

核技术应用

# 全反射 X 荧光分析及其应用\*

田宇纮 王瑞光

(烟台大学物理系 烟台 264005) (中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

谭继廉

**摘要** 近年来, 全反射 X 荧光分析技术获得突破性进展。从表面及近表层微量、超微量元素分析发展到结构、深度及深度分布的探测。其检测限已达 pg 级, 硅片杂质检测限达  $10^8 \text{ atoms/cm}^2$ 。文章介绍了该技术的基本理论、特点、国内外最新发展情况及对其今后发展的展望。

**关键词** 全反射, 探测限, 微量分析, 掠射角。

## 1 引言

随着科学技术的不断进步, 现代分析技术起着举足轻重的作用。在电子、生物、医学、环境及冶金地质等领域中, 灵敏准确的痕量元素分析是必不可少的。材料表面成分及结构分析对于材料科学技术的进步也是至关重要的。特别是高纯材料(如半导体、超导体、高纯金属及高纯陶瓷等)的生产应用, 迫切需要有较高分析灵敏度的仪器对其在生产制备中的杂质含量随时进行检测和工艺控制。70 年代发展起来的全反射 X 荧光分析(TXRF), 由于其快速、灵敏、无损及多元素同时分析, 在分析领域中显示出巨大优势而得到迅速发展, 并在许多领域得到广泛的应用。从 1986 年开始, 国际上每两年召开一次 TXRF 专题讨论会, 定期讨论该技术在理论、仪器及应用等方面的问题。1992 年在 Geesthacht 召开的 TXRF 会议表明, 这方面的研究成果已相当可观, 各类文章、专著及仪器相继问世。与别的分析技术相结合, 应用领域已从最初的溶液中微量元素分析拓宽到对: 固体表面与表层微区的元素及结构信息、薄膜与多层膜的元素深度分布及薄膜制备工艺的自动控制等问题的测定。本文拟就近几年来 TXRF 的发展状况作一综述, 并对以后的发展予以展望。

## 2 TXRF 的基本原理、特点及其在原子谱仪中的地位

### 2.1 基本原理

一束被聚焦的 X 射线射到光滑平面上时, 会发生三种现象:(1)当入射角较大时, 入射线穿过界面进入介质内部;(2)当入射角减小到某一值时, 入射线沿介质表面传播, 此时的入射角称为临界角;(3)当入射角小于临界角时, 入射线被界面全部反射。临界角  $\phi_{\text{crit}}$  的大小与反射体材料和入射线波长有关; 忽略吸收限处的共振和量子效应, 用常规经典反射理论可推出临界满足公式  $\phi_{\text{crit}} = (5.4 \times 10^{10} Z \rho \lambda^2 / A)^{1/2}$  (rad)。其中  $A$ 、 $Z$ 、 $\rho$  分别是反射体的原子量、原子序数和密度( $\text{g/cm}^3$ )、 $\lambda$  是入射线波长( $\text{cm}$ )。入射线的能量越高, 临界角越小。对于石英反射体, CuKa 的临界角约  $13'$ , MoKa 的临界角约  $6'$ 。全反射 X 荧光分析技术就是利用聚焦 X 射线在反射体和样品托上的两次全反射, 实现对入射线的高能切割和低能散射线的抑制, 因而大大降低荧光能谱本底, 提高分析灵敏度。基本实验原理图见图 1。由于在全反射条件下贯穿厚度(深入样品层厚度)在几十纳米量级, 消除了常规 X 荧光分析中的基体吸收和增强效应, 使定量分析大为简化。也由于入射线和出射线对样品的两次激发, 激发效率是通常的两倍。基于

\* 国家自然科学基金委资助课题  
本文 1994 年 5 月 17 日收到。

上述全反射原理和实验技术,普通全反射分析仪可同时探测原子序数  $Z > 11$  的所有元素,绝对探测限达 pg 级和相对灵敏度为 ppb,对固体的表面及近表层分析,检测限在  $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下,深度分辨率为几纳米,不改变物质结构形态。用样品量少是 TXRF 的又一特点,由于其较高的分析灵敏度,一般取 1~100 μg 样品溶液,在样品托上形成面积约 1 cm<sup>2</sup>、厚几十纳米到十几微米的薄层,亦可对收集在光滑表面的空气飘尘或光滑表面直接分析。

