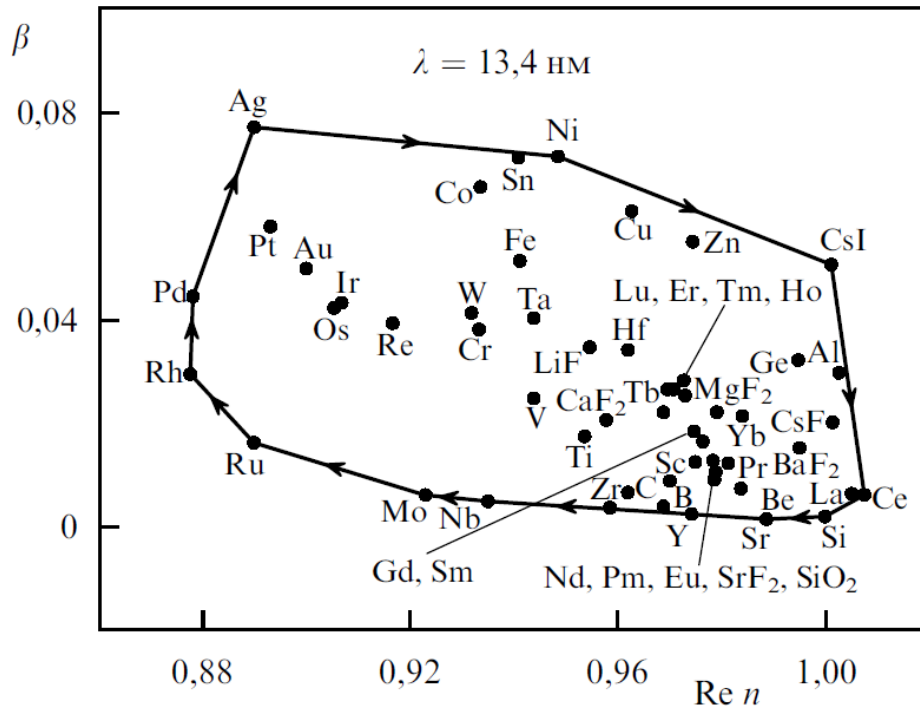
The results presented in the previous chapter indicate the formation of silicides and beryllides at the interface between molybdenum and silicon, molybdenum and beryllium. As noted in Chapter 1, a widespread method of structural improvement of multilayer structures, which makes it possible to limit the diffusion of adjacent layers, is introducing a thin anti-diffusion layer (0.3-1.0 nm) made of a specific material (barrier layer) at their boundary. In this chapter, we will consider the effect of the material of the barrier layer on the composition and extent of the interlayer region in the multilayer structures under study.

### **4.1. Selection and characteristics of the barrier layer material**

The selection criteria for the barrier layer material result from the selection criteria for the base layer materials which were discussed in the first chapter: 1) for the barrier layers, as well as for the material of the spacers, a material with the lowest absorption coefficient for the operating wavelength range should be selected; 2) the material of the barrier layer must be chemically stable to the materials of the main layers and not diffuse into them during application.

However, multilayer mirrors based on two main materials with the introduced barrier layers should be considered as multicomponent mirrors. The rules proposed by Larruquert [163] are applicable to determine the optimal possible materials and the order of deposition of layers. Let's take a closer look at these rules.

Figure 4.1 shows the complex  $\text{Re}n - \beta$  plane, where shows the optical parameters of all available materials for a wavelength of 13.4 nm are shown. Combining extreme indices of refraction allows us to get a closed polygon with a minimum number of angles. The choice of materials for a multi-composite mirror, which constants are inside the minimum polygon, will not be optimal since it will decrease the reflectivity of the mirror.



**Figure 4.1.** The optical constants for materials at 13.4 nm. Solid line: the minimum polygon enclosing all the materials [163].

Since, in our case, we are choosing the material of the barrier layer, low absorption will be the priority. Based on this, it is worth paying attention to the materials in the lower part of the polygon between the vertices corresponding to the material of the main layers (molybdenum and silicon, respectively): Nb, Zr, Y, B, Be and Sr.

Due to its optical properties, boron is one of the most preferred spacers and anti-diffusion layer materials for a wide range of wavelengths. However, boron is characterized by a low magnetron sputtering rate; boron carbide compounds  $B_4C$  are used in practice. Boron carbide  $B_4C$  is a stable ceramic material with optimal optical parameters as a barrier layer material for the working range of Mo / Si and Mo/Be mirrors. Its effectiveness has been demonstrated previously for mirrors based on Mo/Si, Sr/Si, Cr/V, Cr/Sc and Gd/Si pairs [54,85,164–166]. In addition to boron carbide for the Mo / Si mirror, beryllium is considered a barrier layer due to its optimal optical parameters at a wavelength of 13.4 nm.

Another rule of Larruquert states that the application sequence of materials matters from the point of view of the optical parameter ratio. The choice and order of

material application should be carried out in the clockwise minimum polygon traversal mode. For example, the theoretical reflection of the Si-sub./[Mo(2.94nm)/B<sub>4</sub>C(0.36nm)/Si(3.64nm)] MXM is 72.4%, and the Si-sub./[B<sub>4</sub>C(0.36nm)/Mo(2.94nm)/Si(3.64nm)] MXM with a barrier layer introduced at the opposite interface – 73.3%. The optical parameters of boron carbide do not differ significantly from the parameters of silicon for a wavelength of 13.4 nm; therefore, the effect of a different layer deposition order, in this case, is not significant. It is interesting to note the influence of silicon as the Mo/Be MXM barrier layer material at a wavelength of 11.3 nm: the theoretical reflection coefficient of Si-sub./[Si(0.3HM)/Mo(2.3HM)/Be(3HM)]<sub>110</sub> MXM is 76.7%, and Si-sub./[Mo(2.3HM)/Si(0.3HM)/Be(3HM)]<sub>110</sub> MXM is 66%. Even though the usage of a silicon barrier layer for one of the interfaces of studied the Mo/Be MXM is not optimal, in this work, to fully understand the formation mechanisms of interfaces, we will consider multilayer mirrors with both types of configurations depending on the introduction of the barrier layer.

The thickness of the monolayer primarily determines the thickness of the barrier layer since the barrier layer must be continuous after application. Thus, it is experimentally and theoretically shown in [167] that the monolayer thickness of group 4 elements, including carbon and silicon, is at least 0.3 nm, and the thickness of binary compounds based on the subgroup four elements is at least 0.35 nm. The excessive thickness of the barrier layer can lead to absorption losses on the barrier layer, which will prevail over the effects of improving the structure of the multilayer system. In early studies [49,131] of the optical properties of multilayer mirrors based on the Mo/Si pair with and without carbide barrier layer, depending on its thickness, it was shown that the introduction of boron carbide barrier layers with thicknesses of 0.3-0.4 nm leads to maximum reflection.

From the point of view of ballistic processes, under appropriate deposition conditions, the average penetration depth of molybdenum atoms into a layer of the above barrier layer materials is 0.7-0.9 nm. Based on this, it can be assumed that applying such a barrier layer will reduce the compound formation of molybdenum

with the spacer material but will not completely exclude it. In turn, the deposition of the barrier layer of the proposed materials with a thickness of 0.3 nm on molybdenum can potentially lead to the spacer material not coming into contact with molybdenum since all these materials penetrate during deposition into molybdenum no deeper than one atomic layer.

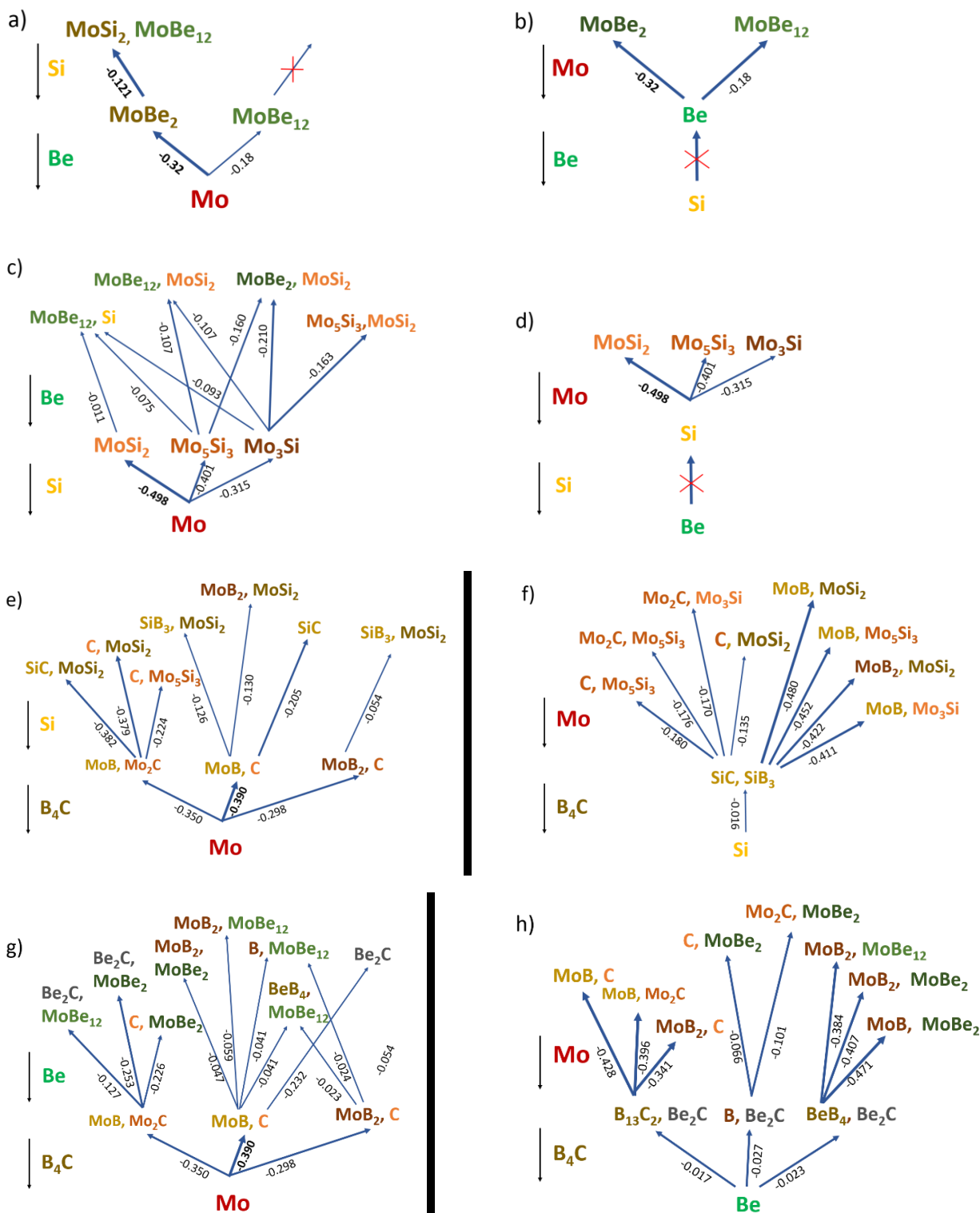
#### **4.2. Analysis of possible reactions and their products at interfaces upon the introduction of barrier layers in Mo/Si and Mo/Be multilayer structures**

Since the interpretation of the photoelectron spectra of multilayer systems can be complicated by the presence of many components and poor solubility, it is beneficial to predict possible reactions at the interface using a computational approach. In order to ensure a better understanding of the origin and composition of interfacial compounds, the formation of which was established experimentally, a theoretical analysis of possible interfacial reactions and their products has been carried out. The reaction energies have been calculated using the Materials Project software [137] with the calculation of the total energy of the compound based on functional density theory, implemented in the Vienna Ab Initio (VASP) simulation package [168]. The database contains calculated formation energy values for a wide range of materials. Using all compounds in the corresponding chemical system from the Materials Project database, it is possible to analyze the energies of reactions occurring at the interface between two solid media at 0<sup>0</sup> K and 0 atm. The interface is considered as a closed system in the calculations. For closed systems, the reaction energy of two reagents A and B with different mixing ratios of the first reagent is calculated based on the following equation [169]:

$$\Delta E[A, B, x] = E_{pd}[xc_A + (1 - x)c_B] - xE_A - (1 - x)E_B, \quad (4.1)$$

where  $c_A$  and  $c_B$  are the normalized compositions (i.e., the total number of atoms = 1) for reactants A and B,  $E_A$  and  $E_B$  are energies of ground-state structures for reactants A and B, respectively.  $E_{pd}$  is the energy on the energy convex hull at composition.

It is important to emphasize that the possible stoichiometry of the reaction products obtained due to calculations is limited by the completeness of the database used by the calculation software. Therefore, the analysis performed aims to a qualitative understanding of possible interatomic interactions and the mechanisms of compound formation.



**Figure 4.2.** The interaction schemes of layers depending on the deposition layer order: interfaces (a) Si-on-Mo and (b) Mo-on-Si with the introduction of a barrier layer of beryllium; interfaces (c) Be-on-Mo and (d) Mo-on-Be with the introduction of a silicon barrier layer; interfaces (e) Si-on-Mo and (f) Mo-on-Si with the introduction of a barrier layer of boron carbide; interfaces (g) Be-on-Mo and (h) Mo-on-Be with the introduction of a boron carbide barrier layer. The specific reaction energy is indicated (normalized to the number of atoms in the reaction equation).

Based on the analysis of the reaction energies of compounds, several material interaction models of the base layers and the barrier layer, depending on the deposition order, are presented. It should be noted that oxidation processes have not been taken into account when considering possible interfacial reactions. Figure 4.2 describe schemes of the material interaction at the Si-on-Mo and Mo-on-Si interfaces with a barrier layer of beryllium and boron carbide and at the interfaces of Be-on-Mo and Mo-on-Be with a barrier layer of silicon and boron carbide. Let's consider these schemes in sequence:

- i) When molybdenum interacts with beryllium, both  $\text{MoBe}_{12}$  and  $\text{MoBe}_2$  can be formed. Even though the latter is the most preferable with regard to the specific reaction energy, the photoelectron studies in the previous chapter show the predominant formation of  $\text{MoBe}_{12}$ , which may be due to the effect of the low penetration depth of beryllium into molybdenum and the mechanism of minimizing the surface energy on stoichiometry. In the case of the molybdenum diberyllide formation, its interaction with silicon deposited on top of the barrier layer leads to the formation of  $\text{MoBe}_{12}$  and  $\text{MoSi}_2$ .  $\text{MoBe}_{12}$ , in turn, does not interact with silicon, which, hypothetically, can lead to a limitation of interaction with silicon. However, it should be taken into account that the thickness of the barrier layer, based on the deposition parameters, is comparable to the thickness of the atomic layer; therefore, the question of the applied layer continuity and the complete prevention of the silicon-molybdenum interaction in the case of the neutral beryllide layer formation remains open. Based on the previous, the



probable compounds at the Si-on-Mo interface with a thin barrier Be layer are  $\text{MoBe}_{12}$  and  $\text{MoSi}_2$ .

- j) Beryllium with silicon is a phase-equilibrium system. Therefore, in this case, no interaction products are formed. Subsequent application of molybdenum will result in the formation of  $\text{MoBe}_2$  and  $\text{MoBe}_{12}$ . The first, in turn, interacts with the underlying silicon - as a result,  $\text{MoBe}_{12}$  and  $\text{MoSi}_2$  are formed.
- k) Silicon, interacting with molybdenum, can form silicides of several stoichiometries, the most probable of which is a disilicide observed in the photoelectron spectra of Mo/Si systems without an barrier layer. However, if we assume the formation of other silicides, then their subsequent interaction with beryllium, as seen from the scheme, will lead to the formation of disilicide and  $\text{MoBe}_{12}$  predominantly. Molybdenum silicide interacts with beryllium to form pure silicon and  $\text{MoBe}_{12}$ .
- l) In this order of application, silicon will not interact with beryllium. However, after applying a molybdenum layer, the formed silicides will interact with the underlying beryllium, as in the previous scheme.

In the above considerations, proceeding from the thickness of the barrier layer material in one atomic layer, the order of layer deposition does not affect the set of the final reaction products. In natural systems, as noted earlier, the interaction thermodynamics can be influenced by the kinetic energy of the atom deposited on the surface of the layer, as well as the surface energy minimization mechanism depending on the layer crystallinity or amorphism.

- m) The reaction of boron carbide with molybdenum leads predominantly to the formation of molybdenum borides. The interaction analysis of all possible molybdenum and boron carbide reaction products with silicon leads to the conclusion that molybdenum disilicide, molybdenum borides, and silicon carbide are the most probable compounds in this case. The formation of pure silicon and silicon boride is also likely.
- n) Boron carbide, when interacting with silicon, can form silicon carbide and boride. The subsequent interaction of silicon carbide with molybdenum

deposited on top leads, as a rule, leads to the formation of molybdenum silicides, molybdenum carbide or pure silicon, and interaction of silicon boride with molybdenum to the formation of molybdenum silicides and molybdenum borides. It should be noted that the theoretical specific energy of the reaction of silicon with boron carbide is minimal. Therefore, in a natural system, silicon may not interact with the barrier, then only the reaction products of boron carbide and molybdenum, shown in the previous scheme, can be formed.

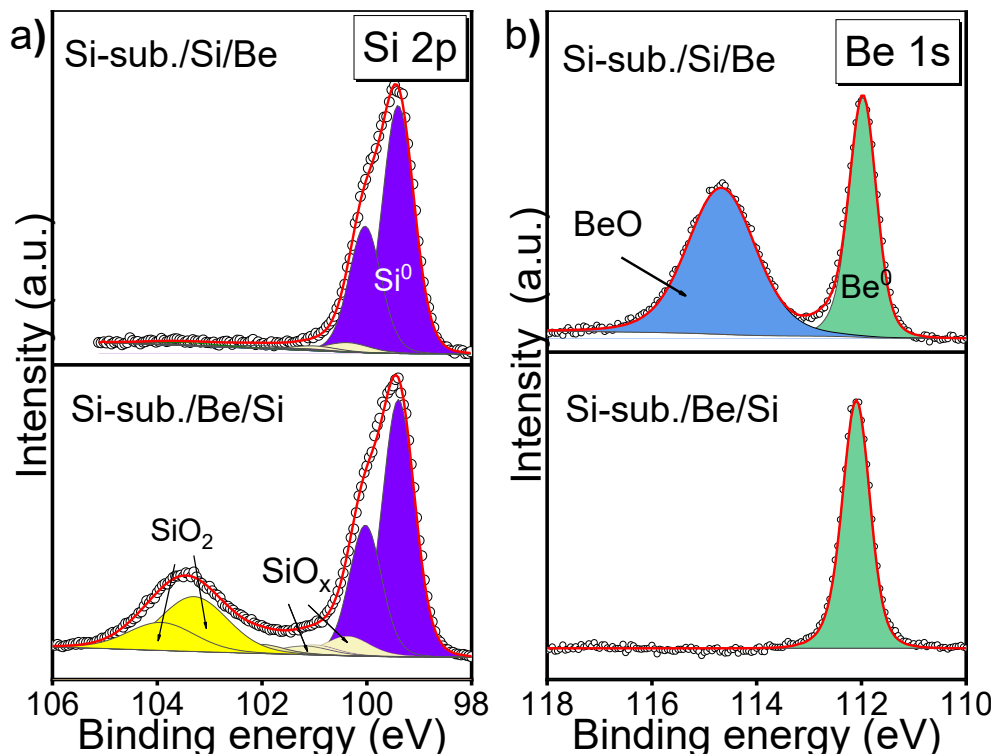
- o) The products of reaction of boron carbide with molybdenum when interacting with beryllium can lead to the formation of mainly different molybdenum beryllides (depending on the concentration), as well as  $\text{MoB}_x$  and  $\text{Be}_2\text{C}$ .
- p) The most likely reaction product of beryllium with boron carbide is beryllium carbide. As in the previous scheme, despite many possible reactions, the most probable compounds are beryllide  $\text{MoBe}_2$  and molybdenum borides  $\text{MoB}_x$ . The formation of molybdenum carbide and beryllium boride is also likely.

