

Ni/Ti 多层膜界面状态优化分析

严彪杰¹, 张向东², 白彬¹, 杨飞龙¹

(1. 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907;
2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要: 目的 减小 Ni/Ti 多层膜表面粗糙度, 提高 Ni/Ti 多层膜对中子束的反射率。方法 采用离子束辅助沉积设备沉积 Ni/Ti 周期性多层膜, 通过不同抛光时间和不同离子能量轰击对多层膜界面进行清洗抛光; 采用反应溅射法, 在镀 Ti 层时使用氢气和氩气混合气为工作气体, 将 H 原子掺入 Ti 层以改变晶粒结构而影响多层膜界面状态。结果 随着辅助离子源功率的增加, Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度增加; 在合适的离子能量下, 随着抛光时间的不断增加, Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度逐渐减小。Ti 层中掺 H 的 Ni/Ti 多层膜比未掺 H 的多层膜表面粗糙度小, 界面更加清晰。结论 低能量的离子轰击条件下, 适当的抛光时间能对多层膜实现较好的抛光效果。Ti 层中掺入 H 原子, 抑制了 Ni 原子与 Ti 原子的扩散, 减小了 Ti 膜层晶粒大小, 从而抑制了表面粗糙度的增加。

关键词: 中子超镜; Ni/Ti 多层膜; 粗糙度; 离子抛光; 反应溅射

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)05-0047-04

Optimizing Analysis of Interface State of the Ni/Ti Multilayer Films

YAN Biao-jie¹, ZHANG Xiang-dong², BAI Bin¹, YANG Fei-long¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China;
2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT: **Objective** To reduce the interface roughness of the Ni/Ti multilayer film, and improve the neutron reflectivity of the multilayer. **Methods** A series of Ni/Ti periodic multilayers were fabricated by the ion beam assisted deposition device, and the Ni/Ti multilayers were rinsed and polished though bombarding by ion beam with different ion energy and polishing time. The Ni/Ti multilayers was deposited by the reactive sputtering, the argon gas mixed with hydrogen was used as the working gas when the Ti layers were deposited to embed the hydrogen atom into the Ti layers, which can change the grain structure and affect the interface state of Ni/Ti multilayers. **Results** With the increase of the assisted ion source's power, the surface roughness of the Ni/Ti multilayer films was increased. And under appropriate ion energy condition, with the bombardment time getting longer, the surface roughness of the Ni/Ti multilayers was reduced, the surface roughness of the Ni/Ti multilayers films became smaller and the interfaces got more distinct when the H atoms were embedded into the Ti layers. **Conclusion** The interface state of the multilayer films can get better when impacted by the lower energy ion beam with the suitable time of polishing. The hydrogen atom in the Ti crystal lattice can suppress the diffusion between the Ni and Ti layers, and reduce the grain size thus suppressing the increase in the interface roughness.

KEY WORDS: neutron super-mirrors; Ni/Ti multilayer films; roughness; ion polishing; reactive sputtering

收稿日期: 2014-04-22; 修订日期: 2014-06-11

Received: 2014-04-22; Revised: 2014-06-11

作者简介: 严彪杰(1989—), 男, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 主要从事核燃料循环与材料研究。

Biography: YAN Biao-jie(1989—), Male, from Hengyang, Hunan, Master, Research focus: nuclear fuel cycle and materials.

中子超镜^[1-3]是由光学常数相差较大的两种材料交替沉积在中子仪器内壁的非周期性纳米多层膜,已成为慢中子研究领域最重要的装置之一,是中子光学系统中不可获缺的元件。中子超镜的主要性能指标是 m 值和在反射临界角处的反射率,用非周期性的多层膜代替单层 Ni 膜作为中子仪器的内镀层可以将其对中子的全反射临界角增加到 Ni 的全反射临界角的 m 倍,从而将中子能量提高到原来的 m^2 倍,可以大大提高中子的传输效率。当前,研究与制备大临界角与高反射率的高性能中子超镜已成为国际热点和前沿课题。

