

文章编号: 1005-5630(2015)05-0456-05

Co/Mo₂C 多层膜热稳定性及界面特性研究

冯志祥¹, 李浩川¹, 朱京涛¹, 吴文娟²

(1. 同济大学 物理科学与工程学院, 上海 200092; 2. 上海应用技术学院 理学院, 上海 201418)

摘要: 为研究多层膜反射镜的热稳定性, 设计制备了工作在 778 eV 处的 Co/Mo₂C 多层膜, 研究了多层膜在退火实验中的热稳定性及界面结构的变化。通过 X 射线反射测试表征及拟合退火前后多层膜的结构信息, 并用 X 射线衍射表征多层膜退火过程中膜层晶相结构的变化。结果表明, 多层膜的界面质量较好, 未退火样品处于无定形态。在退火过程中, 周期厚度变化小, 多层膜的热稳定性优异。随着退火温度的升高, 在 Mo₂C-on-Co 界面处, Co 从 Co-C 混合区域中析出生成 Co₃Mo 晶粒, 界面扩散程度加大, 从而 Co-on-Mo₂C 界面的热稳定性要优于 Mo₂C-on-Co 界面。

关键词: 多层膜; 热稳定性; 界面特性

中图分类号: O 484.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1005-5630.2015.05.016

Thermal stability and interfacial characterization of Co/Mo₂C multilayer

FENG Zhixiang¹, LI Haochuan¹, ZHU Jingtao¹, WU Wenjuan²

(1. School of Physics Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. College of sciences, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Thermal stability of the multilayer plays an important role in the applications. Co/Mo₂C multilayer working at 778 eV was designed and fabricated by direct current magnetron sputtering, and the characterization was performed by using X-ray reflection and X-ray diffraction. The experimental results indicate great thermal stability with its period contraction. The as-deposited Co/Mo₂C multilayer is in amorphous and has a good interface, while interfacial diffusion appears as the annealing temperature rising, and the Co-on-Mo₂C interface is more stable than the Mo₂C-on-Co interface due to Co₃Mo crystalline alloy generated in Mo₂C-on-Co interface.

Keywords: multilayer; thermal stability; interface

引 言

空间科学研究的深入发展推动着极紫外与软 X 射线天文观测技术的不断提高。高性能的极紫外多层膜反射镜^[1-3]作为核心光学元件在天文观测^[4]、等离子体诊断^[5-6]、同步辐射等研究领域发挥着愈来愈重要的作用。在空间环境中, 较大的环境温差对于多层膜元件是极大的考验, 因而多层膜的热稳定性是衡

收稿日期: 2015-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(11305104); 大科学装置联合基金重点项目(U1432244)

作者简介: 冯志祥(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事 X 射线薄膜光学与技术研究。E-mail: tongjifzx@yeah.net

通信作者: 朱京涛(1978—), 男, 教授, 主要从事 X 射线薄膜光学与技术研究。E-mail: jtzhu@tongji.edu.cn

量多层膜反射镜实际使用性能的重要指标之一。

周期多层膜通常由吸收层和间隔层两种材料构成^[7-8],形成若干个界面,反射光在界面处干涉加强,从而增强了反射率。另外,现有的研究表明,薄膜膜层之间的界面特性对薄膜的光学性能影响巨大^[9-10],包括膜层之间的相互扩散以及界面粗糙度等。Co作为一种常用的多层膜材料,有其自身的优势。它的熔点为1 495 °C,可以满足实际应用中对于多层膜材料热稳定性的要求。此外,Co作为一种常用的磁性材料,还具备其他非磁性材料不可比拟的独特优势,可借鉴磁性分析手段对Co基多层膜进行研究。Mo₂C这种材料因具备高熔点(2 690 °C)、高硬度等良好的机械性能以及在光学薄膜中热稳定性好、界面扩散小等优点,近年来逐渐得到了国内外科学家的关注^[11]。Faiser等将Mo₂C作为阻隔层插入Mo/Si多层膜中,极大地改善了Mo/Si多层膜的热稳定性^[12]。Giglia等通过软X射线驻波场发射谱的表征方式,探测了多层膜中近表层界面的元素化合态的变化,证明了Co/Mo₂C多层膜具备较好的热稳定性以及保护作用^[13]。本文使用磁控溅射系统制备Co/Mo₂C多层膜并在真空环境下退火至600 °C,通过X射线掠入射反射测试及拟合多层膜结构、X射线衍射表征膜层晶相状态,研究多层膜的热稳定性以及热处理过程中的界面变化。

