

МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИИ W/B₄C С ПЕРИОДОМ 1,35 НМ

И.А. Копылец

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 20.02.2012

Рассмотрены процессы взаимодействия, происходящие в многослойных рентгеновских зеркалах W/B₄C с периодом 1,35 нм, при изготовлении и нагреве. Произведено сравнение их с процессами в многослойных периодических композициях W/B₄C с периодом 2,5 нм. Исследование производилось с помощью рентгенодифрактометрического и электронномикроскопического методов. Установлено, что термическая стойкость многослойных зеркал W/B₄C зависит от толщины слоев B₄C. Образование боридов вольфрама в зеркалах с периодом 1,35 нм начинается при температуре 500 °С, что на 100 °С меньше чем в образцах с периодом 2,5 нм. Разрушение слоистости происходит в результате объединения вольфрам-содержащих слоев в глобулы при 800 °С.

Ключевые слова: многослойная периодическая композиция, вольфрам, карбид бора, многослойные рентгеновские зеркала, рентгеновская дифрактометрия, термическая стойкость.

Розглянуті процеси взаємодії, що відбуваються в багатошарових рентгенівських дзеркалах W/B₄C з періодом 1,35 нм, при виготовленні і нагріві. Зроблене порівняння їх з процесами в багатошарових періодичних композиціях W/B₄C з періодом 2,5 нм. Дослідження виконано за допомогою рентгенодифрактометричного і електронномікроскопічного методів. Встановлено, що термічна стійкість багатошарових дзеркал W/B₄C залежить від товщини шарів B₄C. Утворення боридів вольфраму в дзеркалах з періодом 1,35 нм починається при температурі 500 °С, що на 100 °С менше ніж у зразках з періодом 2,5 нм. Руйнування шаруватості відбувається в результаті об'єднання шарів, які містять вольфрам, у глобули при 800 °С.

Ключові слова: багатошарова періодична композиція, вольфрам, карбід бору, багатошарові рентгенівські дзеркала, рентгенівська дифрактометрія, термічна стійкість.

Interaction processes taking place in the W/B₄C multilayer x-ray mirrors with a period of 1.35 nm upon making and heat treatment are considered. They are compared with the processes in W/B₄C multilayer periodic compositions with a period of 2.5 nm. The study was performed with using of x-ray diffractometry and electron microscopy. High-temperature stability of W/B₄C multilayer mirrors was ascertained to depend on thickness of the B₄C layers. Formation of tungsten borides in the 1.35 nm mirrors begins at the temperature of 500 °C that is 100 °C lower than it is for the specimens with a period of 2.5 nm. Destruction of the lamination occurs as a result of merging of tungsten-containing layers into globules at 800 °C.

Keywords: multilayer periodic composition, tungsten, boron carbide, multilayer x-ray mirrors, x-ray diffractometry, high-temperature stability.

ВВЕДЕНИЕ

Изготовление многослойных покрытий для рентгеновских зеркал с толщиной слоев меньше 1 нм является сложной технологической задачей [1, 2]. Однако переход к многослойным рентгеновским зеркалам (МРЗ) с периодом (сумой толщин повторяемой пары слоев разных материалов), меньшим традиционного 3 – 25 нм, позволил бы увеличить пространственное и дифракционное разрешение спектральных приборов без потери светосилы [3], а в изображающих схемах увеличил

бы рабочие углы и уменьшил бы аберрации [4].

Особый интерес представляют МРЗ с периодом 1,28 – 1,35 нм. Во-первых, именно такой период должны иметь многослойные зеркала-поляризаторы электромагнитного излучения с энергией кванта близкой к 700 эВ, необходимые для исследования ферромагнетиков в приборах на основе эффекта Фарадея. Создание таких зеркал-поляризаторов, работающих под углом Брюстера, позволит проводить магнитооптические исследования в

самом чувствительном и информативном диапазоне длин волн [5, 6]. Изображающая оптика нормального падения в диапазоне длин волн 2,4 – 2,7 нм, входящем в диапазон “водяного окна”, также требует высокоотражающих МРЗ с периодом 13,5 нм. В-третьих, в спектрометрах для рентгеновского флуоресцентного анализа широко применяются кристаллы солей фталевой кислоты RbAP и TAP, имеющие периоды $\approx 1,3$ нм. МРЗ с таким же периодом можно поставить в прибор, не подвергая его переделке. Становится возможным сочетание в одном приборе МРЗ и органического кристалла с использованием преимуществ каждого типа дифракционных элементов. RbAP, TAP превосходят МРЗ в разрешающей способности. Преимуществами МРЗ по сравнению с RbAP, TAP являются большая стойкость (и к деградации во времени, и к внешним воздействиям), гибкость в задании величины периода и потенциально большая отражательная способность.