中子超镜的 m 值主要取决于多层膜的层厚度及总层数,每层膜的厚度可以通过计算得到,如 Mezei^[4]法或者 Hyter-Mook^[5](HM)法。反射率主要取决于多层膜沉积过程中产生的表面粗糙度,界面越粗糙,对中子束的漫散射越严重,对中子的反射率会大大降低。粗糙度随着膜层数增加而增加^[6],如果能将多层膜界面的粗糙度控制在极小的值,也能提高反射率。

中子超镜分为极化^[7-8]和非极化两类,Ni/Ti 材料是目前国际上使用最为广泛的非极化中子超镜材料。文中在离子束辅助沉积设备上研究了离子束轰击与反应溅射^[9-10]对 Ni/Ti 多层膜界面状态的影响。离子束轰击^[11-12]是通过氩离子轰击多层膜界面,从而达到清洗和抛光的效果。反应溅射是指以惰性气体为反应气体时,可以补偿溅射化合物靶材由于化学不稳定性所缺少的组分,促使膜层晶粒尺寸的改变,进而影响到膜层结构状态的一种反应。离子束轰击与反应溅射已被广泛应用于优化各类薄膜的工艺中^[13-15]。

1 实验

实验采用成都同创材料与表面新技术工程中心研制的离子束辅助沉积设备。图 1 为该设备真空室

内示意图。离子束溅射靶为两工位转靶,Ni 靶和 Ti 靶尺寸均为 $\phi 120\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,纯度均为 99.9%。溅射离子源束斑直径为 50 mm,离子束能量为 1~5 keV 且连续可调,束流强度为 10~120 mA,离子流密度为 1~5 mA/cm²。辅助沉积离子源束斑直径为 100 mm,离子束能量为 0.4~2 keV 且连续可调,用流量计控制进气流量。衬底采用单面抛光的单晶 Si(100)片,在酒精中超声波清洗 30 min 后吹干。镀膜前,用辅助离子源以 10 W 功率清洗基片 5 min。溅射系统的本底真空度为 $5.0\times 10^{-4}\text{ Pa}$,工作气体采用纯度为 99.99% 的高纯氩气。

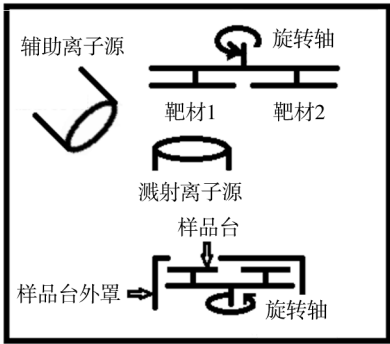


图 1 IBAD600 真空室内示意
Fig. 1 The sketch of the vacuum fixture of the IBAD600

1.1 离子轰击

制备 Ni/Ti 多层膜时,每沉积一层 Ni 膜或 Ti 膜后立即用辅助离子源轰击多层膜表面一定时间,继续沉积下一层 Ti 膜或 Ni 膜。镀完最后一层 Ni 层后不再进行离子轰击。每组多层膜分别采用不同的离子轰击能量和不同的轰击时间,具体的工艺参数见表 1。

1.2 反应溅射

镀 Ti 膜层时使用氢气与氩气混合气作为工作气氛,镀 Ni 膜层时仍使用纯氩气气氛。具体流程为:镀 Ti 膜前将基底转置于样品台外罩下,通入氢气,停止镀

表 1 离子轰击制备 Ni/Ti 多层膜工艺参数
Tab. 1 Technological parameters of the Ni/Ti multilayer film by ion bombardment

样品号	辅助离子源 功率/W	轰击时 间/s	工作气压 / ($\times 10^{-2}\text{ Pa}$)	基底温 度/ $^{\circ}\text{C}$	溅射离子源 功率/W	层数	层厚 /nm
1-1	0	0	4	40	60	8	10
1-2	10	60	4	40	60	8	10
1-3	20	60	4	40	60	8	10
1-4	30	60	4	40	60	8	10
1-5	10	30	4	40	60	8	10
1-6	10	90	4	40	60	8	10

