



ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ  
им. Г.И. Будкера СО РАН

Э.П. Кругляков, С.В. Мытниченко, С.Г. Никитенко,  
М.В. Федорченко, В.А. Чернов, Н.И. Чхало

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ EXAFS, PXRD  
И SAXS ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА  
Co/C И Ni/C МНОГОСЛОЙНЫХ  
РЕНТГЕНОВСКИХ ЗЕРКАЛ

ИЯФ 93-15



НОВОСИБИРСК

# Исследование методами EXAFS, PXRD и SAXS влияния отжига на свойства Co/C и Ni/C многослойных рентгеновских зеркал

Э.П.Кругляков, С.В.Мытниченко, С.Г.Никитенко,  
М.В.Федорченко, В.А.Чернов, Н.И.Чхало

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера  
630090, Новосибирск 90, Россия

## АННОТАЦИЯ

В работе EXAFS, PXRD и SAXS методами исследованы структурные изменения в плёнках и на границах раздела, происходящие при термическом отжиге многослойных рентгеновских зеркал. Найдена оптимальная температура отжига для Ni/C и Co/C МРЗ, изготовленных методом импульсного лазерного испарения.

## 1. Введение

Температурная зависимость свойств многослойных рентгеновских зеркал (МРЗ) представляет интерес по двум основным причинам. Во-первых, возможен нагрев этих зеркал в реальных экспериментах (мощное синхротронное излучение, высокотемпературная плазма). Во-вторых, возможна стабилизация и даже улучшение рентгенооптических параметров МРЗ при отжиге. На такую возможность впервые указал Барби в работе [1] для W/C МРЗ. Он предположил, что увеличение отражения в процессе отжига вызвано уменьшением межплоскостной шероховатости. Изменение периода в этой работе не интерпретировалось.

Впоследствии Зиглером [2] был расширен ряд исследованных структур типа Me/C (Me=WRe, Co, Cr, W). Исследования проводились в широком диапазоне температур. Было также отмечено увеличение периода МРЗ. Отражательные характеристики менялись слабо вплоть до температуры кристаллизации металла (около 670 К для Co и Cr), после чего наблюдалась резкая деградация отражательных свойств МРЗ.

В более поздних исследованиях [3] было высказано предположение о структурных изменениях в металлических плёнках, начиная с температур отжига около 470 К. В работе [4] изменение периода многослойных зеркал было отнесено за счёт изменения плотности плёнок углерода. В исследовании [5] был сделан вывод, что только изменением плотности плёнок углерода всех особенностей температурного поведения свойств МРЗ объяснить невозможно, поэтому должны приниматься в расчёт более комплексные процессы.

Следует отметить, что эти данные были получены для структур, приготовленных методами ионного распыления и термического испарения, имеющими меньшую, по сравнению с методом импульсного лазерного испарения (ИЛИ), величину переходного слоя. Наличие значительного переходного слоя [6] может сильно изменить температурные характеристики МРЗ.

Предлагаемая работа сделана с целью детального изучения структурных изменений, происходящих в слоях и на границах слоев МРЗ при температурном отжиге, а также нахождения оптимальной температуры отжига для "классических" Ni/C и Co/C МРЗ получаемых методом ИЛИ.

Многослойные рентгеновские зеркала наносились на "float glass" подложки в вакууме  $10^{-8}$  Торр. Более детальное описание условий напыления МРЗ, измерения их геометрических параметров, возможностей применяемой для исследования аппаратуры можно найти в работе [6].

## 2. Отжиг МРЗ

Исследование влияния термического отжига на свойства многослойных рентгеновских зеркал производилось на четырех образцах, параметры которых приведены в таблице 1. Температурная зависимость свойств МРЗ изучалась в диапазоне от 490 К до 710 К. Верхний предел по температуре обусловлен резким падением отражательной способности МРЗ.

При каждой температуре образцы отжигались в течение 1,5 часа в вакууме  $10^{-6}$  Торр. Затем они охлаждались до комнатной температуры и подвергались экспериментальному исследованию.

