

文章编号 1004-924X(2017)11-2859-06

NiC/Ti 中子多层膜的微结构和界面研究

张 众*, 靳 鑫, 李文斌, 黄秋实, 王占山

(同济大学 物理科学与工程学院 先进微结构材料教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: NiC/Ti 中子超镜是一种高性能的中子多层膜光学元件, 是提升中子导管、聚焦装置等中子光学系统的中子利用率的关键之一。为了提升 NiC/Ti 中子超镜的性能, 本文面向具有不同厚度 NiC 膜层的 NiC/Ti 多层膜, 分别采用 X 射线掠入射反射和 X 射线衍射的方法表征了 NiC/Ti 多层膜的膜层厚度、界面粗糙度和膜层晶向结构。研究结果表明: 随着 NiC 膜层厚度的增长, 除了在较小尺度 (≤ 2.5 nm), NiC-on-Ti 界面的粗糙度基本保持不变; 而 Ti-on-NiC 界面的粗糙度却呈现出较大的变化。具有不同厚度的 NiC 膜层的 NiC/Ti 多层膜的界面粗糙度呈现不对称性的变化, 主要原因在于 NiC 膜层的微结构随着膜层厚度的增长而产生了变化。

关键词: 磁控溅射; NiC/Ti 多层膜; 微结构; 界面粗糙度

中图分类号: O434 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20172511.2859

Investigation on microstructures and interfaces of NiC/Ti neutron multilayers

ZHANG Zhong*, JIN Xin, LI Wen-bin, HUANG Qiu-shi, WANG Zhan-shan

(MOE Key Laboratory of Advanced Micro-structured Materials,
School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

* Corresponding author, E-mail: zhangzhongcc@tongji.edu.cn

Abstract: NiC/Ti neutron supermirror plays a key role in improving the capability of neutron optics. In order to improve the performance of the neutron supermirror, a study in microstructures and interfaces of NiC/Ti multilayers with varied NiC layer thickness was presented. The thickness, interface roughness and crystalline state of NiC/Ti multilayers were represent by Grazing incidence X-ray reflectivity and X-ray diffraction, respectively. The study results indicate that the NiC-on-Ti interface roughness was almost constant except the thin NiC layer, which has the thickness less than 2.5 nm, however the Ti-on-NiC interface roughness has relatively large changes. The NiC layers transferred from amorphous to polycrystal, as the NiC layer thickness increase from 2.5 nm to 5.5 nm, and both two interfaces and the size of Ni (111) crystalline grains almost kept constant as the NiC layer thickness continue to increase. This different variation between Ti-on-NiC and NiC-on-Ti interface roughness can be attributed to the microstructures changes resulting from varying NiC layer thickness.

Key words: magnetron sputtering; NiC/Ti multilayers; microstructure; interface roughness

收稿日期: 2017-04-14; 修订日期: 2017-05-16.

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 联合基金资助项目 (No. U1430131)

1 引言

中子是开展物质的物理、化学、机械等特性研究的理想探针,尤其是中子散射或衍射技术,是研究物质内部结构和动力学特性的有效方法^[1-2]。在中子检测实验过程中,中子通量是决定测试实验效率和测量数据信噪比的重要因素之一^[3]。中子超镜作为中子检测装置的核心元件决定着中子检测装置的通量,是目前国际上各大散裂中子源和科研机构的研究热点^[4-6]。中子超镜最重要的性能指标是临界反射率和 m 值(超镜反射临界角与天然 Ni 材料全反射临界角的比值),而入射至样品处的中子通量与 m^2 成正比^[7],因此开展大 m 值中子超镜的研究对改善检测装置的性能和提高测试效率有重要的意义。

基于 Ni/Ti 组合的中子超镜由于具有较小的中子吸收特性,高辐照条件下的稳定性,以及在较大尺寸的基底上镀制较易性等优点,自其被发现之后就迅速成为了中子多层膜光学器件的代表^[8]。然而,研究人员通过高分辨透射电子显微镜清楚地发现 Ni/Ti 膜层之间存在一定的粗糙度,认为这是限制中子超镜临界反射率的主要原因^[9-10]。为了提升 Ni/Ti 中子超镜的光学性能,许多改善 Ni/Ti 膜层界面的方法被提出,主要有反应溅射、离子束溅射和 Ni 中掺入 C 原子共溅射等方法^[11-13]。利用反应溅射改善 Ni、Ti 界面特性的方法,实现工艺复杂,器件制作效率低;离子束溅射并辅以抛光的设备及制备成本昂贵,除日本的 J-PARC 开展了一些工程研究^[14],目前在工业生产中很少获得实际应用。考虑到磁控溅射设备应用广泛,工艺控制相对容易,运行成本较低,并且能够实现大面积均匀性较好的多层膜光学元件的制备,因此磁控溅射制备 NiC/Ti 中子超镜成为一种较好的选择,并已经在国际上众多的中子束线中得到应用^[15-16]。