### 4.3. Investigation of model bilayers by the XPS

To study the effect of the barrier layer material on the composition and extension of multilayer structure interfaces, one should resort to the analysis of one-period systems with different deposition orders, for example, Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si] and Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo], as with the consideration of systems without a barrier layer in the previous chapter. The photoelectron spectra analysis of such composite structures is complicated by their multicomponent nature, reflecting a multitude of reaction products of the main layer with the interlayer and among themselves. For this reason, to correctly analyze shapes and positions of various components in the spectra of multilayer structures, we preliminarily studied model bilayers consisting of a thin layer (2-3 nm) and a thick layer (more than 10 nm). This study made it possible to analyze the composition of the interface without the contribution of the first layer-substrate interface. The material of one of the layers corresponds to the material of the barrier one, and the material of the other layer corresponds to the material of the main one (Table 2.1.)

### 4.3.1 Si-sub./Si/Be and Si-sub./Be/Si

Considering bilayers based on beryllium and silicon is important because these materials are used both as a spacer material and as a barrier layer material in our work. Figure 4.3 shows the spectra of the Si 2p and Be 1s lines of the Si sub./Si/Be and Si-sub./Be/Si bilayers measured at the normal emission angle of primary electrons excited by photons with the emission energy of the Al K $\alpha$  emission line on the laboratory ESCA module. From the analysis of the decomposition results, it follows that beryllium and silicon do not form phases, the formation of which would be reflected in the interface electronic structure, what confirms the conclusions of the possible reaction analysis.

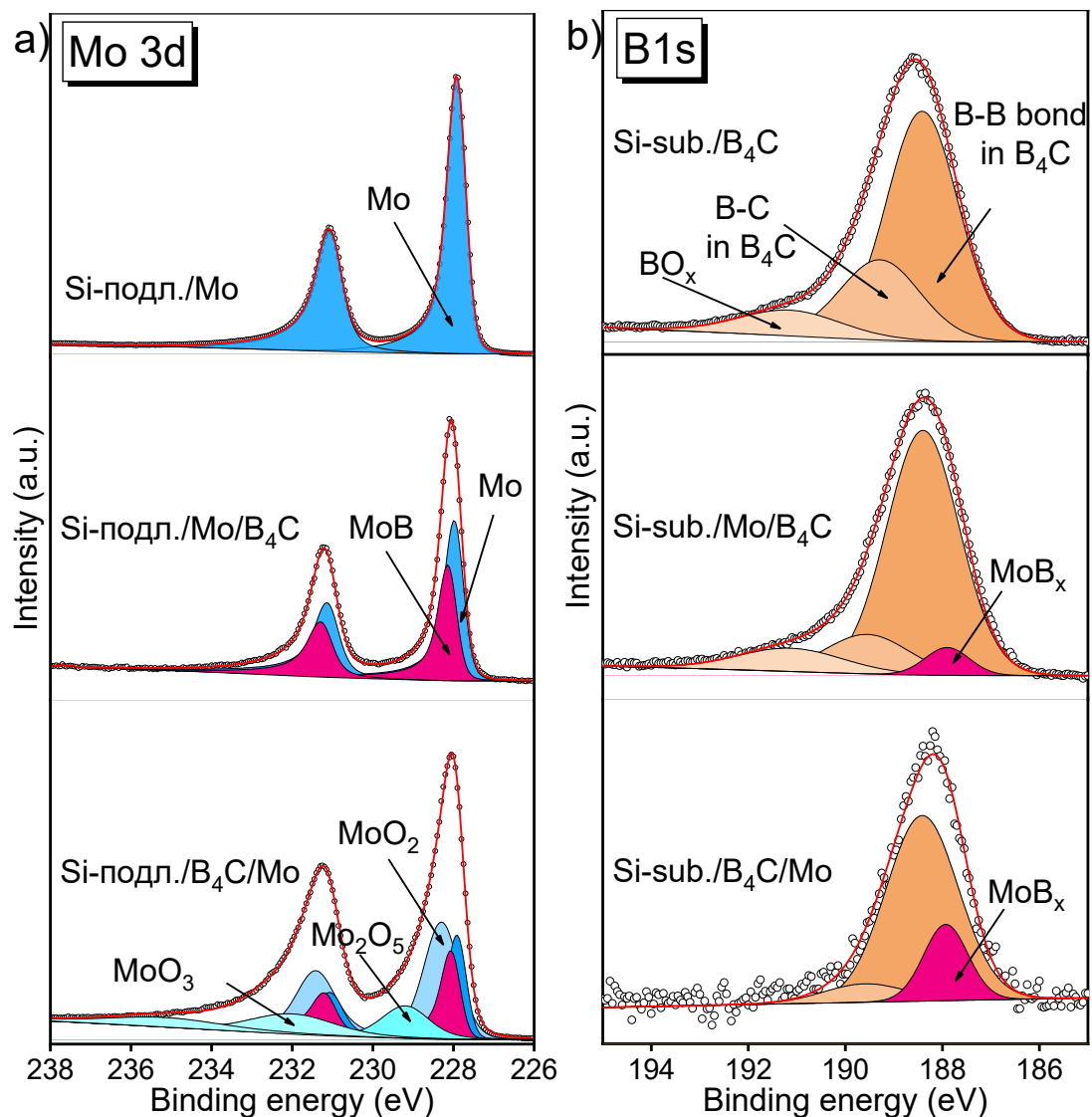


**Figure 4.3.** Experimental and decomposed Si 2p and Be 1s spectra of bilayers (a) Si-sub./Si/Be and (b) Si-sub./Be/Si.

### 4.3.2. Si-sub./Mo/B<sub>4</sub>C и Si-sub./B<sub>4</sub>C/Mo.

Figure 4.4 shows the Mo 3d and B 1s spectra of the considered bilayers and the reference boron carbide film. Let us consider the result of B 1s spectrum decomposition of the reference B<sub>4</sub>C film. The B 1s spectrum of the B<sub>4</sub>C film includes three components: two components correspond to the chemical bonds of boron B-B

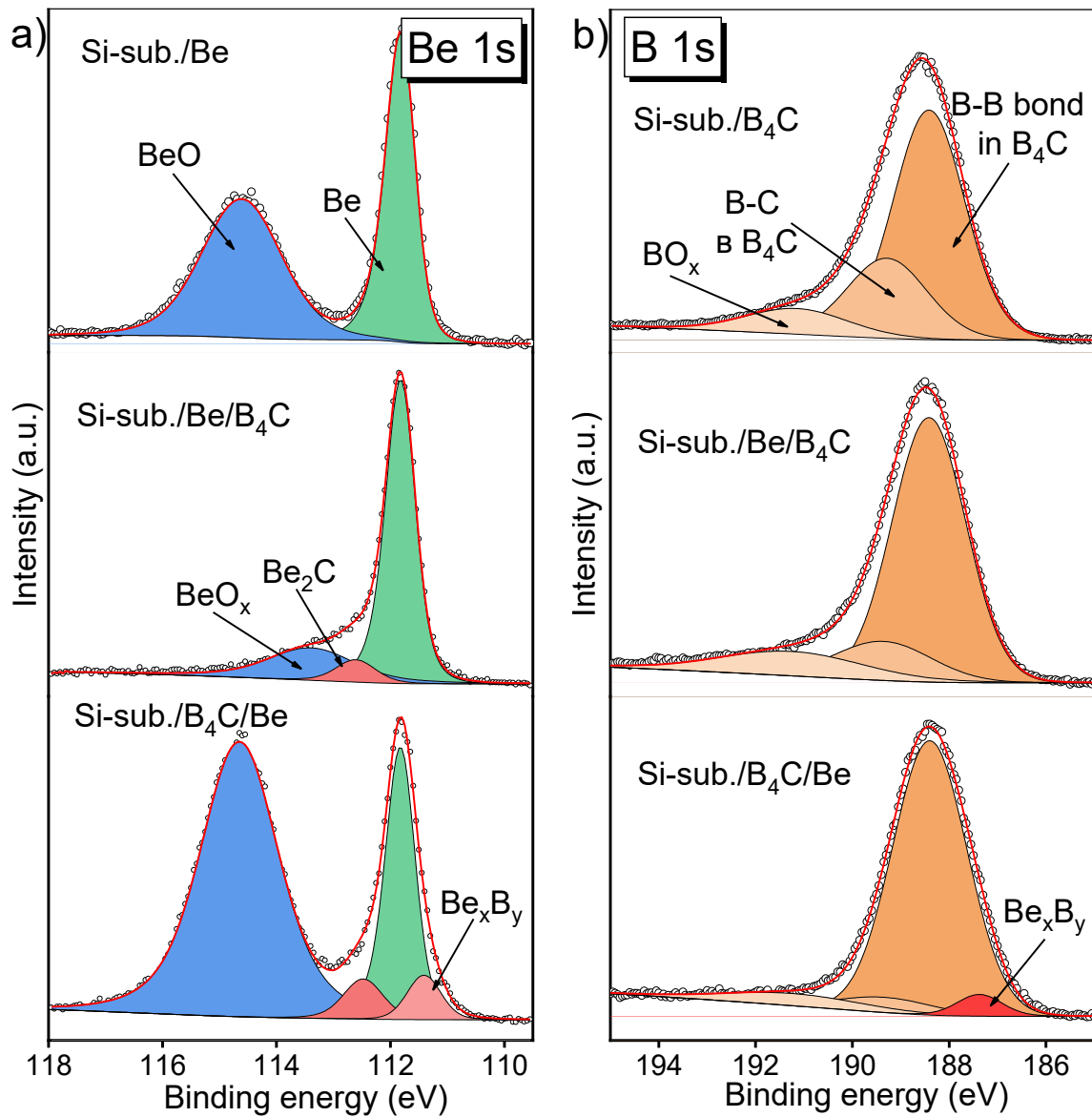
and B-C in the  $B_4C$  compound [170,171] with positions at 188.4 eV and 189.3 eV, respectively, and the third, located at 191.3 eV, follows referred to as boron suboxide [172]. The B 1s spectra decomposition obtained from bilayers reveals components corresponding to boron carbide, as well as components with a center of gravity at 187.9 eV, attributed to molybdenum boride  $MoB_x$  [173]. The Mo 3d spectra also show a peak with binding energy higher than the binding energy of  $Mo^0$ , which can also be attributed to the compound of molybdenum boride.



**Figure. 4.4.** Experimental and decomposed B 1s spectra of (a) Si-sub./Mo/B<sub>4</sub>C, Si-sub./B<sub>4</sub>C/Mo bilayers and B<sub>4</sub>C film; Mo 3d spectra of Si-sub./Mo/B<sub>4</sub>C and Si-sub./B<sub>4</sub>C/Mo bilayers. Samples with a molybdenum layer on the surface were studied after removing the surface oxide layer by Ar<sup>+</sup> ions.

### 4.3.3. Si-sub./Be/B<sub>4</sub>C и Si-sub./B<sub>4</sub>C/Be.

In order to study the interaction of beryllium layers with boron carbide, the bilayer spectra of direct Si sub./Be/B<sub>4</sub>C and inverse Si sub./B<sub>4</sub>C/Be systems were measured. The most informative Be 1s spectra of the Si sub./Be/B<sub>4</sub>C, and Si sub./B<sub>4</sub>C/Be structures are shown in Figure 4.5. In the Be 1s spectra of both systems, the main feature characterizing metallic beryllium is noticeable. The combined analysis of the decomposed spectra indicates the formation of beryllium carbide (the peak located on the side of higher binding energies than the Be peak) in both systems [174]. In addition, the spectrum of the Si-sub./B<sub>4</sub>C/Be system exhibits the formation of an additional feature that can be attributed to Be<sub>x</sub>B<sub>y</sub>. The component located at an energy of about 113.8 eV can be attributed to the formation of suboxide BeO<sub>x</sub> due to the interaction of the Be layer and residual oxygen in the chamber during synthesis.



**Figure 4.5.** Experimental and decomposed photoelectron spectra (a) Be 1s and (b) B 1s, obtained for Si-sub./Be/B<sub>4</sub>C и Si-sub./B<sub>4</sub>C/Be.

#### 4.4. Interface formation in Mo/Si MXM with a beryllium barrier layer and Mo/Be MXM with a silicon barrier layer

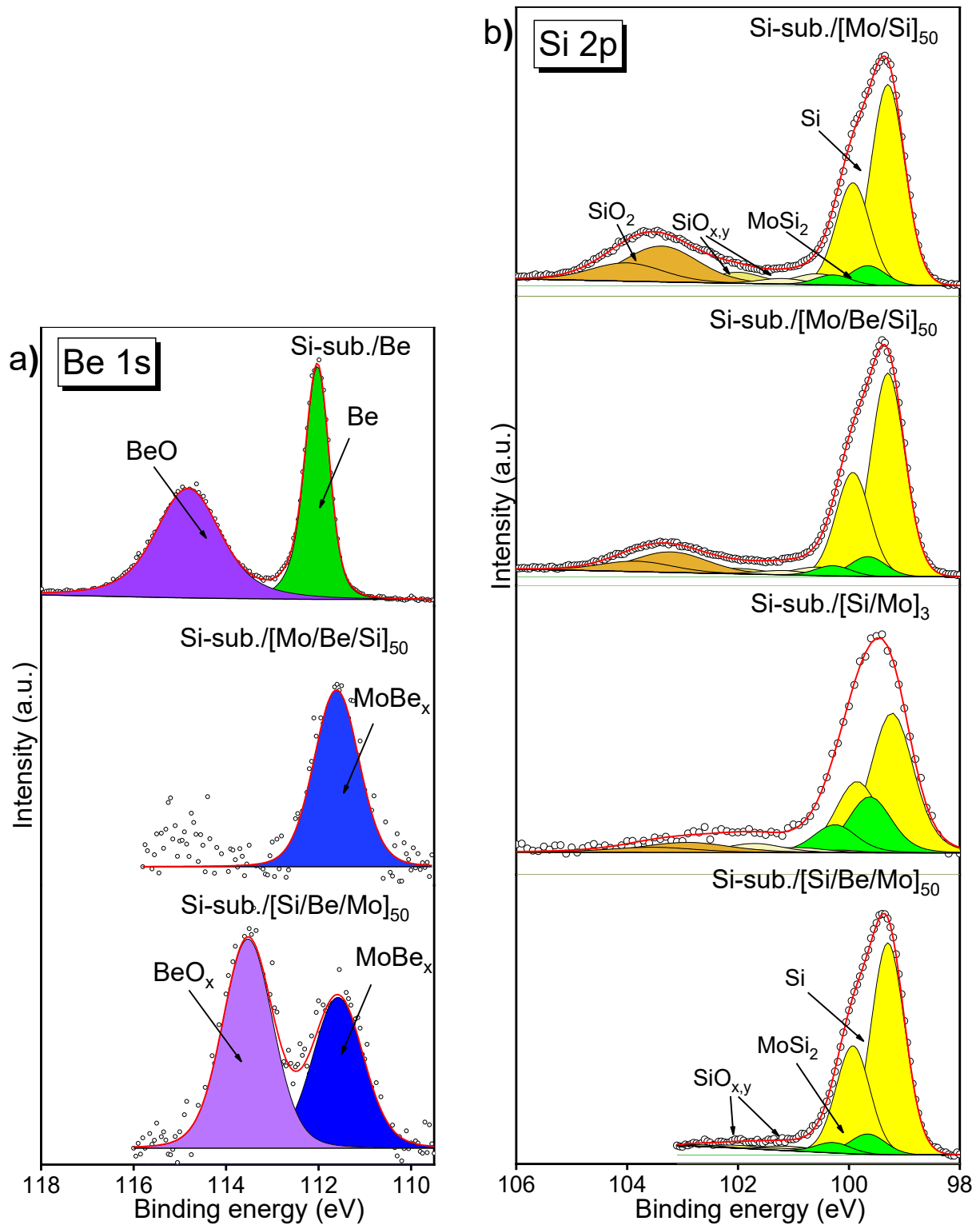
The above analysis of interaction products at the interface of bilayer systems with different deposition orders makes it possible to analyze the photoelectron spectra of multilayer systems with thin barrier layers. The maximum depth estimation of the signal obtained from Mo/Si and Mo/Be multilayer nanostructure without/with barrier layers at the photon energy Al K $\alpha$ , carried out in Chapter 3, leads to the conclusion that in these systems, the signal is mainly formed in the first period and a part of the

second period. Therefore, the spectra contain information about the composition of the interface of the first period from the surface and the interface between the first and second periods.

#### 4.4.1. Mo/Si multilayer structures with a beryllium barrier layer

Photoelectron spectra of Be 1s measured for direct Si sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> and inverse Si sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> structures are shown in Figure 4.6 a. As follows from the figure, the Be 1s spectra of the direct and inverse systems contain a peak with a center of gravity at the same energy of 111.5 eV in both spectra. This peak is shifted towards lower binding energies than the pure beryllium peak in the spectrum obtained from the Be reference film. Moreover, this part of the spectrum is characterized by a much greater width. Analysis of the energy position of this spectral detail, together with the data presented in Chapter 3, allows us to attribute this peak to the compound formation of molybdenum and beryllium with a high content of the latter - MoBe<sub>12</sub>. At first glance, the formation of only beryllide MoBe<sub>12</sub> at both interfaces seems strange: according to the studies carried out in the previous chapter, in the systems Si-sub./[Mo/Be]<sub>n</sub> and Si-sub./[Be/Mo]<sub>n</sub>, two types of beryllides (MoBe<sub>12</sub> and MoBe<sub>2</sub>) should be formed depending on the film deposition.

It should also be noted that beryllium oxide is present in the Be 1s spectrum of the inverse system, even though beryllium is covered with a Mo layer that protects Be from contact with the atmosphere. A similar formation of beryllium oxide was found in the Si-sub./Be/W and Si sub./Be/Cr systems [175,176].



**Figure 4.6.** a) Experimental and decomposed photoelectron spectra a) Be 1s obtained for beryllium film and Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и Si-sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> multilayer x-ray mirror; b) Si 2p spectra of Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub>; Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> and Si-sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> multilayer x-ray mirror.

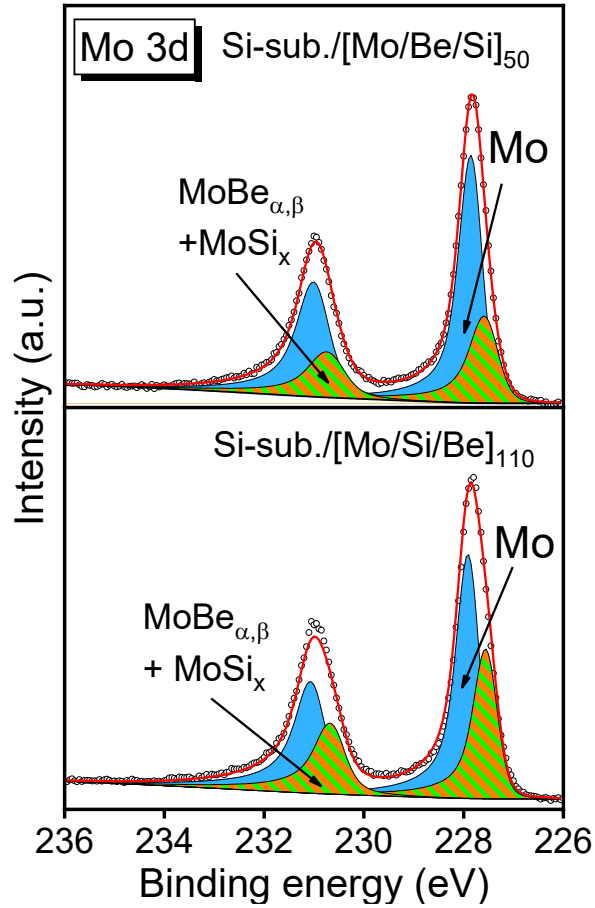


Let us turn to a more detailed consideration of the interface formation in the direct Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> and inverse Si-sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub> structures. Joint analysis of experimental data and theoretical analysis of possible interfacial reactions and their products leads to the following conclusions: i) the deposition of a thin film of beryllium on silicon does not lead to the formation of any compounds, as was noted earlier when considering the bilayer system. The subsequent deposition of molybdenum on beryllium, according to the studies, leads to the formation of MoBe<sub>2</sub>, which, according to the previously given theoretical predictions, should interact with silicon. As previously analyzed, the most probable products of the interaction of MoBe<sub>2</sub> with Si are molybdenum beryllide with a high Be content (close to MoBe<sub>12</sub>) and disilicide MoSi<sub>2</sub>; ii) the deposition of beryllium directly on molybdenum leads to the formation of beryllide MoBe<sub>12</sub>, as previously shown. According to calculations, since the reaction has zero energy, the subsequently deposited silicon layer does not chemically interact with MoBe<sub>12</sub>.

