

doi:10.3788/gzxb20164506.0631004

极紫外与软 X 射线用非晶碳膜全反射镜的研究

谭默言¹, 蒋励^{2,3}, 王占山^{2,3}

(1 上海应用技术学院 理学院, 上海 201418)

(2 同济大学 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

(3 同济大学 精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

摘 要:用高真空磁控溅射设备分别在工作气压为 0.40 Pa 和 0.67 Pa 下制备了非晶碳膜全反射镜样品,利用 X 射线掠入射反射测量了膜层厚度、粗糙度和膜层密度,用原子力显微镜测量了样品的表面粗糙度,用同步辐射测量了不同工作气压下制备的非晶碳膜全反射镜的反射率,并对测量结果进行了分析讨论.测试结果表明:在 0.40 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜反射镜的性能优于在 0.67 Pa 工作气压下制备的反射镜的性能,在掠入射角小于 4.5° 时,非晶碳膜全反射镜在 5 nm 以上波段有比较平坦的高反射率,在波长小于 5 nm 波段,反射率急剧下降.

关键词:薄膜; 非晶碳; 全反射镜; 软 X 射线; 磁控溅射; 反射率

中图分类号:O434.1

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2016)06-0631004-5

Total Reflection Amorphous Carbon Mirrors in EUV and Soft X-ray Range

TAN Mo-yan¹, JIANG Li^{2,3}, WANG Zhan-shan^{2,3}

(1 School of Science, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

(2 Key Laboratory of Advanced Micro-structure Materials, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(3 Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The samples were fabricated using high vacuum direct current magnetron sputtering system. The layer thicknesses, roughness and densities of samples were measured by X-ray grazing incidence reflection equipment. Surface roughness were measured by AFM (Atomic Force Microscope). The reflectivity properties of total reflection amorphous carbon mirrors fabricated under different working pressures were characterized using synchrotron radiation. The measured results show that the properties of total reflection amorphous carbon mirrors fabricated under 0.40 Pa working pressures are superior to that fabricated under 0.67 Pa working pressures. At grazing angle 4.5°, total reflection amorphous carbon mirrors show high flat reflection beyond wavelength of 5nm while reflection sharply decrease within 5nm wavelength. Fitting results indicate that the densities of fabricated total reflection amorphous carbon mirrors is the reason which causes the actual reflection lower than designed reflection.

Key words: Film; Amorphous carbon; Total reflection mirror; Soft X-ray; Magnetron sputtering; Reflection

OCIS Codes: 120.5700; 230.4040; 310.1860; 310.6860; 340.7480

0 引言

近年来,极紫外、软 X 射线和 X 射线自由电子激光技术得到飞速发展,自由电子激光器的运转在科研领域取得重要研究进展,成为科学研究的重要手

段^[1-2].自由电子激光能在极紫外、软 X 射线和 X 射线波段产生超高强度的飞秒甚至亚飞秒脉冲,在用反射镜将自由电子激光引入到实验站时,除了考虑反射镜反射率外,还要考虑反射镜抗辐照性能.极高的自由电子激光强度决定了反射镜的膜层只能是低原子序数材

