

**Журавель Ігор Олександрович**

УДК 539.216.2; 539.26; 539.25; 621.785.3

**РІСТ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ  
НАНОРОЗМІРНИХ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИЦІЙ C/Si**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Харків – 2015**

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» МОН України, м. Харків

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор  
**Кондратенко Валерій Володимирович,**  
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України, головний науковий співробітник кафедри фізики металів та напівпровідників

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
**Толстолуцька Галина Дмитрівна,**  
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, начальник лабораторії фізики взаємодії іонних пучків з матеріалами відділу фізики радіаційних явищ та матеріалознавства

кандидат фізико-математичних наук  
**Федоров Олександр Григорович,**  
Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»  
НАН України, старший науковий співробітник відділу рентгеноструктурних досліджень та квантової хімії

Захист відбудеться «19» жовтня 2015 р. о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 у Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, вул. Гамарника, 2, корпус У-3, НТУ «ХПІ», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61024, м. Харків, вул. Гуданова, 13.

**Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу: 61002, м. Харків, вул. Чернишевського, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий «16» вересня 2015 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01



Пойда А.В.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Створення тонкоплівкових покриттів із керованими фізичними властивостями є одним із наукових напрямів, що інтенсивно розвиваються протягом останніх декількох десятиліть. Створення таких покриттів стало можливим завдяки розробці сучасних методів, що дають можливість успішно проводити їх нанесення та діагностику. При цьому на сьогоднішній день існує можливість одержання як одношарових нанорозмірних плівок з широкого спектру матеріалів, так і багатошарових композицій із заданою заздалегідь товщиною шарів.

Одним із різновидів вищевказаних композицій є багатошарові рентгенівські дзеркала (БРД). Це багатошарові структури, що представляють собою шари із двох матеріалів з максимальною різницею показників заломлення і мінімально можливим при цьому коефіцієнтом поглинання, що періодично чергуються між собою. Створення БРД – на сьогоднішній день єдина технологія, за допомогою якої можливо досягти одержання високої відбивної здатності у інтервалі довжин хвиль м'якого рентгенівського випромінювання та екстремального ультрафіолету (ЕУФ) при нормальному падінні випромінювання. Такі дзеркала широко використовуються як елементи різноманітних рентгенооптичних приладів при вирішенні завдань діагностики плазми, рентгенівської мікроскопії, астрофізики, рентгенівського спектрального аналізу, проекційної рентгенівської літографії та інших науково-технічних напрямів.

БРД C/Si мають високу відбивну здатність у діапазоні довжин хвиль 17 – 35 нм, що представляє особливий інтерес для дослідження Сонця та атмосфери планет Сонячної системи. Хоча вони й поступаються у відбивній здатності дзеркалам на основі алюмінію та магнію, однак є суттєво більш перспективними у плані термостабільності. Варто відзначити, що термічна стабільність дзеркал є надзвичайно важливою для правильного функціонування рентгенооптичних приладів, оскільки зміна при нагріві коефіцієнта відбиття чи кута дифракції може призвести до невірної трактовки результатів. Перспективною такою системою можна вважати внаслідок того, що вуглець та кремній мають високу температуру плавлення, а утворення єдиного існуючого у даній системі карбиду, SiC, відбувається при високих (1600°C та більше) температурах. Раніше не проводилося досліджень, присвячених структурно-фазовим перетворенням у багатошарових композиціях C/Si при високих температурах та механізмам термічного руйнування таких композицій. Більш того, практично недослідженою лишається навіть структура цих композицій у вихідному стані. Дослідження впливу нагріву на відбивну здатність БРД C/Si обмежуються температурою 300°C.

Виготовлення БРД є далеко не єдиною сферою застосування багатошарових покриттів. Так в останні роки спостерігається суттєве

зростання інтересу до динамічних мікросистем різного роду: мікродзеркал, шарнірів, перемикачів, шестерень та ін. Одним із ключових факторів, що визначають характеристики таких пристроїв, є ефективність та надійність частин, що перебувають у русі, зокрема, мікрокомпонентів, у яких поверхневі сили суттєво впливають на режим їх роботи на стиках. Це потребує оптимізації трибологічних властивостей компонентів. Найбільш перспективними у цьому відношенні виглядають тонкоплінкові двошарові покриття, у яких нижній та верхній шари доповнюють одне одного у плані високої зносостійкості та низького коефіцієнту тертя, відповідно. Пара C/Si є перспективною для створення таких покриттів, оскільки вуглець та кремній володіють вказаними вище перевагами.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі фізики металів та напівпровідників Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» в ході виконання держбюджетних науково-дослідницьких робіт: «Дослідження можливості створення нанорозмірних багатошарових плівкових рентгенооптичних композицій з керованою будовою» (2009-2010 рр., № Д.Р. 0109U002419), «Дослідження можливості розширення спектрального діапазону застосування нанорозмірних багатошарових покриттів для відбивної та зображувальної рентгенівської оптики» (2011-2012 рр., № Д.Р. 0111U002282), «Розробка, створення і дослідження нового покоління багатошарових нанорозмірних плівкових композицій для рентгенівської оптики» (2013-2014 рр., № Д.Р. 0113U000446).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є вирішення завдання зі встановлення особливостей формування багатошарових нанорозмірних плівкових композицій C/Si, структурно-фазових перетворень у них, механізму їх руйнування при підвищених температурах, рентгенооптичних характеристик та трибологічних властивостей.

**Для досягнення поставленої мети було необхідно:**

1. Встановити особливості формування багатошарових нанорозмірних композицій C/Si при осадженні методом магнетронного розпилення, у тому числі: структуру та фазовий склад композиції, міжшарову взаємодію компонентів, розвинення шорсткості при осадженні.

2. Дослідити вплив відпалу на товщину, структуру та фазовий склад шарів у багатошарових плівкових композиціях C/Si, встановити механізм термічного руйнування композицій.

3. Дослідити вплив температури на відбивну здатність багатошарових дзеркал C/Si для діапазону довжин хвиль екстремального ультрафіолету, встановити межі придатності даних дзеркал.

4. Дослідити трибологічні властивості двошарових нанорозмірних покриттів C/Si, встановити оптимальне співвідношення товщин шарів для досягнення мінімального коефіцієнта тертя та максимальної зносостійкості покриттів.

**Об'єкт дослідження** – дво- та багатошарові плівкові покриття C/Si з товщинами шарів  $\sim 0,1 - 10$  нм, нанесені методом магнетронного розпилення на підкладки із скла, монокристалічного кремнію та плавленого кварцу.

**Предмет дослідження** – структура, фазовий склад, густина і шорсткість шарів покриттів у вихідному стані, еволюція структури і фазового складу та механізм руйнування багатошарових покриттів при термічному відпалі, рентгенооптичні характеристики багатошарових рентгенівських дзеркал C/Si, трибологічні властивості двошарових плівок C/Si.

