

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduskond

Füüsika instituut

Jaan Erik Krull

**RÄNIKARBIIDIST KÕVAKATETE SADESTAMINE  
ELEKTRONKIIRSADESTUSMEETODIL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad:  
Rainer Pärna, PhD  
Dmytro Danilian, PhD

Tartu 2025

## **Ränikarbiidist kõvakatete sadestamine elektronkiiraursadestusmeetodil**

Antud töös uuriti elektronkiiraursadestusmeetodil sadestatud SiC kilede kõvadust, struktuuri ja koostist. Sadestatud katete paksus oli 15 kuni 70 nm ja tihedus 2,65 kuni 3,1 g/cm<sup>3</sup>, nende omadusi uuriti nanotäkkija, skaneeriva elektronmikroskoobi ja skaneeriva teravikmikroskoopia abil. Tulemused näitasid, et SiC kilede kasv oli ühtlane ja kahemõõtmeline. Röntgendifraktsioonanalüüs ja Raman spektroskoopia kinnitas, et kiled on amorfseid. Kõrgem aluse temperatuur sadestamise ajal suurendas kile tihedust ning tõstis ränialuse pinnakõvadust kuni 5 GPa võrra. CTO tööriistasulamil olulist kõvaduse muutust ei täheldatud. Kuigi sadestamisel CTO-le temperatuurivahemikus 530–590 °C saavutati kattes kuni 97% SiC sisaldus, ei olnud sadestatud kiled kristallilise struktuuriga. Uuringu käigus loodi teadmised SiC katete sadestusparameetrite kohta, mida saab edaspidistes uuringutes kasutada. Nanokristallilise SiC katte sadestamine jäi süsteemi piiravate parameetrite tõttu saavutamata.

**Märksõnad:** Ränikarbiid, elektronkiiraustus, kiletehnoloogia, kõvad katted.

**CERCS:** T150 - Materjalitehnoloogia; T155 - Pinded ja pinnatehnoloogia; P250 - Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal.

## **Deposition of silicon carbide hard coatings using electron beam evaporation**

This study investigates the hardness, structure, and composition of silicon carbide (SiC) thin films deposited using electron beam evaporation (EBE) in a high vacuum system. The SiC coatings, ranging from 15 to 70 nm in thickness and 2,65 to 3,1 g/cm<sup>3</sup> in density, were analysed using nanoindentation, scanning electron microscopy, and scanning probe microscopy. Results show that film growth was uniform and that the films are amorphous, as confirmed by Raman spectroscopy. Surface hardness improved by up to 5 GPa on silicon substrates at elevated deposition temperatures. Although deposition on CTO at 530–590 °C yielded films with up to 97% SiC, crystallinity was not achieved. The study established a dataset of deposition parameters for depositing SiC coatings onto steels and hard alloys. However, achieving nanocrystalline SiC with superior hardness remained limited by the current system's maximum substrate temperature.

**Key words:** Silicon carbide, e-beam evaporation, thin films, surface hardness.

**CERCS:** T150 - Material technology; T155 - Surfaces and surface technology; P250 - Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria.

# Sisukord

Lühendid ja tähised .....	4
Sissejuhatus.....	5
Töö eesmärk.....	5
Autori osa töös .....	5
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Ränikarbiid.....	6
1.2 Karbiidsed kõvakatted .....	8
1.3 Elektronkiiraurasadestus.....	8
1.3.1 Ränikarbiidi kile sadestamine EBE meetodil .....	10
1.4 Karakteriseerimismeetodid .....	11
1.4.1 Röntgenfotoelektronspektroskoopia .....	11
1.4.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia .....	12
1.4.3 Röntgenpeegeldus .....	15
1.4.4 Nanotäkkimine.....	16
1.4.5 Raman spektroskoopia .....	18
2. Kasutatud aparatuur, tarkvara, lähteained ja andmeanalüüs .....	19
3. Tulemused ja analüüs.....	22
3.1 Katseobjektide pinnamorfoloogia.....	22
3.2 Sadestatud kilede paksus ja tihedus .....	23
3.3 Koostis ja struktuur .....	24
3.4 Tuleviku perspektiiv ja sadestused kõvasulamile .....	29
Kokkuvõte.....	33
Summary .....	34
Kasutatud kirjandus .....	35
Tänuõnad.....	41
Lisad.....	42

## Lühendid ja tähised

EBE – *electron beam evaporation* – elektronkiiraurustus

PLD – *pulsed laser deposition* – pulseeriva kiirega lasersadestamine

XPS – *X-ray photoelectron spectroscopy* – röntgenfotoelektronspektroskoopia

XRR – *X-ray reflectivity* – Röntgenpeegeldumine

Suht. üh. – suhtelised ühikud

TÜ – Tartu Ülikool

FI – Füüsika instituut

HSS – *high speed steel* - kiirlõiketeras

Hv – Vickersi kõvadus

CVD – *chemical vapour deposition* – keemiline aurufaassadestus

PVD – *physical vapour deposition* – füüsikaline aurufaassadestus

RT – *room temperature* – toatemperatuur

SPM – *scanning probe microscope* - teravikmikroskoopia

NIST – *National institute of standards and technology*

## Sissejuhatus

Ränikarbiid (SiC) on üks kõvemaid materjale maailmas. See avastati 1893. aastal prantsuse keemiku Henry Mossainti poolt. SiC valmistamine katetena sai esimest korda teoks 1960. aastatel, kui võeti kasutusele keemiline aurufaassadestus (CVD – *chemical vapour deposition*). Sellest ajast on otsitud erinevaid tehnoloogilisi lahendusi, et valmistada ränikarbiidil baseeruvaid kõvakatteid, löikeriistade vastupidavuse parandamiseks. SiC katteid valmistatakse kasutades erinevaid tehnoloogiaid nagu näiteks PLD (*Pulsed Laser Deposition*), CVD, magnetron tolmustamine ja EBE (*Electron Beam Evaporation*). EBE on hea tehnoloogia katete valmistamiseks, kuna sadestusparameetreid saab täpselt kontrollida, sadestatud kile on väga puhas ja tööstuslikul EBE seadmel on kõrge sadestuskiirus. Samas on elektronkiiraurustusmeetodil SiC sadestamist vähe uuritud.

SiC on materjal, millel on lisaks kõvadusele mitmeid erinevaid omadusi nagu hea soojusjuhtivus, madal soojuspaisumistegur, keemiline inertsus, vastupidavus kõrgetele temperatuuridele ja radiatsioonile, ning lai keelutsoon.

Bakalaureusetöö on jaotatud kolmeks osaks, millest esimeses antakse ülevaade kirjandusest, teises kirjeldatakse kasutatud aparatuuri ja tarkvarasid ning kolmandas analüüsitakse tulemusi ja tehakse järeldusi.

## Töö eesmärk

Töö eesmärgiks oli Tartu Ülikooli füüsika instituudis röntgenspektroskoopia laboris oleva elektronkiiraurustusüsteemi käivitamine, SiC aurustusparameetrite optimeerimine, kilede sadestamine ning *in vacuo* XPS ja *ex vacuo* karakteriseerimine. Eesmärgiks oli saavutada 20-30 GPa kõvadusega ränikarbiidil põhinevad pinnakatted.

Töö hüpoteesiks oli, et nimetatud elektronkiiraurustusüsteemiga on võimalik sadestada SiC katteid, mis tõstavad aluse kõvadust ning katete kõvadus kasvab koos sadestustemperatuuriga.

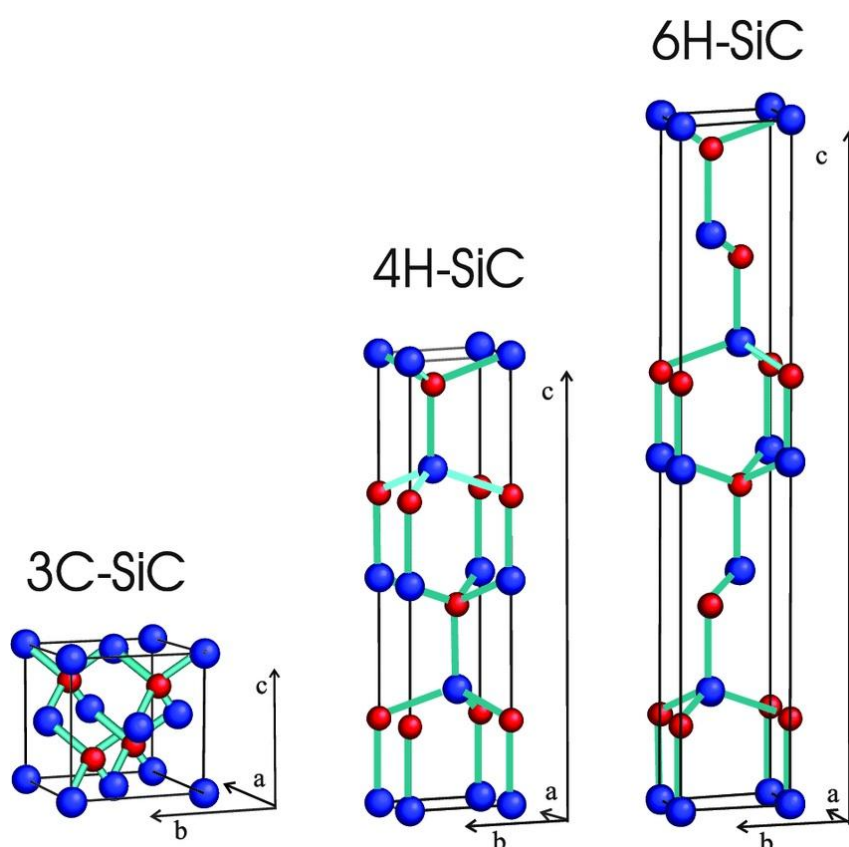
## Autori osa töös

Autori osaks oli EBE süsteemi käivitamine TÜFI pinnajaamas, SiC katete aurustusparameetrite optimeerimine ja SiC katete aurustamine. Autor viis läbi *in vacuo* XPS, Raman spektroskoopia, SEM ja SPM mõõtmised. Autor analüüsis XPS-spektreid, koostas joonised (va XRR röntgenpegelduskõverad) ja määras ning analüüsis objektide kõvadust kasutades nanotäkkimist.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Ränikarbiid

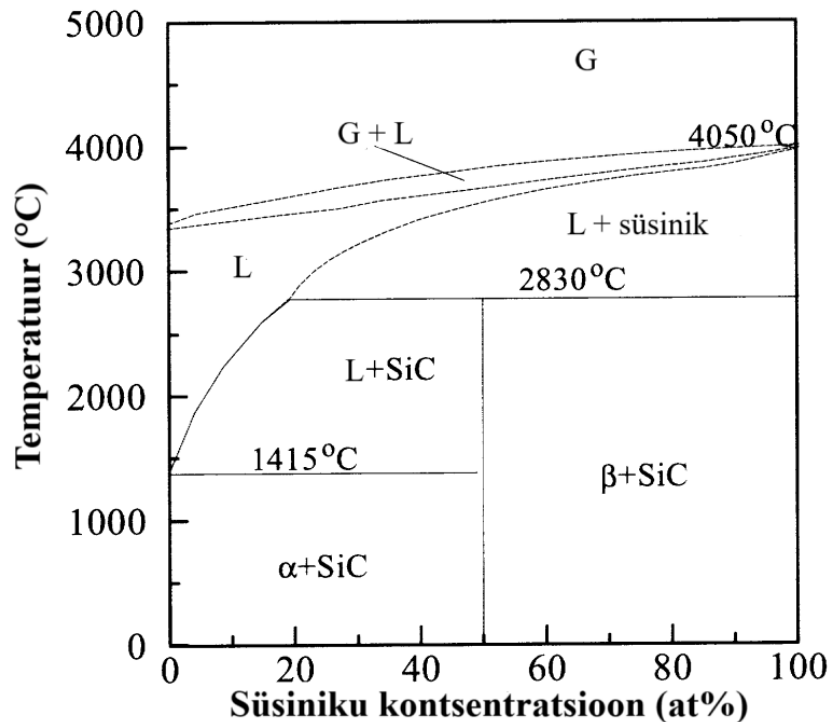
Ränikarbiid (SiC) on teemantilaadse aatomehitusega pooljuhtmaterjal, mis koosneb räni- ja süsinikuaatomitest [1–3]. Ränikarbiidil on kolm peamist võimalikku kristallstruktuuri: kuubiline (3C,  $\beta$ -SiC), heksagonaalne (4H) ja trigonaalne (6H,  $\alpha$ -SiC), mis on näidatud joonisel 1. Lisaks kolmele võrele võib SiC eksisteerida umbes 250 polütüübina (polütüpism on polümorfismi erivorm, kus kristallstruktuur erineb vaid aatomkihtide järjestuse poolest). [4] Olenevalt polütüübist jääb ränikarbiidi tihedus vahemikku 3,16 kuni 3,25 g/cm<sup>3</sup> [5].



Joonis 1. Ränikarbiidi enim esinevad kristallstruktuurid [6]. Punasega on näidatud süsiniku ja sinisega räniatomid.

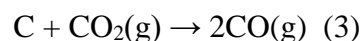
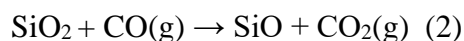
Enne boorkarbiidi esmakordset sünteesi 1899. aastal oli ränikarbiid kõige kõvem teadaolev sünteetiline materjal [7]. Lisaks kõrgele kõvadusele on ränikarbiidil veel mitmeid häid omadusi: keemiline inertsus, vastupidavus kõrgetele temperatuuridele ja radiatsioonile, hea soojusjuhtivus ja madal soojuspaisumistegur [1,8,9]. Ränikarbiidil võib olla samuti lai keelutsoon, kuid see sõltub tema polümorfist: 3C-SiC - 2,40 eV, 6H-SiC - 3,02 eV, 4H-SiC - 3,26 eV [10]. Oma laia keelutsooni (4H-SiC) ja suure läbilöögipinge tõttu kasutatakse ränikarbiidi pooljuhina suure jõudlusega, kõrge sagedusega ning kõrgetel temperatuuridel

töötavates elektroonikaseadmetes [5]. Ränikarbiid sobib hästi kõrgtemperatuursetesse rakendustesse, kuna tal on hea soojusjuhtivus ( $3,2-4,9 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , vaata lisa 1), madal soojuspaisumistegur ( $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) ning kannatab temperatuure  $\sim 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , millest kõrgemal temperatuuril hakkab SiC õhuhapniku keskkonnas intensiivselt oksüdeeruma [5,11–13]. SiC faasidiagrammilt (joonis 2) on näha, et ränikarbiid kannatab hapnikuvabas keskkonnas ka kõrgemaid temperatuure kui  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , enne kui stöhhiomeetiline SiC hakkab lagunema räniks ja süsinikuks.



Joonis 2. Ränikarbiidi faasidiagramm [14].

Tööstuslikult valmistatakse ränikarbiidi peamiselt kasutades Achesoni protsessi, milles ränikarbiid moodustub nelja järjestikuse reaktsiooni tulemusena (valemid 1-4).

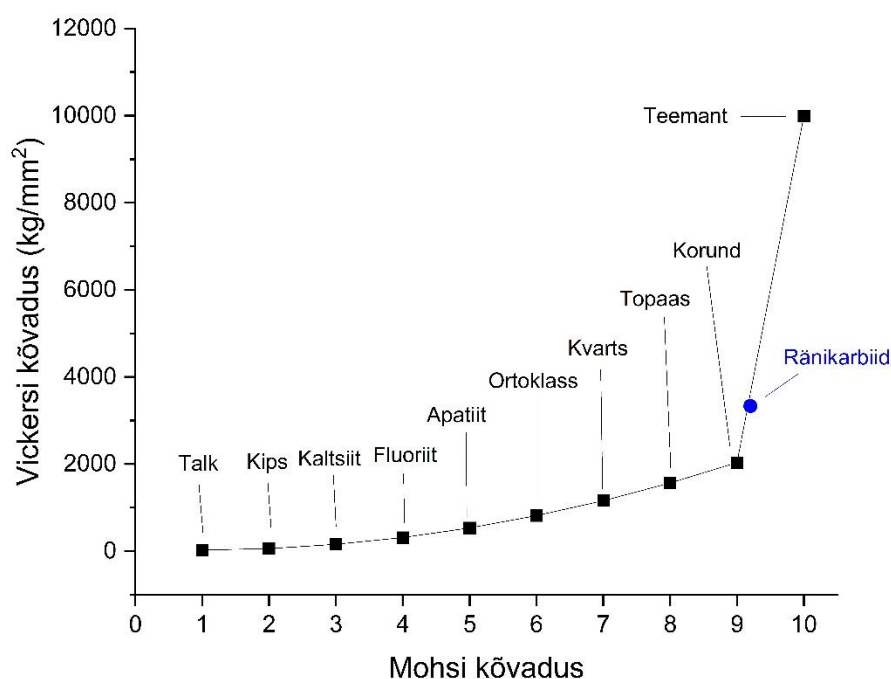


Achesoni protsessis kasutatakse grafiitvardaid, mis asetatakse kvartsiiva ja saepuru segu sisse ning nendest juhitakse läbi vool, mille tulemusena toimub karbotermiline reaktsioon ränidioksiidi ja süsiniku vahel. [1,15]

## 1.2 Karbiidsed kõvakatted

Kuigi tänapäevased tööriistaterased on juba iseenesest suure kõvadusega, näiteks HSS M42 kõvadus on 68-70 Rockwelli skaalal (umbes 940 – 1000 Hv), aitavad karbiidsed katted seda veelgi tõsta [16]. Levinuimad karbiidsed kõvakatted on boorkarbiid, ränikarbiid, titaankarbiid ja volframkarbiid. Nendest kõige suurem kõvadus on üldiselt boorkarbiidil, mille kõvadus on 30 GPa Vickersi meetodi järgi [17]. Karbiidsete kõvakatete valmistamiseks on enimlevinud meetodid CVD (*Chemical vapour deposition* - keemiline aurufaas -sadestamine), PVD (*Physical vapour deposition* - füüsikaline aurufaas-sadestamine), termiline aurustus ja impulsslasersadestus [18,19].

