

掠出射 X 射线荧光分析方法*

徐清¹ 魏向军^{1,2} 黄宇营¹ 何伟¹

1 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

2 (兰州大学物理科学与技术学院 兰州 730000)

摘要 报道了由中国科学院高能物理研究所自行研制的掠出射 X 射线荧光分析(GEXRF)装置. 掠出射 X 射线荧光分析不仅可以测量薄膜的成分, 而且可确定薄膜的厚度, 密度和化学成分随深度的变化. 利用该装置, 在 X 射线发生器和北京同步辐射装置上, 对硅基体上的金属薄膜(Ni, Ni/Ti)和砷化镓晶体进行了掠出射 X 射线荧光分析. 所得结果表明, 掠出射 X 射线荧光分析是一种分析薄膜厚度, 密度等特性的有力工具.

关键词 掠出射 X 射线荧光 仪器研制 薄膜

1 引言

目前, 掠入射 X 射线荧光分析(GIXRF)已被广泛地应用于平坦表面的微量元素分析、元素深度分布和薄膜分析^[1-4]. 在半导体工业中, GIXRF 成为了一个监控硅晶片表面的金属污染的有用工具, 某些发达国家已将该技术用于半导体工业的监测及控制. 通过改变入射角的测量, GIXRF 可确定薄膜的厚度, 密度和化学成分随深度的变化. 由于全反射时入射束的穿透深度很低, 这就使得 GIXRF 可以对超薄层样品进行检测, 这个方法是非破坏性的而且不需要真空.

1983 年, 根据洛伦兹互易定理, Becker 等人^[5]证实, 掠入射 X 射线荧光分析和掠出射 X 射线荧光分析(GEXRF)是等效的, 这意味着 GEXRF 也可用于表面分析. 这两种分析方法的主要差别在于, GIXRF 工作在 $\sim 0^\circ / \sim 90^\circ$ 几何; 而 GEXRF 工作在 $\sim 90^\circ / \sim 0^\circ$ 几何, 也就是仅仅探测在掠射角处发出的那部分荧光, 并且采用多色 X 射线束直接照射样品的方法来弥补荧光信号的不足.

与 GIXRF 相比, GEXRF 不仅能够获得 GIXRF 的信息, 并且具有特殊的优势^[6]. 采用聚焦的入射 X 射线束或同步辐射微束, GEXRF 可进行小区域的表面分析, Noma^[7]等人已完成了微束入射的 GEXRF. 因此, 可利用 GEXRF 扫描样品的表面, 实现真正意义

上的 3 维分析^[8]. 同时, 由于使用小直径的入射 X 射线束, 样品只需要有小的平坦区域即可实现 GEXRF^[9], 这是 GEXRF 的一个优点. 另一方面, GEXRF 不仅能使用能散探测系统, 而且还可用波散探测系统, 为轻元素的探测提供了方法^[10].

本文报道了由高能物理所自行研制的掠出射 X 射线荧光分析装置. 利用该装置在 X 射线发生器和北京同步辐射装置上, 对薄膜和砷化镓晶体进行了 GEXRF 分析.

2 原理与实验装置

与 GIXRF 一样, 当出射角小于全反射临界角时, 由于发生全反射, 探测到的样品中各元素的 X 射线荧光强度(K_α 和 K_β)非常弱; 在全反射临界角附近, 随出射角的增大, 荧光强度有一个突然增大, 这是由于此时 X 射线荧光已不能被全反射, 而从样品表面射出造成的. 此角度即为全反射临界角. 根据经典的色散理论, X 射线全反射临界角 α_{crit} 由下式给出:

$$\alpha_{\text{crit}} = \left(5.4 \times 10^{10} \frac{\rho Z \lambda^2}{A} \right)^{1/2} \quad (1)$$

其中 α_{crit} 以弧度表示; Z , A 和 ρ 分别为反射物质的原子序数、原子量和密度 (g/cm^3); λ 为入射 X 射线的波长 (cm). 由此看出, α_{crit} 与入射 X 射线能量和反射物

* 国家自然科学基金(10475091)资助

质的特性有关。

利用多层膜模式，在 GEXRF 中，测量得到的第 j 层深度 z 处的荧光强度和出射角 θ 有如下的关系^[11]：

$$I_{\text{exit}}(\theta_{\text{exit}}) \propto \int_0^{d_j} I_p(z) |E_j(\theta_{\text{exit}}, z)|^2 dz \quad (2)$$