**Методи дослідження:** малокутова рентгенівська дифрактометрія ( $\lambda$  (Cu  $K_{\alpha}$ ) = 0,15406 нм), комп'ютерне моделювання кривих малокутової рентгенівської дифракції та відбивної здатності у діапазоні довжин хвиль екстремального ультрафіолету, електронна мікроскопія поперечних зрізів, Раманівська спектроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, рентгенооптичні методи із застосуванням синхротронного випромінювання, вимірювання трибологічних властивостей покриттів за допомогою триботестера.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

1. Вперше детально досліджені структурно-фазові перетворення у багатошарових періодичних композиціях (БПК) C/Si при термічному відпалі у температурному інтервалі  $300 - 900^{\circ}\text{C}$ . Графітизація вуглецевого шару, що призводить до збільшення його товщини, має місце в межах усього цього температурного інтервалу. При  $700^{\circ}\text{C}$  відбувається часткова кристалізація кремнієвого шару. При  $800^{\circ}\text{C}$  у тому ж шарі починається утворення карбїду кремнію, що має кристалічну ґратку типу цинкової обманки, що є аналогічною до ґратки кремнію (тип алмазу).

2. Виявлено, що температурна залежність періоду багатошарових періодичних композицій є немонотонною. Це зумовлене тим, що при відпалі відбувається різнонаправлена зміна товщин усіх її шарів. Спостерігається ріст змішаних зон за рахунок взаємодії вуглецю та кремнію. Відповідно, в результаті відбувається зменшення шарів C та Si, однак у випадку C паралельно має місце процес збільшення товщини шару за рахунок графітизації.

3. Встановлено, що при осадженні у багатошаровій періодичній композиції C/Si на межах поділу шарів утворюються змішані зони завтовшки  $\approx 0,6$  нм. Така товщина встановлюється вже при нанесенні перших  $\approx 0,1$  нм кожного із компонентів. Далі при збільшенні кількості осаджуваного C (Si) зростає лише густина зони. Густина змішаних зон на різних межах поділу різна:  $2,75 \text{ г/см}^3$  та  $2,4 \text{ г/см}^3$  на межах поділу "C-на-Si" та "Si-на-C", відповідно. У першому випадку більша порівняно з механічною сумішшю C та Si густина зони пояснюється наявністю в ній аморфного SiC, у другому – наявністю алмазоподібної модифікації аморфного вуглецю, що має більшу густину. При

відпалі змішані зони лишаються аморфними, при  $700^{\circ}\text{C}$  аморфний SiC присутній і в змішаній зоні “Si-на-C”.

4. Вперше досліджений механізм руйнування БПК C/Si. Руйнування періодичної структури має місце при температурах  $900^{\circ}\text{C}$  та вище. Воно проявляється у нерівномірному як по окремим шарам так і по об'єму композиції в цілому утворенні у кремнієвому шарі 3C-SiC та дрібних пор. При цьому товщина вуглецевого шару також змінюється нерівномірно, змішані зони лишаються аморфними, їх товщина при  $950^{\circ}\text{C}$  складає  $\approx 1.5$  нм.

5. Досліджені рентгенооптичні характеристики багатошарових рентгенівських дзеркал C/Si у інтервалі температур  $50 - 800^{\circ}\text{C}$ . Виявлено, що відпал у цьому інтервалі не спричиняє негативного впливу на пікову відбивну здатність покриття, відбувається лише зміщення максимуму по довжині хвилі внаслідок немонотонного змінення періоду дзеркала.

6. Вперше досліджені трибологічні властивості двошарових нанорозмірних плівок C/Si. Виявлено, що співвідношення товщин шарів вуглецю та кремнію  $\approx 25$  нм / 100 нм є близьким до оптимального та забезпечує низький коефіцієнт тертя таких плівок та їх високу зносостійкість.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлено, що багатошарові рентгенівські дзеркала C/Si можна ефективно використовувати як відбивні елементи рентгенооптичних приладів у діапазоні довжин хвиль  $17 - 35$  нм аж до температури  $800^{\circ}\text{C}$ . При цьому встановлена температурна залежність періоду багатошарового рентгенівського дзеркала, отже можна встановити положення піку відбивної здатності у робочому діапазоні довжин хвиль при будь-якій температурі. Таким чином, провівши попередній відпал враховуючи цю залежність, можна виготовити термічно стабільне багатошарове рентгенівське дзеркало C/Si на задану довжину хвилі із максимально можливою відбивною здатністю.

Вперше розглянута можливість використання двошарових плівок C/Si у нанотрибології. Одержані результати свідчать про перспективність застосування таких плівок як антифрикційні нанопокриття, що є актуальним при виготовленні рухомих елементів мікроструктур.

**Особистий внесок дисертанта.** Автор брав участь у всіх етапах дослідження по темі дисертації: у постановці завдання, синтезі багатошарових композицій C/Si, проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації одержаних результатів, підготовці та оформленні матеріалів до публікації. Безпосередньо автором проведено нанесення покриттів на плоскі підкладки; зйомка кривих малокутової рентгенівської дифракції; відпали покриттів; обробка даних малокутової рентгенівської дифракції, синхротронних вимірювань, Раманівської та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електронної мікродифракції та електронно-мікроскопічних зображень; оформлення результатів досліджень у вигляді статей та тез доповідей.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати роботи були представлені та доповідались на таких конференціях: (1) III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012), м. Харків, Україна, 2012; (2) Конференція стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012, м. Харків, Україна, 2012; (3) Физика, электроника, электротехника ФЭЭ : 2013, м. Суми, Україна, 2013; (4) IV International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2013), м. Харків, Україна, 2013; (5) International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013), м. Буковель, Україна, 2013; (6) Физические явления в твердых телах, м. Харків, Україна, 2013; (7) V International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2014), м. Харків, Україна, 2014.

**Публікації.** Всього за темою дисертації опубліковано 13 робіт. З них 6 статей у спеціалізованих наукових журналах та 7 тез доповідей у збірках тез міжнародних конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури (161 джерело). Дисертація містить 127 сторінок, 7 таблиць, 31 рисунок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми дослідження, визначені мета та основні завдання для її досягнення, сформульована наукова новизна та практична цінність основних результатів роботи, надані відомості щодо публікації та апробації результатів роботи.

