

## МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ ZrC/Mg ДЛЯ ДЛИНЫ ВОЛНЫ 30,4 нм

Л. Е. Конотопский, И. А. Копылец, В. В. Кондратенко

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
г. Харьков, Украина

Поступила в редакцию 20.01.2015

Методами рентгеновской дифрактометрии исследована структура многослойных периодических композиций (МПК) ZrC/Mg, полученных методом прямого магнетронного распыления на кремниевых (001) и (111) и стеклянных подложках, в исходном состоянии и после термического отжига (50–450 °С). Установлено наличие перемешанных зон в МПК ZrC/Mg в исходном состоянии. Показано, что наилучшее совпадение теоретического и экспериментального спектров малоугловой рентгеновской дифракции от МПК ZrC/Mg достигается, если в качестве перемешанной зоны использовать карбид магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Термический отжиг до 350 °С приводит к росту перемешанных зон, за счет диффузии углерода из слоев ZrC. В результате термического отжига до 400 °С происходит кристаллизация Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, вследствие чего происходит разрушение периодичности слоев в МПК ZrC/Mg.

**Ключевые слова:** рентгеновская дифрактометрия, многослойная периодическая композиция, магнетронное распыление, магний, карбид циркония.

## БАГАТОШАРОВІ ПЕРІОДИЧНІ КОМПОЗИЦІЇ ZrC/Mg ДЛЯ ДОВЖИНИ ХВИЛІ 30,4 нм

Л. Є. Конотопський, І. А. Копилець, В. В. Кондратенко

Методами рентгенівської дифрактометрії досліджено структуру багатошарових періодичних композицій (БПК) ZrC/Mg, отриманих методом магнетронного розпилення на постійному струмі на кремнієвих (001) та (111) і скляних підкладках, у вихідному стані та після термічного відпалу (50–450 °С). Встановлено наявність змішаних зон в БПК ZrC / Mg в початковому стані. Показано, що найкраща збіжність теоретичного та експериментального спектрів малокутової рентгенівської дифракції від БПК ZrC/Mg досягається, якщо в якості змішаної зони використовувати карбід магнію Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Термічний відпал до 350 °С призводить до зростання змішаних зон, за рахунок дифузії вуглецю з шарів ZrC. В результаті термічного відпалу до 400 °С відбувається кристалізація Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, внаслідок чого відбувається руйнування періодичності шарів в БПК ZrC/Mg.

**Ключові слова:** рентгенівська дифрактометрия, багатошарова періодична композиція, магнетронне розпилення, магній, карбід цирконію.

## ZrC/Mg MULTILAYERS FOR RADIATION AT 30.4 nm

L. E. Konotopskiy, I. A. Kopylets, V. V. Kondratenko

X-ray diffraction methods were used for investigation of structure of ZrC/Mg multilayers deposited by DC magnetron sputtering on Si (001), Si (111) and on glass substrates in initial state and after annealing (50–450 °C). The presence of mixed zones in ZrC/Mg multilayers in initial state was found. It is shown that theoretical and experimental small-angle X-ray diffraction spectra of ZrC/Mg multilayers can be fitted well if magnesium carbide Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> is used as mixed zone. Thermal annealing up to 350 °C leads to increase of mixed zones due to carbon diffusion from ZrC layers. As a result of thermal annealing up to 400 °C crystallization of Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> is observed. Owing to this process the destruction of the periodicity of the layers in the MPC ZrC/Mg occurs.

**Keywords:** X-ray diffraction, multilayer, DC magnetron sputtering, magnesium, zirconium carbide.

## ВВЕДЕНИЕ

Участок солнечного спектра 17–35 нм является наиболее информативным для диагностики корональной плазмы, так как в него

падают ее основные спектральные линии: λFe-IX = 17,1 нм, λFe-XII = 19,5 нм, λFe-XIV = 21,1 нм, λFe-XV = 28,4 нм, λHe-II = 30,4 нм, λFe-XVI = 33,5 нм. Решение задачи

получения рентгеновских спектральных изображений солнечного диска и короны в излучении ионов железа и гелия, соответствующих монотемпературным слоям плазмы солнечной атмосферы в широком температурном интервале с высоким пространственным, спектральным и временным разрешением является основой для наблюдения и исследования Солнца. В этой связи рентгеновские зеркала нормального падения представляют особый интерес для астрофизики [1, 2].

К настоящему времени высокоотражающие рентгеновские зеркала Mo/Si были успешно применены в астрофизике для создания телескопов, гелиоспектрометров и коронографов с целью наблюдения и исследования Солнца [3, 4]. Тем не менее, коэффициент отражения данной системы при  $\lambda = 30,4$  нм не превышает 20 %. Возникает необходимость создания рентгеновских зеркал на основе новых пар материалов, которые способны обеспечить более высокое значение коэффициента отражения в диапазоне длин волн 25–35 нм.

Одним из лучших материалов по оптическим свойствам на длинах волн больших 25,2 нм является Mg. Многослойные периодические композиции (МПК) на основе Mg могут служить альтернативой многослойным периодическим композициям (МПК) Mo/Si. Однако Mg активно взаимодействует со многими элементами, что приводит к образованию перемешанных зон на межслоевых границах многослойной композиции и, как следствие, ведет к снижению коэффициента отражения. Невысокая температура плавления магния (650 °С) может быть также причиной низкой термической стабильности рентгеновских зеркал на его основе.

Рис. 1 показывает рассчитанные значения коэффициента отражения в мягком рентгеновском излучении для различных пар материалов на основе Mg, предполагая идеальную гладкость границ раздела слоев. При этом толщины слоев в МПК выбирались такими, чтобы коэффициент отражения был максимальным для длины волны 30,4 нм при нормальном угле падения.