其中 d_j 为第 j 层的厚度， $I_p(z)$ 是深度 z 处产生的 X 射线强度， $E(\theta, z)$ 是深度 z 处的电场强度。在掠出射条件下，通过测量荧光强度随掠出射角变化的曲线，可以得到被测薄膜样品的成分、厚度和密度等信息。

为实现角度和荧光强度关系的测量，掠出射 X 射线荧光分析可采用两种形式，一种为样品固定，探测器围绕样品中心旋转；另一种为探测器固定，样品围绕自身中心旋转。本装置采用第 2 种形式，如图 1 所示。初级多色 X 射线束以几乎垂直的角度照射到待测样品表面，在掠出射角附近，测量荧光强度和掠出射角的关系。待测样品放置在一个可以旋转的样品台上，样品台的旋转范围为 360° ，精度为 0.00125° 。样品产生的 X 射线荧光被 Si(Li) 探测器(能量分辨率为 143eV)探测。探测器位于与初级 X 射线束大约成 90° 的方向。在它的前面放置了一个宽度为 $40\mu\text{m}$ 的狭缝。初级多色 X 射线束分别由 X 射线管和同步辐射 X 射线提供。在 X 射线管 GIXRF 实验中，采用的 X 射线管的阳极为 Mo 靶，X 射线发生器的功率为 3kW (PHILIPS 公司生产)。实验中，激发电压 40kV ，电流 40mA ；照射到样品上的光斑为 $50(\varnothing 8\text{mm})$ 平方毫米；探测器前狭缝距离样品中心 260mm 。同步辐射 GIXRF 实验在北京同步辐射装置的 4W1B 荧光站上进行，储存环内电子能量为 2.2GeV ，流强为 $50\text{--}80\text{mA}$ ；束线出口处狭缝尺寸为 $9(3 \times 3\text{mm}^2)$ 平方毫米；探测器前狭缝距样品中心 315mm 。这种几何安排使得在实验中，出射荧光角分辨率都低于 0.43mrad 。实验在大气环境中进行。

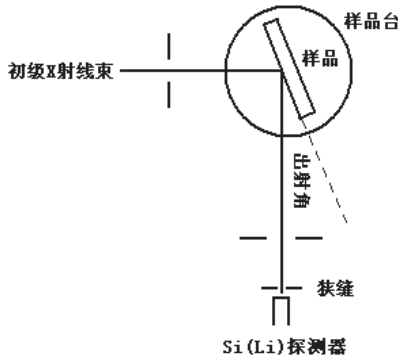


图 1 GEXRF 装置示意图

样品为 GaAs 晶体抛光片，以及利用超高真空磁控与离子束联合溅射设备在 Si 基体上溅射的厚度约为 34nm 的 Ni 单层薄膜和结构为 Si/Ni (140nm)/Ti

(83nm) 的 Ni, Ti 双层薄膜。其中，Ni 单层薄膜已进行过 X 射线镜反射实验。

3 结果和讨论

首先，在 X 射线发生器上，对 GaAs 晶体进行了 GEXRF 分析。得到的实验结果见图 2(a)。随后，将 GEXRF 装置安装到同步辐射荧光站上，对同一块 GaAs 晶体进行 GEXRF 分析，实验结果见图 2(b)。比较图 2(a) 和 (b)，可以看到，在同一角度下，两种条件下得到的实验结果似乎不相符合。其实，这是由于两种 X 射线光源的能谱完全不同造成的。为此，用同一角度下各自的荧光强度归一，所得结果见图 2(c)。由图中可见，两种条件下的 GEXRF 实验所得结果完全一致。这表明本装置有较好的稳定性。