Таблица 1. Геометрические параметры исследованных образцов: N-число периодов, d-период,  $h_m$  -толщина слоя металла,  $h_c$  -толщина углерода,  $\sigma$  - межплоскостная шероховатость.

Номер образца	Материал	N	d, Å	$h_m$ , Å	$h_c$ , Å	$\sigma$ , Å
1	Ni/C	30	43.7	13.	30.7	2.5
2	Ni/C	33	43.1	24.7	18.4	4.4
3	Co/C	35	39.1	21.6	17.5	3.5
4	Co/C	31	43.4	12.4	31.0	2.5

## 3. SAXS измерения

Исследование многослойных рентгеновских зеркал методом малоуглового рассеяния (SAXS) производилось на стандартном  $\Theta/2\Theta$  дифрактометре. Подробное описание процедуры измерений и расчёта параметров МРЗ можно найти в работе [6].

На рис.1 приведены зависимости коэффициентов отражения  $R(\Theta)$  рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda=1.54$  Å (Cu $\alpha$  линия) для первого образца от температуры отжига. Зависимость коэффициентов отражения в первом брэгговском пике для всех исследуемых образцов представлена на рис.2. На рис.3 приведены

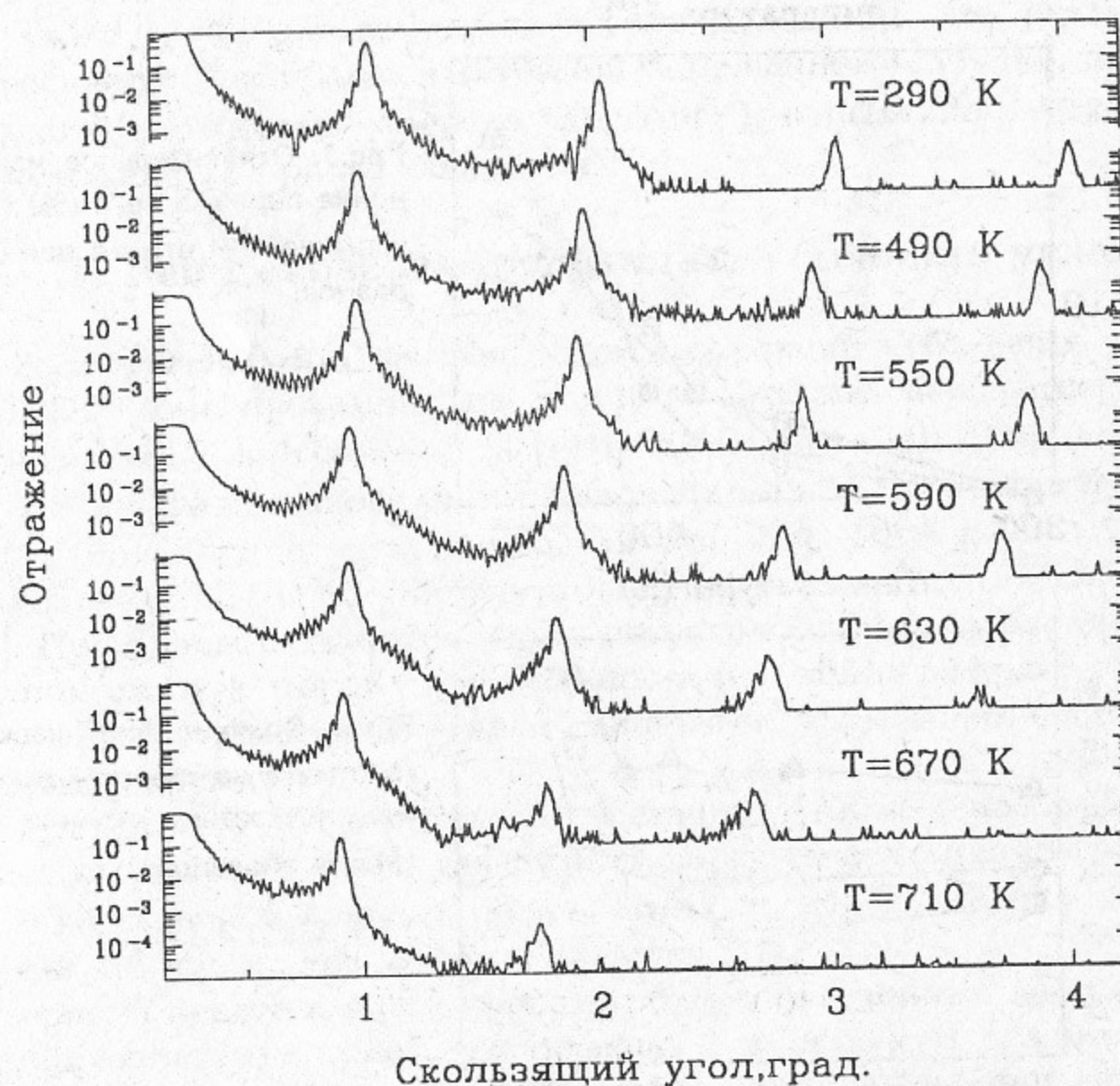


Рис.1. Поведение угловой зависимости коэффициента отражения излучения с длиной волны  $\lambda=1.54$  Å (линия Cu $\alpha$ ) от образца 1 при термическом отжиге.

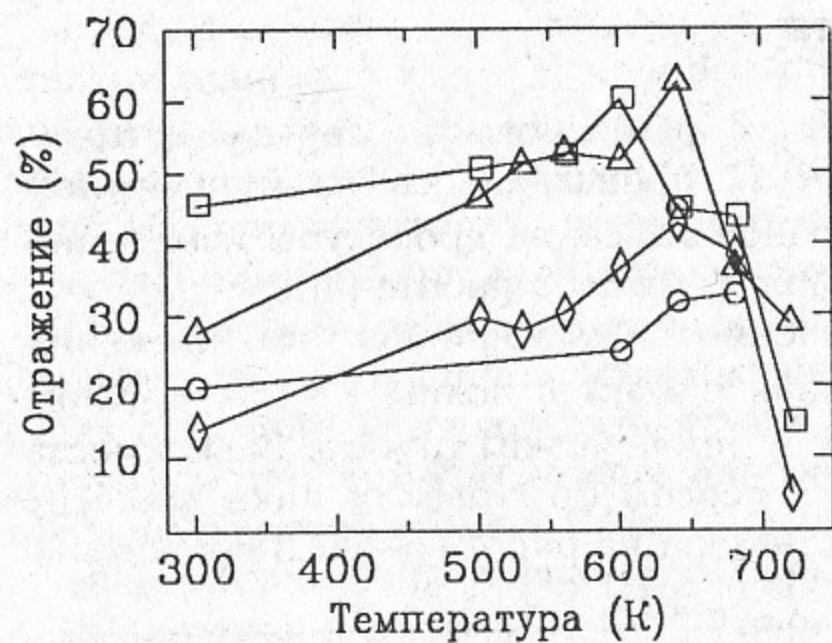


Рис.2. Зависимость коэффициентов отражения в первых брэгговских пиках от температуры отжига для образцов:

1-□, 2-△, 3-◇, 4-○.

