

# 掠出射 X 射线荧光分析\*

巩岩 陈波 尼启良 曹建林 王兆岚

(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 长春 130022)

**摘要** 掠出射 X 射线荧光分析技术是全反射 X 射线荧光分析技术的延伸和发展,文章介绍了掠出射 X 射线荧光分析技术的形式、特点、基本原理和作者在实验室搭建的实验装置,简述了掠出射 X 射线荧光分析技术的发展史,以及该技术在化学元素微量和痕量分析及薄膜特性分析等领域中的应用,展望了这种技术今后的发展前景。

**关键词** 掠出射 X 射线荧光, 荧光分析, 全反射 X 射线荧光, 痕量分析

## GRAZING-EXIT X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

GONG Yan CHEN Bo NI Qi-Liang CAO Jian-Lin WANG Zhao-Lan

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

**Abstract** Grazing-exit X-ray fluorescence analysis (GEXRF) is the extension and development of total reflection X-ray fluorescence analysis technology. Its method, characteristics, basic principles and the experimental apparatus that we set up in the lab are presented. Its history and applications in the field of trace and ultra-trace determination and thin layer analysis are briefly described, with special mention of the analysis of light elements by GEXRF with a wavelength-dispersion detector.

**Key words** grazing-exit X-ray fluorescence, X-ray fluorescence analysis, total reflection X-ray fluorescence (TXRF), trace analysis

### 1 引言

掠出射 X 射线荧光分析技术是全反射 X 射线荧光分析技术(total reflection X-ray fluorescence, TXRF)的延伸和发展,这种方法主要适用于化学元素微量和痕量分析及薄膜特性分析等领域。它有两种形式<sup>[1]</sup>(见图 1):图 1(a)为传统的全反射形式<sup>[2]</sup>,图 1(b)(c)为掠射 X 射线形式。在图 1(a)这种形式中,试样沉积在一个光滑的样品台上,这一样品台同时起着反射体的作用。一束经过高度准直的 X 射线以入射角小于临界角(一般小于  $0.1^\circ$ )入射到样品上时,入射光线将受到反射体的全反射,同时样品发出 X 射线荧光,这时在样品的垂直方向上用 X 射线固体探测器就可以探测到样品的荧光信息,这就是掠入射 X 射线荧光分析(grazing incidence X-ray fluorescence, GI-XRF);图 1(b)形式刚好与图 1(a)相反,它的入射光线几乎垂直于样品台,而探测

器则在掠发射角方向上探测 X 射线荧光信号,习惯上我们称之为掠出射 X 射线荧光分析(grazing-exit XRF, GE-XRF)<sup>[3]</sup>,在图 1(c)图中,入射 X 射线以掠入射角入射,探测器在 X 射线掠出射角的方向上探测荧光信号,虽然掠入射和掠出射都很小,但入射 X 射线和探测荧光方向的夹角约为  $90^\circ$ ,这种形式被称为掠入、出射 X 射线荧光分析(grazing incidence and exit XRF, GIE-XRF)<sup>[4]</sup>。

这里我们主要研究 GE-XRF 这种形式的掠出射 X 射线荧光分析方法。因为 GE-XRF 和 GIE-XRF 相比,具有如下优点<sup>[3]</sup>(1)入射 X 射线不需要单色化,这将使入射光能量损失减小,并且这种形式有利于同步辐射光源经准直和聚焦后作为激发光源(2)在 GE-XRF 条件下,因掠出射角大于掠入射