Let us turn to the analysis of the decomposition of the spectra of Si 2p (Fig. 4.6 b) and Mo 3d (Fig. 4.7) of direct and inverse structures. The joint analysis makes it possible to trace the following patterns of spectra formation:

- Introduction of Be does not prevent the formation of silicide MoSi<sub>2</sub> at the Si-on-Mo interface, despite the formation of molybdenum beryllide. The insignificant difference between the component integral intensity contributions in the Si 2p line spectrum of systems with and without an barrier layer should be emphasized.
- Si 2p spectrum decomposition of the Si sub./ [Si/Be/Mo]<sub>50</sub> inverse system also indicates the formation of disilicide MoSi<sub>2</sub> at the Mo-on-Si interface. However, it should be noted that the contribution of the disilicide integral intensity in this system is significantly lower than that of the Si sub./[Si/Mo]<sub>3</sub> model sample spectrum . Considering the deposition parameters close in value and the similar quality of interfaces in three-period samples and multilayer structures, as shown in the previous system, it can be argued that the introduction of a

beryllium barrier layer at this interface significantly reduces the formation of molybdenum silicide.

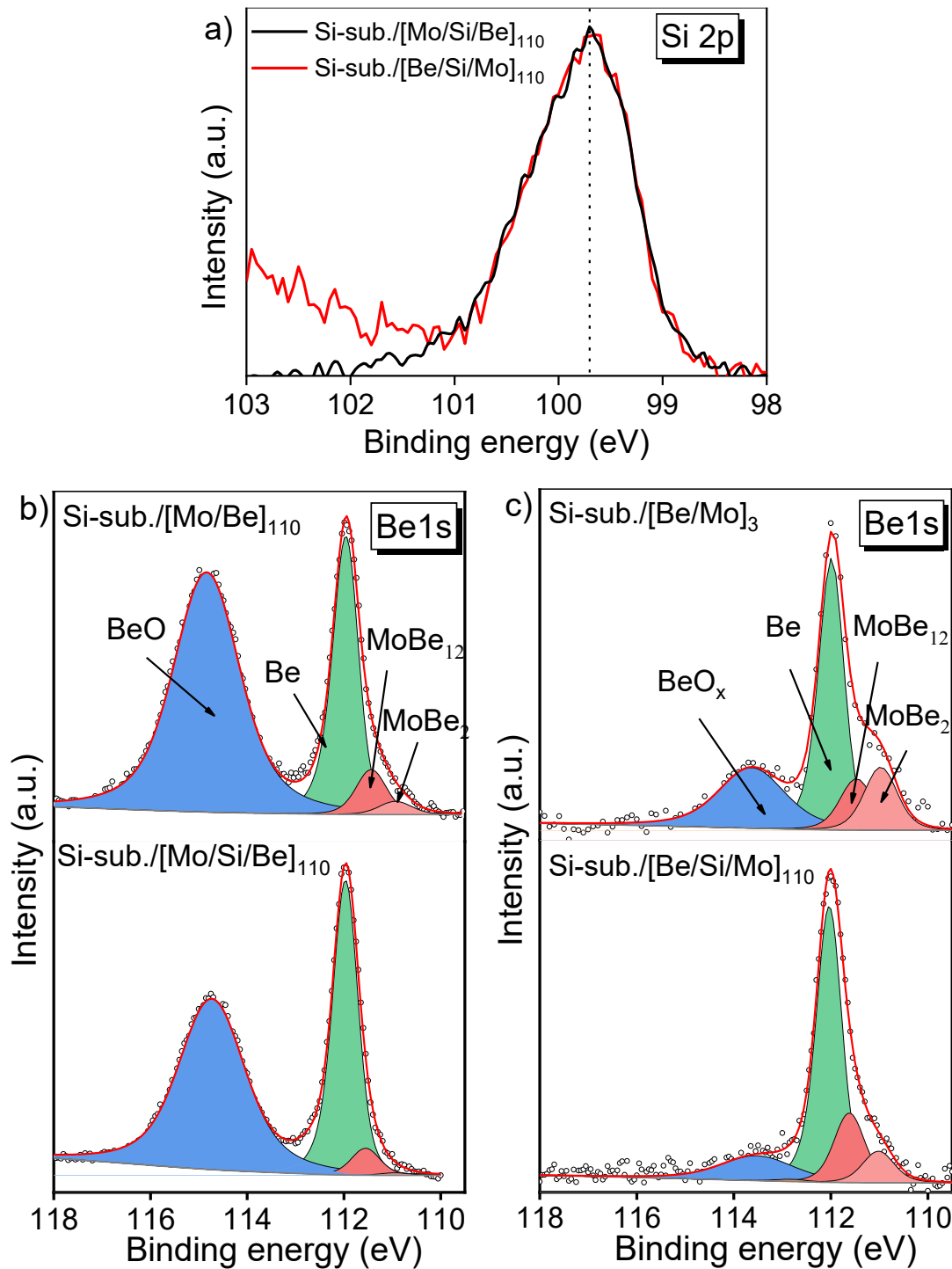


**Figure. 4.7.** Experimental and decomposed Mo 3d line photoelectron spectra, of multilayer structure Si-sub./[Mo/Be/Si]<sub>50</sub> и Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub>.

#### 4.4.2. Mo/Be multilayer x-ray mirror with silicon barrier layer

Figure 4.8a shows the measured Si 2p line spectra of the direct Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and inverse multilayer structures Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>. It is difficult to unambiguously decompose the Si 2p spectra to determine the components of pure silicon or silicides, as well as their ratios. Nevertheless, considering the small thickness of the barrier layer and the fact that the formation energy of silicides with different stoichiometry is higher than that of other possible compounds in these multilayer systems, we can assume the complete interaction of silicon with molybdenum, regardless of the deposition order. It is also worth noting that the silicon barrier layer under the molybdenum is partially oxidized. Let us consider the effect of the Si barrier layer on the formation of molybdenum beryllides in straight Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and inverse Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> structures.

A joint analysis of the Be 1s spectra of direct systems without/with a barrier layer indicates that introducing a silicon barrier layer at the Be-on-Mo interface decreases the content of both beryllides (MoBe<sub>12</sub> and MoBe<sub>2</sub>) at the interfaces. Analysis of the Be 1s photoelectron lines of the inverse model system Si-sub./[Be/Mo]<sub>3</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> also leads to the conclusion that the introduction of a barrier layer on the beryllide content, but in this case, the introduction of a thin silicon layer partially prevents the formation of only MoBe<sub>2</sub>. The content of beryllide enriched with beryllium MoBe<sub>12</sub> increases significantly.



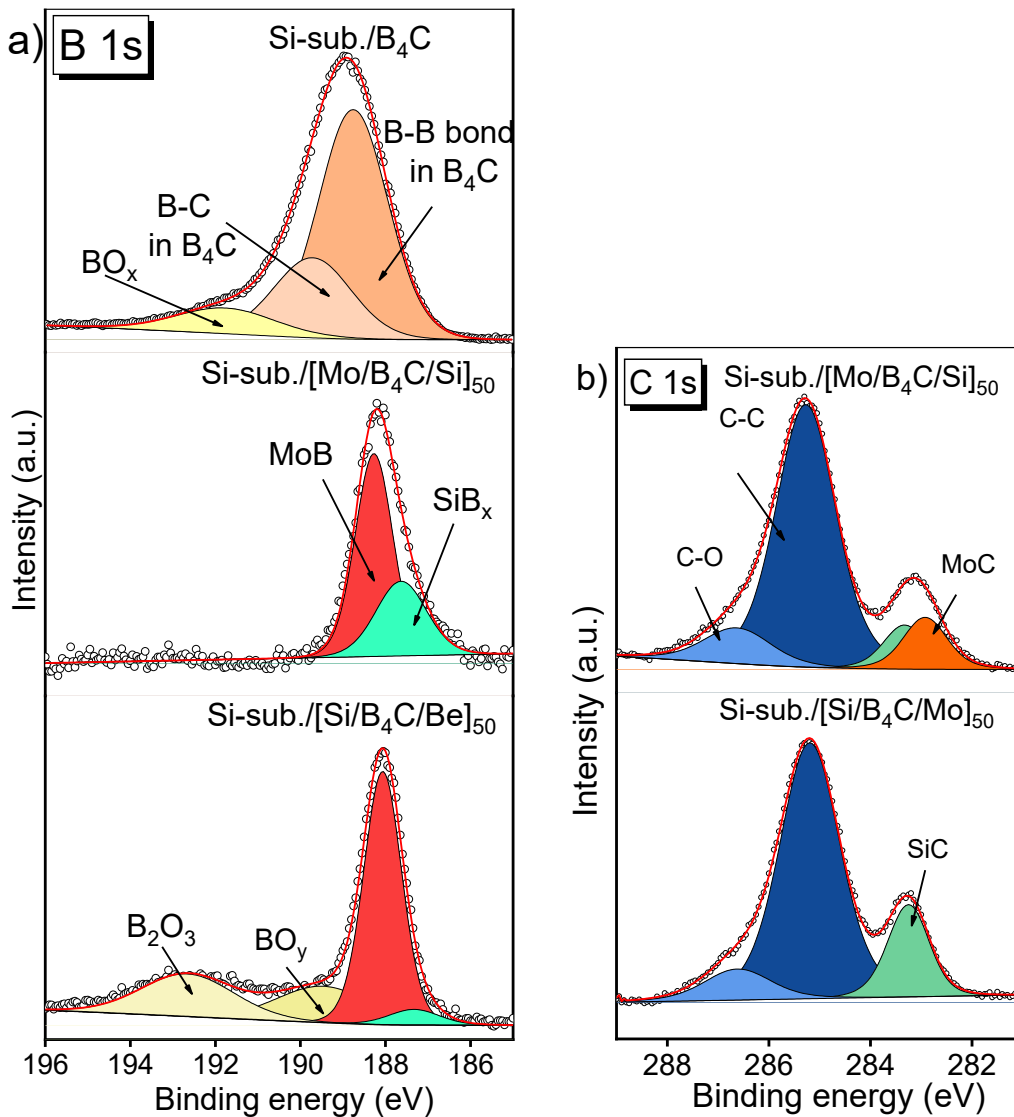
**Figure 4.8.** (a) Experimental photoelectron spectra Si 2p multilayer structure Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>; experimental and decomposed photoelectron spectra (b) Be 1s direct Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and (c) inverse Si-sub./[Be/Mo]<sub>3</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> structure.

## **4.5. Interface formation in Mo / Si and Mo / Be MXM systems with a boron carbide barrier layer**

### **4.5.1. Mo/Si multilayer x-ray mirror with boride carbon layer**

The B 1s photoelectron spectra obtained for the direct Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> and inverse Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo] structures are shown in Figure 4.9 a. A joint analysis of the B 1s spectra indicates the presence of two intense components in the spectra of both structures. One component, located at ~ 187.9 eV, is shifted towards lower binding energies compared to the spectrum obtained for the reference B<sub>4</sub>C film (~ 188.4 eV). This feature can naturally be attributed to molybdenum boride MoB [173]. According to the literature, the second feature shifted towards lower binding energies relative to the component due to the formation of MoB, can be associated with the formation of the SiB<sub>x</sub> compound [177,178].

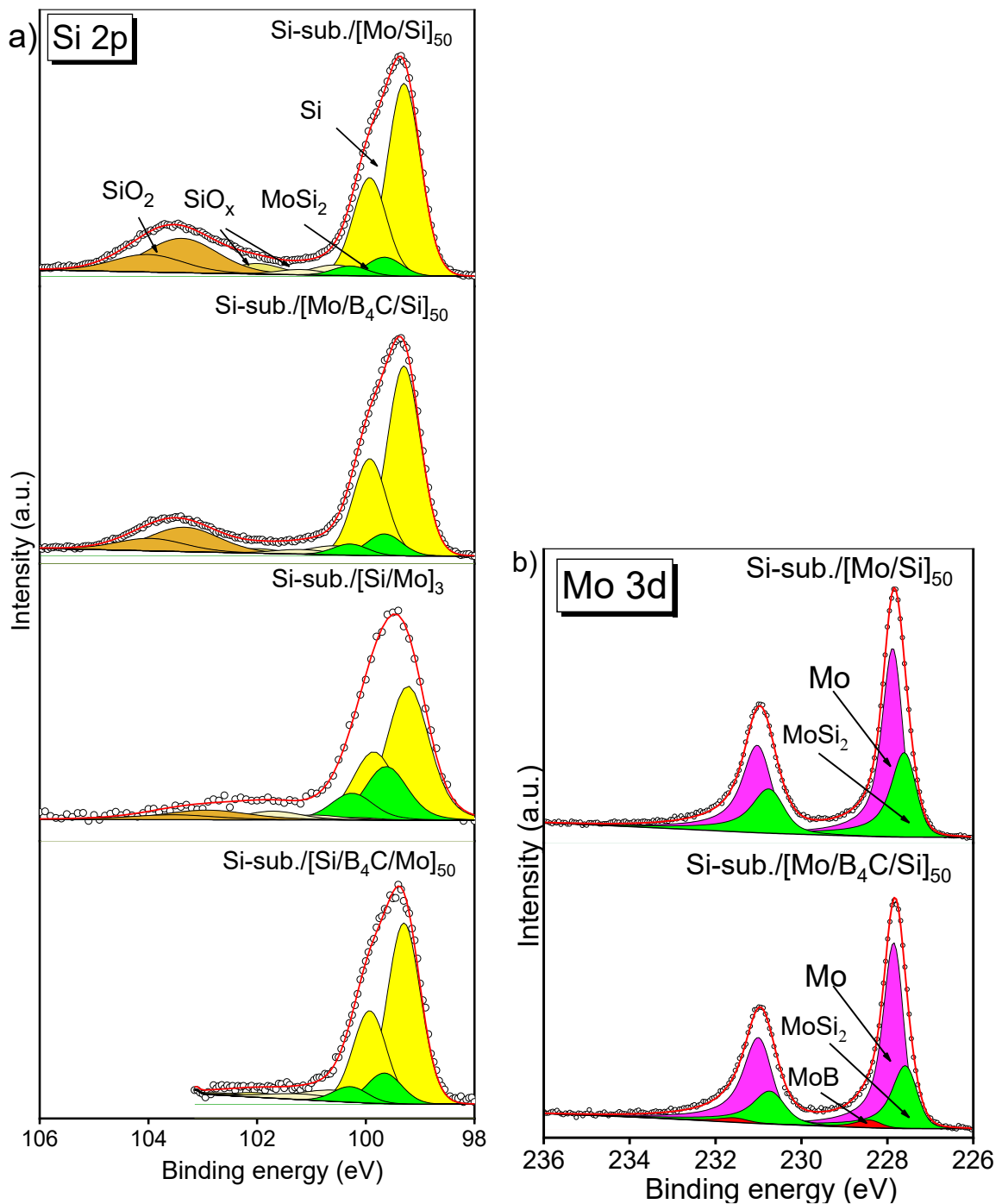
It is interesting to note that, as in the case of the inverse structure Si-sub./[Si/Be/Mo]<sub>50</sub>, the formation of an oxide of the material of the barrier layer B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [178,179] is observed in the structure Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub>.



**Figure 4.9.** Experimental and decomposed photoelectron spectra a) B 1s and b) C 1s Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> and Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub> multilayer x-ray mirror.

Figure 4.9 b shows the C 1s photoelectron spectra obtained for the direct and inverse Mo/Si structures with a B<sub>4</sub>C barrier layer after the oxide was removed from the surface. Both spectra contain two features at ~ 283 eV and ~ 285 eV, which correspond to the contribution of carbides and carbon contamination, respectively. Decomposition of the spectra into components suggests the presence of two peaks corresponding to molybdenum carbides 282.9 eV [180,181] and silicon (283.2 eV) [182] in the direct system, and only silicon carbide in the spectrum of the inverse system. It can be concluded that, according to the decomposition of the spectra, the B 1s and C 1s thin layer of B<sub>4</sub>C completely decomposed with the formation of MoB and SiC compounds at both interfaces; in addition, a compound of Mo<sub>x</sub>C and SiB<sub>x</sub> is

formed at the Si-on-Mo interface. The formation of a large spectrum of compounds at this border means low mixing due to the weak penetration of silicon into boron carbide deposited on molybdenum. This leads to a reduction in the formation of molybdenum silicide, as seen from Mo 3d (4.10). In turn, the analysis of Si 2p (Fig. 4.10 a) spectra of the forward Si-sub./ [Si/B<sub>4</sub>C/Mo] and inverse Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo] systems indicates that the introduction of the B<sub>4</sub>C barrier layer, thus, leads to reduce the formation of MoSi<sub>2</sub>.



**Figure. 4.10.** Experimental and decomposed photoelectron spectra of a) Si 2p line and b) Mo 3d line obtained from Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Si]<sub>50</sub> and Si-sub./[Si/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>50</sub> MXM.

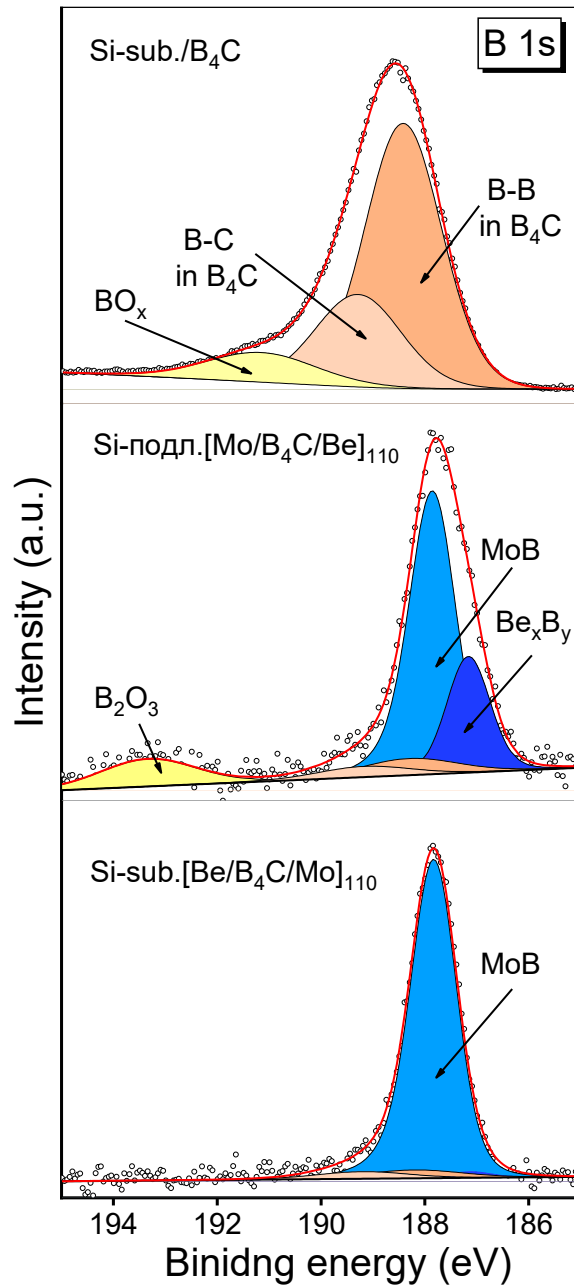
#### 4.5.2. Mo/Be multilayer x-ray mirror with boride carbon layer

The photoelectron spectra of B 1s structures Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> are shown in Figure 4.11. Decomposition of the B 1s spectra indicates the presence of the main component at 187.9 eV associated with the formation of molybdenum boride MoB<sub>x</sub>, and low-intensity components originate from B-B and B-C bonds in boron carbide in the spectra of both structures (Fig. 4.11). It is noteworthy that the B 1s spectrum of the direct system Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> also contains high-intensity component at 187.3 eV which, with regard to the decomposition of the bilayer line B 1s, refers to Be<sub>x</sub>B<sub>y</sub>.