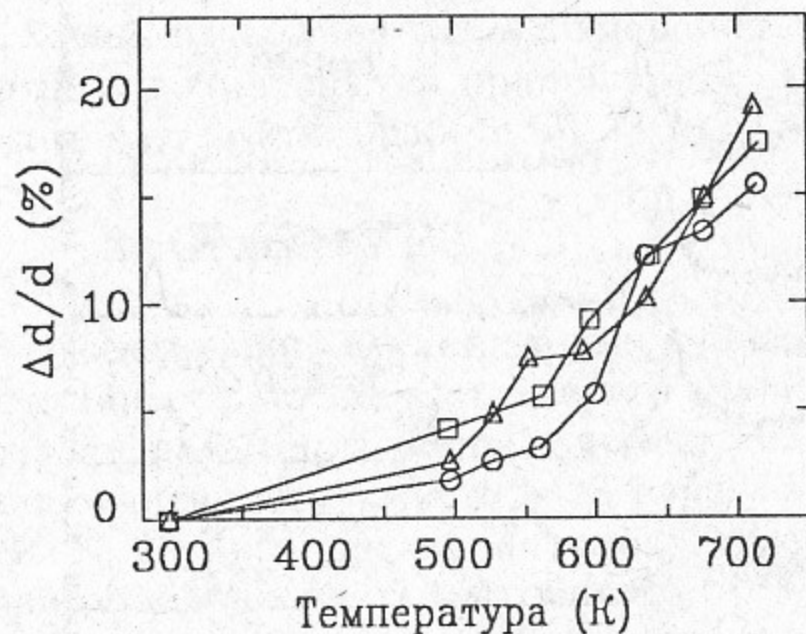


Рис.3. Относительное изменение периода  $\Delta d/d$  (%) при термическом отжиге для образцов:

1-□, 2-△, 3-○.

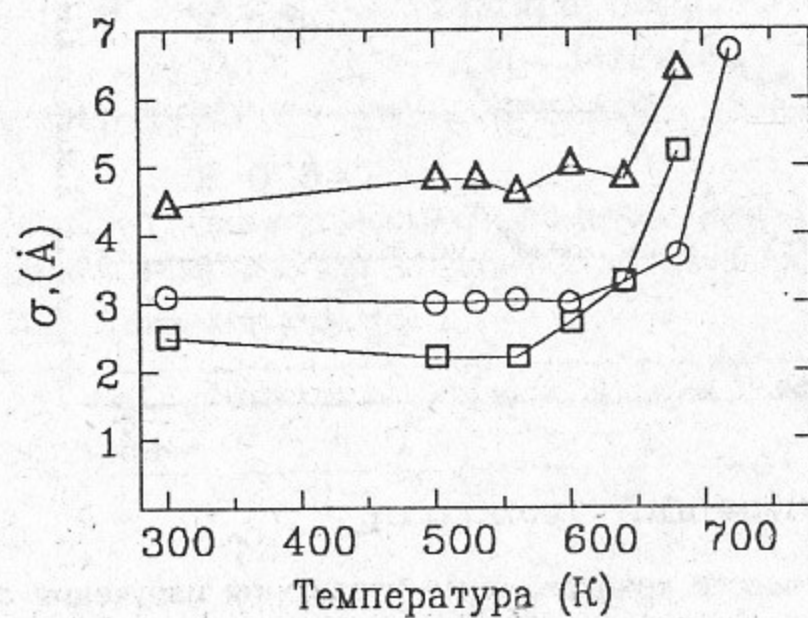


Рис.4. Влияние термического отжига на шероховатость межплоскостных границ  $\sigma$  (Å) для образцов:

1-□, 2-△, 3-○.

данные по относительному изменению периодов МРЗ  $\Delta d/d$  (%) для 1, 2 и 3 образцов. Поведение межплоскостной шероховатости при отжиге показано на рис.4. Как видно из приведённых рисунков отжиг сильно изменяет отражательные характеристики МРЗ. Наблюдается существенный рост коэффициентов отражения в первых брэгговских пиках до температуры 620 К. При дальнейшем повышении температуры они начинают резко падать вследствие роста межплоскостной шероховатости.

При отжиге до температуры 670 К периоды МРЗ растут. Относительное изменение периода для исследуемых образцов составило  $\Delta d/d=18\%$ . Это существенно больше, чем изменение периода при отжиге МРЗ, получаемых традиционными методами [5] ( $\Delta d/d=13\%$  при примерно тех же условиях). Это различие объясняется как большей глубиной замешанного слоя [6], так и большей плотностью углерода ( $2.6 \text{ г/см}^3$ ), напыляемого методом импульсного лазерного испарения.