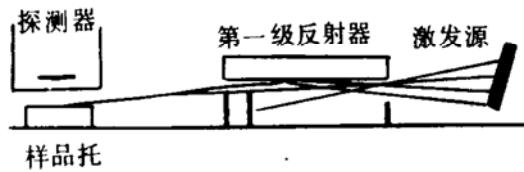


图 1 TXRF 基本实验原理图

## 2.2 TXRF 在原子谱仪中的地位

对于一种分析技术的评价,不仅看它的分析灵敏度,而且还要考虑它的实用性及成本的高低。Tölg 和 KlockenRämer 等人<sup>[1]</sup>分

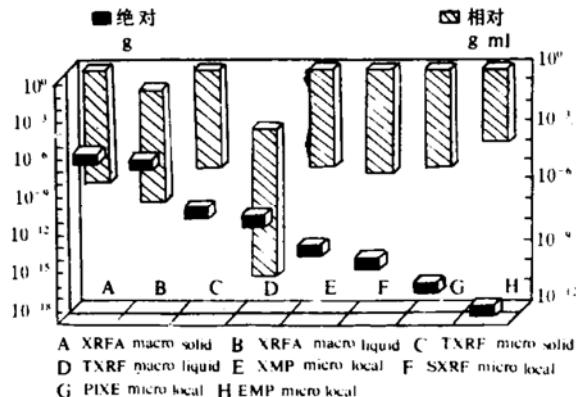


图 2 各种 X 谱仪探测限比较

析比较了目前其它谱仪方法的发展,认为 TXRF 处于领先地位,且已成为参加 1992 年 TXRF 国际会议同行们的共识。图 2 比较了各种 X 谱仪的灵敏度。TXRF 的绝对探测限比传统的 X 荧光分析提高了 4 个量级,可作

为液体常量分析( $\leq \text{ng}/\text{ml}$ )或固体微量分析( $\mu\text{g}/\text{g}$ )。虽然有些微探针方法的绝对探测限更低,但相对探测限往往较高( $\geq 100 \mu\text{g}/\text{g}$ ),且设备、实验费用昂贵,结果精确性也难以可比,只能用于特殊场合的专门分析。可见,在 X 谱仪分析中,TXRF 占据着突出的位置。

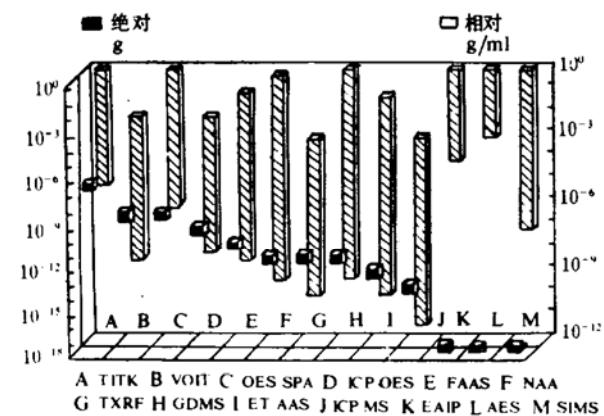


图 3 各种原子谱仪方法的探测限比较

图 3 对各种原子谱仪方法进行了比较,且诸方法对水溶液痕量分析的灵敏度示于图 4。可以看出,ICP-MS、EMP、AES 及 SIMS 的绝对探测限都较高,主要用于纯物质绝对含量的检测。这些设备昂贵,实用范围窄,不便普遍推广使用。实际使用较多的传统原子吸收谱仪(AAS),只有加上电热原子化处理过程,绝对探测限才可与 TXRF 相媲美。然而,此过程又引入较大系统误差,只能对单元素探测。纵观各种谱仪方法,唯有 TXRF 具有较高分析灵敏度且经济实用。因而引起专家们的普遍重视,争相研究拓宽其应用领域。西方几家大仪器公司相继推出各种仪器,抢行占领市场。1980 年,Rich Seifert 公司首先生产出商品化 X 射线谱仪,经 1985 年改进,探测限达 pg 级。80 年代后期,德国 Atomica Perkin-Elemer 公司生产的 XSA800 和日本 Technos 公司生产的 TREX600 专门用于半导体硅片分析。近年来,日本理学生产的 System3726 谱仪探测限达  $10^9 \text{ atoms}/\text{cm}^2$ ,

