

50 GHz.

用 MBE 生长的二元或三元化合物半导体 (如 GaAs 系列的 AlGaAs 和 InGaAs 等), 可通过能带工程设计出特殊的 RCE 结构. 用现有的半导体材料制备的 RCE 的探测范围, 覆盖了从紫外到红外的光谱波段. 作为一种高速度、高效率探测器 RCE 必将在光通信中得到广泛应用.

参 考 文 献

- [1] 傅竹西. 固体光电子学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1998
- [2] Bowers J E, Burrus C A Jr. IEEE J. Lightwave Technol., 1987, 5: 1339—1342
- [3] Unlu M S, Strite S. J. Appl. Phys., 1995, 78: 607—611
- [4] Onat B M *et al.* IEEE Photon. Technol. Lett., 1998, 10(5): 707—709

软 X 射线多层膜及多层膜光栅的研究进展 *

熊 刚 刘文汉 吴自勤

(中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

摘 要 对目前的几种软 X 射线光学元件的性能作了简要的阐述和分析. 综合介绍了多层膜作为软 X 射线光学元件的新进展. 同时对多层膜光栅这种新型软 X 射线光学元件的原理、性能、制作工艺进行了详细的说明.

关键词 多层膜, 多层膜光栅, 软 X 射线

MULTILAYER FILMS AND GRATINGS FOR THE SOFT X-RAY REGION

Xiong Gang Liu Wenhan Wu Ziqin

(Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract An outline is given of the properties of various commonly used soft X-ray optical equipment. Recent development of multilayers in soft X-ray optics is described, with a detailed account of the theory, properties and manufacture of a new type of soft X-ray optics, multilayer gratings.

Key words multilayer, multilayer gratings, soft X-ray

1 引言

软 X 射线波长介于可见光与硬 X 射线之间, 前者可用常规透镜或平面镜、球面镜以及光栅、波带片来充当光学元件; 后者由于其波长与晶体内晶面间距接近, 故可以很方便地采用加工过的晶体作为光学器件. 而对于软 X 射线来说, 则由于其高的吸收特性和弱的反射特性, 使得寻找适合在该波段使用的光学元件变得尤为

困难. 而软 X 射线在光刻、微区特征谱分析、等离子体诊断、天文学、显微学 (包括在生物上最激动人心的水窗波段 (2.3—4.4 nm)) 的广泛应用前景, 使得软 X 射线光学元件的研制越来越成为人们关注的焦点^[1].

由于常规材料对软 X 射线的反射率很低, 早期人们不得不采用像差很大的掠入射全外反

* 国家自然科学基金资助项目

1998-06-29 收到初稿, 1998-08-18 修回

射镜. 70 年代以来, 发展了菲涅耳波带片、光栅和周期性多层膜等软 X 射线光学元件. 目前菲涅耳波带片及光栅单色仪等已在同步辐射装置特别是在其中的软 X 射线显微站上得到了广泛的应用. 1990 年, Jacobsen 等在布鲁克海文的同步辐射装置上安装了一台同轴方式 X 射线全息装置, 使用一个轮胎型凹面光栅和一个 80nm 的狭缝以改善空间相干性, 其分辨率 (λ/d) 达到 700. 但是菲涅耳波带片的像差很大, 衍射效率很低. 反射式光栅具有高的波长分辨率, 但像差很大. 周期性多层膜一般是由电子密度高低不同的两种材料分别淀积而形成的人工调制结构. 对软 X 射线具有高的反射率、波长选择特性和良好的热稳定性, 并且不需要掠入射的工作条件. 目前多层膜的反射率能达到 40%—80%, 但考虑到软 X 射线的高度吸收特性, 其有效周期数目有限, 因此分辨率较低.

1997 年 5 月, 张杰在英国的研究组利用优化的双脉冲泵浦的方法首次在近水窗波段 (14.0nm, 12.6nm, 12.0nm 和 7.3nm) 产生饱和软 X 射线激光脉冲输出^[2]. 但是现在软 X 射线激光的产生一般只采用单程或双程增益技术, 因此泵浦效率不高, 如果能制造出很好的适合于该波段的软 X 射线激光谐振腔, 则预期情况会有很大的改观. 早先的报道指出, 用反射率为 12% 的多层膜可以使 CVI 离子波长为 18.2nm 的受激辐射增加 120%^[3].

