

原子层沉积法制备 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜

赵慧斌, 李艳丽, 张 贺, 牛 耕, 韩 立

(中国科学院电工研究所, 北京 100190)

摘 要: X 射线多层膜可实现特定波长 X 射线的高效反射, 是获得单色 X 射线的一种重要元件。由于 X 射线的波长短, 多层膜的周期厚度通常为纳米量级, 高精度膜厚控制的原子层沉积(ALD)法是制备 X 射线多层膜的一种有效方法。对于常用的 0.154 nm X 射线, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种有效的多层膜材料组合, 为进一步研究 ALD 法制备的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜的特性, 探索多层膜的应用, 利用 ALD 法制备了周期厚度 3.8 nm、周期数 60 的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜, 表征结果显示: 多层膜为非晶薄膜, 表面粗糙度为 0.77 nm, 膜层间的界面清晰, 周期厚度的最大偏差为 0.11 nm, 多层膜的 X 射线(0.154 nm)最高反射率约为 45%。将 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜应用于 X 射线衍射仪中, 测试同一硅粉样品, 测试结果显示: 安装多层膜后, 衍射谱的背底强度降低, 且未见杂峰, 展现出 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜的应用潜力。

关键词: X 射线; 氧化铪/氧化铝多层膜; 原子层沉积; 衍射仪

中图分类号: O434.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)04-0958-07

网络出版时间: 2025-03-19



X 射线多层膜是一类重要的 X 射线单色化元件, 一般是由 2 种薄膜交替组成, 通过 Bragg 衍射, 多层膜可实现特定波长 X 射线的高效反射^[1], 获得纯净的单色 X 射线。与晶体单色化元件相比, 多层膜的周期厚度可变, 可适用于不同能量的 X 射线, 且多层膜获得的 X 射线能量带宽比晶体大 1~2 个数量级, 能够提供更高的光子通量^[2-4]。目前, X 射线多层膜已广泛应用于同步辐射装置中, 用于 X 射线成像^[5], X 射线小角散射^[6]等。

由于 X 射线波长很短, 为实现在较大掠射角下 X 射线的高效反射, 多层膜的周期厚度仅为几纳米, 因此, 具备高精度膜厚控制的镀膜方法是制备 X 射线多层膜的必要条件。目前, 制备 X 射线多层膜的主要方法是磁控溅射^[7-9], 但埃量级的膜厚控制难度较大, 原子层沉积(ALD)方法因其特殊的薄膜生长过程, 可实现单原子层厚度薄膜在基底上的均匀生长^[10-11], 天然具有埃量级的膜厚控制精度, 在制备小周期厚度多层膜方面具有独特的优势。本课题组之前的研究结果显示, 对于波长 0.154 nm 的 X 射线,

$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 是一种有效的多层膜材料组合^[12], X 射线具有较高的反射率^[13-14]。

此外, 对于小周期厚度的多层膜, 薄膜的结晶状态对薄膜间的扩散宽度和界面粗糙度影响很大^[9], 主要是因为当结晶薄膜的厚度减小到晶粒尺寸时, 薄膜的连续性变差, 表面粗糙度变大, 基于此, 非晶薄膜有望减小多层膜间的扩散宽度和界面粗糙度, 因此, 本工作主要研究非晶多层膜的特性。之前相关的研究结果表明^[12, 15]: 对于 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜, 占空比(HfO_2 厚度与周期厚度的比值)为 0.4~0.5 时, 衍射效率高, 且周期厚度约为 4 nm、周期厚度为 60 时, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜具有应用价值。为进一步研究 ALD 法制备的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜的特性, 探索多层膜的应用, 本工作利用 ALD 法制备了周期厚度为 3.8 nm、占空比为 0.4 的非晶 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜, 并将其安装在 X 射线衍射上, 测试分析了安装多层膜前后 X 射线衍射谱的变化。首先, 根据 ALD 设备腔室的结构, 利用 Fluent 工具仿真气体在腔室内的流通, 分析稳态时气体的

收稿日期: 2024-10-22。 修订日期: 2024-11-07。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFF0723802); 国家自然科学基金(12104454); 中国科学院电工研究所基金(E1554404)。

第一作者: 赵慧斌(1980—), 男, 博士, 副研究员。

通信作者: 李艳丽(1988—), 女, 博士, 助理研究员;

牛 耕(1990—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2024-10-22. Revised date: 2024-11-07.

First author: ZHAO Huibin (1980—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zhaohb@mail.iee.ac.cn

Correspondent author: LI Yanli (1988—), female, Ph.D., Research Assistant.

NIU Geng (1990—), male, Ph.D., Research Assistant.

