

文章编号 1004-924X(2009)01-0026-07

掠出射微区 X 射线荧光分析系统的建立 及其在薄膜分析中的应用

杨 君¹, 刘志国¹, 徐 清², 韩东艳¹, 林晓燕¹, 杜晓光¹, Kouichi Tsuji³, 丁训良¹

(1. 北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室核科学与技术学院 北京市辐射中心, 北京 100875;

2. 中国科学院 高能物理研究所, 北京 100039;

3. Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka City University,
Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi-ku Osaka 558-8585, Japan)

摘要:建立了应用导管 X 光透镜的掠出射微区 X 射线荧光分析系统,并将该系统应用于纳米薄膜的分析。为了提高入射 X 射线的强度并提高系统的空间分辨率,选用焦斑为 $41.7 \mu\text{m}$ 的会聚透镜对原级 X 射线进行会聚,并在探测器前加上 $50 \mu\text{m}$ 的狭缝以提高掠出射角扫描的角度分辨率。为了提高工作效率,编写了该系统的自动控制软件,实现了样品的自动扫描。利用该系统对采用金属蒸汽真空电弧(MEVVA)源离子束和薄膜沉积技术制备的纳米薄膜进行了掠出射 X 射线荧光和二维扫描分析。实验结果表明:该系统能有效地分析纳米厚度的薄膜,通过对薄膜进行掠入射角扫描分析和表面的二维扫描分析,得到了薄膜的厚度,密度及均匀性等信息。微区分析的空间分辨率可达到 $41.7 \mu\text{m}$,实际空间分辨率为扫描步长 $50 \mu\text{m}$ 。系统可用于分析薄膜样品,且荧光强度高,所需时间短,获得的信息全面丰富,数据可靠。

关键词:毛细管 X 射线光学器件;掠出射 X 射线荧光;全反射;薄膜分析

中图分类号: O434.19; O484.5 **文献标识码:** A

Grazing exit micro X-ray spectrometer and its application to film analysis

YANG Jun¹, LIU Zhi-guo¹, XU Qing², HAN Dong-yan¹, LIN Xiao-yan¹,
DU Xiao-guang¹, KOUICHI Tsuji³, DING Xun-liang¹

(1. College of Nuclear Science and Technology, Key Laboratory for Ray Technology and
Material Modification of the Ministry of Education, Beijing Normal University,
Beijing 100875, China; 2. Institute of High Energy Physics, Chinese
Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka City University,
Sugimoto 3-3-138, Sumiyoshi-ku Osaka 558-8585, Japan)

Abstract: A Grazing Exit Micro X-ray Fluorescence (GE-MXRF) system involved with a polycapillary X-ray lens was established to analyze nanometer films. A polycapillary X-ray lens with spot size of $41.7 \mu\text{m}$ was applied to focus original X-ray and a slit of $50 \mu\text{m}$ was located in front of the detector to improve angle resolution. In order to improve the working efficiency, a computer program was com-

收稿日期:2008-04-22;修订日期:2008-06-06.

基金项目:应用光学北京市重点实验室建设资助项目(No. 000-105806)

piled to realize automatic control. With this system, a series of titanium and ferric layers deposited on GaAs single crystal by Metal Vapor Vacuum Arc(MEVVA) ion sources were measured. The results indicate that this system can analyze film samples effectively, and through grazing exit angle scan and surface two-dimensional scan, the density, thickness and the uniformity of film can be acquired. The spatial resolution of micro-analysis and the real spatial resolution of experiment are $41.7 \mu\text{m}$ and $50 \mu\text{m}$, respectively. The conclusion is that this GE-XRF system can realize the analysis of film sample automatically and quickly, also can acquire the overall information of sample and process these data effectively.

