

用掠入射 XAFS 方法研究 Ti/Ni/Ti 纳米薄膜的界面结构

于海生 黄宇营 魏向军 姜 政 王建强 顾颂琦 张 硕 高 星

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201204)

摘要 在上海光源 BL14W1 线站建立了掠入射 XAFS(GI-XAFS)方法,利用 GI-XAFS 方法并结合 X 射线反射(XRR)研究了直流磁控溅射方法生长在 W/Si 基底上的 Ti/Ni/Ti 纳米薄膜的界面结构随 Ni 层厚度的变化。结果表明,随着薄膜厚度的增加, Ni/Ti 界面层间的相互扩散有所增加, Ni 层厚度为 5 nm 时, Ni/Ti 界面层间的扩散厚度为 2 nm 左右; Ni 层厚度为 1 nm 时,由于无序度较大, Ni-Ni 配位和 Ni-Ti 配位的键长有所收缩;随着薄膜 Ni 层厚度的减小,无序度逐渐增加, Ni-Ti 配位增加, Ni-Ni 配位减少。

关键词 掠入射, X 射线吸收精细结构(XAFS), Ti/Ni/Ti 薄膜, X 射线反射(XRR)

中图分类号 O434.19

多层膜对入射的中子束具有全反射和 Bragg 衍射的双重功能^[1],中子导管、中子超反射镜等中子衍射实验设备多用此类周期性结构的多层膜^[2]。作为中子超反射镜光学元件中的重要材料组合, Ni/Ti 多层膜得到极大的关注^[3,4],相关研究包括基底与成膜质量的关系^[5]、膜层生长过程中界面粗糙度和扩散的关系^[6]等。多层膜膜层间的界面条件,在很大程度上决定了超反射镜的质量^[7,8]。掠入射 X 射线吸收精细结构(GI-XAFS)法非常适合于表面、界面的结构研究,可获取一般表面探测法难以得到的深层交界面结构信息以及掠入射衍射法无法研究的稀释和无序体系^[9],还可给出所选元素的键长、配位数和无序度等局域结构信息。表面敏感度与 X 射线的穿透深度密切相关,当 X 射线的入射角小于全反射临界角时,穿透样品表面的深度可达数纳米^[10],入

射光的穿透深度随掠入射角增加,改变掠入射角,就可实现一定范围内的深度分辨^[11],适合研究层状体系,特别是多层膜体系,得到所选元素不同层内的信息。GI-XAFS 应用范围广泛,如薄膜生长^[12]、金属相的信息^[13]、氧化过程^[14]、超薄膜局域结构^[15]等。

我们在上海光源(SSRF)XAFS 线站建立了 GI-XAFS 实验方法,本文结合 GI-XAFS 和 X 射线反射(XRR)法研究不同厚度 Ni 层的 Ti/Ni/Ti 薄膜的界面结构。

1 上海光源掠入射 XAFS 实验装置

上海光源 GI-XAFS 实验装置主要由以下部分组成(图 1a): Oxford 闭气路电离室及电子学设备,

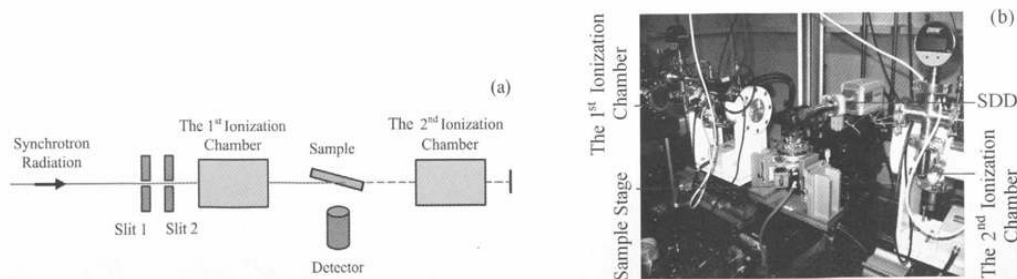


图 1 掠入射 XAFS 装置的示意图和实物照
Fig.1 Schematic diagram and a photo of the grazing incidence XAFS experimental set-up at SSRF.