E-mail: liyanli@mail.iee.ac.cn; niug825@mail.iee.ac.cn

流速分布;其次,利用 ALD 法制备 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜,并对其表面粗糙度、厚度均匀性、微结构和 X 射线反射率进行表征;最后将多层膜安装在 X 射线衍射仪上测试硅样品的衍射谱,结果显示:安装多层膜后,衍射谱质量有所提升,展现出 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜的应用潜力。

1 实验

1.1 Fluent 仿真

制备 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X 射线多层膜的 ALD 设备为嘉兴科民 T-ALD 150D 型 ALD 系统,其样品腔为扁平的圆柱体,高度为 9 mm,直径为 203 mm,进气口和出

气口分布在腔室两侧,共有 14 个进气口,27 个出气口,腔室结构如图 1a 所示。由于 ALD 是一种气相化学反应过程,2 种或多种反应前驱体交替通入腔室,只有前驱体在目标基底上充分吸附、反应才能获得厚度均匀的薄膜。因此,在镀膜前,根据腔室的结构,利用 Fluent 工具,对气体在腔室内的流动进行了稳态仿真。仿真过程中,基于质量守恒、动量守恒等方程^[16-18],选择基于压力的求解器,气体设置为载气氮气(密度 1.136 kg/m^3),边界条件的设置如表 1 所示。图 1b 和图 1c 为稳态时气体在腔室内的流线和速度矢量分布图,气体在腔室内的流速分布均匀,表明该腔室适于制备厚度均匀的薄膜。

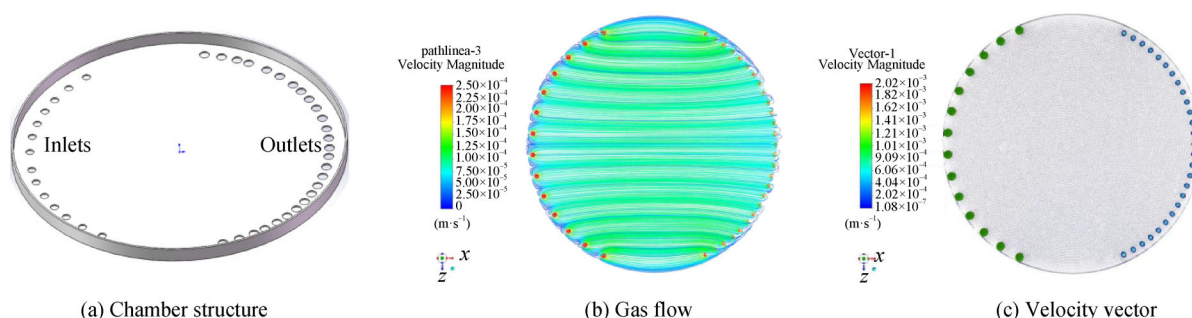


图1 Fluent稳态仿真结果

Fig. 1 Fluent steady-state simulation results

表1 边界条件

Table 1 Boundary condition

Boundary condition	Value
Inlet	0.001 m/s
Outlet	26 Pa
Temperature	150 °C

1.2 制备工艺

利用 ALD 法制备 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜的过程中, HfO_2 和 Al_2O_3 所用的金属源前驱体分别是南京爱牟源科学器材有限公司的 $\text{Hf}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$ (TDMAH) 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ (TMA),纯度为 99.9999%,氧源是去离子水,载气是纯度 99.999% 的氮气,多层膜生长在 2 寸单晶硅片上,生长时硅片置于腔室中间区域。薄膜生长过程中,TDMAH 源被加热至 75°C ,腔室上下底板加热温度为 150°C ,压强为 26 Pa,管路温度设置为 120°C 。 HfO_2 的 1 个循环过程如下:通入 TDMAH 0.02 s,反应 10 s,氮气吹扫 40 s,通入去离子水 0.03 s,反应 10 s,氮气吹扫时间 40 s。 Al_2O_3 的 1 个循环过程如下:通入 TMA 0.015 s,氮气吹扫 30 s,通入去离子水 0.02 s,氮气吹扫时间 30 s。根据之前的试验,该生长条件下, HfO_2 、 Al_2O_3 每个循环的生长厚度分别约为 0.12 nm 和 0.09 nm。周

期厚度 3.8 nm 的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜,每个周期中 HfO_2 、 Al_2O_3 的循环数分别设置为 12 和 18,总周期数为 60。

