

文章编号 1004-924X(2002)06-0597-05

# 掠出射 X 射线荧光光谱仪研制

巩 岩, 尼启良, 陈 波, 曹健林

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130022)

**摘要:** 掠出射 X 射线荧光分析技术是分析薄膜特性和介质表面的一种重要工具。文中简述了利用掠出射 X 射线荧光技术分析薄膜厚度的原理和方法, 介绍了一种在实验室里由激发光源、样品承载系统、色散系统、探测系统和数据收集及处理系统构成的掠出射 X 射线荧光光谱仪系统, 并给出了利用<sup>55</sup>Fe 放射性同位素标定该光谱仪系统的试验结果。

**关键词:** 掠出射 X 射线荧光; 光谱分析; 薄膜  
中图分类号: O431.1 文献标识码: A

## 1 引 言

掠出射 X 射线荧光分析 GE\_XRF (Grazing Exit XRF) 是指在掠射 X 射线荧光分析技术中, 激发光束以垂直或近乎垂直的角度照射到薄膜样品的表面, 而探测器在样品掠出射方向上探测信号的 X 射线荧光分析方法。掠出射 X 射线荧光分析是掠射 X 射线荧光分析技术的一种发展形式, 具有快速、准确和无损分析的特点, 被认为是最精确的用于薄膜厚度、密度和组分测试的工具之一<sup>[1]</sup>, 尤其适用于薄膜制备过程中的现场监测<sup>[2]</sup>。近年来利用掠射 X 射线荧光分析薄膜样品特性成为 X 射线分析领域的一个热点<sup>[3,4]</sup>。世界上每两年就召开一次掠射 X 射线荧光分析技术研讨会, 探讨和交流掠射 X 射线荧光分析技术的发展和应。

薄膜厚度是一个影响薄膜元件性能的至关重要的参数, 在薄膜制备时需要精确控制。而对于同一层里包含两种或几种材料的薄膜, 在制备时, 检测薄膜的组分变化情况是十分必要的。因为薄膜组分的微小变化, 将导致薄膜物理特性的显著改变, 尤其在微电子领域, 对薄膜制备过程进行监测尤其显得重要。掠出射 X 射线荧光技术既可用于微小区域 (0.0025mm) 的检测分析, 也可以

用于分析大面积 (25cm) 硅片上的金属污染情况<sup>[5]</sup>, 所以掠出射 X 射线荧光分析方法在薄膜元件的科研和生产领域正显现出广泛的应用前景。

同时, 掠出射方式因其激发光束是以垂直或近乎垂直的角度照射到薄膜样品的表面, 所以穿透深度较深, 可以对深达几百纳米的膜层进行分析, 且由于其结构布局方面的优点, 可以和微束扫描技术相结合用于薄膜样品的表面二维分析<sup>[6]</sup>和薄膜制备过程中薄膜厚度的现场监测。

## 2 掠出射 X 射线荧光分析原理

当初级 X 射线以垂直或近乎垂直与薄膜表面的角度轰击薄膜样品的时候, 由于 X 射线具有很高的能量, 将会穿透薄膜表面并激发薄膜和基底材料产生特征 X 射线荧光, 在膜层表面上入射光和反射光也将产生干涉, 形成驻波。如果在样品临界角附近探测薄膜材料或基底材料发射的 X 射线荧光, 得到的 X 射线荧光强度将包含薄膜厚度及密度等信息。

掠出射 X 射线荧光分析薄膜厚度的方式通常有两种: 一种是激发发射方式, 这种方式是通过测量膜层材料发射的 X 射线荧光强度来判定薄膜厚度; 另一种是吸收衰减方式, 它是一种通过测量基底材料发射的 X 射线荧光经膜层吸收后的

强度来判定薄膜厚度的方法。第一种方式中,所探测的 X 射线强度将随着薄膜厚度的增加而增加,但当薄膜达到一定厚度时,荧光强度将趋于饱和;在第二种方式中,所探测到的 X 射线荧光强度将随着薄膜厚度的增加而减少,当薄膜达到一定厚度时,强度值也将趋于一个最小值。通常情况下,吸收方式只用于测量薄膜材料为 22 号元素钛(Ti)以下的元素所构成的薄膜的厚度。本文介绍的 X 射线荧光光谱仪是根据激发发射方式来工作的。