2 多层膜的研究进展

在多层膜实验与理论研究方面, 近期在降低表面和界面粗糙度、提高其热稳定性和波长分辨率等方面做了大量工作. 适用于入射波长为 2—12nm 的小周期的多层膜的研究越来越受到重视. 该波长范围内的多层膜的性能受到如下条件的制约: (1) 不同材料的复折射率随着波长的下降而趋同; (2) 界面间的反射率随着波长的增加呈 4 次方下降; (3) 界面粗糙度、界面间扩散和界面反应的影响越来越重要. 在特定波长上, 目前工业上所得到的多层膜 ($d =$

2.3—7 nm) 反射率可以高于 50%, 波长分辨率可达 50—100. 所选用的材料为 W/Si, Ni/BN, Fe/Sc, V/C, Ni/C, Mo/B₄C 和 Mo/Si.

衬底的粗糙行为可能在多层膜的淀积过程中一层层地得到复制并被放大, 也可能在淀积过程中一定程度上被填平. 为了降低衬底粗糙度对多层膜周期性的影响, 可以采用在衬底上沉积一层缓冲膜 (buffer), 例如 C 膜, 用以减小衬底粗糙度. Takenka 等人^[4]发现在衬底温度为 -20℃ 时, 射频溅射的 Ni/C 多层膜 ($d = 5.5\text{nm}$, 其中 Ni: 2.3nm, C: 3.2nm) 的界面粗糙度小于 0.25nm, 较 70℃ 为好.

由于软 X 射线光学元件在同步辐射上的工作温度可达到 500℃, 因此必须关注多层膜的热稳定性. 常用的 Mo/Si, W/Si 系列多层膜在该温度下不仅会发生界面间扩散, 而且还会发生界面反应. 但这反过来也说明 Mo_{1-x}Si_x, W_{1-x}Si_x 等化合物在热动力学上较组成该化合物的各单质更稳定. Kleineberg 等人的工作发现, 与 Mo/Si 多层膜相比, MoSi₂/Si 多层膜具有更好的热稳定性. D'Anna 等人进一步利用高强度的准分子激光脉冲辐照研究了 W_{1-x}Si_x/Si 系列多层膜的热稳定性, 发现在 $x = 0.5$ 时, 这种多层膜是最稳定的^[5]. 他们的工作还得出: 引发界面间的固相反应需要一定的辐照阈值. Morawe 等溅射的周期值为 4.7nm、界面粗糙度为 0.2nm 的 W/Al₂O₃ 多层膜, 在 900℃ 退火 3h, 对 Cu 的 K 线的反射率仍可达到 70%^[6]. 蒋最敏等在实验上首次发现了 W/C 多层膜中 C 层的热膨胀现象. 进一步的研究显示, C 层的膨胀可能导致多层膜反射率的提高^[7]. 精确地控制退火时间和退火温度, 还可以人为地改变所制备的 W/C 多层膜的周期^[8]. Shinogi 等把激光化学气相沉积的 W/C 多层膜在室温下退火两个月, 发现由于 W 层的氧化导致多层膜的周期增加 33%^[9]. 采用适当的热处理措施, 还可以提高界面质量, 增大多层膜的反射率和分辨本领. 如 Jiang 等在 Co/C 多层膜中发现其反射率随辐照时间的推移而增强, 作者还发现在 Co/C 多层膜中掺入 N 后, 热稳定性

物理

会变得更好^[10].

Konarashov 等利用等离子沉积含氢的组分调制 C 膜,由于其电子密度较小,可以显著减小对软 X 射线的吸收,从而可能达到高的反射率和分辨率^[11].他们制备的周期为 9.4nm 的该种多层膜对 Cu 的 K 线的反射率达到了 40.7%,分辨率达 25.

关于界面性质对多层膜衍射特性的模拟计算工作也做得相当多.界面扩散目前主要采用梯度扩散模型,一般简单认为该梯度是线性的,但实际情况要复杂得多.至于界面和表面(包括光栅槽面)的粗糙起伏,一般仍仅采用均方根高度差(root mean square)在表面上的高斯分布来描述.这事实上是远远不够的.目前已经开始尝试与分形维数的概念结合起来共同表征表面和界面的粗糙行为.图 1 给出了一个具有相同粗糙度、不同分形维数的例子,可见不同的曲线的形状是差别很大的.