Kuna ränikarbiid on üks kõvemaid materjale maailmas, teeb see sellest sobiva materjali, mille abil parandada tööriistade ja tehnika kulumiskindlust [1–3]. Kõige suurema kõvadusega SiC polümorf on 3C-SiC ehk  $\beta$ -SiC, mille kõvaduseks on 9,2-9,3 Moshi skaalal (joonis 3) ning  $32,7 \pm 3,2$  GPa Vickersi testis [20–22]. Erinevalt teistest karbiididest ei pea ränikarbiidi kasutama metallimaatriksis, et saada kasutatav kate [23].

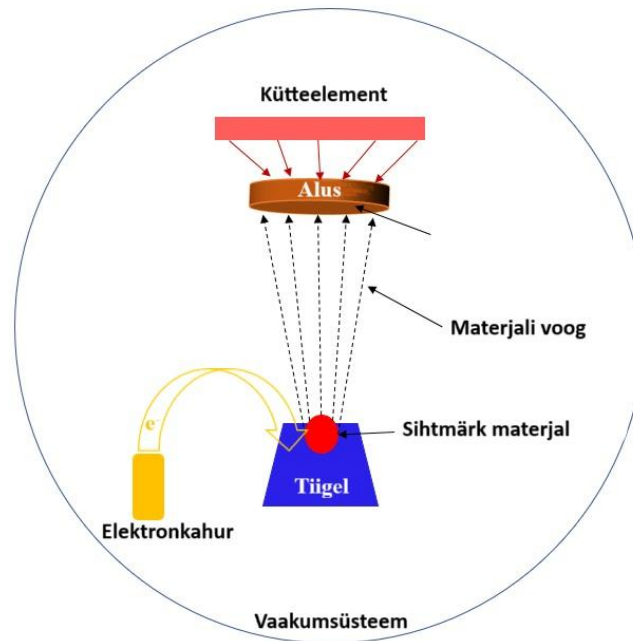


Joonis 3. Mohsi ja Vickersi skaalade võrdlus. Joonis valmistatud kirjanduse andmete põhjal [24].

## 1.3 Elektronkiiraursadestus

Elektronkiiraursadestusmeetod ehk EBE (Electron Beam Evaporation) on füüsikaline aurufaassadestusmeetod, kus massiülekanne toimub läbi gaasifaasi. EBE meetodit kasutatakse

õhukeste katete valmistamisel kõrge sulamistemperatuuriga metallidest või keraamilistest ühenditest ning on eelistatud katete kõrge kvaliteedi ja puhtuse tõttu. Kõrge puhtuse ja ühtlase katte aitab saavutada sadestamine vaakumkeskkonnas ning seetõttu on sadestamisel kasutatav rõhk oluline parameeter. [25–27]



Joonis 4. EBE süsteemi skeem [28].

EBE süsteem koosneb neljast põhilisest komponendist: vaakumkambrist, elektronkahurist, tiiglist koos sihtmärk materjaliga ja alusest (vaata joonis 4). Elektronkahuris on tavaliselt volframtraat, mis sellest voolu läbi juhtimisel kuumeneb ning seetõttu elektrone kiirgab. Kiiratud elektrone kiirendatakse anoodi abil ning suunatakse ja fokuseeritakse sihtmärgile. Kui jätta elektroni esialgne kiirus arvestamata on elektroni kineetiline energia peale kiirendust  $0,5\text{ }mv^2$  ning võrdne elektrivälja potentsiaaliga (valem 5).

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU \quad (5)$$

Valemi (6) järgi, kus  $m$  tähistab elektroni massi ( $9,1 \cdot 10^{-31}$  kg),  $v$  on kiirus,  $e$  on elementaarlaeng ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) ja  $U$  tähistab kiirenduspinget, saab välja arvutada elektroni kiiruse peale kiirendust.

$$v = 5,93 \times 10^5 \sqrt{U} \left( \frac{\text{m}}{\text{s}} \right) \quad (6)$$

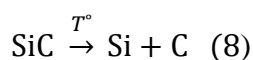
Jõudes sihtmärgi pinnale muundub elektroni kineetiline energia soojusenergiaks. Elektronikiire võimsust on võimalik leida läbi elektronikiire voolu  $I$  (valem 7).

$$W = IU = neU \quad (7)$$

Valemis (7) on  $W$  võimsus ja  $n$  elektronide voog pöördsekundites. Kui kiirenduspinge on piisavalt suur on elektronide voo abil võimalik sihtmärgi lokaalne temperatuur viia 6000 °C, mis on piisav temperatuur, et viia enamus aineid aurufaasi. Alus, kuhu peale sadestamine toimub võib omada negatiivset potentsiaali, et soodustada positiivsete ionide liikumist aluse pinnale, kuid see pole vajalik kuna aurustatud materjali voog liigub iseenesest sirgjoones aluse pinnale. Mõnikord on vajalik, et sadestumine toimuks kõrgemal temperatuuril, sel juhul saab aluse taha paigutada kütteelemendi, mis aluse sobivale temperatuurile viib. [29]

### 1.3.1 Ränikarbiidi kile sadestamine EBE meetodil

Omaduste poolest kõige paremini kõvakatteks sobivat  $\beta$ -SiC sadestatakse aurustusmeetodite abil harva, kuna ränikarbiidi aurustumisprotsessi on keerukas SiC lagunemisprotsessi dünaamika tõttu jälgida [30]. Kasutades EBE meetodit tõstab tihe elektronide voog SiC sihtmärgil lokaalse temperatuuri üle 2730 °C, mille tulemusena ränikarbiid laguneb gaasifaasis räniks ja süsinikuks (valem 8) [31,32].

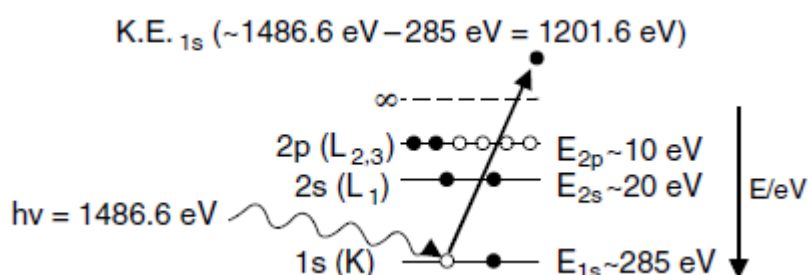


Kuna räni aururõhk on suurem kui süsinikul, siis esimesena jõuab aluseni gaasifaasis räni. Seepärast võib esimesed aatomkihid moodustada ränioksiid, juhul kui aluse pinnal on hapniku.[32] Järgmisena aurustub SiC, seejärel süsinik ning kuna kõigil on küllaltki erinevad sulamistemperatuurid ja aururõhud, ei pruugi sadestatud kile, eriti alumistes kihtides olla stöhhiomeetiline ränikarbiid [30]. Kuna esimesena aurustub Si ning hiljem aurustub ülekaalu jäänud C, on tõenäoline, et pealmistes kihtides on süsiniku osakaal suurem kui alumistes. Peale esimest sadestust muutub sihtmärgi koostis ja Si ning C vahekord, mis omakorda mõjutab järgmise sadestuse kvaliteeti ning sadestatud kile stöhhiomeetrilist koostist [30,33].

## 1.4 Karakteriseerimismeetodid

### 1.4.1 Röntgenfotoelektronspektroskoopia

Röntgenfotoelektronspektroskoopia (*X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) on materjalide pinnaanalüüsiks kasutatav meetod, mis põhineb fotoelektronide kineetilise energia jaotuse mõõtmisel nende intensiivsuste järgi. Mõõtmisel ergastatakse materjali sisekihi elektrone röntgenkiirgusega, mille tulemusena võib elektron aatomist emiteeruda (joonis 5). Seda protsessi nimetatakse fotoelektriliseks efektiks. [34]



Joonis 5. XPS-analüüsil toimuv fotoelektrilineefekt, kus röntgenkiirgus energiaga 1486,6 eV ergastab 1s elektronikihi elektroni, mille tagajärjel elektron emiteerub [34].

Ilma energiakadudeta aimest väljunud elektroni kineetiline energia avaldub valemi (9) järgi

$$E_{kv} = h\nu - E_b - \Phi, \quad (9)$$

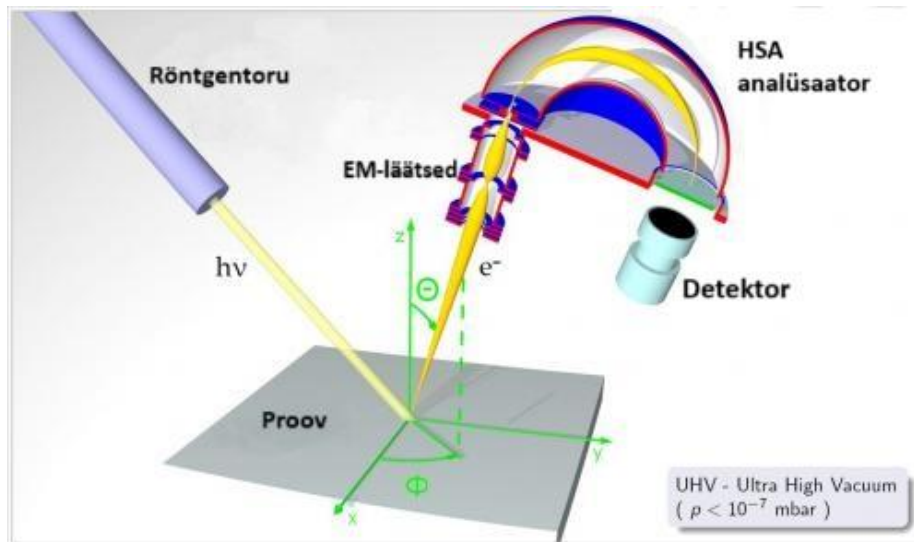
kus  $h\nu$  on röntgenkiirguse footoni energia,  $E_b$  on elektronikihi seosenergia ja  $\Phi$  on väljumistöö [35–37]. Teades elektroni kineetilist energiat, on võimalik välja arvutada seosenergia, mis kajastub spektri abtsissteljel. Spektri ordinaatteljel esitatakse detektori impulsside arvu. [37] Lisaks fotoelektronjoontele võivad fotoelektronspektris eksisteerida Auger'i struktuurid, *shake-up* ja *shake-down* satelliidid ning spinn-orbitaalne lõhenemisest tingitud dubletid. Kui ergastusallikana kasutatakse monokromatiseerimata röntgentoru, esinevad spektris satelliidid väiksemal seoseenergial, mis on tingitud eelkõige  $K_\beta$ -kiirgusest. [38]

XPS-süsteemis (joonis 6) suunatakse emiteerunud elektronid elektromagnetiliste läätsede abil analüsaatorisse, milleks on kas poolsfääriline (*hemispherical sector analyser*, HSA) või silindriline peegelanalüsaator (*cylindrical mirror analyser*, CMA). Analüsaatoris eraldatakse erineva energiaga elektronid, rakendades analüsaatori pindadele erinevaid potentsiaale. Tänapäeval kasutatakse fotoelektronspektroskoopias HSA tüüpi analüsaatoreid, kuna need annavad parima lahutuse [39]. HSA puhul antakse välimisele poolsfäärile negatiivsem potentsiaal kui sisemisele ning detektorisse jõuavad vaid elektronid, mille energia  $E$  avaldub valemi 10 järgi, kus  $e$  on elektroni laeng,  $\Delta V$  on poolsfääride potentsiaalide vahe  $R_1$  on

sisemise sfääri raadius ning  $R_2$  välimise sfääri raadius. Peale analüsaatori läbimist registreeritakse elektronid detektoris, mis läbi saab teada kindlas energiavahemikus olevate elektronide signaali intensiivsuse.[34,37]

$$E = e\Delta V \left( \frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right) \quad (10)$$

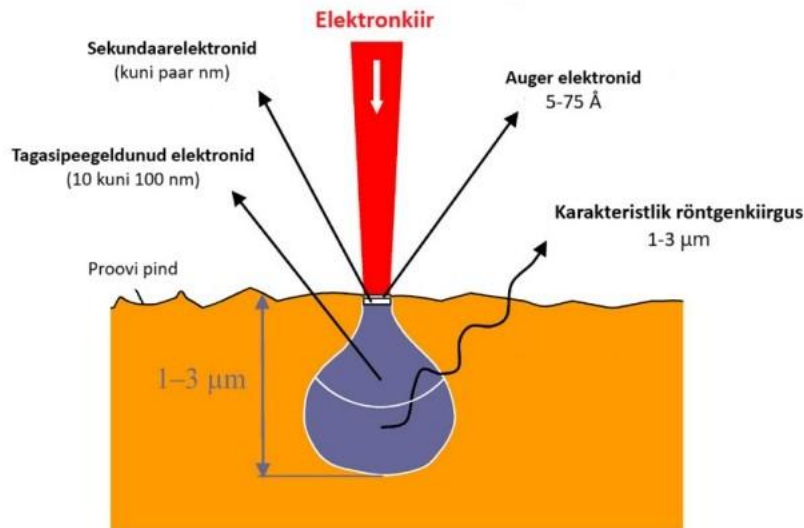
XPS-meetodi suur eelis on võimekus vahet teha elementide erinevatel keemilistel seisunditel, kuna naaberaatomid ja oksüdatsiooniaste mõjutavad elektronide seosenergiat. Samuti on XPS pinnatundlik meetod, mille uurimissügavus on kuni 10 nm [37,40]. See on tingitud sellest, et sügavamal materjalis tekkinud fotoelektronid ei jõua korduvate interaktsioonide tõttu pinnale [34,37].



Joonis 6. HSA analüsaatoriga XPS-süsteemi illustatsioon [41].

## 1.4.2 Skaneeriv elektronmikroskoopia

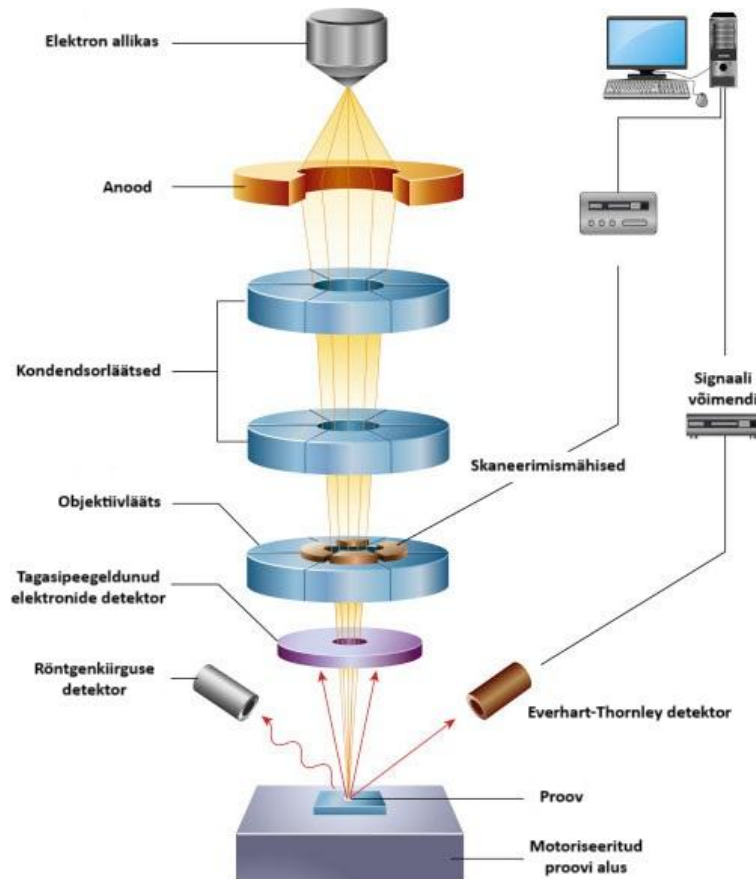
Skaneeriv elektronmikroskoopia (SEM) on laialt levinud meetod tahkete pindade morfoloogia uurimiseks [42]. SEMi puhul saadakse pilt uurimisobjekti pinnast, skaneerides objekti fokuseeritud elektronkiirega [43]. Pildi saamiseks salvestatakse igalt pinnaosalt genereeritud signaali intensiivsus [43,44]. Elektronkiire interaktsioonil ainega tekib mitmeid signaale: sekundaarelektronid, tagasipeegeldunud elektronid, Auger elektronid, karakteristik röntgenkiirgus ja katoodluminesents (joonis 7) [45]. Kujutise moodustamiseks kasutatakse sekundaarelektronide ja tagasipeegeldunud elektronide signaale [43].