Philips Tecnnos 公司生产的 TREX601T 检测限已降到  $10^8 \text{ atoms/cm}^2$  以下<sup>[2]</sup>. 当然每种

谱仪方法都有各自的特点和长处, 相互结合是近几年乃至将来的发展趋势.

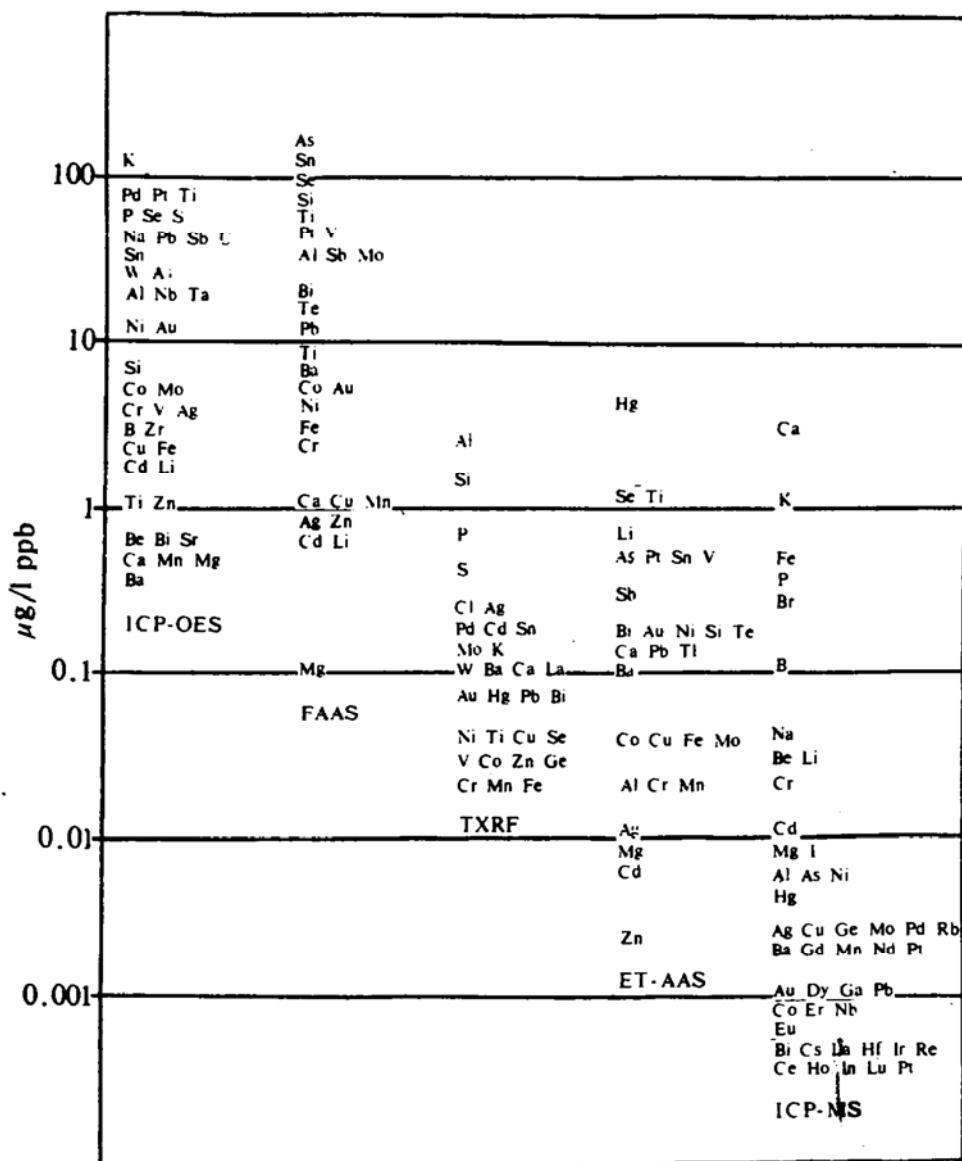


图 4 各种原子谱仪对水溶液的分析灵敏度

### 3 TXRF 进展情况

近几年来, 人们主要围绕追求灵敏度进一步提高和拓宽应用领域方面进行攻关. 由此带来一些理论、实验技术和仪器设备等方面的问题. 这些问题的解决使科研成果、一系列新的分析技术和专门仪器不断涌现. 结果导致了分析技术本身和各应用领域的发展. 集中体现在以下几方面.

#### 3.1 固体表面、近表层、深度分布分析

实验表明, 入射线在样品内的穿透深度随入射角改变而改变. 当入射角小于全反射临界角时, 穿透深度为几个原子层, 接近临界角时穿透深度急剧增长, 大于临界角时穿透深度与入射角正弦成正比. 而样品反射率与入射角的关系正相反. 这样, 如果样品内部有界面或元素含量有一定深度分析, 通过改变入射角可获得这方面的信息, 特别适合

于多层膜的分析。GKSS 的一个小组测量了硅片内的 Ar 及表面 Ni 的含量和各自所在的深度, 结果较好<sup>[3]</sup>。还测量了玻璃基体上的 Cu-Co-Cu 膜。计算深度及其分布是比较复杂的, 若多层膜采用斜坡喷涂技术, 使各层膜都暴露出来, 测量和计算大为简化。Atomika<sup>[4]</sup>公司用 Atomika TXRF8010 谱仪分析了硅片表面及内部的污染, 也作出了深度分布图。在超大规模集成电路中, Si 表面的金属杂质要求在  $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下, TXRF 完全可以满足要求。