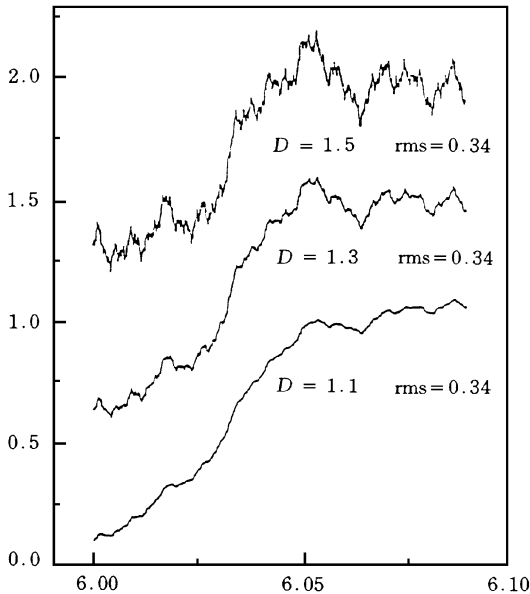


图 1 具有相同粗糙度、不同分形维数的一个一维粗糙表面

多层膜聚焦镜最近在极端紫外(EUV)光刻技术中得到重视. EUV 光刻是超越 100nm 光刻线宽极限的新型光刻工艺. EUV 光刻采用波长为 13nm 的紫外光作为光源,经反射掩膜后出来的紫外光,经 4 次多层膜聚焦后再照射

在光刻胶上.该方案要求其中的多层膜凹面聚焦镜的反射率达到 70%,衬底的热膨胀系数小,镜面粗糙度小于 0.25nm,曲率加工精度高,多层膜热稳定性较好^[12].其中降低镜面粗糙度和多层膜残余应力显得特别重要.可以在聚焦镜表面淀积厚度受到严格控制的横向及纵向的厚度梯度多层膜,以在弯曲球面获得更好的单色性和聚焦特性.目前该工艺利用 Mo/Si 多层膜所得到的反射率可超过 50%,分辨率优于 10—20(入射波长 13.5nm,周期 $d = 7\text{nm}$).

在等离子体诊断方面,John Hopkins 大学的研究组发展了一种用于磁约束聚变等离子体诊断的高光子通量(high photon throughput)多层膜反射镜.所选用的多层膜为 W/B₄C, Mo/Si, W/C,在 $1.1 \times 10^{19} \text{m}^{-2}$ 的中子辐射通量下,对其辐射损伤进行评估^[13]. Carraro 等利用两个多层膜反射镜(材料为 Ni/C, Cr/C,波长可调)制成的 X 射线双单色器(duochromator)来测量等离子体反场箍缩(reversed field pinch)过程中的软 X 射线辐射^[14],在波长为 1.6—4.5nm 时,该套测量装置的分辨率可达到 40—50.必须指出的是:多层膜在核物理上的应用并不仅限于等离子体诊断.由 Ni/Ti 组成的多层膜可以充当中子单色器或中子波导.蒋最敏等人的研究发现,在 Ni 层中掺入 C,可以使 Ni 层非晶化,从而改善界面粗糙度并提高 Ni, Ti 层的折射率反差.利用这一结果制造的超反射镜,其全反射率(>95%)为纯 Ni 材料的 2—3 倍.

Andre 等利用多层膜来测量软 X 射线的荧光光谱和软 X 射线管的发射谱,这里多层膜起了一种多色器(polychromator)的作用,同时可以在使用其他仪器时不更换装置^[15]. Seely 等利用有多层膜涂层的正入射双反射显微镜测量金箔在激光辐照下的软 X 射线受激辐射^[16],得到其带通为 4.83nm,带宽为 0.05nm. 1991 年美国发射的箭载多谱太阳天文望远镜阵列,应用多层膜望远镜对太阳极羽的色球和日冕结构进行了软 X 射线观测.

3 多层膜光栅

80年代以来,多层膜光栅以及将多层膜反射镜和菲涅耳波带片结合起来的软X射线光学元件开始出现.多层膜光栅把光栅的高分辨率和多层膜的高反射率结合起来,是一种很有应用前景的新型光学元件.

