

同步辐射掠出射X射线荧光分析薄膜膜厚^{*}

巩岩¹ 陈波¹ 尼启良¹ 崔明启² 赵屹东² 吴忠华²

1(应用光学国家重点实验室, 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 长春 130033)

2(中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 掠射X射线荧光分析为薄层和多层膜特性分析提供了潜在的可能. 尤其是可以探测膜层厚度、界面形貌和组成. 以北京同步辐射光源作激发光源, 采用掠出射方法测试了Si基片上不同厚度的单层Cr膜样品, 测试结果与理论计算基本符合. 同时观察到一定厚度的薄膜样品产生的掠出射X射线荧光的干涉现象.

关键词 同步辐射光源 掠出射 X射线荧光 薄膜

1 引言

随着科技的发展, 现代社会对纳米量级膜层材料的需求不断增加, 例如集成电路、固体激光及X射线镜等. 掠射X射线荧光法和分析这类膜层材料特性的一个有力工具^[1]. 一般情况下, 掠射是指掠入射角或者掠出射角小于50mrad的情况. 掠射X射线荧光分析薄膜特性能给出薄膜厚度、密度、界面粗糙度、膜层晶格结构和膜层剖面分布等信息. 掠射方式有3种形式^[2]: 单独掠入射方式、单独掠出射方式和掠入射结合掠出射方式. 掠射方式和反射率测量结合更是近年来膜层特性分析的研究方向之一^[3, 4]. 掠入射方式在微量和痕量元素分析方面已显示了很大的潜力, 也可以用来分析薄膜或样品表面, 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射线的穿透深度很浅, 只能对几个纳米深的薄膜进行分析, 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; 同样, 掠入射和掠出射复合方式也存在穿透深度浅, 应用范围有限的缺点. 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^[5, 6].

掠射荧光分析薄膜特性采用的光源主要有常规的X光管射线源和同步辐射光源. 前者由于强度不足和发散角太大越来越不能满足应用的要求, 尤其

是在检测轻元素为主的样品时. 同步辐射光源以其高亮度(强度)、高准直性和很高的偏振度等优良特性, 在掠射X射线荧光分析上得到了很好的应用, 也给X射线荧光分析技术和分析性能上带来了突破性的进展^[7].

本文主要讨论了掠出射X射线荧光分析薄膜样品特性的理论, 介绍了在中国科学院高能物理研究所同步辐射束线上对不同厚度的薄膜样品进行测试的结果和分析.

2 基本理论

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

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

其中: α_{crit} 是入射光束和反射面的夹角, 即掠入射角, Z , A 和 ρ 分别为反射体材料的原子序数、原子量和密度(g/cm^3), E 为入射或反射X射线的能量(keV). 按照光学反射定律. 在理想情况下, 掠出射角应该等于掠入射角, 但由于存在吸收等现象, 因此, 在掠射X射线荧光分析方式的情况下, 出射的二次发射X射线能量略小于入射的X射线能量, 这将导致掠出射角略大于掠入射角.

2005-01-11 收稿, 2005-04-16 收修改稿

*应用光学国家重点实验室基金(DA00Q02D)资助

按照罗伦兹互换原理^[8], 在各向同性的均匀膜层结构里, 两个具有相同振动频率 ν 的足够小的偶极子分别具有电偶极矩 P_i 和 P_j , 则应该满足如下关系式:

$$E_i(j)P_j = E_j(i)P_i, \quad (2)$$

其中, $E_i(j)$ 是第 i 个偶极子在 j 位置产生的电场, 相应的 $E_j(i)$ 是第 j 个偶极子在 i 位置产生的电场. 依此理论, 就可以计算以掠射角 θ 出射的荧光强度 $I_{\text{char}}(\theta)$. 首先, 考虑到入射光束的衰减和荧光产额, 可以得出在深度 z 处的荧光强度. 利用互换原理, 可以计算出在 z 处产生的荧光以出射角 θ 出射的部分荧光到达探测器的强度. 因为, 这个强度等于以相同荧光波长的平面波入射在 z 处产生的场强, 此场强可以用 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:

$$I_{\text{char}}(\theta) = K(\theta) \int_0^{\infty} dz \int_{\lambda_0}^{\lambda_{\text{edge}}} d\lambda P(\lambda, z) |E(\theta, z)|^2, \quad (3)$$

其中, $E(\theta, z)$ 是 z 处的电场, $I_{\text{char}}(\theta)$ 是在波长 λ_{char} 处, 出射角为 θ 时的发射荧光波长的强度, $K(\theta)$ 是几何系数. $P(\lambda, z)$ 定义为以 λ 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 λ_0 和相应于出射线的吸收边波长 λ_{edge} 之间的所有激发光. 由此可见, 在掠出射条件下, 荧光强度是掠出射角的函数, 通过测量不同掠出射角的荧光强度将能得出被测样品的信息, 如厚度、密度和界面粗糙度等.