\* 应用光学国家重点实验室基金(批准号:DA00Q02D)资助项目  
2001-05-11 收到初稿 2001-08-20 修回

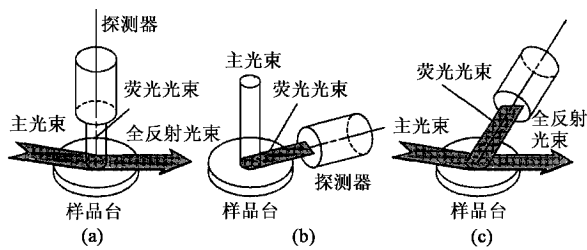


图1 全反射装置的三种形式

(a) 激发光束掠入射, 荧光探测垂直样品 (b) 激发光束垂直样品, 荧光探测掠出射 (c) 激发光束和探测荧光光束均掠射且互相垂直

角, 所以对实验控制系统要求降低, 有利于实验的实现 (3) GE-XRF 的探测系统可以用分辨率更高的波长色散探测系统代替能量探测系统, 这有利于稳定地探测轻元素, 因而在 GE-XRF 中, 利用波长探测系统代替能谱探测系统作为接受系统将是一种发展方向。

## 2 测量原理

在入射角小于临界角的情况下, 入射 X 射线会在样品表面发生全反射的现象. 如果不考虑吸收限处的共振现象和量子效应, 根据经典的色散理论, X 射线全反射的临界角由下式给出<sup>[1]</sup>:

$$\alpha_{\text{crit}} = \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho}, \quad (1)$$

其中  $\alpha_{\text{crit}}$  是入射光束和反射面的夹角, 即掠入射角,  $Z$ ,  $A$  和  $\rho$  分别为反射体材料的原子序数、原子量和密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $E$  为入射或反射 X 射线的能量 ( $\text{keV}$ ). 按照光学反射定律, 如果在理想情况下, 掠出射角应该等于掠入射角, 但在 GE-XRF 的情况下, 由于存在吸收等现象, 导致出射的二次发射 X 射线能量略小于入射的 X 射线能量, 因此, 由 (1) 式可见, 掠出射角将略大于掠入射角。

按照洛伦兹互换原理<sup>[5]</sup>, 可以计算出在样品表面下  $z$  处产生的荧光以出射角  $\theta$  出射的部分荧光到达探测器的强度. 这个强度等于以相同荧光波长的平面波入射在样品表面下  $z$  处产生的电场场强, 这个场强可以用 Parratt 递推公式求出. 如果是多色激发 X 射线, 则可以通过积分求出总的荧光强度, 即

$$I_{\text{char}}(\theta) = K(\theta) \int_0^{\infty} dz \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{edge}}} d\lambda P(\lambda, z) |E(\theta, z)|^2, \quad (2)$$

其中  $E(\theta, z)$  是样品表面下  $z$  处的电场,  $I_{\text{char}}(\theta)$  是在波长  $\lambda_{\text{char}}$  处, 出射角为  $\theta$  时的发射波长的强度,

$K(\theta)$  是几何系数.  $P(\lambda, z)$  定义为以  $\lambda$  为波长的入射激发光在深度  $z$  处的荧光激发量, 积分考虑了在截止波长  $\lambda_0$  和相应于出射线的吸收边波长  $\lambda_{\text{edge}}$  之间的所有激发光. 由 (2) 式可见, 在掠出射条件下, 荧光强度依赖于掠出射角, 这将给出被测样品的信息, 如厚度、密度和界面粗糙度等。

掠出射方式的荧光探测方法也可以用来对元素进行定量分析. 由于荧光 X 射线强度受基体中其他元素的干扰较小, 通常利用简单的内标法来对未知元素的浓度进行精确测定, 而不需要准备标准样品. 评价这种探测能力的一项重要指标是最低探测限 (MDL), 它能显示测试过程中最低可以检测到的元素的含量, MDL 的计算公式为:

$$\text{MDL} = 3S_i \left( \frac{\sqrt{N_b}}{N_t - N_b} \right) \quad (3)$$

其中  $S_i$  为元素的相对含量,  $N_b$  为本底计数,  $N_t$  为峰面积计数。

## 3 实验装置

与全反射荧光分析系统相比, GE-XRF 根据探测器的不同, 分成波长色散型 (wavelength-dispersion GEXRF, WD-GEXRF) 和能谱型 (energy-dispersion GEXRF, ED-GEXRF) 两种. 我们主要考虑 WD-GEXRF 系统, 因为能谱探测器动态范围有限, 并且分辨率较差, 对元素周期表的第二行元素确定较困难, 对第三行元素确定时会出现叠峰的问题, 而 WD-GEXRF 对低原子量的元素有更高的灵敏度和更低的探测限<sup>[3]</sup>. 图 2 为我们在实验室对 McPherson 单色仪加以改造的试验装置示意图. 一束未经准直和聚束的多色 X 射线以几乎垂直的角度照射到待测样品, 待测样品放在一个可以倾斜的样品台上, 样品台的倾斜范围为  $0-100\text{mrad}$ , 精度为  $0.04\text{mrad}$ , 在样品台后用一个双缝系统对出射的荧光进行准直, 狭缝宽度为  $50\mu\text{m}$ , 距离为  $125\text{mm}$ , 所以, 出射荧光的角分辨率为  $0.8\text{mrad}$ . 整个系统放在真空系统中, 以减少长波 X 射线的损失. 另外, X 射线管发出的射线

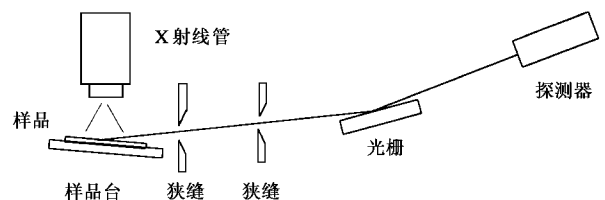


图2 实验室用 GE-XRF 的结构原理图

直接照到待测样品上,弥补了波长探测系统接收立体角小的缺点.我们打算利用这套系统来研究薄膜的特性,如研究薄膜的厚度和膜层元素的相互渗透分布情况.

#### 4 应用现状及发展前景

全反射 X 射线荧光分析技术 TXRF 自 20 世纪 70 年代初实现以来,得到了迅速的发展.掠出射 X 射线分析技术作为全反射荧光技术的补充和发展,直到 1983 年才由贝尔实验室的科学家 Becher 等人实现<sup>[6]</sup>.通过理论和实验研究,他们确认了掠入射和掠出射两种方式在荧光分析上是等效的.

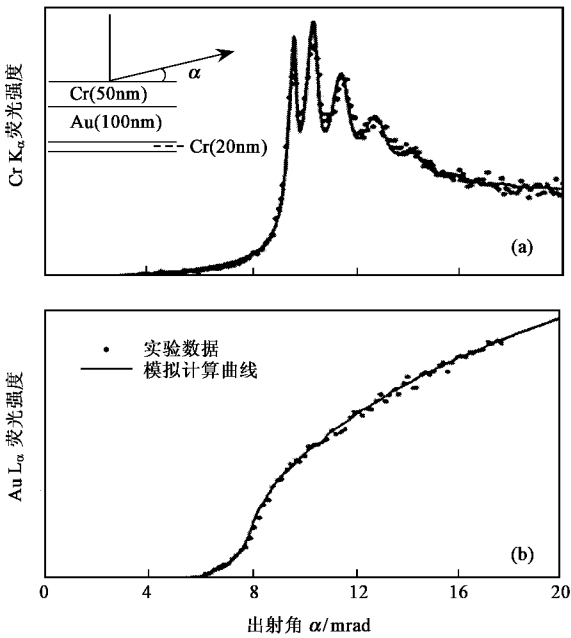


图 3 薄膜样品的荧光辐射强度和出射角的依赖关系图  
(a) CrK<sub>α</sub> 的荧光辐射;(b) AuL<sub>α</sub> 的荧光辐射

日本科学家 Noma 等人<sup>[7,8]</sup>利用同步辐射光束线做激发源对镀在石英玻璃上的 Cr-Au-Cr 薄膜样品进行了掠出射荧光试验研究,结果观察到了荧光干涉现象,如图 3 所示.图 3(a)为最上层的 CrK<sub>α</sub> 的荧光辐射强度随掠出射角的变化曲线,当掠出射角为 9mrad 时,荧光强度出现了突变,其后出现了震荡性的变化,即所谓的荧光干涉现象.这是由于入射 X 射线和在 Cr-Au 界面反射的 X 射线共同作用的结果.图 3(b)为 AuL<sub>α</sub> 荧光辐射强度曲线,这里没有出现干涉现象,是由于 Au 层太厚,挡住了下层反射的荧光,但我们仍然可以看到荧光发射与出射角的依赖关系.通过这个试验,也证明了可以用掠出射荧