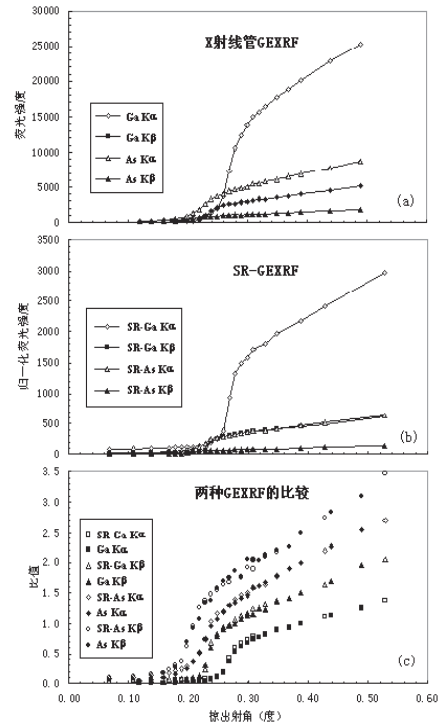


图 2 两种 X 射线光源对 GaAs 晶体分析的结果

对于 GaAs 晶体，根据公式(2)可知， $\text{Ga } K_\alpha$ ， $\text{Ga } K_\beta$ ， $\text{As } K_\alpha$ 和 $\text{As } K_\beta$ 线所对应的掠出射临界角分别为 0.269° ， 0.233° ， 0.231° 和 0.206° 。从图 2(a) 和 (b) 中可以看出，对于 $\text{Ga } K_\alpha$ 线，掠出射角小于 0.27° 处的荧光强度变化很小，而 0.27° 处的荧光强度比 0.26° 处增加了一倍，故实验中得到的 $\text{Ga } K_\alpha$ 线的临界角为 0.27° 。同样，实验中得到的 $\text{Ga } K_\beta$ ， $\text{As } K_\alpha$ 和 $\text{As } K_\beta$ 线的临界角分别为 0.20° ， 0.23° 和 0.23° ，它们与理论值符合

的较好, 这表明本掠出射 X 射线荧光分析装置的角度分辨率达到了 GEXRF 分析的要求.

利用同步辐射光源, 对 Si/Ni 单层薄膜和 Si/Ni/Ti 双层薄膜进行了 GEXRF 分析, 实验结果见图 3 和图 4. 由于本 GEXRF 装置中探测器距离样品比较远, 空气对 Ti 的荧光吸收比较严重, 所以 Ti 的荧光强度比较低. 利用 MUREX11.8 程序对 Si/Ni 单层薄膜进行了拟合计算, 所得结果见图 3. 通过拟合计算, 得到 Ni 薄膜的实际厚度为 36nm, 密度为 7.86g/cm^3 , 与 X 射线镜反射实验得到的结果一致.