膜 4 min,使氢气与氩气在整个腔体充分混合后再继续镀 Ti 膜;镀 Ni 膜前,将基底转置于样品台外罩下,停止通入氢气,停止镀膜 4 min,氢气完全被抽走后再继续镀 Ni 膜。由于掺入 H 原子会使得多层膜脆化,控制 $p(\text{Ar}):p(\text{H}_2)=20:1$,Ni/Ti 多层膜制备的具体参数见表 2。

表 2 反应溅射制备 Ni/Ti 多层膜工艺参数
Tab.2 Technological parameters of the Ni/Ti multilayer film by reactive sputtering

样品号	$p(\text{Ar})/(\times 10^{-2} \text{ Pa})$	$p(\text{H}_2)/(\times 10^{-2} \text{ Pa})$	基底温度 / $^{\circ}\text{C}$	溅射离子源功率 /W	层数	层厚 /nm
2-1	4	0.2	40	60	8	10

2 结果与讨论

2.1 离子轰击对 Ni/Ti 多层膜粗糙度的影响

每块样品在不同位置选取 5 个 $5\text{ }\mu\text{m}\times 5\text{ }\mu\text{m}$ 的区域,通过原子力显微镜进行测量并得到对应的均方根粗糙度 RMS,然后取平均值。图 2 为表 1 中 6 个样品的 Ni/Ti 多层膜样品表面的原子力显微镜扫描三维图及其对应的均方根粗糙度 RMS 的平均值。

从图 2 可以看出,辅助离子源以 10 W 的功率轰击 Ni/Ti 多层膜界面后,与未进行离子轰击的 Ni/Ti 多层膜(图 2a)相比粗糙度更小,表面更加平整。但随着辅助离子源功率增加至 20,30 W 后,Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度也逐渐增加,甚至超过了未进行离子轰击时的表面粗糙度。这说明只有在低能离子轰击界面条件下,才能达到减小 Ni/Ti 多层膜表面粗糙度的目的。轰击能量越大,多层膜表面的靶材原子脱附和氩气等离子体的刻蚀也变得更严重,Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度也会随之增大。因此,要达到离子抛光的效果,应该选择较低能量的离子束。

由图 2e 和图 2f 可以看出,抛光时间增加,Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度减小。可见随着时间的增加,离子束对膜层表面的清洗与抛光更加彻底。但是由于抛光的时间过长,必然使膜层厚度明显减小,对中子超镜的反射率产生显著的影响。因此,在不会对膜层厚度造成明显影响的情况下,抛光时间越长,Ni/Ti 多层膜的界面状态会越好。

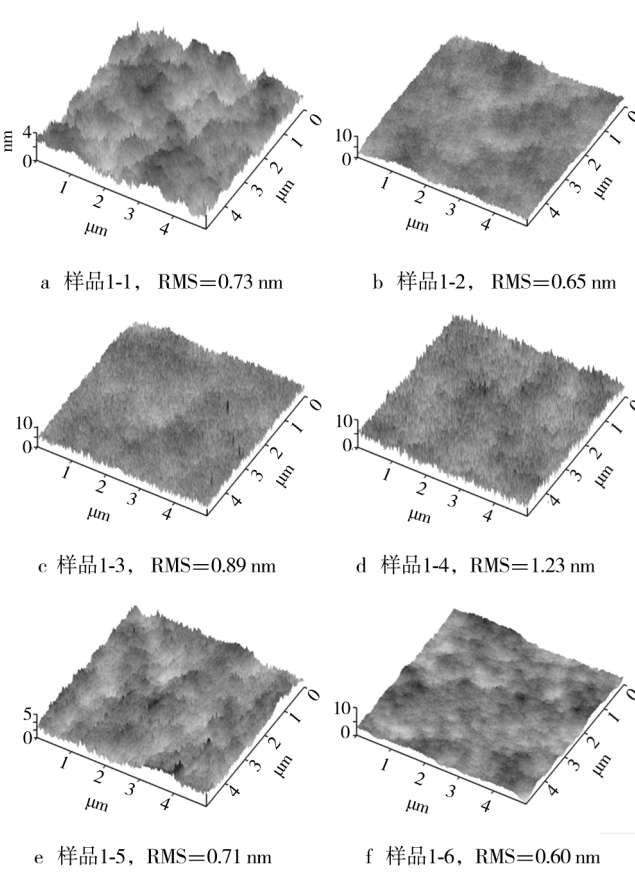


图 2 Ni/Ti 多层膜表面原子力显微镜三维图片及 RMS
Fig.2 The AFM 3D photos and RMS of the surfaces of Ni/Ti multilayer films