Наибольшей отражательной способностью обладают рентгеновские зеркала на

основе пар материалов Si-Mg и B4C-Mg (рис. 1). Однако экспериментально измеренное значение коэффициента отражения для данных МПК составляет 5,6 % и 0,2 % соответственно [5]. Такое низкое значение коэффициента отражения авторы работы [5] объясняют несовершенством межслоевых границ связанным с перемешиванием слоев МПК в процессе изготовления. Использование Co в качестве барьерного слоя в МПК B4C/Mg, позволяет значительно улучшить оптические характеристики данного многослойного покрытия [6]. Тем не менее, система SiC/Mg значительно эффективнее системы Co/B4C/Co/Mg. Теоретический коэффициент отражения МПК SiC/Mg незначительно меньше, чем у Si-Mg и B4C-Mg, и составляет ~58 % (рис. 1). При этом на практике коэффициент отражения МПК SiC/Mg достигает 44,6 % на длине волны 30,3 нм [5]. Отличие экспериментального и теоретического значения коэффициента отражения в МПК SiC/Mg связано с развитием шероховатости на межслоевых границах, среднее квадратичное значение которой составляет 1,8 нм для границы SiC на Mg и 1,9 для — Mg на SiC [7]. Необходимо отметить, что оптические характеристики данных рентгеновских зеркал стабильны лишь до 350 °С. Это связано с тем, что Mg вступает в химическую реакцию с Si с образованием силицида магния Mg<sub>2</sub>Si [7, 8]. Так как эксплуатация рентгеновских зеркал в условиях открытого космоса предъявляет высокие требования к их термической и временной стабильности, практическое использование рентгеновских зеркал SiC/Mg в астрофизике ограничено.

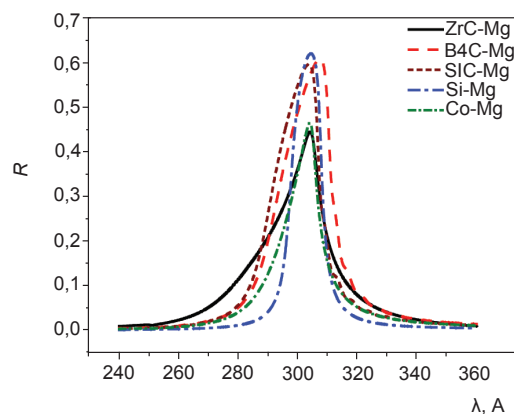


Рис. 1. Теоретически рассчитанные коэффициенты отражения различных многослойных рентгеновских зеркал на основе магния для длины волны 30,4 нм

Еще более низкий уровень термической стабильности демонстрирует система Co/Mg. При температурах выше 200 °С, в результате межслоевого взаимодействия, происходит значительное падение коэффициента отражения [9, 10].

Таким образом, описанные выше рентгеновские зеркала не удовлетворяют требованиям, которые предъявляет рентгеновская астрофизика к МПК, а именно: временная и термическая стабильность оптических характеристик рентгеновских зеркал, высокое значение коэффициента отражения. Поэтому в данный момент идет поиск новых пар материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ZrC/Mg с периодом  $d = 15,4$  нм (ZrC = 2,2 нм, Mg = 13,2 нм) и количеством периодов  $N = 30$  на стеклянных и монокристаллических кремниевых (001) и (111) подложках были изготовлены методом прямого магнетронного распыления в среде аргона. Период и соотношение толщин слоев в образцах были выбраны таким образом, чтобы коэффициент отражения был максимальным для длины волны 30,4 нм при нормальном угле падения. В качестве верхнего, защитного, слоя для предотвращения окисления магния напылялся слой карбида циркония толщиной 2,2 нм. Толщина слоев контролировалась путем задания скорости транспортировки подложки над мишенями и определялась временем ее экспозиции над соответствующей мишенью при стабилизации скоростей осаждения из мишеней ZrC и Mg.

Структура МПК ZrC/Mg исследовалась с помощью рентгеновской дифрактометрии и последующего компьютерного моделирования. Рентгенографические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5405$  Å). При съемке малоугловых рентгеновских дифрактограмм использовался метод съемки ( $\theta$ - $2\theta$ )-сканирования с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Съемка дифрактограмм для рентгеновского фазового анализа осуществлялась в скользящей геометрии при угле скольжения 2,5°. В этом

случае проводится съемка отражений с разными  $(hkl)_i$  при неподвижном положении поликристаллического образца. Также съемки дифрактограмм для рентгеновского фазового анализа осуществлялись в ( $\theta$ - $2\theta$ )-геометрии. Моделирование спектров малоугловой рентгеновской дифракции выполнялось в программе X-Ray Calc на основе формул Френеля с учетом межслоевой шероховатости.

Отжиг МПК ZrC/Mg проводился в вакуумной камере при давлении  $P = 10^{-4}$  Па, в диапазоне температур 50–450 °С с шагом 50 °С. Образец при каждой температуре отжигался в течении 1 ч.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе предложено новое рентгеновское зеркало на основе пары материалов ZrC-Mg. МПК ZrC/Mg способны обеспечить коэффициент отражения ~44 % на длине волны 30,4 нм при нормальном угле падения (рис. 1). Несмотря на меньшее значение теоретической отражательной способности, чем у МПК SiC/Mg, ожидается, что рентгеновские зеркала ZrC/Mg будут иметь более высокую термическую и временную стабильность, так как магний не образует химических соединений с цирконием.