中国科学院知识创新项目(KJCX2-YW-N43)、上海市科委重点基金(09JC1417100)、中科院上海应用物理所领域前沿项目(54095501A)、国家自然科学基金青年基金(10705046)资助

第一作者: 于海生, 男, 1986 年 1 月出生, 现为中科院上海应用物理研究所硕士研究生, 核技术及应用专业

通讯作者: 黄宇营, E-mail: huangyuying@sinap.ac.cn

收稿日期: 2011-04-10, 修回日期: 2011-05-19

KOHZU 多维样品台及其控制系统, Brucker axs XFlash 5040 硅漂移探测器和双狭缝。样品台前后各有一个电离室, 前电离室用于监测入射光强, 后电离室用于监测(无样品时)反射 X 射线的强度, 由此确定零度角的位置; 硅漂移探测器的计数为 $10^5/s$ 时, 其对 Mn 的 $K\alpha$ 射线的能量分辨率达 123 eV; 双狭缝用于定义光斑大小并控制光的发散度使其达到准平行化。图 1(b)为该掠入射装置实物照。

2 实验

如图 2, 用超高真空直流磁控溅射法在 Si 基底上制备了 Ni 层厚度分别为 1、3 与 5 nm 的 Ti/Ni/Ti/W 薄膜, W 为全反射层。为了叙述方便, 以下用样品 1(1 nm)、样品 2(3 nm)、样品 3(5 nm)代表 Ni 层厚度不同的样品。样品制备的本底真空度优于 1×10^{-4} Pa。工作气体为 Ar 气(99.99wt%), 工作气压为 0.1 Pa, 溅射的工作模式是恒功率直流溅射, Ni 和 Ti 的溅射功率分别为 200 W 和 300 W。

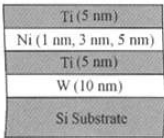


图 2 Ni/Ti 薄膜样品的结构示意图
Fig.2 Structure of the three Ni/Ti thin film samples.

样品中元素 Ni 的 K 边 XAFS 谱是在上海同步辐射装置 BL14W1 线站上测量。实验采用 Si(111) 聚焦光模式, SDD 硅漂移固体探测器探测样品的荧光信号。样品 1、2 与 3 的掠入射角都为 0.3° 。Ni 箔的 XAFS 谱采用透射法测量。XAFS 数据用 ifeffit (Newvil, 2001)软件处理。不同厚度薄膜样品反射率曲线在上海光源 BL14B 线站测量, 反射率曲线用 REFS(Bede Scientific Incorporated, 2001)软件拟合。

3 结果与讨论

磁控溅射法制备的 Ni/Ti 薄膜界面存在两种元素的相互扩散, 故界面混合, 会形成复杂的多相结构, 可将其主要的成分假设为 Ni 和 $Ni_xTi_{(1-x)}$ 的两相结构。对于样品 1 的 Ni 层, 其主要成分可能只有一个 $Ni_xTi_{(1-x)}$ 单相, 体相 Ni 已消失(图 3a)。样品 3 的 Ni 层界面主要成分可能由 Ni 和 $Ni_xTi_{(1-x)}$ 两相组成, 有明显的体相 Ni 存在, 样品 2 的 Ni 层其界面结构及成分则介于两者之间。图 3(b)为样品 2、样品 3 膜层结构示意图。反射率的测量和拟合可得到薄膜

的成分、厚度、密度、粗糙度, 可算出不同膜层的全反射临界角, 还可辅助了解薄膜材料的膜层结构。表 1 为拟合反射率得到的薄膜 Ni 层与 NiTi 混合层的厚度, 图 4 为反射率测量曲线与拟合曲线。由拟合计算, 所得不同厚度样品的 W 层全反射临界角都约为 0.49° , 故掠入射角为 0.3° 时, 入射 X 射线可穿透 W 以上的多层结构, 在 W 层发生全反射。