Joonis 7. Elektronkiire interaktsioonil ainega tekkivad signaalid [46].

Sekundaarelektronid on elektronid, mille energia on kokkuleppeliselt alla 50 eV [44,47]. Need tekivad primaarelektronide mitteelastsel hajumisel, mille käigus kantakse osa primaarelektroni energiast üle aine aatomi elektronile, mis interaktsiooni tulemusena lahkub ainest [47]. Sekundaarelektronide saagis on tundlik proovi pinna profiilile, kuna need ei suuda oma madala energia tõttu sügavamalt kui paar nm ainest väljuda [43,44]. Seetõttu kasutatakse sekundaarelektronide signaali pinnast kujutise loomiseks. Saagis sõltub ka nurgast, mille all primaarkiir pinnale langeb, mida suurem on nurk pinnanormaali ja elektronkiire vahel, seda tugevam on ka signaal (eriti tugeva signaali saab pindadelt, mis on detektori poole kaldu, kuna sealt jõuavad elektronid suurema tõenäosusega detektorisse) [43,45].

Tagasipeegeldunud elektronid on primaarkiire elektronid, mis on elastsete hajumisprotsesside tõttu objektist uuesti elektronallika suunas väljunud [48]. Kuna elastse hajumisprotsessi käigus kaotab primaarelektron ainult väikse hulga oma esialgsest energiast, siis objektist väljunud tagasipeegeldunud elektronide energia ei ole märgatavalt langenud ning seetõttu saab neid eristada sekundaarelektronidest kineetilise energia põhjal [43]. Samas tähendab elektronide suurem energia seda, et need on võimelised sügavamalt proovist väljuma, mis muudab tagasipeegeldunud elektronide signaali vähem pinnatundlikuks ning vähendab ka pildi lahutusvõimet [44,47]. Üheks eeliseks sekundaarelektronide ees on tagasipeegeldunud elektronide signaali tundlikkus elementide aatomnumbri suhtes. Nimelt peegeldub suurema aatomnumbriga elementidelt rohkem elektrone tagasi ning seetõttu kuvatakse raskemaid elemente SEM kujutisel heledamalt. [45]



Joonis 8. Skaneeriva elektronmikroskoobi skeem [49].

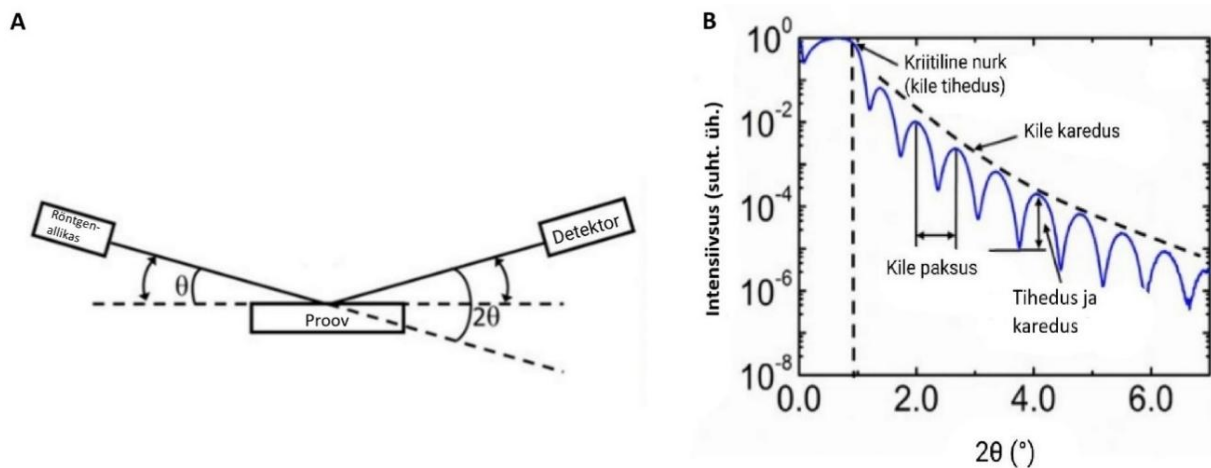
Joonisel 8 on näha SEM-i ehitus. Põhikomponendid on elektronallikas, anood, elektromagnetilised läätsed, skaneerimismähised, detektorid ja proovi hoidja [45]. Elektronkahuri ülesanne on tekitada reguleeritava energiaga stabiilne elektronide voog. Kõige levinumad elektronkahuri tüübid on: termiline elektronkahur (*thermionic gun*), külma katoodiga elektronkahur (*field emission electron gun*) ja Schottky elektronkahur. Termilise elektronkahuri puhul kasutatakse elektronallikaks volframtraati või lantaanheksaboriidi, mida kuumutatakse elektrivoolu abil. Külma katoodiga elektronkahuris kiirgab volframiteravik tugevas elektriväljas väljaefekti tõttu elektrone. Schottky elektronkahur on kombinatsioon kahest eelnevast ning seal kasutatakse allikaks tsirkooniumoksiidiga kaetud volframteravikku. [44,45,50,51]

Anood suunab ja kiirendab elektronkahurist väljunud elektrone. Peale anoodi läbimist liiguvad elektronid läbi kondensorläätsede, mis tekitavad elektronide liikumissuunaga paralleelse magnetvälja. Magnetväljas mõjub elektronidele Lorentzi jõud ning nende trajektoor omandab spiraalse kuju. Edasi liiguvad elektronid objektiviivläätses suunas, läbides skaneerimismähise, mille abil saab suunata elektronikiire asukohta objekti pinnal. Skaneerimismähiste abil

viiaksegi läbi objekti skaneerimist, muutes elektronkiirega ristiolevate elektri- või magnetväljade tugevust. Viimasena enne proovikambrisse sisenemist läbib elektronkiir objektiivlääts, mis fokuseerib kiire proovile ning seeläbi määrab ka kiire diameetri proovi pinnal. [45,47,51]

### 1.4.3 Röntgenpeegeldus

Röntgenpeegeldumine (*X-ray reflection, XRR*) on analüüsimeetod, mille abil saab uurida õhukeste katete tihedust, paksust ja pinnakaredust. Meetod põhineb röntgenkiirguse peegeldumisel proovilt väikse nurga ( $0-10^\circ$ ) all eeldusel, et peegeldumisnurk on võrdne langemisnurgaga.[52]



Joonis 9. A. Röntgenkiirgusallika ja detektori skeem proovi suhtes. B. Tüüpiline XRR-i peegelduskõver koos tõlgendamise seostega. [52]

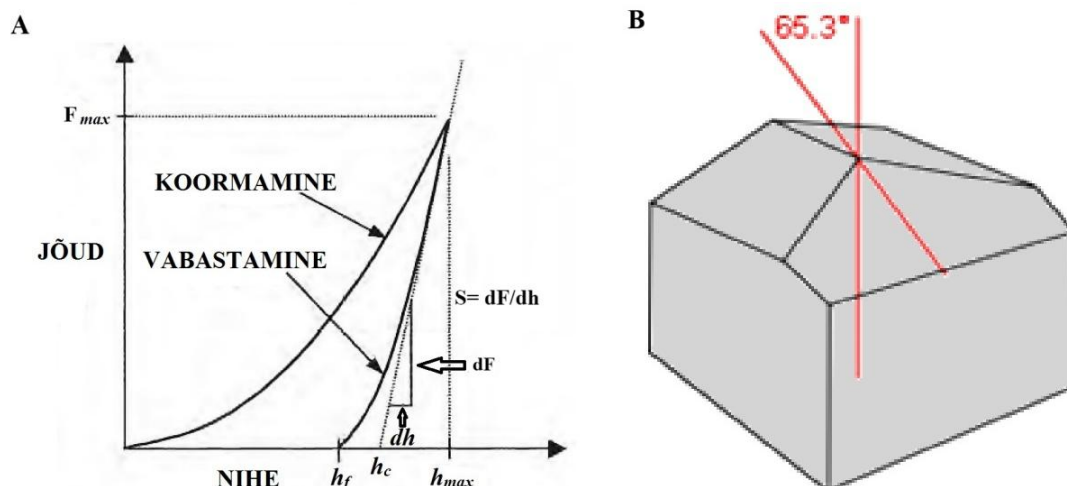
Selline peegeldumine eeldab aga suhteliselt siledat pinda ehk mõõta saab objekte, mille pinnakaredus jääb alla 2 nm ning kilesid, mille paksus jääb vahemikku 0,5-400 nm [53]. Kui langemisnurk  $\theta$  on väiksem kriitilisest nurgast  $\theta_{cr}$ , siis toimub täielik välispeegeldus ehk nurgast  $\theta_{cr}$  suuremate nurkade juures suudab röntgenkiirgus objekti tungida. Kriitiline nurk  $\theta_{cr}$  sõltub objekti tihedusest (joonis 9A). Piisavalt õhukeste kilede puhul peegelduvad röntgenkiired ka objekti aluspinnalt ning interfereeruvad kile pinnalt peegeldunud röntgenkiirtega. Sõltuvalt langemisnurgast on tegemist kas destruktiivse või konstruktiivse interferentsiga. Selline interferentsinähtuste sõltuvus langemisnurgast tekitab difraktogrammile nähtavad ostsillatsioonid, mille periood lubab hinnata kile paksust. Ostsillatsioonide amplituud annab aga infot nii kile välispinna kui ka aluse ja kile piirpinna pinnakareduse kohta. Samuti annab kile pinnakareduse kohta infot signaali intensiivsuse

vähendamise kiirus.[52,54] Selleks, et röntgenpeegelduse peegelduskõveralt vajalikku informatsiooni välja lugeda tuleb seda modelleerida (joonis 9B).

#### 1.4.4 Nanotäkkimine

Nanotäkkimine (i.k. *nanoindentation*) on meetod erinevate materjalide mehaaniliste omaduste karakteriseerimiseks. Meetod põhineb tavalisel kõvaduse mõõtmise meetoditel nagu Brinelli ja Rockwelli meetod, kuid nanotäkkimise puhul on jõud ja pindalad nanoskaalas. Nanotäkkimist kasutatakse peamiselt õhukeste katete kõvaduse ja elastsuse uurimiseks, kuid nanotäkkijatel on lisaks võimekus kulumis- ja adhesioonitestide läbiviimiseks. Lisaks on võimalik nanotäkkijat kasutada skaneeriva teravikmikroskoobina (*scanning probe microscope*, SPM) [55,56] SPM on meetod pinnast topograafilise kujutise saamiseks, mille käigus lähendatakse teravik pinnale ning skaneeritakse määratud pindala kas objekti või teravikku liigutades [57].

Täkkimisi viiakse läbi erinevate teravikega sõltuvalt, millist materjali omadust on vaja kõige täpsemini karakteriseerida. Kõige levinum teravik on teemantist Berkovichi teravik (joonis 10), mis on kolmnurkse püramiidi geomeetriaga, ning mille külgede vaheline nurk on  $142^\circ$  ning vertikaaltelje ja külgede vaheline nurk  $65,3^\circ$  [58]. Berkovichi teravik sobib kõige paremini õhukeste katete täkkimiseks, kuna see ei jäta liiga sügavat jälge, kuid on samal ajal piisavalt terav [59].



Joonis 10. A. Jõu-nihke kõver [60]. Joonisel on  $h_{max}$  maksimaalne teraviku nihe täkkel,  $h_f$  on täkke sügavus peale teraviku eemaldamist,  $h_c$  on kontaktsügavus (näitab sügavust, milleni on teravik pinnaga kontaktis) ning  $S$  on jäikus ehk vabastamise kõvera alg osa pikendamisel saadud tõus. Joonisel B on näidatud Berkovichi teravik [61]

Klassikaliselt arvutatakse materjali kõvadust kasutades valemit (11)

$$H = \frac{F_{max}}{A}, \quad (11)$$

kus  $F_{max}$  on teraviku tipule rakendatud maksimaalne jõud ja  $A$  on teraviku jälje projektsiooni pindala [62]. Kuna nanoskaalas on keeruline jälje projektsiooni pindala optiliste meetodite abil määratleda, leitakse see läbi täkke sügavuse ja teraviku geomeetria. Kontaktpindala leitakse valemist (12)

$$A_c = 24,56 h_c^2, \quad (12)$$

kus  $A_c$  on arvutuslik kontaktpindala ning  $h_c$  on kontaktsügavus. Kontaktsügavust  $h_c$  hinnatakse valemi (13) abil:

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon F_{max}}{S}, \quad (13)$$

kus  $h_{max}$  on suurim täkkimissügavus,  $\varepsilon$  on teraviku geomeetriast tulenev konstant,  $F_{max}$  on suurim rakendatud jõud ning  $S$  on materjali jäikus ( $S=dF/dh$ ). Teine võimalus on enne mõõtmisi teravik kalibreerida teadaoleva kõvaduse ja elastsusmooduliga standardproovil. Kalibratsiooni käigus arvutatakse välja kontaktpindala, kasutades standardproovi juba kindlaks tehtud kõvadust ja elastsusmoodulit ning täkkimisel kasutatud jõudu.[63] Teades materjali jäikust ja kontaktpindala on valemi (14) abil võimalik välja arvutada taandatud Youngi moodul.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\sqrt{A}} \quad (14)$$

Taandatud Youngi moodul  $E_r$  võtab arvesse nii teraviku kui ka uuritava materjali elastset deformatsiooni seose (15) abil:

$$E_r = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_1^2)}{E_1}, \quad (15)$$

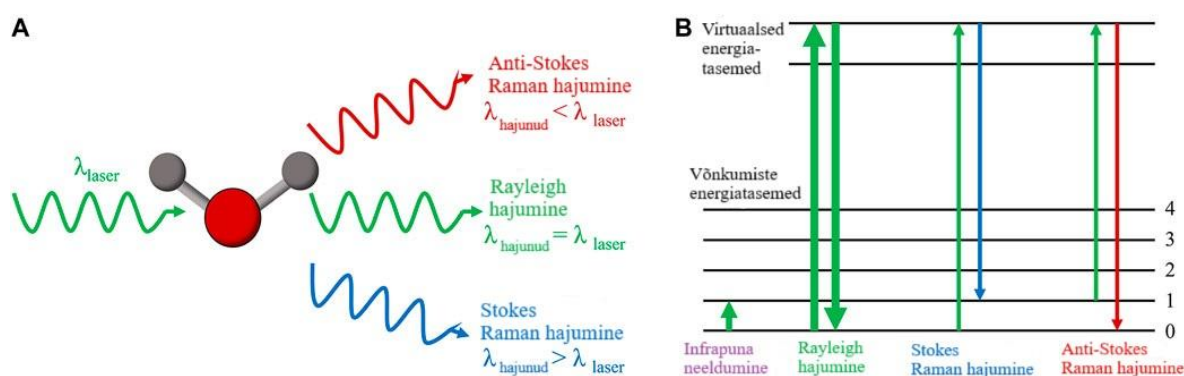
kus  $E$  on uuritava materjali Youngi moodul,  $\nu$  on uuritava materjali Poisson'i tegur ning  $E_1$  ja  $\nu_1$  on vastavalt kasutatava teraviku Youngi moodul ja Poisson'i tegur.[64] Eeltoodud seoste abil saab välja arvutada uuritava materjali Youngi mooduli.  $\nu$  väärtuseks võetakse tavaliselt 0,25, kuna enamuse materjalide Poisson'i tegur jääb vahemikku 0 kuni 0,5 [65]. Teades täpsemalt uuritava materjali Poisson'i teguri väärtust on võimalik vähendada mõõtemääramatust.

## 1.4.5 Raman spektroskoopia

Raman spektroskoopia abil on võimalik analüüsida materjalide keemilist koostist ning struktuuri nende Raman hajumisspektrite põhjal. Meetod põhineb kombinatsioon- ehk Ramani hajumisel, mille käigus valgus muudab molekulilt või ainelt hajudes oma sagedust (lainepikkust). Enamus valgusest hajub molekulidelt või ainelt elastselt ehk toimub Rayleigh hajumine, kuid väike osa footonitest hajub mitteelastselt, mille käigus muutub sagedus (footoni energia). Raman spektroskoopias mõõdetaksegi mitteelastselt hajunud footonite intensiivsust erinevatel sagedusnihetel (primaarsageduse suhtes), mida nimetatakse Raman niheteks (valem 16). [66,67]

$$\Delta w = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_h} \right) \quad (16)$$

$\Delta w$  on valemis (8) lainearvude erinevus, mida tavaliselt mõõdetakse pöördsentimeetrites ning  $\lambda_0$  ja  $\lambda_h$  on vastavalt peale langeva ja hajunud footoni lainepikkused.



Joonis 11. A. Valguse hajumine molekulilt. B. Hajumiste energeetiline käsitus.[68]

Raman hajumist on kahte tüüpi: Stokes hajumine, mille puhul on hajunud footoni lainepikkus suurem valgusallika footoni omast ning anti-Stokes hajumine, mille puhul on hajunud footoni lainepikkus väiksem (joonis 11) [69]. Üldiselt mõõdetakse ainult Stokesi hajumisest tekkinud spektrit [70].