2.2 Ti 层中掺 H 原子

图 3 为样品 2-1 Ti 层中掺 H 原子的 Ni/Ti 多层膜及其对应的均方根粗糙度,将之与其他工艺条件相同而未掺 H 原子的样品 1-1 对比,并进行 X 射线光电谱(XPS)分析,分析结果如图 4 所示。

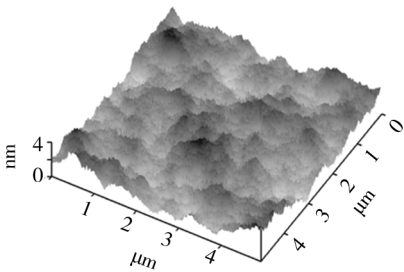


图 3 掺 H 后 Ni/Ti 多层膜表面原子力显微镜三维图及 RMS
Fig. 3 The AFM 3D photos and RMS of the surface of Ni/Ti multilayer films after embed hydrogen

从图 3 可以看出,Ti 层中掺入少量 H 原子的 Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度比未掺 H 时的 Ni/Ti 多层膜小,这说明 H 原子掺入到 Ti 层中优化了 Ni/Ti 多层膜的

界面条件,使 Ni/Ti 多层膜的界面变得平整。文献^[15]表明,对于较薄的薄膜,晶粒生长会受到抑制,其表面粗糙度也维持在一个较小的值。随着膜层的增厚,晶粒的生长范围也变大,大尺寸晶粒会导致膜层的表面粗糙度增加。由于 H 原子容易占据 Ti 晶格的间隙位置,而抑制 Ti 原子晶粒的生长,因此晶粒尺寸也随之减小。晶粒越小, Ni/Ti 多层膜的界面越平整。同时 H 原子的中子散射长度密度为负,掺入到 Ti 层中后,可以使得 Ni 层与 Ti 层对中子的散射长度密度差别加大。根据菲涅尔反射关系^[16],界面对中子束的反射会增强,从而提高 Ni/Ti 多层膜对中子束的反射性能。

图 4a 中可以明显看到, Ni 和 Ti 两元素均有 4 个波峰和 4 个波谷,能够较好地反映出 Ni/Ti 多层膜存在 4 个 Ni 层与 4 个 Ti 层。图 4b 中 Ni 和 Ti 两元素只能看到 1 个明显的波峰波谷,说明该组多层膜 Ni 层和 Ti 层扩散严重, XPS 分析已不能很好分辨层与层之间的元素差别。对比发现,掺入 H 原子的 Ni/Ti 多层膜的界面扩散被很好地抑制,界面变得更加平整清晰。文献^[17]表明,通过 XRD 检测发现,掺入 H 原子后, Ti 晶体结构会从 (002) 变为 (010), 这表示 H 原子对 Ti 界面有很强影响,这可能是 Ni/TiH 多层膜低互扩散和高热稳定性的原因。

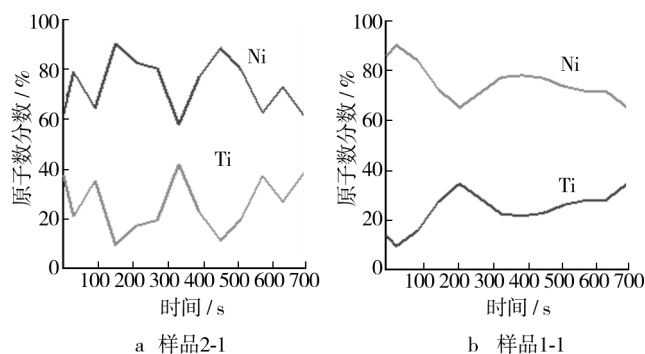


图 4 X 射线光电子能谱分析

Fig. 4 Analysis of the X-ray photoelectron spectroscopy

3 结论

1) 随着轰击界面离子能量的增加, Ni/Ti 多层膜的表面粗糙度逐渐增大,只有在低能的离子轰击条件下,才能更好地降低多层膜表面粗糙度。对膜层厚度无明显影响时,抛光时间越长, Ni/Ti 多层膜的界面状态越好。