基金项目:国家重大科学仪器设备专项(No.2012YQ13012505)资助

第一作者:谭默言(1978-),女,讲师,博士研究生,主要研究方向为短波薄膜光学. Email:moyantan@163.com

导师(通讯作者):王占山(1963-),男,教授,博导,主要研究方向为短波光学. Email:wangzs@tongji.edu.cn

收稿日期:2015-12-14;录用日期:2016-03-03

<http://www.photon.ac.cn>

料,如非晶碳、 B_4C 和 SiC 等^[3-6]. 碳的 K 吸收边位于 4.4 nm 波段,在 4.4 nm 以上波段吸收较小. 非晶碳膜具有稳定性好和自由电子激光损伤强度高特点^[7-11],是 5 nm 以上极紫外与软 X 射线波段理想的掠入射全反射镜材料,对于自由电子激光有着非常重要的应用. Jacobi 等人^[12]用磁控溅射方法制备的 35 nm 厚的非晶碳薄膜在掠入射角 4° 、光子能量小于 200 eV 能段(波长大于 6.2 nm 波段)的反射率达 90%,此外,由于工作气体 Ar 气 L 吸收边的影响,碳薄膜在光子能量 250 eV (波长 4.96 nm)处出现震荡. 文献^[13]比较了化学气相沉积、等离子体化学气相沉积、物理液相沉积和磁控溅射四种方法在硅基底上制备碳薄膜的性质. 测试结果显示,磁控溅射方法制备的非晶碳薄膜具有最高的反射率,该方法制备的 38 nm 厚非晶碳薄膜,在掠入射角 2° 时,光子能量在 50~200 eV (波长在 24.8~6.2 nm 波段)范围内,反射率在 94.0%~96.5% 之间. 非晶碳膜除了应用于自由电子激光外,还可以用于高次谐波光源^[14]和抑制同步辐射光栅的高级次谐波^[15-16].

我国的深紫外自由电子激光已获得成功^[17],极紫外和软 X 射线自由电子激光已开工建设,未来将需要大量的极紫外与软 X 射线波段的全反射镜. 在深入研究非晶碳膜应力和碳膜剥落基础上^[18],本文采用磁控溅射方法^[19],在不同工作气压下,制备了极紫外与软 X 射线波段^[20]用的非晶碳膜全反射镜,采用 X 射线掠入射反射方法测量了非晶碳膜的厚度、膜层密度和界面粗糙度,用原子力显微镜测量了非晶碳膜反射镜表面粗糙度,同时,用同步辐射测量了不同掠入射角度下非晶碳膜反射镜的反射率,比较了不同工作气压下制备的碳膜性能. 此外,根据对反射率测试数据的拟合,分析了非晶碳膜全反射镜反射率低于理论值的主要原因. 研究结果对于优化非晶碳膜的制备工艺,进一步提高非晶碳膜全反射镜的反射率具有一定的参考价值.

1 非晶碳膜全反射镜设计与制备

通过 IMD 程序计算得到,理想状态下 50 nm 厚的非晶碳膜在掠入射角 4.5° 工作时可对波长大于 4.9 nm 的极紫外与软 X 射线实现高反射,同时反射率在所用波段范围非常平坦,对波长小于 4.4 nm 的软 X 射线反射率接近为零,表明其可对 4.4 nm 以下的高级次谐波进行抑制. 当非晶碳膜在掠入射角 9.0° 工作时,可在波长大于 8.3 nm 的波长范围实现高反,并对波长小于 8.0 nm 实现高级次谐波抑制,如图 1.

采用超高真空磁控溅射设备的直流溅射模式制备了非晶碳膜反射镜,碳靶(纯度 99.999%)功率 120 W. 本底真空度为 1×10^{-4} Pa,工作气体为 Ar 气(纯度 99.999%),分别在两种工作条件下制备样品:1) 充气气体流量为 18 SCCM,工作气压为 0.40 Pa;2) 充气气

体流量为 28 SCCM,工作气压为 0.67 Pa. 这两种条件下均可制备出高稳定性的非晶碳膜. 利用 X 射线衍射仪对非晶碳膜样品进行测量,可精确标定沉积速率. 在 0.40 Pa 工作气压下,碳的沉积速率为 0.066 nm/s;在 0.67 Pa 工作气压下,沉积速率为 0.074 nm/s.