### 3 掠出射 X 射线荧光光谱仪的结构和组成

掠出射 X 射线荧光光谱分析装置,不仅需要能在固定角时测量样品的二次 X 射线荧光辐射。同时还要能对绕一个旋转轴倾斜了一定角度的样品产生的包含样品深度剖面信息的二次 X 射线荧光辐射进行探测。由于掠出射 X 射线荧光光谱仪几何布置上的优势,要求最好能对长波 X 射线即软 X 射线光谱辐射进行探测。基于以上的考虑,掠出射 X 射线荧光光谱分析装置应主要满足以下几个方面的要求:

1) 掠出射角应该能在  $0^\circ$  和  $2^\circ$  之间变化,角度变化的步长小于  $0.01^\circ$ 。这需要驱动样品绕位于其表面的一个轴倾斜来实现,即需要一个真空精密样品台来实现精确的角度变化调整。

2) 需要一个适当的单色仪系统使得最强的初级 X 射线荧光光谱能被探测器系统探测到。

3) 探测器最好能对低原子序数原子产生的 X 射线荧光进行探测。尤其是能对元素周期表中第二和第三行的元素产生的 X 射线光谱进行分辨。

满足以上要求的掠出射软 X 射线荧光光谱分析装置的基本几何结构如图 1 所示。整个掠出射 X 射线荧光光谱仪主要由以下几个系统构成:

a 激发光源; b 样品承载系统; c 色散系统; d 探测系统; e 数据收集及处理系统。

#### 3.1 激发光源

激发 X 射线是由一个高功率 X 射线管产生的。我们采用的 X 射线管的阳极可以是 Al 靶 ( $0.835\text{nm}$ )、Mg 靶 ( $0.989$ ) 或 Cu 靶 ( $1.336\text{nm}$ ), 焦点为  $1 \times 10\text{mm}$ 。最大管电流可达  $100\text{mA}$ 。为

了滤除不需要的紫外光和可见光,在 X 射线管的前端附加了一个金属薄膜滤光片。

由于采用管激发方式,激发辐射的有效波长和强度可通过选择 X 射线管靶、操作条件 ( $kV$ ,  $\text{mA}$ )、滤光方式和次级靶而加以调节,变动范围较宽,所以较适合实验室采用

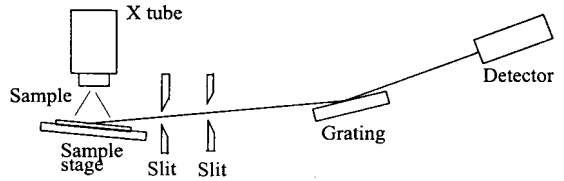


图 1 GEXRF 光谱仪原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GEXRF.

#### 3.2 样品承载系统

样品台在掠射荧光分析中起着重要的作用。利用掠射 X 射线荧光探测的样品通常都是微量或痕量,所以被测样品需要放在一个载物片上,为了减小粒度效应,载物片要求是光学平面且具有较高的反射率,通常选用石英玻璃或硅片。载物片再固定在一个样品台上,通过样品台的旋转和移动实现 X 射线全反射,并完成对样品的扫描分析。

样品台的精度直接影响光谱仪系统的精度,而且样品台需要在真空环境下工作,所以样品台的研制是本系统的一个难点。样品台需要完成四维运动。三个平移运动和一个转动运动。定义 X 光管光轴的方向为 Z 轴,与 Z 轴垂直的平面内互相垂直的坐标轴为 XY 轴。每一个轴向都应有一个平移运动, X, Y 轴方向的运动主要考虑做样品的平面扫描分析用,要求较高; Z 轴主要为样品对准光束和探测器之用,一般精度即可;另外还有一个转动 R,需要较高精度。样品台的设计性能指标如表 1 所示:

表 1 样品台参数

Table 1 Design parameters of sample platform

Direction	Min step	Precision	Rang	Velocity
X, Y	$1\mu\text{m}$	$\pm 10\mu\text{m}$	20mm	0.5mm/s
Z	$1\mu\text{m}$	$\pm 20\mu\text{m}$	10mm	0.5mm/s
R	1min	$\pm 1\text{min}$	5deg	50min/s