1 实验设计与样品制备

根据Co在778eV处的L₃吸收边,掠入射角为11°,设计了周期厚度为4.1 nm,膜对数为30对的Co/Mo₂C多层膜, Γ (吸收层/周期厚度)为0.36,在多层膜的最外层镀制3.5 nm的B₁C作为保护层。在理想界面的情况下,该膜系的理论反射率为45%。

采用JGP560C6型超高真空磁控溅射设备镀制多层膜样品,本底真空7E-5Pa。退火实验的设备为一小真空室,小真空室内有一线绕电炉,样品盘直接放置于电炉上。样品温度通过一连接到盘上的热电偶温度计来监控,电炉的温度通过调节电流实现。退火过程中,本底真空7E-4Pa,分别将样品加热到200 °C,300 °C,400 °C,500 °C,600 °C并在对应温度上保持恒温1 h,然后在真空环境下自然冷却到室温。

2 实验结果和分析

2.1 X射线反射测试

本文采用高分辨X射线衍射仪(英国Bede公司,D1型设备)测量多层膜的X射线掠入射反射曲线,光源为Cu的K Alpha线(0.154 nm)。根据测试结果,采用Bragg公式计算出多层膜的周期厚度,再拟合反射曲线,能得出多层膜中各层的厚度、相对密度、界面粗糙度等信息。图1为Co/Mo₂C多层膜在300 °C退火前后的光强测试曲线。可以看出,两条曲线的布拉格峰角度和强度都基本一致,表明多层膜结构在300 °C退火后没有发生明显变化。图2为Co/Mo₂C多层膜300 °C退火前后X射线反射率测试曲线的拟合曲线,拟合结果见表1。从拟合结果看出,未退火的样品的Co-on-Mo₂C界面粗糙度为0.24 nm,Mo₂C-on-Co界面的粗糙度为0.34 nm,表明Co/Mo₂C多层膜的界面粗糙度很小,界面质量好。退火前后多层膜的周期厚度没有变化,都为4.18 nm。但是,图2反射率曲线的拟合数据表明:300 °C退火后,Co层的厚度膨胀0.2 nm,而Mo₂C层的厚度相应收缩了0.2 nm,并且Mo₂C-on-Co界面的宽度从0.34 nm增大到0.82 nm,表明多层膜在退火过程中,界面宽度变大,两种材料在Mo₂C-on-Co界面处发生了界面扩散。

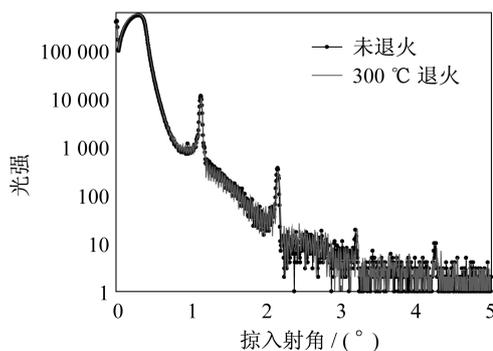


图1 300 °C退火前后Co/Mo₂C多层膜的X射线反射率测试曲线

Fig.1 X-ray reflectivity curves of Co/Mo₂C multilayer before and after 300 °C annealing