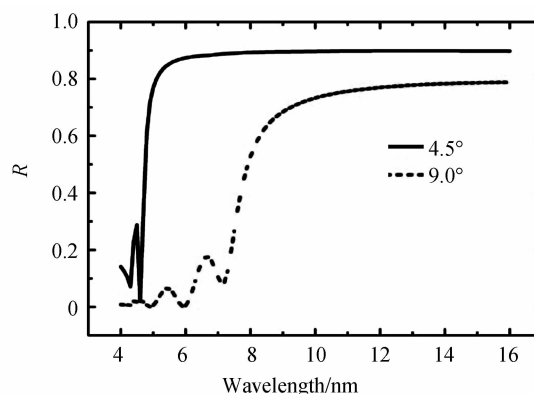


图 1 非晶碳膜反射率随波长变化设计曲线

Fig. 1 Calculated reflectivity of the amorphous-carbon mirror vs wavelength

2 非晶碳膜全反射镜测试与分析

非晶碳膜反射镜制备完成后,采用高分辨率 X 射线衍射仪(英国 Bede 公司生产的 D1 型设备, $Cu-K\alpha$ 线 0.154 nm)测量碳膜反射率随掠入射角的变化. 图 2 给出了在两种工作气压下制备样品的 X 射线掠入射反射率测量(X-Ray Reflectivity, XRR)曲线及拟合曲线. 由拟合结果得到:在 0.40 Pa 和 0.67 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜的厚度分别为 51.02 nm 和 50.48 nm,表面粗糙度分别为 0.82 nm 和 0.95 nm. 同时,拟合结果显示膜层密度沿厚度方向递增,分别在表面下 11 nm 处及 13 nm 处达到稳定,膜层整体密度分别为 $2.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $2.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,在 0.40 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜质量优于 0.67 Pa 条件下制备的非晶碳膜,但均低于非晶碳块体材料密度值 $2.20 \text{ g} \cdot$

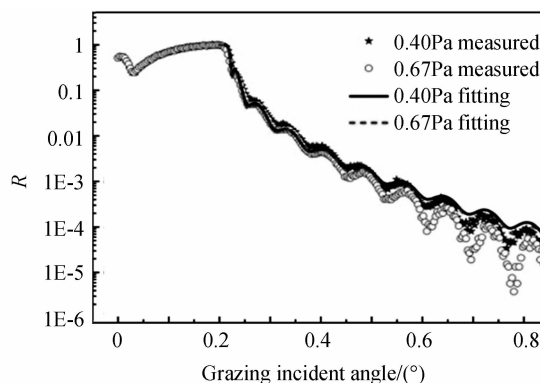


图 2 非晶碳膜全反射镜 X 射线掠入射反射率测试及拟合结果

Fig. 2 Measured and fitting reflectivity curves of the amorphous-carbon mirrors based on XRR data

$\text{cm}^{-3[7.21]}$.

利用原子力显微镜^[22]对样品的表面粗糙度进行测试.图 3(a)为在 0.40 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜全反射镜的测试结果,图 3(b)为在 0.67 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜全反射镜的测试结果,扫描范围均为 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$.在 0.40 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜全反射镜的均方根粗糙度为 0.29 nm,在 0.67 Pa 工作气压下制备的均方根粗糙度为 0.35 nm.0.67 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜的界面粗糙度大于在 0.40 Pa 工作气压下制备样品.