Для исследования МПК ZrC/Mg в исходном состоянии была изготовлена серия образцов на стеклянной и кремниевых Si (001) и Si (111) подложках. На рис. 2 представлена экспериментальная малоугловая рентгеновская дифракция от МПК ZrC/Mg на стеклянной подложке. Правильная форма пиков на малоугловой рентгеновской дифракции свидетельствует о высоком уровне периодичности. Так же следует отметить, что осцилляции наблюдаются до 7,5°, в то время как в ПК SiC/Mg, Co/Mg они сохраняются лишь до 6°. Это свидетельствует о том, что многослойное покрытие ZrC/Mg имеет более низкий уровень шероховатости. Действительно, согласно результатам моделирования рентгеновских спектров среднеквадратичная шероховатость находится на уровне 1 нм.

При моделировании спектра малоугловой рентгеновской дифракции двухслойной моделью ZrC-Mg не удалось достичь совпадения теоретической кривой зеркального

отражения с экспериментальной (рис. 2в). Наилучшие результаты были получены при моделировании кривой зеркального отражения МПК ZrC/Mg четырехслойной моделью (рис. 2а), в предположении, что образуются перемешанные зоны на границах ZrC на Mg и Mg на ZrC. Наилучшее совпадение теоретической кривой зеркального отражения с экспериментальной достигается при выборе  $Mg_2C_3$  в качестве состава перемешанных зон на границах МПК ZrC/Mg. В табл. 1 представлены значения параметров, полученных из моделирования. По результатам моделирования перемешанные зоны ассиметричны: толщина и уровень среднеквадратичной шероховатости перемешанной зоны сформированной на границе Mg на ZrC меньше, чем у зон, сформированных на границе ZrC на Mg.

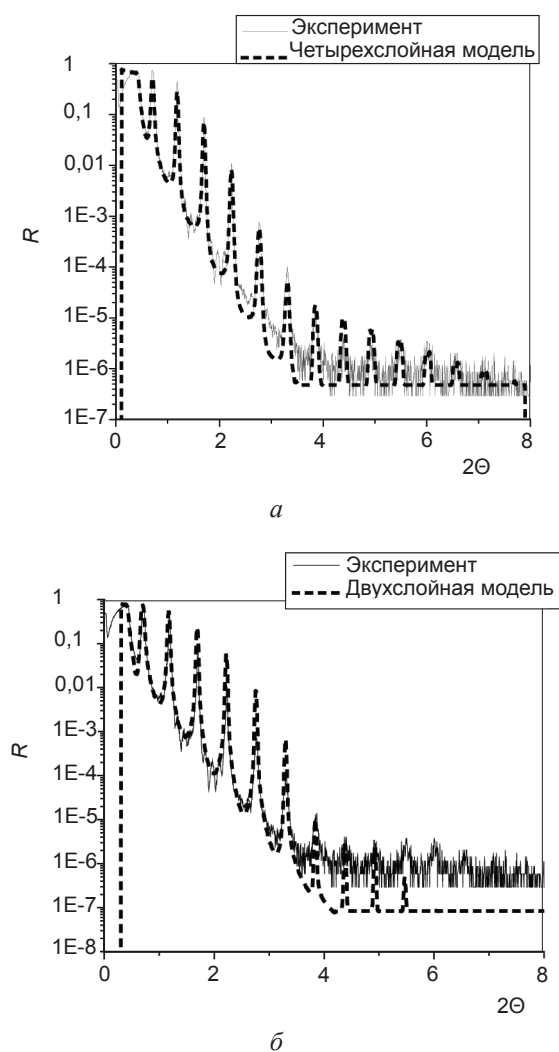


Рис. 2. Моделирование экспериментального спектра малоугловой рентгеновской дифракции МПК ZrC/Mg а — четырехслойной и б — двухслойной моделью

Для подтверждения факта формирования перемешанных зон в системе ZrC/Mg, были выполнены следующие эксперименты. Было изготовлено два образца, состоящих из двух пакетов. Каждый пакет представляет собой двадцатипериодную многослойную пленочную композицию. В первом образце толщина слоев магния в первом пакете была выбрана большей, чем во втором пакете, а толщина слоя карбида циркония была одинакова в первом и втором пакете (рис. 3а). Во втором образце фиксировалась толщина слоев магния в каждом пакете, а толщина слоев карбида циркония была разной в каждом из пакетов второго образца.

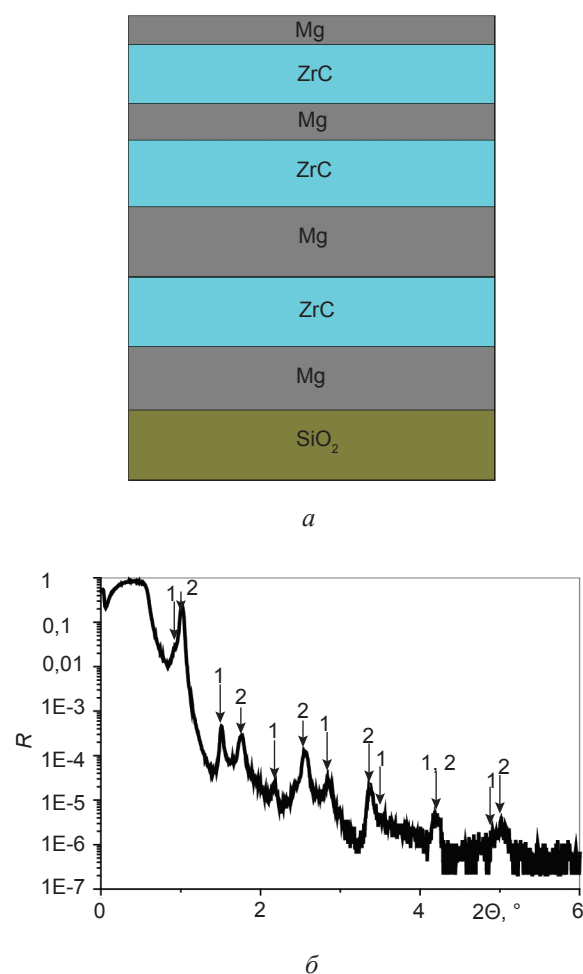


Рис. 3а — схематическое изображение двухпакетного образца с фиксированной толщиной карбида циркония и б — малоугловая рентгеновская дифракция от двухпакетного образца с фиксированной толщиной циркония; 1 — пики соответствующие пакету с большей и 2 — меньшей толщиной магния