МРЗ с периодами большими 1,7 нм имеют коэффициенты отражения существенно более высокие чем у молекулярных кристаллов [7, 8]. Достижению таких же результатов для МРЗ с периодами 1,3 нм препятствует недостаточная изученность особенностей формирования МРЗ с малыми периодами. Малоизученным остается и поведение этих структур при высоких температурах. Стойкость МРЗ со столь малыми толщинами слоев не очевидна из-за высокой фазовой неравновесности системы, которую представляет МРЗ (большой градиент концентраций, малые диффузионные пути для перемешивания и т.д.). Раньше в работе [9] получены подробные данные о фазовых превращениях при отжиге в МРЗ W/V₄C с периодом 2,5 нм. Очевидно, что процессы, происходящие в МРЗ W/V₄C с периодом 1,35 нм при нагреве, будут схожи. Но то, насколько температура, при которой проходят эти процессы, зависит от толщины слоев, будут ли какие-то особенности, остается неясным. Неизвестно и насколько стойкой окажется новая структура.

В данной работе изучались особенности межслоевого взаимодействия при изготовлении методом магнетронного напыления и поведения под термической нагрузкой МРЗ W/V₄C с периодом 1,35 нм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые в данной работе многослойные покрытия наносились методом магнетронного напыления путем поочередного перемещения подложки над распыляемыми мишенями W и V₄C. Подложками являлись стандартные полированные пластины монокристаллического кремния. Распыление производилось в среде Ag при давлении $1,8 \cdot 10^{-3}$ мм. рт.ст. Изготовленные образцы МРЗ W/V₄C отжигались в печи в вакуумной камере ВУП-5 при давлении не выше $1 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. При каждой температуре образцы выдерживались 1 час, после чего охлаждались и подвергались рентгенодифрактометрическим исследованиям: снималась малоугловая дифрактограмма в геометрии Θ -2 Θ в Cu-K α излучении и дифрактограмма на больших углах со смещением образца от положения Θ на Δ для подавления интенсивных пиков монокристаллической кремниевой подложки. По положению малоугловых пиков рассчитывался период многослойной структуры и коэффициент отражения (отношение высоты пика первого порядка к интенсивности падающего пучка). По данным на больших углах оценивался фазовый состав и структурное совершенство слоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Уже сразу после изготовления МРЗ W/V₄C с периодом $H = 13,5$ нм не являются композицией чередующихся слоев чистого вольфрама и карбида бора, поскольку в этой системе наблюдается межслоевое взаимодействие. В пользу этого предположения говорят следующие факты. Период изготовленного зеркала всегда меньше ожидаемого, который рассчитывается из заранее определенных скоростей осаждения W и V₄C. Это различие составляет 0,23 нм. Плотность W-содержащих слоев, определенная из моделирования малоугловых рентгеновских спектров существенно меньше плотности пленки чистого вольфрама ($18,4 \text{ г/см}^3$) и составляет $13,4 \pm 0,7 \text{ г/см}^3$. Таким образом, МРЗ W/V₄C с периодом 13,5 нм можно представить как композицию с чередующимися слоями провзаимодействовавшего вольфрама и слоями V₄C.

О высокой гладкости и степени периодичности слоев исследуемой многослойной композиции свидетельствует наличие интенсивных пиков на малоугловой дифрактограмме в жестком рентгеновском излучении (рис. 1), наблюдаемых до 13° (в 2θ). Коэффициент отражения $R = 44\%$ отличается от теоретического (79,7%) и ограничивается шероховатостью слоев, которая по результатам моделирования равна 0,285 нм. Эта шероховатость задается шероховатостью подложек, применяемых в данной работе. Влияние неровностей границ раздела слоев на отражательную способность МРЗ описывается фактором Дебая-Валлера и является экспоненциальной зависимостью отношения шероховатости к периоду [4].