## 2. Kasutatud aparatuur, tarkvara, lähteained ja andmeanalüüs

SiC sadestamine ja *in vacuo* XPS mõõtmised toimusid TÜFI pinnafüüsika laboris pinnauuringutejaamas. Sadestamine toimus kahte tüüpi alustele: puhastatud Si(100) ning CTOPP10 kõvasulamile. CTOPP10 on kõvasulam, mis koosneb peamiselt volframkarbiidist (90%) ja koobaltist (10%) ning seda kasutatakse peamiselt lõiketerade valmistamiseks (sh Kaur Trade OÜ). Töös kasutati antud sulamit, sest see on üks potentsiaalsetest lõiketera materjalidest, mida võiks EBE tehnoloogia abil tulevikus katta.

Räni aluseid puhastati järgmise protokolliga järgi:

1. Kuumutamine piraajalahuses (2 osa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 osa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 80°C juures 5 minutit.
2. Destilleeritud vees ultrahelivann 5 minutit.
3. Oksiidikihi eemaldamiseks 30 sekundiks 7 % HF lahusesse kastmine.
4. Destilleeritud vees ultrahelivann 2 minutit.

CTOPP10 alusteks olid silindrilise geomeetriaga objektid, läbimõõduga 10 mm. Esialgne objektide pinnakaredus oli 38 nm (Nanosurf, Drive AFM, Goetz Hoffmann, Sveitš). Kuna nii suur pinnakaredus segaks analüüsimetodite kasutamist, kasutati objektide ettevalmistamiseks järgmisi etappe:

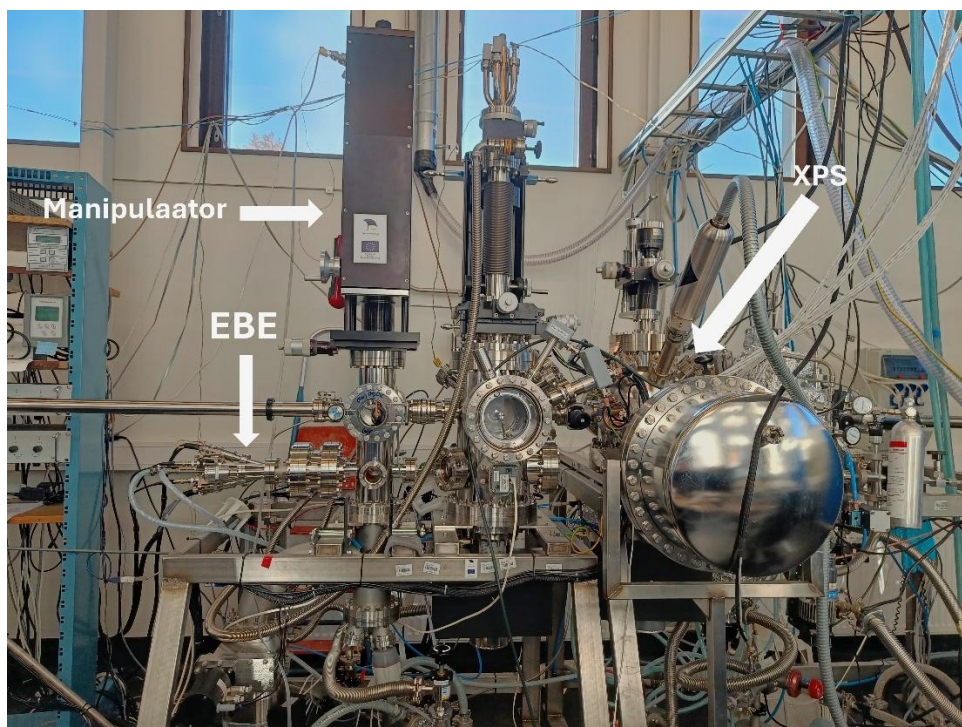
1. Kasutades 4000 fraktsiooniga ränikarbiidliivapaberit lihviti lihvmasinal (Buehler Beta *grinder-polisher* + Buehler Vector *power head*) objekte 120 min, jõuga 40 N ja aluse pöörlemisagedusega 150 *rpm*.
2. Samal lihvmasinal vahetati liivapaber poleerimisriide vastu, kuhu kanti  $\alpha$ -alumiiniumoksiidist poleerimispulbrit (osakese suurusega 1  $\mu\text{m}$ , Buehler, USA) ning poleeriti objekte 60 min, jõuga 20 N, pöörlemisagedusega 100 *rpm*. Töötluse tulemusena saadi objektide pinnakareduseks 6-8 nm.
3. Enne vaakumsüsteemi viimist puhastati objekte ultrahelivannis (Bandelin Sonorex)
  - a. atsetoonis 10 min
  - b. etanoolis 10 min.

Elektronkiiraurustamiseks kasutati seadet UHV Evaporator EFM 3T (Focus GmbH, Saksamaa) koos EVC 300 toiteploki (Focus GmbH, Saksamaa). Sadestusparameetrid on leitavad lisast 2. Lähteaineks kasutati  $\beta$ -faasis SiC pulbrit, osakese suurusega  $<10 \mu\text{m}$  ja puhtusega 99,9 % (Halbleiter Material, Saksamaa), mida segati etanooliga, et valmistada sobiva konsistentsiga pasta enne sulatustiiglisest viimist. Seejärel kuumutati tiiglit koos seguga 150 °C juures 4 h.

Sadestused ränialustele viidi läbi toatemperatuuril ning 390 °C juures. Toatemperatuuril tehti seitse sadestust erinevate sadestusaegadega, et jälgida ja uurida kile kasvamist.

CTOPP10 alustele tehti neli sadestust temperatuuridel 530, 550 ja 590 °C. Sadestused kõvasulamile viidi läbi kõrgemal alusetemperatuuril, kuna 390 °C juures ränialusele sadestatud kile kõvadus oli märgatavalt suurem toatemperatuuril sadestatud kilede omast. Samuti oli kirjanduse alusel oodata SiC nanokristallide moodustumist [32,71].

Elementkoostise määramiseks kasutati XPS aparatuuri. Pinnafüüsika labori XPS-jaam koosneb kolmest vaakumkambrist: objekti sisestus-, ettevalmistus- ja analüüsikamber. Objekti sisestuskamber on varustatud avatava aknaga ja võimaldab korraga süsteemi viia 2 objekti. Ettevalmistuskambris on võimalik objekti kuumutada ja ioonsöövitada, kasutades Ar<sup>+</sup> ioonkahurit. Mõõtekamber on varustatud kaheanoodilise (Mg, Al) monokromatiseerimata röntgentoruga (Thermo XR3E2), He lambiga, elektronspektromeeteriga (Scienta SES100) ja 3-teljelise manipulaatoriga. Mõõtmisel kasutati Al anoodi footoni energiaga 1486,6 eV. Ülevaatespektrit mõõtmisel kasutati energiasammu 500 meV ja kõrglahutuspektri mõõtmisel 200 meV. Elektronspektromeetri läbimisenergia oli 200 eV.



Joonis 12. TÜ Pinnafüüsika labori pinnauuringutejaam.

XPSiga mõõdetud spektreid analüüsiti, kasutades CasaXPS tarkvara [72]. Elementsisalduse analüüsiks valiti iga elemendi kõige intensiivsem fotojoon, mida skaneeriti kõrglahutusega. Fotojoone signaali eraldamiseks kasutati Tougaard ja Shirley taustalahutus meetodeid.

Raman hajumise spektrite mõõtmiseks kasutati TÜFI asuvat mikro-Raman spektromeetrit Renishaw inVia micro-Raman, mille Spektromeetri spektraalne lahutusvõime on  $1,5 \text{ cm}^{-1}$ . Mõõtmisel kasutati laserit lainepikkusega 514 nm.

Röntgenpeegelduse ja libiseva kiire röntgendifraktsiooni mõõtmised teostati TÜFI kiletehnoloogialabori Smart Lab (Rigaku, Jaapan) difraktomeetriga. Mõõtmised ja lähendamised teostas Hugo Mändar, PhD. Difraktsiooni nurga  $2\theta$  vahemik oli mõõtmistel  $0^\circ$  kuni  $7^\circ$ . Mõõtmistulemuste kõveraid lähendati AXES programmiga [73].

SEM mõõtmised viidi läbi TÜFI nanotehnoloogialabori Nova NanoSEM 450 (FEI) skaneeriva elektronmikroskoobiga. Objektid kinnitati hoidikule süsinikeibi abil. Elektronikiire kiirendavaks pingeks kasutati järgmiseid pingeid: 10 kV, 5 kV ja 3 kV.

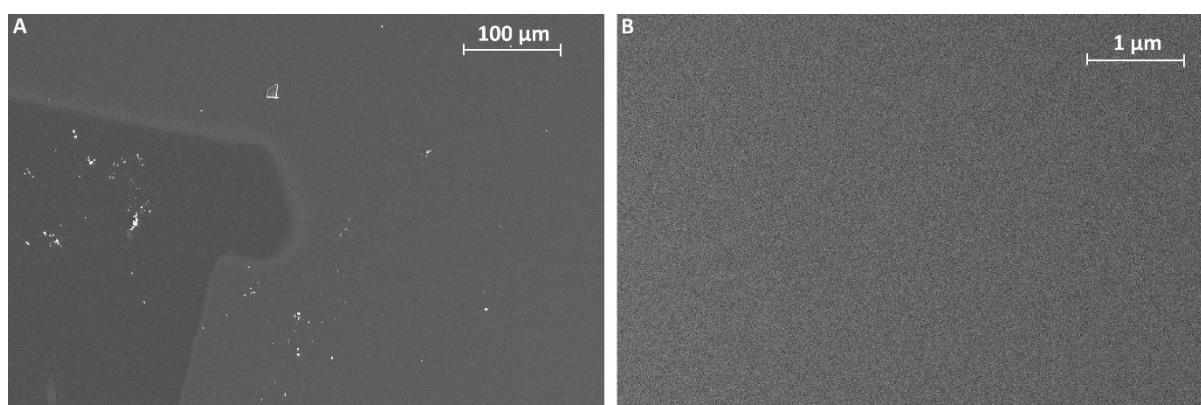
Kõvaduse mõõtmiseks kasutati nanotäkkijat Bruker Hysitron TI 980 Triboindenter. Täkkimisel kasutati Berkovichi teravikku ja CSM režiimi. Maksimaalseks teravikule rakendatavaks jõuks valiti 2000 mN. Otilise mikroskoobi abil valiti objektidel välja puhtamad kohad ning välja valitud piirkondades teostati igal objektil 30 täket. Pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati ka nanotäkkija SPM režiimi, mille abil kaardistati pind enne ja peale üksikut täket (joonised 14 ja 15). Sadestatud pindade kõvaduse arvutamisel võeti iga täkke kõvadus sügavuselt 15 nm ning andmed keskmistati.

Andmeanalüüsiks ning jooniste koostamiseks kasutati tarkvara Origin 2025. Nanotäkkijaga tehtud SPM pilte analüüsiti ning loodi 3D kujutised pinnast vabavaralise tarkvara Gwyddion abil.

### 3. Tulemused ja analüüs

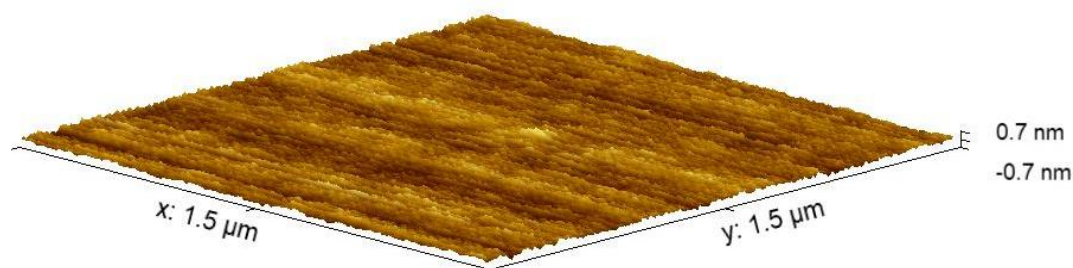
#### 3.1 Katseobjektide pinnamorfoloogia

Kilede pinnamorfoloogiat uuriti kasutades SEMi. Jooniselt 13A on näha puhta Si(100) ja 390 °C juures sadestatud ränikarbiid pinda. Sadestatud kile ei oma morfoloogilist struktuuri – pind on sarnane Si(100) pinnale. Joonisel 13B on näidatud SiC kate suurema lahutusega SEM pilt, mis on näidatud võrdluskalaaga 1 µm. On näha, et SiC pind on ühtlane ja ei ole moodustunud „saarekesi“. Seega saab järeldada, et EBE-ga sadestatud SiC kate kasvab kahemõõtmeliselt. Kuna pole näha eristunud kristalle võib eeldada, et sadestunud kate on amorfne.



Joonis 13. SEM pildid 5h 390°C juures sadestatud objektist. A. Pildi vasakul poolel on näha objektihoijaja klambri jälge, kuhu pole SiC voog jõudnud. B. Suurema suurendusega tehtud SEM pilt sadestatud pinnast.

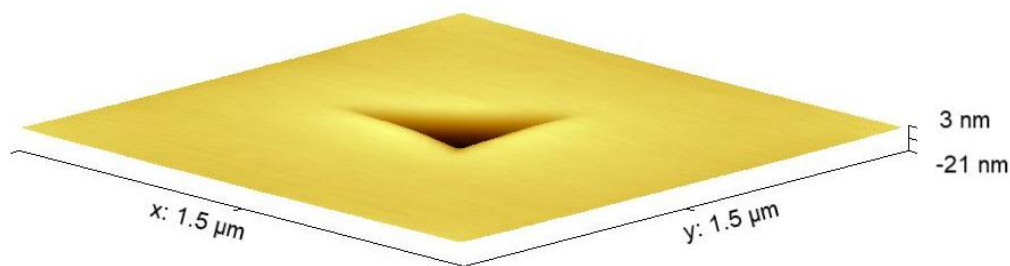
SPMi kasutati pinnatopograafia lähemaks uurimiseks. Pinnakaredus määrati nanotäkkija SPM režiimi abil (joonis 14). Enne EBE sadestust oli Si(100) aluse pinnakaredus alla 1 nm. Pärast kate sadestust 390 °C juures on objektide keskmine pinnakaredus samuti alla 1 nm. Kuna täkkija teraviku tipu raadius jääb suurusjärku 10 nm, ei saa täpsemat pinnakaredust välja tuua. Seega SPM kordab SEMist saadud tulemusi – kile on kasvanud kahemõõtmeliselt ja väga ühtlaselt. Toatemperatuuril kasvatatud kiled olid samuti alla 1 nm pinnakaredusega.



Joonis 14. 5h 390°C juures sadestatud objekti pinnatopograafia.

Nanotäkkija poolt tekitatud täke 390 °C juures sadestatud kile korral Si(100) alusele on näha joonisel 15. Täkke ümbruses ei ole näha silmnähtavat kuhjumist ega sissevajumist, mis oleksid

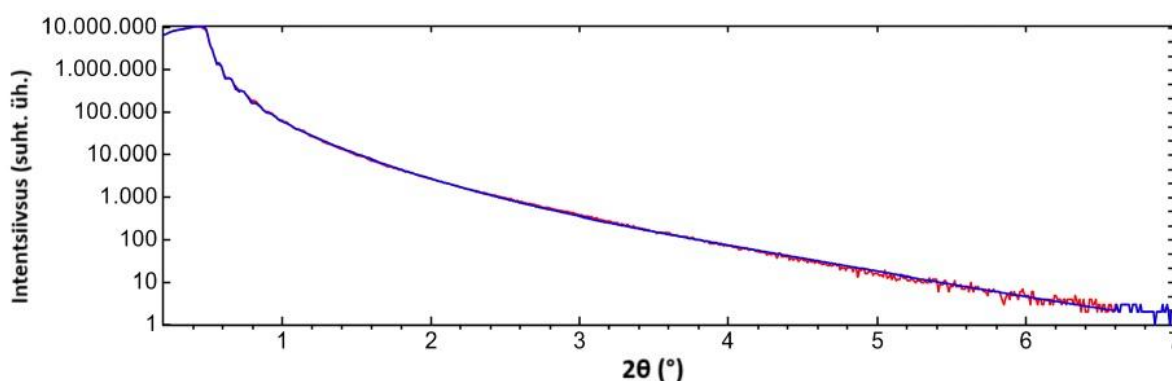
segavad asjaolud kontaktpindala arvutamisel. Täkke kogusügavus jäi objektidel 21 nm juurde, mis on väiksem, kui katte enda paksus.



Joonis 15. Sama objekti pind peale nanotäkkimist.