Данные малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 3б) позволяют рассчитать периоды первого и второго пакета. Разница



Данные, полученные в результате моделирования кривой зеркального отражения  
МПК ZrC/Mg

Число слоев	Слой	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина слоя, нм	Период, нм	Среднеквадратичная шероховатость, нм
1	ZrC	6,2	1,9	16,2	1,125
30	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	2,2	1,5		1,075
	Mg	1,9	12,3		0,8
	Mg <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	2,2	0,75		0,325
	ZrC	6,15	1,65		1,135

значений периодов первого и второго пакета соответствует разнице толщин слоев Mg в первом образце и ZrC во втором образце. Разница во временах осаждения слоев, которая задается в эксперименте, а также разница толщин Mg и ZrC позволяют определить их скорости осаждения. Таким образом, данная методика позволяет определить скорости осаждения материалов, а также разницу между экспериментальным (определенным из малоугловой рентгеновской дифракции) и теоретическим (рассчитанным из времени и скорости осаждения Mg и ZrC) значениями периодов МПК в ходе одного эксперимента.

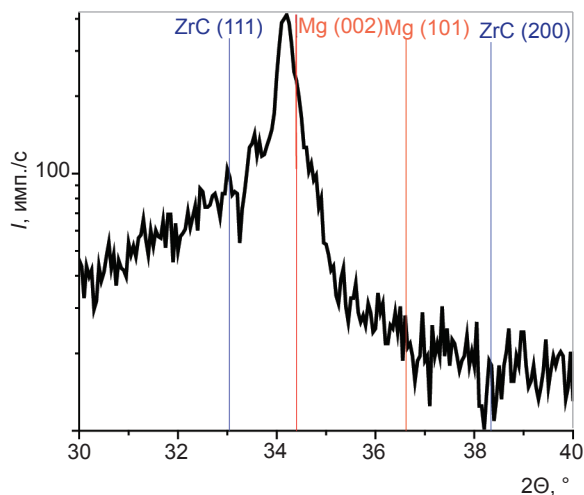
Экспериментально определенное значение периода МПК меньше, чем теоретическое, на 0,9 нм. Это значит, что в процессе изготовления пленок происходит межслоевое взаимодействие, которое приводит к уменьшению периода, что позволяет говорить о том, что в МПК ZrC/Mg образуются перемешанные зоны. Нами было установлено, что образование перемешанных зон сопровождается уменьшением толщины слоя магния, в то время как толщина слоя карбида циркония остается неизменной. Известно, что состав монокарбидов металлов IV группы может значительно отклоняться от стехиометрического [11]. Таким образом, возможно образование перемешанных зон за счет взаимодействия магния с углеродом, входящим из слоев ZrC. При этом толщина слоев ZrC заметно не изменится.

На основе данных полученных в результате моделирования спектра малоугловой рентгеновской дифракции был произведен теоретический расчет коэффициента отражения рентгеновского зеркала ZrC/Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>/

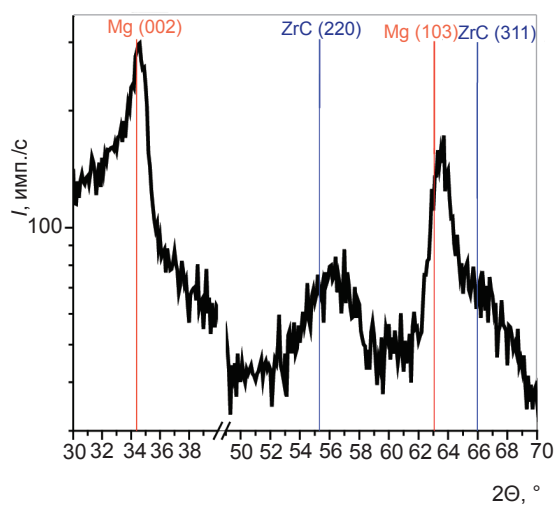
Mg/Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> на длине волны 30,4 нм, значение которого составило 31,6 % при нормальном угле падения. При этом следует отметить, что расчет коэффициента отражения для рентгеновского зеркала ZrC/Mg без перемешанных зон Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> с таким же уровнем среднеквадратичной шероховатости, как и в ZrC/Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>/Mg/Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> составил 32 %. То есть, следует ожидать, что коэффициент отражения рентгеновского зеркала ZrC/Mg с реальной структурой слоев будет на 9 % ниже, чем у SiC/Mg и Co/Mg.

На рис. 4 представлены результаты рентгеновского фазового анализа пленочных композиций ZrC/Mg с периодом 15,4 нм. На картине рентгеновской дифракции снятой для образцов на кремниевых и стеклянных подложках в геометрии  $\Theta-2\Theta$  сканирования присутствует отражение от плоскостей Mg (002) на  $34,18^\circ$  (рис. 4a). Пик от Mg (002) имеет ассиметричную форму. Это может быть связано с тем, что на  $33^\circ$  должно находиться отражение от плоскостей ZrC (111). Действительно, учитывая, что толщина слоев карбида циркония в 6 раз меньше толщины слоев магния ( $h_{\text{ZrC}} = 2,2$  нм,  $h_{\text{Mg}} = 13,2$  нм), и отражающий объем зерен в слоях ZrC значительно меньше, чем в слоях Mg. Можно ожидать, что интенсивность отражения от плоскостей ZrC (111) будет низкой, а пик — широким. Также следует отметить, что на рентгенограмме, полученной в  $\Theta-2\Theta$  сканировании, отсутствуют отражения от других плоскостей Mg, что свидетельствует о том, что магниевая пленка имеет текстуру с осью Mg [001] нормальной к поверхности. На картине рентгеновской дифракции снятой для образцов на кремниевых и стеклянных подложках методом

скользящих рентгеновских лучей (рис. 4б) присутствуют отражения от плоскостей Mg (002) и Mg(103), а также отражения от плоскостей ZrC (220) и ZrC (311). Наличие отражения Mg (002) свидетельствует о том, что в слоях магния присутствует фракция зерен ориентированных нетекстурированно.