Key words: polycapillary X-ray lens; Grazing Exit X-ray Fluorescence (GE-XRF); total reflection; film analysis

1 引言

掠射 X 射线荧光分析^[1-2]技术因具有快速、准确和无损分析的特点,被认为是用于薄膜厚度、密度和组分测试的最精确的工具之一,尤其是可用于薄膜制备过程中的现场监测。目前,掠射 X 射线荧光分析薄膜的方式主要有两种:掠入射 X 射线荧光(GI-XRF)^[3]分析方式和掠出射 X 射线荧光(GE-XRF)^[4]分析方式。掠入射方式在微量和痕量元素分析方面具有很大的潜力,也可以用来分析薄膜样品表面特性,但因其操作时激发光束需要以很小的掠射角入射到样品表面,所以 X 射线在样品表面的照射面积很大,不利于对样品进行微区分析;而且,通常情况下激发光束需要单色化,结构复杂,在某些场合不利于应用。而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;且由于其布局方面的优点,可以结合微束扫描技术用于薄膜表面的二维分析和薄膜制备过程中薄膜厚度的现场监测。另外,在掠入射荧光分析中,荧光强度的掠入射角度分布由激发光束决定,因此对于样品中的分析元素都是相同的。而在掠出射荧光分析中,荧光强度的掠出射角分布由出射 X 射线荧光所决定。因此,相比于掠入射 X 射线荧光,掠出射 X 射线荧光所测得的荧光强度的角度分布曲线包含更丰富的薄膜信息^[5]。

导管 X 光学的发展和导管 X 光透镜^[6-8]的发明以及应用,使得人们可以更加有效地利用现有的实验室 X 光源。由 X 光透镜得到的 X 射线微束强度比通常采用小孔限束方法得到的 X 光

束强度提高 2~3 个量级,因此可以在合理的时间对样品表面元素的二维分布进行测量^[9]。将 X 光透镜^[10]用于 XRF(X 射线荧光)系统,具有许多传统 XRF 装置所无法达到的优点,除束斑小,强度高外,透镜还能将光源发出的原级 X 射线进行滤波,降低高能部分 X 射线的背景值。

本文介绍的掠出射 X 射线荧光分析系统使用了会聚 X 光透镜,并被应用于纳米薄膜分析。该谱仪不仅能分析薄膜的厚度,密度以及组分信息,同时也可用于分析薄膜在微小区域的均匀性。

2 实验

2.1 样品制备

实验所采用的样品均为北京师范大学低能核物理研究所离子束物理与技术教研室采用 MEVVA^[11-12]源离子束和薄膜沉积技术制备的纳米金属薄膜,所有薄膜均沉积在 GaAs(100)抛光单晶片上。在沉积过程中,样品与电荷积分仪相连,通过电荷积分仪所记录的沉积在 GaAs 单晶表面的离子的电荷量,可以粗略计算出薄膜厚度。实验中,不仅用该装置分析了不同厚度的 Ti 和 Fe 的单层膜,同时也利用其对双层薄膜做了分析。

2.2 GE-MXRF 系统的建立

实验用谱仪的原理如图 1 所示,谱仪的 X 射线微束激发源由 Rigaku 旋转 Mo 阳极 X 射线源和 X 光会聚透镜组成。旋转阳极靶 X 射线源的尺寸为 $0.3 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm}$, X 射线出射角为 6° ,光源工作电压为 40 kV,工作电流为 60 mA。旋转阳极 X 射线源和待测样品分别置于 X 光透镜的前后焦点上。X 光透镜收集来自旋转阳极 X 射

线源的 X 射线,并将它们会聚成 X 射线微束并激发位于透镜出射端焦距上的样品。谱仪所用 X 光透镜为本实验室自行研制,其参数示于表 1。X 光透镜的参数对于不同能量的 X 射线所测得的参数有所不同,表 1 中的参数均为 $\text{Mo-K}\alpha$ 的情况下测得。如图 1 所示,原级 X 射线经透镜聚束后垂直入射到样品表面,X 射线荧光则以掠出射角度出射并经狭缝限束后被探测器接收。实验中所用狭缝尺寸为 0.05 mm,所用探测器为 Si-PIN 半导体探测器,样品激发点与狭缝距离为 40 mm。通过对出射荧光强度进行掠出射角扫描,可获得薄膜的厚度,密度信息,扫描步长为 0.01° 。同时,通过对样品表面进行二维扫描,可分析薄膜样品的均匀性。

