

УДК 539.216.2: 536.42

PACS numbers: 68.65.Ac, 64.70.Nd, 61.05.Cm, 68.60.Dv, 07.85.Fv, 61.46.-w, 81.40.Ef

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ І ВПЛИВ НАГРІВУ НА СТРУКТУРУ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙ Sb/B₄C З КРИСТАЛІЧНИМИ ШАРАМИ СУРМИ

І. А. Копилець, В. В. Кондратенко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
Харків, Україна*

Надійшла до редакції 07.06.2017

Описані особливості змін в структурі багатошарової композиції Sb/B₄C з кристалічним шаром Sb при нагріванні до 450 °С. Композиція Sb/B₄C виготовлена методом магнетронного розпилення і мала товщину шарів 7 нм (Sb) і 8,5 нм (B₄C). Дослідження проводилося за допомогою рентгенівської дифрактометрії на малих і великих кутах. Дані моделювання малокутових дифрактограм вказують на наявність перемішаних зон на межах чистих сурм'яних і B₄C шарів. Ці перемішані зони, з неоднорідним складом по товщині, при нагріванні розшаровуються та істотно зменшуються. Аморфний стан шарів B₄C і початкова текстура шарів Sb зберігаються в ході відпалів. Багатошарові періодичні композиції Sb/B₄C з періодом 15,6 нм і кристалічними шарами сурми демонструють досконалу шарувату будову до температури 350 °С.

Ключові слова: багатошарова композиція, наночасти, сурма, карбід бору, рентгенівська дифракція.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Sb/B₄C С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ СУРЬМЫ

И. А. Копылец, В. В. Кондратенко

Описаны особенности изменений в структуре многослойной композиции Sb/B₄C с кристаллическими слоями Sb при нагревании до 450 °С. Композиция Sb/B₄C изготовлена методом магнетронного распыления и имела толщины слоев 7 нм (Sb) и 8,5 нм (B₄C). Исследование проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на малых и больших углах. Данные моделирования малоугловых дифрактограмм указывают на наличие перемешанных зон на границах чистых сурьмяных и B₄C слоев. Эти перемешанные зоны, с неоднородным составом по толщине, при нагревании расслаиваются и существенно уменьшаются. Аморфное состояние слоев B₄C и начальная текстура слоев Sb сохраняются в ходе отжига. Многослойные периодические композиции Sb/B₄C с периодом 15,6 нм и кристаллическими слоями сурьмы демонстрируют совершенное слоистое строение до температуры 350 °С.

Ключевые слова: многослойная композиция, нанослои, сурьма, карбид бора, рентгеновская дифракция.

FEATURES OF FORMATION AND EFFECT OF HEATING ON THE STRUCTURE OF Sb/B₄C MULTILAYER COMPOSITION WITH THE CRYSTALLINE ANTIMONY LAYERS

I. A. Kopylets, V. V. Kondratenko

Details of structure changes in the Sb/B₄C multilayer composition with crystalline Sb layers under heating up to 450 °С are described. The Sb/B₄C composition was made by magnetron sputtering and had layers' thicknesses of 7 nm (Sb) and 8,5 nm (B₄C). The research was conducted using X-ray diffractometry at small and large angles. Computer modeling of the small-angle diffractograms indicates the presence of mixed zones at borders between the layers of pure antimony and B₄C. These mixed zones, with an inhomogeneous composition in thickness, delaminated and diminished substantially under heating. Amorphous state of the B₄C layers and the initial crystalline texture of the Sb layers saved during annealing. The Sb/B₄C multilayer periodic composition with a period of 15.6 nm, and with the layers of crystalline antimony, demonstrates the perfect stratified structure up to a temperature of 350 °С.

Keywords: multilayer composition, nanoscale layers, antimony, boron carbide, X-ray diffraction.

1. ВСТУП

Випробування показали, що багатошарові періодичні композиції (БПК) $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ мають одну з найкращих відбивну здатність в діапазоні довжин хвиль 6,7–10 нм [1, 2]. Це говорить про перспективність таких багатошарових покриттів для створення рентгено-оптичних елементів в цьому діапазоні.