а



б

Рис. 4. Дифрактограмма в излучении  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  для тридцатипериодной пленочной композиции ZrC/Mg ( $h\text{ZrC} = 2,2$  нм,  $h\text{Mg} = 13,2$  нм), на стеклянной подложке, а —  $\Theta$ - $2\Theta$  сканирование; б — метод скользящих рентгеновских лучей

Межплоскостные расстояния Mg (002) рассчитанные из данных дифрактограмм полученных методом скользящих рентгеновских лучей и  $\Theta$ - $2\Theta$  сканирования составили 2,59 Å и 2,62 Å соответственно. Межплоскостные расстояния Mg (103) составили 1,46 Å. Полученные значения межплоскостных расстояний отличаются от табличных

( $d_{\text{Mg}(002)} = 0,2605$  нм,  $d_{\text{Mg}(103)} = 0,147$  нм). Одной из возможных причин расхождения могут быть напряжения в слоях магния. Об их наличии в пленках Mg, полученных магнетронным распылением упоминается и в работе [12]. О напряженном состоянии МПК SiC/Mg сообщается также в работе [13]. Однако окончательное объяснение расхождения табличных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний требует дополнительных исследований.

Для исследования термической стабильности покрытия ZrC/Mg были проведены отжижки МПК ZrC/Mg на стеклянной подложке в температурном интервале 50–450 °C с шагом 50 °C. После каждого отжига снималась малоугловая рентгеновская дифракция. Как свидетельствуют малоугловые рентгеновские дифрактограммы, МПК ZrC/Mg стабильны до  $T = 350$  °C (рис. 5).

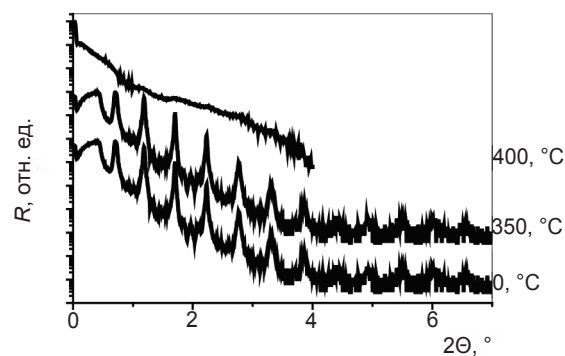


Рис. 5. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы в излучении  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$  от МПК ZrC/Mg в исходном состоянии и после отжига

По малоугловым рентгеновским дифрактограммам от МПК ZrC/Mg были рассчитаны значения периодов многослойных покрытий и построена зависимость величины периода от температуры отжига (рис. 6). Период покрытия ZrC/Mg изменяется немонотонно. При нагреве МПК ZrC/Mg до 50 °C период многослойной композиции незначительно увеличивается на 0,08 нм. Этот процесс может быть связан с релаксацией структурных напряжений в слоях многослойной композиции [14]. Дальнейший отжиг покрытия ZrC/Mg до 350 °C приводит к уменьшению периода на 0,3 нм. Это может быть связано с ростом перемешанных зон за счет дальнейшего взаимодействия слоев магния

и карбида циркония. Последующий отжиг при температурах 400–450 °С приводит к исчезновению периодичности слоев покрытия ZrC/Mg, за счет кристаллизации карбида магния Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, что подтверждается результатами рентгеновского фазового анализа.

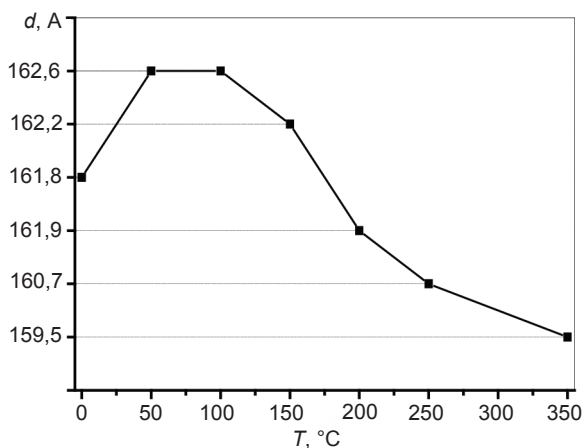


Рис. 6. Зависимость периода МПК ZrC/Mg на стеклянной подложке от температуры отжига

На рис. 7 представлены результаты рентгеновского фазового анализа МПК ZrC/Mg, полученные от образцов, отожженных при разных температурах. Как уже было отмечено, на рентгеновской дифрактограмме снятой в геометрии  $\Theta$ – $2\Theta$  сканирования присутствуют только отражения Mg (002). При отжиге до 350 °С интенсивность отражения Mg (002) уменьшилась в три раза, а при отжиге до 450 °С рефлекс линии Mg (002) практически исчезает (рис. 7б). На рентгеновской дифрактограмме снятой методом скользящих рентгеновских лучей присутствуют отражения от плоскостей Mg и ZrC (рис. 7б). При отжиге покрытий до  $T = 350$  °С интенсивность пиков по сравнению с исходным состоянием не изменяется. Отжиг до 400 °С приводит к росту интенсивности отражения Mg (002). Это связано с тем, что в слоях магния исчезает текстура, что также подтверждают данные рентгеновских дифрактограмм снятых в геометрии  $\Theta$ – $2\Theta$  сканирования. Также при отжиге до 400 °С начинает кристаллизоваться перемешанная зона Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, о чем свидетельствует появление отражений Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (005) и Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (301) (рис. 7б). Кристаллизация карбида магния в процессе отжига находится в согласии с нашим предположением о формировании