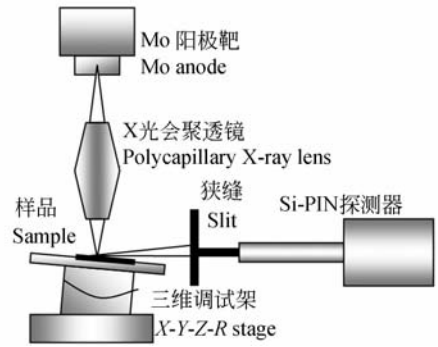


图 1 使用 X 光透镜和全反射技术的掠出射微区 XRF 谱仪原理图

Fig. 1 Schematic view of GE-MXRF setup

表 1 X 光透镜的特性参数

Tab. 1 Parameters of X-ray lens

长度(L)	传输效率(η)	强度增益(G)	入端焦距(f_1)	出端焦距(f_2)	焦斑大小(Φ)
56.7 mm	3.8%	1 560	61.6 mm	18.7 mm	41.7 μm

3 结果及讨论

3.1 GE-MXRF 在单层薄膜分析中的应用

3.1.1 掠出射角扫描分析

利用该系统,本文测量了不同厚度的 Ti 膜的掠入射角扫描曲线,如图 2 所示。将实验曲线与理论计算^[13-14]曲线进行拟合,在拟合过程中,薄膜厚度,密度等作为拟合参数输入。经过拟合,可得到薄膜厚度和密度的测量值,结果示于表 2。

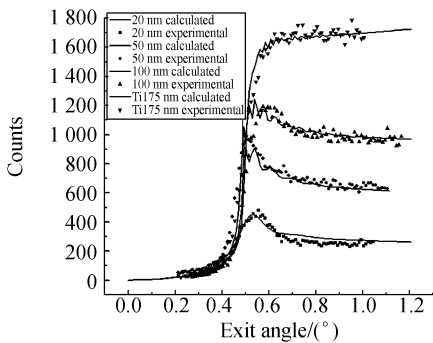


图 2 不同厚度 Ti 膜的 GE-MXRF 测量及计算结果
Fig. 2 Calculated and experimental results of Ti single layer with different thicknesses

表 2 通过实验曲线与理论模拟曲线拟合得到的薄膜参数

Tab. 2 Layer parameters obtained by fitting experimental data to simulated curves

薄膜厚度估计值 (nm)	薄膜厚度测量值 (nm)	密度测量值 (g/cm^3)
20	25	4.07
50	60	4.08
100	100	4.30
175	200	4.40

由表 2 可知,薄膜厚度的测量值略大于其估计值。相比于薄膜厚度的估计值,可以认为测量值更接近于厚度的真实值。因为估计值是通过在薄膜沉积过程中的离子电荷量计算得出,未考虑薄膜的氧化,而在薄膜沉积完成后放置空气中,薄膜会发生氧化,从而厚度增加。另外,真空中残留的气体会在薄膜沉积过程中产生一些气泡及缺陷,也会导致薄膜厚度的增加。所以,薄膜的实际厚度肯定大于由电荷积分仪得出的估计值。因此,用该系统来测量纳米薄膜的厚度是可行的,测量值相比估计值也具有更高的参考价值。

相比于体材料密度(Ti 的体材料密度为 $4.5 \text{ g}/\text{cm}^3$),薄膜密度的测量值均略小。同时,随

着薄膜厚度的增加,薄膜密度也逐渐增加并接近于块状样品的密度。这与预计的结果一致。当薄膜较薄时,由于真空室中含有少量气体,薄膜在沉积过程中,会产生一些气泡及空隙,随着膜厚的进一步增加,离子逐步填充间隙并填充气泡的位置,从而导致薄膜密度的增加。但与体材料相比,由于薄膜沉积是一个晶体生长的过程,原子排列致密性低于体材料,导致薄膜的密度值小于体材料的密度。

