

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ W-B₄C С ПЕРИОДОМ 2,5 НМ ПРИ НАГРЕВЕ

И.А. Копылец, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко, К.А. Ананьев

*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 15.06.2011

В работе рентгеноструктурными и электронномикроскопическими методами изучались изменения в структуре и фазовом составе многослойной пленочной композиции, состоящей из чередующихся слоев W и B₄C с толщиной бислоя 2,5 нм, при нагреве в вакууме в диапазоне температур 100 – 1000 °С. Обнаружено, что в многослойном покрытии W-B₄C при отжиге происходят следующие фазовые превращения: до 600 °С образуются карбиды вольфрама (прежде всего W₃C), свыше 600 °С карбиды замещаются боридами W₂B и WB, а при температуре выше 950 °С образуются WB₄ и W₂B₅. Эти превращения сопровождаются объемными изменениями: толщина слоев B₄C уменьшается, а толщина W-содержащих слоев возрастает так, что при отжиге до 1000 °С доля W-содержащего слоя в периоде увеличивается от 0,38 до 0,51. При этом величина периода до 600 °С увеличивается на 1%, а при дальнейшем нагреве возвращается к приблизительно прежней величине. При 950 – 1000 °С происходит разрушение многослойной структуры.

Ключевые слова: многослойная периодическая композиция, вольфрам, карбид бора, фазовые превращения, рентгеновская дифрактометрия.

У роботі рентгеноструктурними й електронномікроскопічними методами вивчалися зміни в структурі і фазовому складі багатошарової плівкової композиції, яка складалася з почергових шарів W і B₄C, з товщиною бшара (періоду) 2,5 нм, при нагріві у вакуумі в діапазоні температур 100 – 1000 °С. Виявлено, що в багатошаровому покритті W-B₄C при відпалі відбуваються наступні фазові перетворення: до 600 °С утворюються карбіди вольфраму (передусім W₃C), вище 600 °С карбіди заміщаються боридами W₂B і WB, а при температурі вище 950 °С утворюються WB₄ і W₂B₅. Ці перетворення супроводжуються об’ємними змінами: товщина шарів B₄C зменшується, а товщина шарів, які містять W, зростає так, що при відпалі до 1000 °С доля в періоді шару, що містить W, збільшується від 0,38 до 0,51. При цьому величина періоду до 600 °С збільшується на 1%, а при подальшому нагріві повертається до приблизно колишньої величини. При 950 – 1000 °С відбувається руйнування багатошарової структури.

Ключові слова: багатошарова періодична композиція, вольфрам, карбід бору, фазові перетворення, рентгенівська дифрактометрія.

Heating-generated changes of the structure and phase composition of multilayers, consisting of alternating W and B₄C layers with the bilayer thickness (period) of 2.5 nm, were studied by X-ray scattering and electron microscopy in the temperature range of 100 – 1000 °C. Phase transformations were found to occur in the W-B₄C multilayer coatings as follows: the tungsten carbides (most W₃C) formed below 600 °C, above 600 °C the carbides were substituted by the W₂B and WB borides, and at a temperature over 950°C WB₄ and W₂B₅ appeared. These transformations were accompanied by volume changes: the thickness of B₄C layers decreased, and the thickness of W-containing layers increased. The W-containing layer fraction in the period increased from 0,38 to 0,51 after 1000 °C annealing. The period of the multilayers expanded by 1% after 600 °C annealing, and it went back to its initial value at further heating. Destruction of the multilayer structure happened at 950 – 1000 °C.

Keywords: multilayer periodic composition, tungsten, boron carbide, phase transformations, x-ray diffractometry.

ВВЕДЕНИЕ

Структурно-фазовые превращения в многослойных рентгеновских зеркалах при нагреве находились в центре внимания исследова-

телей с момента начала работ по созданию зеркал. Это связано с тем, что многослойные пленочные композиции, которые лежат в основе рентгеновских зеркал, представляют

собой фазово-неравновесные системы. Кроме того, нередко эксплуатация зеркал происходит при повышенных температурах, что сопровождается изменением их характеристик в результате структурно-фазовых превращений. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по исследованию термической стойкости, механизмов разрушения рентгеновских зеркал, в которых слабопоглощающими слоями являются либо кремний [1, 2], либо углерод [3, 4]. Данных о процессах, происходящих при нагреве в многослойных покрытиях на основе карбида бора мало. Они не позволяют сделать однозначный вывод о происходящих структурно-фазовых превращениях.