У першому розділі «Літературний огляд» проведено аналіз нинішнього стану проблеми створення рентгенівської оптики нормального падіння для різноманітних діапазонів довжин хвиль. Дано описання принципів роботи багат шарових рентгенівських дзеркал, різноманіття пар матеріалів, що використовуються для їх створення, для різних інтервалів довжин хвиль та сфер застосування БРД. Надана інформація щодо основних механізмів термічного руйнування багат шарових періодичних композицій. Показано, що вуглець та кремній є однією із перспективних пар матеріалів для створення термічно стабільної рентгенівської оптики для діапазону довжин хвиль 17 – 35 нм. Дано описання діаграми стану C-Si та характеристика хімічних сполук (різних політипів SiC), що можуть утворюватись у даній системі при високих температурах. Надані дані щодо структурно-фазових перетворень при підвищених температурах у нанорозмірних двошарових плівках C/Si та Si/C, тришарових плівках Si/C/Si. Також проаналізована проблема виготовлення нанорозмірних антифрикційних покриттів із високою зносостійкістю. Висловлене припущення, що двошарові нанорозмірні плівки C/Si є перспективним матеріалом для створення таких покриттів, що пов'язано із

низьким коефіцієнтом тертя кремнію та високою зносостійкістю аморфного вуглецю. На основі аналізу літературних даних сформульовані завдання даного дослідження.

У другому розділі «Методика одержання, термічного відпалу та дослідження структури покриттів» приводиться описання методики нанесення багатошарових плівкових покриттів C/Si, їх термічного відпалу, а також різноманітних методів їх дослідження.

Багатошарові та двошарові плівкові покриття C/Si наносились методом магнетронного розпилення при постійному струмі у середовищі аргону на підкладки із скла, монокристалічного кремнію та плавленого кварцу. Товщина шарів покриття контролювалась шляхом завдання швидкості протяжки підкладки над відповідною мішенню.

Відпал зразків здійснювався у вакуумній установці ВУП-5 у печі із нержавіючої сталі при робочому тиску  $\sim 10^{-3}$  Па у інтервалі температур 300 – 1050°C. Час відпалу кожного зразка складав 2 години.

Електронно-мікроскопічні дослідження поперечних зрізів проводились на електронному мікроскопі ПЕМ-У із метою надати загальну характеристику структурі покриттів та детально дослідити механізми руйнування БПК C/Si при підвищених температурах. Аналіз зображень електронної мікродифракції робить можливим проведення якісного фазового аналізу шарів, що входять до складу композиції

З положеннями піків малокутової рентгенівської дифракції (МКРД), спектри якої були одержані на дифрактометрі ДРОН-3М, вимірювався період БПК C/Si. Моделювання спектрів малокутової рентгенівської дифракції, проведене на основі даних електронно-мікроскопічних досліджень, дало можливість розрахувати товщини окремих шарів у композиції, їх густину та шорсткість.

Аналіз спектрів Раманівського розсіювання, що були виміряні за допомогою інтегральної конфокальної мікро-Раманівської системи JY Horiba Labram Aramis, дав змогу виявити зміну співвідношення  $sp^2$  та  $sp^3$  зв'язків у тонкоплівковому аморфному вуглеці при відпалі.

Дослідження двошарових плівок C/Si и Si/C методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на спектрометрі K-alpha (Thermo VG, U.K.) із монохроматичним джерелом Al- $K_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) рентгенівських променів проводилось із метою перевірки наявності Si-C атомних зв'язків у змішаних зонах.

Вимірювання рентгенооптичних характеристик БРД C/Si у вихідному стані проводилось за допомогою синхротронного джерела The Advanced Light Source (Lawrence Berkeley National Laboratory, США) при куті падіння випромінювання 5 градусів від нормалі до поверхні дзеркала. Моделювання кривих відбивної здатності при підвищених температурах здійснювалось у програмі IMD.

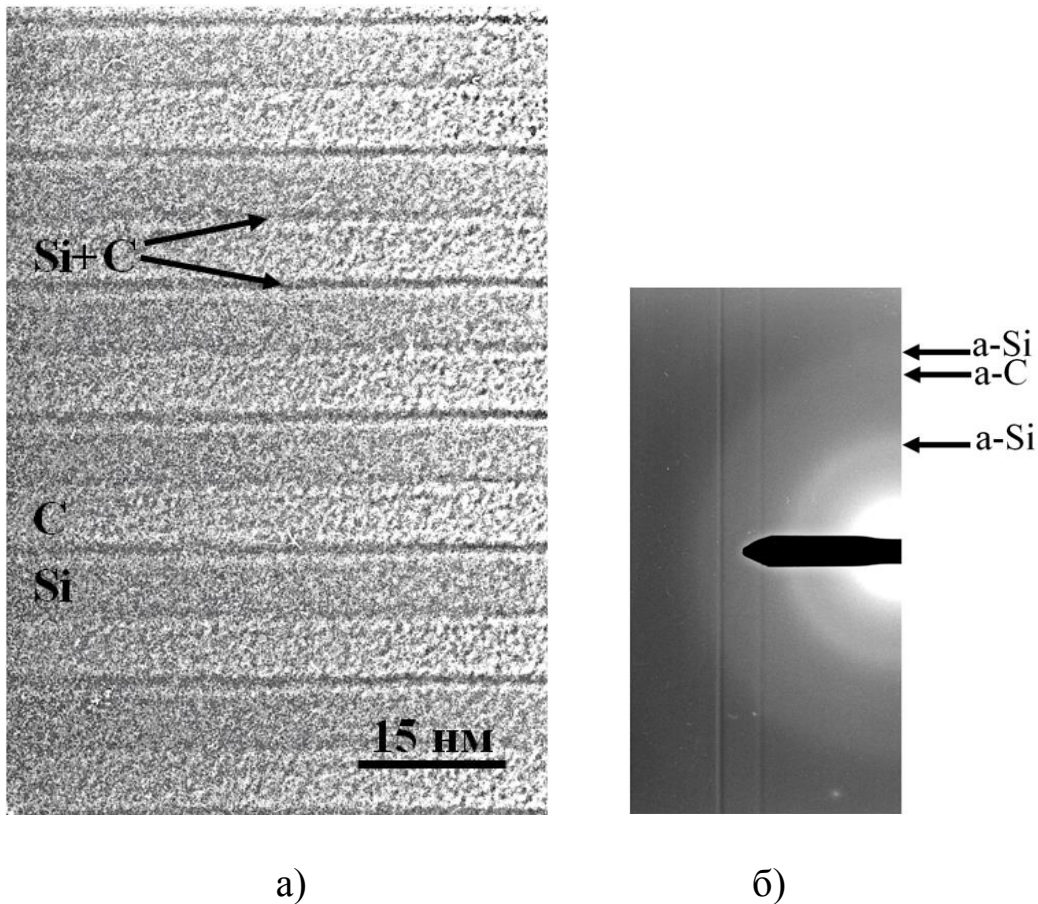


Трибологічні властивості C/Si покриттів досліджувалися за допомогою триботестера SETR UMT-2. Триботести здійснювалися при нормальних навантаженнях у діапазоні 20 – 50 мН зі швидкістю ковзання 2 мм/с та шириною змаху 2 мм. У якості наконечників використовувались кульки із нержавіючої сталі діаметром 1 мм. Для кожного зразка тестування проводилося не менш за три рази із використанням кожного разу нового наконечника. Число циклів тертя становило від 200 до 3000 в залежності від зносостійкості кожного із зразків. Для дослідження доріжок зносу застосовувалися атомно-силова, оптична та скануюча електронна мікроскопія.