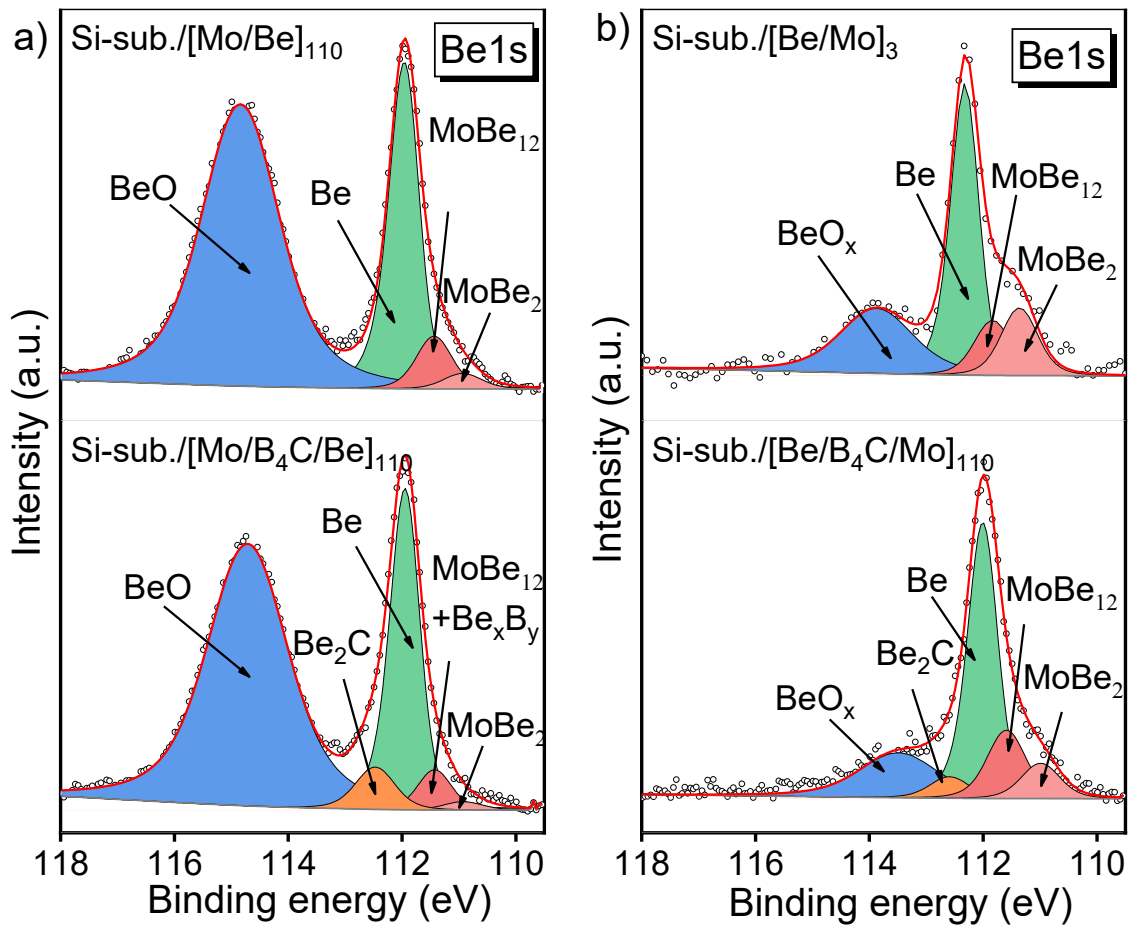
Experimental and decomposed photoelectron spectra of Be 1s of multilayer structures Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> are shown in Figure 4.12. An analysis of the decomposition performed indicates that the introduction of the B<sub>4</sub>C barrier layer: 1) partially prevents the formation of beryllides MoBe<sub>2</sub> and MoBe<sub>12</sub>, decreasing their content at both interfaces; 2) promote the formation of beryllium carbide Be<sub>2</sub>C at both interfaces; 3) promotes the formation of Be<sub>x</sub>B<sub>y</sub> at the Be-on-Mo interface.

Analysis of the experimental and decomposed Mo 3d photoelectron spectra of the direct structure Si sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> (Figure 4.13.) indicates a decrease in the content of molybdenum beryllides at the interface, compensated by the formation of MoB.

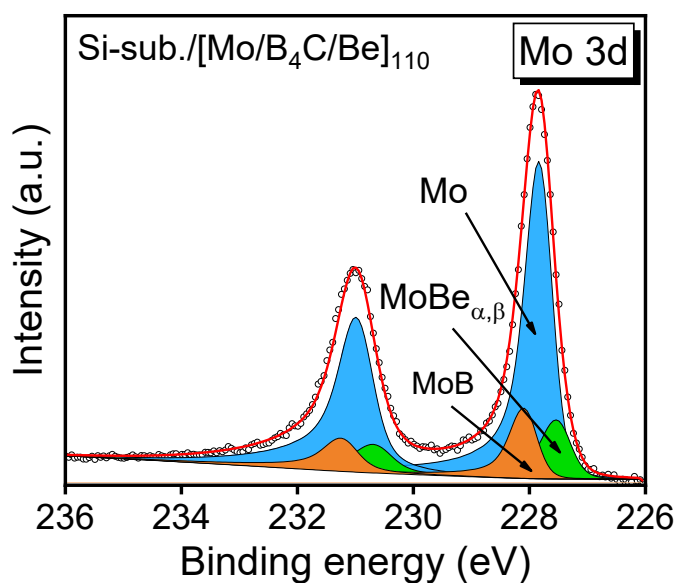




**Figure. 4.11.** Experimental and decomposed B 1s photoelectron spectra of Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> MXM.



**Figure. 4.12.** Experimental and decomposed Be 1s photoelectron spectra (a) direct MXM Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub>; (b) inverse model structure Si-sub./[Be/Mo]<sub>3</sub> and Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> MXM.



**Figure. 4.13.** Experimental and fitted Mo 3d photoelectron spectra Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> multilayer structure.

#### **4.6. Influence of the composition and extension of the interface on the multilayer X-ray mirror optical properties.**

The phase-chemical analysis of multilayer X-ray mirrors based on Mo / Si and Mo/Be carried out in the previous sections allowed to establish the interface composition and extension of all mirrors and to establish the possibility of influencing it by introducing a barrier layer depending on the material. All studies have been carried out by X-ray photoelectron spectroscopy.

It should be noted that the information obtained in combination with the results of the peak reflectance measurements by the reflectometry method makes it possible to formulate certain provisions on the mechanisms of the interface formation in an MRM with barrier layers.

Table 4.1 shows experimental and theoretical reflection coefficients of multilayer mirrors based on Mo/Si and Mo/Be pairs with different barrier layers. It should be noted that the theoretical reflection was considered for the mirror model, where the material of the barrier layer was replaced by the material of the separator. The parameter  $\Gamma$ , which is the ratio between the experimental and theoretical reflection coefficients, makes it possible to assess the efficiency of using a particular barrier layer. The introduced parameter  $\Gamma$  takes into account the difference in the reflection coefficients of mirrors optimized for different wavelengths.

**Table 4.1.** Experimental and theoretical reflectivity of Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub> and Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> MXM without/with barrier layers.

Structure	d, nm	Layer thickness, nm	R <sub>exp</sub> , %	R <sub>r</sub> <sup>theo</sup>	Γ = R <sub>exp</sub> /R <sub>theor</sub>
Si-sub./[Mo/Si] <sub>50</sub>	6.9	Si: 3,8	65.9 [85]	73.5	0.897
		Mo: 3,1			
Si-sub./[Mo/Si/B <sub>4</sub> C] <sub>50</sub>	6.91	Si: 3.64	66.5 [85]	73.6	0.904
		Mo: 2.94			
		B <sub>4</sub> C: 0.33			
Si-sub./[Mo/Be/Si/B <sub>4</sub> C] <sub>50</sub>	6.88	Be: 0.3	<b>67.6</b> [85]	74	<b>0.914</b>
		Si: 3.45			
		Mo: 2.8			
		B <sub>4</sub> C: 0.33			
Si-sub./[Mo/B <sub>4</sub> C/Si] <sub>50</sub>	7.3	Si: 4.19	67.7	72.7	0.931
		B <sub>4</sub> C: 0.3			
		Mo: 2.81			
Si-sub./[Mo/Be/Si] <sub>50</sub>	7.38	Si: 4.13	65.4	72.5	0.902
		Be: 0.4			
		Mo: 2.85			
Si-sub./[Mo/Be] <sub>110</sub>	5.67	Be: 3,44	69.7 [21]	76.3	<b>0.913</b>
		Mo: 2,23			
Si-sub./[Mo/Be/B <sub>4</sub> C] <sub>110</sub>	5.75	Be: 3.34	67.6 [21]	75.7	0.893
		Mo: 2.05			
		B <sub>4</sub> C: 0.36			
Si-sub./[Mo/Be/Si] <sub>110</sub>	5.85	Be: 3.04	66.5 [21]	75.2	0.884
		Si: 0.48			
		Mo: 2.33			
Si-sub./[Mo/B <sub>4</sub> C/Be] <sub>110</sub>	5.6	Be: 3	<b>70.2</b>	76.8	<b>0.914</b>
		Mo: 2.3			
		B <sub>4</sub> C: 0.3			
Si-sub./[Mo/Si/Be] <sub>110</sub>	5.74	Be: 3.0	57.3	64.5	0.888
		Si: 0.33			
		Mo: 2.4			

Joint analysis of the results of photoelectron measurements and measurements of the mirror reflectivity leads to the following conclusions:

a) the introduction of the boron carbide barrier layer at the Si-on-Mo interface is more effective from the point of view of improving the optical properties, although

this interface is less extended in systems without a barrier layer than the opposite one. The more prosperous composition at the Si-on-Mo interface with a boron carbide barrier layer compared to the opposite interface enables us to conclude that there is low mixing at this interface.

b) the introduction of the barrier layer of beryllium at the Si-on-Mo interface leads to a significant increase in reflectivity. It demonstrates its effectiveness because the obtained beryllide  $\text{MoBe}_{12}$  does not interact with the separator material - silicon, which also reduces the diffusion of molybdenum into silicon.

c) as can be seen from table 4.1. the introduction of various barrier layers on the Mo-on-Be interface does not lead to an increase in reflectivity. Beryllium does not form compounds with barrier layers deposited on it, which fully interact with molybdenum. According to collective interference, it is the reduction in the interaction of the reflector material with the spacer/barrier material that leads to an increase in reflectivity. However, it should be noted that beryllium interacts with the reaction products of molybdenum and barrier layers.

d) the introduction of anti-diffusion layers at the Be-on-Mo border leads to a reduction of  $\text{MoBe}_{12}$  at the Be-on-Mo border and  $\text{MoBe}_2$  at the Mo-on-Be border. The effect of introducing an barrier layer on the opposite interface can be explained by the influence on the growth of a beryllium film deposited on top of the barrier layer. In recent works [102,104], the polycrystallinity of a thin beryllium film and an increase in the grain size with an increase in the thickness of the beryllium film were shown by the method of Raman scattering. A reduction in the Be-on-Mo interface leads to an increase in the crystal grain size, which affects the surface energy of beryllium and reduces the interaction with molybdenum [183].

e) the low efficiency of the barrier layers when applied to the Mo-Si (Be) interface is explained by the significant penetration depth of molybdenum both into the separator material and into the material of the barrier layer. The barrier layer does not prevent the formation of Mo and Si (Be) compounds since its thickness is less than the average penetration depth. An increase in absorption losses limits an increase in the thickness of the barrier layer.

#### 4.7. Chapter conclusions

- i) The introduction of a barrier layer at the interface of the Mo/Si multilayer system:
  - a) The introduction of the Be barrier layer leads to the formation of molybdenum beryllide  $\text{MoBe}_{12}$  at both interfaces and does not prevent the formation of molybdenum silicide.
  - b) The introduction of the  $\text{B}_4\text{C}$  barrier layer results in the formation of molybdenum boride and silicon carbide at both interfaces, as well as the formation of molybdenum carbide at the Si-on-Mo interface.
  - c) The introduction of barrier layers (both boron carbide and beryllium) reduces the formation of disilicide at the Mo-on-Si interface.
- ii) Introduction of a barrier layer at the interface of the Mo / Be multilayer system:
  - a) The introduction of a Si barrier layer at the Be-on-Mo interface decreases the content of both beryllides ( $\text{MoBe}_{12}$  and  $\text{MoBe}_2$ ) in the structure.
  - b) The introduction of Si barrier at the Mo-on-Be reduces the content of molybdenum diberyllide at the interface.
  - c) The introduction of a  $\text{B}_4\text{C}$  barrier layer partially prevents the formation of beryllides  $\text{MoBe}_2$  and  $\text{MoBe}_{12}$ , decreasing their content at both interfaces, compensating for the formation of MoB;
  - d) The introduction of the barrier layer promotes the formation of beryllium carbide  $\text{Be}_2\text{C}$  at both interfaces and promotes the formation of  $\text{Be}_x\text{B}_y$  at the Be-on-Mo interface.
- iii) The deposition of barrier layers at the Mo-on-Si (Be) interface does not lead to significant changes in the optical properties of the systems, since in this case the barrier layer does not prevent the formation of Mo and Si (Be) compounds due to its small thickness. An increase in the thickness of the barrier layer is limited by an increase in absorption losses.

## **Chapter 5. The temperature influence on the interface composition of Mo/Be MXM without/with barrier layers**

The temperature dependence study of the multilayer X-ray mirror properties is of interest for two main reasons. First, mirrors are heated in real experiments (for example, using free-electron lasers). Second, the annealing of multilayer systems during and after the synthesis makes it possible to stabilize physical properties and improve them. For example, annealing is one of the methods for relieving residual stresses that can lead to bending of the substrate or delamination of the film [184]. However, heating to high temperatures usually leads to a decrease in the reflectivity of the mirrors [11,39,41,43,44,50–57,185–187] due to increased thermal diffusion [13], which ultimately leads to the disruption of the multilayer mirror periodic structure, making them unusable. Barrier layers that prevent diffusion in a multilayer mirror also increase thermal stability. For example, B<sub>4</sub>C barrier layers increase the thermal stability of a Mo/Si mirror from 150 °C to 400 °C [54]. This chapter proposes to study changes in the interfaces composition of a Mo/Be multilayer mirror interfaces with/without barrier layers depending on the annealing temperature by the method of photoelectron spectroscopy since the thermal stability of such systems has not been studied. Moreover, it is of great interest to carry out a joint dependence analysis of the interface composition, obtained based on photoelectron spectra, and the dependence of the peak reflection coefficient of multilayer mirrors on the annealing temperature.

## 5.1. Investigation of the interface composition change of Mo/Be MXM without/with barrier layers by the XPS

This part of the work presents results of the X-ray photoelectron spectroscopy study of direct and inverse multilayer structures annealed at different temperatures. We will consider mirrors with direct Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>, Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and inverse order of sputtering Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub>. By analogy with Chapter 3, for the correct analysis of the multilayer mirror photoelectron spectra, the spectra of model bilayer structures Si-sub./Mo/Be and Si-sub./Be/Mo, annealed at different temperatures, are analyzed.

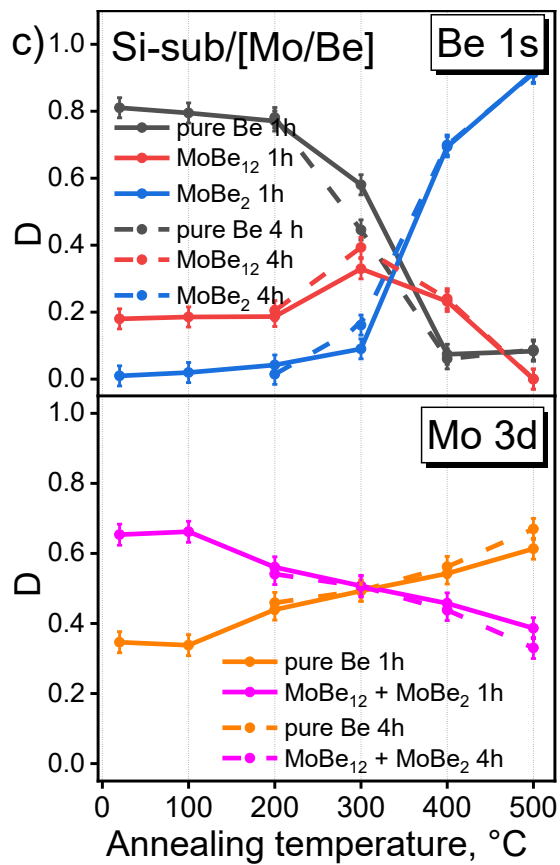
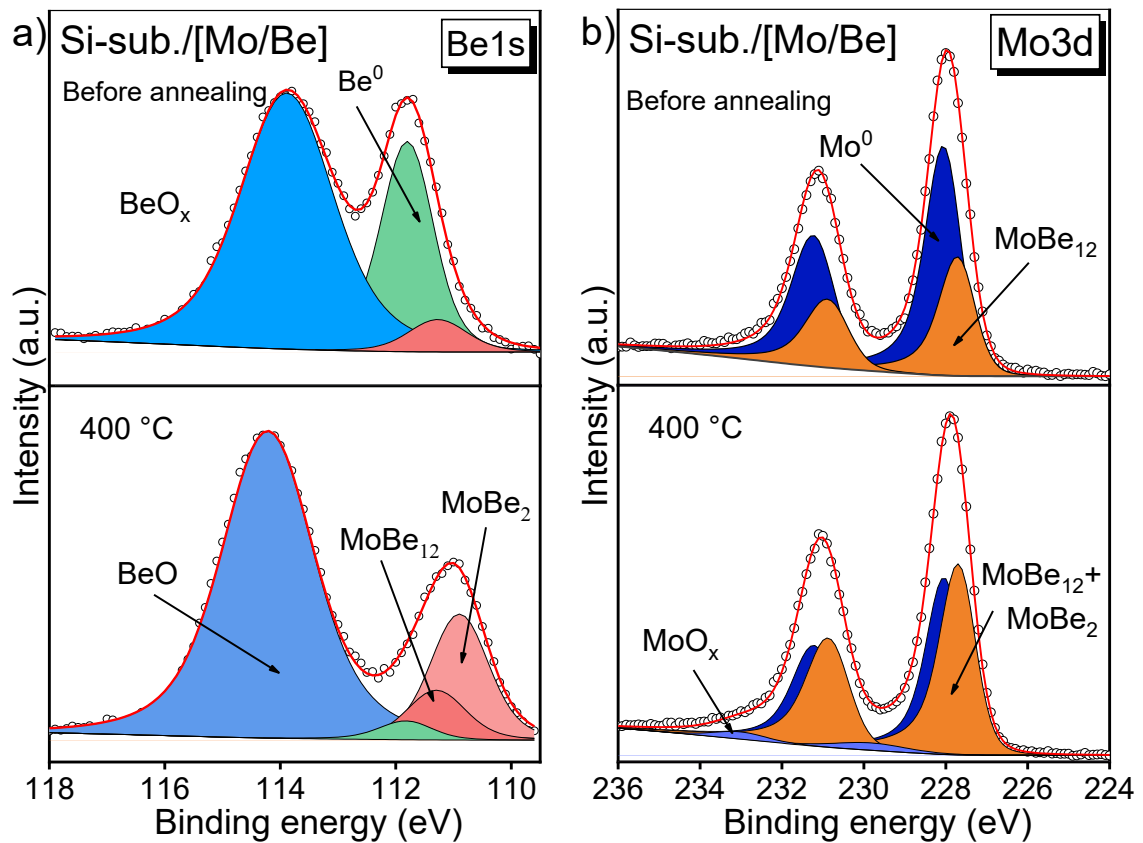
### 5.1.1. Si-sub./Mo/Be and Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> MXM