В данной работе ставилась задача изучить структурно-фазовые превращения и механизм разрушения многослойных периодических композиций (МПК) $W-B_4C$ с периодом (толщиной одного бислоя) 2,5 нм при нагреве. Выбор пары материалов $W-B_4C$ обусловлен перспективностью применения зеркал на её основе в диапазоне длин волн 0,1 – 1,2 нм. В этой части спектра важно использовать покрытия зеркал с толщиной слоев менее 1,5 нм, что позволяет иметь большие рабочие углы, меньшие aberrации, а в спектральных приборах меньший фон и лучшее разрешение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые многослойные покрытия изготавливались методом магнетронного распыления на подложки из полированного монокристаллического кремния и особогладкого стекла (с шероховатостью 0,3 – 0,4 нм). Мишени W и B_4C распылялись в среде аргона при давлении $1,3 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Были изготовлены образцы МПК $W-B_4C$ с периодом 2,5 нм и долей сильнопоглощающего слоя в периоде 0,38.

Отжиг образцов в диапазоне температур 100 – 1000 °С производился в печи в вакуумной камере ВУП-5. При каждой температуре образец отжигался в течение 1 часа, после чего охлаждался и вынимался на воздух для исследования.

С помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М в $Cu-K_\alpha$ излучении изме-

рялся период МПК (малоугловые съемки) и осуществлялся контроль фазового состава после каждого отжига. По спектрам малоугловой дифракции путем математического моделирования с использованием программы IMD [5] определялись толщины слоев, составляющих МПК. Электронно-микроскопические изображения поперечных срезов получены в микроскопе ПЭМ-У.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены картины малоугловой рентгеновской дифракции для МПК $W-B_4C$ с периодом 2,5 нм. Такие спектры позволяют получить информацию о периоде МПК и толщинах составляющих слоев. Период определялся по угловым положениям пиков согласно уравнению Брегга с учетом преломления, а соотношение высот пиков различных порядков отражения позволяет установить соотношение толщин сильно рассеивающего и слабо рассеивающего слоев (W и B_4C) в периоде [6]. Как видно из рис. 1, на малоугловой дифракционной картине МПК $W-B_4C$ в ходе отжигов менялось и положение сверхрешеточных пиков, и соотношение их высот.

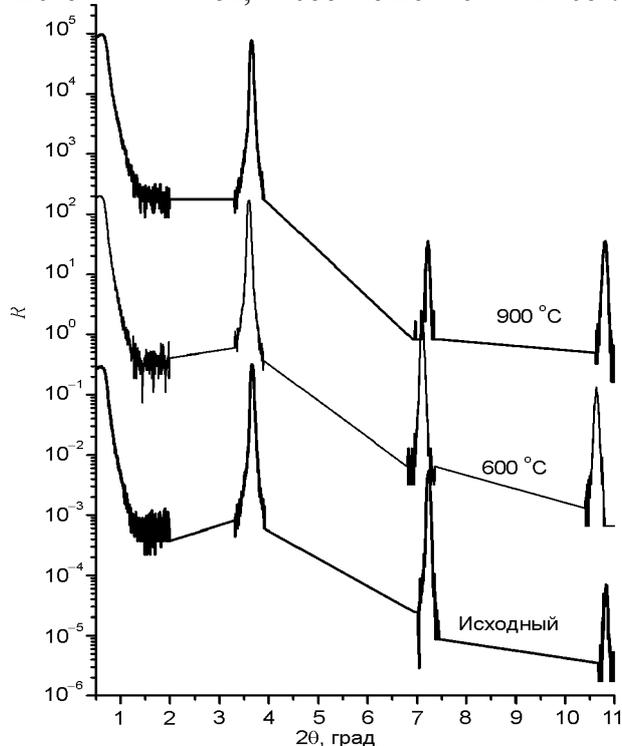


Рис. 1. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы в $Cu-K_\alpha$ излучении образца МПК $W-B_4C$ в исходном состоянии и после отжигов при 600 °С и 900 °С. Фон между пиками не показан. Дифрактограммы последовательно перенесены вверх для удобства их сравнения.