У третьому розділі «Структура багат шарових плівкових композицій C/Si у вихідному стані» дана загальна характеристика БПК C/Si, що формуються на плоских підкладках при осадженні методом магнетронного розпилення, і описані особливості формування в них змішаних зон.

Моделювання спектрів МКРД виявило добре співпадіння за висотою та інтенсивністю інтерференційних максимумів експериментальної та модельної кривих, що свідчить про високу досконалість БПК C/Si та відсутність у композиціях дрейфу періоду. Шорсткість усіх шарів не перевищує 0,8 нм. Це значення є меншим за  $\lambda/10$ , що є необхідною умовою для створення дзеркал із високою відбивною здатністю. В процесі виготовлення БПК відбувається міжшарова взаємодія вуглецю та кремнію, що призводить до зменшення періоду приблизно на 0,5 нм порівняно із розрахунком виходячи із швидкостей осадження. Наслідком взаємодії є формування на межах поділу шарів вуглецю та кремнію змішаних зон. Електронно-мікроскопічні дослідження (рис.1) виявили, що один період БПК C/Si представляє собою чотири аморфних шара, що чергуються: вуглець, кремній та змішані зони завтовшки  $\approx 0,6$  нм на обох межах поділу.

Результати моделювання спектрів МКРД показали, що змішані зони мають різну густину. Змішана зона, що формується при осадженні вуглецю на кремній, має густину  $2,75 \text{ г/см}^3$ , а густина зони, що формується при осадженні кремнію на вуглець дорівнює  $2,40 \text{ г/см}^3$ . Обидва ці значення густини вище, ніж у C та Si ( $2,12$  і  $2,27 \text{ г/см}^3$ , відповідно), але нижче, ніж у SiC ( $\approx 3,2 \text{ г/см}^3$ ). Аналіз спектрів двошарових плівок C/Si та Si/C, одержаних методом РФЕС, дав змогу визначити молекулярні зв'язки у змішаних зонах. Підвищена порівняно з C та Si густина зони “C-на-Si” пояснюється наявністю у ній зв'язків Si-C, що свідчить про формування аморфного карбиду кремнію. У зоні “Si-на-C” такі зв'язки відсутні. Слід відзначити наявність у цій зоні вуглецю у двох модифікаціях: графітоподібного ( $sp^2$ -зв'язки) та алмазоподібного ( $sp^3$ -зв'язки). Наявність алмазоподібної модифікації, яка має більшу густину, й обумовлює підвищену густину цієї зони.



*Рис.1. Електронно-мікроскопічне зображення поперечного зрізу (а) та електронна мікродифракція (б) БПК C/Si з періодом  $d \approx 15$  нм у вихідному стані.*

Змішані зони завтовшки  $\approx 0,6$  нм утворюються вже при осадженні перших  $0,1 - 0,15$  нм компоненту. При цьому формується двошарова композиція змішана зона/кремній(вуглець). Густина змішаних зон, що сформувались при нанесенні тонких шарів компонентів є істотно меншою, що може бути пов'язано з тим, що зони не являються суцільними. Перехід від двошарової композиції до чотиришарової відбувається при товщині осаджуваного вуглецю  $\geq 4$  нм та товщині кремнію  $\approx 0,6 - 1,2$  нм.

У четвертому розділі «Вплив нагріву на зміну структури, складу та товщини шарів БПК C/Si» приводяться результати дослідження впливу відпалу в інтервалі температур  $300 - 1050^\circ\text{C}$  на структуру БПК C/Si. Встановлений характер змінення товщин шарів у БПК при зростанні температури, досліджені структурно-фазові перетворення, що відбуваються у композиції при відпалі, встановлений механізм руйнування БПК C/Si.

Період БПК C/Si залежить від температури відпалу немонотонно (рис.2). При цьому на цій залежності можна умовно виділити дві ділянки. В інтервалі температур  $300 - 700^\circ\text{C}$  відбувається зростання періоду БПК, при більш високих температурах – його зменшення аж до повного руйнування

періодичної структури, що відбувається при температурі  $\approx 1000 - 1050^\circ\text{C}$ . Із зростанням температури йде збільшення товщини змішаних зон, вона зростає при  $800^\circ\text{C}$  приблизно вдвічі порівняно із вихідним станом. Зростання періоду на першій ділянці пояснюється тим, що зменшення товщини Si та C, пов'язане із зростанням змішаних зон в результаті взаємодії вуглецю та кремнію, із надлишком компенсується збільшенням товщини вуглецевого шару, спричиненим графітизацією. Графітизацію шару вуглецю підтверджує дослідження молекулярних зв'язків у плівці аморфного вуглецю, відпаленій при різних температурах, що було проведено методом Раманівської спектроскопії, а також зниження густини шару C, що має місце при відпалі. Зменшення періоду на другій ділянці обумовлене рядом причин, таких як інтенсифікація процесів дифузії вуглецю до кремнію до змішаних зон. В результаті спостерігається зменшення його товщини, незважаючи на триваючу графітизацію, утворення у шарі кремнію маючого більшу густину порівняно з Si, C та зонами SiC карбіду кремнію та збільшення густини змішаних зон.

Структура всіх шарів БПК залишається аморфною аж до температури  $600^\circ\text{C}$ . При  $700^\circ\text{C}$  починається кристалізація кремнієвого шару, про що свідчить наявність відповідних дебаєвських кілець на картині електронної мікродифракції та виникнення дифракційного контрасту на електронно-мікроскопічних знімках. При  $800^\circ\text{C}$  спостерігається формування нанокристалічного карбіду кремнію (модифікація 3C-SiC). При цьому формується він виключно у кремнієвому шарі, молекулярні зв'язки Si-C починаючи як мінімум із  $700^\circ\text{C}$  присутні в обох змішаних зонах. Однак зони залишаються аморфними. При  $800^\circ\text{C}$  у одному й тому самому вихідному шарі Si співіснують аморфний та кристалічний Si та 3C-SiC.