光分析方法研究晶体或膜层的界面结构和粗糙度.荷兰科学家 De Bokx 和他的合作者<sup>[9]</sup>搭建了一种实验室掠出射荧光分析装置,用以确定在半导体硅片上的轻元素(如 Mg)的污染情况,获得了  $6 \times 10^{11} \text{ at} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $1 \text{ at} = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ ) 的探测限,这是相当高的.同样,他们也在实验室里,利用 X 射线管做光源,观察到了 Si/Au 薄膜样品的 X 射线的衍射现象.

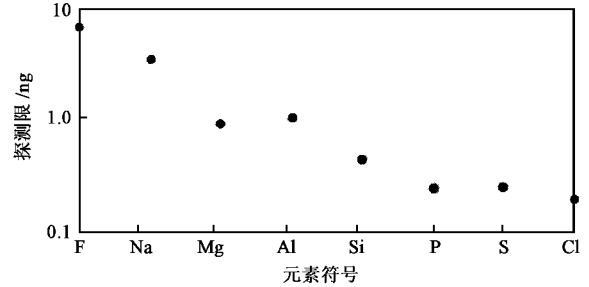


图 4 利用 GEXRF 探测的轻元素的绝对探测限

利用同步辐射作光源的全反射荧光分析装置对大部分的元素的探测限已达  $10^{-12} \text{ g} - 10^{-15} \text{ g}$  量级<sup>[10-12]</sup>.国外有科学家利用同步辐射作光源,在掠入射的条件下,分析了薄膜上轻元素的薄膜特性和深度分布情况,结果与理论模拟符合得很好<sup>[10]</sup>.而利用常规的旋转阳极等光源的实验室全反射装置对轻元素的探测限也可以达到很低<sup>[11]</sup>,这说明 GE-XRF 系统在轻元素探测方面也具有很好的应用前景. Claes 等人利用 WD-GEXRF 装置,对轻元素进行了探测,图 4 为所得轻元素的绝对探测限图.由图 4 可见,利用 WD-GEXRF 对轻元素的绝对探测限可达亚纳克水平.这些结果若通过改进狭缝系统和缩小光路,还有提高的潜力.也有科学家利用其他的结构或者激发源<sup>[13,14]</sup>做了类似的实验,得出了相似的结果.

综上所述,GE-XRF 系统因其具有快速、准确、灵敏度高和无损检测的特点,故在微量元素或痕量元素分析领域以及薄膜样品的特性分析领域有广泛和重要的应用.尤其是 WD-GEXRF 系统,在对低原子序数( $4 < Z < 25$ )的微量或痕量元素的分析时可以达到很低的探测限,这是其他的常规光源的全反射分析方法所不能达到的,这对半导体工业中硅片的制造检测来说具有极为重要的意义.目前,在集成电路 IC 的生产制造流程中,对有损器件性能的有害金属元素的检测主要依赖传统的全反射仪器 TXRF,但传统 TXRF 对较轻的元素不灵敏,因此,探测硅片轻元素的污染将是 WD-GEXRF 的潜在应用之一.

此外, GEXRF 对薄膜样品细节的反应能力,也使得这项技术有可能应用于薄膜生产控制过程中,如可用于电镀、表面处理、染色等工序的在线检测分析、质量控制。另外,作为无损检测方法, GE - XRF 同样可望用于化学分析、考古、科学考察和环境保持等领域。随着同步辐射光源研究的深入,国内外很多科学家也建立了利用同步辐射光源做激发源的 GEXRF 实验装置,开展微量元素的探测灵敏度和探测限方面的研究工作,且取得了很好的结果,惟一的缺点是由于同步辐射光源的特点,使得这项基于同步辐射光源的技术很难应用于在线生产检测中。