### 3.2 Sadestatud kilede paksus ja tihedus

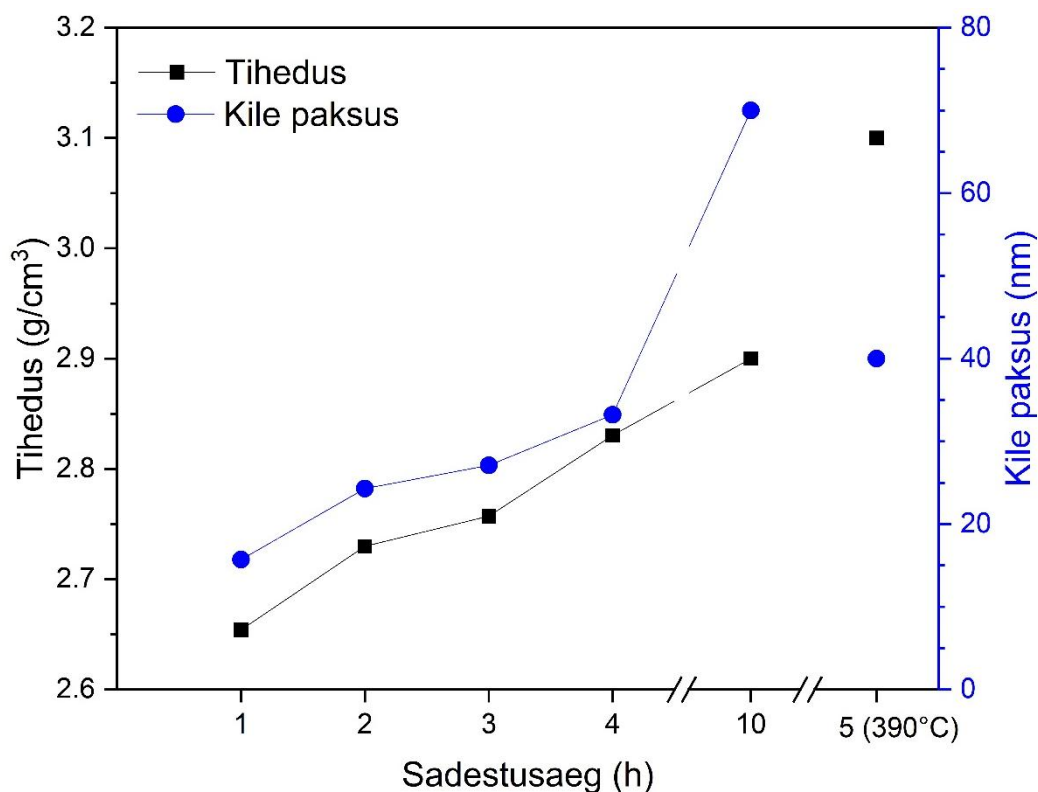
Kilede paksus ja tihedus mõõdeti kasutades XRR-i. Joonisel 16 on näidatud 10 h toatemperatuuril sadestatud objekti pealt mõõdetud peegelduskõver, kust on näha, et tekkinud ostsillatsioonide perioodid on väga väikesed ning tulemusi mudeldades saadi vastava kile paksuseks 70 nm. Analoogselt mõõdeti ka ülejäänud objektide kilepaksused ja tihedused, ning tulemused on välja toodud joonisel 17.



Joonis 16. Toatemperatuuril 10h räni alusele sadestatud SiC katte röntgenpeegelduskõver.

Jooniselt 17 on selgelt on näha trend sadestusaja ja kilepaksuse vahel, ning samuti tiheduse ja sadestusaja vahel. 1h jooksul sadestatud kile paksus oli 15,7 nm ja tiheduseks on 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Puhta räni tihedus on 2,34 g/cm<sup>3</sup>, ehk tiheduse muutus toimus juba 1h sadestamise juures. See viitab ränikarbiidi tekkele. Kauem toatemperatuuril sadestatud kilede korral jõuab tihedus 2.9 g/cm<sup>3</sup> juurde. Tiheduse kasvu trendi võib seletada sihtmärgi muutumisega sadestamise ajal. 1h kiled valmistati enne 2, 3, 4 või 10 h sadestatud kilesid. Kuna räni keemistemperatuur (Si- 3266 °C, C- 4197 °C [30]) on süsiniku omast madalam, siis aurustub räni esialgu sihtmärgilt rohkem kui süsinikku. Hiljem muutub räni ja süsiniku vahekord stöhhiomeetrisemaks, ning see väljendub ka tiheduse kasvus ehk sadestatud kiles on rohkem

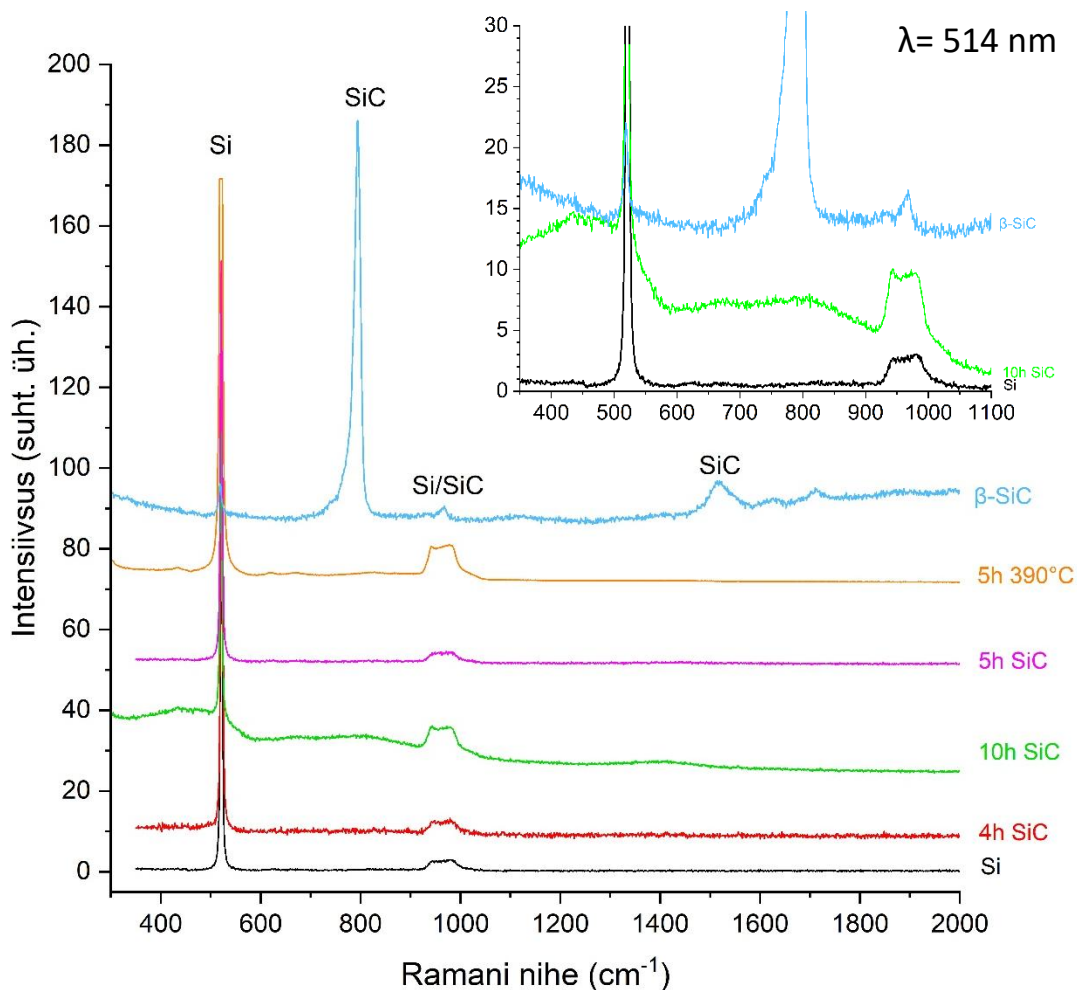
ränikarbiidi ja vähem vaba süsinikku ja räni. Kõrgemal temperatuuril (390 °C) sadestatud kile oli tihedam – 3,1 g/cm<sup>3</sup>, mis viitab potentsiaalselt paremale stõhhiomeetriaale kiles.



Joonis 17. SiC katte paksuse ja tiheduse sõltuvus sadestus ajast.

### 3.3 Koostis ja struktuur

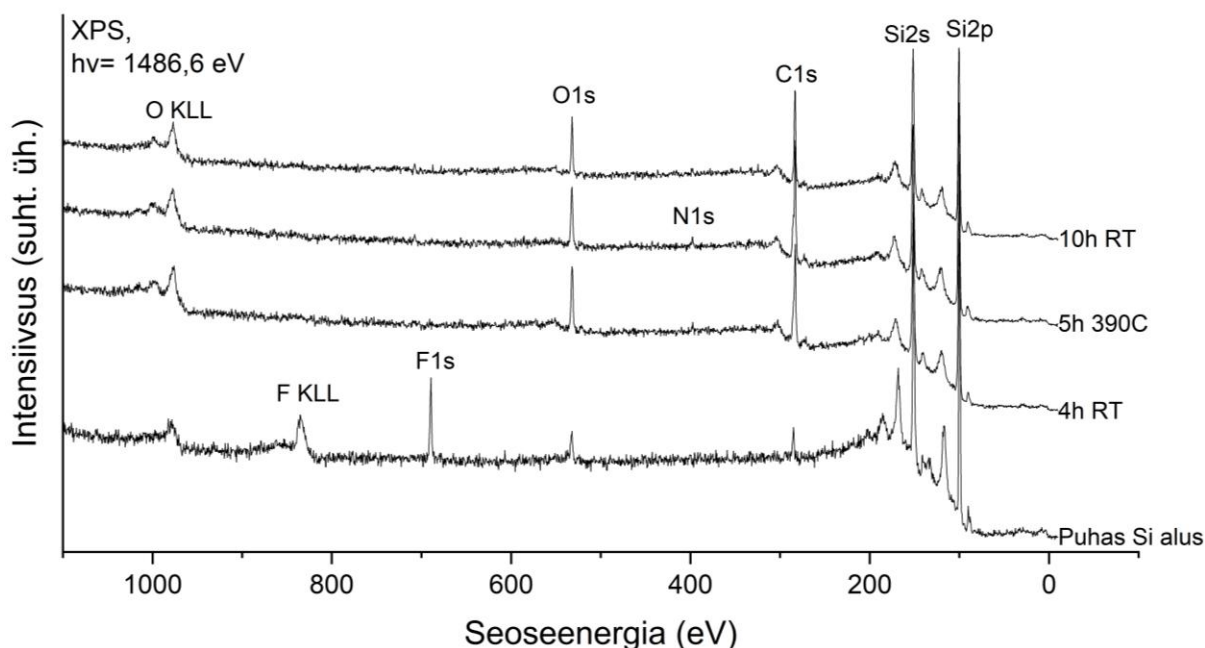
Objektidele tehti Raman spektroskoopia analüüs, et tuvastada amorfsele ränikarbiidile omaseid Ramani nihkejooni. Räni Raman nihkejooned on 520 ja 935-990 cm<sup>-1</sup> juures [74]. Ränikarbiidile iseloomulikud Ramani nihkejooned asuvad 795 ja 969 ja 1593 cm<sup>-1</sup> juures [75–77]. Joonisel 18 pole valmistatud objektide Raman spektritel ränikarbiidile iseloomulike nihkejooni näha. Näha on vaid 10 h kasvatatud SiC katte puhul kõrgem foon 800 cm<sup>-1</sup> juures. Raman aktiivsete moodide puudumist spektris võib seletada asjaoluga, et kiled on õhukesed, seega on aluse Raman nihkejooned nähtavad ning kiled on struktuuritud. Sadestatud kile paksus on kõigest umbes kümnendik Raman mõõtmistes kasutatud laseri lainepikkusest (514 nm). Kõige paksema katte ehk 10 h sadestatud kile puhul on aimata muutust 795 cm<sup>-1</sup> juures, mis kinnitab, et Raman mõõtmiste jaoks on tegemist liiga õhukeste katetega. XPS-analüüsi tulemustel saab siiski väita, et pinnale sadestunud kile koosneb enamjaolt ränikarbiidist (vaata tabelit 2).



Joonis 18. Katseobjektide Raman spektrid. Joonisel paremal pool ülal kitsamas aknas on näidatud 10 h sadestatud SiC objekti Raman spekter koos puhta Si(100) aluse ja SiC-ga vahemikus 300-1100  $\text{cm}^{-1}$ .

GI-XRD analüüsi tulemused kinnitavad Ramani tulemusi. Reflekside puudumine (lisa 5) tõestab, et toatemperatuuril sadestatud ränikarbiid on amorfne ja puudub kaugkorrastatus. Samuti ei ole 390°C juures sadestatud proovil näha ühtegi ränikarbiidile iseloomulikke refleksi (lisa 6) [77].

XPS ülevaatespektrite (joonis 19) põhjal tehti kindlaks kilede elementkoostis, mis on välja toodud tabelis 1. Puhta räni aluse korral on näha tugevat räni signaali ning on näha ka C1s, O1s ja F1s fotoelektronjooni. Floori spektrijoon tuleneb pinnapuhastusest HF-ga, mis tekitab floordetermineeritud pinna, et vältida puhta räni pinna oksüdeerumist. Väike osa hapniku (3 at.%) on tekkinud pinna mingil määral oksüdeerumisest ning väike osa süsinikku tuleneb õhus olevast orgaanikast kui ka süsihappegaasist pärineva süsiniku pinnale adsorbeerumisest. Katseobjektid sisestati vaakumsüsteemi ligikaudu tund aega peale puhastusprotsessi lõppu. Mõõdetud lämmastiku võib seletada süsteemist desorptseerunud lämmastikuga, kuna seda kasutatakse süsteemi õhutamisel.



Joonis 19. XPS ülevaatespektrid, mõõdetud puhtalt Si(100) aluselt, 390 °C juures ja toatemperatuuril sadestatud SiC kiledelt.

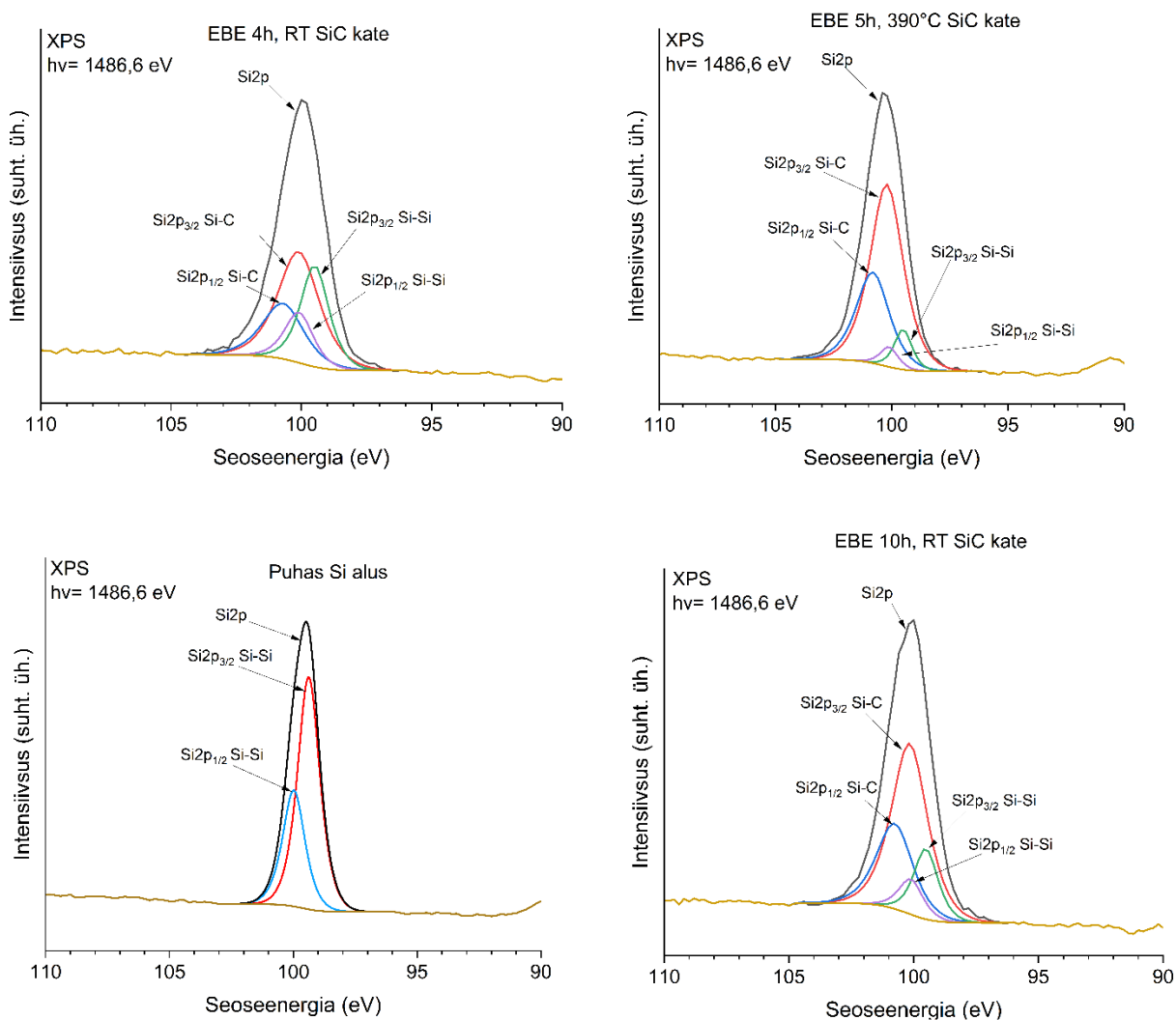
Toatemperatuuril EBE-ga sadestatud kiledes (4 h ja 10 h), on räni vastavalt 1,68 ja 1,94 korda rohkem kui süsinikku (tabel 1). 390°C juures sadestatud kiles on aga räni 1,49 korda rohkem, mis võib tähendada, et kõrgemal temperatuuril räni osakaal väheneb. See võiks viidata suuremale ränikarbiidi osakaalule kiles, mida kinnitab ka kile tihedus 3.1 g/cm<sup>3</sup>.

Tabel 1. Ränile sadestatud objektide pinna elementkoostis.