Соответствующие этим изменениям зависимости величины периода и толщины слоев приведены на рис. 2 и рис. 3.

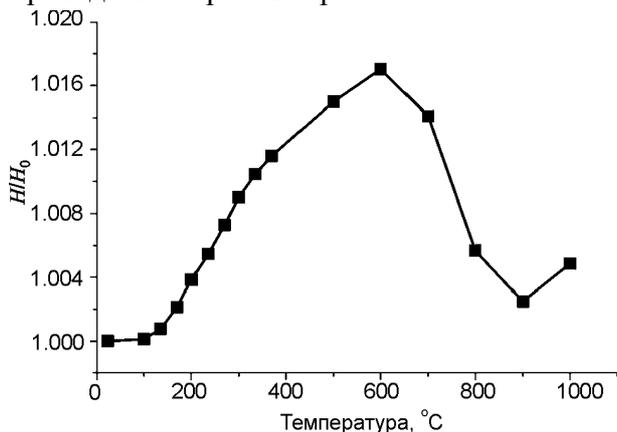


Рис. 2. Зависимость периода МПК W-B₄C, нормированного на его исходную величину, от температуры отжига.

Заметное изменение периода МПК при нагреве наблюдается при температуре выше 130 °C. До температуры 600 °C период растет (рис. 2), т.е. увеличивается объем образца. При дальнейшем повышении температуры происходит спад величины периода.

Объемные изменения в МПК свидетельствуют о фазовых превращениях в образце во время отжига с образованием соединений, плотность которых отличается от плотности веществ в исходном состоянии. О диффузионном и химическом взаимодействии слоев говорит и уменьшение толщины слоев В₄С (рис. 3): вещество, составляющее эти слои, расходуется, а продукты реакции увеличивают толщину W-содержащего слоя, имеющего большую электронную плотность. Доля сильно рассеивающего W-содержащего слоя в периоде увеличивается от 0,38 в исходном

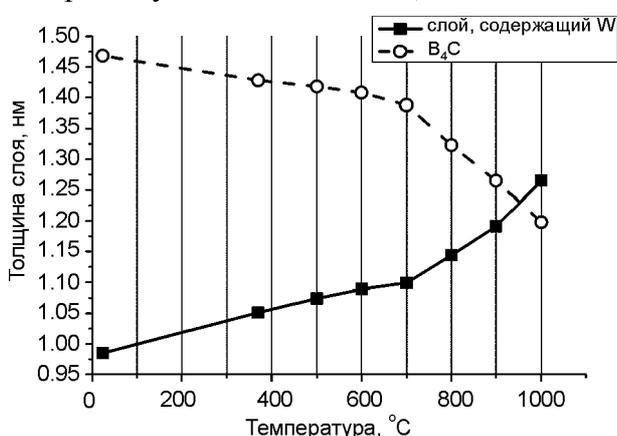


Рис. 3. Зависимость толщины слоев, составляющих МПК W-B₄C, от температуры отжига.

состоянии до 0,51 после отжига при 1000 °C. При этом несмотря на существенное изменение толщины составляющих слоев геометрическое совершенство МПК с периодом 2,5 нм сохраняется вплоть до 900 °C.

На рентгеновских дифрактограммах на больших углах в исходном состоянии наблюдаются два широких пика: один соответствует наложению пиков карбидов вольфрама, а второй – пику (004) монокристаллической кремниевой подложки (рис. 4). (При съемке образец отворачивался на 3° от положения $\theta-2\theta$ для подавления интенсивных пиков подложки). Эти пики не соответствуют ни чистому вольфраму, ни В₄С. В дальнейшем при отжиге новые пики не появляются, искажается только форма этих широких пиков. Эти искажения соответствуют слабым линиям вновь появляющихся фаз.