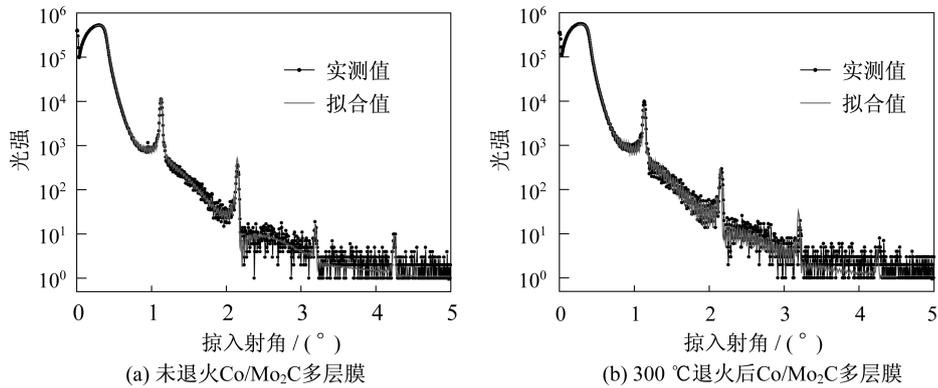


图 2 300 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的 X 射线反射率测试曲线及拟合曲线

Fig. 2 X-ray reflection measured and fitting curves of Co/Mo₂C multilayer before and after 300 °C annealing

表 1 300 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的结构拟合值

Tab. 1 Structure parameters of Co/Mo₂C multilayer before and after 300 °C annealing

膜层材料	厚度/nm		相对密度/%		粗糙度/nm		周期数
	退火前	退火后	退火前	退火后	退火前	退火后	
B ₁ C	3.30	3.31	97.81	97.12	0.44	0.56	1
Mo ₂ C	1.45	1.24	102.74	104.87	0.24	0.27	30
Co	2.73	2.93	99.62	101.16	0.35	0.82	
D	4.18	4.18					

图 3 为 600 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的 X 射线反射率测试曲线,可以看出,各级布拉格峰的角度与退火前的曲线基本一致,表明多层膜依然保持了周期性结构,周期厚度变化小。一级布拉格衍射峰的强度在退火前后变化不大,高级次的布拉格衍射峰在退火后强度变得很弱,因而可以看出在 600 °C 退火后,多层膜界面质量变差。图 4 为 Co/Mo₂C 多层膜 600 °C 退火前后 X 射线反射率测试曲线的拟合曲线,拟合结果见表 2。从拟合结果可以看出,退火前的界面粗糙度为 0.25 nm 和 0.30 nm,在退火到 600 °C 之后,周期厚度从 4.17 nm 变为 4.13 nm,仅收缩 0.04 nm,表明多层膜在退火到 600 °C 以后,仍然保持了较好的周期结构,热稳定性优异。图 4 反射率曲线的拟合数据表明:

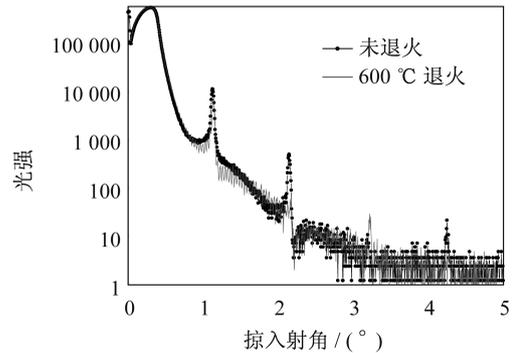


图 3 600 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的 X 射线反射率测试曲线

Fig. 3 X-ray reflectivity curves of Co/Mo₂C multilayer before and after 600 °C annealing

600 °C 退火,Co 层的厚度膨胀 0.21 nm,Mo₂C 层的厚度相应收缩了 0.25 nm,其中 Mo₂C-on-Co 界面的界面宽度从 0.30 nm 增大到 0.88 nm,而 Co-on-Mo₂C 界面宽度基本不变,表明多层膜在退火过程中,两种材料在 Mo₂C-on-Co 界面处发生了相对严重的界面扩散。