Samples of the one-period model system Mo/Be had been annealed in a vacuum for 1 and 4 hours at temperatures from 100 °C to 500 °C. Figure 4.1.1 shows the experimental and expanded Be 1s and Mo 3d spectra of the Si-sub./Mo/Be bilayer before annealing and after annealing for an hour at a T = 400 °C temperature. Analysis of the Be 1s spectra reveals noticeable changes in the spectra after annealing of the system: i) a sharp decrease in the content of pure beryllium; ii) a signal from beryllide MoBe<sub>2</sub> appears in the spectrum despite its absence at the Be-on-Mo interface in an unannealed two-layer system. The same tendencies are traced in the spectra of Mo 3d, where beryllide MoBe<sub>2</sub> was also formed after the annealing of the system. Dependences of the ratio of the integral intensities of each identified component D (Be 1s spectrum: pure Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub>; Mo 3d spectrum: pure Mo, MoBe<sub>12</sub> + MoBe<sub>2</sub>) to the sum of the components of beryllides MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> and pure beryllium (or pure molybdenum) on the annealing temperature and time annealing is shown in Figure 5.1 c. When considering these dependencies, we do not consider the contribution of the oxide component of beryllium to the Be 1s spectrum since it practically does not change despite an increase in the annealing temperature. An analysis of the plotted dependences shows that even slight heating of the system to 100 °C leads to a decrease in the content of pure beryllium Be and an increase in



the contribution of diberyllide  $\text{MoBe}_2$  to the system. With a further increase in temperature to  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , a gradual increase in the contribution of  $\text{MoBe}_2$  is observed. After  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , the  $\text{MoBe}_2$  content rises sharply and reaches a contribution value of 90% at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . In fact, at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , the entire interface is formed by beryllide  $\text{MoBe}_2$ .

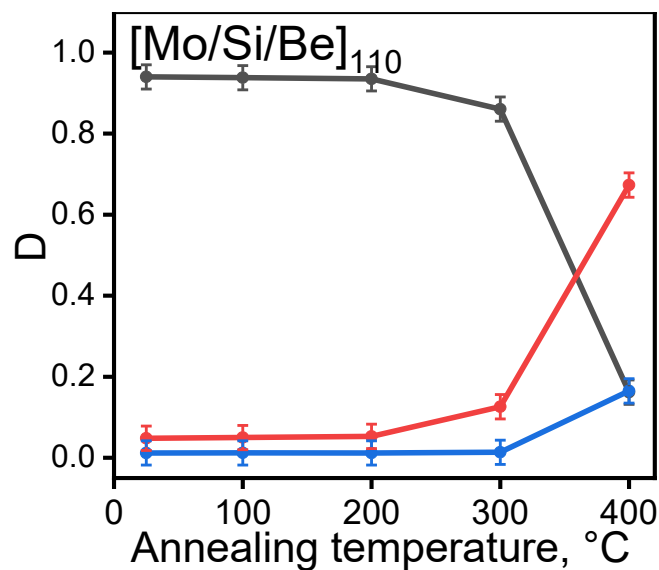
The same trend can be traced in the spectra of Mo 3d (Fig. 5.1 b). An increase in the annealing temperature leads to a gradual increase in the contribution of the  $\text{MoBe}_{12} + \text{MoBe}_2$  component. At a temperature of  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , the contribution of the metallic molybdenum component is about 40%, which indicates incomplete mixing with beryllium. The low content of the signal from pure beryllium at high annealing temperatures can be explained by the fact that part of the beryllium film formed the surface oxide. About 1.3 nm from a 3.5 nm thick beryllium layer is required to form a 2 nm thick surface oxide, which practically does not grow with increasing annealing temperature. It should also be noted that the duration of annealing has almost no effect on the composition of the interfacial region as compared with an increase in temperature: annealing for four hours slightly increases the change in the intensity ratio of the beryllide components in both spectra. Moreover, in [186], it is shown that the dependence of the reflection coefficient on the annealing time for annealing over 2 hours has a weak linear dependence. Further, we consider all systems only after annealing at different temperatures for one hour.



**Figure 5.1.** Experimental and decomposed Be 1s (a) and Mo 3d (b) photoelectron spectra collected from the Si-sub./[Mo/Be] bilayer before and after annealing during one hour at temperature  $T = 400$  °C. (c) Dependences of ratio

between the integral intensity of each established component (Be 1s spectra: pure Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub>; Mo 3d spectra: pure Mo, MoBe<sub>12</sub> + MoBe<sub>2</sub>) and the sum of integral intensities of the components MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> and pure beryllium or pure molybdenum on the annealing temperature. Legend: c) grey line – pure Be, red line – MoBe<sub>12</sub>, blue line – MoBe<sub>2</sub>; magenta line – MoBe<sub>12</sub> + MoBe<sub>2</sub>, orange line – pure Mo. Solid line – 1-hour annealing; dash line – 4-hour annealing.

Figure 5.2 shows the temperature dependence of the integral intensity ratio of pure Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> to the sum of the beryllides MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> and pure beryllium components in the Be 1s spectrum for a multilayer structure Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>. As noted earlier, the photoelectron spectra obtained at an excitation photon energy of 1486.61 eV and emission angle 0° provide information on at least the first period of the structure and the interface between the first and second periods. This means that the obtained spectra are a superposition of signals from both interfaces (Mo-on-Be and Be-on-Mo). An analysis of the dependences shown in Fig. 5.2 indicates an increase in the content of the MoBe<sub>2</sub> component in the Be 1s spectrum after annealing at temperatures above 200 °C. It can be concluded that temperatures below 200 °C do not cause the formation of beryllide MoBe<sub>2</sub> at any of the interfaces (Mo-on-Be or Be-on-Mo).



**Figure 5.2.** Dependences of the ratio between integral intensity of each established components Be, MoBe<sub>12</sub> and MoBe<sub>2</sub> and the sum of the components Be, MoBe<sub>12</sub>, MoBe<sub>2</sub> in the spectrum of the Be 1s line on the annealing temperature for

one hour for the MXM Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>. Legend: gray line – Be<sup>0</sup>, red line - MoBe<sub>12</sub>, blue line - MoBe<sub>2</sub>.

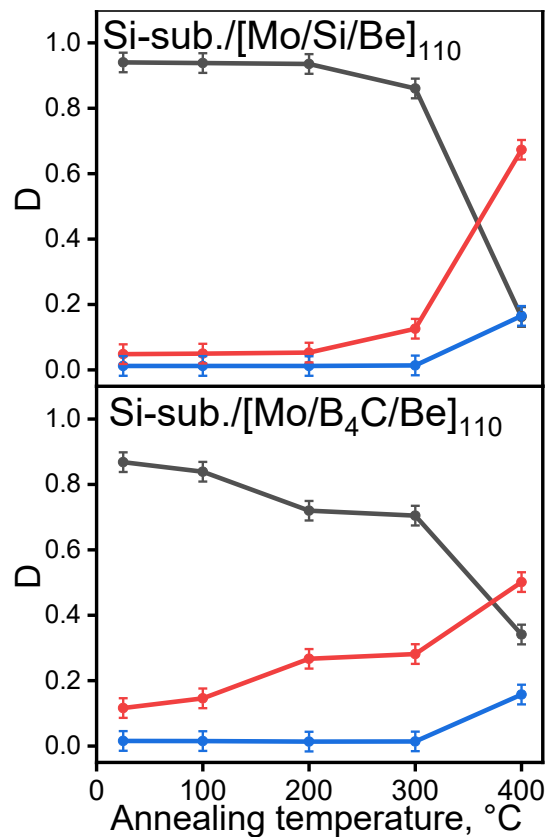
### 5.1.2. Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> MXM

Figure 5.3. shows the dependence of the ratio of integral intensities between the components of pure Be, MoBe<sub>12</sub> or MoBe<sub>2</sub> and its sum for multilayer systems with barrier layers Si-sub. Some satellites of oxides, borides, and carbides have been excluded from consideration due to their low intensity. Considering the Mo 3d spectra are of no particular interest due to the impossibility of separating beryllide MoBe<sub>2</sub> and MoBe<sub>12</sub> in this case.

It is noteworthy that beryllide MoBe<sub>2</sub> is practically not detected in both systems up to 300 ° C. With a further increase in temperature, an insignificant amount of MoBe<sub>2</sub> is formed in both systems. As for MoBe<sub>12</sub>, only a negligible amount of beryllide is detected in the system Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub>, only an insignificant amount of beryllide up to temperatures of 200 °C, and only after 300 °C a sharp increase in the content of beryllide MoBe<sub>12</sub> has been detected. It can be concluded that introducing a silicon layer practically prevents the formation of both beryllides up to 300 ° C, thereby increasing the thermal stability of the structure. The described formation of the interface in the Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> system agrees with the theoretical consideration of the interface formation presented in Chapter 4.

Regarding the Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> system, a detectable amount of beryllide MoBe<sub>12</sub> is present in this system even at room temperature. With increasing temperature, a gradual increase in the MoBe<sub>12</sub> content is observed. Analysis of the Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> system B 1s spectra in Chapter 4 shows the formation of the Be<sub>x</sub>Be<sub>y</sub> component at the Be-on-Mo interface. The components MoBe<sub>12</sub> and Be<sub>x</sub>Be<sub>y</sub> have close binding energies; therefore, in the spectrum of the multilayer system Si-sub./ [Mo/B<sub>4</sub>C/Be ]<sub>110</sub>, they are described by a common component. The gradual increase in this common component is mainly due to the formation of molybdenum beryllide MoBe<sub>12</sub> since the amount of boron carbide applied as a thin barrier layer is

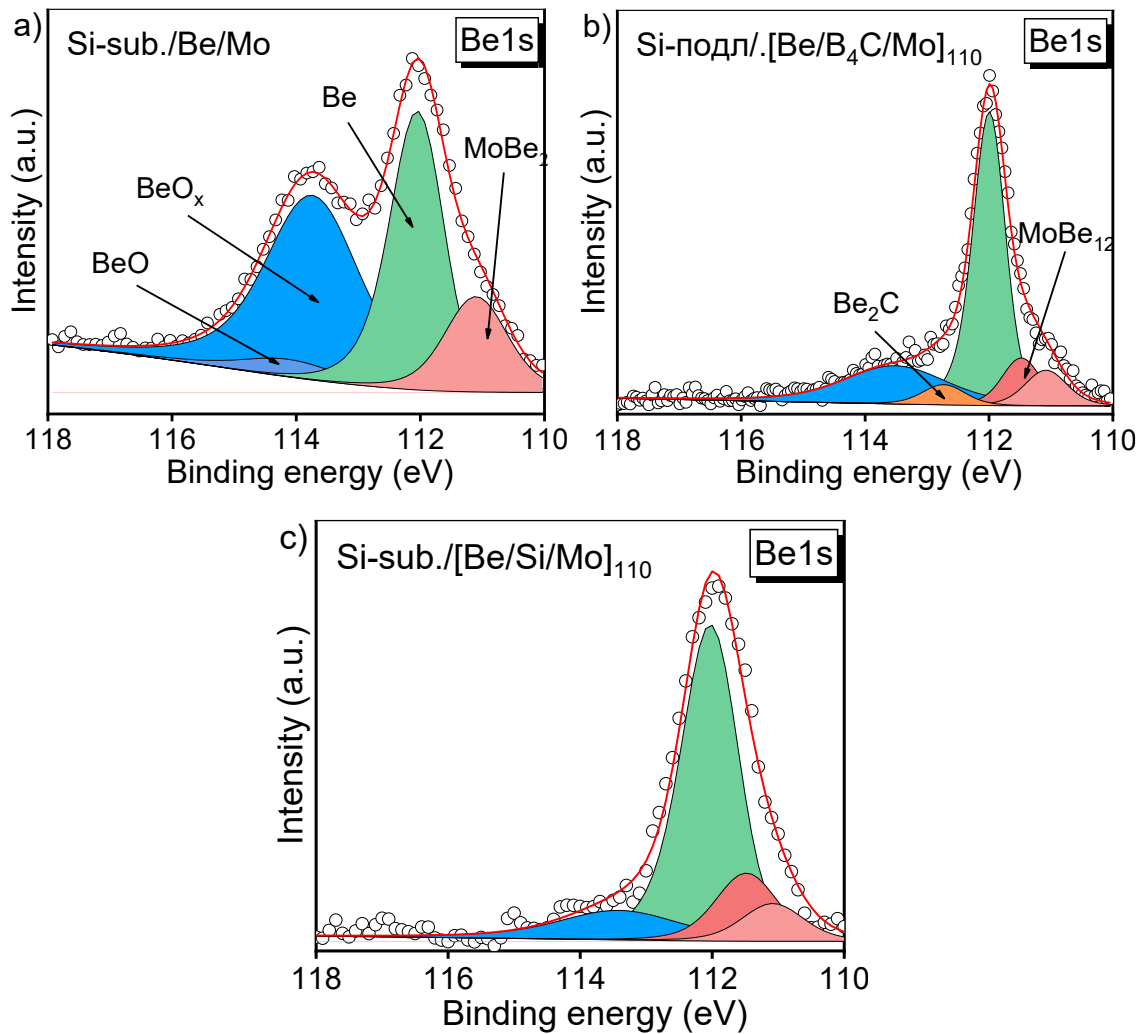
insufficient to generate more beryllium during annealing. With regard to theoretical calculations of the specific energies of reactions, the formation of molybdenum boride during thermal diffusion is preferable to the beryllium boride formation. Thus, it can be concluded that the  $B_4C$  barrier layer completely prevents the formation of  $MoBe_2$  at the Be-on-Mo interface up to 300 °C but does not prevent the formation of  $MoBe_{12}$  with an increase in the annealing temperature. The interface formation as a result of the barrier layer introduction at the Mo-on-Be interface is complicated by the presence of oxidation of both the upper layer and the beryllium layer located under the molybdenum layer. In this regard, it is necessary to pay special attention to the oxidation process of the structures under consideration.



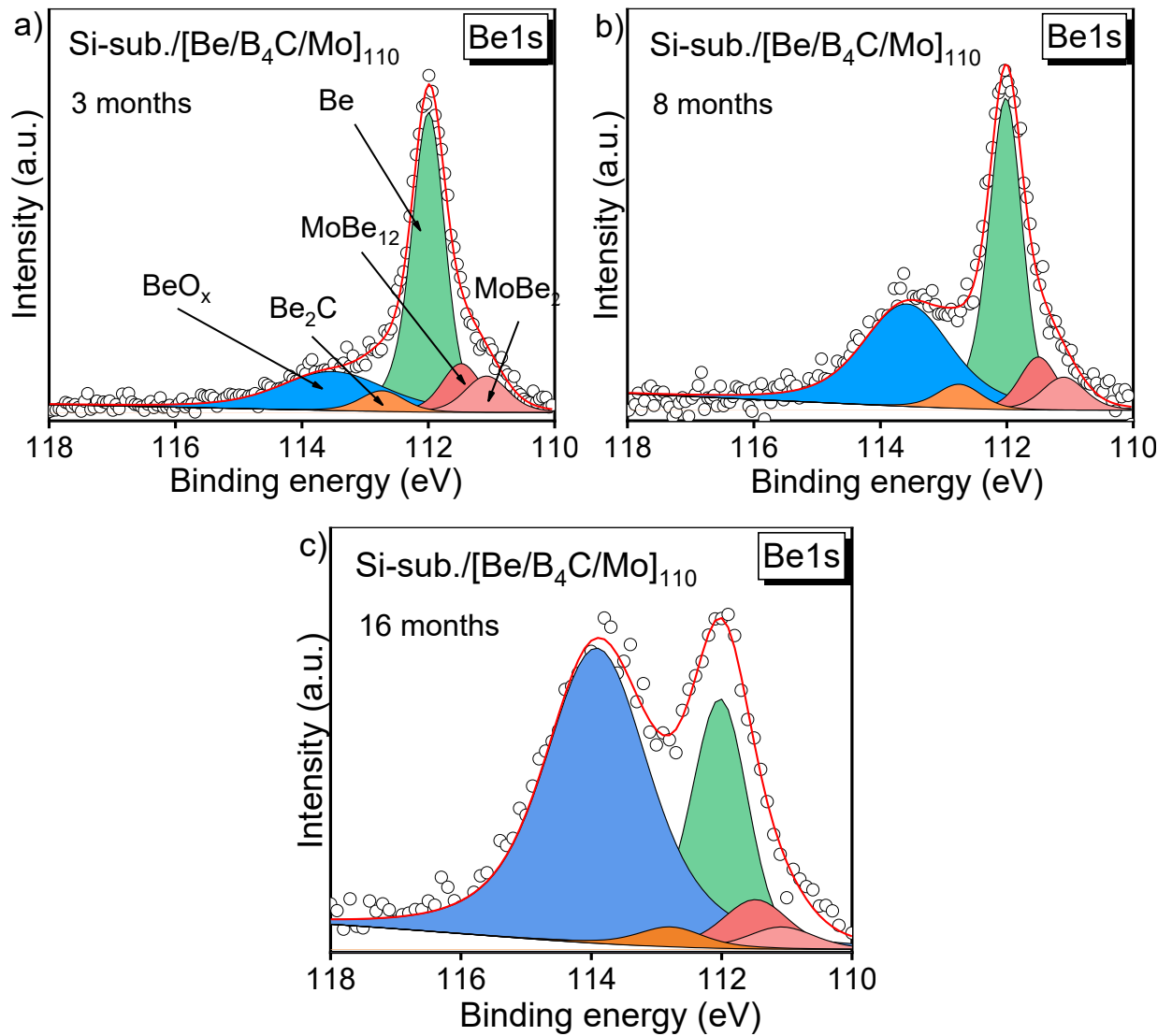
**Figure 5.3.** Dependences of the ratio between integral intensity of each established components Be,  $MoBe_{12}$  and  $MoBe_2$  and the sum of the components Be,  $MoBe_{12}$ ,  $MoBe_2$  in the spectrum of the Be 1s line on the annealing temperature during one hour for the Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> MXM. Legend: gray line – Be<sup>0</sup>, red line - MoBe<sub>12</sub>, blue line - MoBe<sub>2</sub>.