利用掠出射方式的荧光探测方法也可以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, 通常利用内标法来对未知元素的浓度进行精确测定. 其公式如下

$$c_x = \left(\frac{N_x}{N_i} \right) \left(\frac{S_i}{S_x} \right) c_i, \quad (4)$$

其中, c_x 是待测元素的浓度, c_i 是已知内标元素的浓度, S_x , S_i 分别是待测和已知元素的相对含量, N_x , N_i 分别是待测元素和已知元素的净强度.

3 实验及结果分析

3.1 样品制备

采用 FJL600 型真空磁控与离子束溅射复合镀膜机, 在 Si 片上镀不同厚度的 Cr 膜. 实验中我们分别镀制了 5nm, 8nm, 15nm, 50nm, 100nm 和 200nm 厚的几种单层膜样品. 镀制采用的基底材料均是超光滑 Si 片, 粗糙度仅为 0.3nm. 采用这样低的粗糙度基底可以减小样品的粒度效应对 X 射线荧光分析的影响.

单层膜制备方法和参数如下:

采用射频方式工作方式, 真空度为 1.6×10^{-2} Pa, 流量 10.4sccm, 直流电压 400V, 直流电流 2.5A, 自偏压为 0.12kV, 功率 80W.

3.2 结果及讨论

利用同步辐射光源的高强度和极高化性、天然准直的特点, 在北京高能所同步辐射光束线的两个实验站上开展了薄膜样品的 X 射线荧光分析实验. 具体试验条件如下:

软 X 射线实验站 (3W1B): 样品处光源能量范围为 50—1600eV, 光通量约 10^8 (phs/s)/0.1% BW, 光斑尺寸为 10mm×2mm. 探测器采用的是硅光电二极管标准探测器 (AXUV-100G, IRD, USA) 能量范围: 5—250eV (NIST 定标), 250—1600eV (NSLS 定标).

六圆衍射实验站 (4B9A): 样品处光源能量范围是 4—11keV, 光通量约 10^9 (phs/s)/0.1%BW, 光斑尺寸为 2.3mm×1.3mm. 探测器是 NaI 闪烁计数器: ϕ 30mm. Huber 5020 六圆测角仪, 水平和垂直移动平台 (尺寸: 0.8m×1.3m), 步进电机驱动 (行程: 80mm, 步长: 10 μ m/pulse).

实验中, 测定样品荧光光强采用的是定时计数法, 每点测量时间为 60s. 实验结果如图 1 所示.

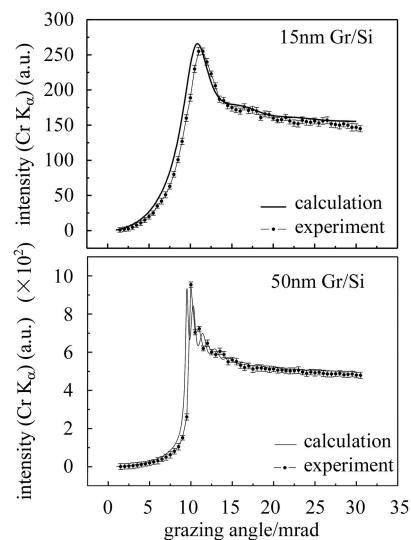


图 1 不同厚度的单层 Cr 膜产生的荧光强度和掠出射角关系实验结果

1. 对比实验结果和理论计算, 发现二者基本相符. 实测结果曲线显示在临界角处样品荧光出现了全反射现象, 且实测的临界角比理论计算值要偏大. 这是因为理论计算采用的是光子能量是净强度, 没有考虑本底散射和谱线重叠等因素的影响, 这个值比实测的辐射能量平均值要大. 说明掠出射 X 射线荧光分析方法可以用来分析薄膜的特性.