日本 Kyushu University 与其它单位合作, 建立了全反射 X 衍射仪(TXRD)<sup>[5]</sup>, 可清楚获得超薄薄膜的衍射图像, 适合于晶体生长时晶向及结构分析。Motorola 的一个研究组用 TXRD 研究了 CVD 中 Si 表面 TiN 最初几秒的生成过程<sup>[6]</sup>。日本一个超导研究室应用反射高能电子衍射仪和全反射角 X 谱仪(RHEED-TRAXS)同时分析超导薄膜  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{x-\delta}$  的表面晶体结构和化学成分<sup>[7]</sup>, 认为它是 Y-Ba-Cu-O 膜晶体生长的有效检测手段。

在发展掠入射 X 射线分析(GIXA)的同时, 日本的一个研究中心与东京大学共同研究了掠出射 X 荧光分析技术(GEXRF)<sup>[8]</sup>。即入射线接近垂直入射在样品表面, 在与样品表面成小角度处探测 X 荧光。结果表明, 在接近全反射临界角处探测 X 荧光强度最大。膜厚变化时, 该探测角也随着变。他们用光的可逆原理对实验进行了解释。这种技术可用于 10~100nm 膜的元素深度分布分析。特别适合于微电子技术中扩散和注入的信息分析。另外, Utaka 和 Arai 还研究了样品托粗糙度对荧光强度的影响<sup>[9]</sup>, 因而可以检测表面质量。

### 3.2 轻元素分析技术

轻元素的光电截面和荧光产额较小, 能量又低, 一般的探测器难以探测。奥地利的 Atominsitut der österreichischen 大学<sup>[10]</sup>, 针对轻元素问题设计了专门的 TXRF 谱仪。这

种装置从激发、探测到全反射条件调整都在真空条件下进行。通过减小激发源与样品的间距, 同时对激发线聚焦、准直和调整宽度, 使激发强度最大。高能切割器同时也降低了低能拖尾。X 射线管采用标准的高聚焦 Cr 管和自动无窗 Cu 管, 提供较低能量激发线如 CuL 线。探测器采用 Ge(Hp)(0.4mm 金刚石窗、较高的窗转换效率、薄灵敏层、低电子噪声和极好的能量分辨率)或无窗 Si(Li)探测器。对轻元素如 C、O、F 的探测限达 ng 量级。该大学还利用美国加利福尼亚同步辐射实验室的同步辐射源激发, 中等元素探测限可达  $10^{-15}$  g, 轻重元素探测限均有相应提高。此外, 全反射加  $\beta$  谱仪和全反射加波长色散 X 荧光(WDXRF)探测轻元素也是很有效的。