Как показал анализ объемных изменений для всех возможных химических реакций в системе W-B-C, увеличение объема происходит только в случае образования карбида CW₃. Другие химические реакции между этими элементами приводят к уменьшению объе-

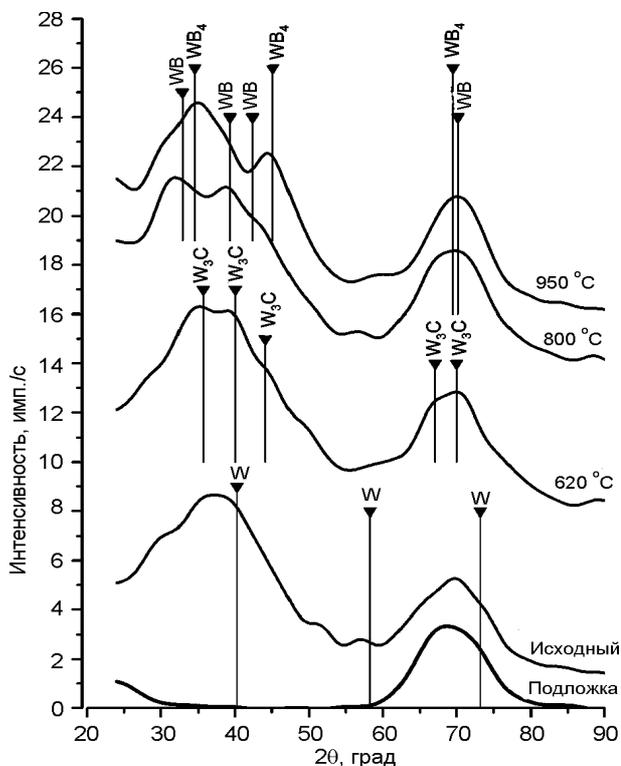


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы в $\text{CuK}\alpha$ излучении образца МПК W-B₄C в исходном состоянии и после отжига при 620 °C, 800 °C и 950 °C. Дифрактограммы последовательно перенесены вверх для удобства их сравнения.

ма. Именно этим карбидом (CW_3) лучше всего расшифровываются добавочные “искажающие” пики, наблюдаемые на рентгенограмме после отжига при температуре 620°C , т.е. в точке наибольшего увеличения периода. Слабовыраженные линии карбида CW_3 видны уже после отжига на 400°C . Таким образом, наблюдаемый рост периода МПК $\text{W-B}_4\text{C}$ в интервале температур $130 - 600^\circ\text{C}$ связан с образованием карбида вольфрама CW_3 . Можно предположить, что процесс карбидообразования в этой системе начался еще в процессе изготовления МПК, поскольку в исходном состоянии на картине рентгеновской дифракции присутствует дифракционный максимум, соответствующий карбидам вольфрама, а не чистому вольфраму.

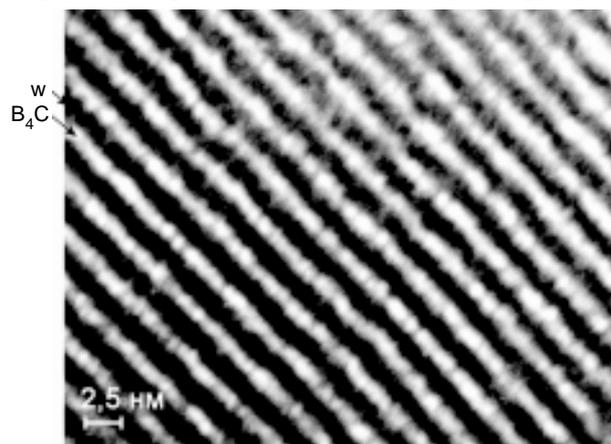
При повышении температуры выше 600°C происходит резкое уменьшение величины периода (рис. 2), становится другой скорость изменения толщин отдельных слоев (рис. 3), на рентгенограмме пики, соответствующие карбидам вольфрама исчезают (рис. 4). При 800°C на дифрактограмме появляются линии $\delta\text{-WB}$ и W_2B – боридов с высоким содержанием вольфрама. Образование боридов, как отмечалось выше, как раз сопровождается уменьшением объема.