样品台的三个平移运动是由步进电机带动精密导轨运动来实现的,转动则是由步进电机带动

一台精密转角仪完成的, 所有步进电机均由一台微机控制。

### 3.3 色散系统

低能的软 X 射线色散和高能的硬 X 射线相比有很大不同。对高能的 X 射线传统上常用晶体做色散元件, 例如 LiF (200), 其晶格间距 0.2014nm, 石英(2d0.669nm)。但这样的晶体因其晶格间距太小, 而不适合做软 X 射线, 尤其是波长大于 2nm 的低能辐射的色散元件。在低能 X 射线波段, 光栅是一种实现波长色散的重要元件<sup>[7]</sup>。光栅色散的最大特点是分辨率高, 但缺点是效率较低。考虑到实验的要求和现状, 我们采用全息凹面光栅作为本实验的色散元件。光栅的具体参数见表 2。

表 2 光栅参数表

Table 2 Grating parameters

Radius	Ruling area	Blaze angle	Frequency	Wave range	Resolution
2.217m	30×50mm <sup>2</sup>	2°4'	1200l/mm	0~62.5nm	0.008nm
2.217m	30×50mm <sup>2</sup>	2°4'	600l/mm	0~125nm	0.015nm

实际光谱仪中, 在光栅前用一个双缝系统对出射的荧光进行准直, 狭缝宽度 50μm, 距离 125mm, 所以, 出射荧光的角分辨率为 0.8mrad。

### 3.4 探测系统

探测和记录样品发出的 X 射线荧光的基本方式有波长色散(WDS)和能量色散(EDS)两种<sup>[8]</sup>。对掠射方式的全反射荧光光谱仪器来说, 一般选用以半导体探测器为核心的能量色散方式。EDS 方式虽然有简单、方便和时间消耗少等优点, 但也有难以克服的缺点。首先, EDS 方式对能量低于 15keV 的光子的光谱分辨率很差, 尤其对低于 3keV 的光子光谱分辨率的下降将导致严重的叠峰现象, 而且此时探测器的量子效率也变得很低。另一个缺点就是半导体探测器需要液氮致冷才能稳定工作, 维护工作量大。第三就是半导体探测器造价昂贵, 性价比不高。综合考虑这几个方面, 我们采用以气流正比计数管为探测器的波长色散方式系统。

正比计数器的阳极由直径为 50μm 的镍络合金构成, 因其表面光滑, 截面均匀, 所以这种计数器的能量分辨率比通常采用钨丝做阳极的计数器要好。阳极丝沿直径为 20mm 金属圆筒的轴线安装, 采用环氧树脂封装而不用焊锡, 简化了工艺。

最重要的是窗口材料不是通常的聚碳、聚丙烯(典型 1μm 厚)或聚醋酸甲基丙烯酸酯(厚度为 50~100g/cm<sup>2</sup>)等材料, 而是采用更薄的聚氯乙烯(VYNS), 质量厚度为 25μg/cm<sup>2</sup>。VYNS 超薄薄膜胶合在 200 目镍筛上, 其透过率能达到 60%。当窗口面积为 1.5mm×10mm 时, 薄膜可承受 800 托压力。薄窗流气正比计数器使用 P10 (10% CH<sub>4</sub>+ 90Ar) 或 P50(50% Ar+ 50% CH<sub>4</sub>) 做工作气体, 气体流量和压力需要精确控制, 以保证测量的稳定性。如图 2 所示为气体流量和压力控制系统的管路连接示意图。

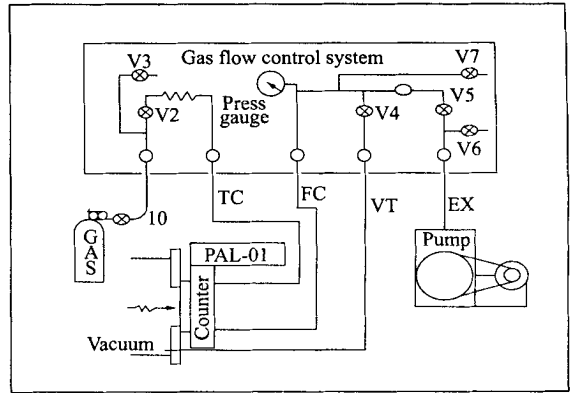


图 2 流气控制系统连接示意图

Fig.2 Connecting schematic of the gas\_flow controlling system.

