

The Application and Fabrication of X-Ray Zone Plate

Yanli Li^{1,2}, Daixie Chen³, Xiangdong Kong^{1,2*}, Yong Men^{1,2}, Li Han^{1,2}

¹Micro-Nano Processing and Intelligent Electrical Equipment Research Group, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing

³Bureau of Facility Support and Budget, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: liyanli@mail.iese.ac.cn, dxchen@cashq.ac.cn, *slkongxd@mail.iese.ac.cn, menyong@mail.iese.ac.cn, lihan@mail.iese.ac.cn

Received: Apr. 8th, 2019; accepted: Apr. 22nd, 2019; published: Apr. 30th, 2019

Abstract

With the emergence of a new generation of synchrotron radiation science devices, it is possible to obtain high-quality X-ray light sources. X-ray microscopic imaging technology is widely used in material science, life science, environmental science and other fields. As the core element of focusing and imaging in X-ray microscopic imaging system, Fresnel Zone Plate (FZP) has attracted more and more attention in the methods of preparation and performance improvement. In this paper, the basic concepts, main types and application fields of FZP are introduced. Based on these, the current research and progress in the fabrication of FZP at home and abroad are reviewed. Finally, the bottleneck of the development of FZP is summarized. It is pointed out that the multilayer-film-slicing method is ideal for the preparation of hard X-ray FZP. And the relevant research is urgently carried out in our country.

Keywords

X-Ray, Focus, Imaging, Fresnel Zone Plate, Slicing

X射线波带片的应用及制备

李艳丽^{1,2}, 陈代谢³, 孔祥东^{1,2*}, 门勇^{1,2}, 韩立^{1,2}

¹中国科学院电工研究所, 微纳加工与智能电气设备研究部, 北京

²中国科学院大学, 北京

³中国科学院财务与条件保障局, 北京

Email: liyanli@mail.iese.ac.cn, dxchen@cashq.ac.cn, *slkongxd@mail.iese.ac.cn, menyong@mail.iese.ac.cn, lihan@mail.iese.ac.cn

*通讯作者。

摘要

随着新一代同步辐射大科学装置的出现，获得高品质X射线光源成为可能，X射线显微成像技术广泛应用于材料科学、生命科学、环境科学等领域。波带片作为X射线显微成像系统中聚焦与成像的核心元件，其制备和性能提高方法越来越受到研究人员的关注。本文介绍了波带片的基本概念、主要类型和应用领域，在此基础上综述了国内外在波带片制备方面的研究现状和最新进展，在总结波带片技术瓶颈的基础上，指出了利用多层薄膜切片法是制备硬X射线波带片的理想方法，我国亟待开展相关研究。

关键词

X射线，聚焦，成像，波带片，切片法

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

X射线因具有波长短(0.1~10 nm)、穿透能力强等特点，自1895年被发现以来，科学家们就预见到X射线显微术是高分辨无损观察厚样品内部结构的最佳方法。但由于高效率、高亮度X射线光源以及使X射线弯曲聚焦光学元件的缺乏，X射线显微成像技术发展缓慢。20世纪70年代末，高亮度的同步辐射光源、自由电子激光、等离子体射线源的发展，为X射线显微成像系统提供了高效率的光源；微细加工技术的发展使X射线聚焦、成像元件(如X射线波带片、复合透镜、沃特镜、锥形毛细管等)的制备成为可能；高速度、高灵敏度、高分辨率X射线探测器的成功研制也助力了X射线显微成像技术的发展[1][2]。

波带片由于分辨率高、像差小，是目前X射线显微成像系统中普遍采用的聚焦、成像元件。图1是一个典型X射线全场透射显微镜的示意图，类似于光学显微镜，入射X光通过聚焦波带片照射到位于波带片焦点处的样品上，然后通过高分辨的物镜微波带片放大成像到CCD探测器上[1]。目前大多数透射式X射线显微镜都用波带片作为聚光镜，但是硬X射线聚焦波带片的制作难度高，多用毛细管聚焦镜替代波带片。

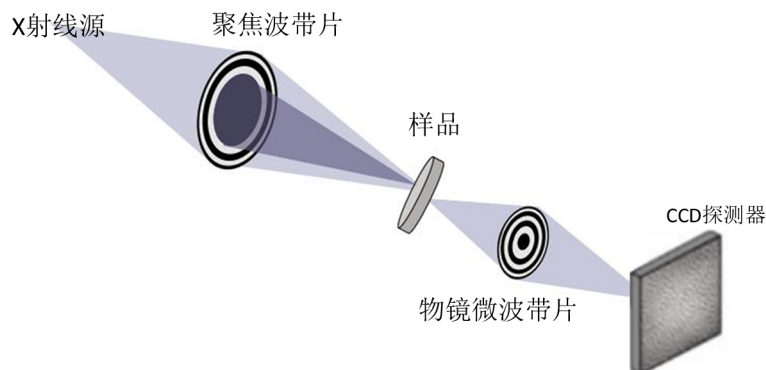


Figure 1. Schematic diagram of a full-field X-ray transmission microscope

图1. X射线全场透射显微镜示意图

波带片实质上是一种特殊的变间距光栅，是由线密度径向增加的明暗相间的同心圆环组成的，波带片的分辨率由最外环波带的宽度决定。因此要实现 X 射线高分辨率成像，必须缩小波带片的最外环宽度；同时要实现 X 射线的高效率聚焦，必须提高波带的高度，使得相邻两个波带的相位差为 π ，在第一聚焦点实现相干衍射[3]。由此可见大高宽比(高宽比为波带片的高度与最外环宽度的比)波带片结构是必然的发展方向，这给电子束光刻结合重金属电镀的波带片传统制备工艺带来了严峻的挑战。

2. 波带片的基本参数和主要类型

2.1. 波带片的基本参数

X 射线波带片结构为一系列明暗相间的同心圆环，如图 2 所示。每个环带的面积相等，这些明暗相间的圆环分别使用入射 X 射线透明与不透明的材料，从而使通过相邻透过或不透过的光程相差一个波长，从而在焦点上发生透过不同环带的相同位相光线的叠加[4]。图 2 中 r_1 是第一环带半径， r_N 是第 N 环带半径， dr_N 为最外环宽度。当波带片的焦距 f 和入射 X 射线波长 λ 满足 $f \gg N\lambda/4$ 时， r_n 可通过式(1)计算，进而可得各环带的宽度为 $dr_n = r_n - r_{n-1}$ ($2 \leq n \leq N$)。

$$r_n^2 \approx n\lambda f \quad (1)$$

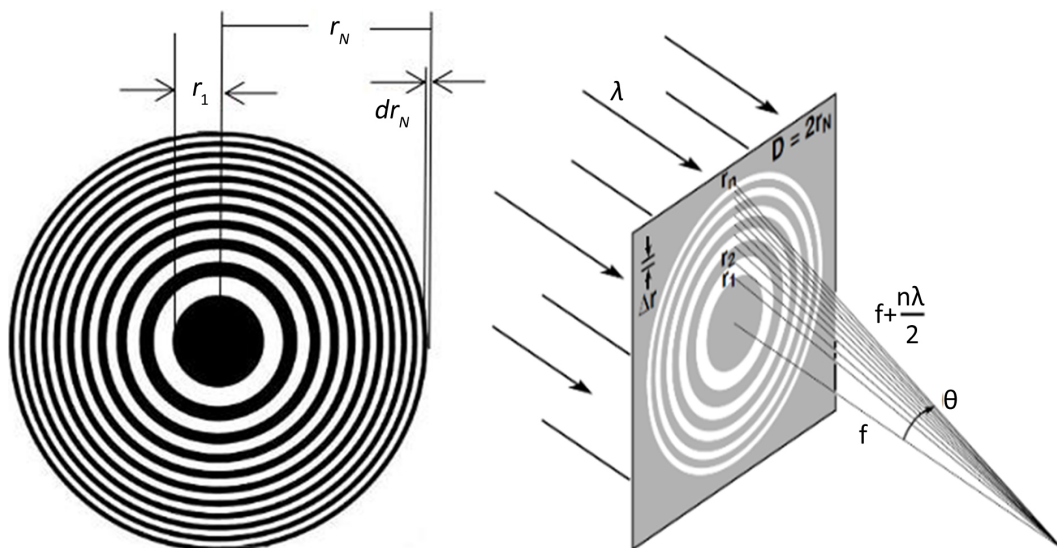


Figure 2. Structure of X-ray FZP (a) and schematic of focused X-ray (b)

