

文章编号 1004-924X(2004)02-0174-05

掠出射 X 射线荧光分析与 掠入射 X 射线荧光分析技术

陈雪亮, 巩 岩, 陈 波

(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 130033)

摘要:依据工作原理,比较了掠出射 X 射线荧光分析技术(GEXRF)和掠入射 X 射线荧光分析技术(GI-XRF)的优缺点,比较角度包括实验装置、探测限、可探测元素范围、基体效应以及实验精度。比较结果表明,GEXRF 的优点体现为:对实验装置要求低,对轻元素($4 < Z < 20$)特别灵敏,能在大样品进行检测,实验精度高;缺点体现为:临界厚度小,探测限高。“对轻元素特别灵敏”的特点决定了 GEXRF 的应用领域将主要集中在化学元素微量和痕量分析以及半导体工业中 Si 薄膜表面轻元素检测等方面。

关键词:X 射线荧光分析;掠出射;掠入射

中图分类号:TH744.16 文献标识码:A

Comparison of grazing incidence and grazing emission X-ray fluorescence analysis technologies

CHEN Xue-liang, GONG Yan, CHEN Bo

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

Abstract: The grazing emission X-ray fluorescence (GEXRF) technology is compared with the grazing incidence X-ray fluorescence (GI-XRF) technology in terms of experimental set-up, detection limit, range of elements accessible, matrix effect and accuracy. The results of comparison demonstrate that while it has the disadvantages of higher detection limitation and thinner critical thickness, GEXRF has the advantages of lower requirements for experimental set-up, more sensitivity to light elements ($4 < Z < 20$), ability to analyze large sample with better accuracy. The special feature of "being more sensitivity to light elements" decides that the micro- and trace analysis of chemical elements and the determination of low- Z elements on silicon wafer in semiconductor industry are the most potential applications of the technology.

Key words: X-ray fluorescence analysis; grazing emission; grazing incidence

1 引言

作为全反射 X 射线荧光分析技术 (Total Re-

flection X-ray Fluorescence, TXRF) 的一个分支,掠入射 X 射线荧光分析技术 (Grazing Incidence

X-ray Fluorescence, GF XRF) 自 20 世纪 70 年代初出现以来^[1], 经过近 20 几年的发展, 已成为一门成熟的技术。GF XRF 不但具有传统 X 射线荧光分析技术的快速、试样无损、同时进行多元素检测的特点, 而且具有低探测限、完成一次实验所需的最小样品量少、更适合于液体样品的检测^[2]的特点。目前 GF XRF 技术不但成功应用于半导体工业, 其应用领域还在不断扩大^[3]。尽管如此, 在对 $Z < 20$ 的轻元素进行检测时, GF XRF 因自身的限制而优势被削弱^[4]。

1983 年, Becker 等人^[5]证明了在全反射条件下掠出射 X 射线荧光分析技术 (Grazing Emission X-ray Fluorescence, GEXRF) 等效于 GF XRF 技术, 为轻元素的探测提供了一种新方法。GEXRF 不但继承了全反射的特性, 而且与波长色散 (Wavelength Dispersion, WD) 探测系统的结合对轻元素 ($4 < Z < 20$) 具有很高的灵敏度^[4]。GEXRF 技术也因此受到人们的青睐并获得发展。现在 GEXRF 技术的应用领域正从早期的对被吸附物^[7]和薄膜断面^[8]的检测向化学元素微量和痕量的检测及薄膜特性的分析等方向扩展^[4,9,10]。