1.3 表征方法

多层膜的表面三维轮廓是通过 Bruker ICON2-SYS 型原子力显微镜(AFM)获得,并利用 NanoScope Analysis 数据处理软件分析多层膜的表面粗糙度;多层膜的微结构利用赛默飞 Talos F200s G2 型透射电子显微镜(TEM)观察,数据分析所用软件为 Digital Micrograph;多层膜的 X 射线反射率是利用 Bruker D8 Discover 型 X 射线衍射仪测得,X 射线的波长为 0.154 nm,利用 IMD 软件对测得的反射率数据进行拟合,得到多层膜的 X 射线一级衍射效率;多层膜安装的 X 射线衍射仪为丹东奥龙射线集团的 AL-Y3500 型衍射仪,安装多层膜前后的光路示意图如图 2 所示。安装前,X 射线源出射的 X 射线经过准直器和狭缝后直接照射在样品上;安装后,X 射线源出射的 X 射线经过狭缝和多层膜反射后再照射在样品上。安装前后,测试同一硅粉样品,测试中,多层膜的尺寸为 $20 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$,Slit 1 和 Slit 2 为 1° ,Slit 3 为 0.3 mm,X 射线源工作电压和电流分别是 40 kV、40 mA。

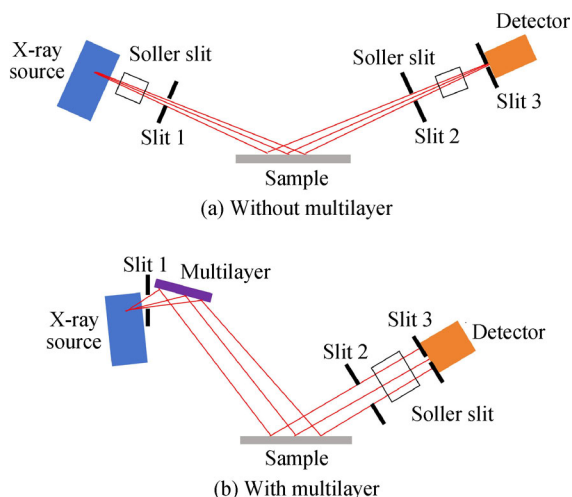


图2 X射线衍射仪光路示意图

Fig. 2 The diagram of beam path in X-ray diffractometer

2 结果与讨论

2.1 多层膜的表面粗糙度和微结构

图 3 为 AFM 测得的多层膜和基底硅片的表面形貌照片, 区域大小为 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$, 经 NanoScope Analysis 分析, 多层膜的表面粗糙度(R_q)分别为 $0.89\ \text{nm}$, 与之前报道的周期厚度 $3.44\ \text{nm}$ 的多层膜粗糙度 $R_q=0.9\ \text{nm}$ 相差不大^[15], 硅片的 R_q 为 $0.5\ \text{nm}$ 。由图 3 可见, 多层膜表面有一些凸起的位置, 即图 3 中散布的白色亮点, 结合薄膜的生长过程分析, 这些“凸起”是来自 ALD 腔室内表面沉积的薄膜在降温过程中脱落, 未被完全吹扫干净, 残留在多层膜表面, 通过清理腔室, 可改善多层膜的粗糙度。图 3c 为清理腔室后多层膜的表面形貌, 可见表面无白色亮点, 粗糙度降至 $0.77\ \text{nm}$ 。

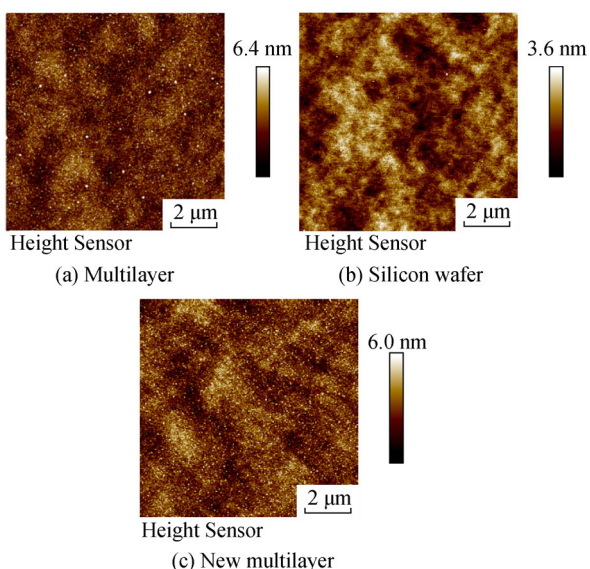


图3 AFM照片

Fig. 3 AFM images

图 4 所示为 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜截面的 TEM 照片, 从图 4a 和图 4b 中可以清晰看到多层膜的层状结构, 且 HfO_2 和 Al_2O_3 薄膜间的界面清晰, 图 4c 为采集的能谱图, 可以看出主要元素是 O、Al 和 Hf 元素, 还有少量的 Mo, 其来自于制备 TEM 样品时 Mo 载网的污染。