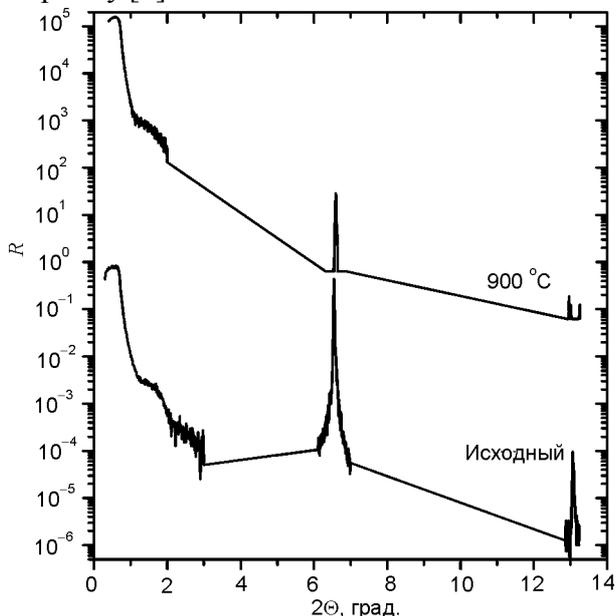


Рис. 1. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодом 1,35 нм в исходном состоянии и после отжига при 900 °С. Фон между пиками не показан.

Это определяет большую чувствительность к одной и той же шероховатости коэффициента отражения короткопериодных МРЗ чем длиннопериодных и приводит к резкому снижению отражательной способности при уменьшении периода (рис. 2). Кроме того, при уменьшении периода начинает сказываться появление несплошностей слоев, что увеличивает шероховатость и еще больше уменьшает R . МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодом 13,5 нм находится на середине спада зависимости $R(H)$. Тем не менее отражательная способность (44%) позволяет использовать его в ряде применений.

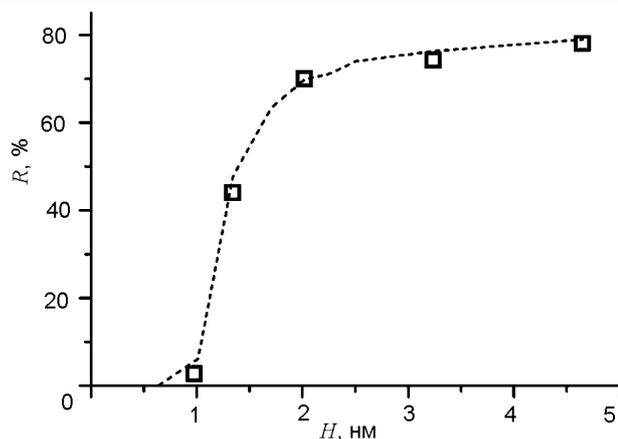


Рис. 2. Точки – экспериментально измеренная зависимость коэффициента отражения $\text{Cu-K}\alpha$ излучения ($\lambda = 0,154$ нм) в первом дифракционном максимуме от периода МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$. Пунктирная линия – расчетный коэффициент отражения МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ при шероховатости слоев 0,285 нм и плотности вольфрамовых слоев 13,4 г/см³.

На рис. 1 приведена дифрактограмма МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодом 1,35 нм в исходном состоянии и после отжига при 900 °С. Видно уменьшение высоты пиков, свидетельствующее о разрушении слоистой структуры. График зависимости коэффициента отражения от температуры (рис. 3) иллюстрирует, как менялось совершенство структуры МРЗ с отжигом. Контроль коэффициента отражения при отжиге позволяет проследить изменение гладкости межслоевых границ, момент разрушения слоистости. Такой график является также одной из рабочих характеристик МРЗ.