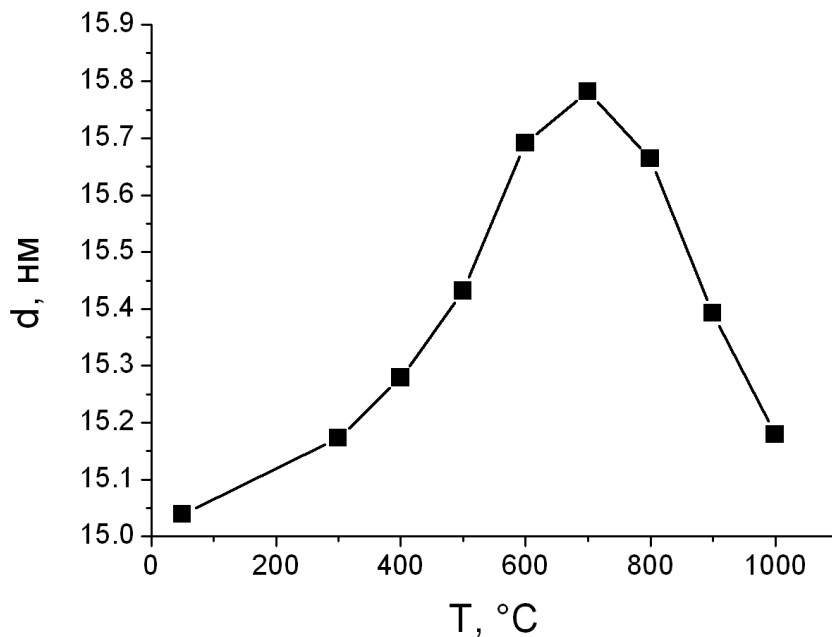


Рис.2. Температурна залежність періоду БПК C/Si ( $d \approx 15$  нм,  $\Gamma \approx 0,5$ ).

При температурі  $950^{\circ}\text{C}$  на картині електронної мікродифракції присутня лише одна кристалічна фаза –  $3\text{C-SiC}$ . Електронно-мікроскопічне дослідження БПК  $\text{C/Si}$  у темному полі у рефлексі (111) виявило, що сформовані кристали карбіду кремнію розміром  $\approx 3.5 - 4.5$  нм розташовані всередині кремнієвого шару. Поряд із кристалами  $3\text{C-SiC}$  кремнієвий шар містить аморфний кремній та пори. Процеси взаємодії йдуть достатньо неоднорідно як по товщині покриття, так і в межах одного шару. Існування пор підтверджене співставленням електронно-мікроскопічних зображень, одержаних при недовгому перефокусуванні об'єктивної лінзи. В результаті середня густина кремнієвого шару падає, що призводить до якісного змінення кривої МКРД при  $900^{\circ}\text{C}$ . Спостерігається погасання непарних максимумів, що свідчить про те, що густина кремнієвого шару в БПК зменшується, і фактично спектр МКРД формується як результат інтерференції променів, розсіяних змішаними зонами та “легкими” шарами вуглецю та кремнію. При температурі  $1000^{\circ}\text{C}$  на дифракційній картині зберігається тільки перший дифракційний максимум, котрий при збільшенні температури до  $1050^{\circ}\text{C}$  також зникає.

Змішані зони, товщина яких при  $950^{\circ}\text{C}$  становить  $\approx 1.5$  нм, залишаються аморфними. Ця температура є недостатньою для кристалізації карбіду кремнію. Що стосується формування  $3\text{C-SiC}$  у шарах кремнію, то цьому сприяла попередня кристалізація кремнію, що має такий саме тип ґратки, як і карбід (структурний тип сфалериту).

**У п'ятому розділі** «Рентгенооптичні та нанотрибологічні властивості БПК  $\text{C/Si}$ » розглянута можливість прикладного використання багат шарових плівок  $\text{C/Si}$  у двох сферах – оптиці нормального падіння у діапазоні довжин хвиль  $17 - 35$  нм та виготовленні нанорозмірних антифрикційних покриттів. Проведено вимірювання відбивної здатності БРД  $\text{C/Si}$ , виготовленого на довжину хвилі  $\lambda = 22,7$  нм із періодом  $d \approx 12$  нм та відношенням товщини шару вуглецю до періоду  $\Gamma \approx 0,2$

У вихідному стані БРД  $\text{C/Si}$  володіє достатньо високою відбивною здатністю ( $R = 22,6\%$ ) та спектральною роздільністю  $\Delta\lambda \approx 0,8$  нм. Добре співпадання модельної кривої відбивної здатності, побудованої на базі розрахованої у розділі 3 структурної моделі, із експериментальною у вихідному стані свідчить про можливість проведення розрахунку відбивної здатності БРД при температурах  $300 - 800^{\circ}\text{C}$  виходячи із змінення структури БПК  $\text{C/Si}$  із  $d \approx 15$  нм та  $\Gamma \approx 0,5$ .

Оскільки у вуглецевому шарі при відпалі проходять одночасно два процеси – графітизація вуглецю та його дифузія до змішаних зон – для передбачення змінення товщини вуглецю у БПК  $\text{C/Si}$  із довільними товщинами шарів ці процеси повинні бути розділені. Для цього були співставлені результати моделювання двох БПК  $\text{C/Si}$  із різними товщинами шарів. У результаті було виявлено, що в інтервалі  $300 - 800^{\circ}\text{C}$  в змішані зони уходить достатньо невелика кількість вуглецю,  $\approx 0,28$  нм, що недивно,

приймаючи до уваги надлишок вуглецю у зонах, що має місце й у вихідному стані. Розраховані коефіцієнти, що пов'язують збільшення товщини вуглецю за рахунок графітизації із його товщиною у вихідному стані, дали можливість встановити товщину вуглецю розглянутого БРД при різних температурах відпалу. Спираючись на ці дані, а також на дані по структурі з розділу 4, була спрогнозована структура БРД при різних температурах в інтервалі 300 – 800 °С та побудовані криві відбивної здатності для кожної з цих температур (рис.3). Аж до 800 °С зберігається висока відбивна здатність дзеркала. При цьому криві зміщені різним чином відносно вихідної робочої довжини хвилі  $\lambda = 22,7$  нм, охоплюючи інтервал  $22,60 \text{ нм} \leq \lambda \leq 22,95 \text{ нм}$ , що обумовлене немонотонною залежністю періоду БРД C/Si від температури. Величина відбивної здатності в інтервалі температур відпалу 300 – 800 °С змінюється в межах 23,9 – 24,8 %. При цьому структурно-фазові перетворення, що відбуваються у цьому температурному інтервалі, не викликають деградації БРД. Тобто можна створити термічно стабільні БРД C/Si із високою відбивною здатністю шляхом їх термічного відпалу враховуючи характер змінення товщин шарів при нагріві.

У підрозділі 5.2 був проведений порівнювальний аналіз трибологічних властивостей двошарових плівок C/Si із різними товщинами вуглецю (від 10 до 100 нм) та кремнію (від 20 до 102 нм) та одношарових плівок аморфних C та Si завтовшки 50 нм кожна.