Нанотовщинні багатошарові композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ є новими і малодослідженими. Питання про їхню термічну стійкість важливе для багатьох застосувань, де є інтенсивні потоки випромінювання, таких як синхротрони, плазмові джерела та інші.

В попередніх роботах [1, 3] було встановлено, що у БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ у залежності від товщини шарів сурма може бути в аморфному, або в кристалічному стані. У таких композиціях шари сурми знаходяться в кристалічному стані, якщо їхня товщина більша 5 нм. В різних структурних станах сурма має різну густину. Густина аморфної сурми — 5,3 г/см³, а таблична густина кристалічної сурми — 6,7 г/см³. Величина густини сильно впливає на відбивну здатність БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ на робочих довжинах хвиль [1].

В роботі [4] було проведено дослідження термічної стійкості і структурних змін в короткоперіодних БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ (з періодом 4,4 нм) і аморфними шарами сурми. В таких БПК вже при відпалі 200 °C розвивається шорсткість і зменшується відбивна здатність. А після 290 °C період різко зменшується (на 13,9 %) і знижується в 100 разів інтенсивність піків малокутової рентгенівської дифракції, пов'язаних з періодичністю шарів у покритті. При відпалі 290 °C в багатошаровій композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ відбувається кристалізація шарів сурми, яка й супроводжується об'ємними змінами цих шарів через значну відмінність густини аморфної та кристалічної сурми. Це призводить до пошкодження і вигинання шарів покриття, розвитку міжшарової шорсткості та до утворення сурм'яних глобул.

Тобто причиною втрати експлуатаційних характеристик багатошарових дзеркал $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з тонкими шарами була кристалізація аморфних шарів сурми та процеси пошкодження шаруватої будови, що її

супроводжували. Очевидно, слід очікувати більшої термічної стійкості БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$, якщо шари сурми будуть кристалічними вже у вихідному стані.

Задачею даної роботи було вивчити особливості змін в структурі багатошарових композицій $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з кристалічними шарами Sb при термічній дії.

2. МЕТОДИКА

Виготовлення БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ відбувалося методом прямогочного магнетронного розпилення. Два магнетрони джерела розпиляли Sb і V_4C в середовищі аргону за тиску $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Скляна підкладка кріпилася на висоті 3 см над магнетронами на карусель, яка переміщувалася над магнетронами з контрольованою швидкістю.

Відпал робився у вакуумній камері за тиску $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Зразок витримувался при кожній потрібній температурі 60 хв, після чого його охолоджували і виймали з камери для дослідження.

Рентгеноструктурні дослідження виконувалися на дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного анода за геометрії θ – 2θ . Зйомки на великих кутах здійснювалися з графітовим монохроматором перед лічильником. У зйомках на малих кутах використовувався кремнієвий монохроматор на первинному пучку, який виділяв $\text{Cu-K}\alpha_1$ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,154059$ нм. Для послаблення інтенсивних піків застосовували ослаблювач з алюмінієвої фольги.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення дослідження методом магнетронного розпилення був зроблений зразок багатошарової композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з періодом (сумою товщин шарів Sb і V_4C) 15,6 нм і кількістю періодів 10. В ньому шари сурми у кристалічному структурному стані. Підтвердженням цьому є дані рентгенівської дифрактометрії на великих кутах (рис. 1). На рис. 1 для порівняння наведено також дифрактограми БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з періодом 4,4 нм (з тонкими аморфними шарами сурми). У досліджуваному зразку на відміну від покриття $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з меншим періодом добре видно дифракційні піки. Ці піки відповідають

площинам (003) і (006) кристалічної решітки сурми. Відсутність інших дифракційних максимумів говорить про те, що кристалічна структура шарів сурми має виражену текстуру з площинами (003), паралельними поверхні покриття.