图 2. X 射线波带片结构(a)及其聚焦 X 射线示意图(b)

波带片的空间分辨率 $\Delta\delta$ 定义为两个彼此不相干的点源能够被分辨的最小间距，它与波带片最外环宽度基本相当，当 X 射线垂直入射时， $\delta = 1.22dr_N$ ；当 X 射线斜入射时， $\Delta\delta = 0.61dr_N$ 。

由于波带片的特殊光栅结构，在光轴方向上会产生很多衍射级次，且只存在奇数级次焦点与零级焦点(未衍射部分)。通常情况下仅需计算波带片的一级衍射效率，即波带片一级焦点处光强 I_1 与照射在波带片上光强 I_0 之比。材料折射率为： $n = 1 - \delta - i\beta$ ，其中 δ 为相位项， β 为吸收项，结合标量衍射理论，可计算波带片的一级衍射效率。

2.2. 波带片的主要类型

2.2.1. 按工作波长分类

根据波带片的工作波长范围，可将其分为软 X 射线波带片和硬 X 射线波带片。软 X 射线波带片的工

作波长范围为 1~10 nm, 硬 X 射线波带片的工作波长范围为 0.01~1 nm。

2.2.2. 按功能分类

根据波带片的不同功能, 可将其分为聚焦波带片和成像波带片。

聚焦波带片主要用于 X 射线的聚焦和消色散。为了尽可能聚集更多的 X 射线, 获得更大的光通量, 聚焦波带片的直径一般较大, 约为 2~3 mm, 环带数为 $10^3 \sim 4 \times 10^4$ 。由于制作难度大, 应用得较少。

成像波带片主要用作 X 射线显微镜的物镜。为实现高分辨的成像, 拓宽 X 射线的可用带宽, 成像波带片的最外环的宽度很小, 环带数在百量级, 直径为 10~100 μm , 因此又被称为微波带片。

2.2.3. 按作用机理分类

根据波带片的不同作用机理, 可将其分为振幅型波带片和位相型波带片。

振幅型波带片由相互交替的透明和不透明的环带构成。不透明部分的材料常常是金, 透明部分一般为空气。振幅型波带片的一级衍射效率可由式(2) [5]计算,

$$E_{ff} = \frac{1}{\pi^2} (1 + e^{-2k\beta t} - 2e^{-2k\beta t} \cos(k\delta t)) \quad (2)$$

式中 k 为波数, $k = 2\pi/\lambda$; β 为不透明材料的吸收项; δ 为不透明材料的相位项; t 为不透明材料的高度。

位相型波带片中的两种材料均是全透明的, 通过选择合适的材料、控制波带片的高度, 使其相邻环带引入 π 相移。位相型波带片的一级衍射效率可由式(3) [5]计算, 其最大值为 40.5%, 约是振幅型波带片衍射效率的 4 倍, 这对波带片的质量而言非常重要, 因为在样品成像过程中, 低效率的波带片需要增加 X 射线剂量来提高衬度, 而高剂量必然导致严重的辐射损伤, 不可能对活体生物样品进行成像。

$$E_{ff} = \frac{1}{\pi^2} (e^{-2k\beta_1 t_1} + e^{-2k\beta_2 t_2} - 2e^{-2k(\beta_1 t_1 + \beta_2 t_2)} \cos(k(\delta_1 t_1 - \delta_2 t_2))) \quad (3)$$

式中 k 为波数, $k = 2\pi/\lambda$; β_1 、 β_2 为两种材料的吸收项; δ_1 、 δ_2 为两种材料的相位项; t_1 、 t_2 为两种材料的高度。

3. 波带片的应用

在 X 射线波段, 各种材料的折射率都近似等于 1, 常规的折射光学元件都无法汇聚 X 射线, 波带片因其特殊的结构设计, 成为 X 射线聚焦、成像系统的核心元件, 在诸多科学领域应用广泛。在材料科学中, 用于研究磁性材料在纳米尺度的基本物理性能[6] [7], 分析太阳能电池中的金属缺陷大小和分布情况[8] [9], 表征纳米尺度上燃料电池和蓄电池的电化学表面现象[10]等; 在生命科学中, 通过实现对冷凝细胞的三维图像[11], 细胞器超微结构[12]、人类和小鼠细胞的成像[13], 以及小鼠癌细胞的层析成像[14]等, 用于研究组织细胞的内部结构; 在环境科学中, 利用 X 射线断层扫描技术研究混凝土的损伤机理[15] [16], 利用低能 X 射线荧光光谱技术研究植物在酸性环境的生长机理[17] [18]等; 此外, X 射线谱学显微技术在考古学、古生物学、文物学方面也有重要应用, 用来研究文物、化石结构[19]等, X 射线光刻尤其是软 X 射线光刻在微细加工领域应用广泛, 可用来制造高深宽比的结构[20], 应用于微机电系统。

4. 波带片制备的研究现状

目前所制备的 X 射线波带片结构主要有两种, 其截面如图 3(a)、图 3(b)所示, 可分别称之为镂空型和多层膜型波带片。镂空型波带片基本结构包括机械支撑框架、支撑薄膜和波带片环带部分。机械支撑结构位于最下层, 将其挖空以减少对 X 射线的吸收; 支撑薄膜用来支撑波带片的图形结构, 薄膜选择对 X 射线吸收较少的材料; 波带片环带部分要对 X 射线具有良好的吸收性能。多层膜型波带片结构是用一

种材料代替镂空型波带片结构中的镂空部分，它无需机械支撑结构和支撑薄膜。台阶型波带片可看作是前两种波带片的衍生品，它的每个环带周期由多个台阶组成，这个台阶可以是结构上的阶梯状，也可以是材料上的阶梯分布，如图 3(c)所示，每个环带周期可由多个台阶或两种材料和它们的复合材料组成，台阶型结构可进一步提高波带片的衍射效率。

