

中子反射技术及其在薄膜材料研究中的应用

李天富, 陈东风, 刘蕴韬

(中国原子能科学研究院 核物理研究所, 北京 102413)

摘 要: 中子反射技术作为薄膜材料结构和性能表征手段之一, 目前得到了广泛的应用, 尤其是在磁性薄膜和有机薄膜等研究领域的某些方面更有其不可替代的作用。将根据中子反射技术的特点, 简单介绍其基本原理和实验技术方法, 以及在某些方面的研究优势, 并列举一些在聚合物、生物、磁性等领域的典型应用实例, 为想要了解和使用该技术的科研人员提供有益的帮助。

关键词: 中子反射; 薄膜材料; 研究与应用

中图分类号: O571.56 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2009)12-0006-04

Neutron Reflectometry and Its Application in Studies of Thin Films

LI Tianfu, CHEN Dongfeng, LIU Yuntao

(Department of Nuclear Physics, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Neutron reflectometry (NR) has been widely used in characterizing the structure and property of thin films, and it plays an indispensable role in studies of magnetic and organic thin films especially. The basic principles, the experimental methodology and the advantages of NR in some research are briefly introduced. Some typical examples of its applications in fields of polymer science, biology and magnetism are given.

Key words: neutron reflectometry; thin films; research and application

1 前 言

中子反射技术是通过测量界面薄膜材料对中子的反射分析获知界面处 0.5 ~ 500 nm 尺度范围内结构成分等信息的先进材料表征技术。由于中子具有电中性、有磁矩、对同位素灵敏、深穿透等独特优势, 自 20 世纪 80 年代中子反射技术被应用于薄膜及界面的微观结构研究以来^[1], 其应用范围逐渐扩大, 已经在聚合物、生物、磁性等热点学科领域发挥着不可替代的作用。随着中子反射技术的需求逐渐增加, 这种技术正在被更多的研究人员了解和使用, 其仪器性能也得到了不断的改进和完善。

目前, 世界上仅有约 40 台中子反射谱仪, 主要分布在研究用反应堆中子源和散裂中子源^[2-3]。我国虽然尚无可用的反射谱仪, 但是在中国原子能科学研究院在的中国先进研究堆上正建设一台 中子反射谱仪^[4], 同

时, 中国散裂中子源也计划建设一台反射谱仪。这些谱仪的建成运行将为国内的科研工作者提供这一先进独特的界面和薄膜表征手段, 促进相关科学研究工作的开展。

本文首先介绍中子反射的独特点, 并简单介绍中子反射的原理和实验技术, 最后列举典型的应用实例, 说明中子反射技术独特先进性及其应用范围。

2 中子反射谱仪的特点

与 X 射线反射技术相比, 中子反射具有一些独特的优点, 这些优点使得其与 X 射线反射技术互补, 成为薄膜和界面研究的强有力工具。

中子与原子核相互作用, 散射长度随原子序数的变化见图 1^[5]。中子能够区分氢和氘, 因此可以利用同位素替代, 实现反差变化方法或者特定结构的标识, 特别适合软物质薄膜或水溶液界面的研究。另外, 中子还能够区分近邻元素, 例如铁和锰; 具有对轻元素(碳, 氢, 氮, 氧)灵敏等特点非常适合用于研究有机材料。

中子有磁矩, 能够被极化, 能用以获知薄膜结构和磁信息。非常适合磁性薄膜或多层膜的研究。

中子不带电, 具有很强的穿透力, 能用于材料内部

收稿日期: 2009-10-28

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2010CB833101)资助

通信作者: 刘蕴韬, 男, 1972 年生, 博士, 研究员

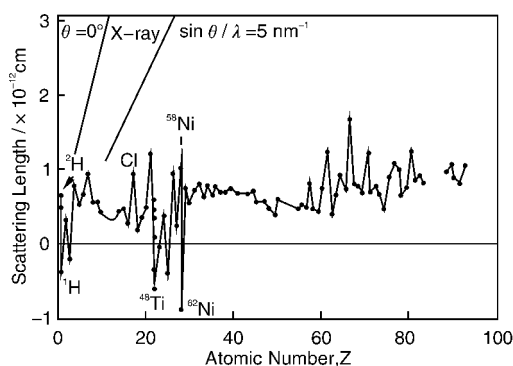


图 1 中子与 X 射线的散射长度随原子序数的变化

Fig. 1 Coherent scattering length of neutron and X-ray as a function of atomic number

界面研究。中子能够穿透较厚的硅、石英、蓝宝石和铝等材料而衰减很少。这些材料非常适合用作薄膜生长的衬底或者样品环境设备的中子窗。

与同步辐射 X 射线相比，中子不易对生物、有机等实验样品产生辐射损伤。

当然，尽管人们不断改进技术，建设更高通量的中子源，目前中子源的通量明显低于通常 X 射线源，因此中子反射通常所需实验测量时间要长，分辨率也相对低。尽管如此，由于中子上述诸多优点，中子反射技术常常能成为很多科学研究的必备手段。

