

X 射线多层膜色散元件

安庆骧^①

地矿部岩矿测试技术研究所 北京 100037

摘要 介绍了X射线多层膜色散元件的原理、技术和国内外应用研究现状。该类元件具有反射强度比常规晶体高数倍、无明显的高次谐波、无老化和温度影响等特点。

关键词 X射线多层膜

X射线多层膜色散元件所涉及的薄膜技术是近年迅速发展中的一门年轻的边缘学科,其中不少问题,如薄膜性能、成膜技术的某些内容还在探讨和发展完善中。

薄膜是一种物质形态,它可以是单质元素也可以是化合物,可以是有机物也可以是无机物,可以是非晶态也可以是单晶态和多晶态。近来,复合薄膜、功能材料薄膜也有很大发展。

多层膜是指由高原子序数(高 Z)和低原子序数(低 Z)物质相间组成膜厚为纳米量级的一维人工晶体,其面间距 d 值,是可控的。近年在制造技术和应用研究各方面均取得突破性进展,应用于超导、磁性材料、激光技术、X射线光学等领域中。本文仅从X射线光学元件的角度予以介绍。

通常应用X射线光谱仪进行波长色散,对于0.02~0.8nm波段,单晶是最有效的色散元件。与脉冲幅度分析技术结合,可成功地消去高次反射线的干扰,而对于软X射线($\lambda > 0.8\text{nm}$)现有的晶体或受面间距 d 值限制,或是其反射率低而无能为力了。于是在轻元素($Z < 12$)的XRF分析中,人们曾用膜晶体^[1],诸如:多层皂膜(肉豆蔻酸铅、硬脂酸铅等)。80年代,常常将RAP(邻苯二甲酸氢

铷)晶体,其 $2d = 2.612\text{nm}$ 和TAP(邻苯二甲酸氢铯)晶体, $2d = 2.575\text{nm}$ 用于分析F、Na、Mg等元素。具有高反射率的X射线多层膜色散元件反射强度比常规TAP晶体高数倍,没有明显的高次谐波干扰,也没有老化和温度影响等特点,将是其最好的替代者。

1 结构和原理

多层膜技术是在现代半导体制造技术基础上发展起来的。Spiller E 1972年首次提出在超光滑基片上,按可见光原则推测,交替镀以四分之一波长膜厚的高原子序数(高电子密度)和低原子序数(低电子密度)的材料,这种多层膜系有可能大幅度提高X射线反射率,从而作为X射线非掠入射反射镜使用。如图1,这样的多层膜系可视为一多层反射镜,它们是由高(Z)材料作为反射镜,其厚度是 d_1 ;低(Z)材料作为透射镜,其厚度是 d_2 ,则面间距 $d = d_1 + d_2$,为纳米量级。以 d 为一层的话,一个多层膜将有数十至数百层。

当X射线入射到多层膜系时,在高(Z)和低(Z)物质界面上,入射光束的一小部分被反射,其余部分透射。每个内界面的反射率与入射角(θ),入射线波长(λ)及反射面的厚度(d_1)有关。当 θ 角满足Bragg条件下发生

① 安庆骧 男,副研究员,从事XRF技术在岩矿分析中的应用研究。

反射时,其反射率约为10%^①。这样的X射线多层膜色散元件克服了基于全反射机制的掠入射X射线反射镜所固有的掠入射光学系统的集光能力差、光学元件口径大、加工困难、像差严重的缺点。

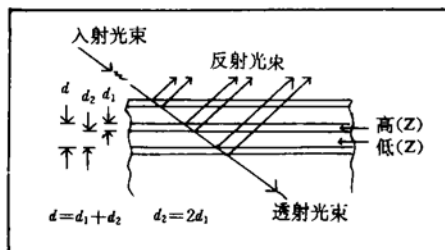


图1 典型多层膜系示意图

从光的波性出发,X射线从一种介质入射到另一种介质时发生折射,X射线折射率的复数表达式^[2]:

$$N = 1 - \delta - iK$$

式中: N 复折射率;

$(1 - \delta)$ 实部代表反射;

iK 虚部代表吸收;

K 消光系数。

δ 和 K 是很小的两个量(约 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 量级)。因此要求两种镀膜材料复折射率的实部之差,即两种材料的 δ 值之差要尽量大(使每个界面的反射尽量大),而虚部都要尽量小(减小吸收,提高镀膜的有效性)。一般地说,在选取软X射线多层膜的材料时,低吸收是个重要参数,被测元素的原子序数(Z)越低,多层膜材料的吸收特性越重要。