### 3.3 样品托和激发源技术

样品托是 TXRF 中最重要的部分之一, 直接关系到二次全反射的好坏, 到目前为止, 有石英玻璃、玻璃碳、纯锗、纯硅及聚丙烯玻

表 1 烟台自来水的分析结果

元 素	浓 度(ppb)	
	自 来 水	河 水
S	1.6E3	7.1E4
Cl	2.8E3	1.7E3
Ca	2.6E3	1.1E6
K	8.0E1	1.5E4
Mn	6	1.9E1
Fe	3.9E2	1.2E2
Ni		9.8
Cu		1.3E1
Zn	6.5E2	3.7E1
As		3.9
Pb		6.9
Br	1	1.6E2
Kr	6	
Rb	1	1.2E1
Sr	4	5.7E2

璃曾被用作样品托材料。其中, 石英玻璃和聚

丙烯玻璃被认为是较好的。但石英玻璃易受氢氟酸和强碱腐蚀，聚丙烯玻璃也易被浓酸和有机溶剂溶解。GKSS 发现热解氮化硼 (PBN) 是一种较为理想的新托材料：它是在 1800°C 高温、低于  $10^{-2}$ Pa 的真空中，由  $\text{BCl}_3$  和  $\text{NH}_3$  反应生成。经测试绝大部分指标都好于石英玻璃。PBN 还由于本身的吸水性给制样带来方便。美中不足的是该材料制备成本较高，表面不易抛光。随着制备和加工工艺的提高及成本的降低，PBN 有望成为样品托的标准材料。

在提高激发源质量方面，奥地利研究的较多。Atominstut der österreichischen 大学<sup>[11]</sup>选用各种聚焦好的管、调整最佳反射位置或利用同步辐射源激发来降低探测限。特别是采用旋转阳极靶技术，大大提高了激发线强度。Cu 管（旋转阳极、40kV、190mA、1000s），Mn 的 LLD 为 170fg；Mn 管（旋转阳极、50kV、200mA、1000s），Se 或 Sr 的 LLD 为 700fg，相对灵敏度达 ppt；利用 Au 管（旋转阳极、100kV、6mA、1000s）对稀土元素的 LLD 从原来的几十 ng 降到几 ng。

Cu、Mo 和 W 靶 X 光管已经建立了二次全反射条件下的全反射 X 荧光分析系统，并对油及油中添加剂、自来水、国内几家纯的合成石英及石英晶体等样品进行了分析，探测限达 pg 级，相对灵敏度达 0.1ppb<sup>[12]</sup>。其中，对烟台自来水的分析结果列于表 1。五种油中 S 含量测试与化学方法测试结果比较曲线示于图 5。现在这个课题组正在调试双管真空全反射系统、样品更换、数据获取分析的自动控制系统。设计加工了新的反射器，并提高了样品托的加工精度。分析灵敏度可望进一步提高。特别是对轻元素探测应有较大改善。另外，中国原子能研究院、中科院高能所也在做相应地研究工作。

#### 4 展 望

过去十几年中，TXRF 已获得了惊人的发展，在分析领域已确立了重要地位。今后，一方面为满足与高科技发展相关的超微量分析，要继续提高分析灵敏度。这里除提高各个硬件部分性能外，样品的处理技术也是重要的一环。分解或浓缩预处理会带来显著效果。另一方面，为适应环保、地质、医疗和食品等常规分析，研制大量小型专门化仪器是很有必要的。这些仪器要突出小巧、操作简单、成本低廉及使广大用户拥有购买力等特点。