中子超镜的临界反射率主要决定于膜层间的界面粗糙度^[17]。粗糙度是一种空间高频的表面起伏的统计值,因此一个粗糙度值可以对应很多完全不同的微结构。目前,国内外对于采用磁控溅射方法制备的 NiC/Ti 中子多层膜在理论和实验方面都开展了一些研究工作。B. Vidal^[18] 等人发现 Ni 层中掺入 C 原子后会进一步增加膜层间散

射长度密度的差值,能够从理论上增加反射率,并且他们通过中子反射率测量证明了 NiC/Ti 比 Ni/Ti 组合的光学性能更好。Z. Jiang^[19] 等人制备了周期数均为 100 的 Ni(6.5 nm)/Ti(7.0 nm) 和 NiC(6.5 nm)/Ti(7 nm) 的多层膜进行对比,研究发现 Ni 层中掺入 C 原子后 Ni 的晶粒尺寸减小,在高分辨透射电子显微镜下 NiC/Ti 比 Ni/Ti 膜层组合的界面更加清晰。M. J. Casanove^[20] 等人通过制备 Ni(5.9 nm)/Ti(7.2 nm) 和 NiC(10.0 nm)/Ti(10.0 nm) 两组样品,在高分辨透射电子显微镜下观察对比发现, Ni 层中掺入 C 原子后制备的 NiC 膜层类似于非晶状态, C 原子的存在抑制了 Ni 层和 Ti 层之间的扩散。尽管已有研究表明,在 Ni 膜层中引入 C 可以抑制 Ni 膜层的结晶,从而减小膜层界面的粗糙度和相互渗透,但是所有研究结果都是基于具有固定膜层厚度的周期多层膜样品。然而,对于中子超镜,其膜层厚度是逐渐变化的,并且 m 值越大,超镜最大和最小膜层厚度间的差异越大。截止目前,还没有任何研究涉及到 C 对含有不同厚度 NiC 膜层的 NiC/Ti 多层膜的微结构和界面粗糙度的作用机制,因此本文面向磁控溅射方法制作的 NiC/Ti 多层膜,实验研究了 C 对含有不同厚度 NiC 膜层的 NiC/Ti 多层膜的微结构和界面状态的作用机制。

2 实验

为了研究 NiC 膜层厚度对 NiC/Ti 多层膜的膜层微结构和界面粗糙度的作用机制,本文采用联合溅射的方法制作了一系列 NiC/Ti 多层膜样品,多层膜样品的膜层厚度和周期数如表 1 所示。

考虑样品实际制备的难度和设备限制,并基于课题组之前的制备经验^[21],确定了 NiC/Ti 多层膜的制备工艺参数:本底真空优于 1.0×10^{-4} Pa, NiC 和 Ti 的靶距均为 11.0 cm,溅射过程中的工作气体为 Ar 气(99.99%),工作气压为 0.266 Pa,充气流量为 7.4 mL/min。样品制备采用恒功率模式的直流磁控溅射方法, NiC 和 Ti 靶的溅射功率分别为 30 W 和 40 W。所有样品的基底均采用经过单面抛光的超光滑 Si 片,基底的粗糙度小于 0.5 nm, NiC 和 Ti 的沉积速率分别为 0.047 nm/s 和 0.05 nm/s。