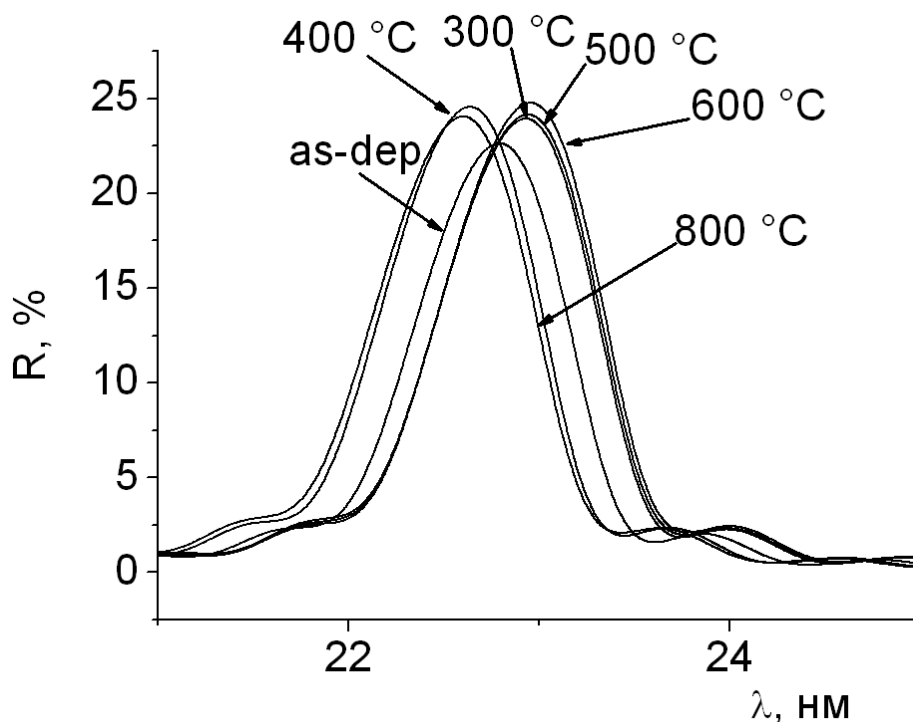


Рис.3. Розрахункові криві відбивної здатності багатослового рентгенівського дзеркала C/Si у вихідному стані та при температурах 300 °С, 400 °С, 500 °С, 600 °С, 800 °С.

Більшість двошарових плівок відрізняється більшим коефіцієнтом тертя, ніж у одношарового кремнію (рис.4, а). Однак при зменшенні товщини вуглецю існує тенденція до зменшення коефіцієнта тертя. Серед досліджуваних зразків оптимальним антифрикційним покриттям є двошарова плівка C/Si із товщиною вуглецю 25 нм при товщині кремнію 102 нм. При навантаженні 20 мН коефіцієнт тертя такого покриття становить 0,09, що приблизно на 30% менше, ніж для одношарового кремнію. Вимірювання швидкості зносу зразків показало, що це ж співвідношення товщин є оптимальним і в плані зносостійкості (рис.4, б). Величина швидкості зносу для цього зразка складає  $\approx 0,007$  мкм<sup>3</sup>/(циклів•мН). Це менше за швидкість зносу одношарових плівок вуглецю та кремнію у 48 та 20 разів, відповідно. Запропонована модель, згідно до якої низький коефіцієнт тертя та добра зносостійкість двошарових покриттів із оптимальним співвідношенням товщин досягаються завдяки сукупному впливу двох факторів – низького коефіцієнта тертя верхнього шару кремнію та розподілу навантаження у місці контакту внаслідок пружної деформації нижнього шару аморфного вуглецю.

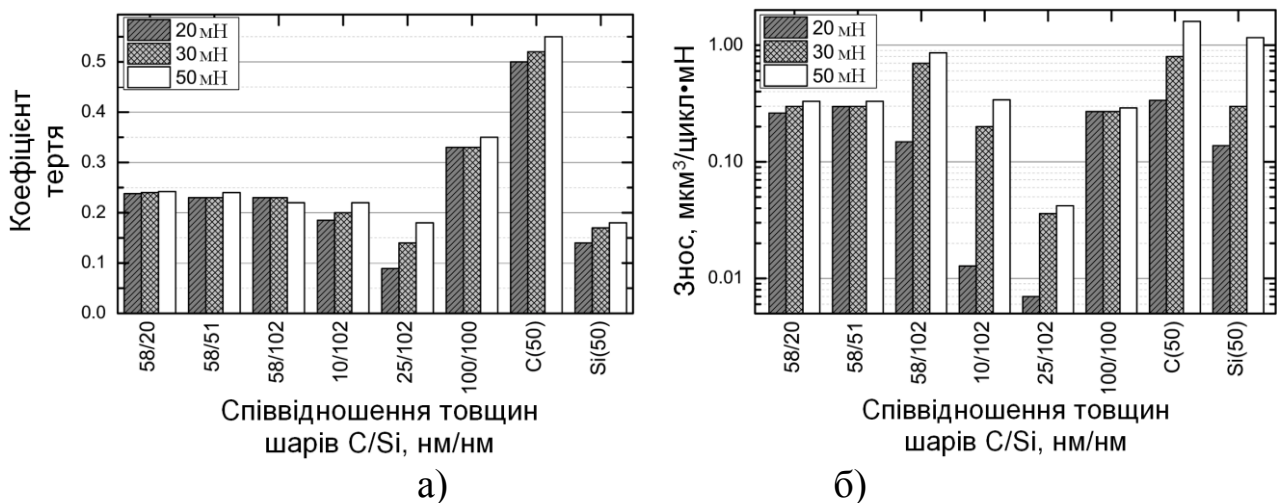


Рис.4. Коефіцієнт тертя (а) та нормалізована швидкість зносу після проведення триботестів (б) одно- та двошарових зразків при різних навантаженнях.

Запропонована модель може бути застосована й при більш високих навантаженнях із врахуванням того факту, що швидкість зносу для оптимального двошарового зразка при цьому істотно зростає. Це можна пояснити зменшенням ефективної пружності вуглецевого шару завдяки більшому ступеню його стискання. Таким чином, зносостійкість двошарового покриття знижується при більш високих нормальних навантаженнях через недостатнє розподілення навантаження у місці контакту.

## ВИСНОВКИ

У роботі вирішене наукове завдання із встановлення особливостей формування багат шарових нанорозмірних плівкових композицій C/Si, структурно-фазових перетворень в них при відпалі, механізму їх руйнування при підвищених температурах. Встановлені рентгенооптичні характеристики БРД C/Si та трибологічні властивості двошарових плівок C/Si.

Основні результати роботи можна сформулювати у вигляді таких узагальнюючих висновків.

1. Багат шарова періодична композиція C/Si, одержана методом магнетронного розпилення, представляє собою шари аморфного вуглецю, кремнію та сформованих на межах поділу цих матеріалів змішаних зон, що чергуються між собою. Розмір обох змішаних зон (на сусідніх межах поділу) складає  $\approx 0,6$  нм. Зони мають різну густину, в обох випадках перевищуючу густину вуглецю та кремнію. Більш висока густина зони "C на Si" ( $2,75 \text{ г/см}^3$  порівняно із  $2,4 \text{ г/см}^3$  для другої зони) обумовлена утворенням аморфного карбиду кремнію. Висока густина зони "Si на C" пояснюється наявністю в ній алмазоподібного аморфного вуглецю.