表 2 600 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的结构拟合值

Tab. 2 Structure parameters of Co/Mo₂C multilayer before and after 600 °C annealing

膜层材料	厚度/nm		相对密度/%		粗糙度/nm		周期数
	退火前	退火后	退火前	退火后	退火前	退火后	
B ₁ C	3.31	2.89	93.80	96.18	0.47	0.54	1
Mo ₂ C	1.37	1.12	98.80	100.72	0.25	0.22	30
Co	2.80	3.01	97.14	103.97	0.30	0.88	
D	4.17	4.13					

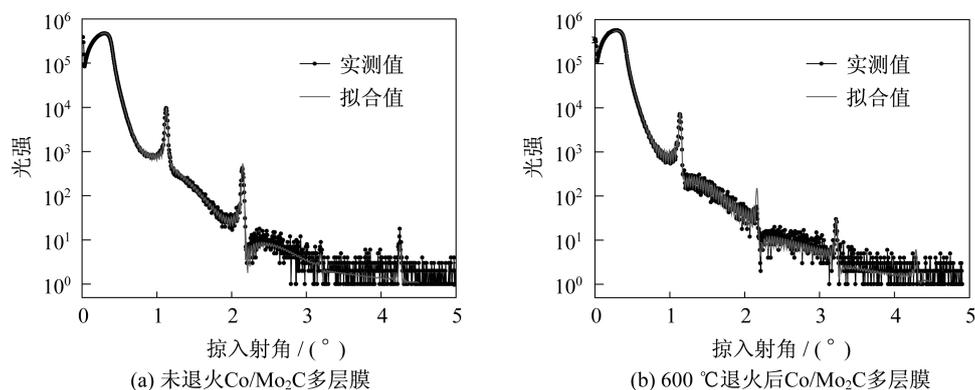


图 4 600 °C 退火前后 Co/Mo₂C 多层膜的 X 射线反射率测试曲线及拟合曲线

Fig. 4 X-ray reflection measured and fitting curves of Co/Mo₂C multilayer before and after 600 °C annealing

拟合各个退火温度前后多层膜 X 射线反射率测试曲线,得到多层膜的膜层厚度变化信息见表 3。

其中 δCo 为退火前后 Co 层厚度的变化量, δMo_2C 为退火前后 Mo₂C 层厚度的变化量, δD 为退火前后周期厚度的变化。正值表示膜层在退火后膨胀, 负值表示膜层在退火后发生收缩。图 5 为不同退火温度下, 多层膜界面宽度的变化。从拟合数据可以看出, Co/Mo₂C 多层膜的周期厚度在退火到 600 °C 时变化都很小, 热稳定性优异。随着退火温度的升高, 两种材料发生界面扩散, 其中 Co 层厚度膨胀, Mo₂C 层厚度收缩。图 5 可看出, Co-on-Mo₂C 界面非常稳定, 界面宽度随着退火温度升高几乎不变, 而 Mo₂C-on-Co 界面宽度则在退火 300 °C 以后发生了展宽。

表 3 不同退火温度下 Co/Mo₂C 多层膜的膜层厚度变化

Tab. 3 Structural change of Co/Mo₂C multilayer of different annealing temperatures

Co/Mo ₂ C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
$\delta Co/nm$	0.01	0.2	0.15	0.21	0.21
$\delta Mo_2C/nm$	-0.01	-0.2	-0.18	-0.24	-0.25
$\delta D/nm$	0.01	-0.03	-0.02	-0.03	-0.04

2.2 X 射线衍射测试

测试了 Co/Mo₂C 多层膜样品的大角 X 射线衍射曲线, 来进一步表征多层膜样品在不同退火温度下的晶相结构, 测试结果见图 6。X 射线衍射测试结果表明, 未退火的 Co/Mo₂C 多层膜样品没有布拉格衍射峰, 膜层处于无定形态。随着退火温度的升高, 在 2θ 为 44° 处有微弱的衍射峰, 当样品退火到 600 °C 之后, 44° 处出现了较为明显的衍射峰, 该峰的峰值强度为 55。表明退火到 600 °C 之后, 有少量结晶物质产