### 3. Рентгеновская дифракция в больших углах

Эксперименты по рентгеновской дифракции в больших углах (PXRD) были проведены на станциях "Аномальное рассеяние" (первичный монохроматор Si (111), вторичный — LiF (200),  $\lambda=1.53 \text{ \AA}$ ) и "Дифракционное кино" (фокусирующий монохроматор Ge (111), позиционно-чувствительный детектор ОД-2,  $\lambda=1.53 \text{ \AA}$ ) накопителя ВЭПП-3 Института Ядерной физики, г. Новосибирск [7]. Преимущество первой схемы заключалось в отсутствии фонов от подложки, а второй — в возможности получения дифрактограмм с высокой статистикой. В целом данные обеих методик соответствовали друг другу.

При съёмке дифрактограмм на станции "Аномальное рассеяние" мы наблюдали два диффузных максимума, соответствующих Ni-Ni связи  $2.6 \text{ \AA}$  (сумма ковалентных радиусов  $2.48 \text{ \AA}$ ) и Ni-C связи  $2 \text{ \AA}$  (сумма ковалентных радиусов  $1.9 \text{ \AA}$ ). На рис. 5 представлены дифрактограммы, полученные на станции "Дифракционное кино" для образца 2 в процессе отжига. Как видно из приведённых дифрактограмм, в случае  $T=620 \text{ К}$  никель в целом продолжает оставаться в аморфном состоянии, хотя определенная степень кристаллизации имеет место.