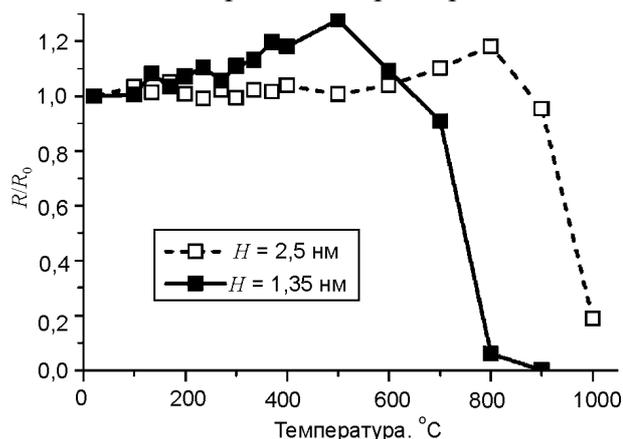


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения $\text{Cu-K}\alpha$ излучения в первом дифракционном максимуме, нормированного на его исходную величину, от температуры отжига для МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодами 1,35 нм и 2,5 нм.

Как следует из рис. 3, до достаточно высоких температур (600 °С) МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодом 1,35 нм вполне работоспособно, сохра-

няет высокую периодичность слоев и коэффициент отражения. Однако в сравнении с МРЗ W/B_4C с периодом 2,5 нм резкое снижение отражательной способности наступает при температуре на 200°C ниже (при 750 °C).

В работе [10] авторами сделана попытка проследить фазовые изменения в МРЗ W/B_4C с периодом 1,37 нм при отжиге путем рентгеноструктурного анализа. В этих опытах на фоне гало от аморфных исходных материалов появление новых пиков наблюдалось только после 900 °C. По этим пикам был определен конечный продукт химического взаимодействия исходных слоев – богатые бором соединения W-B. Промежуточные стадии фазовых превращений при более низких температурах выявлены не были.

В данной работе проведено аналогичное исследование. Получены близкие рентгеновские дифрактометрические кривые (см. рис. 4). Сравнение этих данных с аналогичными зависимостями для МРЗ W/B_4C с пери-

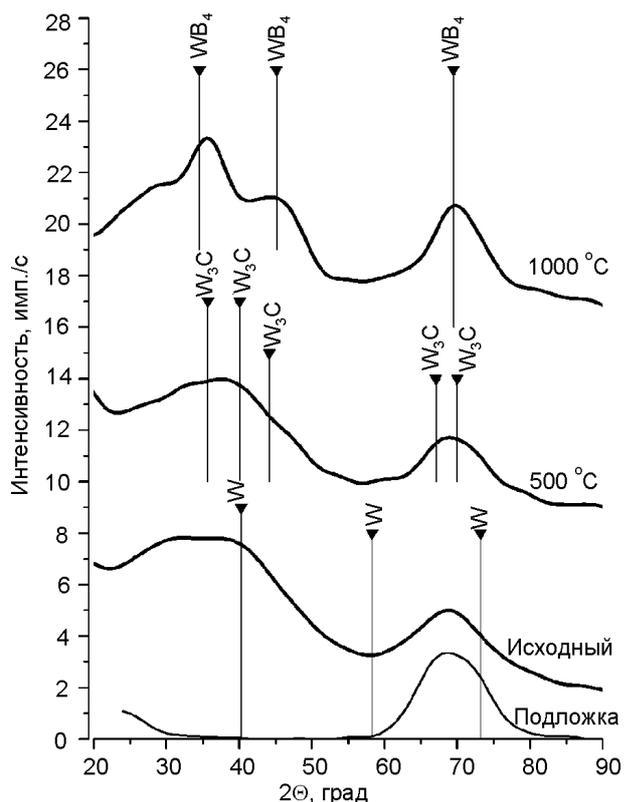


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы в $Cu-K_{\alpha}$ излучении образца МРЗ W/B_4C с периодом 13,5 нм в исходном состоянии и после отжига при 500 °C и 1000 °C. Дифрактограммы последовательно перенесены вверх для удобства их сравнения.