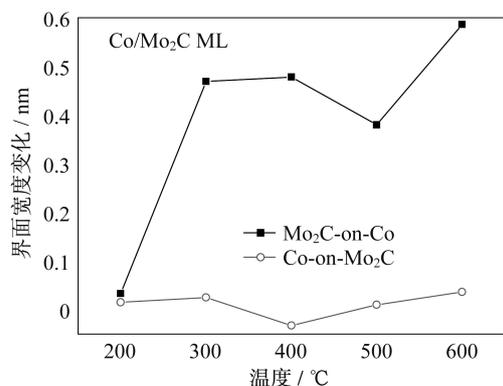


图 5 不同退火温度下 Co/Mo₂C 多层膜界面宽度的变化

Fig. 5 Interfacial width change of Co/Mo₂C multilayer of different annealing temperature

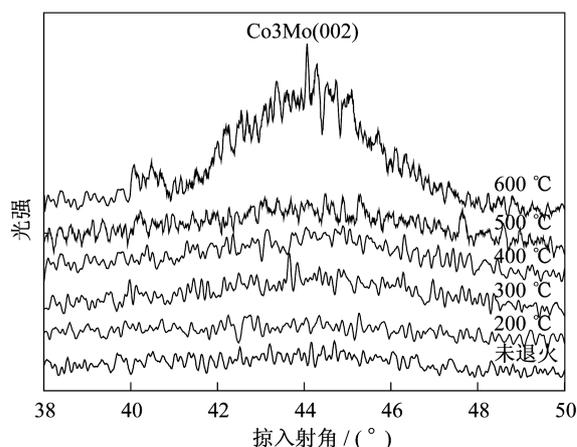


图 6 不同退火温度下 Co/Mo₂C 多层膜的 XRD 测试曲线

Fig. 6 XRD curves of Co/Mo₂C multilayer of different annealing temperatures

生。对比晶体物质衍射的 PDF 卡片,可知 44° 对应的衍射峰为 $\text{Co}_3\text{Mo}(002)$ 合金相。

天津大学在 1996 年发表了关于 Co-C 热处理相分离的趋势的实验,他们研究了 Co/C 多层膜由于相分离趋势^[14],在低于 250°C 的退火之后发生了反射率增强现象。此外,在界面层的这种从相互混合区域分离成纯物质的现象在 Co/Au, Co/Ag, Co/C 和 CoN/CN 多层膜的热退火到 250°C 的实验中亦被观测到^[15-17]。本文的 Co/Mo₂C 多层膜也存在同样的机理,如图 7 为多层膜结构变化示意图。未退火的多层膜中,膜层处于无定形态,界面层中 Co 和 C 以混合态的形式存在,界面层较小,界面质量高,随着退火温度的升高,在 Mo₂C-on-Co 界面处 Co-C 相分离,析出纯 Co。在局部区域,Co 继而与 Mo 形成 Co_3Mo 团簇,在其周围进一步成核长大生成 Co_3Mo 晶粒。由于生成的 Co_3Mo 晶粒尺寸较小,使得膜层中的原子沿着晶粒边界进一步扩散,从而使得界面宽度变大,界面质量变差。而 Co-on-Mo₂C 界面由于并无 Co 析出,其界面在热处理的过程中非常稳定。

3 结 论

本文设计制备了 Co/Mo₂C 多层膜,并研究了其热稳定性以及界面演化特性。通过 X 射线反射率测试表征及拟合多层膜的膜层结构信息,发现该多层膜有优异的热稳定性及界面质量。在热退火过程中,周期厚度基本保持不变,退火到 600°C 时,周期厚度收缩 0.03 nm 。Co 层发生略微膨胀,Mo₂C 层相对收缩。通过 X 射线衍射表征多层膜在热退火过程中的晶相结构的变化,表明未退火的 Co/Mo₂C 多层膜处于无定形态,随着退火温度的升高,Mo₂C-on-Co 界面处,Co 从 Co-C 混合区域中析出生成 Co_3Mo 晶粒,使得膜层中的原子沿着晶粒边界更严重的扩散,从而 Co-on-Mo₂C 界面的热稳定性优于 Mo₂C-on-Co 界面。