### 3.5 数据收集和处理系统

X 射线探测器的输出由一系列高度不同的电流脉冲组成, 其分布是与光子能量成正比的高斯分布。在正比计数器、闪烁计数器和 Si(Li) 探测器中, 脉冲的平均幅度与光子能量成正比。为了进行分析, 这些电流脉冲需要经过放大、整形和存储等电子学处理过程, 才能被记录下来。完成这个任务的电子学系统组成框图如图 3 所示。

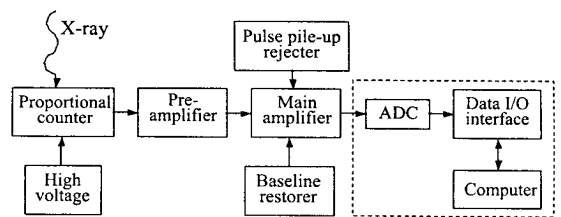


图 3 掠出射光谱仪数据探测和处理系统框图

Fig.3 Block diagram of major components in a grazing emission spectrometer.

## 4 谱仪探测系统标校试验

多道脉冲高度分析器(MCA)是由512、1024、2048或更多的间隔相等而固定的窄窗口,即所谓的道构成的。每个通道的阈值不同,接受不同高度的脉冲计数,且每个通道都与一个累加器相联,工作时各个累加器同时累计脉冲,并送入相应的寄存器,然后由计算机读出。从多道脉冲高度分析器的工作过程可以看到,MCA的通道号正比于脉冲高度,且对应不同的入射X射线光子能量,所以,为了确定入射光子的能量需要用已知能量值的光子校准多道分析器的通道号,即对多道脉冲高度分析器进行能量刻度。 $^{55}\text{Fe}$ 放射性同位素是最好的选择<sup>[9]</sup>。因为在低能X射线范围, $^{55}\text{Fe}$ 源通常被作为通用的辐射参考源。测量 $^{55}\text{Fe}$ 源实际上是测量 $^{55}\text{Fe}$ 衰变后产生的 $^{55}\text{Mn}$ 的5.9keV的 $K\alpha$ 线和6.5keV的 $K\beta$ 线。最少有两条谱线就可以把MCA的道数和元素的能量关系确定下来。如图4是我们测得的 $^{55}\text{Mn}$ 的谱线与MCA道数的对应谱图。图中3keV对应的是Ar的一个逃逸峰。由图可见,5.9keV对应道数为277,3keV对应149道。因此,每道对应能量约为22.7keV。另外, $^{55}\text{Fe}$ 谱峰位于277道,半宽度分别位于248道和306道,即全波宽度FWHM=58,所以整个系统分辨率约为21.3%。

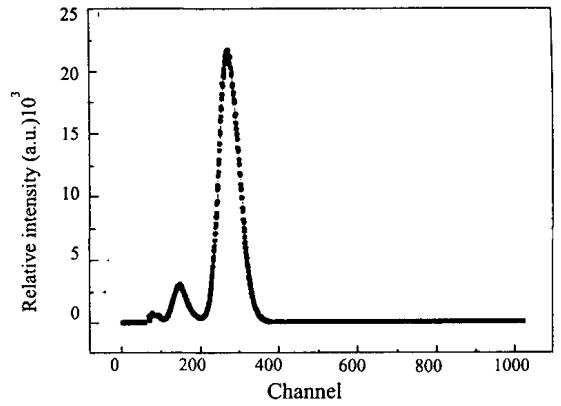


图4  $^{55}\text{Fe}$ 特征谱线

Fig.4 Characteristics spectrum of  $^{55}\text{Fe}$  source for calibrating the spectrometer.