одом 2,5 нм [9] (рис. 5) показывает, что они очень схожи. В отличие от образца с периодом 1,35 нм в МРЗ W/B_4C с периодом 2,5 нм,

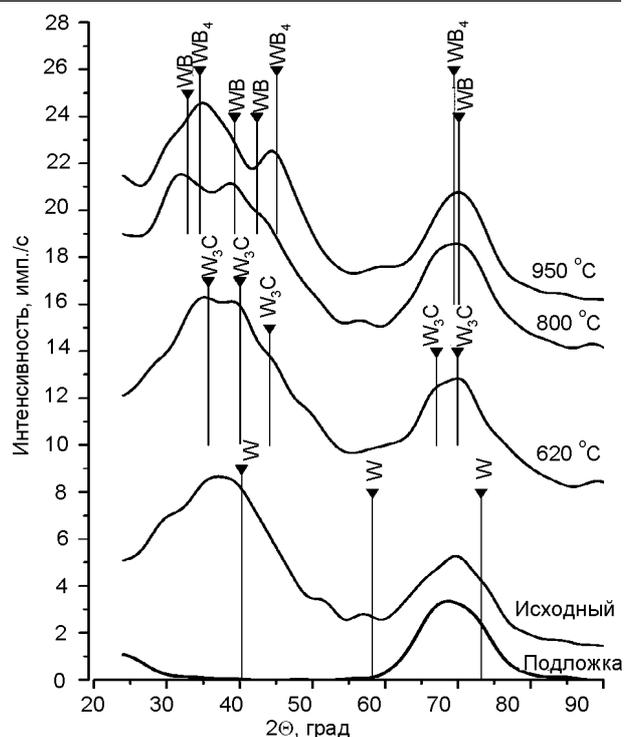


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы в $Cu-K_{\alpha}$ излучении образца МРЗ W/B_4C с периодом 2,5 нм в исходном состоянии и после отжига при 620 °C, 800 °C и 950 °C [9].

слои более толстые, образуют большие ОКР, в следствие чего пики кристаллических фаз менее размытые и легче идентифицируются, что позволило выявить более низкотемпературные фазы. Как показано в работе [9], по данным рентгеноструктурного фазового анализа МРЗ W/B_4C с периодом 2,5 нм при отжиге в температурном интервале 100 – 600 °C образуются карбиды вольфрама, прежде всего W_3C , а при отжиге при более высоких температурах происходит образование боридов вольфрама (сначала богатых вольфрамом W_2B , WB , потом – бором W_2B_5 , WB_4). Дифрактограммы МРЗ W/B_4C с периодом 1,35 нм имеют вид близкий к соответствующим дифрактограммам для МРЗ W/B_4C с периодом 2,5 нм, однако линии фаз выражены слабее и они шире. Четко идентифицируется конечный продукт химических превращений на дифрактограмме после отжига при 1000 °C – богатые бором бориды вольфрама, как и в МРЗ с периодом 2,5 нм. Поэтому не смотря на то, что однозначно расшифровать дифрактограммы для МРЗ W/B_4C с периодом 1,35 нм не удалось, опираясь на расшифрованные данные для образца с периодом 2,5 нм, можно утверждать, что в нем идут такие же последова-

тельные процессы карбидо- и боридо-образования, но при более низких температурах. Подтверждением этому служит и большая схожесть хода зависимостей периода от температуры для образцов с периодом 1,35 нм и 2,5 нм. Зависимость периода МРЗ W/B₄C с периодом $H = 2,5$ нм от температуры отжига имеет вид кривой с максимумом при 600 °С (см. рис. 6): начиная с 120 °С, до 600 °С период растет на 1,7%. Такой рост объема пленки связан с образованием соединения W₃C. Затем происходит уменьшение периода приблизительно до исходной величины, которое сопровождается вытеснением углерода бором из соединений с W и образованием боридов вольфрама. В отличие от МРЗ с периодом 2,5 нм в зеркалах с периодом 1,35 нм максимальное увеличение периода достигает только 1,3%, и уменьшение периода начинается при температуре на 100 °С ниже.