2. 在 50nm 的 Cr/Si 膜的测试结果中, 出现了振荡条纹. 这是由于薄层中原子激发出的不同的相干荧光光束在基底上反射后产生的干涉导致的. 振荡条纹的周期由下式可以估计出来:

$$\text{条纹周期} \approx \frac{\lambda}{2(z_0 - z_1)}, \quad (5)$$

公式中 $(z_0 - z_1)$ 相当于膜层厚度. 对于 Si 基片上 50nm 厚的 Cr 膜的 K_{α} 的荧光辐射, 实际测得的条纹周期为 1.7mrad, 根据公式 (5) 计算得到薄膜厚度估计值为 67nm. 理论值比估算值小是因为理论值只考虑了一次反射的荧光干涉, 而实际上这个值是由多次反射的相干荧光干涉所决定的.

3. 实验中探测器前采用了双狭缝准直. 双狭缝宽度均为 50 μ m, 相距 125mm, 所以探测器角分辨率为 0.8mrad, 这个角度就是探测器相对样品的发散角. 探测器只能探测到这个发散角所对应的一定面积的样品所发出的 X 射线荧光. 当探测器以较小的出射角探测时, 它能接收到样品上面积相对较大的部分发出的 X 射线荧光, 所以可探测的荧光相对较强. 而当探测

器以较大的出射角探测时, 它只能接收到样品上面积较小的部分发出的 X 射线荧光, 可探测荧光相对较弱. 这个仪器结构因素对实验结果的影响体现在所测得的荧光干涉振荡条纹的振幅随着出射角的增大而逐渐减小, 最后趋于平坦.

4. 测量时产生误差的主要原因包括: 计数统计误差; 温度和电压等漂移导致的计数器二次电子发射效率的波动等一起误差; 样品的引入和位置误差以及谱线的干扰等.

4 结论

本文介绍了利用同步辐射作为激发光源的掠出射 X 射线荧光分析方法分析薄膜厚度的理论和实验. 通过对测试光滑 Si 片上不同厚度 Cr 层薄膜的实验结果可以看出: 利用同步辐射光做激发源, 掠出射 X 射线荧光分析方法可以用来测试薄膜的一些特性, 如膜层厚度等特性. 此外也观察到掠出射 X 射线荧光在一定厚度膜层时产生的干涉现象.

参考文献(References)

- 1 De Boer D K G, Leenaers A J G, Van den Hoogenhof W. X-ray Spectrometry, 1995, **24**: 91—102
- 2 GONG Yan, CHEN Bo, NI Qi-Liang et al. Physics, 2002, **31**(3): 167—170 (in Chinese)
(巩岩, 陈波, 尼启良等. 物理, 2002, **31**(3): 167—170)
- 3 Kouichi Tsuji, Zoya Spolnik, Kazuaki Wagatsuma et al. Analytical Sciences, 2001, **17**: 145—148
- 4 Sqato S, Tsuji K, Hirokawa K. E. Appl. Phys. A, 1996, **62**: 87—93
- 5 de Bokx P K, Chr. Kok, Bailleul A et al. Spectrochimica ACTA, 1997, **B52**: 829—840
- 6 Per Skytt, Bjorn Galnander, Tomas Nyberg et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1997, **A384**: 558—562
- 7 LI Xue-Jun, CHAO Zhi-Yu, XIAN Ding-Chang. Physics, 1993, **22**(9): 553—558 (in Chinese)
(李学军, 巢志瑜, 洗鼎昌. 物理, 1993, **22**(9): 553—558)
- 8 Born M, Wolf E. Principle of Optics. Beijing: Sciences Press, 1978 (in Chinese)
(M.玻恩, E.沃尔夫. 光学原理. 北京: 科学出版社, 1978)

Thickness Analysis for Thin-Film by Glazing Exit X-ray Fluorescence with Synchrotron Radiation Source*

GONG Yan¹ CHEN Bo¹ NI Qi-Liang¹ CUI Ming-Qi² ZHAO Yi-Dong² WU Zhong-Hua²

¹ (State Key Lab of Applied Optics, the Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, CAS, Changchun 130033, China)

² (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract The grazing exit X-ray fluorescence provides a possibility to analyze the characteristics of thin film and multilayer, especially the thickness, interface structure and composition. The Cr film samples with different thickness deposited on silicon (Si) bases are tested with grazing method using Beijing synchrotron radiation source (SR) as excitation light. The results agree with the theoretical prediction, and the interference of emitted X-ray has been observed.

Key words synchrotron radiation source, glazing exit, X-ray fluorescence, thin film

Received 11 January 2005, Revised 16 April 2005

*Supported by Open Foundation of State Key Lab of Applied Optics (DA00Q02D)