При температурах 950°C и 1000°C происходит дальнейшее насыщение вольфрамсодержащего слоя бором: образуются бориды со все большим содержанием бора. Исчезают W_2B и WB , а появляются WB_4 и W_2B_5 .

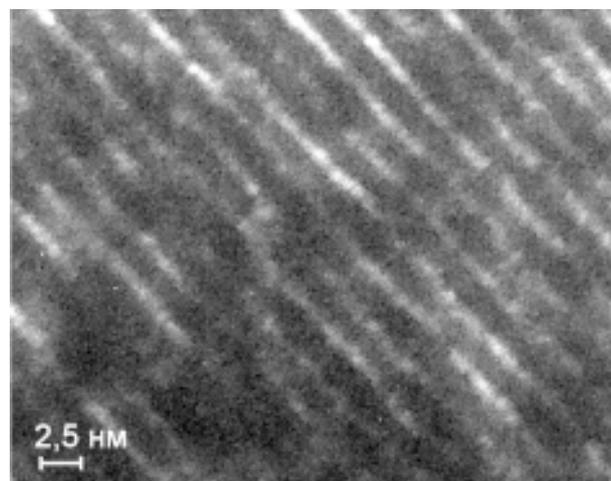
Образование конечного продукта химических реакций в виде боридов характерно для системы “переходной металл-бор-углерод” как в массивном, так и в тонкопленочном состоянии. Известно, что при горячем прессовании карбида бора с карбидами переходных металлов всегда происходит вытеснение углерода из соединений с металлом и образование боридов [7]. При этом углерод практически не взаимодействует с боридами вольфрама. Формирование боридов наблюдалось в МПК $\text{W-B}_4\text{C}$ [8] и в $\text{Mo-B}_4\text{C}$ [9] после отжига до 800°C и 900°C соответственно. При чем для системы $\text{Mo-B}_4\text{C}$ этому предшествовало образование карбидов при более низких температурах (700°C). Вместе с тем авторы работы [8] не наблюдали на более ранних

стадиях отжига образования карбидов вольфрама, хотя и получили аналогичную наблюдаемой нами зависимость изменения периода МПК от температуры. Отсутствие данных по образованию карбидов может быть связано в этом случае с малой толщиной слоя вольфрама ($0,7\text{ нм}$), на основе которого мог образоваться карбид, что затрудняло его идентификацию.

Электронномикроскопическое исследование подтверждает наличие межслоевого взаимодействия в МПК $\text{W-B}_4\text{C}$ при нагреве. Хорошо видно (рис. 5), что соотношение толщин после отжига при 1000°C отличается от изначального – доля сильнопоглощающего слоя в периоде увеличилась, что согласуется с данными обработки малоугловых рентгеновских дифрактограмм (рис. 3). Также можно видеть, что после отжига нарушена сплошность слоев, и что более тяжелый материал собирается в глобулы, по размеру пре-



а)



б)

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза образца МПК $\text{W-B}_4\text{C}$ в исходном состоянии (а) и после отжига на 1000°C (б).

вышающие размер периода примерно в 3 раза. Именно этот факт способствовал лучшей выявляемости боридов по сравнению с карбидами на рентгеновских дифрактограммах. Таким образом, механизмом разрушения покрытий W-B₄C при нагреве является межслоевое взаимодействие с последующим объединением металлосодержащих слоев.

ВЫВОДЫ

Впервые была установлена последовательность структурно-фазовых превращений в МПК W-B₄C при термическом отжиге, приведшая к разрушению на заключительной стадии.

1. При отжиге до 600 °С в короткопериодной МПК W-B₄C наблюдается образование карбида W₃C.
2. При нагреве выше 600 °С происходит распад карбидов и образование боридов вольфрама. Причем, сначала образуются бориды с высоким содержанием вольфрама (W₂B и WB), а при температуре выше 950 °С – бориды с высоким содержанием бора (WB₄ и W₂B₅).
3. При нагреве выше 950 °С в МПК W-B₄C с периодом 2,5 нм нарушается сплошность слоев и более тяжелый материал образует шарообразные глобулы диаметром ≈ 7 нм, что приводит к разрушению многослойной структуры и потере коэффициента отражения.
4. В МПК W-B₄C с периодом 2,5 нм уже в исходном состоянии вольфрам в чистом виде отсутствует, т.е. находится в виде соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedorenko A.I., Pershin Yu.P., Poltseva O.V., Ponomarenko A., Sevrucova V., Voronov D., Zubarev E. Structure of Sc/Si multilayer mirrors in asdeposited state and after annealing//Journal of x-ray science and technology. – 2001. – № 9. – P. 35-42.
2. Zubarev E.N., Zhurba A.V., Kondratenko V.V., Pinegyn V.I. et al. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers//Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7011-7019.