3 基本原理和实验技术

3.1 基本原理

薄膜和物质表面界面对冷中子在小角度的反射取决于表面下物质的结构和成分。测量分析反射角与入射角相同时(镜反射)中子反射率随角度的变化，可获知材料沿着垂直于表面方向的结构变化和成分分布。中子反射技术是通过测量物质界面或薄膜材料对中子的反射率 R 随散射矢量 Q ($Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$, 其中 θ 为入射束或者反射束与样品表面的夹角, λ 为中子束的波长)的变化, 分析获知其成分分布和结构性质。实际上, 镜面中子反射依赖于散射长度密度(ρ)随深度 z 的变化, ρ 是材料内不同同位素密度与其相干散射长度乘积的和。分析反射率曲线 $R(Q)$, 可以获知 ρ 随深度 z 的变化, 如图 2 所示^[6]。因此, 中子反射可以用以获知成分、结构随深度分布, 以及界面粗糙度等信息。通常可观测的尺度约在 $0.5 \text{ nm} \sim 0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 范围, 精度可达零点几个纳米^[6]。

另外, 中子具有磁矩, 利用极化中子除了可以获知核散射信息外, 还可以获得原子的磁矩及其排列等信息^[7]。

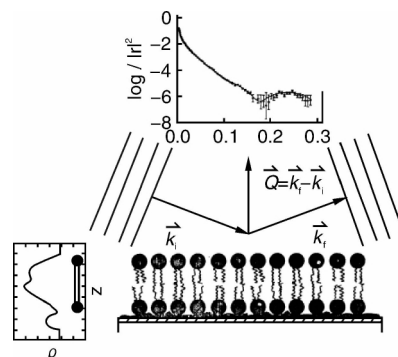


图 2 中子反射原理示意图

Fig. 2 Schematic representation of principle of neutron specular reflection

3.2 中子反射实验技术

反应堆中子源上的反射谱仪通常采用固定波长扫描角度的方法测量反射率随散射矢量的变化关系。通常中子反射仪的构造如图 3 所示, 主要部件包括中子单色器、狭缝准直系统、样品台、探测器等, 若要进行极化中子反射测量, 则还需要中子极化器等, 当然谱仪还需要有运动控制系统和必要的屏蔽等。通过测量样品对单色中子束在不同角度的反射, 获得反射率曲线 $R(Q)$ 。

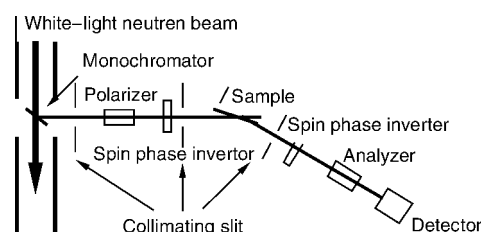


图 3 典型的反应堆中子源上中子反射谱仪结构示意图

Fig. 3 Typical structure of neutron reflectometer on reactor source

近几年, 中子反射技术不断发展, 主要工作集中在提高中子束强度以缩短测量时间并改善仪器分辨率, 同时还努力发展非镜反射以及掠入射衍射等技术^[8-9]。在数据的分析处理上, 发展了非基于模型的新方法^[10], 同时相关软件不断发展完善。

4 中子反射技术的应用

应用中子反射技术开展的科学研究众多^[7,10-14]。中子所具有的独特优点使得其应用主要集中在在聚合物薄膜、生物膜、磁性薄膜等领域, 下面列举几个有代表性的应用实例。

4.1 聚合物薄膜

人们利用中子反射技术开展了大量有关聚合物薄膜的研究, 研究内容主要集中在聚合物表面和界面性质、

聚合物薄膜的结构、聚合物的互扩散等^[12-13]。

双嵌段共聚物(Diblock Copolymer)是由两种单体组成的链段末端连接而成,这种共聚物在对称破缺的界面处会形成不同的微观结构和有序转变。由于可以选用制备一种链段氘代而另一链段为非氘代的样品,中子反射非常适合这一体系的研究。Kruger 等^[14]研究了 PEP/PEE 共聚物,观测到不论聚合物薄膜内部有序与否,聚合物/空气和聚合物/衬底界面处都形成有序的微观结构的有趣现象。这里利用氘代技术进行反差变化测量,从而实现对材料某种特定成分的观测,是其他方法难以实现的。

4.2 生物膜

利用中子反射研究生物膜正逐渐成为一个新的热点,而且目前已从单纯研究单层或双层磷脂膜,发展到研究生物大分子与生物膜的相互作用等一些更为复杂和重要前沿课题^[14-15]。