### 5.1.3. The Be layer oxidation under the Mo layer

Oxidation of the molybdenum layer from the atmosphere in multilayer structures Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> before and after annealing has been considered depending on the time and temperature of annealing. As noted earlier in Chapter 4, the introduction of a barrier layer, regardless of its material, essentially prevents the formation of MoBe<sub>2</sub> in inverted systems while at the same time forming beryllide MoBe<sub>12</sub>. In turn, the analysis of the spectra in Figure 5.3. also suggests that the introduction of a barrier layer, regardless of its material, leads to a significant decrease in the content of beryllium oxide in the near-surface region of both systems. It can be assumed that the barrier layer partially protects the beryllium layer from oxidation. To trace the dynamics of structure oxidation over time, consider the multilayer structure Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> measured 3, 8, and 16 months after synthesis (Fig. 5.4). The spectra have been measured in the ESCA laboratory module at the NRC Kurchatov Institute (after 3 and 8 months), providing a higher spectral resolution than the Thermo Scientific Escalab 250xi spectrometer (after 16 months).



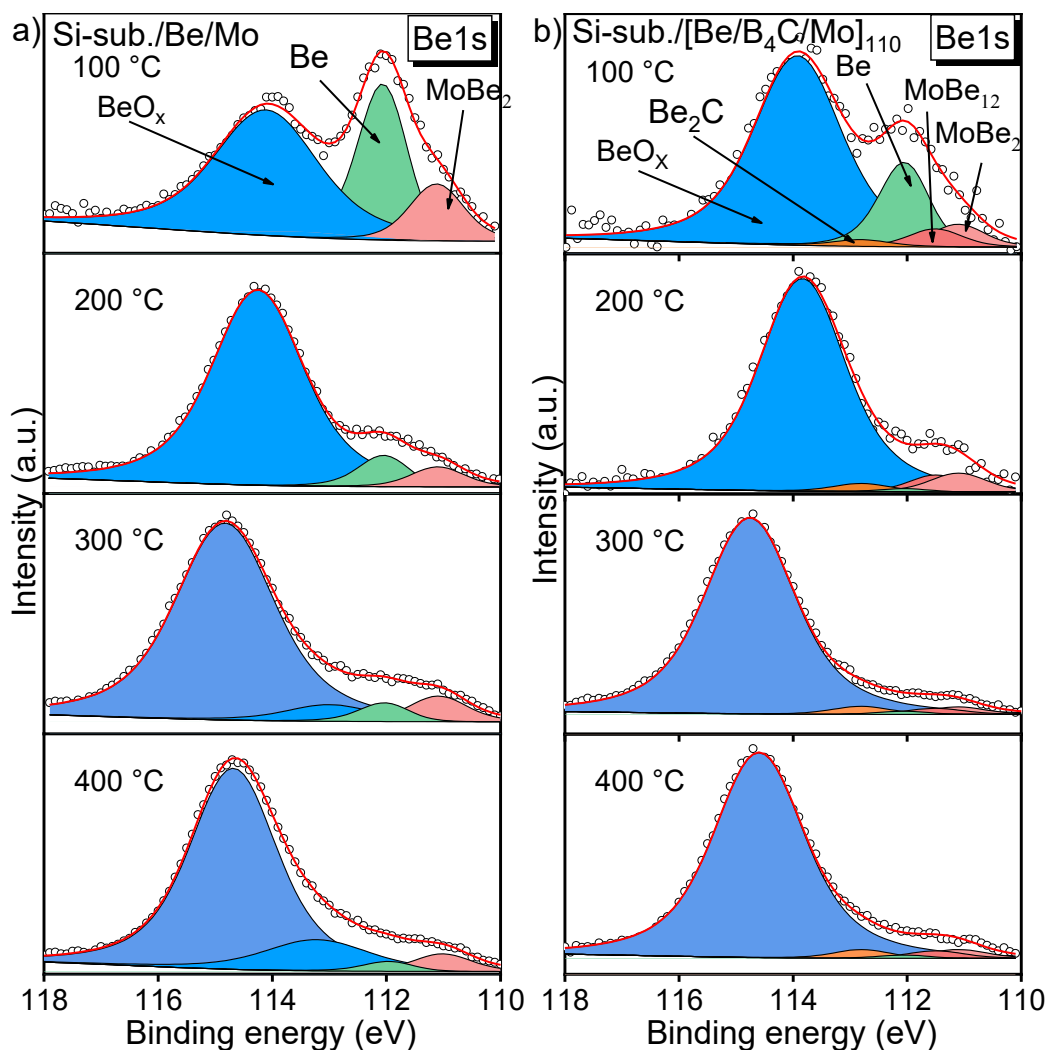
**Figure 5.4.** Experimental and decomposed Be 1s photoelectron spectra measured from (a) Si-sub./Be/Mo bilayer, (b) Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> and (c) Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> multilayers after 3 months of the deposition. Be 1s photoelectron spectra Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> multilayer structure has been measured with equipment providing higher spectral resolution compared to other spectra.

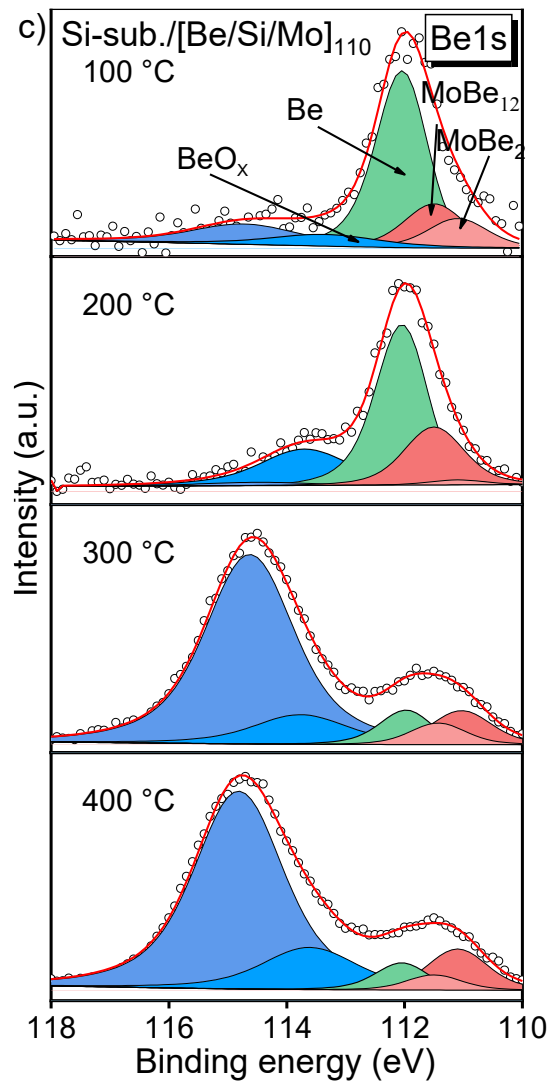


**Figure 5.5.** Experimental and decomposed Be 1s photoelectron spectra measured from the Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> multilayer structure (a) 3, (b) 8 and (c) 16 months after the deposition. Be 1s photoelectron spectra of Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> multilayer structure were measured with equipment providing higher spectral resolution 3 and 8 month after the deposition



The joint analysis of the spectra shown in Figure 5.5 reveals continuous oxidation of the beryllium layer located under the molybdenum layer over time. A similar effect was observed in the Si-sub/Be/W systems [175]. This work propose the oxidation mechanism providing the following properties: i) at the initial stage of oxidation, the Mo layer is oxidized from the atmosphere with the formation of a non-protective layer of  $\text{MoO}_3$ , the thickness of which increases significantly over time and sub-oxides under it; ii) the formation of pure Mo and  $\text{BeO}_x$  occurs when the oxides become thick enough and reach  $\text{MoBe}_2$  formed at the interface Mo-on-Be; iii) finally, in accordance with the Cabrera-Mott mechanism [188] Be ions diffuse through the  $\text{BeO}_x$  layer towards the Mo-on-Be interface, which then leads to the interaction of Mo and Be with the formation of  $\text{MoBe}_2$ . This cycle continues until the complete oxidation of the Be layer or the formation of a thick  $\text{BeO}_x$  that prevents the diffusion of Be ions.



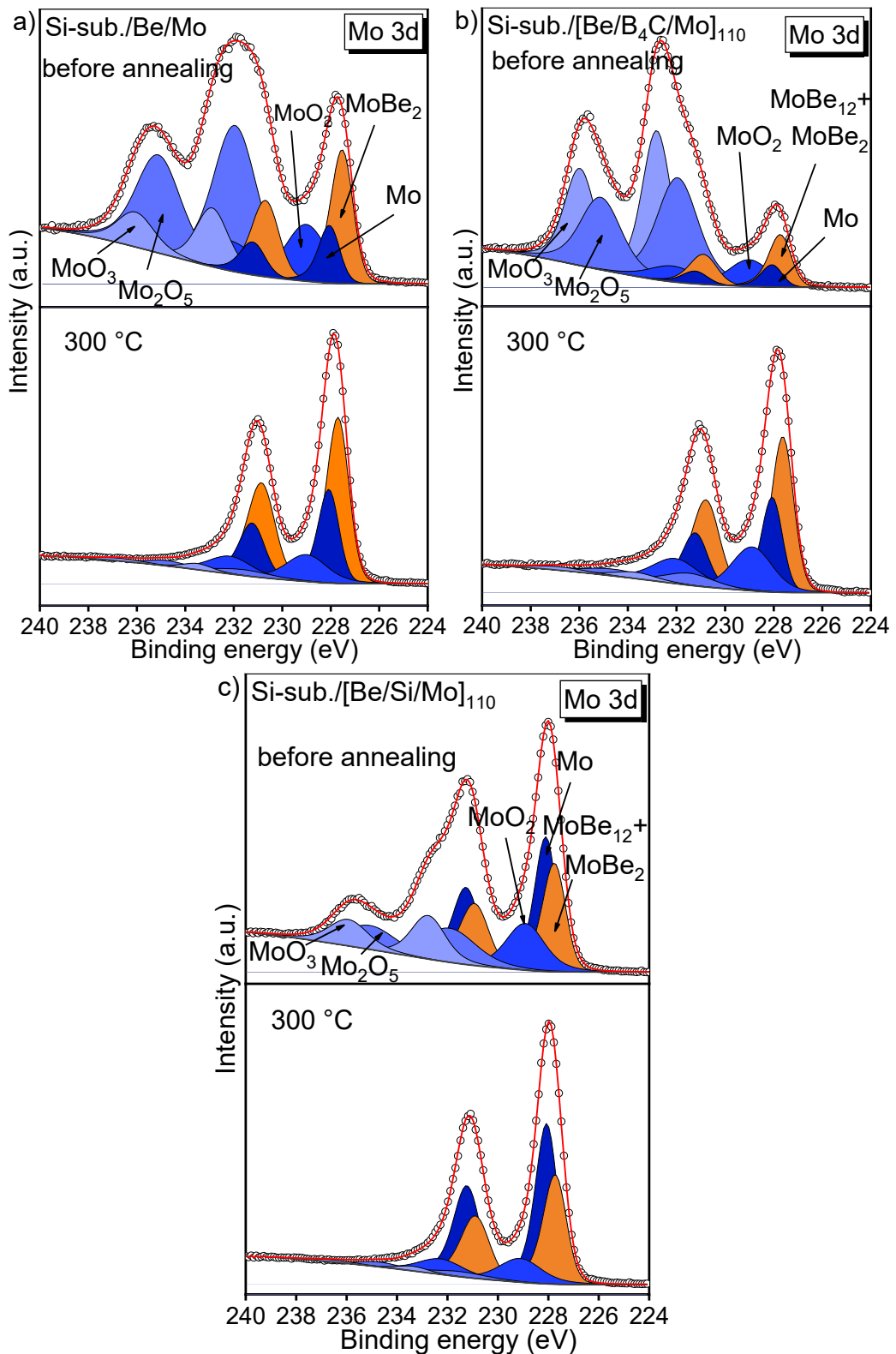


**Figure 5.6.** Experimental and decomposed Be 1s photoelectron spectra measured from (a) Si-sub/Be/Mo bilayer and (b) Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> multilayer after 8 months of the deposition and (c) Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> multilayer after 3 months of the deposition after annealing at different temperatures.

The influence of the annealing temperature on the oxidation process of the Si-sub./[Be/Mo]<sub>n</sub> system without/with a barrier layer can be traced in the Be 1s photoelectron spectra shown in Figure 5.6. Analysis of Be 1s spectra of the pristine structure indicates continuous oxidation of the beryllium layer with increasing temperature and its almost complete oxidation at 300 °C. The introduction of a barrier layer between molybdenum and beryllium layers has a different effect on the oxidation process, depending on the duration of the system exposure to the air. One can conclude that the silicon barrier layer prevents oxidation up to 300 °C in the system within 3 months after its synthesis. At the same time, annealing of the strongly oxidized system (Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub>) does not lead to the restoration of the structure but, on the contrary, enhances the oxidation process.

Analysis of the Mo 3d spectra of the pristine Si-sub/Be/Mo bilayer (Figure 7) reveals a significant decrease of the content of trioxide and molybdenum suboxides with an increase of annealing temperature that can be explained by: i) interaction between molybdenum oxides and molybdenum beryllides with subsequent oxidization of beryllium layer under molybdenum layer; ii) volatilization of molybdenum oxides from the surface because trioxide and dioxide are gaseous during annealing [189].

Introduction of the barrier layer (Si-sub/[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> and Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> multilayers) does not protect the beryllium layer from the oxidation process with an increase in the annealing temperature. The molybdenum oxidation does not occur at temperatures higher than 300 °C. Analysis of the B 1s and Si 2p photoelectron spectra reveals no changes in the energy position and shape of the photoelectron lines during the annealing process, which indicates the preservation of their composition.



**Figure 5.7.** Experimental and decomposed Mo3d photoelectron spectra measured from (a) Si-sub./Be/Mo bilayer and (b) Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> multilayers after 8 months of the deposition and (c) Si-sub./[Be/Si/Mo]<sub>110</sub> multilayers after 3 months of the deposition.

## 5.2. Investigation of the optical properties and changes in the structure of Mo/Be multilayer mirrors without/with barrier layers by X-ray reflectometry

### 5.2.1. Thermal annealing influence on the optical properties of Si-sub./[Mo/Be] multilayer mirror without/with barrier layer

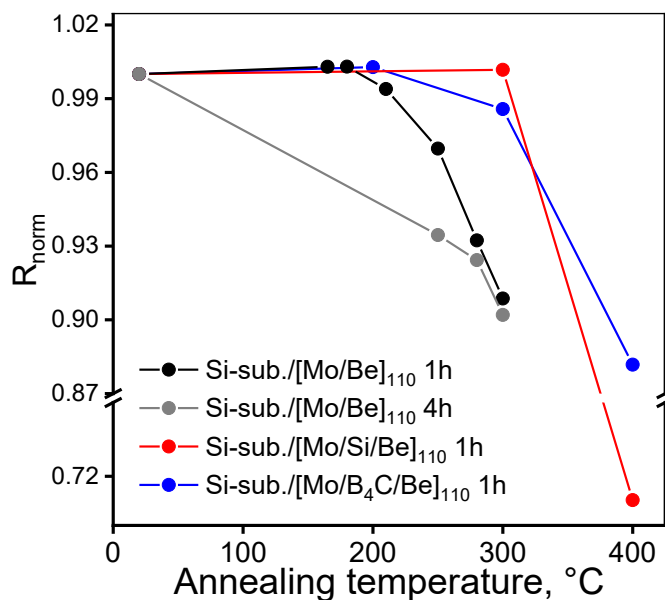
Figure 5.8 shows the dependencies of the Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>, Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> normalized reflectivity ( $R_{\text{norm}}$ ) in normal incidence (at a reflection angle of 88 °) from the annealing temperature of the mirror. Measurement of the Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> mirror reflectivity showed that annealing for 1 hour at temperatures up to 200 ° C leads to a slight improvement in the reflectivity of the mirror (by about 1% relative to an unannealed mirror), but annealing at high temperatures up to 300 °C for an hour reduces the reflectivity by 6% and prolonged annealing for four hours at temperatures up to 300 °C reduces the reflectivity by 10%. Thus, annealing the Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> mirror significantly reduces the reflectivity. Increasing the annealing time to 4 hours [187] does not lead to a more noticeable drop in the reflectivity of the mirror.

Annealing the Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> system for an hour at 200 °C also lead to a slight increase in reflectivity (in an absolute ratio up to 70.4%, which is a record for Mo / Be systems at a wavelength of 11.3 nm), at 300 °C it decreases in all by 2% relative to the reflectivity of an unannealed mirror. Annealing the system Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> at 300 ° C also leads to an insignificant increase in reflectivity. In this case, the annealing of systems with barrier layer at 400 °C leads to a sharp drop in reflectivity by 29%.

A joint analysis of XPS and reflectometry data suggests that a drop in reflectance correlates with a change in the structure and extension of interfaces, and primarily with the formation of molybdenum beryllide MoBe<sub>2</sub> since a drop in reflectivity occurs with the appearance and subsequent growth of the corresponding component in the spectrum. The introduction of barrier layers of boron carbide or silicon on the Be-on-Mo interface, preventing the formation of molybdenum beryllide

MoBe<sub>2</sub>, leads to an increase in the thermal stability of the mirror from 200 °C to 300 °C.

This work did not consider the reflectivity of inverse mirrors, depending on the annealing conditions. Investigation of the reflectivity of Mo/Be mirrors, annealed in the air [186], and comparison of the Si-sub./[Mo/Be/B<sub>4</sub>C]<sub>110</sub> (67.6% [21]) and Si-sub./[Be/B<sub>4</sub>C/Mo]<sub>110</sub> (62%) multilayer system reflectivity indicates that oxidation of the near-surface region in inverted systems and the inefficiency of barrier layers at the Mo-on-Be interface in terms of preventing the formation of molybdenum beryllide have the greatest effect on the mirror reflectivity in a wide temperature range.

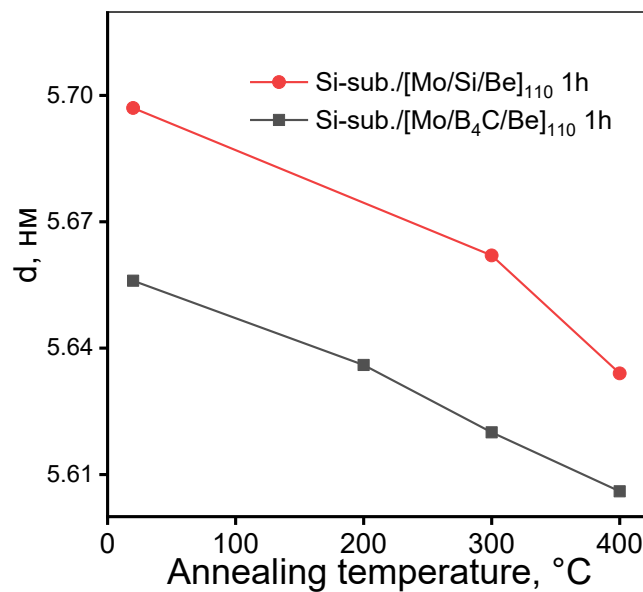


**Figure. 5.8.** Dependences of the normalized reflection coefficient  $R_{norm}$  on the annealing temperature of Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> mirror, annealed 1 h (black curve) and 4 h (grey curve) [187]; mirrors Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> (red curve) and Si sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> (blue curve), annealed for 1 hour.

### 5.2.2. Thermal annealing influence on structure of Si-sub./[Mo/Be] multilayer mirror without/with barrier layer

Analysis of the reflection curve maximum position of multilayer mirrors with barrier layers at different temperatures indicates a change in the average period value of the considered systems. Figure 5.9 shows the dependences of the system period normalized value depending on the annealing temperature calculated from the

position of the reflection peak maximum. With an increase in the annealing temperature, the average period of the system decreases gradually both in the system with one barrier layer and with another, which is also typical for multilayer systems based on the Mo / Si pair [185]. The gradual change in the period is probably because thermal diffusion leads to a denser arrangement of atoms in amorphous films of molybdenum and beryllium. A decrease in structural defects after distribution brings about an observed slight increase in the reflectivity of the mirrors. A further decrease in the period is associated with the diffusion of molybdenum and beryllium.