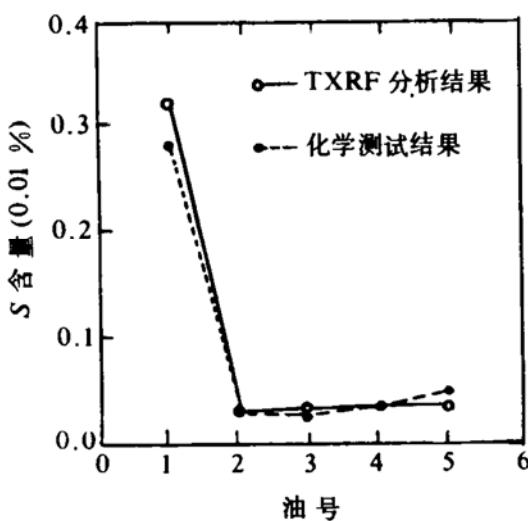
表面和表面层分析是 TXRF 刚刚打开的一个新领域，需要进一步完善。这种对结构无破坏，能同时获得表面层组分、结构、厚度、元素随深度分布及表面质量的分析方法，将是很有可能的。无疑对 TXRF 技术本身也是一个突破。

#### 参 考 文 献

- 1 Tölg G, et al. Spectrochim. Acta, 1993, (48B): 111
- 2 Hockett R S. In: Proceedings of the 39th Annual Technical Meeting on Cost Effective Problem-Solving through Technical Creativity Institute of Environmental Sciences; Las Vegas, NV, 1993, (1): 432

图 5 TXRF 与化学方法对五种油中 S 含量的测量结果

在我国，TXRF 也引起了不少人的兴趣。烟台大学和中科院近代物理所受国家自然科学基金委员会支持，开始研制 TXRF 装置。对



- 3 Knoth J, et al. Spectrochim. Acta, 1993, (48B) : 285  
 4 Berneike W. Spectrochim. Acta, 1993, (48B) : 269  
 5 Horuchi T, et al. Spectrochim. Acta, 1993, (48B) : 137  
 6 Hedge R I, et al. Sci. Technol., 1993, (All) : 1692  
 7 Kamei M, et al. J. Appl. Phys., 1992, (31) : 1326  
 8 Noma T, et al. J. Appl. Phys., 1992, (31) : L900  
 9 Utaka T, et al. X-ray Anal., 1992, (35B) : 933  
 10 Strel C, et al. Neul. Instrum. Methods Phys. Res., 1993, (334) : 425  
 11 Wobrauschek P, et al. Spectrochim. Acta, 1993, (48B) : 143  
 12 田宇纺等. 核电子学与探测技术 1992, 12(1)

## Application of Total-reflection X-ray Fluorescence Analysis

Tian Yuhong Wang Ruiguang

(Department of Yantai University, Yantai 264005)

Tan Jilian

(Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

**Abstract** In recent years a remarkable development has been achieved in total-reflection X-ray fluorescence (TXRF) analysis techniques. The trace and ultra-trace analysis of elements has been made out from surface and near-surface layer to depth and depth profiling as well as layered structures. Absolute detection limits have come to pg-level and the least detection limits of  $10^8$  atoms/cm<sup>2</sup> can be reached for surface contamination on Si wafers. The basic theory, characteristic, recent international advancement and prospect of TXRF are summarized in this paper.

**Key Words** total-reflection, glancing angle, detection limits, trace analysis.

(上接 60 页)

## X-ray Diagnostic in Gas Discharge

Chen Suhe Wang Dalun Cui gaoxian Wang Mei Fu Yibei

(Southwest Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu 610003)

Zhang Xinwei Zhang Wushou

(Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088)

**Abstract** X rays were observed to create when the anomalous phenomenon in the metal loaded with deuterium studied by the gas-discharge method. Therefore the X-ray energy spectra were measured by the absorption method, the specific X-ray approach and the NaI scintillation counter, while X-ray intensity was estimated by using <sup>7</sup>Li thermoluminescent foils. The X-ray average energy measured by the absorption method is  $27.6 \pm 2.1$  keV, which is fitted within the error extent to  $26.0 \pm 2.4$  keV monoenergetic X-rays measured by the NaI scintillation counter.

**Key Words** nuclear fusion at normal temperature, gas discharge, X-ray.