多层膜光栅可以认为是一种二维人造周期晶体,其制备方法是在多层膜上刻蚀光栅或在光栅表面淀积多层膜.它将光栅的衍射和多层膜的布拉格衍射结合起来,具有新的衍射特点;并且充分利用周期性多层膜的高反射率来提高光栅在高角入射时的反射率,从而把光栅的高分辨率和周期性多层膜的高反射率很好地结合起来.

1984年Jark等首先报道了镀Ir-Si膜的正弦光栅在波长为30.4nm处的光栅效率为原来的3倍.随后Barbee等对W/Si, W/Be, Mo/Si和Mo/C等多层膜光栅的软X射线衍射特性进行了探讨^[17],证明这种光学结构可以获得高的分辨本领和高的反射本领. Seely等制备的2400线Mo/Si闪耀光栅,在波长14nm正入射时分辨率达到9100,反射率达到2%,是镀Au光栅的150倍^[18].

多层膜光栅的主要衍射性能可以在运动学框架里得到,在多层膜的布拉格衍射与光栅的衍射同时满足给定条件时,衍射得到加强.可以简单地认为,多层膜的衍射是对光栅的衍射的调制.考虑到吸收、多重散射等机制在内的动力学理论可以用来计算光栅的衍射效率.多层膜和光栅的衍射条件为(1),(2)式所示:

$$m = nd[\sin(\theta_0) + \sin(\theta)], \quad (1)$$

$$p = nD[\cos(\theta) - \cos(\theta_0)], \quad (2)$$

其中 m 和 p 分别是多层膜和光栅的衍射级次, λ_0 是入射光在真空中的波长, n 为材料的平均折射率, D 和 d 分别为多层膜和光栅的周期.

θ_0 是入射角, θ 是出射角.一般还应该考虑Snell-Descartes折射率修正:

$$n \cos(\theta_0) = \cos(\theta),$$

$$n \cos(\theta) = \cos(\theta_0),$$

这里 θ_0 和 θ 分别为真空中的入射角和出射角.

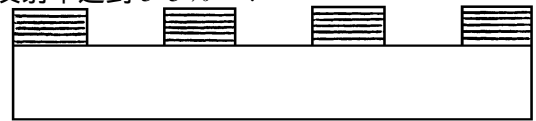
多层膜光栅的衍射条件满足由(1),(2)式联立所给出的相关布拉格定律:

$$m \frac{\lambda_0}{n} = d \sin(\theta_0) [1 +$$

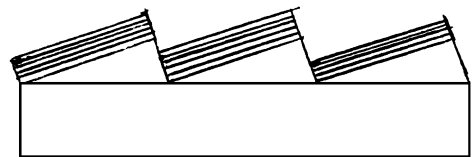
$$\sqrt{1 - 2 \frac{\cos(\theta_0)}{\sin^2(\theta_0)} \frac{p}{nD} - \frac{1}{\sin^2(\theta_0)} (\frac{p}{nD})^2}].$$

上式给出了真空中入射角为 θ_0 的光束在光栅的 p 次峰处产生衍射的条件.由更多的研究还可得知,对衍射的加强有贡献的相干干涉与光栅的周期(横向)和槽深(纵向)都有关系.上式为多层膜光栅衍射的基本公式.

由于闪耀光栅与普通正弦光栅或平面光栅相比,理论上它可以很好地把全部入射光都集中到同一衍射级次上.因此多层膜闪耀光栅的制备在最近受到人们的青睐. Kleineberg等在玻璃上淀积200nm的Au膜,再在上面刻蚀闪耀光栅,然后通过溅射制备Mo/Si多层膜,在溅射前先在Au膜上镀上一层碳膜做扩散阻挡层.这样得到的多层膜光栅在波长为14nm处的衍射效率达到了3.4%^[19]. Schmiedeskamp等用电子束蒸发的方法制备的Mo/Si多层膜光栅,在波长约为14.5nm处正入射时 ± 1 级的反射率达到5.5%^[20].