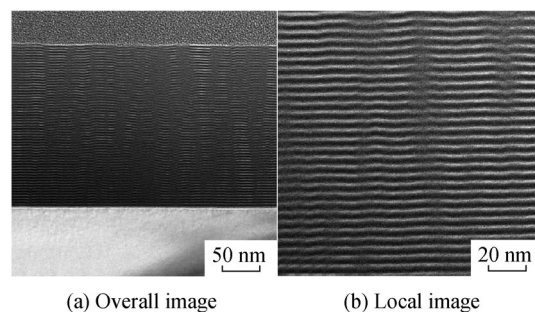


图4 多层膜的TEM分析

Fig. 4 TEM images and result of multilayer

图 5 为多层膜和硅基底的局部放大照片以及多层膜部分的快速 Fourier (FFT) 变换照片, 在图 5a 中多层膜部分并没有观察规则的晶格条纹, 图 5b 中也没有斑点^[19], 这证实了 HfO_2 和 Al_2O_3 薄膜呈现为非晶态。

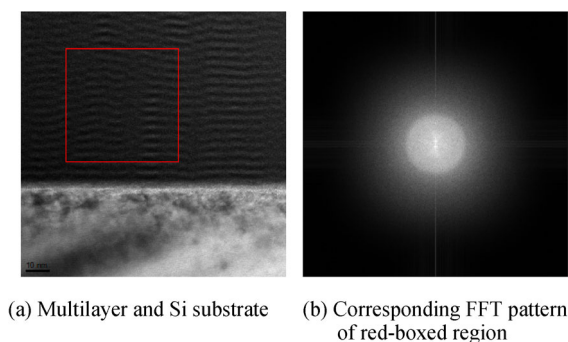


图5 多层膜的TEM照片

Fig. 5 TEM images

2.2 多层膜的周期厚度均匀性及 X 射线反射率

为分析多层膜的厚度均匀性, 依次选取硅片上多层膜的 9 个位置测试 X 射线的反射率, 测试点位置如图 6a 所示, 编号记为 P1~P9, 其中 P1 位于硅片的中心、P2~P5 靠近硅片半径的 1/2 处, P5~P9 靠近硅片的边沿位置, 9 个位置对应的 X 射线反射率结果如图 6b 所示。由图 6b 可见, P1~P9 位置处一级衍射峰的角度位置略有差别, 范围为 $1.18^\circ \sim 1.21^\circ$, 由 Bragg 衍射公式可知, 多层膜的周期厚度不同, 偏差最大的 2 个位置是 P1 和 P3 处的周期厚度分别是 3.91、3.80 nm, 即多层膜周期厚度最大与最小值的差为 0.11 nm, 导致厚度偏差的原因是由于镀膜过程中, 前驱体在硅片上吸附的微小差别所致。

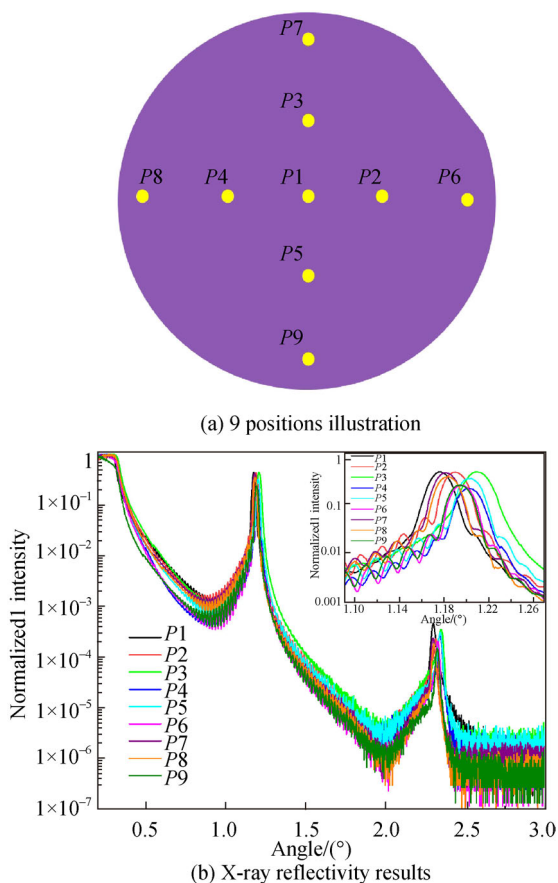


图6 X射线反射率测试
Fig. 6 X-ray reflectivity measurement

P1 和 P3 位置的反射率测试结果和 IMD 拟合结果如图 7 所示。拟合过程中, 采用双层模型, Genetic 算法, 拟合多层膜的周期厚度和每种薄膜的厚度, 从拟合结果中得到 0° 时 X 射线的强度, 并以此强度为 1, 从而得到一级衍射峰的值, 即为一级衍射效率。经分析, 一级衍射效率约为 45%, 占比为 0.4。