перемешанных зон в МПК ZrC/Mg в процессе их изготовления. Следует отметить, что именно с кристаллизацией карбида магния периодичность слоев в МПК ZrC/Mg пропадает. Мы считаем, что в результате кристаллизации перемешанных зон Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> происходит разрушение тонких слоев карбида циркония и исчезновение периодичности. Отжиг до 450 °С приводит к дальнейшей кристаллизации перемешанных зон, что сопровождается ростом отражений Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (005) и Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (301) (рис. 7б).

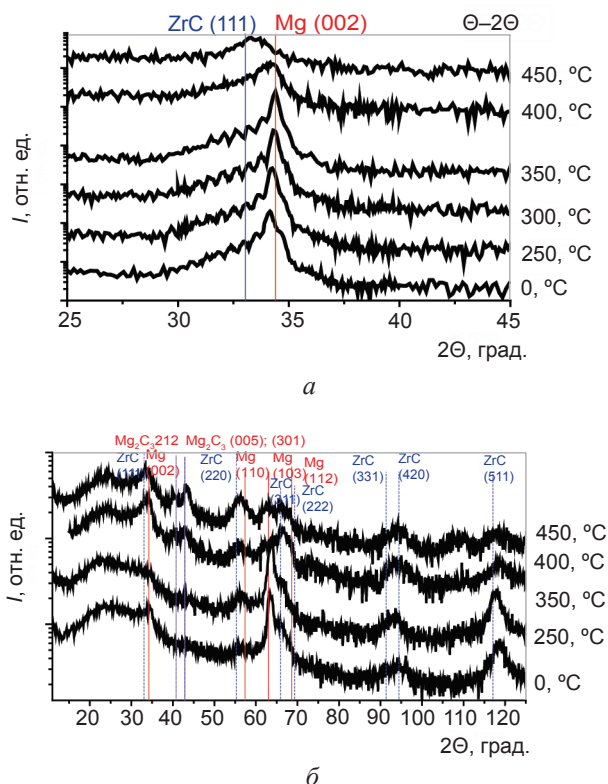


Рис. 7. Дифрактограмма в излучении Cu<sub>Kα1</sub> для МПК ZrC/Mg в исходном состоянии и после отжига, а —  $\Theta$ – $2\Theta$  сканирование; б — метод скользящих рентгеновских лучей

В результате отжига до 400 °С межплоскостные расстояния ZrC (311), ZrC (331), ZrC (420), ZrC (511) уменьшились на 0,004 нм, 0,002 нм, 0,001 нм, 0,00027 нм соответственно и составили 0,144 нм, 0,108 нм, 0,105 нм, 0,089611. На рис. 8 представлена зависимость изменения отношения значений периода в исходном состоянии к отожженному для слоя ZrC, которая была рассчитана из углового положения отражения ZrC (511). Мы полагаем, что уменьшение периода в слоях карбида циркония связано с ростом перемешанной зоны Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Известно, что

при отклонении состава карбидов металлов IV группы от стехиометрического происходит уменьшение периода решетки [11]. Таким образом, мы считаем, что в результате образования карбида магния  $Mg_2C_3$  углерод покидает слои ZrC, в результате чего период в слоях ZrC уменьшаются.

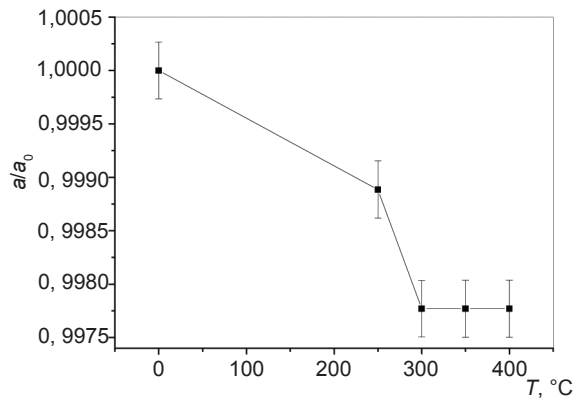


Рис. 8. Зависимость изменения отношения периода решетки слоев ZrC в исходном состоянии к периоду решетки слоев ZrC после отжига

Межплоскостные расстояния Mg (103) в исходном состоянии отличаются от табличного значения ICDD Powder Diffraction files на  $0,013 \text{ \AA}$  и составляют  $1,46 \text{ \AA}$ . Мы считаем, что это связано с тем, что слои магния находятся в напряженном состоянии. При отжиге до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  межплоскостные расстояния Mg (103) не изменяются. Дальнейший отжиг до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит, как мы полагаем, к релаксации напряжений, о чем свидетельствует увеличение межплоскостных расстояний Mg (103) до табличных.

Необходимо отметить, что важной особенностью МПК ZrC/Mg является необходимость их эксплуатации в сухой атмосфере или в вакууме. Это связано с тем, что при контакте покрытия ZrC/Mg с водой идет химическая реакция, в результате которой выделяется ацетилен. В данной системе выделение ацетилена в качестве конечного продукта химической реакции возможно при взаимодействии воды только с карбидом магния, что является подтверждением наличия карбида магния в виде перемешанных зон в МПК ZrC/Mg в исходном состоянии.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые исследована новая пара материалов ZrC-Mg.