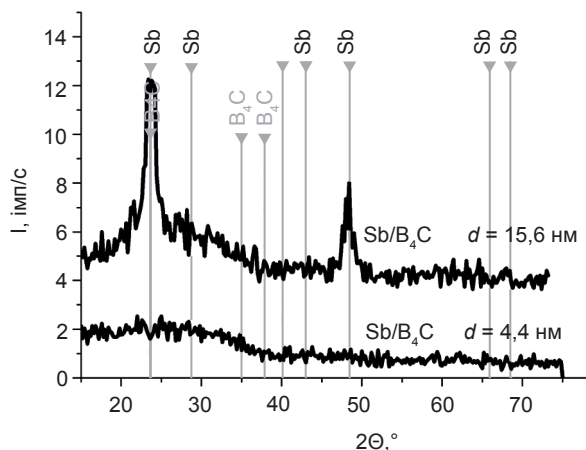


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми БПК Sb/B_4C з періодами 15,6 нм та 4,4 нм, зняті в $Cu-K\alpha$ випромінюванні. На рисунку також нанесені мітки кутів, на яких за табличними даними ICDD Powder Diffraction File повинні знаходитись піки кристалічних Sb і B_4C

Період БПК Sb/B_4C визначався за кутовим положенням піків на малокутовій рентгенівській дифрактограмі в геометрії $\Theta-2\Theta$ (рис. 2). Значна кількість дифракційних піків від шаруватої структури і те, що піки вузькі та мають симетричну форму, говорить, що композиція має високу періодичність шарів і придатна до використання у рентгенівській оптиці.

Була проведена серія годинних відпалів даної багатошарової періодичної композиції

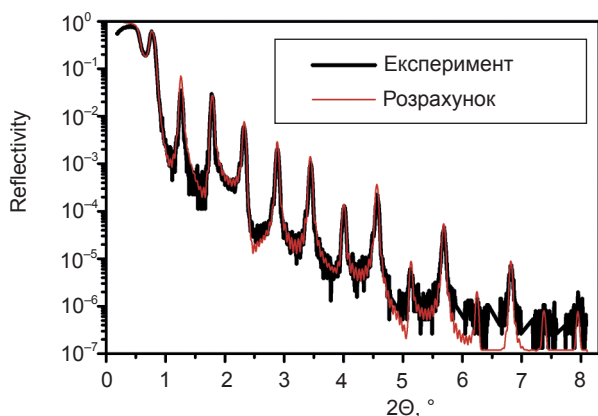


Рис. 2. Експериментальна і розрахункова малокутові рентгенівські дифрактограми БПК Sb/B_4C з періодом 15,6 нм і з кристалічними шарами Sb в $Cu-K\alpha_1$ випромінюванні

Sb/B_4C при температурах у діапазоні 100–450 °C з кроком 50 °C. Після кожного відпалу знімалась рентгенівська дифрактограма на малих і великих кутах.

На рис. 3 наведена частина цих малокутових рентгенівських дифрактограм зразка Sb/B_4C .

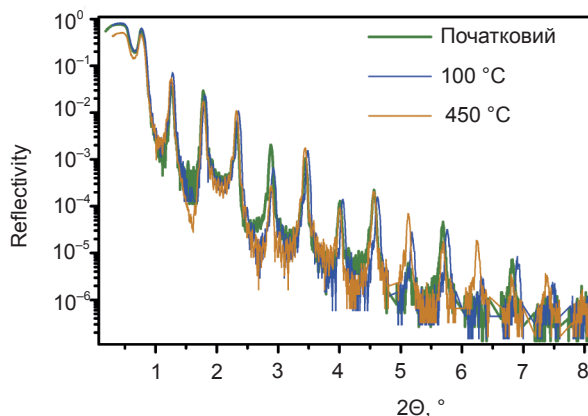


Рис. 3. Малокутові рентгенівські дифрактограми в $Cu-K\alpha_1$ випромінюванні ($\lambda = 0,154059$ нм) в геометрії $\theta-2\theta$ зразка багатошарової періодичної композиції Sb/B_4C (період 15,6 нм) у початковому стані і після відпалу при 100 та 450 °C

Як видно з рис. 3, на малокутових дифрактограмах відбувалися значні зміни співвідношення висот дифракційних піків різних порядків. Так після першого відпалу при 100 °C зменшилась висота п'ятого порядку, а висота другого і дев'ятого — зросла, при подальших відпалах зростала висота одинадцятого і тринадцятого піків і т. д. Цей перерозподіл інтенсивності гармонік свідчить, що під час відпалів змінювалось співвідношення товщин шарів, які складають кожен період [5].