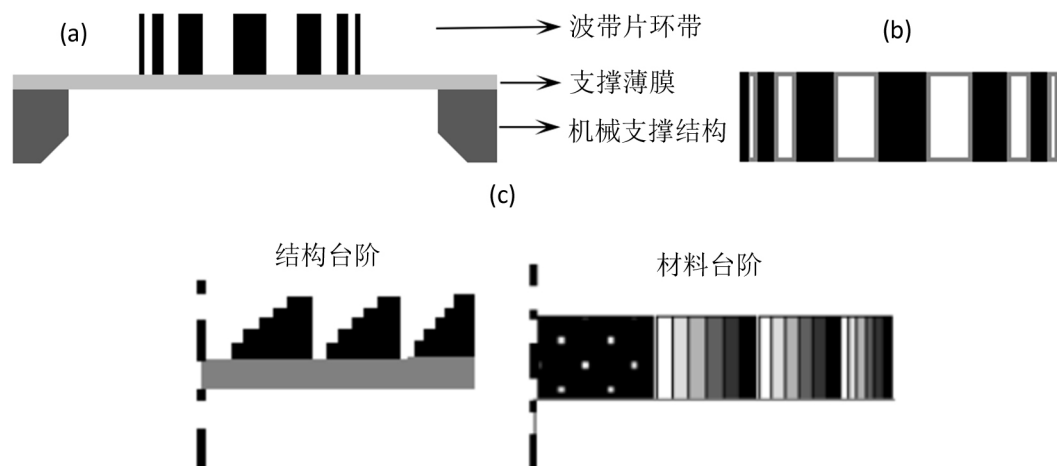


Figure 3. Three structures of X-ray FZP
图 3. X 射线波带片的三种结构

根据所制备的波带片结构，可将制备方法分为两大类。第一类方法制备出的波带片结构为镂空型，是目前波带片应用的主要结构，包括激光全息法、电子束碳污染法、纳米压印法、电子束光刻法、X 射线光刻法等；第二类方法制备出的波带片结构为多层膜型，主要是溅射切片法，也称多层膜法。

激光全息法于 1984 年[21]被提出，通过分束相干光，使物光波和参考光波同轴叠加形成同心圆环的干涉图形，记录在光刻胶上，通过曝光显影形成光刻胶波带片的浮雕图形，以此为掩模，利用微电镀或离子束刻蚀将波带片图形转移到金属上，形成金属波带片。付绍军等人[22]利用激光全息干涉的方法制备了 Au 波带片，其最外环宽度为 465 nm，高度为 300 nm。Sankha S. Sarkar 等人[23]利用极紫外波段全息技术，制备出最外环宽度为 16 nm 的波带片结构。激光全息法可大量制备波带片，但制备大高宽比波带片时，像差矫正困难。

电子束碳污染法在制作过程中无需光刻胶作为记录材料，在非常薄的能透过电子的衬底附近放一小的储油器，在扩散作用下，系统中充满碳氢分子，聚焦电子束在计算机的控制下逐点在衬底上移动，在电子束经过的地方，通过碳氢分子的交联和去氢作用形成了坚硬的碳聚合物沉淀在衬底上，结果形成碳的波带片，该波带片也可作为掩膜制备金或其它材料的波带片[24]，这种方法的线宽制备精度高，但效率低。

2000 年[25]纳米压印法应用于波带片的制备，最外环宽度为 75 nm。基本过程如下：先利用电子束光刻制备波带片结构的压印模具，在一定温度和压强条件下将互补图形转移到光刻胶上，以此为掩膜，制备金属波带片。由于模具可重复使用，可批量制备波带片，但当修改波带片参数时，需要重新制作模具[26]。

目前，发展最快、成熟度最高的镂空型波带片的制备方法是电子束/X 射线光刻及其衍生方法，常规电子束曝光结合金电镀工艺制备波带片的流程如图 4 所示，主要过程如下：1) 先在 Si 基片上表面上生长一层 Si_3N_4 薄膜；2) 从 Si 基片下表面腐蚀 Si，形成 Si_3N_4 支架；3) 在 Si_3N_4 上表面电镀金作为种子层；4) 在金种子层上涂光刻胶；5) 电子束或 X 射线曝光；6) 经显影获得与波带片互补的图形结构；7) 在图形结构表面电镀金吸收层；8) 剥离未经曝光的光刻胶，形成镂空的金波带片结构。

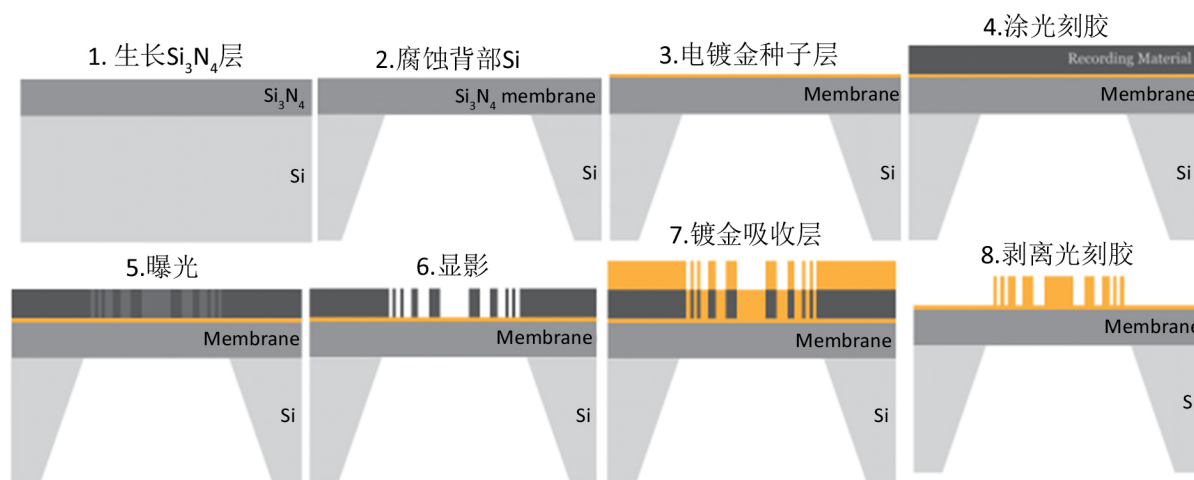


Figure 4. Process flow of fabricating FZP by electron beam lithography

图 4. 电子束光刻制备波带片的工艺流程图

Sergey Gorelick [27]和 Y. T. Chen [28]研究组通过对电子束曝光工艺参数的优化, 制备出的金波带片最外环宽度为 30~70 nm, 高度可达 450~1100 nm, 高宽比最大约为 16, X 射线能量范围为 2.8~13.2 keV, 如图 5 所示。陈宜方团队[3]制备出的金波带片最外环宽度为 50~200 nm, 高度为 0.6~2 μm , 高宽比最大高于 10。Longhua Liu 等人[29]利用 X 射线光刻法制备金波带片, 其最外环宽度为 150 nm, 高度为 660 nm。Ralu Divan 等人[30]利用三次 X 射线光刻方法制备大高宽比金波带片, 其最外环宽度 110 nm, 高宽比约为 12, X 射线能量为 8 keV 时, 衍射效率为 18%。谢长青团队[31] [32]结合电子束光刻和 X 射线光刻, 制备出最外环宽度为 250 nm, 高度为 1.1 μm 的 Ni、Au 波带片。