Objekt	Si at. % (Si 2s)	C at. % (C 1s)	N at. % (N 1s)	O at. % (O 1s)	F at. % (F 1s)
Si(100) enne sadestust	87	8	0	3	2
SiC sadestatud 4 h RT Si(100)	57	34	1	8	-
SiC sadestatud 10 h RT Si(100)	62	32	0.5	5.5	-
SiC sadestatud 5 h 390°C Si(100)	55	37	1	7	-

Kuna töös kasutatava XPS instrumendi lahutusvõime on 0,8 eV, siis pole kahjuks võimalik Si2p fotoelektronjooni väga täpselt komponentideks lahutada. Küll aga on võimalik kirjanduse põhjal mudeldada tõenäoline sidemete ja orbitaalide jagunemine. Selleks kasutati CasaXPS tarkvaras komponentide sobitamise funktsiooni. Taust lahutati maha Shirley funktsiooniga, komponentide joonekuju jaoks kasutati Voigti funktsiooni Gauss-Lorentzi osakaaluga 70:30.

Mõõdetud spektrijoon lahutati neljaks osaks (vaata joonist 20): Si-Si sidemed ja Si-C sidemed, mis mõlemal juhul jaotati veel spinn-orbitaalse lõhenemise alusel kaheks. Si2p orbitaal jaguneb spinn-orbitaalse lõhenemise tõttu kaheks jooneks, nende kahe joonte pindalade suhe peab olema 1:2 ning rüni puhul on nende kahe fotoelektronjoone vahe 0,6 eV [78–80]. Si ja SiC spektrijoonte asukohad saadi NIST fotoelektronspektroskoopia andmebaasist [81] (Si2p- 99,4 eV; Si2p Si-C- 100,2 eV), ning võeti mudeli koostamisel arvesse.



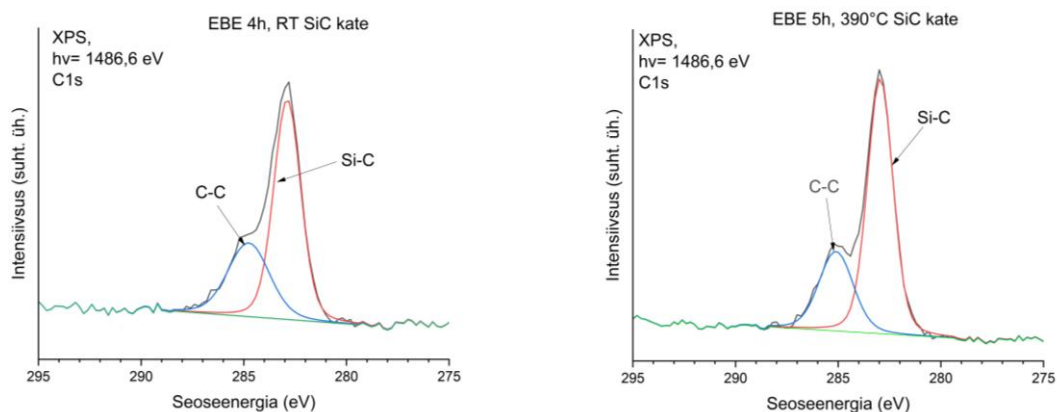
Joonis 20. XPS kõrglahutusspekter Si2p fotoelektronjoontest ning nende mudeldamine kirjanduse põhjal.

Sellise mudeli põhjal saab ligilähedaselt hinnata kui palju on kiles puhast räni ja kui palju ränikarbiidi (tabel 2). Kontrollimiseks hinnati Si2s spektris olevate fotoelektronjoonte suhteid, mis andsid lähedase tulemuse.

Tabel 2. Ränile sadestatud SiC kate ränikarbiidi osakaal XPS tulemuste järgi.

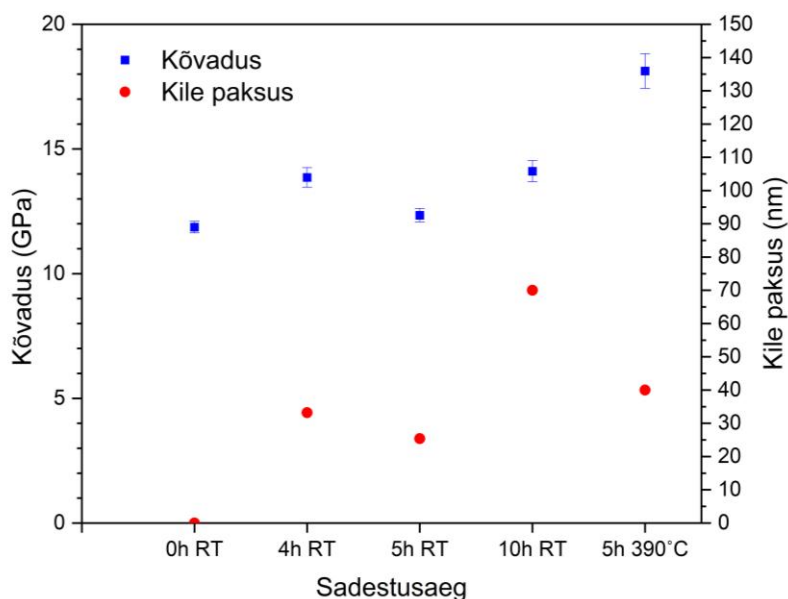
Sadestusaeg ja temp.	Si-Si at. %	Si-C at. %
Puhas Si (100) alus	100	-
4 h, RT	38,5	61,5
10 h, RT	21,8	78,2
5 h, 390°C	10,6	89,4

Kuna joonisel 21 olevatel spektritel on selgelt näha kahte lähestikust fotoelektronjoont, siis saab järeldada, et kiles on kaks erineva keemilise sidemega süsiniku vormi. Selle põhjal mudeldati ka C1s kõrglahutuspektreid. C1s süsiniku spektrijooned lähendati Voigti jooneprofiiliga vastavalt keemiliste sidemete energiatega erinevusele. Fotoelektron-spektroskoopia andmebaasi järgi on C-C spektrijoone asukoht 284,80 eV ja Si-C spektrijoone asukoht 284,13 eV [81]. Need langesid kokku mõõdetud andmetega.



Joonis 21. XPS kõrglahutuspektter C1s fotoelektronjoontest ning nende mudeldamine.

Joonisel 22 on näidatud nanotäkkimisesl mõõdetud (vaat ka lisa 3) Si(100) aluse (0h RT), toatemperatuuril 4, 5 ja 10 h ning 390 °C juures sadestatud kilede kõvadused, kuhu on lisatud ka kilede paksused. On näha trend, et koos sadestusaja kasvuga tõusevad kilede paksused ning kõvadused. Samuti on kõrgemal temperatuuril sadestatud kile kõvadus märgatavalt suurem toatemperatuuril sadestatud kilede omast. SiC kile, mis oli valmistatud 390 °C juures oli kõvadusega 18.5 GPa. Viimane on kooskõlas kile tiheduse muutusega ja SiC osakaalu suurenemisega kiles [76,82] ning oli oodatav tulemus.



Joonis 22. Objektide kõvaduse ja kile paksuse sõltuvus sadestusajast (andmepunktid täkkesügavuselt  $h = 15$  nm).

### 3.4 Tuleviku perspektiiv ja sadestused kõvasulamile

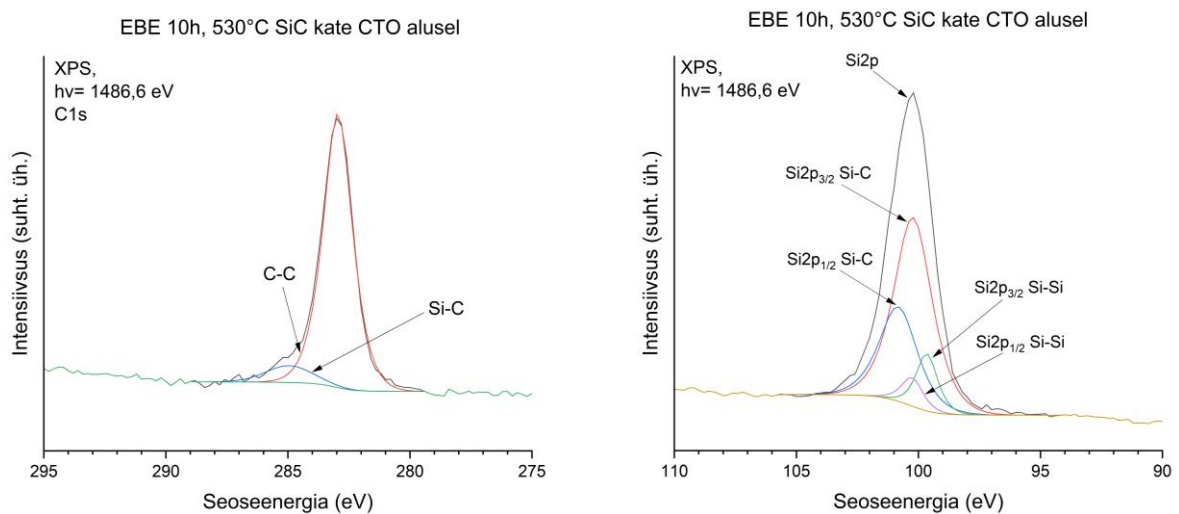
Praktilises mõttes ei ole ränile sadestatud karbiidil kõrge kõvaduse mõttes rakendusi. Läbiviidud uurimustöö üldisemaks eesmärgiks on ränikarbiidist kõvakatete valmistamise tehnoloogia väljatöötamine, mida saaks kasutada ka lõiketerade katmisel Eestis (TEMTA-31 projekt [83]). Uurimistöö käigus viidi läbi neli esimest sadestamist CTOPP10 tööriistasulamile erinevatel temperatuuridel. Kuigi sadestamised olid edukad, esines probleeme objektide suure pinnakareduse tõttu nende analüüsimisel. Nimelt oli objektide pinnakaredus liialt suur, et mõõta kilepaksust XRR meetodil (keskmine pinnakaredus lihvitud objektidel 6-8 nm, mõõdetuna nanotäkkija SPM režiimis) ning samuti ei ole nanotäkkimisel saadud tulemused kõrge usaldusväärsusega (vaata lisa 3 ja 4) kuna hajuvus on suur. XPS analüüsi suur pinnakaredus ei sega, elementanalüüsi tulemused on välja toodud tabelis 3.

Tabel 3. CTO alusele sadestatud kilede koostis XPS analüüsi järgi.

Objekt /sadestus temp.	Si at.% (Si 2s)	C at.% (C 1s)	N at.% (N 1s)	O at.% (O 1s)	F at.% (F 1s)	Cu at.% (Cu 2p <sub>3/2</sub> )	W at.% (W 4f <sub>7/2</sub> )	Co at.% (Co 2p <sub>3/2</sub> )
CTO10	-	54	-	22	-	-	23	1
530°C	52	40	0	5	3	-	-	-
550°C	52	40	0	5	3	-	-	-
590°C	48	39	2	6	2	2.5	-	-

CTOPP10 kõvasulamile sadestatud kilede koostises on räni ja süsiniku vahekord parem kui toatemperatuuril või isegi 390 °C juures Si(100) alusele sadestatud kilede puhul.

C1s ja Si2p fotoelektronspektrid on näidatud joonisel 23. C1s süsiniku spektrijooned lähendati Voigti jooneprofiiliga. Selgelt on näha Si-C spektrijoon asukoht 284,1 eV ja selle vasakulpool olev õlg seoseenergia 284,80 eV, mis on seotud materjalis leiduva või pinnale adsorbeerunud süsinikuga. Võrreldes Si(100) sadestatud kiledega on C osakaal silmnähtavalt madalam. CTO objektidel on räni umbes 1,3 kordselt ülekaalus süsinikust, toatemperatuuril sadestatud objektide puhul oli see vahekord ligikaudu 1,8. Samuti on kõrgemal temperatuuril sadestatud objektidel, Si 2p lähendatud analoogselt nagu kirjeldatud peatükis 4.3. Si2p orbitaal jaguneb spinn-orbitaalse lõhenemise tõttu kaheks komponendiks, nende kahe joonte pindalade suhe on 1:2 ning spinn-orbitaalselt lõhenenud komponentide vahe 0,6 eV [78–80]. Si ja SiC spektrijoonte asukohad olid 99,4 eV ja 100,2 eV. Lähenduse abil hinnati räni ja ränikarbiidi vahekorda kiles (tabel 4). XPS analüüsi tulemuste modelleerimise järgi oli CTO alusele sadestatud SiC kiledes vähem vaba räni ja rohkem süsinikuga seotud räni ehk ränikarbiidi.

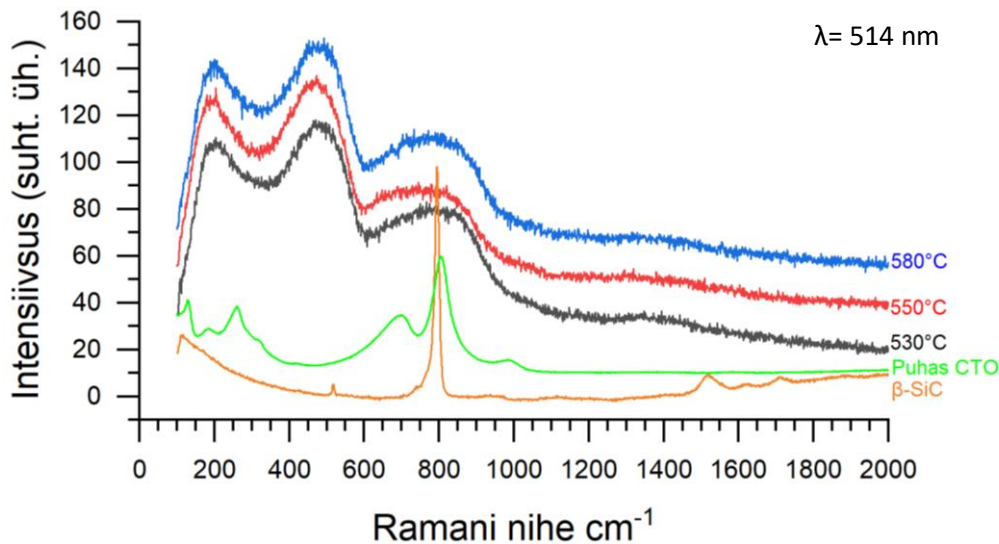


Joonis 23. XPS kõrglahutuspekter C1s ja Si2p fotoelektronjoontest ning nende modelleerimine.

Tabel 4. CTO sulamile sadestatud SiC katte ränikarbiidi ja räni osakaal XPS tulemuste järgi.

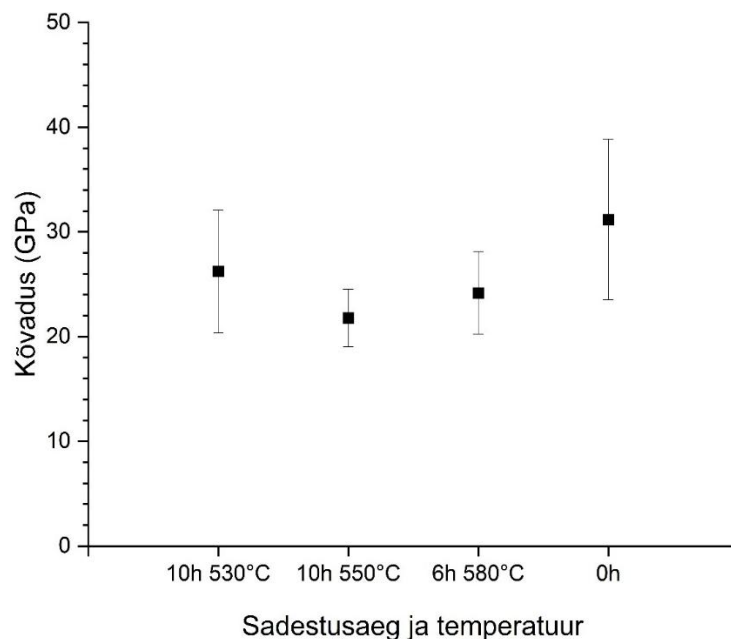
Sadestusaeg ja temp.	Si-Si at. %	Si-C at. %
6 h, 580°C	4.2	95.9
10 h, 550°C	3.0	97.0
10 h, 530°C	14.5	85.5

Raman nihkejoon  $800\text{ cm}^{-1}$  juures on iseloomulik ränikarbiidile [76]. Jooniselt 24 on näha, et  $800\text{ cm}^{-1}$  juures olev vastav nihkejoon on sadestatud objektidel olemas, kuid on tugevalt laienenud. Näha on ka laienenud Si-Si nihkejoont asukohaga  $500\text{ cm}^{-1}$ , mis viitab Si olemasolule kattes. Seega on kiledes tekkimas nanostruktuur.



Joonis 24. CTO-le sadestatud objektide ja lähteaine Raman spektrid.

Jooniselt 25 on näha, et ränikarbiidiga kaetud objektide kõvadus hoopis langes, mis on seletatav amorfse ränikarbiidi kõvadusega, mis on väiksem kui volframkarbiidi oma. Soovitud tulemuse saavutamiseks oleks vaja ränikarbiidkatet  $\beta$ -faasis. Samas oli SiC kattega CTO10 objektide kõvadus suurem kui SiC kattega Si(100) objektidel. Põhjus on tõenäoliselt kõrgemas temperatuuris, mida kasutati SiC katte sadestamisel.