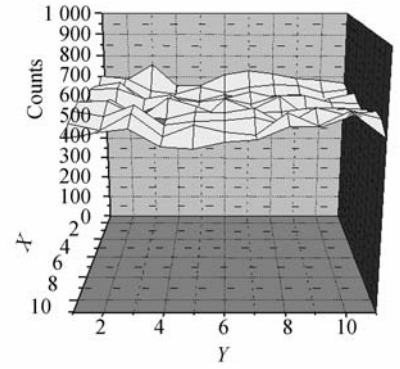
由图 2 可以看出,对于不同厚度的 Ti 膜,其荧光强度的角度分布各不相同。对于 50 nm 和 100 nm Ti 薄膜,理论模拟曲线中出现了振荡条纹。由全反射理论可知,这是由于直接出射的 X 射线荧光与在薄膜与基底分界面上反射的 X 射线荧光干涉所造成。振荡条纹包含荧光传输过程中的光程差信息,因此与薄膜厚度有关。然而,在实验曲线中,干涉条纹却没有出现,这主要是由系统的角度分辨率较低所造成。通过改进实验装置的角度分辨率,如减小狭缝尺寸,增大光源的功率等,可实现薄膜厚度的精确测量。

3.1.2 表面二维扫描分析

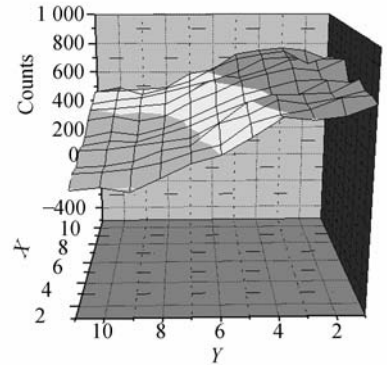
为了测量薄膜表面的均匀性,本文利用该系统对 20 nm Ti 膜和 20 nm Fe 膜表面进行了二维扫描分析。实验过程中,探测器固定不动,样品在与激发 X 光束垂直的平面内做二维平动,步长为 $50 \mu\text{m}$,探测区域大小为 $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$,掠出射角分别为 0.86° 和 0.92° 。

图 3 为 20 nm Ti 样品和 20 nm Fe 样品的二维 GE-MXRF 扫描的强度分布图。由于实验过程中透镜的焦斑大小是固定值,所以激发 X 光束在样品上的照射面积是不变的,而荧光 X 射线的强度则与照射的样品量有关,所以由图 3 可以定性的认为 20 nm Ti 样品的均匀性优于 20 nm Fe 样品。

使用 MEVVA 源沉积薄膜的方法制备的薄膜样品的均匀性与多种因素有关。首先,用于薄膜沉积的 GaAs 基底的表面缺陷会影响到薄膜的均匀性。另外,在薄膜沉积过程中,离子束与用于薄膜基底的 GaAs 基底表面是否垂直也直接影响到薄膜沉积的均匀性。因此,该方法也可用于 MEVVA 沉积薄膜的实时控制。



(a) 20 nm Ti film



(b) 20 nm Fe film

图 3 20 nm Ti 膜和 20 nm Fe 膜的表面二维 GE-MXRF 扫描分析

Fig. 3 Dimensional scanning of 20 nm Ti and 20 nm Fe film samples

3.2 GE-MXRF 在多层薄膜分析中的应用

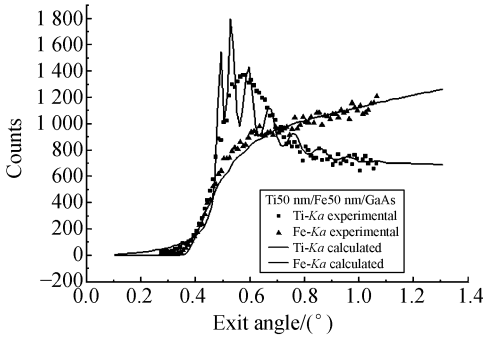
利用 GE-MXRF 系统,对两个双层膜样品进行了分析,分别为 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs (substrate) 和 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs (substrate)。两个样品的 Ti- $K\alpha$ 和 Fe- $K\alpha$ 强度的掠出射角扫描分布示于图 4。