Установлено наличие перемешанных зон в покрытии ZrC/Mg. По результатам моделирования, зоны образуются на границах ZrC-на-Mg и Mg-на-ZrC. Перемешанные зоны ассиметричны. Толщина и уровень среднеквадратичной шероховатости перемешанной зоны сформированной на границе Mg на ZrC меньше, чем у зон, сформированных на границе ZrC на Mg. Следует отметить, что образование перемешанных зон сопровождается уменьшением толщины слоя магния, в то время как толщина слоя циркония практически не меняется. Теоретически рассчитанное значение коэффициента отражения на длине волны  $30,4 \text{ нм}$  рентгеновского зеркала ZrC/Mg с перемешанными зонами  $Mg_2C_3$  и с реальной структурой слоев ZrC и Mg составило  $31 \%$ , что на  $9 \%$  ниже, чем у рентгеновских зеркал SiC/Mg и Co/Mg. Тем не менее было показано, что в МПК ZrC/Mg уровень шероховатости  $1 \text{ нм}$ , что ниже чем в SiC/Mg и Co/Mg.

Методом рентгеновского фазового анализа установлено, что слои магния имеют текстуру с осью Mg (001) нормальной к поверхности подложки. Исследование структуры 30-периодных пленочных композиций ZrC/Mg в исходном состоянии показало, что пленки, полученные на монокристаллической кремниевой и аморфной стеклянной подложках, имеют одинаковое кристаллическое совершенство.

Показано, что в результате отжига до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  период в слоях ZrC уменьшился на  $0,01 \text{ \AA}$ . Мы полагаем, что уменьшение периода в слоях карбида циркония связано с образованием перемешанной зоны  $Mg_2C_3$ , за счет взаимодействия магния с углеродом, который покидает слои карбида циркония.

Было показано, что МПК ZrC/Mg термически стабильны лишь до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . При нагреве до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит разрушение МПК ZrC/Mg связанное с ростом и кристаллизацией перемешанных зон  $Mg_2C_3$ . Таким образом, МПК ZrC/Mg термически стабильны до тех же температур, что и МПК SiC/Mg и Co/Mg.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шестов С. В., Урнов А. М., Кузин С. В., Житник И.А., Богачев С.А. Диагностика



- электронной плотности плазмы структур солнечной короны по линиям ионов FeIX-FeXIII диапазона 176–207 Å в эксперименте СПИРИТ/КОРОНАС-Ф // Письма в Астрономический журнал. — 2009. — Т. 35, № 1. — С. 50–62.
2. Бейгман И. Л., Боженков С. А., Житник И. А., Кузин С. В., Толстихина И. Ю., Урнов А. М. Солнечные спектры крайнего ВУФ диапазона, полученные в ходе эксперимента СПИРИТ на борту ОС КОРОНАС-Ф. Каталог линий в области 280–330 Å // Письма в Астрономический журнал. — 2005. — Т. 31, № 1. — С. 39–58.
  3. Louis E., Yakshin A. E., Tsarfati T., Bijkerk F. Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications // Progress in Surface Science. — 2011. — Vol. 86. — P. 255–294.
  4. Berghmans D., Hochedeza J. F., Defiseb J. M., Lecatb J. H., Niculaa B., Slemzine V., Lawrence G., Katsyiannisa A. C., Van der Lindena R., Zhukova A., Clettea F., Rochusb P., Mazyb E., Thibertb T., Nicolosic P., Pelizzoc M-G., Schühled. U. SWAP onboard PROBA 2, a new EUV imager for solar monitoring // Advances in Space Research. — 2006. — Vol. 38, No. 8. — P. 1807–1811.
  5. Jingtao Zhu, Sika Zhou, Haochuan Li, Qiushi Huang, Zhanshan Wang, Karine Le Guen, Min-Hui Hu, Jean-Michel André, Philippe Jonnard. Comparison of Mg-based multilayers for solar He II radiation at 30: 4nm wavelength // APPLIED OPTICS. — 2010. — Vol. 49, No. 20. — P. 3922–3925.
  6. Haochuan Li, Sika Zhou, Qiushi Huang, Moyan Tan. Mg/B4C EUV multilayer by introducing Co as barrier layer // Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications. — 2011. — Vol. 7995. — P. 79951E-1–79951E-4.
  7. Jingtao Zhu, Shumin Zhang, Wenjuan Wu, Zhong Zhang, Fengli Wang, Bei Wang, Cunxia Li, Yao Xu, Zhanshan Wang, Lingyan Chen, Hongjun Zhou. Tonglin Huo. SiC/Mg multilayer reflective mirror for He-II radiation at 30.4 nm and its thermal stability // Optoelectron. — 2008. — P. 305–308.
  8. Maurya H., Jonnard P., Guen K. Le., Andrer J.-M., Wang Z., Zhu J., Dong J., Zhang Z. (3), Bridou F., Delmotte F., Hecquet C., Mahne N., Giglia A., and Nannarone S. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers // Eur. Phys. J. B. — 2008. — Vol. 64 — P. 193–199.
  9. Guen K. Le, Hu M.-H., Andrer J.-M., and Jonnard P., Zhou S. K., H. Ch. Li, Zhu J. T., and Wang Z. S., Meny C. Development and Interfacial Characterization of Co/Mg Periodic Multilayers for the EUV Range // J. Phys. Chem. C. — 2010. — Vol. 114, No. 14. — P. 6484–6490.
  10. Haochuan Li, Sika Zhou, Xiaoqiang Wang, Jingtao Zhu, Zhanshan Wang. Improved thermal stability of Mg/Co multilayer by introducing Zr barrier layer // Proc. of SPIE. — 2012. — Vol. 8501. — P. 85010G-1–85010G-6.
  11. Ремпель А. А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах // Успехи физических наук. — 1996. — Т. 166, № 1. — С. 33–62.
  12. Ham B., Junkaew A., Arroyave R., Park J., Zhou H.-C., Foley D., Rios S., Wang H., Zhang X. Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films // International journal of hydrogen energy. — 2014. — Vol. 39. — P. 2597–607.
  13. Regina Soufli, David L. Windt, Jeff C. Robinson, Sherry L. Baker, Eberhard Spiller, Franklin J. Dollar, Andrew L. Aquila, Eric M. Gullikson, Benjawan Kjornrattanawanich, John F. Seely, Leon Golub Development and testing of EUV multilayer coatings for the Atmospheric Imaging Assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory // Proc. of SPIE. — 2005. — Vol. 5901. — P. 59010M-1–59010M-11.
  14. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В.М. Косевич — Москва: Издательство «Наука», 1972. — 320 с.