2 材料与制造

2.1 超光滑基片

所谓超光滑是指表面粗糙度的均方根值(RMS)小于十分之一波长(λ)。随着超精密

加工技术的进步,目前已可能用光学玻璃、熔石英、硅单晶、碳化硅等材料加工出表面粗糙度均方根值小于0.5nm的超光滑表面。

2.2 多层膜光学元件的材料

考虑到制造工艺,膜系工作稳定性等因素,以提高反射强度为主要目标的X射线多层膜光学元件对镀膜材料要求是下述两点。

a. 界面的稳定性(严格地说是相对地稳定,这里未考虑两均相接触原子间的远程力——色散力、静电力,它们是难于避免的)。两相间没有化学反应和严重的扩散作用。这点颇为重要,据文献报道^[3]Cu/Au界面的扩散作用强烈,仅在接触一个月后,测量Cu/Au膜间的X射线反射率就下降为零了。

b. 在给定的厚度内能形成均匀致密的膜。据此,常用的膜材料有W、Mo、Ru、Rh、Re、Ni等为高 Z 的元素,而B、C、Si等为低 Z 元素。

2.3 高精度控制、检测镀膜厚度

多层膜的制备方法很多^[4],常用的镀膜方法有两大类:真空蒸发镀膜法(电子束蒸发)和溅射镀膜法(离子溅射)。前一种方法产生的蒸镀粒子动能小(0.2~0.6eV),膜层疏松,镀膜速率(或镀膜层厚度)难以控制。离子溅射法中,溅射粒子的能量大(6~10eV),膜层紧密,一个显著的优点是溅射过程易于控制。

无论何种方法,实时准确地对镀膜厚度做原子尺寸的测量控制,都是制备X射线多层膜光学元件的关键。常用的控制方法主要有X射线反射监控法,石英晶体振荡等方法。

石英晶体振荡法是将具有已知特定频率的石英片与基片置于同一镀膜环境中,随着镀层厚度的增加,石英晶片的振荡频率也在降低。由于镀膜很薄,每层膜对应的频率变化

① Rayn T W. Multilayer for Light Element XRF Analysis. Philips Analytical. 1987.

约数十赫兹,所以振荡器本身要有很好的稳定性。对于干扰因素诸如:热辐射、电磁辐射,要严加屏蔽和修正。这种方法的控制精度可优于 0.1nm。

在多层膜色散元件综合性能测试中,对用于 XRF 的色散元件要考虑面积较大(如:RX-30 的面积为 23mm×71mm),镀层要均匀。因此,最好是放在 X 射线光谱仪的晶体架上,测量元件的总的分光效果。小面积、局部测量(如:常规的衍射法)是不能得到准确结果的。

3 国内外应用现状

3.1 同步辐射 X 射线光学元件

几乎所有的同步辐射实验室都在进行有关多层膜光学元件的应用研究和研制工作。

美国的劳伦兹-伯克利实验室 X 光学中心的一个小组研制的 Kirkpatrick-Baez (K-B) 多层膜反射镜几何,安装在著名的 Brookhaven 同步辐射实验室的 X-26 C 光束线上,构成同步辐射 X 射线微探针(或称硬 X 射线显微镜)。这一光学系统具有非常诱人的特点:它有一个大的带宽(将近 10%),这对同步辐射 XRF 研究是理想的;多层膜元件导致一个比掠入射光学大得多的入射角,从而使所需的反射镜尺寸大为缩小,给制作工艺提供很大的方便。它是一对相互垂直,镀 W/C 的两个凹球面的多层膜反射镜,前端镜镀 W/C 200 层,其 $2d=5.8\text{nm}$,后端镜镀 W/C 100 层, $2d=8.7\text{nm}$ ^[5]。这是十分先进的集单色化和聚焦于一体的光学几何。

日本的 KEK 光子工厂(PF)同步辐射 BL-1 束线上,波长色散模式实验装置中,谱仪是一台改造的双轴测角仪,其色散元件是一平面多层膜结构,镀有 200 层 W/C, $2d$ 为 5.91nm ^[6]。

德国的 BESSY,用 400 层 W/Si 多层膜元件作为同步辐射 200~1600eV 波段的单色器,其输出光子通量比传统的晶体器件高得多。

3.2 常规 X 射线光学元件

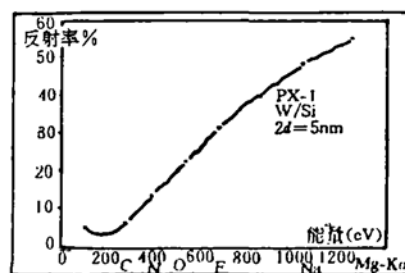


图2 PX-1的理论反射率曲线

多层膜色散元件也越来越多地应用于常规 XRF 仪器上分析轻元素($Z<12$)。Bartels WJ 计算了 Philips 公司出品的 4 种多层膜色散元件的反射率理论曲线。图 2 是 Philips 产品 PX-1 多层膜的反射率理论曲线。用它于元素 F、Na、Mg 的 XRF 分析时,所给出的荧光强度是 TAP 晶体的 5 倍。图 3 是 Philips 的 PX-3 多层膜元件的反射率理论曲线,在此场合中,B K_{α} 与 Mo M_{α} 刚好相重合,结果导致对 B K_{α} 线的反射率大增,它是元素 B 的 XRF 分析的优异色散元件^①。

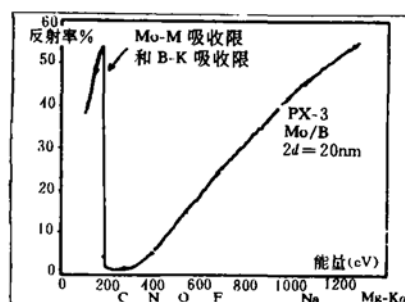


图3 PX-3的理论反射率曲线

Rigaku 公司也不断推出新产品,目前已

① Rayn T W. Multilayer for Light Element XRF Analysis. Philips Analytical, 1987.