## 5 结 束 语

本文介绍了掠出射X射线荧光分析技术用于分析薄膜厚度等特性的原理。并根据激发射方式的工作原理,在实验室建成了一台用于分析薄膜厚度的掠出射X射线荧光光谱仪,它由激发光源、精密样品承载系统、色散系统、探测系统、数据采集及处理系统构成。整个系统通过一台微机实现样品运动、数据采集和处理等功能。最后,给出了利用 $^{55}\text{Fe}$ 同位素源标校光谱仪探测系统的实验结果。

### 参考文献:

- [1] 巩岩,陈波,尼启良,等.掠出射X射线荧光分析[J].物理,2002,31(3):167\_170.
- [2] Spiller E. Experience with the in situ monitor system for fabrication of X-ray mirrors[J]. SPIE, 1985,563: 367\_375.
- [3] Per S, Galnander B, Nyberg T, et al. Probe depth variation in grazing exit soft X-ray emission spectroscopy[J]. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1997, A384: 558\_562.
- [4] Pérez R D, Sánchez H J. New spectrometer for grazing exits X-ray fluorescence[J]. Rev. Sci. Instrum., 1997, 68(7): 2681\_2684.
- [5] Terada S, Murakami H, Nishihagi K. Thickness and composition measurement for thin film with combined X-ray technique[A]. 1999 IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference [C]. 1999, 414\_419.
- [6] 刘亚雯,肖辉.掠射技术与X射线荧光分析[J].光谱学与光谱分析,1998,18(5): 609\_613.
- [7] 卢启鹏.高分辨掠入射软X射线-真空紫外单色仪[J].光学精密工程,1998,6(5): 91\_95.
- [8] Claes M, Grieken R V. Comparison of grazing emission XRF with total reflection XRF and other X-ray emission techniques[J]. X-ray Spectrom 1997, 26: 153\_158.
- [9] 北京大学,复旦大学.核物理实验[M].北京:原子能出版社,1984.

## Grazing exit X-ray fluorescence spectrometer

GONG Yan, CHEN Bo, NI Qi-liang, CAO Jian-jin

(State Key Lab of Applied Optics, Changchun Institute of Optics,  
Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract:** The technology of grazing exit X-ray fluorescence is an important tool for the analysis of thin layer characteristics and media surfaces. The principle of analysis of thin layer thickness by this method is described in this paper. A grazing exit X-ray fluorescent spectrometer has been constructed in our lab, which is composed of an exciting source, a sample stage, a monochromator, and a detecting system, collecting data and compressing units. Meanwhile, the result of calibrating this spectrometer by  $^{55}\text{Fe}$  is presented.

**Key words:** grazing exit X-ray fluorescence; spectrum analysis; thin layer

作者简介: 巩岩(1968-),男,吉林省梅河口市人,副研究员,1990年毕业于浙江大学光仪系,现在中科院长春光机所应用光学国家重点实验室从事短波光学、光谱仪器及X射线荧光光谱分析技术研究工作。E\_mail: gony@sklao.ac.cn

### 欢迎订阅

## 《中国光学与应用光学文摘》

《中国光学与应用光学文摘》是经国家科委批准,由中科院文献情报中心、中科院光学情报网和中科院长春光学精密机械与物理研究所联合主办的国家级检索刊物,该刊主要收录我国科研人员在国内外期刊和有关会议上发表的科技论文和会议论文,年收录量5 000篇。《中国光学与应用光学文摘》以文摘形式报道国内光学、光电子学领域的理论研究动态、最新科研成果和相关创新技术,是国内该领域唯一的检索刊物,是了解光电子行业相关科技信息的最新窗口,以报道时差短、检索途径多、信息量充实为特色。

《中国光学与应用光学文摘》为双月刊,大16开本,110页,国内公开发行人。邮发代号:12-140,定价:15元/期。为满足不同订户要求,编辑部随时办理破年、破季订阅。

单位:中科院长春光学精密机械与物理研究所《中国光学与应用光学文摘》编辑部

邮编:130022

地址:长春市人民大街140号

账户:中科院长春光学精密机械与物理研究所

联系人:杨妹清

电话:(0431)5684692转2438

账号:01471908091001

http://www.ciomp.ac.cn

银行:中行吉林省分行营业部

E-mail: yanh@ciomp.ac.cn