(a)



(b)

图2 多层膜光栅的图示

- (a) 在多层膜上刻蚀平面光栅;
(b) 在闪耀光栅上淀积多层膜

多层膜光栅的制备方式主要有两种:一种是先镀膜后刻蚀;另一种则相反.前者适用于平面光栅;后者适用于闪耀光栅(图2).为保证所形成的多层膜具有较为平坦的界面,以及所刻蚀的光栅具有良好的槽型,一般采用超平滑的玻璃片和单晶硅片作为衬底.刻蚀过程如下:先在表面均匀涂上一层抗蚀剂,然后采用电子束印刷或全息光刻技术在抗蚀剂表面刻出光栅,再用离子束刻蚀的办法在衬底或多层膜表面上形成光栅.目前光刻技术所能达到的线度为250nm,即每毫米4000线.图3为一个在玻璃衬底上用全息光刻技术刻蚀出来的闪耀光栅的原子力显微镜扫描照片.

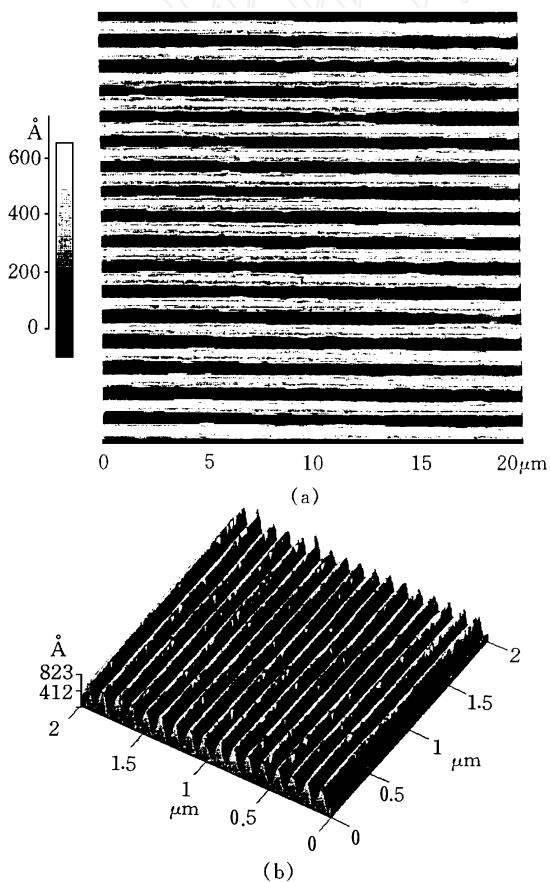


图3

(a) 闪耀光栅的 AFM 扫描照片;
(b) AFM 照片的计算机三维重构像

由于光栅的衍射选在一般相对较弱的高级次上,故一定程度上降低了多层膜光栅的衍射效率.而光栅参数(如光栅常数 D 、槽面宽度和

闪耀光栅的闪耀角)的随机涨落和系统偏差,以及刻蚀形成的光栅槽面的粗糙程度,则构成了影响光栅质量的主要因素.由多层膜光栅的衍射条件可以看出, D 的随机涨落会降低光栅的衍射强度和色分辨本领,其系统偏差有可能会改变峰的位置,同时降低衍射强度和色分辨本领.槽面宽度与光栅常数的比值 t 越小,光栅的一级衍射峰越强.但过多地减小 D 值,则不能充分地利用多层膜的衍射贡献.闪耀光栅的闪耀角的系统偏差和随机涨落,对衍射强度、色分辨本领以及衍射峰的位置都有较大的影响.光栅槽表面的起伏不平,若其相关尺度与所选择的软 X 射线波长相当或更大,则在槽面上的漫散射不可忽略.槽面的形状对衍射效率也构成了直接的影响因素.从理论上讲,光栅的线度越小(越接近软 X 射线波长),则其分辨率和反射率都会得到提高,并且可以减小像差.但是线度越小,在光刻技术上实现的困难越大.

致谢 感谢中国科学院上海光学精密机械研究所王迎松博士、中国科学院物理研究所陈凡博士以及 Osmic 公司 Nick Grupido 先生为本文完成所提供的帮助.