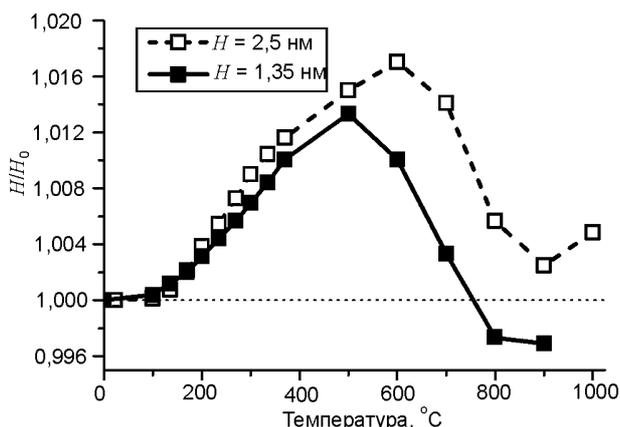


Рис. 6. Зависимость периода, нормированного на его исходную величину, от температуры отжига для МРЗ W/B₄C с периодами 2,5 нм и 1,35 нм.

Электронно-микроскопическое исследование (рис. 7) показывает, что причиной потери отражательной способности и разрушения слоистости в МРЗ W/B₄C с периодом 1,35 нм при нагреве, как и в МРЗ с периодом 2,5 нм, является агломерация вольфрам-содержащих слоев с образованием глобул. Однако в случае МРЗ с периодом 1,35 нм глобулы образуются уже после отжига при 800 °С (см. рис. 7).

То, что разрушение многослойной структуры происходит при температуре на 200 °С ниже, чем в МРЗ W/B₄C с периодом 2,5 нм, предположительно связано с меньшей толщиной слоев В₄С. При этом атомам вольф-

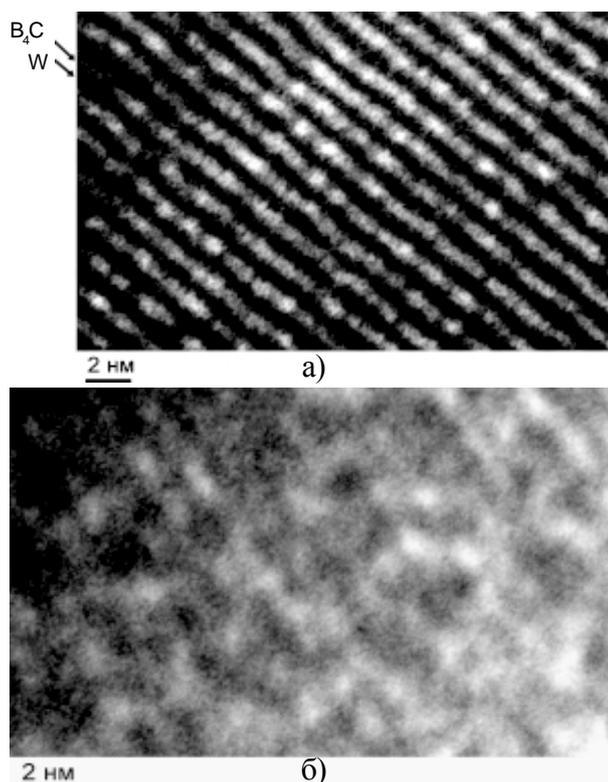


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца МРЗ W/B₄C с периодом 1,35 нм в исходном состоянии (а) и после отжига при 800 °С (б).

рамсодержащего слоя требуется преодолеть меньший путь, чтобы собраться в глобулы, разрушающие слоистость. Поэтому для процесса глобулообразования требуется более низкая их подвижность, а, следовательно, и температура. При меньшей толщине в слоях В₄С также больше несплошностей, облегчающих коагуляцию вольфрам-содержащих слоев.

Для проверки предположения о связи температуры разрушения с толщиной слоев В₄С был изготовлен и отожжен образец МРЗ W/B₄C с увеличенной толщиной слоев В₄С (3,5 нм). Его малоугловая дифрактограмма в исходном состоянии и после отжига на 1000 °С приведена на рис. 8. После отжига до 1000 °С этот образец, в отличие от МРЗ с периодом 2,5 нм, не разрушается: коэффициент отражения в первом порядке остался на уровне исходного и пики прослеживаются примерно до 12 градусов. Рентгеновский фазовый анализ показал, что при температуре 1000 °С у образца с увеличенным слоем В₄С еще не наблюдается четких линий боридов вольфрама, которые появляются при образовании глобул, по величине превышающих период образца. При дальнейшем увеличении