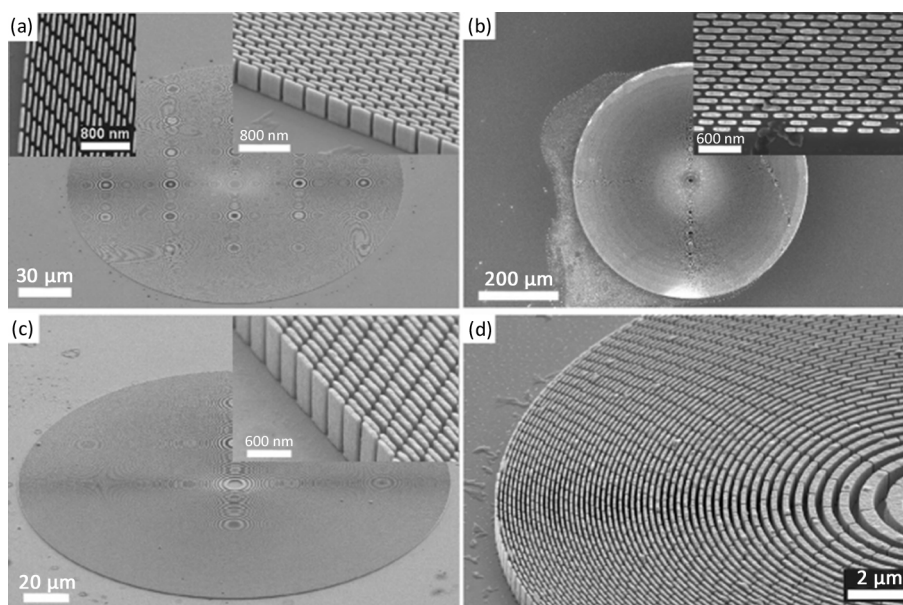


Figure 5. SEM images of Au FZPs [26]

图 5. 金波带片的 SEM 图[26]

为提高硬 X 射线波带片的高宽比, Sophie-Charlotte Gleber 等人[33]先利用电子束光刻和金电镀方法 [34]制备多个波带片(最外环宽度 80 nm, 高度 800~900 nm), 然后将两个或多个波带片堆叠在一起作为一

个波带片,使其高宽比 > 10 , 能量在 10~25 keV 的 X 射线衍射效率大大增加,如 X 射线能量为 25 keV 时,5 个波带片堆叠后,衍射效率为 19%。Istvan Mohacsi 等人[35]同样利用堆叠方法,将台阶型波带片进行叠加,进一步提高了衍射效率。其方法为:首先利用电子束光刻和镍电镀方法制备 2、3 级台阶型波带片,然后将两个波带片堆叠,获得 6 级台阶波带片,如图 6 所示。X 射线能量为 6.5 keV 时,6 级台阶波带片的衍射效率高达 53.7%,但最外层宽度较大,为 200 nm。

Weilun Chao 等人利用两次光刻技术,实现图形精确排列,先后实现了最外环宽度为 15 nm [36]和 12 nm [37]波带片的制备,如图 7 所示,高宽比分别约为 3 和 2.5, X 射线的能量范围在软 X 射线波段 0.6~0.8 keV,衍射效率较低,约为 0.6%。

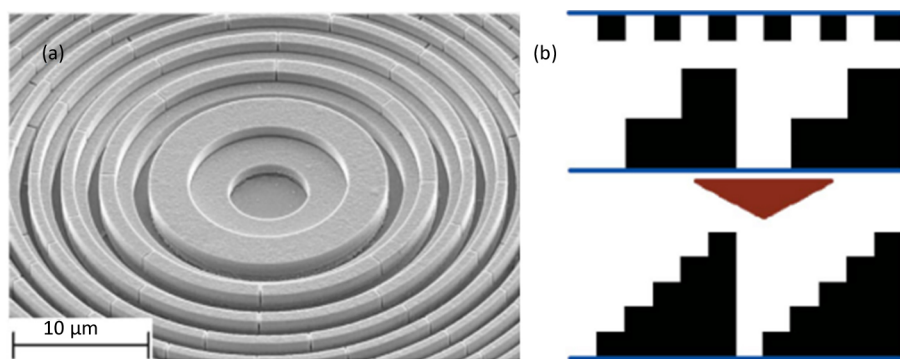


Figure 6. SEM image of the three-level nickel FZP (a) and the six-level FZP profile obtained by stacking a three-level FZP with a binary FZP (b) [35]

图 6. 3 级镍波带片的 SEM 图(a)以及 2、3 级波带片堆叠成 6 级波带片的示意图(b) [35]

复合波带片可增加波带片的高宽比,提高波带片的衍射效率,如利用多次反应离子刻蚀法制备钨-金刚石复合波带片[38],基本流程如下:在金刚石衬底上依次沉积 W、Cr 和光刻胶,利用电子束曝光在光刻胶上得到波带片图形,以此为掩膜,用反应离子刻蚀(Cl_2/O_2)将图形转移到 Cr 膜上;以图形化的 Cr 为掩膜,利用反应离子刻蚀(SF_6/O_2)将图形转移到 W 膜上;最后以图形化的 W 为掩膜,利用反应离子刻蚀(O_2)将图形转移到金刚石上,得到钨-金刚石复合波带片,如图 8 所示,波带片最外环宽度为 100 nm,高宽比约 25:1, X 射线能量为 8 keV 时,波带片的衍射效率提高至 14.5%。

溅射切片法是制备多层膜型波带片的主要方法,即通过在细丝上交替沉积两种材料,然后将其切成薄片,再用机械和刻蚀方法对薄片进行抛光,减薄到所需高度,形成波带片,其工艺流程如图 9 所示。硬 X 射线的波长短,能量高,硬 X 射线波带片必须具有更大的高宽比才能实现射线的高效聚焦和高分辨成像。从溅射切片法的制备工艺可很容易发现,通过控制切片厚度、抛光条件,可产生任意高度的波带

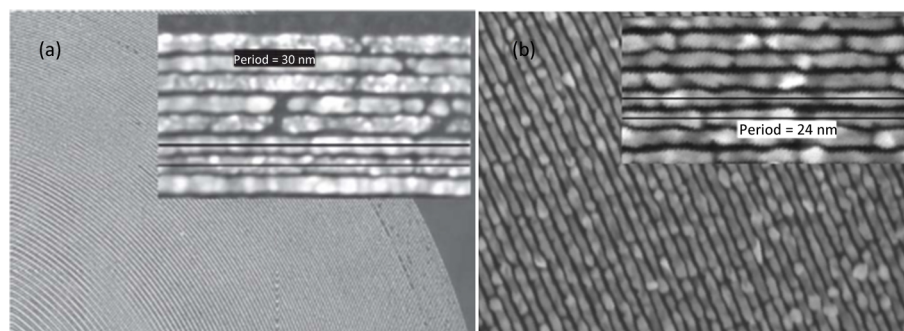


Figure 7. SEM images of Au FZPs with 15 nm (a) [36] and 12 nm (b) [37] outermost zone

图 7. 金波带片的 SEM 图,最外环宽度为 15 nm (a) [36]和 12 nm (b) [37]



Figure 8. SEM image of W-Di FZP [38]

图 8. 钨-金刚石复合波带片的 SEM 图[38]

片，从而获得大高宽比的波带片。另外波带片的中心细丝材料通常为金属，可起阻挡零级光的作用，用其它方法制作的波带片其有限的吸收体厚度不能有效地阻挡硬 X 射线，因此溅射切片法是制备硬 X 射线波带片的理想方法。