长期以来 GEXRF 和 GF XRF 被认为是等效的。但综合已发表的实验数据, 相对于 GF XRF, GEXRF 也有其自身的优点和缺点。

2 GF XRF 和 GEXRF 的工作原理

如图 1 所示, 假设一平面波以与界面夹角 θ 的方向入射到界面。按照菲涅尔定律 $n_1 \cos \theta = n_2 \cos \theta'$, 当 $n_1 > n_2$ 时, $\cos \theta' = n_2 / n_1 \cos \theta$ 。由此可得当 $\cos \theta' = n_2 / n_1$, $\theta' = 0$, 即发生全反射。因此当 $0 < \theta < \arccos(n_2 / n_1)$ 时, 宏观上将不会有光进入介质 2 中 (暂不考虑介质 2 的吸收)。按电磁场边界条件, 在全反射时, 将有一束沿界面法线方向向介质 2 传播的倏逝波。由于在 X 射线波段范围内样品折射率的虚部不等于零, 样品将吸收这一倏逝波。GF XRF 技术的工作原理正是基于这一点开展工作。其实验装置如图 2 所示。从 X 射线管发出的射线经准直器严格准直后, 以角 θ 入射到样品上以激发样品辐射特征 X 射线荧光, 探测器位于样品正上方接收荧光信号。由于在全反射条件下, 倏逝波的穿透深度很小, 以至样品的背景辐射很低。GF XRF 技术因此获得很低

的探测限。另外, 当 θ 角改变时, 可得到荧光强度随 θ 变化的曲线, 从此曲线可得出被测薄膜样品的厚度、密度、组分等信息^[11]。当 $n_1 < n_2$ 时, $\cos \theta' = n_1 / n_2 \cos \theta$, 由此式可得: θ' 的最小值是 $\arccos(n_1 / n_2)$ 。由于 θ' 的最小值不等于 0, 在介质 2 一侧将形成一个折射空白区, 该空白区介于 $0 \sim \arccos(n_1 / n_2)$ 之间。因此, 位于此空白区的探测器将接收不到从样品中折射出来的光^[5], 这一点将显著地提高系统的探测限。

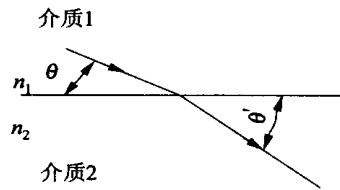


图 1 折射示意图

Fig. 1 Diagrammatic sketch of refraction

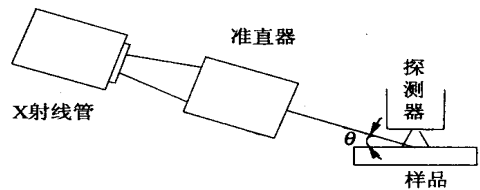


图 2 GF XRF 装置图

Fig. 2 Experimental setup of GF XRF

当入射光是球面波时, 情形有所不同。因为当辐射点源距界面很近 ($< 3 \text{ nm}$) 时, 球面波的傅里叶变换的结果中包括有振幅足够大的倏逝波^[12]。这些倏逝波不像平面波那样, 它们能够进入上述的空白区到达探测器; 但距界面足够远的点源所发射的球面波在界面处可看成一系列平面波的叠加^[4], 这些平面波在界面处将按菲涅耳定律被反射和折射, 从而在介质 2 一侧形成一空白区, 此即为 GEXRF 技术的工作原理。图 3 为对 McPherson 单色仪加以改造后的 GEXRF 实验装置示意图。一束未经准直和聚束的多色 X 射线以几乎垂直的角度直接照射到待测样品上, 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 $0 \sim 100 \text{ mrad}$, 步长为 0.04 mrad 。在样品台后用一个双狭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 mm , 所以出射荧光的角分辨率为 0.8 mrad 。出射的 X 射线经过双狭缝

准直后再经光栅衍射进入探测器。整个系统放在真空中以减少长波 X 射线的损失。由于 θ 取值于 $0 \sim \theta_{crit}$ ($\theta_{crit} = \arccos(n_1/n_2)$), 按照上述讨论的结果, GEXRF 也将获得很低的探测限, 其探测深度范围也仅限于样品表面附近。同时与 GF-XRF 相似, GEXRF 也可通过荧光强度随 θ 变化的曲线得到被测薄膜样品的组分、密度和厚度等信息^[4]。

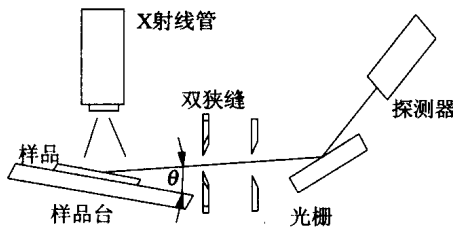


图 3 实验室用 GEXRF 装置示意图(改进后的 McPherson 单色仪)

Fig. 3 Laboratory experimental setup of GEXRF (modified McPherson monochromator)