图 5 为薄膜样品归一化的 Ni K 边的 XANES 谱, 其中, 边前弱吸收峰 A 为 Ni 的 $ls-3d$ 跃迁; 结构 C 是偶极允许的 $ls-4pz$ 跃迁。而 B 与 $ls-4pz$ 跃迁的衰减有关, 同时它还反映配体到金属的电荷转移; 结构 D 和 E 对应 $ls-4px,y$ 跃迁, 这些电子的跃迁行为依赖于 Ni 原子周围的配位环境。通过不同厚度的样品与 Ni foil 比较可知, 结构 E 的变化很大, 对于样品 1, 结构 E 几乎消失, 而样品 2 和样品 3 E 峰强度变强, 说明样品 1 与样品 2、样品 3 的配位情况不同。采用与 X 射线反射率拟合计算时相同的结构模型, 由样品 1 和 Ni 箔吸收谱对样品 2、样品 3 的近边进行线性拟合得出: 样品 2, Ni-Ni 体相占 39.6%; 样品 3, Ni-Ni 体相占 60.7%。由此可算出样品 2 NiTi 相互扩散层厚度为 2.1 nm, 样品 3 NiTi 相互扩散层厚度为 2.2 nm。通过反射率拟合得出样品 2 NiTi 相互扩散层厚度为 1.87 nm, 样品 3 NiTi

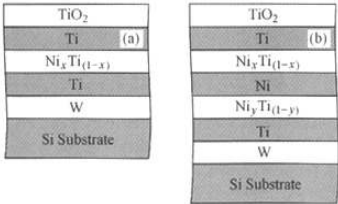


图 3 样品 1(a)和样品 2、3(b)的膜层结构示意图
Fig.3 Structure of the Ni/Ti thin film Sample 1 (a) and Samples 2 and 3 (b).

表 1 反射率拟合得到的薄膜 Ni 层与 NiTi 混合层的厚度
Table.1 Thickness of the Ni and NiTi layers by fitting the reflectivity

样品号	层	厚度
No.	Layer	Thickness / nm
1	$Ni_{0.75}Ti_{0.25}$	1.63
	$Ni_{0.75}Ti_{0.25}$	0.79
2	Ni	1.67
	$Ni_{0.75}Ti_{0.25}$	1.08
	$Ni_{0.75}Ti_{0.25}$	0.97
3	Ni	3.36
	$Ni_{0.75}Ti_{0.25}$	1.34

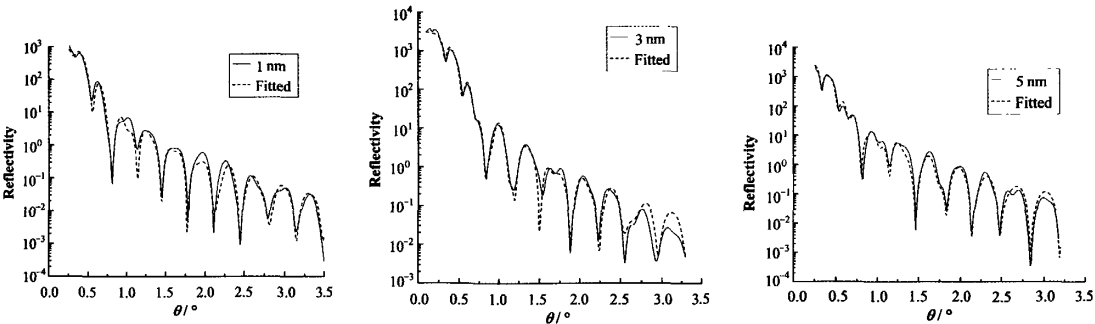


图 4 Ti/Ni/Ti 薄膜的反射率曲线拟合图
Fig.4 The reflectivity curve of Ti/Ni/Ti thin film of different thicknesses.