通过将实验曲线与理论模拟曲线的拟合,可得到双层膜各层薄膜的厚度和密度值,结果示于表 3。可以看出,由于薄膜沉积完成后放置于空气中会发生氧化,薄膜厚度的测量值均略大于其估计值。另外,由于使用 MEVVA 源沉积的薄膜的致密程度小于体材料,相应的其薄膜密度的测量值均小于相应体材料的密度。

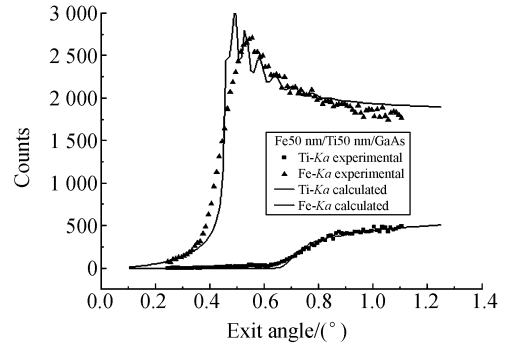
如图 4 所示,对于 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs 双层膜双层膜样品,由其 Ti- $K\alpha$ 和 Fe- $K\alpha$ 强度的掠出射角扫描分布曲线可以看出,在临界角附近,相比于 Ti- $K\alpha$ 荧光强度的急剧增大,Fe- $K\alpha$ 荧光

强度则增加缓慢。同样的情况也在 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs 双层膜发生,这与双层膜样品本身的结构有关。由于底层薄膜的荧光在出射过程中

会被顶层薄膜吸收而强度减弱,导致底层薄膜的荧光强度在临界角附近变化缓慢,而对于顶层薄膜,其强度的掠出射角分布则与单层膜相似。



(a) 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs



(b) 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs

图 4 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs 以及 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs 双层膜的 GE-MXRF 测量及计算结果

Fig. 4 Calculated and experimental results of 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs and 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs multilayer film samples

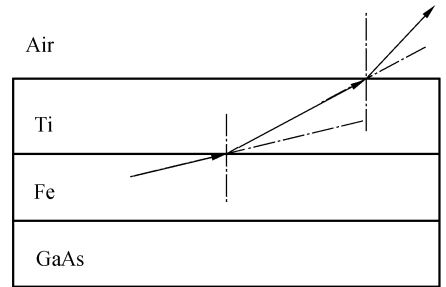
表 3 通过实验曲线与理论模拟曲线的拟合得到的薄膜参数

Tab. 3 Multilayer parameters obtained by fitting experimental data to simulated curves

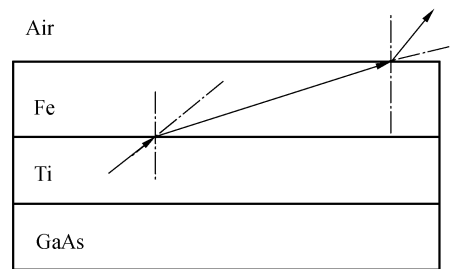
Sample	Layer	Estimated thickness(nm)	Measured thickness(nm)	ρ (g/cm ³)
50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs	Ti	50	60	4.08
	Fe	50	70	7.20
50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs	Fe	50	60	7.20
	Ti	50	60	4.20