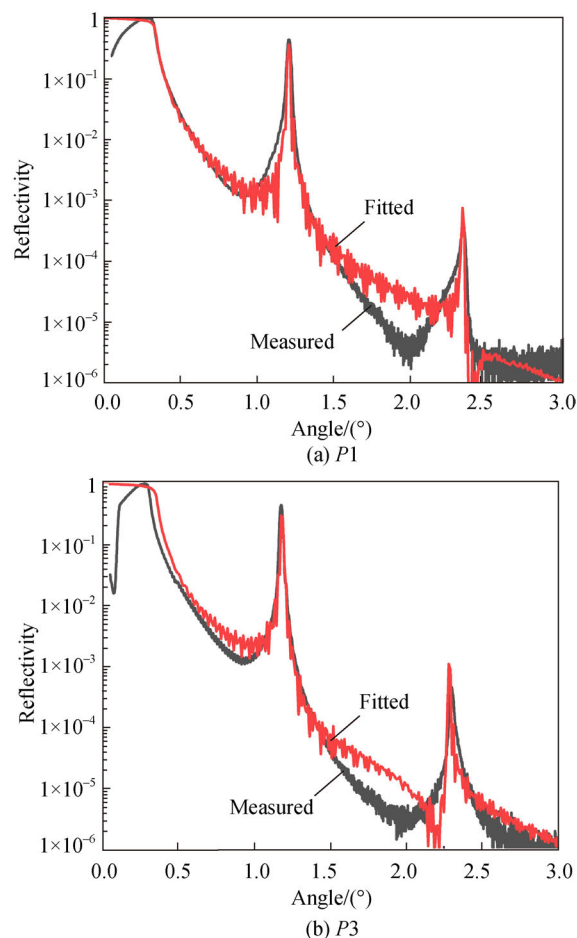


图7 X射线反射率测量和拟合结果
Fig. 7 Measured and fitted X-ray reflectivity

2.3 X 射线衍射谱

为方便将多层膜安装在 X 射线衍射仪上, 多层膜按 $20\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 进行切割, 按照图 2 所示的光路图安装并调整多层膜的位置。安装多层膜前后硅粉的衍射谱结果如图 8 所示。图 8a 为 JCPDS 27-1402 中硅粉的 X 射线衍射谱和多层膜安装前后谱线的对比, 图 8b 为 $20^\circ \sim 30^\circ$ 之间的局部放大图。为进一步研究谱强度与杂峰的关系, 未安装多层膜时, 通过改变 X 射线源的功率, 获得的高强度和低强度的硅粉衍射谱, 如图 8c 所示。

由图 8a 可见, 安装多层膜后, 谱中的衍射峰位与卡片中的峰位一致, 未安装多层膜的谱线, 除了与库中一致的峰位外, 还有较多的杂峰。分析其原因, 未安装多层膜时, 照射在样品上的 X 射线包括高强度的 Cu 特征 X 射线、其他杂散能量 X 射线以及较低强度的韧致辐射组成, 衍射谱是所有 X 射线作用的结果, 杂散能量 X 射线的衍射峰会使得谱线中出现影响结果分析的干扰峰。安装多层膜后,