3. Bugaev E.A., Zubarev E.N., Kondratenko V.V., Pen'kov A.V., Pershin Yu.P., and Fedorenko A.I. Structural and phase transformations in multilayer x-ray mirrors during their condensation and annealing//Surface investigationю. – 1999. – Vol. 15. – P. 141-152.
4. Бугаев Е.А., Девизенко А.Ю., Зубарев Е.Н., Севрюкова В.А., Кондратенко В.В. Эволюция структуры и фазового состава многослойной пленочной композиции Co/C при температурном воздействии//Металлофиз. новейшие технол. – 2009. – Т. 31, № 9. – С. 1189-1204.
5. Windt B.L. IMD-software for modeling the optical properties of multilayer films//Computers in Physics. – 1998. – Vol. 12, № 4. – P. 360-370.
6. Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J. et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection//Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1982. – Vol. 27, No. 1. – P. 1-144.
7. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф. и др. Бор, его соединения и сплавы. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
8. 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.
9. Kopilets I.A., Kondratenko V.V., Fedorenko A.I. et al. Evolution of structure, phase composition and X-ray reflectivity of multilayer mirrors Mo-(B+C) after annealing at 250 – 1100 °C//J. X-ray Sci. Technol. – 1996. – Vol. 6, № 2. – P. 141-149.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fedorenko A.I., Pershin Yu.P., Poltseva O.V., Ponomarenko A., Sevrucova V., Voronov D., Zubarev E. Structure of Sc/Si multilayer mirrors in asdeposited state and after annealing//Journal of x-ray science and technology. – 2001. – № 9. – P. 35-42.
2. Zubarev E.N., Zhurba A.V., Kondratenko V.V., Pinegyn V.I. et al. The structure, diffusion and phase formation in Mo/Si multilayers with stressed Mo layers//Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 7011-7019.
3. Bugaev E.A., Zubarev E.N., Kondratenko V.V., Pen'kov A.V., Pershin Yu.P., and Fedorenko A.I. Structural and phase transformations in multilayer x-ray mirrors during their condensation and annealing//Surface investigationю. – 1999. – Vol. 15. – P. 141-152.

4. Bugayev Ye.A., Devizenko A.Yu., Zubarev Ye.N., Sevryukova V.A., Kondratenko V.V. Evolyutsiya struktury i fazovogo sostava mnogosloynnoy ple-nochnoy kompozitsii Co/C pri temperaturnom vozdeystvii//Metallofiz. noveyshiye tekhnol. – 2009. – Т. 31, № 9. – С. 1189-1204.
5. Windt B.L. IMD-software for modeling the optical properties of multilayer films//Computers in Physics. – 1998. – Vol. 12, № 4. – P. 360-370.
6. Henke B.L., Lee P., Tanaka T.J. et al. Low-energy X-ray interaction coefficients: photoabsorption, scattering, and reflection//Atomic Data and Nuclear Data Tables. – 1982. – Vol. 27, No. 1. – P. 1-144.
7. Samsonov G.V., Markovskiy L.Ya., Zhigach A.F. i dr. Bor, yego soyedineniya i splavy.– K.: Izd-vo AN USSR, 1960. – 590 s.
8. 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.
9. Kopilets I.A., Kondratenko V.V., Fedorenko A.I. et al. Evolution of structure, phase composition and X-ray reflectivity of multilayer mirrors Mo-(B+S) after annealing at 250 – 1100 °S//J. X-ray Sci. Technol. – 1996. –Vol. 6, № 2. – P. 141-149.