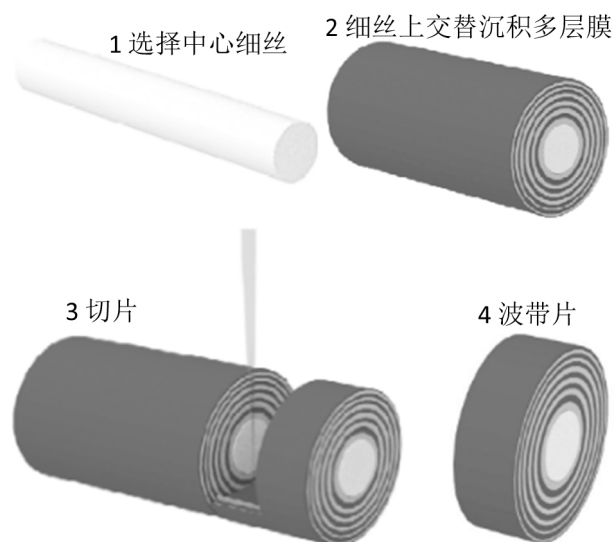


Figure 9. Process flow of fabricating FZP by sputtering-slicing method

图 9. 溅射切片法制备波带片的工艺流程图

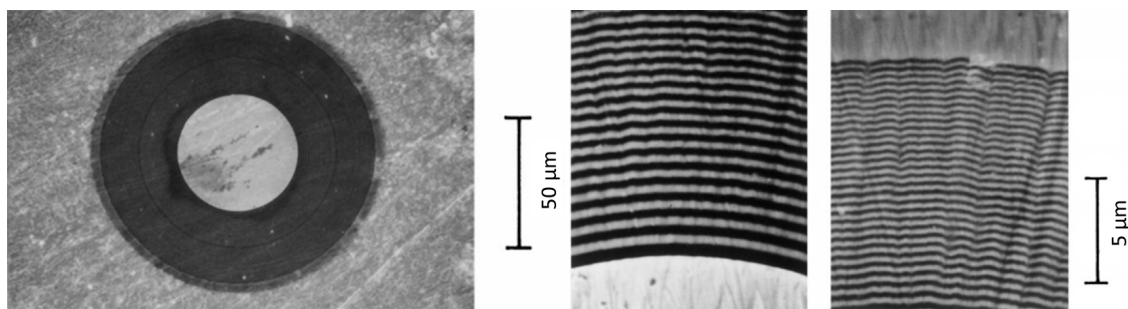


Figure 10. SEM images of Cu/Al multilayers (100-layer) (a) full view, (b) close-up view (inner part) and (c) close-up view (outer part) [40]

图 10. Cu/Al 多层膜(100 层)的 SEM 图(a)整体(b)内部(c)外部[40]

国外许多研究团队已开展多层膜法制备波带片的研究，其中多层膜的沉积方法主要是磁控溅射法、

原子层沉积(ALD)法和脉冲激光沉积(PLD)法;切片、抛光工艺主要是机械法和离子束刻蚀(FIB)法。Shigeharu Tamura、Nagao Kamijo 等团队[39] [40] [41]利用磁控溅射法在直径 47、50 μm 的 Au 丝上制备 Ag/C 和 Cu/Al 的多层膜,机械减薄、抛光后得到波带片,如图 10 所示;Marcel Mayer 等人[42] [43]利用原子层沉积(ALD)法在直径 30 μm 光纤上制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的多层膜,聚焦离子束切割、抛光后得到波带片,如图 11 所示,Umut Tunca Sanli 等人[44]利用同样的镀膜、切割工艺在直径为 31.4 μm 的光纤上制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 的多层膜波带片结构;Christian Eberl 等人[45]利用脉冲激光沉积(PLD)法在直径 0.9 μm 钨丝和 2.9、1.2 μm 光纤上制备 W/Si、W/ZrO₂、 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ 的多层膜,聚焦离子束切割、抛光后得到波带片,如图 12 所示。所制备的多层膜波带片参数见表 1。

同样,为了提高波带片的衍射效率,Shigeharu Tamura 团队制备了材料台阶型多层膜波带片,在研究磁控溅射法制备的 Cu/Al 膜层界面和粗糙度[46]的基础上,制备了 4 台阶[47]、6 台阶[48] [49]多层膜波带片,即每个波带片环带周期分别由 4、6 种材料薄膜组成,除 Cu 和 Al 层外,其他膜层由 Cu/Al 复合材料组成,材料密度从大到小排序,如图 13 所示,X 射线能量在 70~90 keV 时,所制备的波带片衍射效率高于 40%。

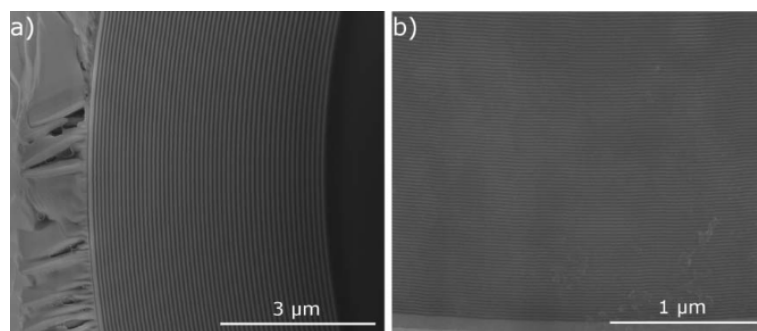


Figure 11. SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ multilayers with 35 nm (a) and 10 nm (b) outermost zone [42]

图 11. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 多层膜的 SEM 图(a)最外环 35 nm (b)最外环 10 nm [42]

Table 1. Parameters of multilayer FZP

表 1. 多层膜波带片的参数

制备方法	X 射线能量(keV)	使用材料	最外层宽度(nm)	高宽比	环数	实测衍射效率(%)
磁控溅射 + 机械减薄抛光 [39] [40] [41]	8	膜: Ag/C 细丝: Au	290	<172	28	--
	8.1	膜: Ag/C	250	32~36	50	16
	8.54	细丝: Au				16
	8.1	膜: Cu/Al	250	80~88	50	10
	14.4	细丝: Au				20
	8.1	膜: Cu/Al	190	42~47	100	12
	100	膜: Cu/Al 细丝: Au	160	1125	70	--
ALD + FIB [42] [43] [44]	8	膜: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 细丝: 光纤	35	169	103	15.58
			35	243	103	11.93
			10	190	360	1.87
	1.2	膜: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 细丝: 光纤	35	28.5	103	--
	1.4					1.5
	1.5	膜: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 细丝: 光纤	25	28	--	1.9
1.6					0.2	

Continued

	7.9	膜: W/Si 细丝: W	5	140	--	2
PLD + FIB [45]	13.8	膜: W/ZrO ₂ 细丝: 光纤	5	70	--	--
	18	膜: Ta ₂ O ₅ /ZrO ₂ 细丝: 光纤	10	800	--	--

下一代波带片要实现 10 nm 的聚焦和成像分辨率, 多层膜法是一种重要的实现途径, 尤其是利用 ALD 法沉积多层膜, ALD 每次只生长一个原子层级的厚度, 是自限饱和式生长, 具有自限制性和高保形性, 可在各类衬底上沉积厚度均匀的薄膜, 并且反应前驱体之间层级的厚度互不影响。利用 ALD 法在中心细丝上生长多层膜时, 细丝无需旋转就可获得厚度均匀的薄膜, 膜厚的控制精度为 0.1 nm, 因此可获得大高宽比, 且最外环宽度小的波带片, 即实现高分辨率、高衍射效率波带片的制备。基于此, 本文作者所在团队初步开展了结合 ALD 和 FIB 的多层膜法制备波带片工艺研究, 基本流程如下: 先利用 ALD 法在直径 30 μm 钨丝上交替沉积 Al₂O₃/HfO₂ 多层膜, 共 360 层, 即波带片环带数为 360; 然后利用 FIB 切割、抛光, 获得最外环宽度为 10 nm, 高度为 50 μm 的波带片结构, 如图 14 所示。