**Figure. 5.9.** Dependence of the Si-sub./[Mo/B<sub>4</sub>C/Be]<sub>110</sub> and Si-sub./[Mo/Si/Be]<sub>110</sub> multilayer system period value on the annealing temperature.

### 5.3. Chapter conclusions

- With an increase in the annealing temperature, an increase in the content of molybdenum beryllides is observed at the Mo/Be MXM interface up to complete mixing of molybdenum with beryllium and the formation of molybdenum diberyllide.
- The introduction of barrier layers at the Be-on-Mo interface evokes an expansion of the operating temperature range of Mo/Be-based mirrors.

## Conclusions

The thesis presents the results of systematic studies of the composition and extension of the Mo/Si- and Mo/Be-based material multilayer mirror interfaces without/with a barrier layer by X-ray photoelectron spectroscopy. The research has been carried out in three interrelated directions. In the first part of the work, model 1,2,3 - periodic systems Si-sub./[Mo/Si]<sub>n</sub> and MXM Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub>; MXM Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub> and Si-sub./[Mo/Be]<sub>110</sub> have been analyzed. In the second part of the work, we studied the effect of barrier layers on the interface composition and extension of the Mo/Si- and Mo/Be multilayer mirror. In the third part of the work, the thermal stability of Mo/Be multilayer mirrors with barrier layers has been studied.

The studies presented in Chapter 3 aimed to adapt the method of photoelectron spectroscopy to multilayer nanostructures. In the beginning, the well-studied Mo/Si-based systems were considered. The study of the Si-sub./[Mo/Si]<sub>n</sub> (n = 1,2,3) model system interface indicates the formation of molybdenum disilicide at both interfaces (Mo-on-Si and Si-on-Mo), but of different extensions: MoSi<sub>2</sub> is longer at the Mo-on-Si interface than at the Si-on-Mo interface. The study of the composition and extension of the interface of the multilayer mirror Si-sub./[Mo/Si]<sub>50</sub> confirms the conclusions. The study of the interface of the model systems Si-sub./[Mo/Be]<sub>n</sub> (n = 1,2,3) demonstrates the formation of two beryllides of different stoichiometry: at the Be-on-Mo interface, MoBe<sub>12</sub> is formed predominantly, at the Mo-on-Be interface - MoBe<sub>2</sub>. Separately, it is worth noting the effect of a decrease in the content of molybdenum diberyllide at the Be-on-Mo interface with an increase in the number of periods.

In this part of the work, it is assumed that the main mechanisms affecting the composition and extension of the interface are mixing during the deposition of atoms and subsequent diffusion caused by relaxation of the surface energy. The assessment of the penetration depth of molybdenum atoms into silicon (beryllium) and silicon (beryllium) into molybdenum is in agreement with estimates of the interface extension.



In Chapter 4, studies have been carried out to analyze the influence of [Si, Be, B<sub>4</sub>C] barrier layers on the composition of interfaces and the optical properties of multilayer mirrors. Initially, a theoretical assessment of the probable compounds that can form at the interface between the material and the spacer has been carried out by introducing an ultrathin barrier layer. Then the interaction products in model bilayers have been analyzed: Si-sub./Be/B<sub>4</sub>C, Si-sub./B<sub>4</sub>C/Be, Si-sub./B<sub>4</sub>C/Mo, Si-sub./Mo/B<sub>4</sub>C, Si-sub./Si/Be and Si-sub./Si/Be. The subsequent analysis of the interfaces in Mo/Si and Mo/Be multilayer mirrors enabled us to draw the following main conclusions:

- The introduction of a beryllium barrier layer into the Mo/Si multilayer system results in the formation of molybdenum beryllide MoBe<sub>12</sub> at both interfaces and does not prevent the formation of molybdenum silicide.
- The introduction of a boron carbide barrier layer leads to the formation of molybdenum boride and silicon carbide at both interfaces and the formation of molybdenum carbide at the Si-on-Mo interface. The introduction of barrier layers (both boron carbide and beryllium) reduces disilicide formation at the Mo-on-Si interface.
- The introduction of a silicon barrier layer at the Be-on-Mo interface decreases the content of both beryllides (MoBe<sub>12</sub> and MoBe<sub>2</sub>) in the system. The opening at the Mo-on-Be interface evokes a decrease in molybdenum diberyllide.
- The introduction of a B<sub>4</sub>C barrier layer partially prevents the formation of beryllides MoBe<sub>2</sub> and MoBe<sub>12</sub>, reducing their content at both interfaces and compensating for the formation of MoB<sub>x</sub>, promotes the formation of beryllium carbide Be<sub>2</sub>C at both interfaces and the formation of Be<sub>x</sub>B<sub>y</sub> at the Be-on-Mo interface.
- The deposition of barrier layers at the Mo-on-Si(Be) interface does not lead to significant changes in the optical properties of the systems since, in this case, the barrier layer does not prevent the formation of Mo and Si (Be) compounds due to its small thickness. Still, an increase in absorption losses limits an increase in the thickness of the barrier layer.

Chapter 5 presents studies of the multilayer Mo/Be mirror interface composition without/with a barrier layer depending on its material. It was found that with an increase in the annealing temperature, an increase in the content of molybdenum beryllides is observed at the Mo/Be MXM interface up to complete mixing of molybdenum with beryllium and the formation of molybdenum diberyllide. Analysis of a Mo/Be multilayer mirror without/with a barrier layer showed that the introduction of barrier layers at the Be-on-Mo interface prevents the diffusion of molybdenum into beryllium, which brings about an expansion of the operating temperature range of the mirror. Analysis of the reflection coefficient of Mo/Be MXM showed that the introduction of barrier layers of boron carbide and silicon on the Be-on-Mo interface leads to an increase in the thermal stability of the mirror from 200 °C to 300 °C. In addition, the processes of oxidation in the Si-sub./[Be/Mo]<sub>n</sub> system without/with a barrier layer have been considered. The oxidation of beryllium under molybdenum with time or with an increase in the annealing temperature has been established, and the introduction of barrier layers practically does not interfere with the oxidation process.

The author expresses sincere gratitude to the supervisor - prof. Elena O. Filatova for invaluable assistance in teaching and accumulating research experience. I would also like to thank colleagues from St. Petersburg State University – Sakhonenkov S.S., Kasatkov S.A., Konashuk A.S., Reveguk A.A., Koroleva A.S., Chkhalo N.A., Polkovnikov V.N., Smertin R.M, Pleshkov R.S., the colleague from the Helmholtz Center in Berlin Sokolov A.A., employees of the NRC "Kurchatov Institute" Chumakov R.G. and Lebedev A.M. for support and help in obtaining results. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research within the framework of project №19-02-00891A "Development of an approach to studying the extension and structure of interfaces in multilayer X-ray mirrors based on high-energy X-ray photoelectron spectroscopy" and with the support of the Russian Science Foundation under project №19-72-20125 "Controlling the interface composition and extension in multilayer X-ray mirrors to increase the reflectivity of the mirrors".

## References

1. Wohlschlägel M. et al. Application of a single-reflection collimating multilayer optic for X-ray diffraction experiments employing parallel-beam geometry // *Journal of Applied Crystallography*. 2008. Vol. 41, № 1. P. 124–133.
2. Kazuaki S., Omote K. Multilayer optics for X-ray analysis // *The Rigaku journal*. 2008. Vol. 24, № 1. P. 1–9.
3. Bogachev S.A. et al. Advanced materials for multilayer mirrors for extreme ultraviolet solar astronomy // *Applied Optics*. 2016. Vol. 55, № 9. P. 2126.
4. Stearns D.G., Rosen R.S., Vernon S.P. Multilayer mirror technology for soft-x-ray projection lithography // *Applied Optics*. 1993. Vol. 32, № 34. P. 6952.
5. Spiller E., Watson I.T.J. Multilayer Mirrors For X-Ray Lithography // *MRS Proceedings*. 1993. Vol. 306. P. 121.
6. Kozhevnikov I. V., Vinogradov A. V. Multilayer x-ray mirrors // *Journal of Russian Laser Research*. 1995. Vol. 16, № 4. 343–385 p.
7. Montcalm C. et al. Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography / ed. Vladimirsky Y. 1998. P. 42.
8. Rao P.N. et al. Growth of multilayer optics for synchrotron radiation sources // *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. Vol. 425, № PART 5. P. 5–9.
9. Spiller E., Stearns D., Krumrey M. Multilayer x-ray mirrors: Interfacial roughness, scattering, and image quality // *Journal of Applied Physics*. 1993. Vol. 74, № 1. P. 107–118.
10. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 90, № 2. P. 1017–1025.
11. Bruijn S. et al. In-situ study of the diffusion-reaction mechanism in Mo/Si multilayered films // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 7. P. 2707–2711.
12. Voorma H.-J. et al. Temperature induced diffusion in Mo/Si multilayer mirrors // *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol. 83, № 9. P. 4700–4708.
13. Chandrasekaran A. et al. Nanoscale Transition Metal Thin Films: Growth Characteristics and Scaling Law for Barrier layer Formation // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019. Vol. 11, № 49. P. 46311–46326.
14. Pirati A. et al. The future of EUV lithography: enabling Moore's Law in the next decade / ed. Panning E.M., Goldberg K.A. 2017. P. 101430G.
15. Louis E. et al. Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications // *Progress in Surface Science*. 2011. Vol. 86, № 11–12. P. 255–294.
16. Nevot L., Pardo B., Corno J. Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry // *Revue de Physique Appliquée*. 1988. Vol. 23, № 10. P. 1675–1686.
17. Kojima I., Li B., Fujimoto T. High resolution thickness and interface roughness characterization in multilayer thin films by grazing incidence X-ray reflectivity // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 355, № 1999. P. 385–389.

18. Xu J., Umehara H., Kojima I. Effect of deposition parameters on composition, structures, density and topography of CrN films deposited by r.f. magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 201, № 1–4. P. 208–218.
19. Maury H. et al. Non-destructive X-ray study of the interphases in Mo/Si and Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayers // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 514, № 1–2. P. 278–286.
20. Yakshin A.E. et al. Determination of the layered structure in Mo/Si multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry // *Physica B: Condensed Matter*. 2000. Vol. 283, № 1–3. P. 143–148.
21. Svechnikov M. v. et al. Influence of barrier barrier layers on the performance of Mo/Be multilayer mirrors for next-generation EUV lithography // *Optics Express*. 2018. Vol. 26, № 26. P. 33718.
22. Stearns D.G., Vernon S.P., Rosen R.S. Normal-incidence x-ray mirror for 7 nm // *Optics Letters*. 1991. Vol. 16, № 16. P. 1283.
23. Chao W. et al. 20-Nm-Resolution Soft X-Ray Microscopy Demonstrated By Use of Multilayer Test Structures: Erratum // *Optics Letters*. 2003. Vol. 28, № 24. P. 2530.
24. Nakajima K. Layer structure evaluation of multilayer x-ray mirror by combination of focused ion beam etching and transmission electron microscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. 1993. Vol. 11, № 6. P. 2127.
25. Bravman J.C., Sinclair R. The preparation of cross-section specimens for transmission electron microscopy // *Journal of Electron Microscopy Technique*. 1984. Vol. 1, № 1. P. 53–61.
26. Braun S. et al. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002. Vol. 41, № 6 B. P. 4074–4081.
27. Stearns D.G., Rosen R.S., Vernon S.P. Fabrication of high-reflectance Mo–Si multilayer mirrors by planar-magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1991. Vol. 9, № 5. P. 2662–2669.
28. Murakami K. et al. Characterization of molybdenum/silicon multilayers deposited by ion beam sputtering and rf magnetron sputtering / ed. Hoover R.B., Walker II A.B.C. 1993. P. 614.
29. Louis E. et al. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics // *Emerging Lithographic Technologies IV* / ed. Dobisz E.A. 2000. Vol. 3997, № October. P. 406–411.
30. Hiruma K. et al. Performance and quality analysis of Mo–Si multilayers formed by ion-beam and magnetron sputtering for extreme ultraviolet lithography // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, № 8. P. 2050–2057.
31. Montcalm C. et al. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // *Applied Optics*. 1994. Vol. 33, № 10. P. 2057.
32. Underwood J.H., Gullikson E.M., Nguyen K. Tarnishing of Mo/Si multilayer x-ray mirrors. 1993.
33. Pershyn Y.P. et al. Effect of working gas pressure on barrier layer mixing in magnetron-deposited Mo/Si multilayers // *Optical Engineering*. 2013. Vol. 52, № 9. P. 095104.
34. Yu B. et al. Low-stress and high-reflectance Mo/Si multilayers for extreme ultraviolet lithography by magnetron sputtering deposition with bias assistance // *Applied Optics*. 2017. Vol. 56, № 26. P. 7462.

35. Zhao J. et al. Influence of deposition rate on interface width of Mo/Si multilayers // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 592. P. 256–261.
36. Abharana N. et al. Interface studies of Mo/Si multilayers with carbon diffusion barrier by grazing incidence extended X-ray absorption fine structure // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2019. Vol. 673, № January. P. 126–135.
37. Zameshin A.A. et al. Angular and Spectral Bandwidth of Extreme UV Multilayers Near Spacer Material Absorption Edges // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2019. Vol. 19, № 1. P. 602–608.
38. Andreev S. et al. Multilayer optics for XUV spectral region: technology fabrication and applications // *Open Physics*. 2003. Vol. 1, № 1.
39. Nedelcu I. et al. Temperature-dependent nanocrystal formation in Mo Si multilayers // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 2007. Vol. 76, № 24. P. 1–8.
40. Braun S. et al. Mo/Si multilayers with different barrier layers for applications as extreme ultraviolet mirrors // *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*. 2002. Vol. 41, № 6 B. P. 4074–4081.
41. Nyabero S.L. et al. Thermally induced interface chemistry in Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayered films // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 5.
42. Bruijn S. et al. Ion assisted growth of B<sub>4</sub>C diffusion barrier layers in Mo/Si multilayered structures // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 111, № 6.
43. Nedelcu I. et al. Thermally enhanced interdiffusion in MoSi multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103, № 8.
44. Nedelcu Ii. et al. Microstructure of Mo/Si multilayers with B<sub>4</sub>C diffusion barrier layers // *Applied Optics*. 2009. Vol. 48, № 2. P. 155–160.
45. Maury H. et al. Interface characteristics of Mo/Si and B<sub>4</sub>C/Mo/Si multilayers using non-destructive X-ray techniques // *Surface Science*. 2007. Vol. 601, № 11. P. 2315–2322.
46. Jonnard P. et al. Physico-chemical and X-ray optical characterizations of a Mo/Si multilayer interferential mirror upon annealing // *Surface Science*. 2005. Vol. 589, № 1–3. P. 164–172.
47. Gautier J. et al. Study of normal incidence of three-component multilayer mirrors in the range 20–40 nm // *Applied Optics*. 2005. Vol. 44, № 3. P. 384.
48. de Rooij-Lohmann V.I.T.A. et al. Chemical interaction of B<sub>4</sub>C, B, and C with Mo/Si layered structures // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 108, № 9.
49. Bajt S. Improved reflectance and stability of Mo-Si multilayers // *Optical Engineering*. 2002. Vol. 41, № 8. P. 1797.
50. Takenaka H., Kawamura T. Thermal stability of Mo/C/Si/C multilayer soft X-ray mirrors // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1996. Vol. 80. P. 381–384.
51. de Rooij-Lohmann V.I.T.A. et al. Reduction of barrier layer thickness by low-temperature deposition of Mo/Si multilayer mirrors for X-ray reflection // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2011. Vol. 257, № 14. P. 6251–6255.

52. Kondratenko V. v. et al. Thermal stability of soft x-ray Mo-Si and MoSi<sub>2</sub>-Si multilayer mirrors. 1170.
53. Stearns D.G. et al. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 5. P. 2415–2427.
54. Böttger T. et al. Thermal stability of Mo/Si multilayers with boron carbide barrier layers // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 444, № 1–2. P. 165–173.
55. Bosgra J. et al. Non-constant diffusion characteristics of nanoscopic Mo–Si barrier layer growth // *Thin Solid Films*. 2012. Vol. 522. P. 228–232.
56. Montcalm C. Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments // *Optical Engineering*. 2001. Vol. 40, № 3. P. 469.
57. Stock H.-J. et al. Thermal stability of Mo/Si multilayer soft-X-ray mirrors fabricated by electron-beam evaporation // *Applied Physics A Solids and Surfaces*. 1994. Vol. 58, № 4. P. 371–376.
58. Chkhalo N.I., Salashchenko N.N. Next generation nanolithography based on Ru/Be and Rh/Sr multilayer optics // *AIP Advances*. 2013. Vol. 3, № 8. P. 0–9.
59. Bajt S. Improved reflectance and stability of Mo-Si multilayers // *Optical Engineering*. 2002. Vol. 41, № 8. P. 1797.
60. Skulina K.M. et al. Molybdenum/beryllium multilayer mirrors for normal incidence in the extreme ultraviolet // *Applied Optics*. 1995. Vol. 34, № 19. P. 3727.
61. Sakhonenkov S.S. et al. Angle resolved photoelectron spectroscopy as applied to X-ray mirrors: An in depth study of Mo/Si multilayer systems // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21, № 45. P. 25002–25010.
62. Kasatkov S.A. et al. Study of Interfaces of Mo/Be Multilayer Mirrors Using X-ray Photoelectron Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123, № 42. P. 25747–25755.
63. Filatova E.O. et al. Effect of Insertion of B<sub>4</sub>C at the Interface Mo/Be Depending on the Film Order // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020. Vol. 124, № 41. P. 22601–22609.
64. Filatova E.O. et al. Inhibition of chemical interaction of molybdenum and silicon in a Mo/Si multilayer structure by the formation of intermediate compounds // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021. Vol. 23, № 2. P. 1363–1370.
65. Gaisin A.U. et al. Effect of annealing on the interface formation in Mo/Be multilayer structures without/with a barrier layer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 41. P. 23978–23985.
66. Spiller E. Low-loss reflection coatings using absorbing materials // *Applied Physics Letters*. 1972. Vol. 20, № 9. P. 365–367.
67. Vingoradov, A. V., & Zeldovich B.Ya. X-ray far UV Multilayer mirrors - Principle possibilities // *Preprint FIAN*. 1976. Vol. 185, № 16. P. 89.
68. Vinogradov A.V., Zeldovich B.Ya. About multilayer mirrors for X-ray and far ultraviolet range // *Optics and Spectroscopy*. 1977. Vol. 42, № 4. P. 709–714.
69. Vinogradov A. V., Zeldovich B.Ya. X-ray and far uv multilayer mirrors: principles and possibilities // *Applied Optics*. 1977. Vol. 16, № 1. P. 89.