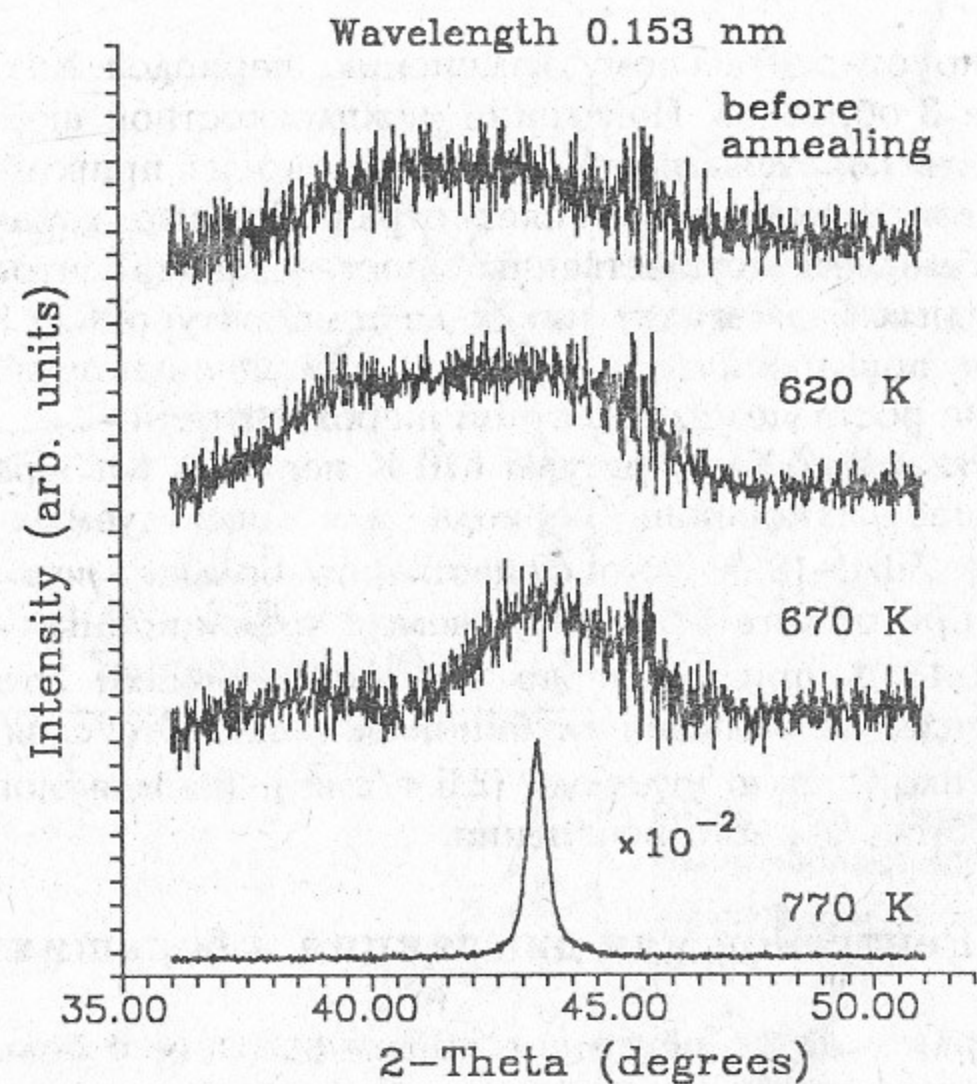


Рис.5. Дифрактограммы для Ni/C многослойной структуры (образец 2) в зависимости от температуры отжига: а) без отжига, б) T=620 К, в) T=670 К, г) T=770 К. Фон от подложки вычтен.

В случае образца, отожженного при температуре 670 К, аморфное галло исчезло, а вместо него появился широкий дифракционный пик, соответствующий рефлексу (111) кристаллического никеля. Угловая ширина рефлекса (111) ( $\sim 3^\circ$ ) позволила нам оценить размер кристаллитов в перпендикулярном к слоям зеркала направлении. Этот размер оказался равным  $\sim 27 \text{ \AA}$ . Поскольку основной вклад в полуширину отражения дают наиболее крупные кристаллиты, можно сделать вывод о том, что в данном случае кристаллизация не вызывает разрушения рабочих слоев зеркала.

Случай образца, отожженного при T=770 К отличается от предыдущих значительным увеличением интенсивности рассеяния

(приблизительно на два порядка). Угловая ширина рефлекса (111) оказалась значительно меньше  $0.6^\circ$ , что соответствует размеру кристаллитов  $\sim 130 \text{ \AA}$  (приблизительно 3–4 периода зеркала).

Анализ интенсивностей рефлексов кристаллического никеля, образцов, отожженных при температуре 670 К, в особенности почти полное отсутствие отражения (200), позволил нам сделать вывод о преимущественной ориентации направления плотной упаковки [111] ГЦК решётки перпендикулярно слоям зеркала. Этот результат интересно сравнить с результатами работы [8], где при отжиге наблюдали выделение никеля из углеродной матрицы в виде тонких слоев с направлением плотной упаковки перпендикулярно поверхности.