Vacklin 和 Thomas^[16]等人利用中子反射研究了水解磷脂酶 PLA2 与磷脂双层膜的相互作用。磷脂可以从溶液中自组装到固体衬底表面形成模拟的生物膜。利用重水作溶剂,反射率能灵敏地反映磷脂酶的分布情况,而利用氘代磷脂,PLA2 酶在界面处的含量和分布就可以被确定。利用猪胰腺的水解磷脂酶研究了 DOPC 的水解,DOPC 是一种典型的生物膜磷脂,能形成双层膜。图 4 给出了加入 PLA2 之后的反射率随散射矢量的变化^[17],分析反射率曲线,得出了酶在其起催化作用时的分布以及生物膜结构的变化。图 5 是根据图 4 中子反射率曲线和拟合结果建立的 DOPC 生物膜和 PLA2 酶相互作用模型。而获知的这类重要信息在基因和药物传递等方面具有潜在的应用价值。同样,这里利用了中子对氢、氘同位素的灵敏性,获得了其他方法难以获知的信息。

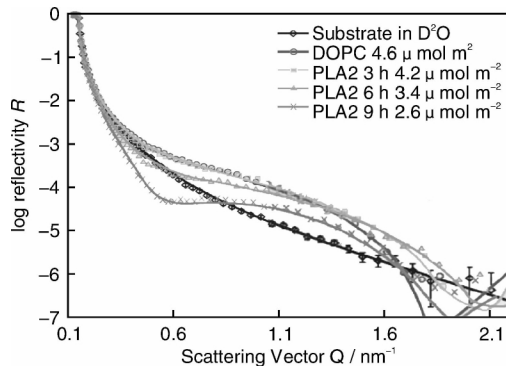


图 4 DOPC 生物膜与 PLA2 酶相互作用的中子反射率曲线和拟合结果

Fig. 4 $R(Q)$ curves and fitting results of interaction between DOPC bio-membrance and PLA2 enzyme

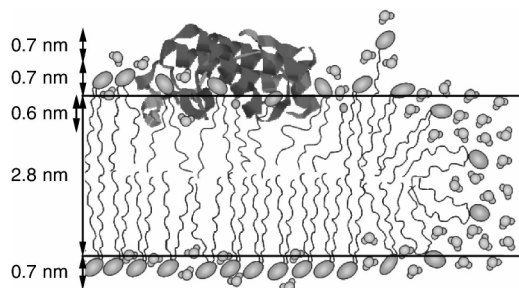


图 5 根据图 4 中子反射曲线建立的 DOPC 生物膜与 PLA2 酶相互作用模型

Fig. 5 Model of interaction between DOPC bio-membrance and PLA2 enzyme built from figure 4

4.3 磁性薄膜

当前,人们不断追求更高密度磁存储技术,磁性薄膜与多层膜的研究就变得十分重要。与提供样品平均信息的其它磁测量技术不同,极化中子反射能提供样品中核和磁散射长度密度分布,因此对具有铁磁、反铁磁、螺旋结构特点的周期非常敏感^[7]。利用极化中子可以研究磁薄膜与多层膜的磁结构(如磁化强度、磁矩取向的分布、磁相干长度、磁相变等)、超薄磁薄膜的表面磁性和各向异性、超导体中的磁穿透深度等。目前,极化中子反射在磁薄膜、超晶格等的微观磁结构研究中占有举足轻重的地位,也获得了很多重要的研究成果^[17-18]。

Liu 等较系统地利用极化中子反射研究了钒衬底上生长的铁薄膜,获得了界面处铁原子的磁矩及其随温度的变化等重要信息。图 6 为其中的一组实验结果^[19]。可以看出,不同自旋取向的中子反射率曲线的差别明显,而这一差别源于铁层的磁矩,反映了极化中子反射对薄膜磁性测量的灵敏性。磁性多层薄膜中的巨磁电阻效应(GMR)是近年来的研究热点,极化中子反射在其中发挥重要作用^[20]。

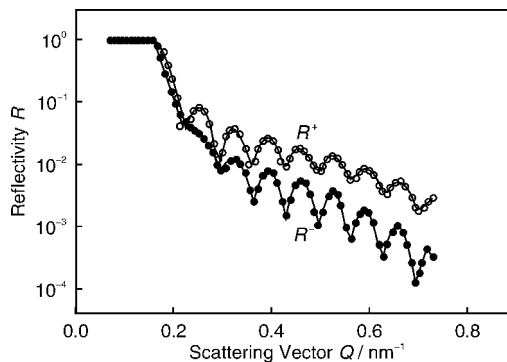


图 6 铁薄膜的极化中子反射率曲线

Fig. 6 Polarized neutron reflectivity curves of thin Fe film

5 结 语

中子反射技术是一种薄膜材料和界面科学研究的先进独特的手段,在某些方面具有其他手段无法替代的独特优势。其应用范围广阔,尤其适合聚合物、生物膜和磁性薄膜或多层膜等方面的研究,帮助人们深入研究众多科学问题,取得了很多重要的研究成果。中子反射技术还将不断发展,为相关科学研究提供更强有力的支持。