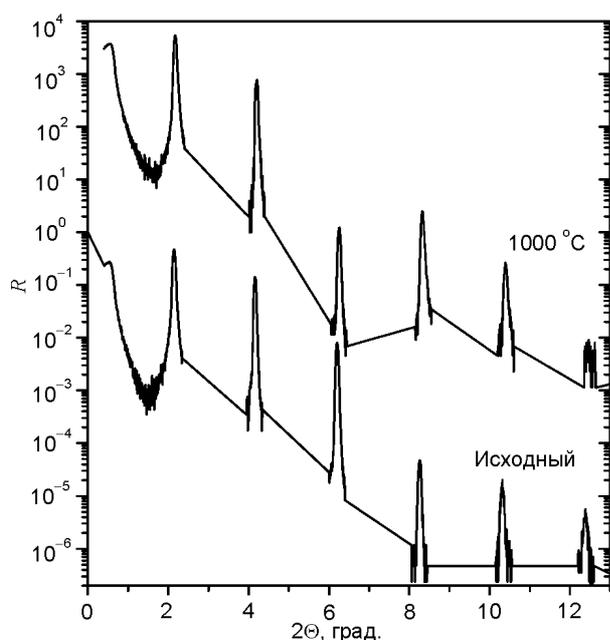


Рис. 8. Малоугловая рентгеновская дифрактограмма в $\text{Cu-K}\alpha$ излучении образца МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с увеличенной до 3,5 нм толщиной слоев B_4C в исходном состоянии и после отжига при 1000 °С.

температуры до 1150 °С и это МРЗ разрушается – исчезает слоистая структура, происходит резкое падение коэффициента отражения. Таким образом, в образце с увеличенным слоем B_4C термическая стойкость выросла приблизительно на сто градусов, что подтверждает связь термической устойчивости МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с толщиной слоев B_4C .

ВЫВОДЫ

В работе продемонстрирована возможность создания МРЗ $\text{W/B}_4\text{C}$ с периодом 13,5 нм, высокое геометрическое совершенство многослойной композиции с отражательной способностью, обеспечивающей их практическое применение. МРЗ представляет собой чередующиеся слои B_4C и W -содержащие слои с плотностью 13,4 г/см³.

Как и ожидалось МРЗ с периодом 1,35 нм более чувствительны к нагреву и разрушаются при температуре ниже на 200 °С, чем МРЗ с периодом 2,5 нм. Все промежуточные фазовые превращения также протекают в них при более низких температурах. Однако они достаточно стойки для большинства применений и могут подвергаться термическим нагрузкам с температурой до 500 °С, что существенно выше того, что могут выдержать традиционно применяемые RbAP , TiAP и т.п.

Механизм разрушения связан со взаимодействием W и B_4C , в результате которого в слоях B_4C формируются несплошности, а W -содержащие слои образуют глобулы. В итоге разрушается слоистая структура. Установлено, что термическая стойкость МРЗ $\text{W-B}_4\text{C}$ зависит от толщины слоя B_4C . МРЗ $\text{W-B}_4\text{C}$ с периодом 1,3 нм (толщина слоев B_4C 0,7 нм) разрушаются при 800 °С, МРЗ с периодом 2,5 нм (толщина слоев B_4C 1,5 нм) – при 1000 °С, МРЗ с периодом 4,3 нм (толщина слоев B_4C 3,5 нм) – при 1150 °С. Чем толще слои B_4C , тем композиция более устойчива к тепловым нагрузкам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eriksson F., Johansson G.A., Hertz H.M., Gulliksson E.M., Kreissig U., Birch J. 14.5% near-normal incidence reflectance of Cr/Sc x-ray multilayer mirrors for the water window//Optics Letters. – 2003. – Vol. 28, No. 24. – P. 2494-2496.
2. Walton C.C., Thomas G. and Kortright J.B. X-ray optical multilayers: microstructure limits on reflectivity at ultra-short periods//Acta Metallurgica. – 1998. – Vol. 46, No. 11. – P. 3767-3775.
3. Вайнер Ю.А., Ключенков Е.Б., Пестов А.Е., Прохоров К.А., Салашенко Н.Н., Фраерман А.А., Чернов В.В., Чхало Н.И. Многослойные рентгеновские зеркала на основе $\text{W/B}_4\text{C}$ с ультракороткими ($d = 0.7 - 1.5$ nm) периодами//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – Т. 1, № 1. – С. 7-12.
4. Виноградов А.В., Брытов И.А., Грудский А.Я. и др. Зеркальная рентгеновская оптика/Под ред. А.В. Виноградова. – Л.: Машиностроение. Ленинградское отд-ние, 1989. – 463 с.
5. Kortright J.B., Rice M., Carr R. Soft-x-ray Faraday rotation at $\text{FeL}_{2,3}$ edges//Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 15. – P. 10240-10243.
6. Yimei Zhu Modern techniques for characterizing magnetic materials. – Kluwer Academic Publishers, 2005. – 600 p.
7. Platonov Yu., Gomez L., Broadway D. Status of small d-spacing X-ray multilayer development at Osmic//Proceedings of SPIE. – 2002. – Vol. 4782. – P. 152-159.
8. Kopylets I.A., Baturin A.A., Mikhailov I.F. Multilayer X-ray mirrors $\text{Mo-B}_4\text{C}$ – new crystals-analyzers for wavelength range of 5 to 12 Å//Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 3. – P. 392-394.