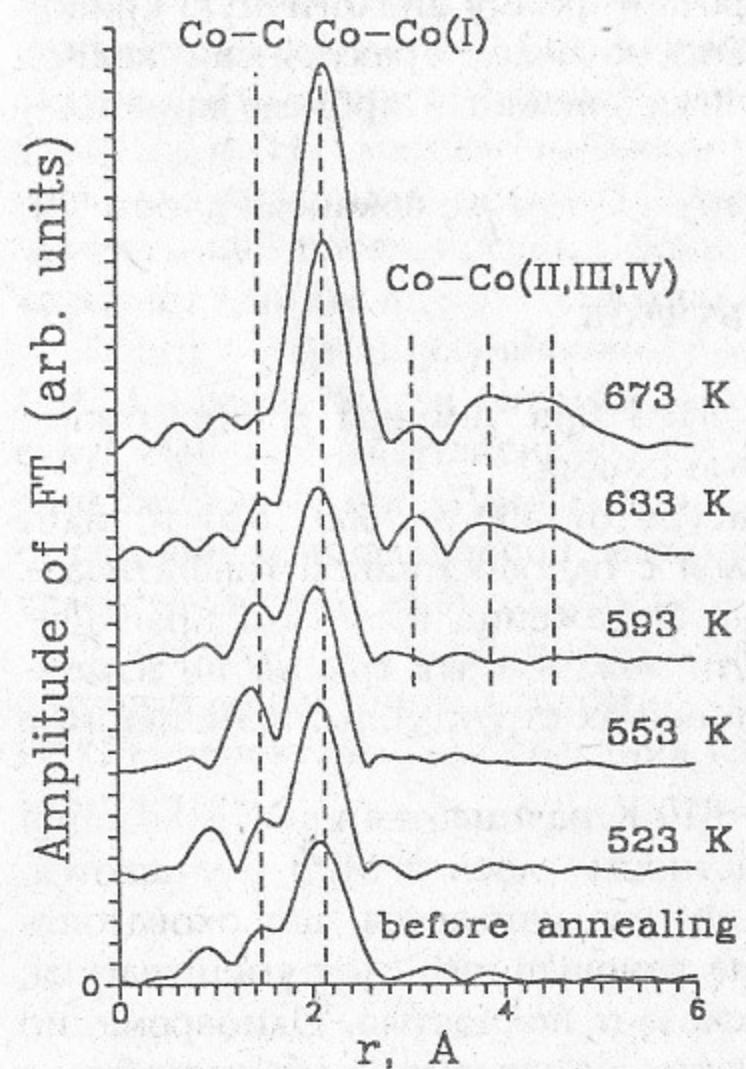


Рис.6. Кривые РРА вокруг кобальта в многослойной структуре Co/C (образец 4) в зависимости от температуры отжига. Кривые приведены без учёта фазовой поправки.

#### 4. EXAFS-измерения

Образцы измерялись на EXAFS-станции накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра СИ. Подробную информацию об условиях проведения измерений можно будет найти в работе [6].

На рис. 6 для образца 4 приведены кривые радиального распределения атомов (РРА) вокруг Со в зависимости от температуры отжига (кривые приведены без фазовой поправки). Исходя из характера изменений кривой радиального распределения атомов можно сделать следующие выводы.

1. До температуры отжига 590 К наблюдаются только две координационные сферы

соответствующие Co—C и Co—Co связи. Металл находится в аморфном состоянии.

2. При отжиге в диапазоне 590—630 К каких-либо заметных изменений Co—C связи не наблюдается. Амплитуда первой Co—Co координационной сферы медленно растёт. Этот факт объясняется некоторым упорядочиванием атомов в слоях металла. Однако металл по-прежнему остаётся в аморфном состоянии.

3. При 630 К амплитуда Co—C связи уменьшилась, резко увеличилась амплитуда Co—Co связи и появились вторая, третья и четвёртая координационные сферы по кобальту.

4. Дальнейший рост температуры приводит к исчезновению Co—C пика. Кривая РРА приобретает форму аналогичную кривой РРА для кобальтовой фольги. Это означает практически полное разделение металла и углерода и интенсивный процесс кристаллизации кобальта.

Исследование Ni/C МРЗ обнаружило те же закономерности.

#### 4. Обсуждение результатов

Изменения происходящие в МРЗ при температурном отжиге можно разделить на три основные стадии.

Первоначально, при температуре от 490 до 600—620 К, идёт процесс распада переходного слоя с одновременной графитизацией (разуплотнением) углерода. Отражение в первом брэгговском пике растёт. Шероховатость межслойных границ не изменяется. На этой стадии отжига никаких структурных изменений в металле не происходит.

Начиная с температуры 600—620 К начинается кристаллизация слоя металла. При этом контрастность слоев в МРЗ улучшается, но одновременно незначительно увеличивается шероховатость межплоскостных границ. Глубина замешанного слоя уменьшается. При 670 К замешанный слой исчезает полностью. Одновременно резко увеличивается шероховатость, но структура многослойного рентгеновского зеркала ещё сохраняется.

Третья стадия наступает при температуре около 770 К. Кристаллиты металла "прорастают" через углеродные слои и структура МРЗ исчезает.