另外,由图 4 可明显看出对于不同的双层膜结构,Ti-K α 和 Fe-K α 荧光强度的跃变角相差很大,这可以通过出射荧光在出射过程中的折射现象来解释。首先,对于体材料,由于不同材料的折射系数不同,Fe-K α 的全反射临界角(0.49°)小于 Ti-K α 的全反射临界角(0.53°)。如图 5 所示,对于 50 nm Ti/50 nm Fe/GaAs 样品,在 Ti/Fe 分界面上,Fe-K α 会发生折射,且折射角大于入射角。同样在 Ti 和空气的分界面上也会发生折射且折射角大于入射角,因此,Fe-K α 荧光的强度跃变角会增大。对于 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs 样品,虽然在 Fe/Ti 分界面处,Ti-K α 发生折射的折射角小于入射角,但在 Fe 和空气的分界面处,Ti-K α 发生折射且折射角大于入射角。

使用 GE-MXRF 系统,还对 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs 样品表面进行了二维扫描分析。实验过程中,探测器被固定,掠出射角为 0.90°。样品在与入射激发光束垂直的二维平面内移动,扫描区域大小为 500 μ m \times 500 μ m。实验装置由计算



(a) 50 nm Ti/50nm Fe/GaAs



(b) 50nm Fe/50 nm Ti/GaAs

图 5 X 射线荧光在多层膜内的传输示意图

Fig. 5 Propagation of X-ray fluorescence radiated from multilayer film samples

机程序控制,能实现自动测量。扫描结果如图 6 所示。由图可知,底层的 Ti 膜的均匀性要好于表面的 Fe 膜。

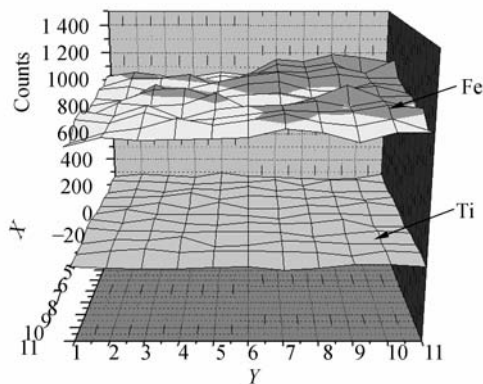


图 6 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs 样品的表面二维 GE-MXRF 扫描分析

Fig. 6 Dimensional scanning of 50 nm Fe/50 nm Ti/GaAs multilayer film sample

参考文献:

- [1] de BOER D K G. Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials [J]. *Phys. Rev. B*, 1991, 44 (2):498-511.
- [2] CLAES M, DE BOKX P, VAN GRIEKEN R. Progress in laboratory grazing emission X-ray fluorescence spectrometry [J]. *X-Ray Spectrom*, 1999, 28 (4):224-229.
- [3] KREGSAMER P, STRELI CH, WOBRAUSCHEK P, *et al.*. Synchrotron radiation-excited glancing incidence XRF for depth profile and thin-film analysis of light elements [J]. *X-Ray Spectrom*, 1999, 28(4), 292-296.
- [4] NOMA T, IIDA A. Surface analysis of layered thin films using synchrotron X-ray microbeam combined with grazing-exit condition [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1999, 65(4):837-844.
- [5] DE BOKX P K, KOK CH BAILLLEUL A, *et al.*. Grazing-emission X-ray fluorescence spectrometry; principles and applications [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, 52(7):829-840.
- [6] KUMAKHOV M A, KOMAROV F F. Multiple reflection from surface X-ray optics [J]. *Phys. Rep.*, 1990, 191(5):289-350.
- [7] DING X, XIE J D, HE Y J, *et al.*. X-ray spectrometry using polycapillary X-ray optics and position

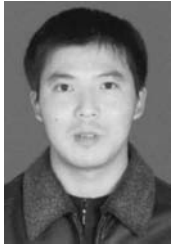
4 结 论

本文提出一种使用掠出射 X 射线荧光技术与 X 光透镜相结合的新型的 GE-MXRF 荧光谱仪,并将其应用于纳米薄膜材料的微区分析。该谱仪的空间分辨率与所用透镜的焦斑大小有关,实验中所用透镜的焦斑大小为 $41.7 \mu\text{m}$,所以该谱仪的空间分辨率能达到 $41.7 \mu\text{m}$ 。实验表明,该方法不仅能用于分析薄膜材料的厚度,密度及组分等信息,同时也可应用薄膜材料微区的均匀性分析。因此,相比于同类分析方法,该方法具有无损,准确,且信息全面等优点。另外,该方法在薄膜沉积过程中的实时控制也能发挥重要作用。

sensitive detector [J]. *Talanta*, 2000, 53(1):17-22.