На рис. 4 показано, як з температурою відпалу змінювався період БПК Sb/B_4C , визначений за положенням дифракційних піків на малокутових рентгенівських дифрактограмах.

Відпал при 100 °C призвів до зменшення періоду БПК на 0,2 нм, а при подальших відпалах величина періоду поступово повернулася до приблизно початкового значення.

Числову інформацію про деталі будови БПК дає комп'ютерне моделювання малокутових рентгенівських дифрактограм. Таке моделювання для БПК Sb/B_4C було зроблено за допомогою програми XRayCalc [6]. У цій програмі міняючи

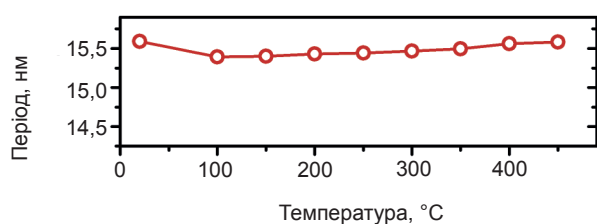


Рис. 4. Залежність величини періоду багат шарової періодичної композиції Sb/V_4C від температури відпалу

параметри моделювання (товщину шарів, щільність, шорсткість), досягаємо, щоб розрахункова дифрактограма збіглася з експериментальною. На рис. 2 наведені експериментальна і розрахункова дифрактограми після закінчення підгонки для зразка БПК Sb/V_4C у початковому стані. Добрий збіг теоретичної і експериментальної дифрактограм свідчить про близькість параметрів моделювання до реальних. За даними моделювання у досліджуваній БПК Sb/V_4C до відпалу наявні шари сурми товщиною 5,22 нм і шари V_4C товщиною 8,59 нм з густинами, близькими до табличних для кристалічної сурми ($6,7 \text{ г/см}^3$) і V_4C ($2,5 \text{ г/см}^3$) відповідно. Шорсткість меж цих шарів становить 0,4 нм. Важливою деталлю будови цієї БПК Sb/V_4C у початковому стані, виявленою моделюванням, є наявність значних (товщиною 1,8 нм) перемішаних зон на межах, де V_4C осаджувався на сурму (межі V_4C -на-Sb). Ці перемішані зони мають досить велику густину $5,1 \text{ г/см}^3$ і мають розміту межу з шарами чистої сурми (моделюються шорсткістю 1,4 нм).

Моделювання малокутових дифрактограм відпаленої БПК Sb/V_4C показало, що після першого відпалу (при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) товщина перемішаних зон значно зменшилася до 0,95 нм, а товщини шарів чистих Sb і V_4C збільшилися до 5,82 нм і 8,64 нм відповідно. При відпалах з вищими температурами перемішані зони далі плавно стоншувалися, майже повністю зникаючи після відпалу при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, а товщини шарів V_4C і Sb зростали до 9,07 нм і 6,52 нм. Саме цей процес поступового дифузійного розшарування перемішаної зони і збільшення товщини шарів чистих компонентів у кожному періоді БПК відповідальний за зміну співвідношення висот піків, яка спостерігалась на малокутових рентгенівських дифрактограмах у ході відпалів.

Виникнення перемішаних зон на межах V_4C -на-Sb у ході виготовлення БПК Sb/V_4C пов'язано з летючістю сурми — вона легко сублимує і має високий коефіцієнт розпилення. Так для досягнення зіставної швидкості розпилення при магнетронному методі на мішень сурми треба подавати іонний струм у 5 разів менший ніж на мішені Cr, Ni, Mo, Cu. Вважаємо, що при виготовленні БПК Sb/V_4C при осадженні V_4C на шар Sb спочатку відбувається перерозпилення сурми і відбувається осадження суміші атомів Sb, V і C. У міру збільшення товщини перемішаного шару концентрація сурми у ньому зменшується, і на певній стадії починає рости вже шар чистої V_4C .