2. Змінення періоду багат шарової плівкової композиції C/Si при нагріві являється немонотонним. Такий характер залежності пов'язаний з двома процесами, що одночасно проходять у композиції: взаємній дифузії вуглецю та кремнію, що супроводжується ростом змішаних зон та зменшенням шарів C та Si, та зростанням товщини вуглецю за рахунок графітизації. В результаті комбінованого впливу цих процесів період розглянутої багат шарової плівкової композиції зростає на  $\approx 5\%$  в температурному інтервалі  $50 - 700^\circ\text{C}$  та зменшується на  $\approx 4\%$  в інтервалі  $700 - 1000^\circ\text{C}$ .

3. Змішані зони при відпалі лишаються аморфними, при  $700^\circ\text{C}$  спостерігається зростання їх густини, а також формування SiC у зоні "Si-на-C". Окрім того при  $700^\circ\text{C}$  відбувається часткова кристалізація кремнієвого шару, а при  $800^\circ\text{C}$  всередині цього ж шару формується нанокристалічний SiC.

4. При  $900^\circ\text{C}$  у композиції C/Si відбуваються структурно-фазові процеси, що призводять до руйнування періодичної структури. Спостерігається формування кристалічного SiC внаслідок дифузії вуглецю до кристалічного кремнію. У результаті на місці вихідного кремнію формується шар, що містить аморфний кремній, 3C-SiC та пори. Процес формування карбиду йде неоднорідно як по товщині покриття, так і в межах одного шару.

5. Дифузійні процеси та структурно-фазові перетворення, що відбуваються у композиції при відпалі до  $800^\circ\text{C}$  включно, не чинять істотного впливу на пікову відбивну здатність дзеркала. Внаслідок змінення періоду при нагріві спостерігається зміщення максимуму відбивної здатності по довжині хвилі у інтервалі  $22,60 \text{ нм} \leq \lambda \leq 22,95 \text{ нм}$ , відбивна здатність приймає значення від  $23,9\%$  до  $24,9\%$ . При цьому відбивна здатність дорівнює  $22,6\%$  у



вихідному стані. Одержані результати свідчать про те, що дзеркала C/Si можуть застосовуватись при температурах до 800°C, а максимальна відбивна здатність може бути забезпечена за рахунок вибору відповідної конструкції дзеркала у вихідному стані та подальшого попереднього нагріву.

6. Знайдене оптимальне співвідношення товщин шарів при виготовленні антифрикційних двошарових C/Si покриттів: 25 нм вуглецю та 102 нм кремнію. Коефіцієнт тертя такого двошарового покриття складає 0,09, що істотно нижче, ніж у одношарових плівок вуглецю та кремнію. Крім того, двошарове нанорозмірне покриття C/Si із співвідношенням товщин 25 нм/102 нм відрізняється суттєво більшою зносостійкістю, ніж одношарові плівки цих матеріалів чи двошарові покриття з іншим співвідношенням товщин.

## ПЕРЕЛІК РОБІТ, ЩО БУЛИ ОПУБЛІКОВАНІ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових виданнях за фахом:

1. **Zhuravel I.O.** Structural transformations in C/Si multilayer after annealing / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, L.E. Konotopsky, E.N. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // Physical surface engineering. – 2012. – V.10, №3. – P.314–318.

2. Penkov O.V. Friction and wear characteristics of C/Si bi-layer coatings deposited on silicon substrate by DC magnetron sputtering / O.V. Penkov, Ye.A. Bugayev, **I. Zhuravel**, V.V. Kondratenko, A. Amanov, D.-E. Kim // Tribology Letters. – 2012. – V.48. – P.123–131.

3. **Журавель И.А.** Изменение структуры и оптических свойств многослойных рентгеновских зеркал C/Si при нагреве / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, Д.Л. Воронов, В.В. Кондратенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т.35, №7. – С.987–997.

4. **Журавель И.А.** Структурно-фазовые превращения в многослойной пленочной системе C/Si при отжиге / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, Л.Е. Конотопский, В.А. Севрюкова, Е.Н. Зубарев, В.В. Кондратенко // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, №5. – С.71–77.

5. **Журавель И.А.** Эволюция структуры и механизм термического разрушения многослойных композиций C/Si / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, А.В. Пеньков, Е.Н. Зубарев, В.А. Севрюкова, В.В. Кондратенко // Физическая инженерия поверхности. – 2014. – Т.12, №1 – С.20–30.

6. **Zhuravel I.O.** Formation and evolution of intermixing zones in C/Si multilayer under heating / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, A.V. Penkov, E.N. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // Functional Materials. – 2014. – V.21, №3. – P.318–323.



**Тези доповідей у збірках тез міжнародних конференцій:**

1. **Zhuravel I.O.** Structure, composition and thermal stability of C/Si multilayer mirrors for 17–35 nm wavelength region / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, L.E. Konotopsky, E.M. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // III International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2012), 14 – 18 May 2012, Kharkiv. Conference programme and Abstract book. – 2012. – P.175.

2. **Журавель И.А.** Структура и термическая стабильность многослойных периодических композиций C/Si / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, Л.Е. Конотопский, Е.Н. Зубарев, В.А. Севрюкова, В.В. Кондратенко // Конференция стран СНГ по росту кристаллов РК СНГ-2012, 1 – 5 октября 2012, Харьков. Тезисы докладов. – 2012. – С.66.

3. **Журавель И.А.** Влияние отжига на структуру многослойных пленочных композиций C/Si / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, Л.Е. Конотопский, Е.Н. Зубарев, В.А. Севрюкова, В.В. Кондратенко // Физика, электроника, электротехника ФЭЭ : 2013 22 – 27 апреля 2013, Сумы. Материалы и программа научно-технической конференции. – 2013.– С.61.

4. **Zhuravel I.O.** Structural and phase transformations in C/Si multilayer films during annealing / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, L.E. Konotopsky, E.M. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // IV International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2013), 3 – 7 June 2013, Kharkiv. Abstracts book. – 2013. – P.127.

5. **Zhuravel I.O.** Influence of annealing on optic properties of C/Si multilayer mirrors for 17–35 wavelength region / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, D.L. Voronov, E.M. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2013), 25 August – 1 September 2013, Bukovel. Abstract book. – 2013. – P. 440.

7. **Журавель И.А.** Структурно-фазовые изменения в многослойных пленочных композициях C/Si при высоких температурах / **И.А. Журавель**, Е.А. Бугаев, А.В. Пеньков, Е.Н. Зубарев, В.А. Севрюкова, В.В. Кондратенко // Физические явления в твердых телах. Материалы XI Международной конференции 3 – 6 декабря 2013, Харьков. – 2013. – С.71.