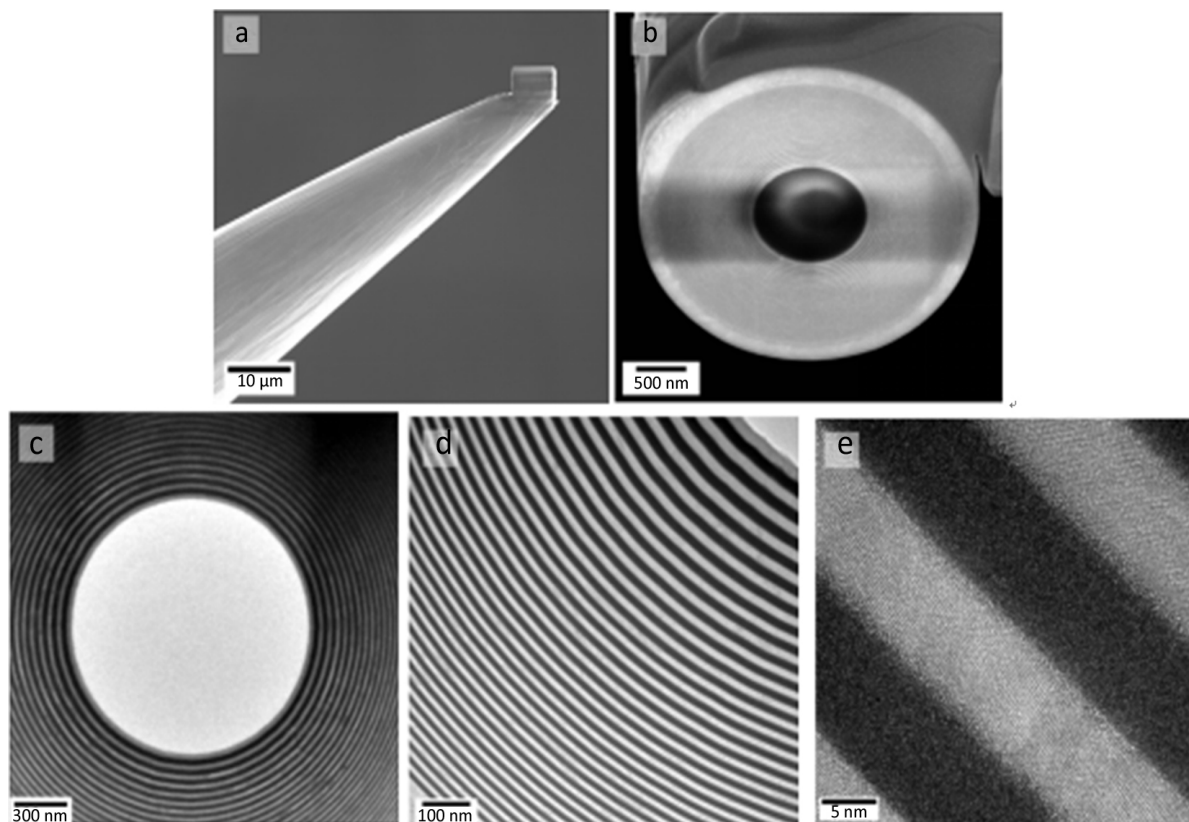


Figure 12. SEM and TEM images of Ta₂O₅/ZrO₂ multilayers, the multilayer zone plate attached to a tilted W tip (a) and a cross section area (b), overview of a TEM lamella cut from the multilayers (c), high resolution TEM images of the layers and interfaces (d) (e) [45]

图 12. Ta₂O₅/ZrO₂ 多层膜的 SEM 和 TEM 图, 多层膜波带片粘在 W 针尖上(a)及其截面(b)的 SEM 图, 多层膜薄片(c)和层间界面的 TEM 图(d) (e) [45]

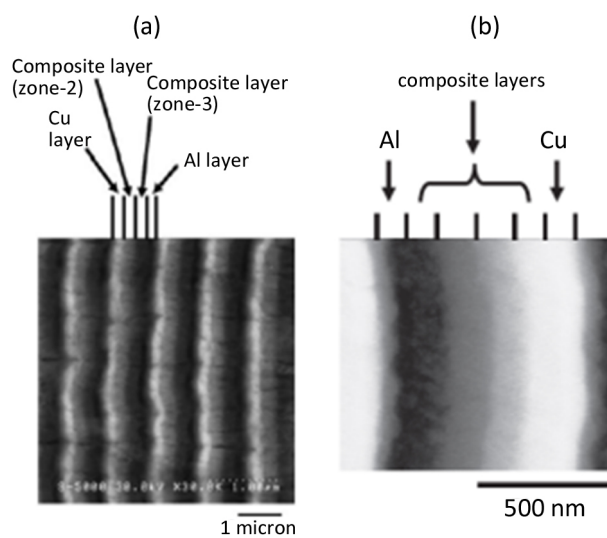


Figure 13. SEM images of 4-step (a) [47] and 6-step (b) [49] multilayer FZPs

图 13. 4(a) [47]、6(b) [49] 台阶多层膜波带片的 SEM 图

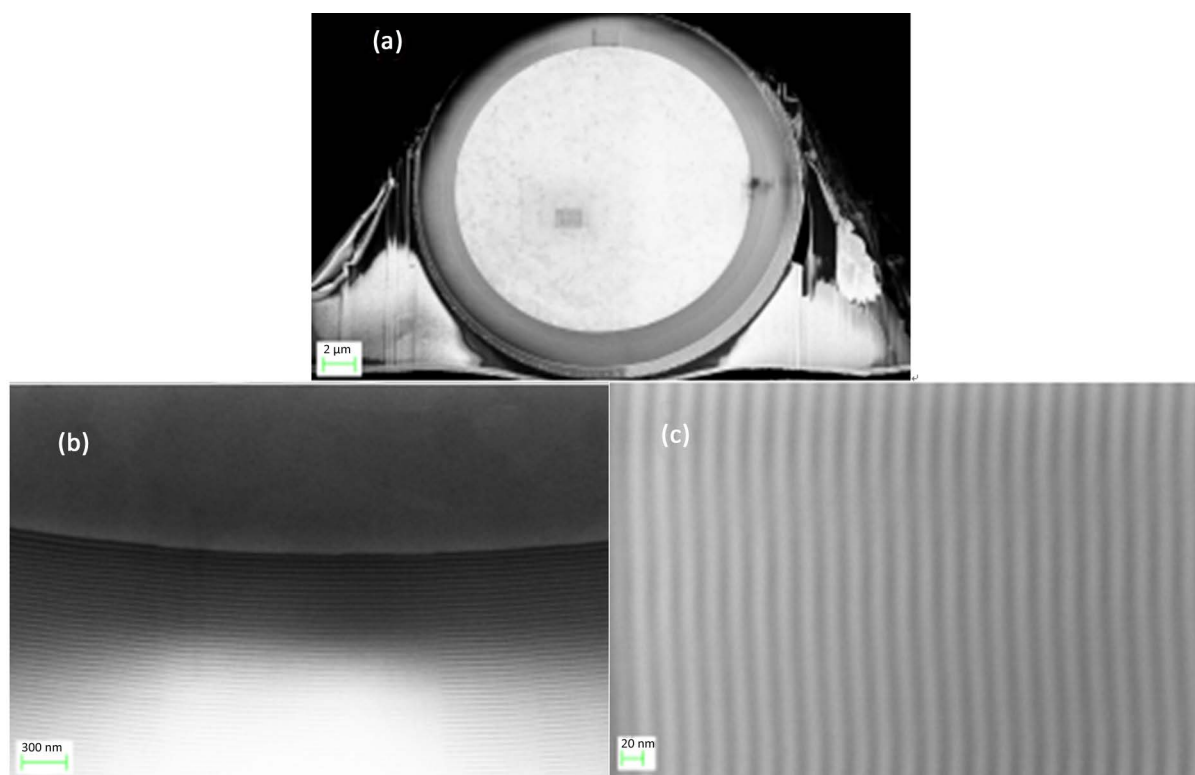


Figure 14. SEM images of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ multilayer zone plate, (a) full view, (b) close-up view (inner part) and (c) close-up view (outer part)