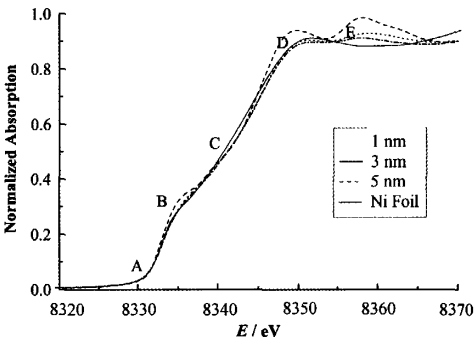


图 5 Ti/Ni/Ti 薄膜样品归一化的 Ni K 边的 XANES 谱
Fig.5 Normalized Ni K edge XANES spectrum of the Ti/Ni/Ti thin films of different thicknesses.

相互扩散层厚度为 2.31 nm，两种方法所采用的薄膜结构模型相同，但是两种方法对界面的敏感程度不同，反射率拟合得到的是电子密度的信息，而 XAFS 得到的结果包含元素信息，所以两种方法得出的结果会有所不同。随着薄膜厚度的增加，NiTi 扩散层的厚度有所增加。Ni 层厚度为 5 nm 时，NiTi 扩散层的厚度为 2 nm 左右。

图 6 是不同厚度 Ti/Ni/Ti 薄膜样品与 Ni foil 的径向结构函数，从图中可以看出，对于样品 1，高壳层的配位峰几乎消失，而样品 2 和样品 3 高壳层配位峰与 Ni 箔更接近。从 XAFS 拟合结果得出，Ni 箔的结构参数为：配位数 $N=12$ ，键长 $R=2.48 \text{ \AA}$ ， $\sigma^2=6\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ， $S_0^2=0.801$ 。对于不同厚度的样品，第一壳层包含 Ni-Ti 和 Ni-Ni 两种配位。拟合时相同样品的同一壳层所采用 S_0^2 和 ss 相同。图 7 是不同厚度 Ti/Ni/Ti 薄膜材料的径向结构函数拟合图，表格 2 是拟合得到的不同厚度 Ti/Ni/Ti 薄膜的结构参数，拟合选取 K 的范围为 3.1–10.5， R 的范围是 1.2–2.9。拟合误差： N 为 $\pm 20\%$ ， R 为 $\pm 5\%$ 。样品 1 的无序度为 $1.2\times 10^{-2} \text{ \AA}^2$ ；样品 2 的无序度为

$8.0\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ；样品 3 的无序度为 $7.0\times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ ，可见，Ni 层厚度较小时，无序度较大。由表格 2 得出，样品 1 无序度较大，Ni-Ni 配位和 Ni-Ti 配位的键长有所收缩。随着薄膜厚度的减小，Ni-Ti 配位增加，Ni-Ni 配位减少。

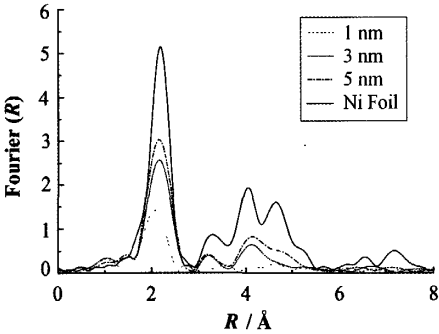


图 6 Ti/Ni/Ti 薄膜样品与 Ni foil 的径向结构函数
Fig.6 RSFs of the Ti/Ni/Ti thin films of different thicknesses and Ni foil.

表 2 不同厚度 Ti/Ni/Ti 薄膜的结构参数
Table.2 Structural parameters of the Ti/Ni/Ti thin films of different thicknesses.