表 1 NiC/Ti 多层膜样品的结构设计

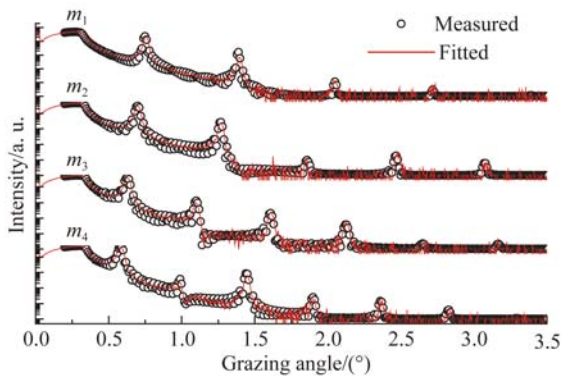
Tab. 1 Designed structures of NiC/Ti multilayer samples

Sample	NiC thickness/nm	Ti thickness/nm	Period
m_1	1.5	5.0	30
m_2	2.5	5.0	20
m_3	3.5	5.0	15
m_4	4.5	5.0	15
m_5	5.5	5.0	10
m_6	6.5	5.0	10
m_7	7.5	5.0	8
m_8	8.5	5.0	8

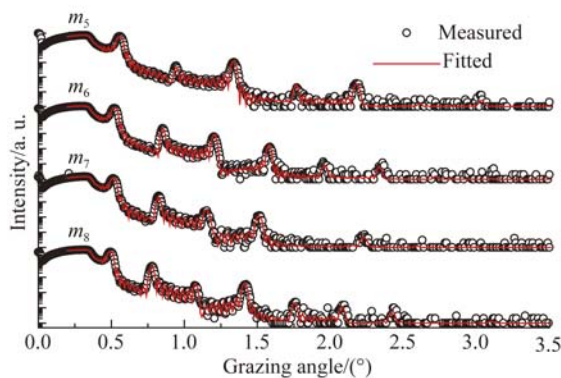
3 测试与分析

3.1 NiC/Ti 多层膜掠入射 X 射线反射测试

本文采用 X 射线衍射仪 (X-ray Reflectometry, 英国 Bede 公司, D1 型) 实现 NiC/Ti 多层膜样品的掠入射反射测量。衍射仪的光源为 Cu 的 K_α 线 (波长为 0.154 nm), 出射 X 射线光束的发散角度约为 $25''$, 采用 $\theta-2\theta$ 的扫描方式, 扫描步长为 0.01° , X 射线束在每个样品表面的掠入射角度 (θ) 均为 $0^\circ \sim 3.5^\circ$, 每个角度位置处, 获取反射 X 射线强度的积分时间为 2 s。利用衍射仪自带的 Refs 分析软件, 对测量结果进行理论拟合和分析, 可以获得 NiC/Ti 多层膜样品的膜层厚度与界面粗糙度, XRR 测量数据和理论拟合曲线如图 1 所示。在理论拟合过程中, NiC 膜层的组分全部为 $Ni_{86}C_{14}$ [22]。



(a) $m_1 - m_4$



(b) $m_5 - m_8$

图 1 NiC/Ti 多层膜样品的掠入射测试和拟合曲线
Fig. 1 Grazing incidence X-ray reflectivity and fitting curves of different NiC/Ti multilayer samples

NiC/Ti 多层膜样品的界面粗糙度的理论拟合结果如图 2 所示。由图可知, NiC 层厚度约为 1.7 nm 时, NiC-on-Ti 和 Ti-on-NiC 两个界面的粗糙度基本相同, 约为 0.74 nm。随着 NiC 膜层厚度的增大, NiC-on-Ti 界面的粗糙度迅速减小至 0.48 nm 左右, 并随着膜层厚度的进一步增加 (大于 2.5 nm) 保持不变; 而 Ti-on-NiC 界面的粗糙度先迅速减小到 0.5 nm 左右, 然后随着 NiC 膜层厚度的进一步增加, 界面粗糙度呈现先增加后减小的趋势; 在 NiC 膜层厚度超过 5.5 nm 后, Ti-on-NiC 界面的粗糙度基本保持在 0.55 nm 左右。

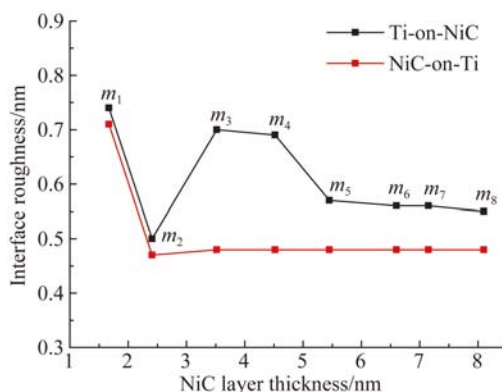


图 2 NiC/Ti 多层膜样品中界面粗糙度随 NiC 膜层厚度变化的演变规律
Fig. 2 Variation of interface roughness with NiC layer thickness in all NiC/Ti multilayer samples