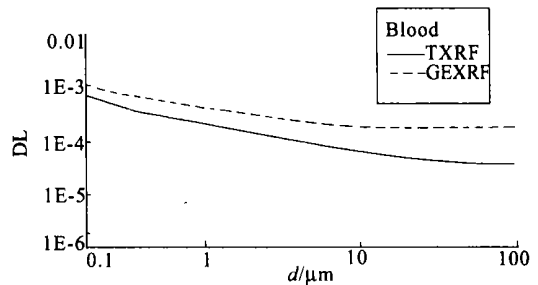
3 GEXRF 与 GF-XRF 的比较

尽管 Becker 等人证明了 GEXRF 与 GF-XRF 之间的等效性,但由于两者在机理上及实验装置上的差距,在一些技术指标(对实验装置要求程度、探测限、可探测元素范围、基体效应和实验精确度)上, GEXRF 和 GF-XRF 之间仍有差异。

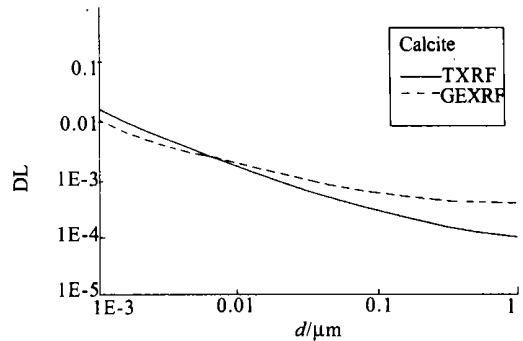
如前所述, GF-XRF 是基于倏逝波的吸收,而 GEXRF 是基于倏逝波的发射。由于倏逝波在逸出样品前要经过一个吸收过程,因此出射的倏逝波能量将略小于入射的倏逝波能量,这导致掠出射角略大于掠入射角^[13-14]。GEXRF 技术对实验控制系统的要求也因此降低了,其实验也更有利于实现,并且将获得更多的信息。

Pérez 和 Sanchez 利用能量色散(Energy Dispersive, ED)探测系统与 GEXRF 技术结合进行了表面分析实验并得到了与理论曲线吻合很好的实验曲线^[6]。但由于 ED 系统的动态范围有限,且其光谱分辨率较低^[15],使得 TXRF(包括 GF-XRF 和 GEXRF)技术对原子系数 $Z < 20$ 的元素的探测有困难^[4]。WD 探测系统克服了 ED 系统的缺陷,为 TXRF 技术应用于轻元素的探测提供了一条新途径。但 WD 系统与 GF-XRF 技术的结合将会使 GF-

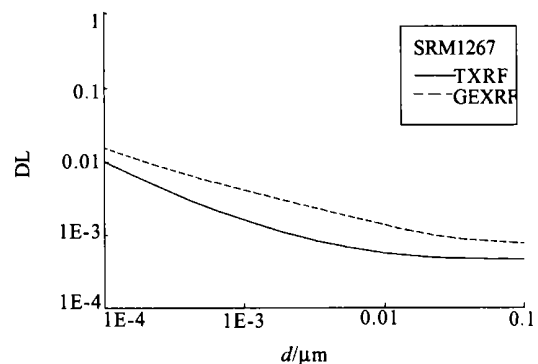
XRF 技术的优势大打折扣。因为 WD 系统与 GF-XRF 相结合将不可避免地使整个系统的入射激发光和出射信号都被严格准直,这将极大降低波长色射掠入射 X 射线荧光分析技术(Wavelength Dispersive Grazing Incidence X-ray Fluorescence, WD-GF-XRF)的探测限^[9]。对于 GEXRF 技术,从 X 射线管出来的光无遮拦地直接照射样品,正好弥补了出射信号因准直而减



(a) 血中 Fe 的相对探测限随样品厚度 d 的变化曲线
(a) Relative detection limit for Fe in blood sample



(b) 方解石中 Fe 的相对探测限随样品厚度 d 的变化曲线
(b) Relative detection limit for Fe in calcite sample



(c) SRM1267 样品中 Mn 的相对探测限随样品厚度 d 的变化曲线
(c) Relative detection limit for Mn in the SRM1267 sample