2) Ni/Ti 多层膜的 Ti 层中掺入 H 原子能够减小

多层膜的表面粗糙度,同时界面处由于 H 原子的存在,大大抑制了 Ni 与 Ti 元素间的严重扩散。

参考文献

- [1] RICHARD M. Design and Performance of the New Supermirror Guide on HRPD at ISIS[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2009, 600(1): 47—49.
- [2] 张众,王占山,吴永荣,等. 中子超镜的优化设计[J]. 原子能科学技术, 2010, 44(1): 84—88.
ZHANG Zhong, WANG Zhan-shan, WU Yong-rong, et al. Optimized Design of Neutron Supermirror[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(1): 84—88.
- [3] SZAKAL A, CZIFRUS S Z, MARKO M. Optimization of Focusing Supermirror Neutron Guides for Low Gamma-background[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2010, 634(2): 130—133.
- [4] MEZEI F. Novel Polarized Neutron Devices: Supermirror and Spin Component Amplifier[J]. Physics Communication, 1976(1): 81—85.
- [5] HAYTER J B, MOOK H A. Discrete Thin-film Multilayer Design for X-ray and Neutron Supermirrors[J]. Journal of Applied Crystallography, 1989, 22: 35—41.
- [6] 潘磊,朱京涛,王晓强,等. 磁控溅射制备 Ni/Ti 多层膜表面粗糙度[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(6): 1239—1242.
PAN Lei, ZHU Jing-tao, WANG Xiao-qiang, et al. Surface Roughness of Ni/Ti Multilayers Made by Magnetron Sputtering[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(6): 1239—1242.
- [7] MERKEL D G, HORVATH Z E, SZOCS D E, et al. Stress Relaxation in Fe/Si Neutron Supermirrors by He⁺ Irradiation[J]. Physica B, 2011, 406: 3238—3242.
- [8] KRIST T H, RUCKER F, BRANDL G, et al. High Performance, Large Cross-section S-bender for Neutron Polarization[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2013, 698: 94—97.
- [9] SETHIL K M, BNI P, HORISBERGER M. Relationship between Neutron Reflectivity, Electrical Resistance, Stress and Embrittlement in Reactively Sputtered Ni/Ti Multilayers and Supermirrors[J]. Physica B, 2006, 385/386: 1265—1267.
- [10] ZOETHOUT E, LOUIS E, BIJCKERK F. Real-space Insight in the Nanometer Scale Roughness Development during Growth and Ion Beam Polishing of Molybdenum Silicon Multilayer Films[J]. Applied Surface Science, 2013, 285: 293—299.

(下转第 86 页)