参 考 文 献

- [1] 吴自勤.物理,1991,20(11):655—659
- [2] Zhang J, Macphree A G, Nilsen J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1997,78(2):3856—3859
- [3] (Jr.)Barbee T W. Appl. Opt., 1985,24(6):883—886
- [4] Takenta H, Kawamura T, Kinoshita H. Thin Solid Films, 1996,288(1—2):99—102
- [5] D'Anna E, Luches A, Martino M *et al.* Appl. Surface Sci., 1996,106(11):166—170
- [6] Morawe C H, Zabel H. J. Appl. Phys., 1996,80(7):3639—3645
- [7] Kortright J B, Piestrup M A, Boyers D G *et al.* J. Appl. Phys., 1991,69(1):168—174
- [8] Oshino T. Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 1994, 33(1):230—235
- [9] Shinogi M, Seki S, Ishino Y *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, 1992,31(4):1219—1224

(下转第 313 页)

重要的贡献. 1934 年底, 迈特纳与哈恩、斯特拉斯曼开始对铀元素进行研究, 经过长达 4 年的努力终于发现了铀核裂变现象. 1938 年她逃离德国, 到达瑞典的斯德哥尔摩诺贝尔研究所任教授, 并和弗里希发表了对铀核裂变的正确的理论解释. 1943 年, 美国曾邀请她到洛斯阿拉莫斯研究所去从事原子弹的研制, 但被她拒绝了. 1945 年 10 月, 迈特纳被选为瑞典科学院的外籍院士. 1946 年, 迈特纳去了美国, 以访问教授的身份在华盛顿的天主教大学工作了一年. 1947 年, 当她以 69 岁高龄退休后, 先后在瑞典皇家技术研究所和皇家工程研究院继续从事研究工作, 直到 1960 年. 此后她去了英国剑桥, 同她的外甥弗里希一道生活. 1966 年, 美国原子能委员会给迈特纳和哈恩、斯特拉斯曼颁发了费米奖, 迈特纳是第一位获得费米奖的女科学家. 1968 年 10 月 27 日, 迈特纳在她 90 岁生日前夕在英国剑桥的一家私人小医院逝世. 令人痛心的是, 直到她去世近 30 年之后, 她的研究

工作才得到合理的承认.

迈特纳是一个厌恶张扬、喜欢宁静的人. 她从来没有写过自传, 也没有授权别人为她写过传记. “我相信所有年轻人都会思考该怎样度过他们的一生”, 她晚年回首往事时这样写道, “我年轻时, 每当考虑到这个问题都会得出这样一个结论: 生活只需充实, 不求舒适. 我现在已经实现了这一愿望”. 她因工作勤奋、治学严谨、一丝不苟而赢得人们的普遍尊敬. 这位被爱因斯坦称作为“德国的居里夫人”的女科学家终身未婚, 把毕生的精力献给了人类的科学事业, 她的业绩和精神永远留在人间, 永远激励人们在科学的道路上前进.

参 考 文 献

- [1] Crawford E, Sime R L, Walker M. *Physics Today*, 1997, 9:26—32
- [2] Sime R L. *Lise Meitner: A Life in Physics*. Berkeley: University of California Press, 1996. 372—374
- [3] 西梅(Sime R L) 著, 王世德译. *科学(中文版)*, 1998, 4:1—5

(上接第 289 页)

- [10] Bai H L, Jiang E Y, Wang C D. *Thin Solid Films*, 1997, 304(1—2):278—285
- [11] Kondrashov P E, Smirnov I S, Novoselova E G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69(3):305—307
- [12] Hawryluk A M, Ceglie N M, Markle D A. *Solid State Technol.*, 1997, 40(7):151—159
- [13] Regan S P, May M J, Soukhanovskii V *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, Part 2, 1997, 68(1):757—760
- [14] Carraro L, Puiatti M E, Scarin P *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, Part 2, 1997, 68(3):305—307
- [15] Andre J M *et al.* *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, 69(3):1267—1269
- [16] Seely J F, Holland G E, Boehly T *et al.* *Appl. Opt.*, 1998, 37(7):1140—1145
- [17] (Jr.) Barbee T W. *Rev. Sci. Instrum.*, 1989, 60(1):1585—1595
- [18] Seely J F, Kowaiski M P, Hunter W R *et al.* *Appl. Opt.*, 1993, 32(25):4890—4897
- [19] Kleinberg U, Osterried K, Stock H - J *et al.* *Appl. Opt.*, 1995, 34(28):6502—6512
- [20] Schmiedeskamp B, Kloidt A, Stock H - J *et al.* *Opt. Engineering*, 1994, 33(4):1314—1321