图 14. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ 多层膜波带片的 SEM 图, (a)整体(b)内部(c)外部

5. 总结

本文综述了波带片的基本概念和研究现状, 得到的结论可归纳如下:

1) 分辨率与衍射效率相互制约是波带片发展的最大瓶颈, 波带片的衍射效率与波带的结构密切相

关, 理论上位相型波带片高于振幅型波带片, 台阶型波带片可进一步提高波带片的衍射效率, 且台阶数越多, 衍射效率越高。

2) 当前低能量(<15 keV) X 射线波带片的主流制备方法是电子束光刻结合重金属电镀工艺, 最小分辨率为 12 nm。但由于电子束在光刻胶中的散射和二次电子的横向扩散造成的邻近效应, 限制了波带片的高宽比, 波带片的衍射效率低, 需继续开展诸如二次光刻、电子束与 X 射线光刻结合、波带片堆叠以及复合波带片等新方法来提高波带片的衍射效率。

3) 多层膜法是制备硬 X 射线波带片的理想方法, 可很好地解决波带片分辨率与衍射效率之间的矛盾, 我国在这方面的研究几乎处于空白状态, 亟待开展相关研究。当前多层膜法需要解决的主要问题是降低薄膜的厚度误差和环带界面的不均匀性, 提高波带片的可靠性和稳定性。

4) 本文作者所在团队初步开展了多层膜法制备波带片的工作, 实现了利用 ALD 结合 FIB 制备符合衍射要求的波带片, 未来会逐步优化制备工艺获得性能优良的 X 射线波带片。

基金项目

国家重点研发计划(No.2018YFF0109100); 中国科学院关键技术研发团队(No.GJJSTD20170005)。

参考文献

- [1] 陈洁. 高分辨率 X 射线成像技术与应用研究[D]: [博士学位论文]. 合肥:中国科学技术大学, 2010.
- [2] 徐向东, 洪义麟, 付绍军, 等. X 射线波带片的制作及其应用[J]. 光学技术, 1999(2): 22-25.
- [3] 陈宜方. X 射线衍射光学部件的制备及其光学性能表征[J]. 光学精密工程, 2017, 25(11): 2779-2798.
- [4] 肖凯. 软 X 射线聚焦波带片研究[D]: [博士学位论文]. 合肥:中国科学技术大学, 2006.
- [5] 陈建. 同步辐射 X 射线显微成像的新方法和新技术[D]: [博士学位论文]. 合肥:中国科学技术大学, 2015.
- [6] Van der Laan, G. (2017) Time-Resolved X-Ray Detected Ferromagnetic Resonance of Spin Currents. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **220**, 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.12.011>
- [7] Fischer, P., Im, M.-Y., Baldasseroni, C., et al. (2013) Magnetic Imaging with Full-Field Soft X-Ray Microscopies. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **189**, 196-205, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.03.012>
- [8] Buonassisi, T., Istratov, A.A., Heuer, M., et al. (2005) Synchrotron-Based Investigations of the Nature and Impact of Iron Contamination in Multicrystalline Silicon Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 074901. <https://doi.org/10.1063/1.1866489>
- [9] Buonassisi, T., Istratov, A.A., Marcus, M.A., et al. (2005) Engineering Metal-Impurity Nanodefects for Low-Cost Solar Cells. *Nature Materials*, **4**, 676-679. <https://doi.org/10.1038/nmat1457>
- [10] 陈直. 硬 X 射线折射透镜的纳米聚焦特性研究[D]: [博士学位论文]. 上海: 中国科学院大学, 2015.
- [11] Weiss, D., Schneider, G., Niemann, B., et al. (2000) Computed Tomography of Cryogenic Biological Specimens Based on X-Ray Microscopic Images. *Ultramicroscopy*, **84**, 185-197. [https://doi.org/10.1016/s0304-3991\(00\)00034-6](https://doi.org/10.1016/s0304-3991(00)00034-6)
- [12] Zhu, Y., Zhang, J.C., Li, A., et al. (2017) Synchrotron-Based X-Ray Microscopy for Sub-100nm Resolution Cell Imaging. *Current Opinion in Chemical Biology*, **39**, 11-16. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2017.04.016>
- [13] Chien, C.C., Tseng, P.Y., Chen, H.H., et al. (2013) Imaging Cells and Sub-Cellular Structures with Ultrahigh Resolution Full-Field X-Ray Microscopy. *Biotechnology Advances*, **31**, 375-386. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.04.005>
- [14] Schneider, G., Guttman, P., Heim, S., et al. (2010) Three-Dimensional Cellular Ultrastructure Resolved by X-Ray Microscopy. *Nature Methods*, **7**, 985-987.
- [15] Erdem, S., Gürbüz, E. and Uysal, M. (2018) Micro-Mechanical Analysis and X-Ray Computed Tomography Quantification of Damage in Concrete with Industrial By-Products and Construction Waste. *Journal of Cleaner Production*, **189**, 933-940. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.089>
- [16] Elinwa, A.U. and Umar, M. (2017) X-Ray Diffraction and Microstructure Studies of Gum Arabic-Cement Concrete.