有RX-5到RX-70等8种多层膜色散元件提供给用户选购。图4是Rigaku的8种多层膜色散元件的X射线反射强度与TAP晶体的反射强度的对比。对F、Na、Mg 3元素,RX-40和RX-35是理想的分光元件。

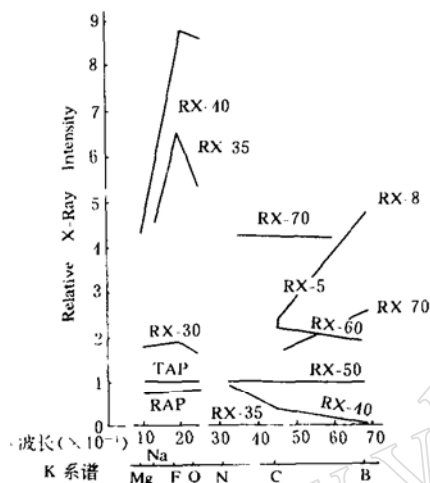


图4 多层膜元件与TAP晶体
X射线反射强度对比^①

德国的Siemens公司推出的4种多层膜色散元件的参数:

OVO-55	W/Si	$2d=5.5\text{nm}$
OVO-160	W/C	$2d=16\text{nm}$
OVO-C	W/C	$2d=12\text{nm}$
OVO-B	Mo/B ₄ C	$2d=20\text{nm}$

综上所述不难看出:多层膜色散元件的制造技术发展之迅速。

3.3 国内研究现状

国内的X射线多层膜光学元件研制工作起步较晚,80年代中期,复旦大学曾制备过W/C膜系,入射角 60° 时,实测反射率达1.8%。中科院长春光机所试制的W/C膜系,入射角 70° 时,实测反射率达8%。

近来,中科院长春光机所的应用光学国家重点实验室也开展了软X射线多层膜色散元件的研究。图5是他们研制的W/Si膜系元件与RX-30和TAP晶体在相同条件下,测量纯Mg,所得到的X射线荧光强度的对比。他们研制的W/Si多层膜元件的反射强度是RX-30的5/8,而为TAP晶体的1.25倍。距RX-40和RX-35的国际水平尚有距离,还需做相当的改进方可达到使用目标。

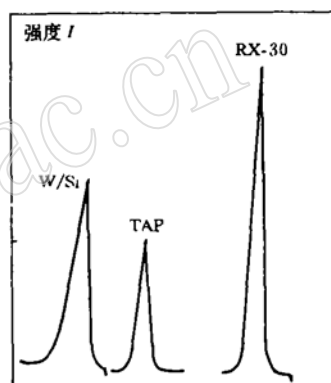


图5 W/Si膜系与RX-30和
TAP晶体X射线荧光强度对比

4 参考文献

- 1 谢忠信,赵宗玲,张玉斌,陈远盘,丰梁垣. X射线光谱分析. 北京:科学出版社,1982:154.
- 2 曹健林,缪同群,马月英,朱秀英,陈星旦. X射线波段多层膜光学元件及其应用. 应用光学国家重点实验室年报. 1991,1:150.
- 3 Gilgrich J V, Nagel D J, Barbee T W. Layered Synthetic Microstructures as Dispersing Devices in X-ray Spectrometers. *Applied Spectroscopy*. 1982,36:58.
- 4 王力衡,黄运添,郑海涛. 薄膜技术. 北京:清华大学出版社,1991. 121~124.
- 5 Gianque R D, Thompson A C, Underwood J H et al. Measurement of Femtogram Quantities of Trace Elements Using a X-ray Microprobe. *Anal Chem*. 1988,

① 理学电机工业株式会社(日本),沙田先生提供的资料。

60:855.

vances in X-ray Analysis. 1987, 29:427.

- 6 Atsuo Iida, Yohichi Gohshi. Application of Synchrotron Radiation Excited X-ray Fluorescence Analysis to Micro and Trace Element Determination. *Ad-*

(收稿日期:1992-12-15,修回日期:1993-01-09)

Multilayer X-Ray Dispersing Elements

An Qingxiang

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100037)

The multilayer dispersing elements are described concerning the principle, techniques and applications. Compared with conventional crystals, the multilayers have a high reflective intensity, and are remarkably free from interferences caused by high harmonics, aging and temperature.

Key words: multilayers for X-ray dispersion