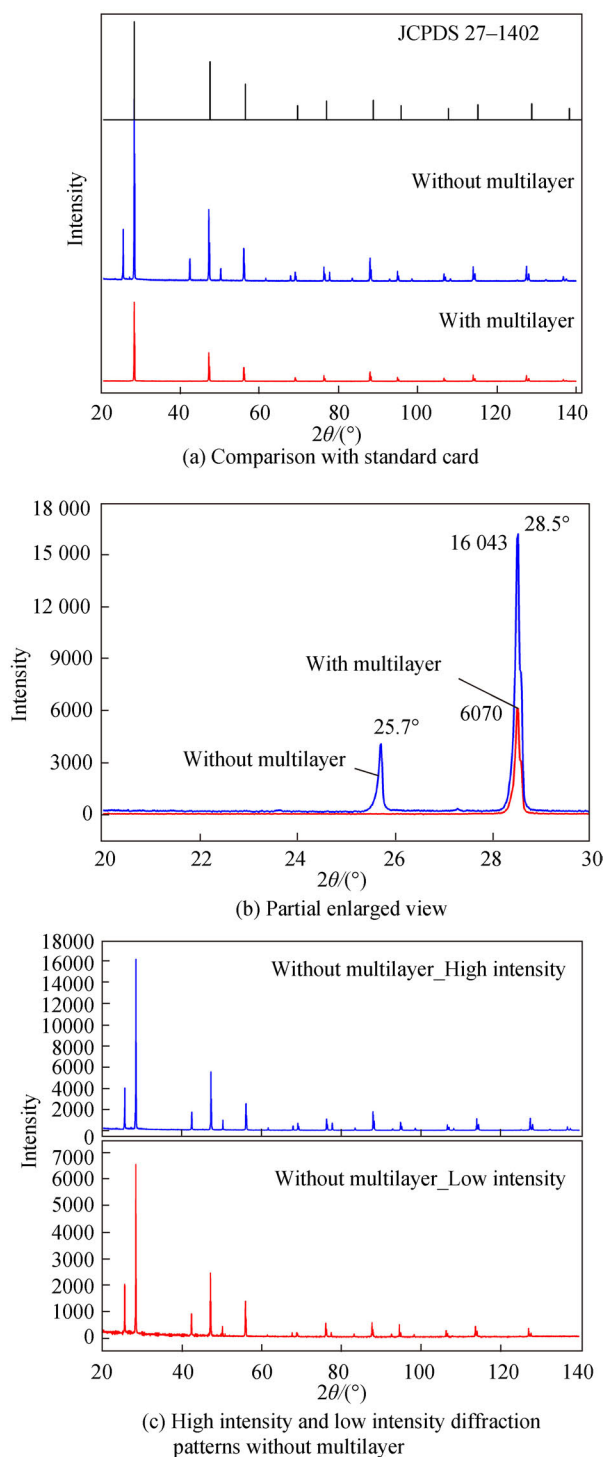


图8 安装多层膜前后硅粉的衍射谱

Fig. 8 Diffraction pattern of Si powder without and with installing multilayer

照射在样品上的为较纯净的 $\text{Cu K}\alpha$ 特征 X 射线, 基本无干扰峰。以图 8b 为例, $2\theta=28.5^\circ$ 衍射峰对应卡片库中硅粉的(111)取向, d 值为 0.3135 nm , 利用 Bragg 衍射公式 $2d\sin(\theta)=n\lambda$ 计算可知, 该峰是 $\text{Cu K}\alpha$ 线 0.154 nm 的衍射峰, 将 $d=0.3135\text{ nm}$ 和 $2\theta=25.7^\circ$ 带入 Bragg 衍射公式中计算可得 $\lambda=0.139\text{ nm}$, 为 Cu

$\text{K}\beta$ 线, 因此该峰是 $\text{Cu K}\beta$ 线的衍射峰。此外, 由图 8b 可见, 安装多层膜后谱线的背底强度也更低一些, 安装前后(111)衍射峰的强度值分别为 16 043 和 6070, 由于狭缝和测试参数一致, 后者与前者的比值可近似看做是多层膜的 X 射线反射率, 经计算, 二者比值为 37.8%, 与上节中测量的 X 射线反射率相差不大, (111)衍射峰的半高宽为 0.1° 。由图 8c 可见, 当 X 射线源的功率降低, 未安装多层膜的硅粉衍射谱峰强度降低至和安装多层膜衍射谱峰强度相似时, 谱中杂峰依然存在。可见, 安装多层膜后, 虽然衍射强度有所降低, 但对于去除衍射谱的杂峰有重要作用。

3 结论

本工作研究了 ALD 法制备的 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜特性, 并探索了多层膜在 X 射线衍射仪的应用, 在制备 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜之前, 对气体在腔室内的流通进行了仿真, 结果表明该 ALD 设备适合制备厚度均匀的多层膜。在此基础上, 制备并测试 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜, 结果显示: 多层膜为非晶薄膜, 表面粗糙度为 0.77 nm , 膜层间界面清晰, X 射线 (0.154 nm) 反射率最高约为 45%, 周期厚度最大偏差为 0.11 nm 。将 $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 多层膜安装在 X 射线衍射仪上, 测试安装前后硅粉的衍射谱, 结果显示: 安装多层膜后谱线质量有所提升, 杂峰基本消失, 背底强度更低, 展现出该多层膜的应用潜力。

参考文献:

- [1] LIDER V V. Multilayer X-ray interference structures[J]. Physics-Uspekhi, 2019, 62(11): 1063–1095.
- [2] RACK A, WEITKAMP T, RIOTTE M, et al. Comparative study of multilayers used in monochromators for synchrotron-based coherent hard X-ray imaging[J]. J Synchrotron Radiat, 2010, 17(4): 496–510.
- [3] RACK A, WEITKAMP T, RIOTTE M, et al. Micro-imaging performance of multilayers used as monochromators for coherent hard X-ray synchrotron radiation[J]. Proceedings of SPIE, 2010, 7802: 78020M.
- [4] 张云学, 黄秋实, 朱一帆, 等. 大尺寸高性能 X 射线双通道多层膜反射镜研制[J]. 光学学报, 2023, 43(2): 273–281.
ZHANG Yunxue, HUANG Qiushi, ZHU Yifan, et al. Acta Opt Sin, 2023, 43(2): 273–281.
- [5] HOSHINO M, UESUGI K, IMAI T. High-energy X-ray micro-laminography to visualize microstructures in dense planar objects[J]. J Synchrotron Radiat, 2023, 30(Pt 2): 400–406.
- [6] HUA W Q, YANG C M, ZHOU P, et al. Time-resolved ultra-small-angle X-ray scattering beamline (BL10U1) at SSRF[J]. Nucl Sci Tech, 2024, 35(2): 36.
- [7] LIU Y, HUANG Q S, QI R Z, et al. Improvement of the microstructure and X-ray performance of ultrathin Ru/C multilayer mirror after high

- temperature treatment[J]. *Coatings*, 2021, 11(1): 45.
- [8] LIU Y, HUANG Q S, QI R Z, et al. Microstructure evolution and hard X-ray reflectance of ultrathin Ru/C multilayer mirrors with different layer thicknesses[J]. *Mater Res Express*, 2021, 8(2): 026401.
- [9] PENG J C, LI W B, HUANG Q S, et al. Microstructure evolution with varied layer thickness in magnetron-sputtered Ni/C multilayer films[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 31522.
- [10] 岳文锋, 颜廷楠, 王大伟. 电介质储能陶瓷薄膜研究进展及改性方法[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(4): 1413–1437.
- YUE Wenfeng, YAN Tingnan, WANG Dawei. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(4): 1413–1437.
- [11] BOTZAKAKI M A, SKOULATAKIS G, XANTHOPOULOS N, et al. Influence of the atomic layer deposition temperature on the structural and electrical properties of Al/ Al_2O_3 /p-Ge MOS structures[J]. *J Vac Sci Technol A Vac Surf Films*, 2018, 36(1): 01A120.
- [12] LI Y L, LU W E, WANG S F, et al. Fabrication of multilayer Fresnel zone plate for hard X-ray microscopy by atomic layer deposition and focused ion beam milling[J]. *Vacuum*, 2023, 209: 111776.
- [13] 吕文思, 吴宏昌, 李艳丽, 等. 基于原子层沉积技术的 X 射线多层膜的制备研究[J]. *光学学报*, 2024, 44(4): 0431002.
- LÜ Wensi, WU Hongchang, LI Yanli, et al. *Acta Opt Sin*, 2024, 44(4): 0431002.
- [14] LI Y L, LV W S, KONG X D, et al. Design of a monocapillary with an inner $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ multilayer to obtain focused monochromatic hard X-rays[J]. *Appl Opt*, 2024, 63(11): 2837–2842.
- [15] LI Y L, LU W E, LV W S, et al. Hard X-ray $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayers fabricated by atomic layer deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2024, 803: 140479.
- [16] 朱明, 汪勇. 大尺寸陶瓷膜原子层沉积过程的 CFD 模拟[J]. *化工学报*, 2016, 67(9): 3720–3729.
- ZHU Ming, WANG Yong. *CIESC J*, 2016, 67(9): 3720–3729.
- [17] MARKOV L K, PAVLUCHENKO A S, SMIRNOVA I P, et al. Study of deposition of Al_2O_3 nanolayers by atomic layer deposition on the structured ITO films[J]. *Semiconductors*, 2023, 57(5): 257–262.
- [18] ZHANG Y C, DING Y Y, CHRISTOFIDES P D. Multiscale computational fluid dynamics modeling of thermal atomic layer deposition with application to chamber design[J]. *Chem Eng Res Des*, 2019, 147: 529–544.
- [19] ZHAO J J, GUO Y N, LI S J, et al. Amorphous-crystalline porous ruthenium selenide as highly efficient electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution[J]. *Chem Eng J*, 2024, 485: 150074.