Сурма не утворює сполук і не розчиняється ні в V, ні в C [7, 8]. Тому є логічним розшарування і зникнення перемішаних шарів при підвищених температурах, коли атоми компонентів стають достатньо дифузійно-рухливими. У наслідок особливостей свого формування, очевидно, перемішані зони неоднорідні за складом по глибині. Після першого відпалу (при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) розшарувалась частина перемішаної зони, збагачена сурмою, судячи з більшого нарощення товщини шарів чистої сурми. Тобто при різних температурах відпалу відбувалось розшарування перемішаних шарів різного хімічного складу і різної густини. Цим можна пояснити складну залежність періоду досліджуваної БПК Sb/V_4C від температури (рис. 4) — його зменшення і зростання на різних ділянках графіка.

При $450 \text{ }^\circ\text{C}$ руйнування багат шарової композиції Sb/V_4C не відбулося (піки на малокутових рентгенівських дифрактограмах залишаються високими). Подальші відпали були припинені із-за нетерmostійкості скла, яке використовувалося в якості підкладки.

На рис. 5 наведені дані рентгенівської дифрактометрії на великих кутах.

У зразку БПК Sb/V_4C з періодом 15,6 нм вже у початковому стані спостерігаються піки від кристалічної сурми на $2\theta = 23,7^\circ$ від кристалічних площин (003) і на $2\theta = 48,3^\circ$ від площин (006). Після відпалу до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ці піки стали дещо вищими і при подальших відпалах змінювались мало. Початкова текстура шарів сурми (003) також зберігається у ході відпалів.

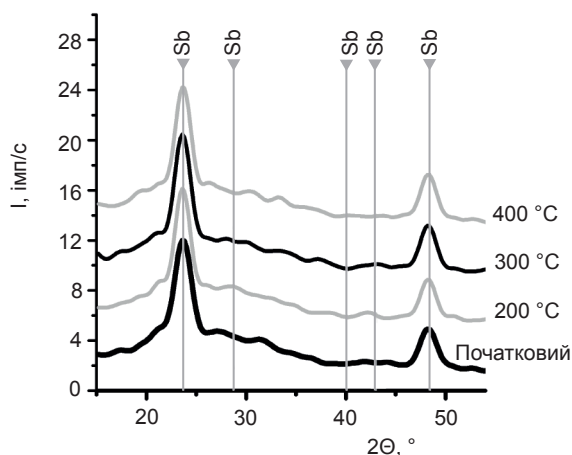


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні на великих кутах для БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ в вихідному стані і після відпалів при температурах 200 °C, 300 °C та 400 °C

4. ВИСНОВКИ

В ході роботи за допомогою рентгенівської дифрактометрії досліджені зміни в структурі багатошарових композицій $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми при нагріванні до 450 °C.

Можно зробити наступні висновки:

1. При відпалі БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми змінюється її період: до температури 100 °C період зменшується на 0,2 нм, а в інтервалі температур 100–450 °C період зростає і повертається до приблизно початкового значення. Це пов'язано з розшаруванням неоднорідних за складом перемішаних зон на межах чистих сурм'яних і B_4C шарів.

2. БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з періодом 15,6 нм і кристалічними шарами сурми здатна працювати як рентгенооптичний елемент без втрати експлуатаційних характеристик до температури 350 °C. Нагрівання до 450 °C спричинює розвиток шорсткості, можливо пов'язаний з нестійкістю скляної підкладки.