Joonis 25. Pinna kõvaduse sõltuvus sadestusajast ja temperatuurist (andmepunktid täkkesügavuselt  $h = 15\text{ nm}$ ).

Järgmiseks sammuks on planeeritud valmistatud objektide järellõõmutamine inertgaasi keskkonnas 800, 1000 ja 1200°C juures. Selle eesmärgiks oleks sadestatud amorfse ränikarbiidi osaline viimine kristallfaasi, mis tõstaks katete tugevust veelgi. Kahjuks ei olnud selliste temperatuuride saavutamine sadestusajal tehnilistel põhjustel võimalik. Kuid see-eest avaneb võimalus uurida, kuidas järellõõmutamine mõjutab katate kõvadust.

## Kokkuvõte

Antud töös käivitati Tartu Ülikooli füüsika instituudis röntgenspektroskoopia laboris elektronkiiraurustusüsteem. Selleks sadestati elektronkiiraurustatusmeetodil kõrgvaakumsüsteemis SiC katted Si(100) alustele ja uuriti kile kasvamist. Töös uuriti, kui palju on EBE meetodil sadestatud ränikarbiid katete abil võimalik tõsta materjali kõvadust. Samuti uuriti sadestatud kilede struktuuri, morfoloogiat ning koostist. Kõvadused määrati katseobjektidel nanotäkkimise meetodil.

Toatemperatuuril sadestatud kilede paksus jäi sõltuvalt sadestusajast 15-70 nm ja tihedus 2,65-2,9 g/cm<sup>3</sup> vahele. Leiti, et kile kasvukiirus kahaneb sadestuse jooksul (lisa 7). Samuti mõjutas sadestamise ajal kile tihedust aluse temperatuur – 390 °C sadestatud kile tiheduseks oli 3,1 g/cm<sup>3</sup>. Sadestatud kiled olid ühtlased (keskmise pinnakaredusega < 1 nm) ja kasv toimus kahemõõtmeliselt. Kiledes korrastatud struktuuri ei tuvastatud. Kõvasulamile kasvatati katted temperatuuridel 530-590 °C. Ka need kiled olid amorfsed, kuid võrreldes toatemperatuuril kasvatatutega sisaldavad lausa 97 % ränikarbiidi.

Toatemperatuuril SiC kilega kaetud ränialuste kõvadus tõusis kahe GPa võrra, kuid 390°C juures sadestatud kile tõstis pinnakõvadust viie GPa võrra. CTO tööriistasulamile sadestatud kiled materjali kõvadust ei tõstnud. Kuid kilede kõvadust saab hinnata 20–30 GPa vahele. Aluse suur kõvadus on tingitud sellest, et see koosneb enamjaolt volframkarbiidist, mis on iseenesest juba kõva materjal. Ränikarbiid on volframkarbiidist kõvem vaid omades kristallilist struktuuri (eelistatult 3C polümorf), kuid sadestatud kiled on Raman spektroskoopia tulemuste põhjal amorfne või väga vähesel määral nanokristalliline, mis seletab ka pinna väiksemat kõvadust kui polükristallilisel alusel.

Antud töö jooksul loodi vajalik sadestusparameetrite andmebaas (lisa 2) ja kogemused, mille põhjal saab minna edasi terastele ja kõvasulamitele ränikarbiidi sadestamisega. Selleks, et uurida SiC kile kasvu ja struktuuri kõvasulamitel on objektidel vaja saavutada pinnakaredus alla 2 nm, mida töös kasutatavate objekti ettevalmistusmeetoditega ei saavutatud. Si(100) alusele sadestatud SiC katted näitavad, et EBE süsteem õnnestus käivitada ja SiC katteid on võimalik valmistada. Hetkel ei luba süsteemi tehnilised parameetrid alusobjekti piisavalt kõrgele temperatuurile viia (> 600 °C), et saavutada nanokristalliline SiC, mis võimaldaks jõuda katete kõvaduseni 30-40 GPa.

## Summary

In this work, the hardness of silicon carbide coatings, deposited via EBE method were investigated. The structure and composition of the deposited films were also studied. The silicon carbide coatings were prepared using the electron beam evaporation method in a high vacuum system. The hardness of the samples was measured using the nanoindentation method.

The thickness of the deposited films ranges between 15 and 70 nm, and the density ranges between 2,65 and 2,9 g/cm<sup>3</sup>, depending on the deposition time. It was found that the film growth rate decreases during the deposition process and that the substrate temperature during deposition affects the film density. Film deposited at 390 °C had density of 3,1 g/cm<sup>3</sup>. The films were analysed using scanning electron microscopy and the SPM capabilities of the nanoindenter, which revealed that the film growth was uniform (mean surface roughness of the film was below 1 nm) and two-dimensional. No crystalline phase was detected in films.

The hardness of silicon substrates coated with SiC at room temperature increased by only two GPa, but films deposited at 390 °C increased the surface hardness by 5 GPa. The films deposited on CTO tool alloy did not increase the material's hardness. This is because CTO is primarily composed of tungsten carbide, which is already a very hard material. Silicon carbide is only harder than tungsten carbide when it has a crystalline structure (preferably the 3C polymorph), but based on Raman spectroscopy results, the deposited film was amorphous, which also explains the lower surface hardness. The deposition onto CTO alloy was done at surface temperatures 530-590 °C no crystallinity was detected, though the proportion of SiC was significantly higher (up to 97%).

During this work, a necessary database of deposition parameters and practical experience was created, forming a basis for continuing with silicon carbide deposition on steels and hard alloys. To study SiC film growth and structure on hard alloys, the surface roughness of the substrates must be below 2 nm, which was not achieved with the sample preparation methods used in this study. The thin films deposited onto Si(100) substrate show that the EBE system was successfully launched. At the moment the technical parameters of the system don't allow the substrate to reach high enough temperatures (> 600 °C) to form nanocrystalline SiC, that would enable to reach surface hardness of 30-40 GPa.

## Kasutatud kirjandus

- [1] T. Kimoto ja J. A. Cooper, *Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications*, John Wiley & Sons, 2014, lk 11.
- [2] D. Farib, „Silicon Carbide: A Versatile Material with Wide-ranging Applications“, *Advanced Materials Science Research*, nr 1, 2024, lk. 131–132.
- [3] M. V. Tomkovich, S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, ja A. P. Shevchik, „Sintered Silicon Carbide based Materials: Mechanical Properties vs. Structure“, *Refract Ind Ceram*, nr 5, 2020, lk. 445–454.
- [4] R. Cheung, *Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments*, Imperial College Press, 2006, lk 3.
- [5] G. L. Harris, *Properties of Silicon Carbide*, IET, 1995, lk 235.
- [6] „Figure A.1: Unit cells of AlN, 3C-SiC, 4H-SiC and 6H-SiC. The unit...“, *ResearchGate*. [https://www.researchgate.net/figure/Figure-A1-Unit-cells-of-AlN-3C-SiC-4H-SiC-and-6H-SiC-The-unit-cells-of-c-BN-and\\_fig44\\_34444231](https://www.researchgate.net/figure/Figure-A1-Unit-cells-of-AlN-3C-SiC-4H-SiC-and-6H-SiC-The-unit-cells-of-c-BN-and_fig44_34444231) (vaadatud märts 12, 2025).
- [7] „Silicon carbide; Discovery & Modern Uses; Britannica“, 2025. <https://www.britannica.com/science/silicon-carbide> (vaadatud märts 12, 2025).
- [8] H. Morkoç, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov, ja M. Burns, „Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies“, *Journal of Applied Physics*, nr 3, 1994, lk. 1363–1398.
- [9] J. J. Neumeier, Yu. V. Shvyd'ko, ja D. Haskel, „Thermal expansion of 4H and 6H SiC from 5 K to 340 K“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, lk. 111860.
- [10] R. Gerhardt, *Properties and Applications of Silicon Carbide*, InTech, 2011, lk 363.
- [11] G. D'Amico, „Si-SiC based materials obtained by infiltration of silicon: study and applications“, PhD Thesis, 2015.
- [12] H. Liu, Y. Chen, Z. Gao, N. Rohbeck, ja P. Xiao, „The impact of co-deposited silicon impurity on oxidation of silicon carbide coatings in the air and in steam at high temperatures“, *Corrosion Science*, 2023, lk. 111209.
- [13] M. E. Levinshtein, *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley & Sons, 2001.
- [14] R. W. Olesinski ja G. J. Abbaschian, „The C–Si (Carbon-Silicon) system“, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, nr 5, 1984, lk. 486–489.
- [15] A. W. Weimer, *Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing*. Chapman & Hall, 1997.
- [16] „M42 High Speed Steel“. <https://www.steelexpress.co.uk/toolsteel/M42.html> (vaadatud apr 18, 2025).

- [17] S. Lai, J. Zang, W. Shen, G. Huang, C. Fang, Y. Zhang, L. Chen, Q. Wang, B. Wan, X. Jia, ja Z. Zhang, „High hardness and high fracture toughness B4C-diamond ceramics obtained by high-pressure sintering“, *Journal of the European Ceramic Society*, nr 8, 2023, lk. 3090–3095.
- [18] J. García, „Cemented carbide microstructures: A review“, *ResearchGate*, 2024.
- [19] S. S. Chatha, H. S. Sidhu, ja B. S. Sidhu, „Characterisation and Corrosion-Erosion Behaviour of Carbide based Thermal Spray Coatings“, *JMMCE*, nr 06, 2012, lk. 569–586.
- [20] F. La Via, D. Alquier, F. Giannazzo, T. Kimoto, P. Neudeck, H. Ou, A. Roncaglia, S. E. Sadow, ja S. Tudisco, „Emerging SiC Applications beyond Power Electronic Devices“, *Micromachines (Basel)*, nr 6, 2023, lk. 1200.
- [21] J. D. Reddy, „Mechanical Properties of Silicon Carbide (SiC) Thin Films“, 2008.
- [22] Y. Qi, J. Gao, W. Liang, Q. Miao, F. Jia, X. Chang, ja H. Lin, „A Comparison of the Tribological Properties of SiC Coatings Prepared via Atmospheric Plasma Spraying and Chemical Vapor Deposition for Carbon/Carbon Composites“, *Lubricants*, nr 9, 2024, lk. 301.
- [23] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*. John Wiley & Sons, 2010.
- [24] „Mohs Hardness Scale: Testing the Resistance to Being Scratched“. <https://geology.com/minerals/mohs-hardness-scale.shtml> (vaadatud mai 14, 2025).
- [25] L. Bianchi, „The electron beam evaporation and deposition process“, *JOM*, nr 5, 1991, lk. 45–47.
- [26] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*. Academic Press, 2002.
- [27] B. S. Vasile, A. C. Birca, V. A. Surdu, I. A. Neacsu, ja A. I. Nicoară, „Ceramic Composite Materials Obtained by Electron-Beam Physical Vapor Deposition Used as Thermal Barriers in the Aerospace Industry“, *Nanomaterials*, nr 2, 2020, lk. 370.
- [28] N. Abbas, „Optimization of Cr Seed Layer Effect for Surface Roughness of As-Deposited Silver Film using Electron Beam Deposition Method“, *Journal of the chemical society of Pakistan*, 2020.
- [29] Z. Wang ja Z. Zhang, „Electron Beam Evaporation Deposition“, *Advanced Nano Deposition Methods*, John Wiley & Sons, Ltd, 2016, lk 33–58.
- [30] J. Yi, X. He, ja Y. Sun, „Characterization of the evaporation behavior of a  $\beta$ -SiC target during electron beam-physical vapor deposition“, *Journal of Alloys and Compounds*, nr 1, 2010, lk. 436–440.
- [31] X. Yang, C. Zhao-hui, ja C. Feng, „High-temperature protective coatings for C/SiC composites“, *Journal of Asian Ceramic Societies*, nr 4, 2014, lk. 305–309.

- [32] J. Yi, X. He, Y. Sun, ja Y. Li, „Electron beam-physical vapor deposition of SiC/SiO<sub>2</sub> high emissivity thin film“, *Applied Surface Science*, nr 9, 2007, lk. 4361–4366.
- [33] J. Yi, X. D. He, Y. Sun, Y. Li, ja M. W. Li, „Influence of remaining C on hardness and emissivity of SiC/SiO<sub>2</sub> nanocomposite coating“, *Applied Surface Science*, nr 17, 2007, lk. 7100–7103.
- [34] J. F. Watts ja J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. John Wiley & Sons, 2019.
- [35] *ESCA: atomic, molecular and solid state structure studies by means of electron spectroscopy*. Uppsala: Almqvist & Wiksell, 1967.
- [36] A. Einstein, „Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt“, *Annalen der Physik*, nr 6, 1905, lk. 132–148.
- [37] F. A. Stevie ja C. L. Donley, „Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy“, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, nr 6, 2020, lk. 063204.
- [38] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003.
- [39] C. Tusche, Y.-J. Chen, C. M. Schneider, ja J. Kirschner, „Imaging properties of hemispherical electrostatic energy analyzers for high resolution momentum microscopy“, *Ultramicroscopy*, 2019, lk. 112815.
- [40] C. R. Brundle ja B. V. Crist, „X-ray photoelectron spectroscopy: A perspective on quantitation accuracy for composition analysis of homogeneous materials“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, nr 4, 2020, lk. 041001.
- [41] „X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) | West Campus Materials Characterization Core“. <https://ywcmatsci.yale.edu/xps> (vaadatud dets 11, 2024).
- [42] A. Srivani, G. Vasanth, G. S. Sharma, S. Rao, P. Ramesh, A. Raghavendra, ja G. K. Kumari, „SEM Imaging for Advanced Bio Materials“, *Radiology Research and Diagnostic Imaging*, 2023.
- [43] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2005.
- [44] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [45] *SEM Scanning Electron Microscope A to Z: Basic Knowledge for Using the SEM*. JEOL.
- [46] U. Lab, „Basic Principles and Applications of Auger Electron Spectroscopy (AES)“, *Universal Lab Blog*, 2024. [https://universallab.org/blog/blog/basic\\_principles\\_and\\_applications\\_of\\_auger\\_electron\\_spectroscopy](https://universallab.org/blog/blog/basic_principles_and_applications_of_auger_electron_spectroscopy) (vaadatud dets 13, 2024).
- [47] P. J. Goodhew, J. Humphreys, ja J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, 3. tr. London: CRC Press, 2000.

- [48] R. Marassi ja F. Nobili, „MEASUREMENT METHODS | Structural and Chemical Properties: Scanning Electron Microscopy“, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Toim Amsterdam: Elsevier, 2009, lk 758–768.
- [49] „Scanning Electron Microscopy | Nanoscience Instruments“. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/> (vaadatud dets 14, 2024).
- [50] D. B. Williams ja C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 2009.
- [51] D. Bell ja N. Erdman, *Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications*. 2013.
- [52] R. C. Ribera, „Growth and thermal oxidation of Ru and ZrO<sub>2</sub> thin films as oxidation protective layers“, 2017, lk. 52–54.
- [53] R. J. Matyi, L. E. Depero, E. Bontempi, P. Colombi, A. Gibaud, M. Jergel, M. Krumrey, T. A. Lafford, A. Lamperti, M. Meduna, A. Van der Lee, ja C. Wiemer, „The international VAMAS project on X-ray reflectivity measurements for evaluation of thin films and multilayers — Preliminary results from the second round-robin“, *Thin Solid Films*, nr 22, 2008, lk. 7962–7966.
- [54] J. Daillant ja A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer, 2008.
- [55] C. A. Schuh, „Nanoindentation studies of materials“, *Materials Today*, nr 5, 2006, lk. 32–40.
- [56] M. E. Dickinson ja J. P. Schirer, „Probing more than the surface“, *Materials Today*, nr 7, 2009, lk. 46–50.
- [57] K. Bian, C. Gerber, A. J. Heinrich, D. J. Müller, S. Scheuring, ja Y. Jiang, „Scanning probe microscopy“, *Nat Rev Methods Primers*, nr 1, 2021, lk. 1–29.
- [58] Yovanovich, „Micro and Macro Hardness Measurements, Correlations, and Contact Models“, *ResearchGate*, 2006.
- [59] S. Zak, „Controlling strain localization in thin films with nanoindenter tip sharpness“, *Sci Rep*, nr 1, 2024, lk. 25500.
- [60] M. Kull, „ZrO<sub>2</sub> ja HfO<sub>2</sub> kihtstruktuuride mehaanilised ning optilised omadused“, Tartu Ülikool, 2018.
- [61] „SURFACE Nanolab ...always one step ahead“. <https://www.surface-tec.com/nanotips.php> (vaadatud mai 04, 2025).
- [62] K. W. McElhaney, J. J. Vlassak, ja W. D. Nix, „Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments“, *J. Mater. Res.*, nr 5, 1998, lk. 1300–1306.