参考文献:

- [1] 朱京涛,王蓓,徐垚,等. 类镍钼软 X 射线激光用多层膜反射镜的研制[J]. 光学仪器, 2006, 28(4): 146-149.
- [2] 王凤丽,张众,朱京涛,等. 最小膜层厚度对 X 射线非周期多层膜光学性能的影响 [J]. 光学仪器, 2006, 28(4): 48-51.
- [3] 张淑敏,朱京涛,王凤丽,等. 极紫外多层膜基底表面粗糙度综合表征技术[J]. 光学仪器, 2006, 28(4): 137-140.
- [4] NORDGREN J, BRAY G, CRAMM S, et al. Soft x-ray emission spectroscopy using monochromatized synchrotron radiation[J]. Review of Scientific Instruments, 1989, 60(7): 1690.
- [5] DWIVEDI B N. EUV spectroscopy as plasma diagnostic[J]. Space Science Reviews, 1993, 65 (3/4): 289-316.
- [6] KEY M H, BARBEE J T W, DA S L B, et al. New plasma diagnostic possibilities from radiography with x. u. v. lasers[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1995, 54(1/2): 221-226.
- [7] SPILLER E. Low-Loss reflection coatings using absorbing materials[J]. Applied Physics Letters, 1972, 20 (9): 365-367.
- [8] SPILLER E. Reflective multilayer coatings for the far UV region[J]. Applied Optics, 1976, 15 (10): 2333-2338.
- [9] HAELBICH R-P, KUNZ C. Multilayer interference mirrors for the XUV range around 100eV photon energy[J]. Optics Communications, 1976, 17(3): 287-292.
- [10] YULIN S, BENOIT N, FEIGL T, et al. Interface-engineered EUV multilayer mirrors[J]. Microelectronic Engineering, 2006, 83 (4/9): 692-694.
- [11] NGUYEN T D, BARBEE J T W. Residual stresses in Mo/Si and Mo₂C/Si multilayers[J]. SPIE, 1998, 3444: 543-550.
- [12] KAISER N, YULIN S A, FEIGL T. Si-based multilayers with high thermal stability[J]. SPIE, 2000, 4146: 91-100.
- [13] GIGLIA A, MUKHERJEE S, MAHNE N, et al. Thermal effects on Co/Mo₂C multilayer mirrors studied by soft x-ray standing wave enhanced photoemission spectroscopy[J]. SPIE, 2013, 8777: 877701.
- [14] 白海力,姜恩永,王存达,等. 热处理 Co/C 软 X 射线多层膜的掠入射反射率增强[J]. 物理学报, 1997, 46(4): 732-736.
- [15] DEN BROEDER F J A, KUIPER D, VAN DE MOSSLAER A P, et al. Perpendicular magnetic anisotropy of Co-A_n multilayers induced by interface sharpening[J]. Physical Review Letters, 1998, 60(26): 2769-2772.
- [16] LUBY S, MAJKOVA E. Tailoring of multilayer interfaces by pulsed laser irradiation[J]. Applied Surface Science, 2005, 248(1/4): 316-322.
- [17] BAI H L, JIANG E Y, WANG C D. Interdiffusion in Co/C soft X-ray multilayer mirrors[J]. Thin Solid Films, 1996, 286(1/2): 176-183.
- [18] BAI H L, JIANG E Y, WANG C D. Interdiffusion in CoN/CN soft X-ray multilayer mirrors[J]. Thin Solid Films, 1997, 304(1/2): 278-285.

(编辑:张 磊)



图 7 退火过程中 Co/Mo₂C 多层膜的界面演化示意图

Fig. 7 Structural evolution of Co/Mo₂C multilayer