3. Попередній відпал БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми при 350 °C дозволить уникнути зміни періоду при подальшій експлуатації в умовах термічного навантаження, зберігаючи при цьому високий коефіцієнт відбиття рентгенівського дзеркала. Така обробка багатошарових рентгенівських дзеркал $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми підвищить їхню термічну стійкість при роботі у інтервалі температур до 350 °C.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kopylets I. A., Kondratenko V. V., Zubarev E. N., Voronov D. L., Gullikson E. M., Vishnyakov E. A., Ragozin E. N., Fabrication and characterization of $\text{Sb/B}_4\text{C}$ multilayer mirrors for soft X-rays // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 307. — P. 360–364.
2. Вишняков Е. А., Лугинин М. С., Пирожков А. С., Рагозин Е. Н. Аперриодические многослойные зеркала нормального падения в области $\lambda < 13$ нм // *Труды 53-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук»*. Часть II. Общая и прикладная физика. — М.: МФТИ, 2010. — С. 232–234.
3. Вишняков Е. А., Воронов Д. Л., Gullikson E. M., Кондратенко В. В., Копылец И. А., Лугинин М. С., Пирожков А. С., Рагозин Е. Н., Шатохин А. Н. «Многослойные зеркала нормального падения на основе $\text{Sb/B}_4\text{C}$ для диапазона $80 \text{ \AA} < \lambda < 120 \text{ \AA}$ » // *Квант. электроника*. — 2013. — Т. 43, № 7. — С. 666–673.
4. Копылец И. А., Зубарев Е. М., Кондратенко В. В., Севрюкова В. А. Зміни у структурі багатошарових плівкових наноконпозицій $\text{Sb/B}_4\text{C}$ при нагріві до 360 °C // *Металлофиз. новейшие технол.* — 2016. — Т. 38, № 7. — С. 911–921.
5. Montcalm C., Sullivan B. T., Pepin H., Dobrowolski J. A., Sutton M. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // *Applied optics*. — 1994. — Vol. 33, No. 10. — P. 2057–2068.
6. <http://sci-progs.com/>
7. Okamoto H. B-Sb (Boron-Antimony) // *Journal of Phase Equilibria*. — 1991. — Vol. 12. — No. 3. — P. 391–393.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.

REFERENCES

1. Kopylets I. A., Kondratenko V. V., Zubarev E. N., Voronov D. L., Gullikson E. M., Vishnyakov E. A., Ragozin E. N., Fabrication and characterization of $\text{Sb/B}_4\text{C}$ multilayer mirrors for soft X-rays // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 307. — P. 360–364.

2. Vishnyakov E. A., Luginin M. S., Pirozhkov A. S., Ragozin E. N. Aperiodicheskie mnogoslojnye zerkala normal'nogo padeniya v oblasti $\lambda < 13$ nm // Trudy 53-j nauchnoj konferencii MFTI «Sovremennye problemy fundamental'nyh i prikladnyh nauk». Chast' II. Obschaya i prikladnaya fizika. — M.: MFTI, 2010. — P. 232–234.
3. Vishnyakov E. A., Voronov D. L., Gullikson E. M., Kondratenko V. V., Kopylets I. A., Luginin M. S., Pirozhkov A. S., Ragozin E. N., Shatohin A. N. «Mnogoslojnye zerkala normal'nogo padeniya na osnove Sb/B₄C dlya diapazona 80 Å < l < 120 Å» // Kvant. elektronika. — 2013. — Vol. 43, No. 7. — P. 666–673.
4. Kopylets I. A., Zubarev S. M., Kondratenko V. V., Sevryukova V. A. Zmini u strukture bagatosharovih plivkovih nanokompozicij Sb/B₄C pri nagrivi do 360 °C // Metallofiz. novejshe tehnol. — 2016. — Vol. 38, No. 7. — P. 911–921.
5. Montcalm C., Sullivan B. T., Pepin H., Dobrowolski J. A., Sutton M. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // Applied optics. — 1994. — Vol. 33, No. 10. — P. 2057–2068.
6. <http://sci-progs.com/>
7. Okamoto H. B-Sb (Boron-Antimony) // Journal of Phase Equilibria. — 1991. — Vol. 12. — No. 3. — P. 391–393.
8. Diagrammy sostoyaniya dvoynyh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 t.: T. 1 / Pod obsch. red. N. P Lyakisheva. — M.: Mashinostroenie, 1996. — 992 p.