图 4 相对探测限随厚度的变化曲线图

Fig. 4 Dependence of relative detection limit on sample thickness

弱的缺陷,因此波长色散掠出射 X 射线荧光分析技术(Wavelength Dispersive Grazing Emission X-ray fluorescence,WD-GEXRF)在低原子系数范围内将有很大优势,这对环境及地质领域的微量和痕量元素的检测、半导体工业中的薄膜表面轻元素的检测意义重大^[9-10]。

Hector Jorge Sanchez^[16] 计算了 GF-XRF 与 GEXRF 的相对探测限(Detection Limit DL)。结果如图 4 所示。图 4(a)和图 4(b)分别是血(blood)和方解石(calcite)中 Fe 的相对探测限随样品厚度 d 的变化曲线。图 4(c)为 SRM1267 样品中 Mn 的相对探测限随样品厚度的变化曲线。从图 4 可看出,GEXRF 与 GF-XRF 的相对探测限的理论值大致相当,但实际上由于实验条件的限制或不同,两者探测限还是有差距。例如,用同步辐射光源作激发源,GF-XRF 的探测限已达到 fg 量级^[17],而已报道的 GEXRF 的最高探测限为亚 pg 级^[9]。尽管如此,从某种意义上来说,GEXRF 还处于研究阶段,其探测限通过对实验装置的优化仍有降低的可能。基体效应(Matrix Effect)是使 GF-XRF 和 GEXRF 的实验曲线非线性的两个因素之一^[18]。基体效应是指被测样品吸收 X 射线荧光发射 2 次或高次 X 射线荧光的过程,这一过程发生的几率越大,实验曲线偏离线性曲线就越远。被测样品成分和被测样品厚度决定了基体效应发生几率的大小,当被测样品成分确定时,被测样品厚度就决定了基体效应发生的几率。当样品厚度等于某一值,使得实验曲线因基体效应而偏离线性曲线所引起的误差等于设定的误差时,该值就称为该样品在某一探测波长下的临界厚度。为了能更快、更准确地解释实验曲线,在大多数情况下要求 GF-XRF 和 GEXRF 的实验曲线是线性曲线,因此 GF-XRF 和 GEXRF 都受临界厚度影响。所不同的是,在基于 GEXRF 的实验中由于被探测信号以掠发射角逸出样品,被探测信号在样品中所经历的路程增加,以至基体效应发生的几率增大,因此 GEXRF 的临界厚度将小于 GF-XRF 的临界厚度,如表 1,表 2 表示。

表 1 在被分析元素不同时三种基体所对应的最大临界厚度(基于 GEXRF 技术)^[18]

Tab. 1 Maximum critical thicknesses corresponding to three different elements in three different matrixes^[18]

被分析元素	原子系数	原子系数	原子系数
	$Z < 8$	$8 < Z < 20$	$Z > 20$
	的基体 (nm)	的基体 (nm)	的基体 (nm)
Na	50	3	1
Zn	3 000	40	15
Hg	4 500	50	6

表 2 3 种典型基体所对应的最大临界厚度(基于 GF-XRF 技术)^[19]

Tab. 2 Maximum critical thicknesses corresponding to three typical matrixes^[19]

原子系数	原子系数	原子系数
$Z < 8$	$8 < Z < 20$	$Z > 20$
的基体 (nm)	的基体 (nm)	的基体 (nm)
4 000	50	2

GF-XRF 和 GEXRF 都具有同时分析多元素的能力,GF-XRF 能同时分析的元素数量为 16 种^[20],而 GEXRF 能同时分析的元素数量可望达到 22 种^[2]。GEXRF 在分析多元素时所需的时间比 GF-XRF 长,而在精度方面 WD-GEXRF 则优于 GF-XRF 10 %^[9]。

4 结 论

GEXRF 技术作为 TXRF 技术的延伸和发展,其最大优势是对 $Z < 20$ 的轻元素特别灵敏。这一点决定了 GEXRF 最具应用潜力的领域是环境及地质中元素微量和痕量的检测以及半导体工业中薄膜表面有害轻元素的检测。另外,与 GF-XRF 相比,GEXRF 对实验控制系统的要求降低,且能获得更多的信息。GEXRF 的实验精度优于 GF-XRF,而其缺点是:GEXRF 的实际探测限高于 GF-XRF,且由于在 GEXRF 中吸收严重,基体效应相对较明显,以至 GEXRF 的临界厚度较小。