样品号 Sample No.	配位 种类 Type	配位数 N	配位键长 $R / \text{\AA}$	无序度 $\sigma^2 / \text{\AA}^2$
1	Ni-Ni	4.4	2.40	1.2×10^{-2}
	Ni-Ti	6.1	2.74	1.2×10^{-2}
2	Ni-Ni	5.9	2.46	0.8×10^{-2}
	Ni-Ti	5.9	2.77	0.8×10^{-2}
3	Ni-Ni	8.8	2.47	0.7×10^{-2}
	Ni-Ti	2.9	2.77	0.7×10^{-2}
Ni foil	Ni-Ni	12.0 ± 0.2	2.48 ± 0.03	$(6.0\pm 0.3)\times 10^{-3}$
Ti foil	Ti-Ti	12.0 ± 0.2	2.87 ± 0.13	$(7.8\pm 0.6)\times 10^{-3}$

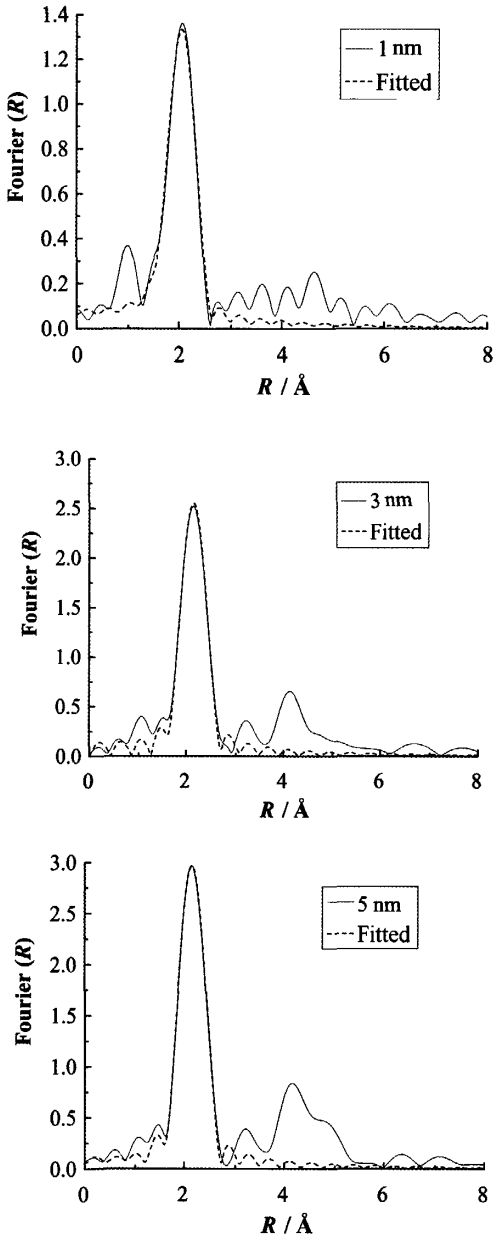


图 7 Ti/Ni/Ti 薄膜材料的径向结构函数拟合图
Fig.7 Fitted RSFs of the Ti/Ni/Ti thin films of different thicknesses.

4 结论

利用在上海光源 BL14W1 线站建立的掠入射 XAFS (GI-XAFS)方法研究了直流磁控溅射方法生长在 W/Si 基底上 Ni 层厚度不同的 Ti/Ni/Ti 纳米薄膜的界面结构。结果表明,随着薄膜厚度的增加,Ti/Ni/Ti 界面层间的相互扩散有所增加,Ni 层厚度

为 5 nm 时, Ti/Ni/Ti 界面层间的扩散厚度为 2 nm 左右;Ni 层厚度为 1 nm 时,由于无序度较大,Ni-Ni 配位和 Ni-Ti 配位的键长有所收缩;随着薄膜 Ni 层厚度的减小,无序度逐渐增加,Ni-Ti 配位增加,Ni-Ni 配位减少。