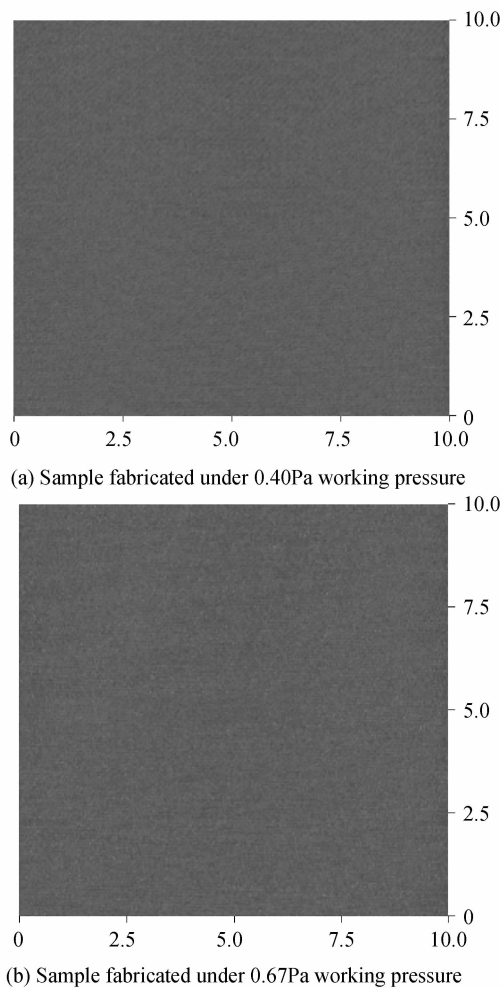


图 3 原子力显微镜表面粗糙度的测试结果
Fig. 3 Roughness measured by using AFM

利用国家同步辐射实验室(NSRL)的 U26 光束线光谱辐射标准与计量站的反射率计对极紫外与软 X 射线用单晶碳膜全反射镜的反射性能进行测试.测试时,根据不同波段选择不同的光栅和滤片.在波长 5~8 nm 时,用 1 800 L/mm 光栅,在波长 8~12 nm 时,用 1 800 L/mm 光栅与 Zr 滤片组合,在 12 nm 以上波长用 600 L/mm 光栅与 Zr 滤片组合.分别测量了 0.40 Pa 和 0.67 Pa 两种工作气压下制备的样品在掠入射角 18.0° 下的反射率随波长的变化曲线,如图 4.测试结果表明:在 0.40 Pa 工作气压下制备的样品反射率较高.

用 IMD 程序对上述测量数据进行拟合分析,拟合过程中将碳膜层设为梯度膜层,以梯度层的厚度及密度作为拟合变量.密度拟合结果显示,0.40 Pa 和 0.67 Pa 两种工作气压下制备的碳膜的密度均成梯度变化,分别从表面的 $1.97\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.81\ \text{g}/\text{cm}^3$ 逐步增加,在表面以下 20 nm 附近密度增加到 $2.20\ \text{g}/\text{cm}^3$.结合 X 射线掠入射反射率的测量和原子力显微镜表面粗糙度的测量可以看出,在 0.40 Pa 工作气压下制备的非晶碳膜全反射镜成膜质量优于在 0.67 Pa 工作气压下制备的样品.

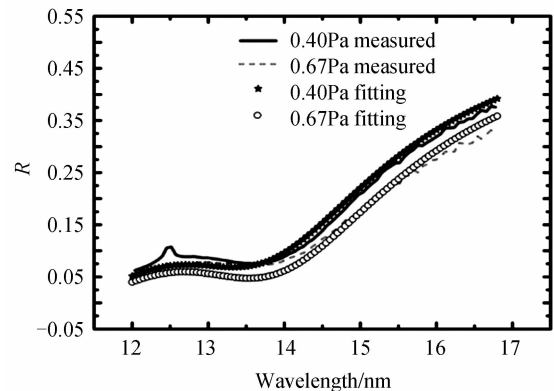
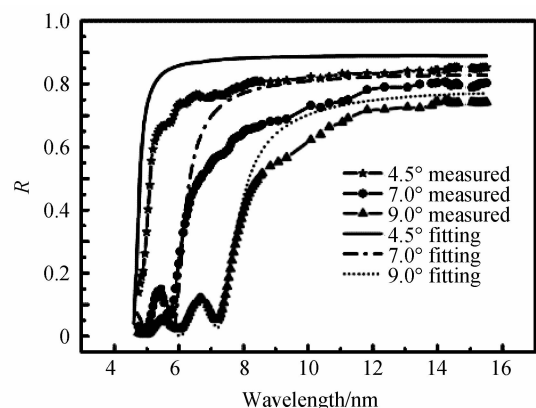


图 4 在掠入射角 18.0° 时的反射率测试及拟合曲线
Fig. 4 Measured and fitting reflectivity curves based on NSRL data at grazing incidence angle of 18.0°

图 5 给出了 0.67 Pa 工作气压下制备样品的性能曲线,测试时分别将掠入射角固定在 4.5° 、 7.0° 和 9.0° ,测试其反射率随波长的变化曲线;之后再分别固定波长在 6 nm、8 nm 和 11 nm,测试其反射率随掠入射角的变化曲线.测试结果表明,非晶碳膜全反射镜在不同掠入射角条件下可以实现大于某一波长平坦反射,随着掠入射角的增大,平坦反射率逐渐降低.从测试曲线还可以看出,当掠入射角为 4.5° 时,非晶碳膜全反射镜对波长小于 5 nm 的软 X 射线反射率很小.当掠入射角为 7.0° 时,非晶碳膜全反射镜对波长小于 6 nm 的软 X 射线反射率基本上小于 10%.当掠入射角为 9.0° 时,非晶碳膜全反射镜会对波长小于 8 nm 的软 X 射线反射率小