$\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X-ray Multilayer Prepared of by Atomic Layer Deposition

ZHAO Huibin, LI Yanli, ZHANG He, NIU Geng, HAN Li

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Extended Abstract

Introduction X-ray multilayer enables an efficient reflection of X-rays in specific wavelength, serving as an important optics for obtaining monochromatic X-ray. The period thickness of multilayers typically falls within a nano-scale, and it is generally composed of two kinds of thin films alternately due to the short wavelength of X-ray. The multilayer can realize a high reflection of specific wavelength X-ray based on the Bragg diffraction, yielding a pure monochromatic X-ray. Compared to crystal monochromators, the period of multilayer can be adjusted readily, and the multilayer can be suitable for X-rays with different energies. The energy bandwidth of reflected X-ray obtained by the multilayer is 1–2 orders of magnitude broader than that of the crystals, thus providing a higher photon flux. At present, X-ray multilayer is widely used in synchrotron radiation for applications such as X-ray imaging, and X-ray small-angle scattering. According to the working principle of X-ray multilayer, the period of multilayer is only a few nanometers for the efficient X-ray reflection at a larger grazing angle due to the short wavelength of X-ray. Therefore, the coating method with a high precision thickness control is essential to prepare X-ray multilayer. Magnetron sputtering is the primary preparation method for X-ray multilayers, although achieving a high precision thickness control remains a challenge. Atomic layer deposition (ALD) method can realize uniform growth of single atomic layer thickness film on substrate and the film thickness control is extremely accurate because of the special film growth process. The ALD method has unique advantages in the preparation of small-period multilayer. It is identified that $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is an effective material pair for X-ray multilayer at a wavelength of 0.154 nm and the X-ray reflectivity is acceptable.

Methods To further investigate the properties of $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X-ray multilayer prepared by the ALD and explore its application, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ X-ray multilayer with a period of 3.8 nm and a period number of 60 was prepared by the ALD method. The surface 3D profile of the multilayer was obtained by a model ICON2-SYS atomic force microscope (AFM, Bruker Co., Germany), and the surface roughness of the multilayer was analyzed by a software named NanoScope Analysis. The microstructure of multilayer was determined by a model Talos F200s G2 transmission electron microscope (TEM, Thermo Fisher Scientific Co., USA) with a software named Digital Micrograph. The X-ray reflectivity of the multilayer was measured by a model D8 Discover X-ray diffractometer (XRD, Bruker Co., Germany) at X-ray wavelength of 0.154 nm. A software named IMD was used to fit the measured reflectance data. The fitting was based on a two-layer model, and the structure parameters of multilayer was obtained, including period and duty cycle. The multilayer was also analyzed by a model AL-Y3500 diffractometer (Dandong Aolong Ray Instrument Group Co., Ltd., China). Before the installation of multilayer, the X-rays emitted from the source were directly illuminated on the sample by a collimator. After the installation of multilayer, the X-rays emitted from the ray source were firstly reflected by the multilayer and then irradiated on the

sample. The diffraction patterns before and after installing multilayer were analyzed. This work consisted of three main parts. Firstly, a software named Fluent was used to simulate the gas flow distribution according to the structure of ALD equipment chamber. The results show that the gas flow rate is uniform, indicating that the chamber is suitable for preparing a film with uniform thickness. Secondly, $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayer is prepared by the ALD method, and the surface roughness, period thickness uniformity and X-ray reflectivity are characterized. Finally, the multilayer is installed on the X-ray diffractometer to test the diffraction patterns of a silicon sample. The results show that the quality of the diffraction patterns is improved after the installation of the multilayer.

Results and discussion The characterization results show that the surface root-mean-square roughness of the multilayer is 0.77 nm, the maximum deviation of the period is 0.11 nm and the maximum X-ray (*i.e.*, 0.154 nm) reflectivity of the multilayer is approximately 45%. The multilayer is in an amorphous state, and the interface between two layers is clear and sharp. The XRD pattern of Si powder sample is obtained without and with the $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayer in X-ray diffractometer. The results indicate that the background intensity of the pattern with multilayer reduces, and no diffraction peaks of other X-ray appear. The reason is that the X-rays irradiated on the sample are composed of high-intensity Cu characteristic X-rays, other stray energy X-rays and low-intensity bremsstrahlung radiation when the multilayer is not installed. After the multilayer is installed, the pure Cu $k\alpha$ characteristic X-rays are irradiated on the sample and thus there is basically no interference peak.

Conclusions This work investigated the characteristics of $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayer prepared by the ALD method and explored its application in X-ray diffractometers. The results showed that HfO_2 and Al_2O_3 layers were amorphous with a maximum X-ray (0.154 nm) reflectivity of approximately 45%. The quality of the diffraction patterns after the installation of the multilayer was improved, demonstrating a potential application of the $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ multilayer.

Keywords X-ray; hafnium oxide/aluminum oxide multilayer; atomic layer deposition; diffractometer