致谢 作者十分感谢同济大学王占山实验室提供的样品和上海光源 XAFS 组其他成员对本工作的帮助。

参考文献

- 1 Rehm Christine, Agamalian Michael. Flux gain for next-generation neutron-scattering instruments resulting from improved supermirror performance [J]. *Appl Phys A*, 2002, 74: A1483-A1485
- 2 Senthil Kumar M, Böni P, Clemens D. Mechanical and structural properties of Ni/Ti multilayers and films: An application to neutron supermirrors. *J Appl Phys*, 1998, 84:6940-6942
- 3 Nagata H. Nickel/vanadium and nickel/titanium multilayers for X-ray options. [J]. *J Appl Phys*, 1990, 29(6): 1215-1219
- 4 Vedpathak M, Basu S, Gokhale S, *et al.* Studies with Ni/Ti multilayer films using X-ray photoelectron spectroscopy and neutron reflectometry: Microscopic characterization of structure and chemical composition [J]. *Thin Solid Films*, 1988, 335: 13-18
- 5 Krist T, Teichert A, Kovacs-Mezei R, *et al.* Neutron supermirror development [M]. New York: Springer, 2007: 335-370
- 6 Ay M, Schanzer C, Wolff M, *et al.* New interface solution for Ni/Ti multilayers [J]. *Nucl Instr and Meth A*, 2006, 562(1):389-392
- 7 Maaza M. Improvement of neutron reflectivity of Ni/Ti multilayers by hydrogenation of titanium layers [J]. *J Appl Cryst*, 1992, 25:789-796
- 8 Harper P G, Ramchurn S K. Multilayer theory of X-ray reflection [J]. *Applied Optics*, 1987, 26(4):713-718
- 9 Heald S M. EXAFS at grazing incidence: Data collection and analysis. *Rev Sci Instrum* [J], 1992, 63(1): 873-878
- 10 Parratt L G. Surface studies of Solids by Total X-rays [J]. *Phys Rev*, 1954, 95: 359-369
- 11 Denecke M A, Rothe J, Dardenne K, *et al.* Grazing incidence (GI) XAFS measurements of Hf(IV) and U(VI) sorption onto mineral surfaces [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 939-946

- 12 Lützenkirchen-Hecht D, Frahm R. Structural investigations of sputter deposited thin films: reflection mode EXAFS, specular and non specular X-ray scattering [J]. *Physica B*, 2000, **283**: 108–113
- 13 Heald S M, Chen H, Tranquada J M. Glancing-angle extended X-ray-absorption fine structure and reflectivity studies of interfacial regions [J]. *Phys Rev B*, 1988, **38**: 1016–1026
- 14 Fisher A, Cohen G, Shevchik N J. EXAFS investigation of oxidation processes in metallic Cu [J]. *J Phys F*, 1980, **10**: L139–L142
- 15 Xie Zhi, Kojima Isao, Wei Shiqiang. Local structures of Pt thin films studied by grazing incidence fluorescence XAFS [J]. *Physica Scripta*, 2005, **T115**: 784–786

Characterizing interface structures of Ti/Ni/Ti thin films by grazing incidence XAFS

YU Haisheng HUANG Yuying WEI Xiangjun JIANG Zheng

Wang Jianqiang GU Songqi ZHANG Shuo GAO Xing

(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201204, China*)

Abstract Combined with X-ray reflectivity, interface structures of Ti/Ni/Ti thin films were studied by grazing incidence XAFS method. The films in different thicknesses of Ni layers (1 nm, 3 nm and 5 nm) were prepared by DC magnetron sputtering. The GI-XAFS results indicate that the inter-diffusion of Ti/Ni/Ti interface layer increased with the Ni layer thickness, being about 2 nm with the sample of 5-nm thick Ni layer. For the sample of 1-nm Ni layer, the bond lengths of Ni-Ni and Ni-Ti coordination had shrunk because of larger degree of disorder. As thickness of the Ni layer decreases, the degree of disorder gradually increases while the coordinations of Ni-Ti increase and the coordinations of Ni-Ni decrease.

Key word Grazing incidence, XAFS, Ti/Ni/Ti thin film, XRR

CLC O434.19