(a) Fixed grazing incidence angle

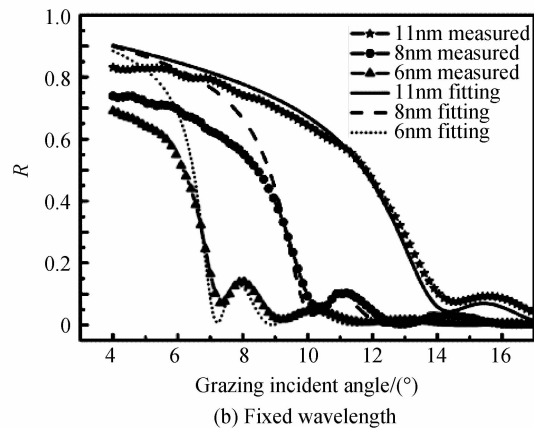


图5 定角度及定波长下的反射率测试及拟合结果
Fig. 5 Measured and fitting reflectivity curves based on NSRL data at different grazing incident angles and different wavelengths

于10%。这表明使用非晶碳膜反射镜时,只要选择合适的工作角度即可达到抑制光栅产生的高次谐波,拟合结果与测试结果的比对在图5中给出。图5中各组测试数据的密度拟合结果与图4在掠入射角在 18° 时反射率测试的密度拟合结果一致,均显示密度随深度逐渐增加在表面以下20 nm附近达到 $2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

拟合过程中发现,NSRL反射率测试数据在较小的掠入射角(4.5° 到 7.0°)时下降严重且震荡明显。此外,通过对定角度和定波长的数据对比也发现,在较小的掠入射角下(如 4.5°),定角度测得的反射率值和定波长测得的反射率值有一定偏差,该偏差和反射率的下降震荡应该是测试过程造成的,原因有待进一步分析。即便如此,对定角度及定波长反射率测试数据的拟合结果均一致显示了碳膜层密度具有从表层向下递增的趋势,且碳膜的整体密度小于块体材料的密度,该趋势与X射线掠入射反射率测试拟合结果相符。

3 结论

本文设计了工作在掠入射角 4.5° 的极紫外非晶碳膜全反射镜,采用磁控溅射方法进行了样品制备。测试结果表明工作气压越低成膜质量越好。通过调整掠入射角可以改变非晶碳膜全反射镜的起始反射波长,且反射率几乎完全平坦,即,在不同的掠入射角下非晶碳膜可实现对不同波长高级次谐波的抑制。拟合分析表明,非晶碳膜全反射镜膜层材料密度从膜层表面向下逐渐增加所引起的整体膜层密度低于非晶碳块体材料密度是造成实际反射率低于设计值的主要原因。

参考文献

[1] BARLETTA W A, BISOGNANO J, CORLETT J N, *et al.* Free electron lasers: present status and future challenges[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2010, **618**(1-3): 69-96.
[2] BENCIVENGA F, CAPOTONDI F, PRINCIPI E, *et al.* Coherent and transient states studied with extreme ultraviolet