70. Kozhevnikov I. V, Vinogradov A. V. Basic Formulae of XUV Multilayer Optics // *Physica Scripta*. 1987. Vol. T17. P. 137–145.
71. Vinogradov A.V., et al. *MIRROR X-RAY OPTICS*. Leningrad: Mashinostroenie, 1989.
72. Borrmann G. Uber extinktionsdiagramme von quarz // *Physikal Z.* 1942. Vol. 42. P. 157–162.
73. Underwood J.H., Barbee T.W. Soft X-ray imaging with a normal incidence mirror // *Nature*. 1981. Vol. 294, № 5840. P. 429–431.
74. Lider V. v. Multilayer X-ray interference structures // *Physics-Uspekhi*. 2019. Vol. 62, № 11. P. 1063–1095.
75. Artyukov I.A., Zelentsov V.V., Krymsky K.M. Tables of material pairs for use as components of normal incidence multilayer X-ray mirrors in the range of  $3 \text{ nm} < \lambda < 30 \text{ nm}$  // *Preprint FIAN*. 2000. Vol. 14.
76. Medvev M. Tailoring Spectral Properties of Extreme UV Multi-layer Optics. Dissertation. Universiteit Twente, 2015.
77. Spiller E. et al. High-performance Mo-Si multilayer coatings for extreme-ultraviolet lithography by ion-beam deposition // *Applied Optics*. 2003. Vol. 42, № 19. P. 4049.
78. Gawlitza P. et al. Ion-beam sputter deposition of x-ray multilayer optics on large areas / ed. Khounsary A.M., Morawe C. 2006. P. 63170G.
79. Kloidt A. et al. Enhancement of the reflectivity of Mo/Si multilayer x-ray mirrors by thermal treatment // *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 58, № 23. P. 2601–2603.
80. Louis E. et al. Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics // *Emerging Lithographic Technologies IV* / ed. Dobisz E.A. 2000. Vol. 3997, № October. P. 406–411.
81. Nedelcu I. et al. Interface roughness in Mo/Si multilayers // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, № 2 SPEC. ISS. P. 434–438.
82. Dietsch R. et al. Large area PLD of nanometer-multilayers // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 197–198. P. 169–174.
83. Gaponov S.V. et al. Multilayer mirrors for soft X-ray and VUV radiation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1983. Vol. 208, № 1–3. P. 227–231.
84. Braun S.T. et al. Mo/Si-multilayers for EUV applications prepared by pulsed laser deposition (PLD) // *Microelectronic Engineering*. 2001. Vol. 57, № 58. P. 9–15.
85. Zuyev S.Y. et al. Mo/Si Multilayer Mirrors with B<sub>4</sub>C and Be Barrier Layers // *Journal of Surface Investigation*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 169–172.
86. Garakhin S.A. et al. Aperiodic Mirrors Based on Multilayer Beryllium Systems // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. Vol. 13, № 2. P. 267–271.
87. Smertin R.M. et al. Influence of Thermal Annealing on the Properties of Multilayer Mo/Be Mirrors // *Technical Physics*. 2019. Vol. 64, № 11. P. 1692–1697.
88. Polkovnikov V.N. et al. Beryllium-based multilayer X-ray optics // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2020. Vol. 190, № 01. P. 92–106.

89. Chkhalo N.I. et al. High-reflection Mo/Be/Si multilayers for EUV lithography // *Optics Letters*. 2017. Vol. 42, № 24. P. 5070.
90. Kelly P.J., Arnell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum*. 2000. Vol. 56, № 3. P. 159–172.
91. Wang F. et al. Magnetron sputtering enabled synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy storage // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. Vol. 8, № 39. P. 20260–20285.
92. van de Kruijs R.W.E. et al. Nano-size crystallites in Mo/Si multilayer optics // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 515, № 2. P. 430–433.
93. Vainer Yu.A. et al. Multilayer x-ray mirrors based on W/B 4 C with ultrashort ( $d = 0.7\text{--}1.5$  nm) periods // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2007. Vol. 1, № 1. P. 7–12.
94. Bajt S., Stearns D.G., Kearney P.A. Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 2001. Vol. 90, № 2. P. 1017–1025.
95. Kuhlmann T. et al. Chromium–scandium multilayer mirrors for the nitrogen  $K_{\alpha}$  line in the water window region // *Applied Optics*. 2002. Vol. 41, № 10. P. 2048.
96. Abharana N. et al. Interface studies of Mo/Si multilayers with carbon diffusion barrier by grazing incidence extended X-ray absorption fine structure // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2019. Vol. 673, № January. P. 126–135.
97. Yuan Y. et al. X-ray absorption spectroscopy study of buried Co layers in the Co/Mo<sub>2</sub>C multilayer mirrors // *Surface and Interface Analysis*. 2017. Vol. 49, № 3. P. 205–209.
98. Krämer M. et al. X-ray standing waves: A method for thin layered systems // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2006. Vol. 21, № 11. P. 1136–1142.
99. Rovezzi M. et al. Characterization of thermally treated Mo/Si multilayer mirrors with standing wave-assisted EXAFS // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2006. Vol. 246, № 1. P. 127–130.
100. Kumar N. et al. Phonon, plasmon and electronic properties of surfaces and interfaces of periodic W/Si and Si/W multilayers // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 28. P. 15076–15090.
101. Kumar N. et al. Investigation of transverse optical phonon of thin Si films embedded in periodic Mo/Si and W/Si multilayer mirrors // *Surfaces and Interfaces*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 25.
102. Kumar N. et al. Raman scattering study of nanoscale Mo/Si and Mo/Be periodic multilayer structures // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. American Vacuum Society, 2020. Vol. 38, № 6. P. 063408.
103. Kumar N. et al. X-ray photoelectron studies of near surface oxidation and plasmon excitation in spatially confined bi- and tri- layers periodic multilayer mirrors // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 717.
104. Kumar N. et al. Microstructural Transformation of Nanoscale Be Layers in the Mo/Be and Be/Mo Periodic Multilayer Mirrors Investigated by Raman Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society, 2021. Vol. 125, № 4. P. 2729–2738.



105. Ber B. et al. Sputter depth profiling of Mo/B<sub>4</sub>C/Si and Mo/Si multilayer nanostructures: A round-robin characterization by different techniques // *Thin Solid Films*. Elsevier B.V., 2013. Vol. 540. P. 96–105.
106. Hofmann S. et al. Preferential sputtering effects in depth profiling of multilayers with SIMS, XPS and AES // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2019. Vol. 483. P. 140–155.
107. Maury H. et al. Non-destructive X-ray study of the interphases in Mo/Si and Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayers // *Thin Solid Films*. Elsevier, 2006. Vol. 514, № 1–2. P. 278–286.
108. Nyabero S.L. et al. Thermally induced interface chemistry in Mo/B<sub>4</sub>C/Si/B<sub>4</sub>C multilayered films // *Journal of Applied Physics*. 2012. Vol. 112, № 5.
109. Konkol A. et al. Auger in-depth profiling of Mo–Si multilayers // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. American Vacuum Society, 1994. Vol. 12, № 2. P. 436–442.
110. Andreev S.S. et al. High-resolution Auger depth profiling of multilayer structures Mo/Si, Mo/B, Ni/C // *Thin Solid Films*. 1995. Vol. 263. 169–174 p.
111. K. Oura et al. *Surface Science: An Introduction (Advanced Texts in Physics)*. 2003.
112. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range // *Surface and Interface Analysis*. 1991. Vol. 17, № 13. P. 911–926.
113. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation // *Surface and Interface Analysis*. 2003. Vol. 35, № 3. P. 268–275.
114. Strehlow W., Cook E. Energy Band Gaps in Semiconductors and Insulators // *Journal of Physical Chemistry, Ref. Data*. 1973. Vol. 2, № 1. P. 163–199.
115. Tanuma S., Penn D.R. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths // *Surface and Interface Analysis*. 1993. Vol. 20, № August 1992. P. 77–89.
116. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range // *Surface and Interface Analysis*. 2011. Vol. 43, № 3. P. 689–713.
117. Shinotsuka H. et al. Calculations of electron inelastic mean free paths. X. Data for 41 elemental solids over the 50eV to 200keV range with the relativistic full Penn algorithm // *Surface and Interface Analysis*. John Wiley and Sons Ltd, 2015. Vol. 47, № 9. P. 871–888.
118. Penn D.R. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Physical Review B*. 1987. Vol. 35, № 2. P. 482–486.
119. Jablonski A. The electron attenuation length revisited // *Surface Science Reports*. 2002. Vol. 47, № 2–3. P. 33–91.
120. Jablonski A., Powell C.J. Electron effective attenuation lengths in electron spectroscopies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. Vol. 362, № 1–2. P. 26–32.
121. Hogrefe H., Kunz C. Soft x-ray scattering from rough surfaces: experimental and theoretical analysis // *Applied Optics*. 1987. Vol. 26, № 14. P. 2851.

122. Elson J.M. Theory of light scattering from a rough surface with an inhomogeneous dielectric permittivity // *Physical Review B*. 1984. Vol. 30, № 10. P. 5460–5480.
123. Powell C.J., Jablonski A. The NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database // *Journal of Surface Analysis*. 2002. Vol. 9, № 3. P. 322–325.
124. Jablonski A., Tougaard S. Comparison of the attenuation lengths and the inelastic mean-free path for photoelectrons in silver // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 1990. Vol. 8, № 1. P. 106–116.
125. Fadley C.S. et al. Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1974. Vol. 4, № 2. P. 93–137.
126. Briggs D., Grant J.T. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications, 2003.
127. Filatova E.O. et al. Soft x-ray reflectometry, hard x-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy investigations of the internal structure of TiO<sub>2</sub>(Ti)/SiO<sub>2</sub>/Si stacks // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2012. Vol. 13, № 1.
128. Schaefers F., Mertin M., Gorgoi M. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY // *Review of Scientific Instruments*. 2007. Vol. 78, № 12.
129. Sokolov A.A. et al. An XUV optics beamline at BESSY II // *Advances in Metrology for X-Ray and EUV Optics V*. SPIE, 2014. Vol. 9206. P. 92060J.
130. Schäfers F., Sokolov A. The At-Wavelength Metrology Facility at BESSY-II // *Journal of large-scale research facilities JLSRF*. 2016. Vol. 2. P. A50.
131. Polkovnikov V.N. Phd thesis. Multilayer mirrors for x-ray astronomy and projection lithography. Nizhny Novgorod, 2013.
132. Jablonski A., Powell C.J. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2009. Vol. 27, № 2. P. 253–261.
133. Fairley N. et al. Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy // *Applied Surface Science Advances*. Elsevier B.V., 2021. Vol. 5, № March. P. 100112.
134. Tougaard S. Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals // *Solid State Communications*. 1987. Vol. 61, № 9. P. 547–549.
135. Tougaard S. Practical algorithm for background subtraction // *Surface Science*. 1989. Vol. 216, № 3. P. 343–360.
136. Zoethout E., Louis E., Bijkerk F. In depth study of molybdenum silicon compound formation at buried interfaces // *Journal of Applied Physics*. 2016. Vol. 120, № 11.
137. Jain A. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Materials*. 2013. Vol. 1, № 1. P. 011002.
138. Gorgoi M., Mårtensson N., Svensson S. HAXPES studies of solid materials for applications in energy and information technology using the HIKE facility at HZB-BESSY II // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. Elsevier B.V., 2015. Vol. 200. P. 40–48.

139. Nayak M., Lodha G.S., Nandedkar R. v. X-ray reflectivity investigation of barrier layer at interfaces of multilayer structures: Application to Mo/Si multilayers // *Bulletin of Materials Science*. 2006. Vol. 29, № 7. P. 693–700.
140. Smudde G.H., Stair P.C. The oxidation of Mo(100) studied by XPS and surface Raman spectroscopy: the onset of MoO<sub>2</sub> formation and the formation of surface polymolybdate // *Surface Science*. 1994. Vol. 317, № 1–2. P. 65–72.
141. Werfel F., Minni E. Photoemission study of the electronic structure of Mo and Mo oxides // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1983. Vol. 16, № 31. P. 6091–6100.
142. Jones E.S. et al. The Oxidation of Molybdenum // *Corrosion*. 1958. Vol. 14, № 1. P. 20–26.
143. Fadley C.S. Hard X-ray Photoemission: An Overview and Future Perspective. 2016. P. 1–34.
144. Shirley D.A. The effect of atomic and extra-atomic relaxation on atomic binding energies // *Chemical Physics Letters*. 1972. Vol. 16, № 2. P. 220–225.
145. Wagner C.D., Biloen P. X-ray excited Auger and photoelectron spectra of partially oxidized magnesium surfaces: The observation of abnormal chemical shifts // *Surface Science*. 1973. Vol. 35. P. 82–95.
146. Rubloff G.W., Ho P.S. Electronic structure of silicide-silicon interfaces // *Thin Solid Films*. 1982. Vol. 93, № 1–2. P. 21–40.
147. Peisert H. et al. Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 1994. Vol. 68. P. 321–328.
148. Azizan M. et al. Reactive Nb/Si(111) interfaces studied by electron spectroscopy // *Solid State Communications*. 1985. Vol. 54, № 10. P. 895–898.
149. Nakajima K. Layer structure evaluation of multilayer x-ray mirror by combination of focused ion beam etching and transmission electron microscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. American Vacuum Society, 1993. Vol. 11, № 6. P. 2127.
150. Rosen R.S. et al. Silicide layer growth rates in Mo/Si multilayers // *Applied Optics*. 1993. Vol. 32, № 34. P. 6975.
151. Stearns M.B., Chang C.H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 1. P. 187–195.
152. Yulin S. et al. Barrier layer transition zones in Mo/Si superlattices // *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92, № 3. P. 1216–1220.
153. Windt D.L., Hull R., Waskiewicz W.K. Interface imperfections in metal/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 6. P. 2675–2678.
154. Petford-Long A.K. et al. High-resolution electron microscopy study of x-ray multilayer structures // *Journal of Applied Physics*. 1987. Vol. 61, № 4. P. 1422–1428.
155. Holloway K., Do K.B., Sinclair R. Interfacial reactions on annealing molybdenum-silicon multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 65, № 2. P. 474–480.
156. Stearns D.G. et al. Thermally induced structural modification of Mo-Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1990. Vol. 67, № 5. P. 2415–2427.

157. Stearns M.B., Chang C.H., Stearns D.G. Optimization of growth conditions of vapor deposited Mo/Si multilayers // *Journal of Applied Physics*. 1992. Vol. 71, № 1. P. 187–195.
158. Ziegler J.F., Ziegler M.D., Biersack J.P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010) // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2010. Vol. 268, № 11–12. P. 1818–1823.
159. Lu J., Lee C.G. Numerical estimates for energy of sputtered target atoms and reflected Ar neutrals in sputter processes // *Vacuum*. 2012. Vol. 86, № 8. P. 1134–1140.
160. Tran R. et al. Data Descriptor: Surface energies of elemental crystals // *Scientific Data*. Nature Publishing Groups, 2016. Vol. 3.
161. de Boer F.R. et al. Cohesion in metals. Transition metal alloys (Cohesion and structure). North Holland, 1989.
162. Chelikowsky J.R. Predictions for surface segregation in intermetallic alloys // *Surface Science*. 1984. Vol. 139, № 2–3. P. L197–L203.
163. Larruquert J.I. Sub-quarterwave multilayers with enhanced reflectance at 13.4 and 11.3 nm.
164. Jonnard P. et al. Effect of B<sub>4</sub>C diffusion barriers on the thermal stability of Sc/Si periodic multilayers // *Surface Science*. 2010. Vol. 604, № 11–12. P. 1015–1021.
165. Kjornrattanawanich B., Windt D.L., Seely J.F. Normal-incidence silicon–gadolinium multilayers for imaging at 63 nm wavelength // *Optics Letters*. 2008. Vol. 33, № 9. P. 965.
166. Ghafoor N. et al. Impact of B<sub>4</sub>C co-sputtering on structure and optical performance of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors // *Optics Express*. 2017. Vol. 25, № 15. P. 18274.
167. Hess P. Thickness of elemental and binary single atomic monolayers // *Nanoscale Horizons*. 2020. Vol. 5, № 3. P. 385–399.
168. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*. 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
169. Richards W.D. et al. Interface Stability in Solid-State Batteries // *Chemistry of Materials*. 2016. Vol. 28, № 1. P. 266–273.
170. Yamauchi J., Yoshimoto Y., Suwa Y. Identification of boron clusters in silicon crystal by B1 *s* core-level X-ray photoelectron spectroscopy: A first-principles study // *Applied Physics Letters*. 2011. Vol. 99, № 19. P. 191901.
171. Kolel-Veetil M.K. et al. Substitution of silicon within the rhombohedral boron carbide (B<sub>4</sub>C) crystal lattice through high-energy ball-milling // *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 3, № 44. P. 11705–11716.
172. Moddeman W.E. et al. Surface oxides of boron and B<sub>12</sub>O<sub>2</sub> as determined by XPS // *Surface and Interface Analysis*. 1989. Vol. 14, № 5. P. 224–232.
173. Malinovskis P. et al. Synthesis and characterization of MoB<sub>2-x</sub> thin films grown by nonreactive DC magnetron sputtering // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2016. Vol. 34, № 3. P. 031511.

174. Xie Y., Morosoff N.C., James W.J. XPS characterization of beryllium carbide thin films formed via plasma deposition // *Journal of Nuclear Materials*. 2001. Vol. 289, № 1–2. P. 48–51.
175. Sakhonenkov S.S., Filatova E.O. Interface formation between Be and W layers depending on its thickness and ordering // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2020. Vol. 534.
176. Sakhonenkov S.S. et al. Layer intermixing in ultrathin Cr/Be layered system and impact of barrier layers on interface region // *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 570. P. 151114.
177. Yan B., Li W.C., Lu A.H. Metal-free silicon boride catalyst for oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins with high selectivity and stability // *Journal of Catalysis*. Academic Press Inc., 2019. Vol. 369. P. 296–301.
178. Ennaceur M.M., Terreault B. XPS study of the process of oxygen gettering by thin films of PACVD boron // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. Vol. 280, № 1. P. 33–38.
179. Joyner D.J., Hercules D.M. Chemical bonding and electronic structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, and BN: An ESCA, Auger, SIMS, and SXS study // *The Journal of Chemical Physics*. 1980. Vol. 72, № 2. P. 1095–1108.
180. Weigert E.C., Esposito D. v., Chen J.G. Cyclic voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy studies of electrochemical stability of clean and Pt-modified tungsten and molybdenum carbide (WC and Mo<sub>2</sub>C) electrocatalysts // *Journal of Power Sources*. 2009. Vol. 193, № 2. P. 501–506.
181. Brainard W.A., Wheeler D.R. An XPS study of the adherence of refractory carbide silicide and boride rf-sputtered wear-resistant coatings // *Journal of Vacuum Science and Technology*. 1978. Vol. 15, № 6. P. 1800–1805.
182. Contarini S. et al. XPS study on the dispersion of carbon additives in silicon carbide powders // *Applied Surface Science*. 1991. Vol. 51, № 3–4. P. 177–183.
183. Jaseliunaite J., Galdikas A. Kinetic Modeling of Grain Boundary Diffusion: The Influence of Grain Size and Surface Processes // *Materials*. 2020. Vol. 13, № 5. P. 1051.
184. Mirkarimi P.B., Montcalm C. Advances in the reduction and compensation of film stress in high-reflectance multilayer coatings for extreme-ultraviolet lithography / ed. Vladimirov Y. 1998. P. 133.
185. Okada H. et al. Thermal stability of sputtered Mo/X and W/X (X = BN:O, B<sub>4</sub>C:O, Si, and C) multilayer soft-x-ray mirrors // *Applied Optics*. 1994. Vol. 33, № 19. P. 4219.
186. Nechay A.N. et al. Study of oxidation processes in Mo/Be multilayers // *AIP Advances*. American Institute of Physics Inc., 2018. Vol. 8, № 7.
187. Smertin R.M. et al. Influence of Thermal Annealing on the Properties of Multilayer Mo/Be Mirrors // *Technical Physics*. Pleiades Publishing, 2019. Vol. 64, № 11. P. 1692–1697.
188. Zalkind S., Polak M., Shamir N. Electron-stimulated oxidation of beryllium by water vapor and by oxygen // *Physical Review B*. 2005. Vol. 71, № 12. P. 125413.
189. Hou P.Y. Oxidation of Metals and Alloys // *Shreir's Corrosion*. Elsevier, 2010. P. 195–239.