9. Копылец И.А., Зубарев Е.Н., Кондратенко В.В., Ананьев К.А. Структурно-фазовые превращения в многослойных периодических композициях W-B₄C с периодом 2,5 нм при нагреве//Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 182-187.
10. Siffalovic P., Jergel M., Chitu L., Majkova E. et al. Interface study of a high-performance W/B₄C X-ray mirror//J. Appl. Cryst. – 2010. – Vol. 43. – P. 1431–1439.
5. Kortright J.B., Rice M., Carr R. Soft-x-ray Faraday rotation at FeL_{2,3} edges//Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 51, № 15. – P. 10240-10243.
6. Yimei Zhu Modern techniques for characterizing magnetic materials. – Kluwer Academic Publishers, 2005. – 600 p.
7. Platonov Yu., Gomez L., Broadway D. Status of small d-spacing X-ray multilayer development at Osmic//Proceedings of SPIE. – 2002. – Vol. 4782. – P. 152-159.
8. Kopylets I.A., Baturin A.A., Mikhailov I.F. Multilayer X-ray mirrors Mo-B₄C – new crystals-analyzers for wavelength range of 5 to 12 Å// Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, № 3. – P. 392-394.

LITERATURA

1. Eriksson F., Johansson G.A., Hertz H.M., Gullikson E.M., Kreissig U., Birch J. 14.5% near-normal incidence reflectance of Cr/Sc x-ray multilayer mirrors for the water window//Optics Letters.– 2003. – Vol. 28, No. 24. P. 2494-2496.
2. Walton C.C., Thomas G. and Kortright J.B. X-ray optical multilayers: microstructure limits on reflectivity at ultra-short periods//Acta Metallurgica.–1998. –Vol. 46, No. 11. –P. 3767-3775.
3. Vajner Yu.A., Klyuenkov E.B., Pestov A.E., Prohorov K.A., Salaschenko N.N., Fraerman A.A., Chernov V.V., Chhalo N.I. Многослойные рентгеновские зеркала на основе W/B₄C с ультракороткими ($d = 0.7 - 1.5$ nm) периодами//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – Т. 1, № 1. – С. 7-12.
4. Vinogradov A.V., Brytov I.A., Grudskij A.Ya. i dr. Zerkalnaya rentgenovskaya optika/Pod red. A.V. Vinogradova. – L.: Mashinostroenie. Leningradskoe otd-nie, 1989. – 463 s.
9. Kopylets I.A., Zubarev E.N., Kondratenko V.V., Ananьев K.A. Структурно-фазовые превращения в многослойных периодических композициях W-B₄C с периодом 2,5 нм при нагреве//Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 2. – С. 182-187.
10. Siffalovic P., Jergel M., Chitu L., Majkova E. et al. Interface study of a high-performance W/B₄C X-ray mirror//J. Appl. Cryst. – 2010. – Vol. 43. – P. 1431-1439.