- [4] LIU Guang-ming, YU Fei, YANG Liu, et al. Cerium-Tannic Acid Passivation Treatment on Galvanized Steel[J]. Rare Metals, 2009, 28(3): 284—288.
- [5] 许乔瑜, 左茜. 热浸镀锌层偏钒酸盐转化膜成膜工艺的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 69—72.
- XU Qiao-yu, ZUO Xi. Study on Process of Metavanadate Conversion Coating on Hot-dipped Galvanizing Coating[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 69—72.
- [6] BASKER Veeraraghavan, DRAGAN Slavkov, SWAMINATHA Prabhu, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Non-chrome Electrolytic Surface Treatment Process to Protect Zinc Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167(1): 41—51.
- [7] LIU Guang-ming, YANG Liu, YU Fei, et al. Cerium-Phytic Acid Passivation Treatment on Galvanized Steel [J]. Key Engineering Materials, 2008, 373/374: 228—231.
- [8] 杨柳, 刘光明, 钱余海, 等. 镀锌钢板钼盐钝化的电化学性能研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 11—14.
- YANG Liu, LIU Guang-ming, QIAN Yu-hai, et al. Electrochemical Behavior of the Cerium Passivating Film on Galvanized Steel[J]. Surface Technology, 2006, 35(6): 11—14.
- [9] 李玉明, 刘静敏, 马志超, 等. 钼酸盐与磷酸盐、硅酸盐复配缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(6): 248—251.
- LI Yu-ming, LIU Jing-min, MA Zhi-chao, et al. Inhibitors of Molybdate Combined with Phosphate or Silicate[J]. Corrosion and Protection, 2004, 25(6): 248—251.
- [10] 唐锋, 胡光辉, 黄华娥, 等. 化学镀镍层无铬钝化工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(5): 28—32.
- TANG Feng, HU Guang-hui, HUANG Hua-e, et al. Chromium Free Passivation Methods for Electroless Nickel Coating [J]. Plating & Finishing, 2012, 34(5): 28—32.
- [11] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- ZHANG Yun-cheng, HU Ru-nan, XIANG Rong. Plating Handbook [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1997.
- [12] 崔秀芳, 李庆芬. 镁合金表面植酸转化膜研究 I 植酸转化膜成膜机理与耐蚀性研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(3): 203—206.
- CUI Xiu-fang, LI Qing-fen. Study on Phytic Acid Conversion Coatings for Magnesium Alloy I Formation Mechanism and Corrosion Resistance of Phytic Acid Conversion Coatings [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2007, 19(3): 203—206.
- [13] 施绍队. 镀锌层硅酸盐无铬黑色钝化工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2012.
- SHI Shao-dui. A Research of Galvanized Layer Silicate Chromium-free Black Passivation Process [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2012.
- [14] 马奇, 杨道武, 任卓, 等. 双氧水钝化对碳钢耐腐蚀行为的研究[J]. 清洗世界, 2012, 28(5): 11—14.
- MA Qi, YANG Dao-wu, REN Zhuo, et al. Effect of Hydrogen Peroxide Passivation Content on Corrosion Resistance of Carbon Steel[J]. Cleaning World, 2012, 28(5): 11—14.
- [15] 韩克平, 叶向荣. 镀锌层表面硅酸盐防腐膜的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9(2): 167—170.
- HAN Ke-ping, YE Xiang-rong. Studies of Silicate Anticorrosive Film on Zinc Plate Surface[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1997, 9(2): 167—170.
- [16] LIU Guang-ming, LIU Yang, DU Nan. Study of Molybdate-Phytic Acid Passivation on Galvanized Steel[J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2011, 46(4): 542—546.

(上接第 50 页)

- [11] ROBSON A J, GRISHIN I, YOUNG R J. High-accuracy Analysis of Nanoscale Semiconductor Layers using Beam-exit Ar-ion Polishing and Scanning Probe Microscopy[J]. Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(8): 3241—3245.
- [12] 朱春燕, 朱昌. 磁控反应溅射 AlN 薄膜光学性能研究[J]. 表面技术, 2008, 37(1): 17—18.
- ZHU Chun-yan, ZHU Chang. The Optical Properties of AlN Film by Magnetron Reactive Sputtering[J]. Surface Technology, 2008, 37(1): 17—18.
- [13] 曾莹莹, 艾永平. 铜-钨(钼)薄膜制备及应用的研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 90—93.
- ZENG Ying-ying, AI Yong-ping. Preparation and Application of Cu-W (Mo) Thin Films [J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 90—93.
- [14] 王稳奇, 朱昌. 霍尔无栅离子源的研制及应用[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 58—60.
- WNAG Wen-qi, ZHU Chang. The Development and Application of Hall No Gate Ion Source [J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 58—60.
- [15] SETHIL K M, BNI P M. Neutron Reflectivity and Interface Roughness in Ni/Ti and FeCoV/TiN_x Supermirrors[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 2004, 529: 90—93.
- [16] 吴永荣. 中子超反射镜设计方法的研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- WU Yong-rong. Research of Design Method of the Neutron Supermirrors [D]. Shanghai: Tongji University, 2007.
- [17] JIANG Z, VIDAL B, BRUNEL M, et al. Characterization of Neutron Mirrors and Super-mirrors Using X-ray and Neutron Measurements[J]. SPIE, 1992, 1738: 141—149.