参考文献 References

- [1] Felcher G P. Neutron Reflection as a Probe of Surface Magnetism [J]. *Phys Rev B*, 1981, 24: 1 595 - 1 598.
- [2] http://material.fysik.uu.se/Group_members/adrian/reflect.htm.
- [3] <http://www.neutron.anl.gov/facilities.html>.
- [4] Chen D F, Liu Y T, Gou C, et al. Development of Neutron Scattering on 60 MW Research Reactor in CIAA[J]. *Physica B*, 2006, 385/386: 966 - 967.
- [5] Wang Fangwei(王芳卫), Yan Qiwei(严启伟), Liang Tiajiao(梁天骄), et al. 中子散射与散裂中子源[J]. *Physica(物理)*, 2005, 34(10): 731 - 733.
- [6] Majkrzak C F. Neutron Reflectometry Studies of Thin Films and Multilayered Materials[J]. *Acta Physica Polonica A*, 1999, 96: 81 - 83.
- [7] Ankner J F, Felcher G P. Polarized-Neutron Reflectometry[J]. *J Magn Magn Mater*, 1999, 200: 741 - 754.
- [8] Ott F, Menelle A, Cubitt R. "D17 Update" <http://www.ill.fr/YellowBook/D17/D17web/>.
- [9] Hamilton W A, Butler P D, Baker S M, et al. Shear Induced Hexagonal Ordering Observed in an Ionic Viscoelastic Fluid in Flow Past a Surface[J]. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2 119 - 2 121.
- [10] Majkrzak C F, Berk N F, Kueger S, et al. First-Principles Determination of Hybrid Bilayer Membrane Structure by Phase-Sensitive Neutron Reflectometry[J]. *Biophys J*, 2000, 79: 3 330 - 3 335.
- [11] Penfold J, Thomas R K. The Application of the Specular Reflection of Neutrons to the Study of Surfaces and Interfaces[J]. *J Phys Condens Matter*, 1990(2): 136 - 138.
- [12] Russell T R. X-Ray and Neutron Reflectivity for the Investigation of Polymers Mater[J]. *Sci Rep*, 1990(5): 171 - 174.
- [13] Foster M D, Sikka M, Singh N, et al. Structure of Symmetric Polyolefin Block Copolymer Thin Films [J]. *J Chem Phys*, 1992, 96: 8 605 - 8 6058.
- [14] Kueger S. Neutron Reflection from Interfaces with Biological and Biomimetic Materials[J]. *Curr Opin Coll & Int Sci*, 2001(6): 111 - 117.
- [15] Penfold J. Neutron Reflectivity [J]. *Langmuir*, 2009, 25: 3 919 - 3 923.
- [16] Vacklin H V, Thomas R K, Tiberg F, et al. Phospholipase A2 Hydrolysis of Supported Model Membranes[R]. *ISIS Annual report*, 2004.
- [17] Land J A C, Vaz C A F. Ultrathin Magnetic Structures III, Springer[J]. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2005, 253: 118 - 121.
- [18] Vaz C A F, Bland J A C, Lauhoff G. Magnetism in Ultrathin Film Structures[J]. *Rep Prog Phys*, 2008, 71: 056 501 - 056 504.
- [19] Liu Y T, Fritzsche H, Hauschild J, et al. Polarized Neutron Reflectometry Study of Thin Fe Films Prepared on V(100)[J]. *Physica B*, 2004, 350: 225 - 227.
- [20] Majkrzak C F. Neutron Scattering Studies of Magnetic Thin Films and Multilayers[J]. *Physica B*, 1996, 221: 342 - 345.

书 讯

《钛：天与地的儿子》征订启事

《钛：天与地的儿子》一书于2009年11月正式出版了。这是我国第一本以散文文体“说”钛及钛合金推广应用的科普性读物。作者潘廷祥现为遵义钛业员工、《中国有色金属报》驻企记者、贵州省作家协会会员。作者以广阔的视野、贴近生活的笔触和优美智慧的语言向人们娓娓述说着钛的历史、成长、用途和未来,展示着钛的优异性能和芳香,让你在一个个故事中感受钛的无穷魅力。

该书由人民邮电出版社出版,定价30元。

邮购地址:西安市未央路96号

《钛工业进展》编辑部

邮编:710016

联系人:王运锋 黄淑梅

电话:029-86224484

传真:029-86279984