- [63] M. R. VanLandingham, „Review of Instrumented Indentation“, *J Res Natl Inst Stand Technol*, nr 4, 2003, lk. 249–265.
- [64] W. C. Oliver ja G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, *Journal of Materials Research*, nr 6, 1992, lk. 1564–1583.
- [65] Zorzi, „Estimating Young’s modulus and Poisson’s ratio by instrumented indentation test“, *ResearchGate*, 2013.
- [66] P. Rostron, S. Gaber, ja D. Gaber, „Raman spectroscopy, review“, *laser*, 2016, lk. 24.
- [67] C. V. Raman ja K. S. Krishnan, „Polarisation of Scattered Light-quanta“, *Nature*, nr 3066, 1928, lk. 169–169.
- [68] K. Liu, Q. Zhao, B. Li, ja X. Zhao, „Raman Spectroscopy: A Novel Technology for Gastric Cancer Diagnosis“, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2022.
- [69] T. H. Kauffmann, N. Kokanyan, ja M. D. Fontana, „Use of Stokes and anti-Stokes Raman scattering for new applications“, *Journal of Raman Spectroscopy*, nr 3, 2019, lk. 418–424.
- [70] J. Krustok, „Raman spektroskopio“, 2020.
- [71] F. Liao, S. L. Girshick, W. M. Mook, W. W. Gerberich, ja M. R. Zachariah, „Superhard nanocrystalline silicon carbide films“, *Applied Physics Letters*, nr 17, 2005, lk. 171913.
- [72] A. Carrick ja N. Fairley, *The Casa Cookbook - Part 1: Recipes for XPS Data Processing*. Acolyte Science, 2005.
- [73] H. Mändar, J. Felsche, V. Mikli, ja T. Vajakas, „AXES1.9: new tools for estimation of crystallite size and shape by Williamson–Hall analysis“, *Journal of Applied Crystallography*, nr 2, 1999, lk. 345–350.
- [74] W.-J. Lee, „Growth without Postannealing of Monoclinic VO<sub>2</sub> Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl<sub>4</sub> as Precursor“, *ResearchGate*, 2024.
- [75] I. G. Aksyanov, M. E. Kompan, ja I. V. Kul’kova, „Raman scattering in mosaic silicon carbide films“, *Phys. Solid State*, nr 9, 2010, lk. 1850–1854.
- [76] V. Kulikovskiy, V. Vorlíček, P. Boháč, M. Stranyánek, R. Čtvrtlík, A. Kurdyumov, ja L. Jastrabík, „Hardness and elastic modulus of amorphous and nanocrystalline SiC and Si films“, *Surface and Coatings Technology*, nr 9, 2008, lk. 1738–1745.
- [77] B. W. Lamm, O. Karakoc, K. Mao, T. Koyanagi, J. Liu, ja Y. Katoh, „Phase separation during the direct powder bed fusion of SiC“, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, nr 3, 2024, lk. 1722–1734.
- [78] „Spin Orbit Splitting“. <http://www.xpsfitting.com/2012/08/spin-orbit-splitting.html> (vaadatud mai 08, 2025).

- [79] „Silicon | Periodic Table - EE“. <https://www.thermofisher.com/tr/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/metalloid/silicon.html> (vaadatud mai 08, 2025).
- [80] „Silicon“. <http://www.xpsfitting.com/2012/01/silicon.html> (vaadatud mai 08, 2025).
- [81] Justin Gorham, „NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - SRD 20“. National Institute of Standards and Technology, 2012.
- [82] X. Zhao, X. He, Y. Sun, J. Yi, ja P. Xiao, „Superhard and tougher SiC/diamond-like-carbon composite films produced by electron beam physical vapour deposition“, *Acta Materialia*, nr 3, 2009, lk. 893–902.
- [83] „ETIS“. <https://www.etis.ee/Portal/Projects/Display/529e117f-36ae-43c7-86c0-bad23599e049> (vaadatud mai 19, 2025).

## **Tänu sõnad**

Eelkõige tahaksin tänada oma juhendajaid Rainer Pärnat ja Dmytro Daniliani, tänu kellele antud töö kirjutamine võimalikuks sai.

Aitäh mõõtmistel abiks olnud kolleegidele: Hugo Mändar, Markus Kõiv, Oliver Vanker, Jekaterina Kozlova, Aarne Kasikov, Valter Kiisk, Taivo Jõgiaas, Rünno Lõhmus, Mati Kook.

Aitäh töö tagasisidestamise eest Kerstin Rõuk, Miko Lond ja Dan Maapalu.

Tänu uurimistöö on kaasrahastuse eest EL ja ETAg-i TemTA-31 projektile ning Kaur Trade OÜ-le CTOPP10 aluste eest.

## Lisad

Temperature dependence of thermal conductivity of SiC.

Temperature (K)	$\chi$ (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		$\chi$ (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
	6H	4H	3C
9	0.7	0.12	0.23
10	0.85	0.16	0.31
12	1.41	0.27	0.52
15	2.0	0.51	0.71
20	3.6	1.08	1.59
25	5.0	1.70	2.03
30	6.3	2.6	3.4
35	8.0	3.4	4.6
40	10.05	4.3	5.02

Room temperature thermal conductivity of SiC.

Thermal conductivity, $\chi$ (W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Polytype	Comments	Ref
3.2	3C	poly-3C	[1]
3.7	4H	-	[1]
3.6	6H	$N_N = 8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K	[4]
3.6	6H	$N_N = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K	[4]
3.6	6H	$N_N = 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K	[4]
2.31	6H	$N_{Al} = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 300 K	[4]
4.9	6H	-	[3]

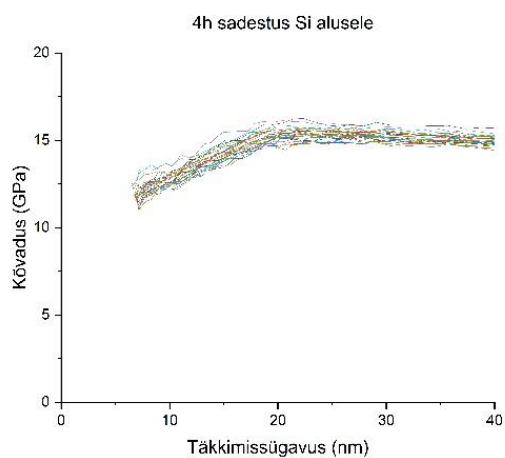
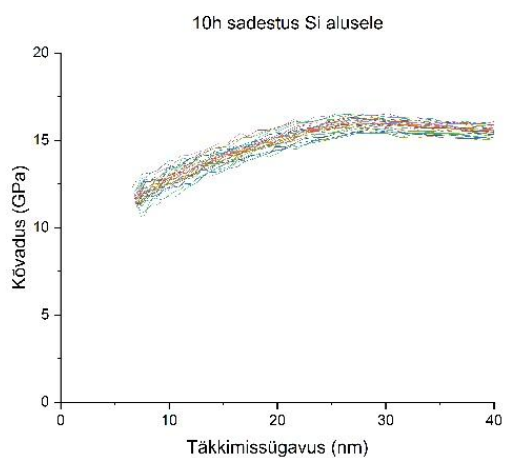
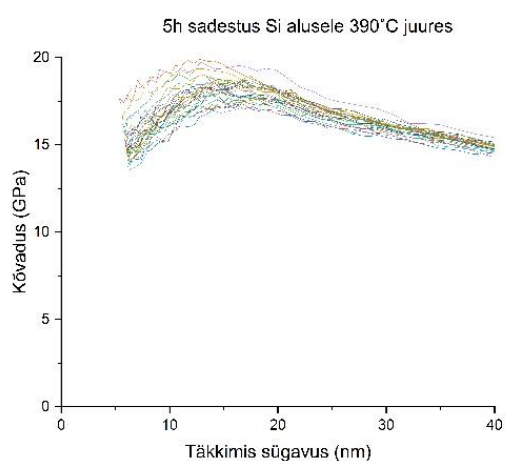
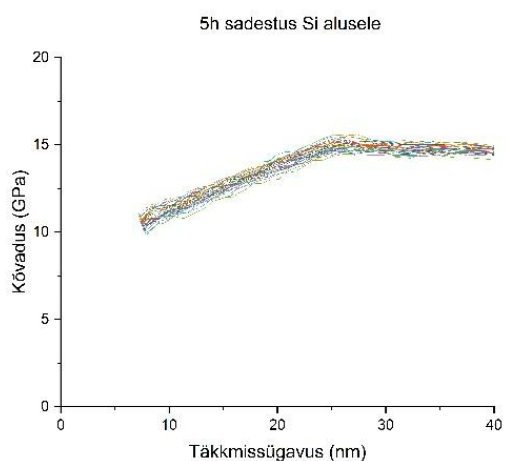
$N_N$  = nitrogen doping concentration

$N_{Al}$  = aluminium doping concentration

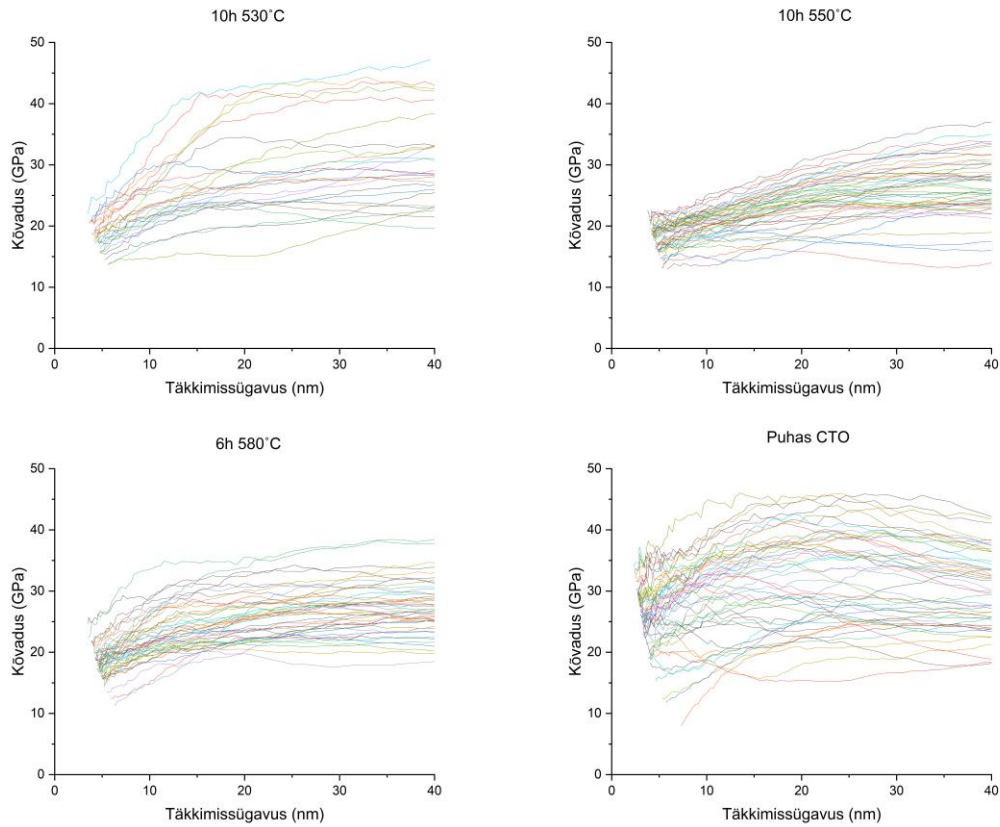
Lisa 1. Ränikarbiidi soojuspaisumise koefitsiendi sõltuvus polümorfist ja temperatuurist [5].

Lisa 2. Tabel. Sadestusparameetrid.

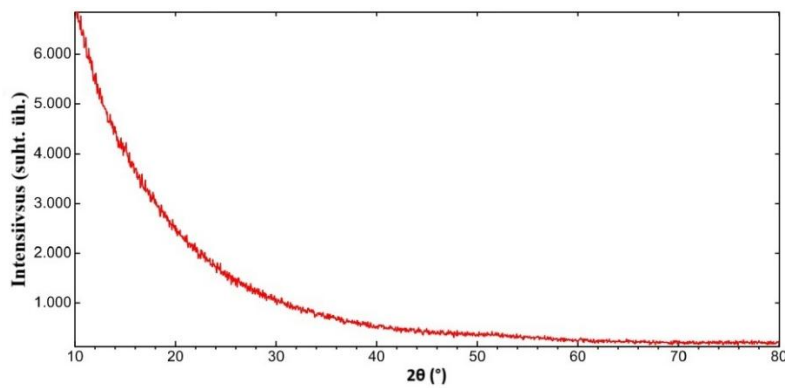
Alus	Sadestus -aeg (h)	Sadestus- temp. (°C)	Materjali voog (μA)	Süsteemi rõhk sadestamisel (mbar)	Emissioon (mA)	Pinge (V)
Si 100	1	RT	1.7	2,5 kuni $3,4 \times 10^{-7}$	107	950
Si 100	2	RT	2	1,3 kuni $2,1 \times 10^{-7}$	111	950
Si 100	3	RT	1.8	7,1 kuni $9,9 \times 10^{-8}$	112	950
Si 100	4	RT	2	5,3 kuni $8,0 \times 10^{-8}$	114	950
Si 100	5 (1+2+2)	RT	2.5	2,7 kuni $53 \times 10^{-7}$	55	950
Si 100	5	390	2.9	3,5 kuni $9,3 \times 10^{-7}$	123	950
Si 100	10 (5+5)	RT	2.2	4,4 kuni $7,0 \times 10^{-8}$	120	950
CTOPP10	10	530	2.5	9,4 kuni $12 \times 10^{-7}$	80	970
CTOPP10	10 (5+5)	550	2.8	1,5 kuni $2,1 \times 10^{-6}$	118	970
CTOPP10	6	580	3	4,2 kuni $5,3 \times 10^{-6}$	116	975



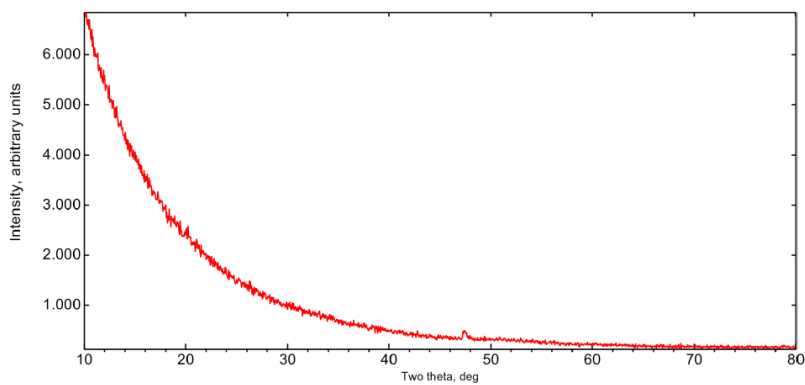
Lisa 3. SiC kattega räniobjektide täkkimised.



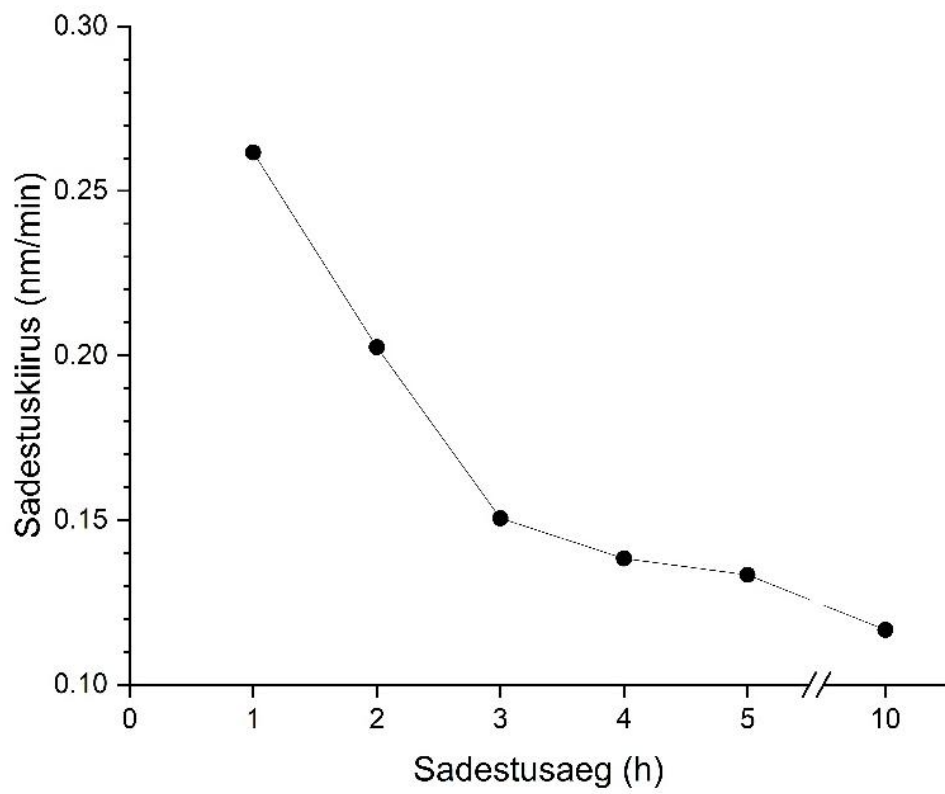
Lisa 4. SiC kattega CTOPP10 objektide täkkimised.



Lisa 5. Toatemperatuuril 10h sadestatud ränil SiC katte libiseva kiire röntgendifraktogramm.



Lisa 6. 5h 390°C juures sadestatud SiC katte röntgen difraktogramm.



Lisa 7. Sadestuskiiruse sõltuvus sadestusajast.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Jaan Erik Krull

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Ränikarbiidist kõvakatete sadestamine elektronkiiraurusadestusmeetodil,“ mille juhendajad on Rainer Pärna, PhD ja Dmytro Danilian, PhD reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada Tartu Ülikooli digitaalarhiivi kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
2. annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni;
3. olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile;
4. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Jaan Erik Krull  
**27.05.2025**