- Construction and Building Materials*, **156**, 632-638. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.162>
- [17] Dalipi, R., Borgese, L., Tsuji, K., Bontempi, E. and Depero, L.E. (2018) Elemental Analysis of Teas, Herbs and Their Infusions by Means of Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, **67**, 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2018.01.010>
- [18] Tolrà, R., Vogel-Mikuš, K., Hajiboland, R., *et al.* (2011) Localization of Aluminum in Tea (*Camellia Sinensis*) Leaves Using Low Energy X-Ray Fluorescence Spectro-Microscopy. *Journal of Plant Research*, **124**, Article ID: 165172. <https://doi.org/10.1007/s10265-010-0344-3>
- [19] Bernard, S., Benzerara, K., Beyssac, O., *et al.* (2009) Ultrastructural and Chemical Study of Modern and Fossil Sporoderms by Scanning Transmission X-Ray Microscopy (STXM). *Review of Palaeobotany and Palynology*, **156**, 248-261. <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2008.09.002>
- [20] Xue, C.F., Zhao, J., Wu, Y.Q., *et al.* (2017) Fabrication of Large-Area High-Aspect-Ratio Periodic Nanostructures on Various Substrates by Soft X-Ray Interference Lithography. *Applied Surface Science*, **425**, 553-557. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.010>
- [21] Schmahl, G. and Rudolph, D. (1984) X-Ray Microcopy. Springer Verlag, Berlin.
- [22] 付绍军, 洪义麟, 陶晓明, 等. 软 X 射线聚焦波带片制备工艺的研究[J]. 光学学报, 1995, 15(8): 1148-1150.
- [23] Sarkar, S.S., Solak, H.H., Raabe, J., *et al.* (2010) Fabrication of Fresnel Zone Plates with 25 nm Zone Width Using Extreme Ultraviolet Holography. *Microelectronic Engineering*, **87**, 854-858. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2009.12.053>
- [24] Michette, A.G. and Morrison, G.R. (1992) X-Ray Microscopy III: Proceedings. Springer Verlag, Berlin.
- [25] Li, M.T., Wang, J., Zhuang, L. and Chou, S.Y. (2000) Fabrication of Circular Optical Structures with a 20 nm Minimum Feature Size Using Nanoimprint Lithography. *Applied Physics Letters*, **76**, 673-675. <https://doi.org/10.1063/1.125896>
- [26] 张斌智. 波带片的设计及其衍射特性研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [27] Gorelick, S., Vila-Comamala, J., Guzenko, V.A., *et al.* (2011) High-Efficiency Fresnel Zone Plates for Hard X-Rays by 100 keV E-Beam Lithography and Electroplating. *Journal of Synchrotron Radiation*, **18**, 442-446. <https://doi.org/10.1107/s0909049511002366>
- [28] Chen, Y.T., Lo, T.N., Chiu, C.W., *et al.* (2008) Fabrication of High-Aspect-Ratio Fresnel Zone Plates by E-Beam Lithography and Electroplating. *Journal of Synchrotron Radiation*, **15**, 170-175. <https://doi.org/10.1107/s0909049507063510>
- [29] Liu, L., Liu, G., Xiong, Y., *et al.* (2008) Fabrication of Fresnel Zone Plates with High Aspect Ratio by Soft X-Ray Lithography. *Microsystem Technologies*, **14**, 1251-1255. <https://doi.org/10.1007/s00542-007-0542-7>
- [30] Divan, R., Mancini, D.C., Moldovan, N.A., *et al.* (2002) Progress in the Fabrication of High-Aspect-Ratio Zone Plates by Soft X-Ray Lithography. *Proceedings of SPIE*, **4783**, 82-91. <https://doi.org/10.1117/12.451019>
- [31] Cao, L., Xie, C. and Liu, M. (2006) Microzone Plates with High-Aspect Ratio Fabricated by E-Beam and X-Ray Lithography. *Journal of Microlithography Microfabrication & Microsystems*, **5**, 145-150.
- [32] 王德强, 曹磊峰, 谢常青, 等. 电子束和 X 射线光刻制作高分辨率微波带片[J]. 半导体学报, 2006, 27(6): 1147-1150.
- [33] Gleber, S.-C., Wojcik, M., Liu, J., *et al.* (2014) Fresnel Zone Plate Stacking in the Intermediate Field for High Efficiency Focusing in the Hard X-Ray Regime. *Optics Express*, **22**, 28142-28153. <https://doi.org/10.1364/oe.22.028142>
- [34] Gorelick, S., Guzenko, V.A., Vila-Comamala, J., *et al.* (2010) Direct E-Beam Writing of Dense and High Aspect Ratio Nanostructures in Thick Layers of PMMA for Electroplating. *Nanotechnology*, **21**, Article ID: 295303. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/29/295303>
- [35] Mohacsi, I., Karvinen, P., Vartiainen, I., *et al.* (2014) High-Efficiency Zone-Plate Optics for Multi-keV X-Ray Focusing. *Journal of Synchrotron Radiation*, **21**, 497-501. <https://doi.org/10.1107/s1600577514003403>
- [36] Chao, W., Harteneck, B.D., Liddle, J.A., *et al.* (2005) Soft X-Ray Microscopy at a Spatial Resolution Better than 15 nm. *Nature*, **435**, 1210-1213. <https://doi.org/10.1038/nature03719>
- [37] Chao, W., Kim, J., Rekawa, S., *et al.* (2009) Demonstration of 12 nm Resolution Fresnel Zone Plate Lens Based Soft X-Ray Microscopy. *Optics Express*, **17**, 17669-17677. <https://doi.org/10.1364/oe.17.017669>
- [38] Uhlen, F., Lindqvist, S., Nilsson, D., *et al.* (2011) New Diamond Nanofabrication Process for Hard X-Ray Zone Plates.

Journal of Vacuum Science & Technology B, **29**, Article ID: 06FG031.

<https://doi.org/10.1116/1.3656055>

- [39] Tamura, S., Ohtani, K., Kamijo, N., *et al.* (1996) Influence of Deposition Parameters on Layer Structure of Ag/C Multilayer Zone Plates for Use in Hard X-Ray Region. *Thin Solid Films*, **281-282**, 243-245. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08642-7](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08642-7)
- [40] Tamura, S., Murai, K., Kamijo, N., *et al.* (2000) Focusing Efficiency of a Multilayer Fresnel Zone Plate for Hard X-Ray Fabricated by DC Sputtering Deposition. *Vacuum*, **59**, 553-558. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(00\)00315-8](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(00)00315-8)
- [41] Kamijo, N., Suzuki, Y., Takano, H., *et al.* (2003) Microbeam of 100 keV X Ray with a Sputtered-Sliced Fresnel Zone Plate. *Review of Scientific Instruments*, **74**, 5101-5104. <https://doi.org/10.1063/1.1614882>
- [42] Mayer, M., Keskinbora, K., Grevent, C., *et al.* (2013) Efficient Focusing of 8 keV X-Rays with Multilayer Fresnel Zone Plates Fabricated by Atomic Layer Deposition and Focused Ion Beam Milling. *Journal of Synchrotron Radiation*, **20**, 433-440. <https://doi.org/10.1107/s0909049513006602>
- [43] Mayer, M., Grevent, C., Szeghalmi, A., *et al.* (2011) Multilayer Fresnel Zone Plate for Soft X-Ray Microscopy Resolves Sub-39 nm Structures. *Ultramicroscopy*, **111**, 1706-1711. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2011.09.003>
- [44] Sanli, U.T., Jiao, C.G., Baluktsian, M., *et al.* (2018,) 3D Nanofabrication of High-Resolution Multilayer Fresnel Zone Plates. *Advanced Science*, **5**, Article ID: 1800346. <https://doi.org/10.1002/advs.201800346>
- [45] Eberl, C., Döring, F., Liese, T., *et al.* (2014) Fabrication of Laser Deposited High-Quality Multilayer Zone Plates For hard X-Ray Nanofocusing. *Applied Surface Science*, **307**, 638-644. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.089>
- [46] Yasumoto, M., Tamura, S., Kamijo, N., *et al.* (2012) Microstructure of Multilayer Fresnel Zone Plate for X-Ray Focusing. *Physics Procedia*, **32**, 157-160. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.534>
- [47] Tamura, S., Yasumoto, M., Kamijo, N., *et al.* (2006) New Approaches to Fabrication of Multilayer Fresnel Zone Plate for High-Energy Synchrotron Radiation X-Rays. *Vacuum*, **80**, 823-827. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.11.004>
- [48] Tamura, S., Yasumoto, M., Kamijo, N., *et al.* (2009) Multilevel-Type Multilayer X-Ray Lens (Fresnel Zone Plate) by Sputter Deposition. *Vacuum*, **83**, 691-694. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2008.04.046>
- [49] Tamura, S., Yasumoto, M., Kamijo, N., *et al.* (2010) Quasi-Blazed Type Multilayer Zone Plate for X-Rays. *Vacuum*, **84**, 578-580. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.03.037>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-086X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: nat@hanspub.org