总之, GE - XRF 或 WD - GEXRF 在常规 X 射线光源下,可以成为分析微量或痕量元素的重要手段,尤其是后者,特别适用于分析较轻元素,可以开发成实验室使用或者在线检测用的仪器产品。

### 参 考 文 献

[ 1 ] Klockenkämper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. New York :Wiley ,1997

[ 2 ] 刘亚雯. 光谱学与光谱分析, 1987, 7(4):69 [ Liu Y W. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1987, 7(4):69 (in Chinese) ]

[ 3 ] Claes M, Bokx P D *et al.* X-ray Spectrom, 1999, 28(1):224

[ 4 ] Sasaki Y C, Hirokawa K. Appl. Phys. Lett., 1991, 58(13):1384

[ 5 ] 玻恩 M, 沃尔夫 E. 光学原理. 北京: 科学出版社, 1978. 118 [ Born M, Wolf E. Principle of Optics. Beijing: Sciences Press, 1978. 118 (in Chinese) ]

[ 6 ] Becker R S, Golovchenko J A, Patel J R. Phys. Rev. Lett., 1983, 50(3):153

[ 7 ] Noma T, Takada K, Jida A. X-Ray Spectrom, 1999, 28(4):433

[ 8 ] Noma T, Miyata H, Ino S. Jpn. J. Appl. Phys., 1992, 31(7A):L900

[ 9 ] de Bokx P K, Urbach H P. Rev. Sci. Instrum, 1995, 66(1):15

[ 10 ] Kregesamer P, Strelci C, Wobrauschek P *et al.* X-ray Spectrom, 1999, 28:292

[ 11 ] Strelci C. X-ray Spectrom 2000 29:203

[ 12 ] 吴应荣, 巢志瑜, 潘巨祥等. 高能物理与核物理, 1997, 21(5):475 [ Wu Y R, Chao Z Y, Pan J X *et al.* High Energy Physics and Nuclear Physics, 1997, 21(5):475 (in Chinese) ]

[ 13 ] Tsuji K, Wagatsuma K, Oku T. X-ray Spectrom 2000 29:155

[ 14 ] Skyyt P, Galnander B, Nyberg T *et al.* Nuclear Instruments and Methods in Physics A, 1997, 384:558

· 前沿和动态 ·

## 超强自由电子激光器

德国汉堡 DESY( Deutsches Elektronen - Sychrotron )研究中心的科学家们获得了一种比任何其他激光都要强得多的紫外激光. 该结果证实了“自由电子激光可以将光放大数千万倍”的预言. 由于这种紫外光所具有的特殊性质,它是目前一种最强大的研究工具,这也意味着朝超强 X 射线激光迈出了重要的一步. 超强 X 射线激光在物理、化学、生物和医学中都有着广泛的应用前景,这对于材料微区结构、微区化学组分与微区物性间的关系的研究,也是一大福音.

传统的激光是由电子在原子或分子中确定的能级间跃迁产生光发射实现的,但自由电子激光是电子束在加速过程中产生的. 磁场使得电子沿一曲折的路径运动,被加速的电子在每一次改变方向时都会发出辐射. 直接将这种辐射反射回电子束,将导致

进一步的辐射. 这种自放大效应可以在任何波长下发生. 因此,自由电子激光的波长可通过改变电子的速度来进行调节.

在 DESY 进行的实验成功地放大了 80—180 nm 波长范围的紫外激光. 它的峰值波长为 98 nm 在汉堡,来自世界各地的科学家们的研究目标是一年内,在软射线波长上获得类似的增益,即在 6 nm 以下的波长辐射出强激光. 为了达到此目的,他们必须将现在有的 50 m 长的加速器扩展到 300 m 长.

在 DESY 的自由电子激光器研究,是建立下一代粒子物理用的直线对撞机工程项目 TESLA( TeV - Energy Superconducting Linear Accelerator )的一部分. 在超导直线加速器( TESLA )中使用电磁场可将电子加速到接近光速.

( 湖南大学材料科学与工程学院 谢 中 )