and X-ray free electron lasers: present and future prospects [J]. *Advances in Physics*, 2014, **63**(5-6): 327-404.
[3] STORMER M, LIARD-CLOUP A, FELTEN F, *et al.* Investigations of large x ray optics for free electron lasers[C]. SPIE, 2004, **5533**: 58-65.
[4] WIESMANN J, MICHAELSEN C, HERTLEIN F, *et al.* State-of-the-art thin film x-ray optics for synchrotrons and FEL sources[C]. SPIE, 2007, **6586**: 774-777.
[5] SOUFLI R, PIVOVAROFF M J, BAKER S L, *et al.* Development, characterization and experimental performance of x-ray optics for the LCLS free-electron laser[C]. SPIE, 2008, **7077**: 707716.
[6] SOUFLI R, BAKER S L, ROBINSON J C, *et al.* Morphology, microstructure, stress and damage properties of thin film coatings for the LCLS x-ray mirrors[C]. SPIE, 2009, **7361**: 73610U.
[7] STEEG B, JUHA L, FELDHAUS J, *et al.* Total reflection amorphous carbon mirrors for vacuum ultraviolet free electron lasers[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(5): 657-659.
[8] JHUA L, BITTNER M, GRAZIA M D, *et al.* Radiation damage to amorphous-carbon optical coatings [C]. SPIE, 2005, **5917**: 59170F.
[9] NUSKE R, JURGILAITIS A, ENQUIST H, *et al.* Picosecond time-resolved x-ray reflectivity of a laser-heated amorphous carbon film[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(10): 101909.
[10] CHALUPSKY J, HAJKOVA V, ALTAPOVA V, *et al.* Damage of amorphous carbon induced by soft x-ray femtosecond pulses above and below the critical angle[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(3): 031111.
[11] FARAHANI S D, CHALUPSKY J, BURIAN T, *et al.* Damage threshold of amorphous carbon mirror for 177eV FEL radiation [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2011, **635**(1): S39-S42.
[12] JACOBI S, WIESMANN J, STEEG B, *et al.* Development of thin-film total-reflection mirrors for the XUV FEL[C]. SPIE, 2001, **4500**: 187-192.
[13] JACOBI S, STEEG B, WIESMANN J, *et al.* Characterization of amorphous carbon films as total-reflection mirrors for XUV free electron lasers[C]. SPIE, 2002, **4782**: 113-121.
[14] CORAGGIA S, FRASSETTO F, AZNAREZ J A, *et al.* Carbon coatings for extreme-ultraviolet high-order laser harmonics[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 2011, **635**(1): S43-S46.
[15] WEDOWSKI M, UNDERWOOD J H, GULLIKSON E M, *et al.* High-precision reflectometry of multilayer coatings for extreme ultraviolet lithography[C]. SPIE, 2000, **3997**: 83-93.
[16] GULLIKSON E M, MROWKA S, KAUFMANN B B. Recent developments in euv reflectometry at the advanced light source[C]. SPIE, 2000, **4343**: 363-373.
[17] ZHAO Z T, WANG D, CHEN J H, *et al.* First lasing of an echo-enabled harmonic generation free-electron laser [J]. *Nature Photonics*, 2012, **6**(6): 360-363.
[18] LIU L Q, WANG Z S, ZHU J T, *et al.* Intrinsic stress analysis of sputtered carbon film[J]. *Chinese Optics Letters*, 2008, **6**(5): 384-385.
[19] YANG Xin-yan, WANG Xin, YI Sheng-zhen, *et al.* Pt and Pt/Cr release layer used in hot slumping glass technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(6): 631001.
杨鑫燕, 王新, 伊圣振, 等. 用于超薄反射镜热成形的 Pt、

- Pt/Cr 分离膜[J]. 光子学报, 2015, **44**(6): 631001.
- [20] WANG Bao-qing, WANG Chuan-ke, YI Tao, *et al.* Investigation into the design and diffraction efficiency of shifted dual transmission grating [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, **44**(10): 1030003.
王保清, 王传珂, 易涛, 等. 错位双光栅色散元件设计及衍射效率研究[J]. 光子学报, 2015, **44**(10): 1030003.
- [21] The Center for X-Ray Optics [DB/OL]. [2014-11-29]. <http://www.cxro.lbl.gov/>
- [22] ZHANG Jing, FU Xiu-hua, YANG Fei, *et al.* Growth process parameters of BaTiO₃ crystal thin film in PLD method [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(5): 531002.
张静, 付秀华, 杨飞, 等. BaTiO₃ 晶体薄膜 PLD 法生长工艺参量研究[J]. 光子学报, 2014, **43**(5): 531002.