参考文献:

- [1] YONED A, HORIUCHI T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis[J]. *Rev Sci Instrum*, 1971, 42(7):1069-1070.
- [2] CLAES M, Van REN é G, de BOKX P. Comparison of grazing emission XRF with total reflection XRF and other X-ray emission techniques[J]. *X-ray Spectrom*, 1997, 26(4):153-158.
- [3] POTTS P J, HLLIS A T, KREGSAMER P, et al. Atomic spectrometry update: X-ray fluorescence spectrometry[J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16(10):1217-1237.
- [4] BOKX P K, KOK C, BAILLEUL A, et al. Grazing-emission X-ray fluorescence spectrometry; principles and applications[J]. *Spectrochim Acta Part B*, 1997, 52(7):829-840.
- [5] BECKER R S, COLOVCHENKO J A, PATEL J R. X-ray vanescent-wave absorption and emission[J]. *Phys Rev Lett*, 1983, 50(3):153-156.
- [6] P ÉREZ R D, S ÁNCHEZ H J. New spectrometer for grazing exit X-ray fluorescence[J]. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68(7):2681-2684.
- [7] HASEGAWA S, YAMAMOTO I Y, DAIMON H. Chemical analysis of surfaces by total-reflection-angle X-ray spectroscopy in rheed experiments (rheed+traxs)[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1985, 24(6):L387-390.
- [8] SASAKI Y, HIROKAWA K. New nondestructive depth profile measurement by using a refracted X-ray fluorescence method[J]. *Appl Phys Lett*, 1991, 58:1384-1386.
- [9] MARTINE CLAES M, BOKX P de, GRIEKEN R V. Progress in laboratory grazing emission X-ray fluorescence spectrometry[J]. *X-ray Spectrom*, 1999, 28(4):224-229.
- [10] CLAES M, BOKX P de, WILLERD N, et al. Optimization of sample preparation for grazing emission X-ray fluorescence in micro- and trace analysis applications[J]. *Spectrochim Acta, Part B*. 1997, 52(7):1063-1070.
- [11] de BOER D K G. Grazing-incidence X-ray fluorescence of layered materials[J]. *Phys Rev B*, 1991, 44(2):498-511.
- [12] URBACH H P, de BOKX P K. Calculation of intensities in grazing-emission X-ray fluorescence[J]. *Phys Rev B*, 1996, 53(7):3752-3763.
- [13] 巩岩, 陈波, 尼启良, 等. 掠出射 X 射线技术[J]. *物理*, 2002, 31(1):167-170.
GONG Y, CHEN B, NI Q L, et al. Grazing-exit X-ray fluorescence analysis[J]. *Physics*, 2002, 31(1):167-170. (in Chinese)
- [14] 巩岩, 尼启良, 陈波, 等. 掠出射 X 射线荧光光谱仪研制[J]. *光学 精密工程*, 2002, 10(6):597-601.
GONG Y, NI Q L, CHEN B, et al. Grazing exit X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2002, 10(6):597-601. (in Chinese)
- [15] BERTIN E P. Principles and practice of X-ray spectrometric analysis[J]. *Plenum Press*, New York, 1975.
- [16] S NCHEZ H J. Detection limit calculations for the total reflection techniques of X-ray fluorescence analysis[J]. *Spectrochim Acta, Part B*. 2001, 56(11):2027-2036.
- [17] STRELI C. Total reflection X-ray fluorescence analysis of light elements[J]. *Spectrom Acta, Part B*. 1997, 52(3):281-293.
- [18] SPOLNIK Z, CLAES M, GRIEKEN R E Van, et al. Quantification in grazing-emission X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochim Acta, Part B*. 1999, 54(10):1525-1537.
- [19] KLOCKENKAMPER R, BOHLEN A von. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochim Acta, Part B*. 1989, 44(5):461-469.
- [20] KLOCKENKAMPER R, BOHLEN A von. Elemental analysis of environmental samples by total reflection X-ray fluorescence: a review[J]. *X-ray Spectrom*, 1996, 25(4):156-162.

作者简介:陈雪亮(1979-),男,江西丰城人,2001年毕业于长安大学,主要研究方向为 X 射线荧光光谱分析。