- [8] LIN X Y, LI Y D, JAN G T, *et al.*. Evaluation of transmitting performance of cylindrical polycapillary [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, 572(2):729-733.
- [9] YANG J, DING X L, LIANG CH L. A new film analysis method using polycapillary X-ray lens [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 (20): 8352-8355.
- [10] SUN T X, DING X L, LIU Z G, *et al.*. Application of a monolithic polycapillary X-ray lens in EXAFS experiments [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2007, 15(12):1810-1814.
- [11] SUN B H, XIANG H W. Studies on MEVVA ion source [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, 69(2): 816-818.
- [12] YANG J H, CHENG M F, LUO X D, *et al.*. Surface properties and microstructure of implanted TiN films using MEVVA ion source [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 445-446 (15):558-562.
- [13] <http://www.a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp/tsujilab/ge-xrf/>
- [14] OKHRIMOVSKVY A, TSUII K. Numerical approach for depth profiling with GE-XRF [J]. *X-Ray Spectrom*, 2006, 35(5):305-311.

作者简介:



杨 君(1982—),男,江西九江人,博士研究生,主要从事毛细管 X 光透镜的应用、全反射 X 射线荧光分析、纳米薄膜分析、大气颗粒物分析等方面的研究。E-mail: renjun116@mail.bnu.edu.cn

杜晓光(1982—),男,河南焦作人,硕士研究生,主要从事 X 光成像的相关研究。E-mail: dxgung@gmail.com

刘志国(1968—),男,北京人,高级工程师,主要从事导管 X 光透镜研制和自动控制等方面的研究。E-mail: liuzhiguo@bnu.edu.cn

徐 清(1969—),女,北京人,副教授,主要从事全反射 X 射线荧光分析方面的研究。E-mail: XuQing@ihep.ac.cn

韩东艳(1982—),女,吉林和龙人,硕士研究生,主要从事纳米薄膜方面的研究。E-mail: handy_2001@163.com.

林晓燕(1980—),女,山东烟台人,讲师,主要从事导管 X 光学理论研究,毛细管 X 光透镜研制及应用等方面的研究。E-mail: linxiaoyan@bnu.edu.cn



Kouichi Tsuji(1968—),男,日本人,教授,主要从事于微区 X 射线荧光分析、全反射 X 射线荧光分析等方面的研究。E-mail: tsuji@a-chem.eng.osaka-cu.ac.jp

导师简介:



丁训良(1944—),男,浙江镇海人,研究员,教授,博士生导师。主要从事导管 X 光学研究,毛细管 X 光透镜研制及应用等方面的研究。E-mail: xlding@bnu.edu.cn

●下期预告

环形子孔径测试的迭代拼接算法及其实验验证

戴一帆,曾生跃,陈善勇

(国防科技大学 机电工程与自动化学院,湖南 长沙 410073)

在子孔径拼接和定位算法的基础上研究了环形子孔径迭代拼接算法。该算法可通过精确找出重叠点对和寻找最优位形两个步骤来简化。而后研究了该算法在环形子孔径拼接测量中出现的新问题,即如何确定重叠点的问题,并详细介绍了该算法的步骤。最后对 160 mm 口径的抛物面进行了拼接测量实验,拼接结果的 PV 值为 0.186λ , RMS 值为 0.019λ ,与自准直全口径测量结果基本一致。结果表明环形子孔径的迭代拼接算法能够满足非球面镜的高精度测量。