8. **Zhuravel I.O.** Evolution of intermixing layers in C/Si multilayer during annealing / **I.O. Zhuravel**, Ye.A. Bugayev, A.V. Penkov, E.M. Zubarev, V.A. Sevryukova, V.V. Kondratenko // V International Conference for Young Scientists Low Temperature Physics (ICYS–LTP–2014), 2 – 6 June 2014, Kharkiv. Conference program & abstracts book. – 2014. – P.164.

## АНОТАЦІЯ

**Журавель І.О. Ріст, структура та властивості багатошарових нанорозмірних плівкових композицій C/Si. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 - фізика твердого тіла. – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України. – м. Харків. – 2015.

Дисертація присвячена встановленню особливостей формування багатошарових плівкових композицій (БПК) C/Si, структурно-фазових перетворень у них при нагріві, механізмів їх термічного руйнування, перспектив їх використання у якості багатошарових рентгенівських дзеркал (БРД) та антифрикційних нанопокриттів.

У вихідному стані БПК C/Si представляють собою шари C та Si, розділені між собою змішаними зонами завтовшки  $\approx 0,6$  нм. Період БПК залежить від температури немонотонно, що пов'язано із паралельними процесами росту змішаних зон та графітизації C. При  $700^\circ\text{C}$  частково кристалізується Si. При  $800^\circ\text{C}$  у шарі Si формується кристалічний 3C-SiC, процес триває і при  $900^\circ\text{C}$  та супроводжується утворенням пор у Si шарі. Це є причиною руйнування композиції.

Багатошарові рентгенівські дзеркала C/Si можуть ефективно використовуватися при температурах аж до  $800^\circ\text{C}$ . Двошарова плівка C/Si із співвідношенням товщин 25/102 нм має низький, близько 0,09, коефіцієнт тертя та високу зносостійкість.

**Ключові слова:** багатошарові плівкові покриття, змішані зони, відпал, структурно-фазові перетворення, механізм руйнування, багатошарові рентгенівські дзеркала, нанотрибологія.

## АННОТАЦИЯ

**Журавель И.А. Рост, структура и свойства многослойных наноразмерных пленочных композиций C/Si. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. – Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины. – г. Харьков. – 2015.

Диссертация посвящена установлению особенностей формирования многослойных пленочных композиций (МПК) C/Si, структурно-фазовых превращений в них при нагреве, механизмов их термического разрушения, перспектив их использования в качестве многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) и антифрикционных нанопокровов.

В исходном состоянии МПК C/Si представляют собой чередующиеся слои аморфных C и Si, разделенные перемешанными зонами толщиной

$\approx 0,6$  нм. Период МПК зависит от температуры немонотонно, что связано с параллельными процессами роста перемешанных зон и графитизации С. При  $700^\circ\text{C}$  частично кристаллизуется Si. При  $800^\circ\text{C}$  в слое Si формируется кристаллический  $3\text{C-SiC}$ , процесс продолжается и при  $900^\circ\text{C}$  и сопровождается образованием пор в Si слое. Это является причиной разрушения МПК.

МРЗ C/Si могут эффективно использоваться при температурах вплоть до  $800^\circ\text{C}$ . Двухслойная пленка C/Si с соотношением толщин 25/102 нм обладает низким, около 0,09, коэффициентом трения и высокой износостойкостью.

**Ключевые слова:** многослойные пленочные покрытия, перемешанные зоны, отжиг, структурно-фазовые превращения, механизм разрушения, многослойные рентгеновские зеркала, нанотрибология.

## ABSTRACT

**Zhuravel I.O. Growth, structure and properties of C/Si nanoscale multilayers. – Manuscript.**

Thesis to Ph.D. degree of physical-mathematical sciences on specialty 01.04.07 – solid state physics. – The Institute of Electrophysics and Radiation technologies NAS of Ukraine, Kharkiv, 2015.

The thesis is devoted to the ascertainment of the formation features of C/Si nanoscale multilayers, structural and phase transformations in these multilayers during annealing, destruction mechanism of multilayers at heightened temperatures. The prospects of using of C/Si multilayer mirrors in 17 – 35 nm wavelength range as well as utilizing of C/Si bilayer films as nanoscale antifrictional coatings were viewed.

It was ascertained that in as-deposited state C/Si multilayers represent alternate layers of amorphous carbon and silicon separated by intermixing zones with the thickness of  $\approx 0.6$  нм. Their density is different, it amounts to  $2.75 \text{ g/cm}^3$  (“C on Si” interface) and  $2.4 \text{ g/cm}^3$  (“Si on C”). The density of both zones is higher than the density of carbon and silicon ( $2.12$  and  $2.27 \text{ g/cm}^3$ , respectively), for “C on Si” zone it is related with presence of amorphous SiC, for “Si on C” with presence of diamond-like carbon inclusions.

It was revealed that temperature dependence of period of C/Si multilayer in the range of  $50 - 1000^\circ\text{C}$  is non-monotonic. Such dependence is related with two processes that simultaneously take place in the multilayer: graphitization of carbon, which leads to increase of the thickness of C layer, and increase of the thickness of the intermixing layers due to interdiffusion between carbon and silicon. At the temperatures higher than  $800^\circ\text{C}$  structural and phase transformations in silicon layer also exert influence on changing of period.

It was shown that at  $700^\circ\text{C}$  partial crystallization of silicon layer occurs. From  $800^\circ\text{C}$  formation of nanocrystalline  $3\text{C-SiC}$  takes place in silicon layer due to

diffusion of carbon. Crystalline grating of 3C-SiC is similar to the one of silicon. This process also continues at 900°C and is accompanied by formation of pores in silicon layer. Intermixing zones stay amorphous up to total decomposition of periodical structure of multilayer.

It was demonstrated that C/Si multilayer mirrors can be effectively utilized at the temperatures up to 800°C. In as-deposited state reflectivity of C/Si multilayer mirror on working wavelength 22.7 nm is 22.6%. Position of the peak shifts within wavelength range of  $22.60 \text{ nm} \leq \lambda \leq 22.95 \text{ nm}$  during annealing due to non-monotonic temperature dependence of period of the mirror. At that structural and phase transformations that occur in multilayer mirror with the temperature growth don't have a significant influence on the reflectivity, it changes within 23.9 – 24.9 % at the temperatures of 300 – 800°C. Preliminary annealing makes possible developing of high-reflective optics to a predetermined wavelength.

Conducted comparative study of tribological properties of bilayer nanoscale C/Si films with different thicknesses' ratio of the components and thin films of carbon and silicon revealed that C/Si bilayer with thicknesses' ratio of 25/102 nm has the lowest, approximately 0,09, frictional coefficient and doesn't wear out during more than 2500 sliding cycles of tribotester. According to the model proposed at the work such properties of current specimen are archived due to cumulative effect of two factors – low frictional coefficient of the upper silicon layer and the distribution of contact load due to relatively large elastic deformation of lower carbon layer.

**Key words:** multilayers, intermixing zones, annealing, structural and phase transformations, decomposition mechanism, multilayer X-ray mirrors, nanotribology