Интересно отметить, что для всех МРЗ на основе Me—C, где Me — переходной металл, должен проявляться каталитический механизм превращения аморфного углерода в графит. Катализатором в данном случае является переходной металл [9]. Этот механизм приводит к резкому уменьшению температуры графитизации углерода с 3000 К до 600—700 К. Эта температура совпадает с температурой изменения рентгенооптических свойств МРЗ в процессе отжига.

В нашем случае процесс графитизации углерода с одновременным началом поверхностной кристаллизации металла происходит первоначально в переходном слое. В процессе распада переходного слоя происходит эпитаксиальное согласование структур графита и металла (Ni, Co) по плоскостям (001) и (111) соответственно. Наилучшее согласование параметров плоскостей (001) углерода и (111) металла наблюдается именно у Ni и Co. При нагреве слои металла объёмно кристаллизуются в соответствии с ориентацией поверхностных слоёв (111). Именно эту картину показывает данные дифрактометрии.

Таким образом, улучшение рентгенооптических характеристик МРЗ достигается при оптимальной температуре отжига, соответствующей автоэпитаксиальному каталитическому расслоению замешанного слоя. Превышение этой температуры приводит к объёмной кристаллизации металла внутри слоя и увеличению, вследствие этого, шероховатости.

В заключение, необходимо отметить, что подобный механизм автоэпитаксиального каталитического расслоения границ слоёв МРЗ перспективен для создания МРЗ-структур на основе других материалов.

## Литература

1. T.W. BARBEE, Jr. "X-Ray Optics and Microscopy", (G. Schmahl and D. Rudolph, Eds.) Springer, Berlin, p.144, 1984.
2. E. ZIEGLER, Y. LEPETRE, I.K. SCHULLER, AND E. SPILLER, *Appl. Phys. Lett.*, 48(20), 1354 (1986).
3. Y. LEPETRE, E. ZIEGLER, I.K. SCHULLER, AND R. RIVOIRA, *J. Appl. Phys.* 60, 2301 (1986).
4. Z. JIANG, X. JIANG, W. LIU, AND Z. WU, *J. Appl. Phys.* 65, 196 (1989).
5. V. DUPUIS, M.F. RAVET, C. TETE, M. PIECUCH, Y. LEPETRE, R. RIVOIRA, AND E. ZIEGLER, *J. Appl. Phys.* 68 (10), 5146 (1990).
6. Fluorescence EXAFS and SAXS studies of CO/C and NI/C multilayers prepared by pulsed laser evaporation method. Preprint of INP, 93-14, Novosibirsk, 1993.
7. Brief description of SR experimental stations, preprint No. 90-92, INP, Novosibirsk, 1990. [In Russia]
8. R. LAMBER, N. JAUGER, G. SCHULZ-EKLOFF, *Surf. Sci.* 197, 402 (1988).
9. F.J. DERBUSHIRE *et al.* *Carbon*, 18, 111 (1975).

Э.П. Кругляков, С.В. Мытниченко, С.Г. Никитенко,  
М.В. Федорченко, В.А. Чернов, Н.И. Чхало

Исследование методами EXAFS, PXRD и SAXS  
влияния отжига на свойства Co/C и Ni/C  
многослойных рентгеновских зеркал

V.A. Chernov, N.I. Chkhalo, M.V. Fedorchenko,  
E.P. Kruglyakov, S.V. Mytnichenko, S.G. Nikitenko

EXAFS, PXRD and SAXS Studies  
of Annealing in Co/C and Ni/C Multilayers  
Manufactured by Pulsed Laser Evaporation Method

ИЯФ 93-15

Ответственный за выпуск С.Г. Попов

Работа поступила 5 февраля 1993 г.

Подписано в печать 8.02. 1993 г.

Формат бумаги 60×90 1/16 Объем 1,0 печ.л., 0,9 уч.-изд.л.

Тираж 220 экз. Бесплатно. Заказ N 23

Обработано на IBM PC и отпечатано  
на ротапинтере ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН,  
Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 11.