3.2 NiC/Ti 多层膜 X 射线衍射测试

本文采用中国科学院上海硅酸盐研究所的

Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测量了 NiC/Ti 多层膜样品的膜层结晶状态。衍射仪输出的 X 射线为 Cu-K α 线(0.154 nm),扫描方式为 θ -2 θ 模式,扫描步长为 0.02°,探测器采用 Lynx Eye 阵列探测器,其角度分辨率为 0.037°,衍射强度达到 10⁸ cps。NiC/Ti 多层膜样品的 X 射线衍射测量结果如图 3 所示。所有样品的 XRD 测量数据的衍射峰位都经过零点校准,图中的尖端峰位来源于单晶 Si 基底的衍射信号。

由图 3 可知,除了样品 m_1 以外,其它多层膜样品都呈现了明显的 Ni 面心正四方体(111)晶胞结构;随着 NiC 膜层厚度的增长,膜层逐渐由非晶态向多晶态转变,并最终趋向稳定;最后,由于 Ni₃C 化合物具有较大的吉布斯自由能(+66.0 kJ/mol),从而导致 Ni、C 原子之间很难发生化合反应(本文中所有吉布斯自由能均指处于 298 K 条件下的值)^[23],因此多层膜中很可能没有产生 NiC 化合物,当然这样的结论还需要 X 射线吸收谱等进一步的检测验证。

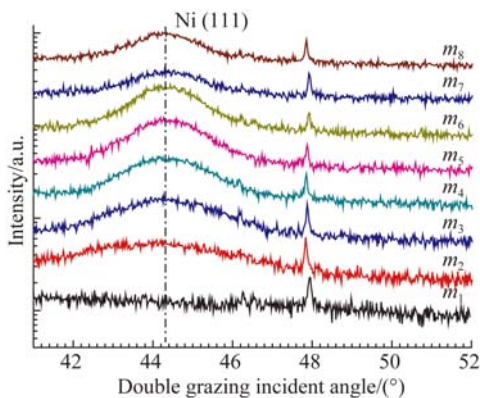


图 3 NiC/Ti 多层膜样品的 X 射线衍射测试结果

Fig. 3 X-ray diffraction results of all NiC/Ti multilayer samples

根据 Scherrer 公式^[13]可以计算得到 NiC/Ti 多层膜样品中 Ni 晶粒的平均尺寸,如图 4 所示。由图 4 可知,NiC 膜层厚度在 2.0~5.5 nm 内,膜层逐渐由非晶态向多晶态过渡,晶粒尺寸逐步增大,且稳定在 4.6 nm 左右;NiC 膜层微结构逐渐变化的尺度与多层膜 Ti-on-NiC 界面粗糙度的变化区域相对应;当 NiC 膜层厚度超过 5.5 nm 以后,膜层的微结构不再发生变化,对应的 Ti-on-NiC 界面粗糙度也基本保持不变。本文的实验结

果与文献[20]的结果不同,这是由于多层膜制备方法、膜层厚度不同等因素造成的。

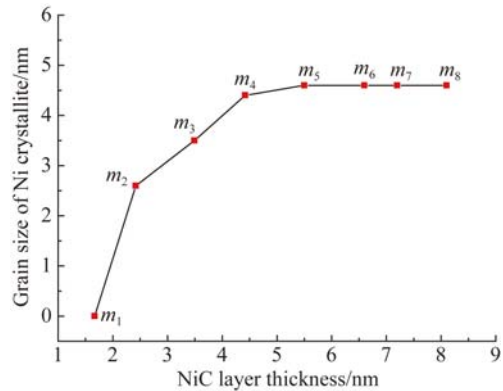


图 4 NiC/Ti 多层膜样品中 Ni 晶粒尺寸随 NiC 膜层厚度变化的演变规律

Fig. 4 Variation of crystallites grain sizes with NiC layer thickness in all NiC/Ti multilayer samples