## LITERATURA

1. Shestov S. V., Urnov A. M., Kuzin S. V., Zhitnik I. A., Bogachev S. A. Diagnostika elektronnoj plotnosti plazmy struktur solnechnoj korony po liniyam ionov FeIX-FeXIII diapazona 176–207 Å v eksperimente SPIRIT/KORONAS-F // Pis'ma v Astronomicheskij zhurnal. — 2009. — Vol 35, No. 1. — P. 50–62.
2. Bejgman I. L., Bozhenkov S. A., Zhitnik I. A., Kuzin S. V., Tolstihina I. Yu., Urnov A. M. Solnechnye spektry krajnego VUF diapazona, poluchennye v hode eksperimeta SPIRIT na bortu OS KORONAS-F. Katalog linij v oblasti 280–330 Å // Pis'ma v Astronomicheskij zhurnal. — 2005. — Vol. 31, No. 1. — P. 39–58.
3. Louis E., Yakshin A. E., Tsarfati T., Bijkerk F. Nanometer interface and materials control for multilayer EUV-optical applications // Progress

- in Surface Science. — 2011. — Vol. 86. — P. 255–294.
4. Berghmans D., Hochedeza J. F., Defiseb J. M., Lecatb J. H., Niculaa B., Slemzine V., Lawrence G., Katsyiannisa A. C., Van der Linden R., Zhukova A., Clettea F., Rochusb P., Mazyb E., Thibertb T., Nicolosic P., Pelizzoc M-G., Schühled. U. SWAP onboard PROBA 2, a new EUV imager for solar monitoring // *Advances in Space Research.* — 2006. — Vol. 38, No. 8. — P. 1807–1811.
  5. Jingtao Zhu, Sika Zhou, Haochuan Li, Qiushi Huang, Zhanshan Wang, Karine Le Guen, Min-Hui Hu, Jean-Michel André, Philippe Jonnard. Comparison of Mg-based multilayers for solar He II radiation at 30.4 nm wavelength // *APPLIED OPTICS.* — 2010. — Vol. 49, No. 20. — P. 3922–3925.
  6. Haochuan Li, Sika Zhou, Qiushi Huang, Moyan Tan. Mg/B4C EUV multilayer by introducing Co as barrier layer // *Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications.* — 2011. — Vol. 7995. — P. 79951E-1–79951E-4.
  7. Jingtao Zhu, Shumin Zhang, Wenjuan Wu, Zhong Zhang, Fengli Wang, Bei Wang, Cunxia Li, Yao Xu, Zhanshan Wang, Lingyan Chen, Hongjun Zhou. Tonglin Huo. SiC/Mg multilayer reflective mirror for He-II radiation at 30.4 nm and its thermal stability // *Optoelectron.* — 2008. — P. 305–308.
  8. Maurya H., Jonnard P., Guen K. Le., Andrer J.-M., Wang, Zhu J., Dong J., Zhang Z. (3), Bridou F., Delmotte F., Hecquet C., Mahne N., Giglia A., and Nannarone S. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers // *Eur. Phys. J. B.* — 2008. — Vol. 64 — P. 193–199.
  9. Guen K. Le, Hu M.-H., Andrer J.-M., and Jonnard P., Zhou S. K., H. Ch. Li, Zhu J. T., and Wang Z. S., Meny C. Development and Interfacial Characterization of Co/Mg Periodic Multilayers for the EUV Range // *J. Phys. Chem. C.* — 2010. — Vol. 114, No. 14. — P. 6484–6490.
  10. Haochuan Li, Sika Zhou, Xiaoqiang Wang, Jingtao Zhu, Zhanshan Wang. Improved thermal stability of Mg/Co multilayer by introducing Zr barrier layer // *Proc. of SPIE.* — 2012. — Vol. 8501. — P. 85010G-1–85010G-6.
  11. Rempel' A. A. Effekty atomno-vakansionnogo uporyadocheniya v nestehiometricheskikh karbidah // *Uspehi fizicheskikh nauk.* — 1996. — Vol. 166, No. 1. — P. 33–62.
  12. Ham B., Junkaew A., Arroyave R., Park J., Zhou H.-C., D. Foley, Rios S., Wang H., Zhang X. Size and stress dependent hydrogen desorption in metastable Mg hydride films // *International journal of hydrogen energy.* — 2014. — Vol. 39. — P. 2597–607.
  13. Regina Soufli, David L. Windt, Jeff C. Robinson, Sherry L. Baker, Eberhard Spiller, Franklin J. Dollar, Andrew L. Aquila, Eric M. Gulikson, Benjawan Kjomrattanawanich, John F. Seely, Leon Golub Development and testing of EUV multilayer coatings for the Atmospheric Imaging Assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory // *Proc. of SPIE.* — 2005. — Vol. 5901. — P. 59010M-1–59010M-11.
  14. Mehanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannyh plenok / L. S. Palatnik, M. Ya. Fuks, V. M. Kosevich — Moskva: Izdatel'stvo «Nauka», 1972. — 320 p.