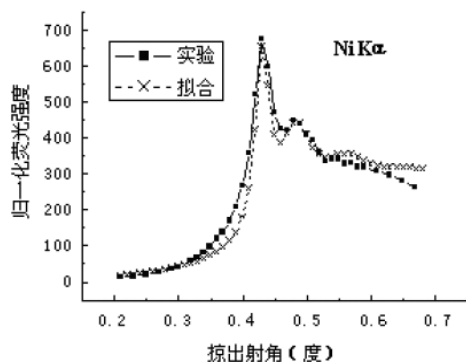


图 3 Si/Ni 单层薄膜的 GEXRF 测量和拟合结果

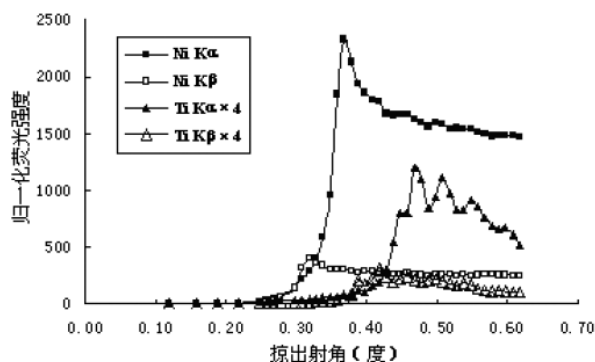


图 4 Si/Ni/Ti 双层薄膜的 GEXRF 测量结果

GIXRF 分析多层膜时, 只有当入射角大于表面层的全反射临界角后, 下面层元素的荧光才会出现, 所

以荧光强度首先增大的必是表面层. 而 GEXRF 的情况却不是这样. 从图 4 中可见, 虽然 Ni 层上面还有 Ti 层, 但因在 GEXRF 分析中, 其激发光束是以近乎垂直的角度照射到样品表面, 所以穿透深度较深, Ni 和 Ti 的 X 射线荧光都被激发出来了. 与 GaAs 晶体相同, 由于 Ni 的 X 射线荧光能量比 Ti 的 X 射线荧光能量高, 并且 Ni 的密度比 Ti 大, 所以, Ni 的 X 射线荧光的全反射临界角比 Ti 小. 故当 Ni 的 X 射线荧光不能被它自己全反射而从 Ni 层中射出时, Ti 层也不能阻挡住 Ni 的 X 射线荧光的出射. 在 GEXRF 分析中, 当掠出射角达到 Ni 的临界角时, Ni 的 X 射线荧光强度就会突然增大, 而此时, 由于掠出射角小于 Ti 的临界角, Ti 的 X 射线荧光被它自己全反射而不能从 Ni 层中射出, 所以, Ti 的 X 射线荧光强度很低, 直到掠出射角达到 Ti 临界角.

4 结论

利用能散探测系统, 成功的建立了一台既可在 X 射线发生器上工作, 又可以用于同步辐射的掠出射 X 射线荧光分析装置, 其有较好的稳定性和角度分辨能力, 结构简单, 运行可靠. 并且对 GaAs 晶体抛光片, Ni 单层薄膜和 Ni, Ti 双层薄膜进行了 GEXRF 分析. 通过拟合计算得到的 Ni 薄膜的厚度、密度与 X 射线镜反射实验得到的结果一致. 这表明, 掠出射 X 射线荧光分析是一种分析薄膜厚度, 密度等特性的有力工具.

在保证出射荧光角分辨率的前提下如何提高探测效率, 对原子序数较小元素的探测, 分析软件的熟悉和应用, 都将是今后工作的重要方面.

本工作得到了本研究室和同步辐射室许多同志的大力支持, 在此谨表谢意.

参考文献 (References)

- Rink I, Thewissen H. Spectrochim. Acta, 1999, **B54**: 1427
- Soo Y L, Huang S, Kao Y H et al. Appl. Phys. Lett., 2000, **76**(25): 729
- Huh B K, Kim J S, Shin N S et al. Spectrochim. Acta, 2003, **B58**: 1445
- Klockenkämper R, Becker H W, Bubert H et al. Spectrochim. Acta, 2002, **B57**: 1593
- Becker R S, Golovchenko J A, Pater J R. Phys. Rev. Lett., 1983, **50**(3): 153
- de Bokx P K, Kok Chr et al. Spectrochim. Acta, 1997, **B52**: 829
- Noma T, Miyata H, Ino S. J. Appl. Phys., 1992, **31**: L900
- Tsuji K, Delalieux F. Spectrochim. Acta, 2003, **B58**: 2233
- Emoto T, Sato Y, Konishi Y et al. Spectrochim. Acta, 2004, **B59**: 1291
- Monaghan M L, Nigam T, Houssa M. Thin Solid Films, 2000, **359**(2): 197
- Tsuji K, Injuk J, Van Grieken R. X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advance. England: John Wiley & Sons, 2004. 294

Grazing Exit X-Ray Fluorescence Spectroscopy^{*}

XU Qing¹ WEI Xiang-Jun^{1,2} HUANG Yu-Ying¹ HE Wei¹

1 (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

2 (Institute of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract In this paper, A grazing exit X-ray fluorescence spectroscopy for thin film analysis was developed by Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences. GEXRF is a new method of instrumental analysis that not only allows determination of the film composition, but also provides information on depth distributions and densities, thickness of films. With grazing-emission X-ray fluorescence, the opposite principle of total reflection X-ray fluorescence is utilized. In this study, X-ray fluorescence (XRF) experiments have been performed for metal thin films (Ni, Ni/Ti) on silicon substrates and a mirror-polished GaAs under the grazing exit condition. The XRF intensity was measured as a function of the exit angle for nearly normal X-ray incidence. The angular dependence of the grazing exit XRF intensity showed a sharp increase at the critical angle of K_{α} , K_{β} radiation for the metal film. The applicability of the grazing exit XRF for thin-film analysis was clearly demonstrated.

Key words grazing exit X-ray fluorescence spectroscopy, instrument development, thin film

^{*}Supported by NSFC(10475091)