4 结 论

由于 Ni/Ti 多层膜中 Ni 的平均晶粒尺寸为 2 nm×4 nm^[24],且厚度小于 2 nm 的 Ni 膜层不能形成连续的薄膜,呈现典型的岛状生长模式。因此,对于 m_1 样品,NiC 膜层厚度小于 2 nm,无法形成连续薄膜,导致 NiC-on-Ti 和 Ti-on-NiC 两个界面不连续,因此从宏观上看,两个界面的粗糙度较大。当 NiC 膜层厚度达到 2.4 nm 后,虽然膜层中开始出现微小的 Ni 晶粒,但是这些微小的晶粒能够填充岛与岛之间的空隙,从而形成连续的膜层,因此 m_2 中 NiC-on-Ti 和 Ti-on-NiC 的界面粗糙度远小于 m_1 。同时,由于 NiC 可以形成连续薄膜,且 NiC 膜层内的 Ni(111)晶粒数量少、尺寸小,对 NiC-on-Ti 界面基本不起作用,因此 NiC-on-Ti 膜层的界面粗糙度不再随着 NiC 膜层厚度的增加而变化。在 NiC 膜层从 2.5 nm 增至 4.5 nm 的过程中,膜层处于非晶和微晶的共存状态,且 Ni 晶粒的尺寸随着膜层厚度的增大而增大,此时晶粒尺寸引起的界面粗糙度主导了多层膜的界面状态^[25],因此 m_3 和 m_4 中的 Ti-on-NiC 界面的粗糙度较大。当 NiC 膜层厚度大于 4.5 nm 之后,NiC 膜层处于完全结晶状态,Ni 晶粒的尺寸不再增大,在表面原子自由能的作用下,Ti-on-NiC 界面相对平滑^[26],且界面状态趋于稳定。

本文实验证明了 NiC/Ti 多层膜的 NiC 膜层微结构与 NiC 厚度的规律,及其对多层膜界面粗

糙度的作用机制,为进一步开展具有非周期结构的 NiC/Ti 中子超镜的制作提供了理论指导。

参考文献:

- [1] YAMAMURA K, NAGANO M, ZETTSU N, *et al.*. High-reflectivity ($m=4$) elliptical neutron focusing supermirror fabricated by numerically controlled local wet etching with ion beam sputter deposition [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2010, 616(2-3):193-196.
- [2] VERES T, CSER L, BODNARCHUCK V, *et al.*. Investigation of periodic Ni-Ti multilayers [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 540:69-72.
- [3] PLESHANOV N K. Algorithm for the real-structure design of neutron supermirrors [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 524(1-3):273-286.
- [4] NAGANO M, YAMAGA F, ZETTSU N, *et al.*. Development of fabrication process for aspherical neutron focusing mirror using numerically controlled local wet etching with low-pressure polishing [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2011, 634(1):S112-S116.
- [5] MÜHLBAUER S, NIKLOWITZ R G, STADLBAUER M, *et al.*. Elliptic neutron guides-focusing on tiny samples [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2008, 586(1):77-80.
- [6] STUNAUULT A, WILDES A R, RØNNOW H M, *et al.*. Performances of a new focusing supermirror guide on IN14 [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, 350(1-3):E683-E686.
- [7] ZHANG Z, WANG Z S, ZHU J T, *et al.*. Design and fabrication of Ni/Ti multilayer for neutron supermirror [J]. *Chinese Physics Letters*, 2006, 23(10):2678-2680.
- [8] BENTLEY P M, COOPER-JENSEN C P, ANDERSEN K H. High intensity neutron beamlines [J]. *Reviews of Accelerator Science and Technology*, 2013, 6:259-274.
- [9] JANKOWSKI A F, WALL M A. Transmission electron microscopy of Ni/Ti neutron mirrors [J]. *Thin Solid Films*, 1989, 181(1-2):305-312.
- [10] KEEM J E, WOOD J, GRUPIDO N, *et al.*. Neutron, X-ray scattering and TEM studies of Ni-Ti multilayers [J]. *SPIE*, 1989, 983:38-53.
- [11] AY M, SCHANZER C, WOLFF M, *et al.*. New interface solution for Ni/Ti multilayers [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2006, 562(1):389-392.
- [12] KUMAR M S, BÖNI P, TIXIER S. On the reflectivity of reactively sputtered Ni/Ti multilayers [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1998, 248(1-4):53-55.
- [13] MARUYAMA R, YAMAZAKI D, EBISAWA T, *et al.*. Effect of interfacial roughness correlation on diffuse scattering intensity in a neutron supermirror [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(8):083527.
- [14] SOYAMA K, SAKASAI K, NAKAJIMA K, *et al.*. Neutron devices at J-PARC/MLF [J]. *Neutron News*, 2011, 22(1):26-30.
- [15] BALLOT B, SAMUEL F, FARNOUX B. Supermirror neutron guide [J]. *SPIE*, 1992, 1738:159-165.
- [16] GUBAREV M V, KHAYKOVICH B, RAMSEY B, *et al.*. From X-ray telescopes to neutron focusing [J]. *SPIE*, 2011, 8147:81470B.
- [17] 张众, 王占山, 王凤丽, 等. X 射线超反射镜设计 [J]. *光学精密工程*, 2003, 11(1):49-54.
ZHANG ZH, WANG ZH SH, WANG F L, *et al.*. Design of X-ray supermirrors [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2003, 11(1):49-54. (in Chinese)
- [18] VIDAL B, JIANG Z, SAMUEL F. Reflectivity improvements for neutron mirrors and supermirrors [J]. *SPIE*, 1992, 1738:30-41.
- [19] JIANG Z, VIDAL B, BRUNEL M, *et al.*. Characterization of neutron mirrors and supermirrors using X-ray and neutron measurements [J]. *SPIE*, 1992, 1738:141-149.
- [20] CASANOVE M J, SNOECK E, ROUCAU C, *et al.*. Fine structure of sputtered Ni/Ti multilayered thin films studied by HREM [J]. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, 343:277-282.

- [21] 潘磊, 张众, 王占山, 等. 磁控溅射制备 Ni/Ti 多层膜表面粗糙度[J]. 强激光与离子束, 2010, 22(6):1239-1242.
PAN L, ZHANG ZH, WANG ZH SH, *et al.*. Surface roughness of Ni/Ti multilayers made by magnetron sputtering [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(6):1239-1242. (in Chinese)
- [22] BHATT P, PRAKASH R, CHAUDHARI S M, *et al.*. Investigation of Ti layer thickness dependent structural, magnetic, and photoemission study of nanometer range Ti/Ni multilayer structures [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, 7(6):2081-2086.
- [23] WILTNER A, LINSMEIER CH. Thermally induced reaction and diffusion of carbon films on Ni (111) and Ni (100) [J]. *Surface Science*, 2008, 602(23):3623-3631.
- [24] BORCHERS C, RICARDO P, MICHAELSEN C, *et al.*. Interfacial wetting and percolation threshold in ultrathin Ni/C multilayer films [J]. *Philosophical Magazine A*, 2000, 80(7):1669-1679.
- [25] 严彪杰. Ni/Ti 中子多层膜结构与界面的控制 [D]. 成都:中国工程物理研究院, 2014.
YAN BJ. *The Control of Structure and Interface in Ni/Ti Neutron Multilayer* [D]. Chengdu:China Academy of Engineering Physics, 2014. (in Chinese)
- [26] LI W B, ZHANG Z, WANG Z S, *et al.*. Ni layer thickness dependence of the interface structures for Ti/Ni/Ti trilayer studied by X-ray standing waves [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(2):404-409.
- [27] 陈志刚, 原晨光, 王利, 等. TiC 在 Ni-Al 基体中热力学稳定性预测 [J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6):837-841.
CHEN ZH G, YUAN CH G, WANG L, *et al.*. Prediction of the thermodynamic stability of TiC in Ni-Al based alloys [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2003, 21(6):837-841. (in Chinese)
- [28] PENG J CH, LI W B, WANG ZH SH, *et al.*. Microstructure evolution with varied layer thickness in magnetron-sputtered Ni/C multilayer films [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6:31522.

作者简介:



张 众(1977—),男,辽宁朝阳人,博士,教授,博士生导师,2003 年于中科院长春光机所获得硕士学位,2006 年于同济大学获得博士学位,主要从事中子及 X 射线多层膜方面的研究。
E-mail:zhangzhongcc@tongji.edu.cn



靳 鑫(1994—),男,河南周口人,硕士,2014 年于合肥工业大学获得学士学位,2017 年于同济大学获得硕士学位,主要从事中子多层膜方面的研究。
E-mail:l_jinxin@tongji.edu.cn