

文章编号: 0253-2239(2006)09-1435-4

# 掠出射 X 射线荧光谱仪性能评测\*

魏向军<sup>1,2</sup> 徐清<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)  
(<sup>2</sup> 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

**摘要:** 通过对 GaAs(100)抛光晶片在相同条件下掠出射 X 射线荧光实验的可重复性研究,并结合常规光源与同步辐射光源 X 射线掠出射荧光实验结果的对比,证明自行研制的掠出射 X 射线荧光平台可重复性较好,稳定性较高,实验方法的设计是合理的。理论计算与实验曲线符合的较好,证明掠出射 X 射线荧光实验中用单晶的全反射临界角标定掠出射角度的方法是可行的。用标准晶片掠出射 X 射线荧光曲线的微分评测了实际角发散度的大小。

**关键词:** X 射线光学; 掠出射 X 射线荧光; 性能评测; GaAs 晶片; 全反射临界角

中图分类号: O434 文献标识码: A

## Performance Evaluation of the Grazing-Exit X-Ray Fluorescence Spectrometry

Wei Xiangjun<sup>1,2</sup> Xu Qing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Institute of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000)  
(<sup>2</sup> Institute of High-Energy Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract:** The self-produced grazing-exit X-ray fluorescence platform is proved with high repetition and stability, and the design of experimental arrangement is reasonable, by studying the repetition of grazing-exit X-ray fluorescence experiment on GaAs (100) polishing wafer under the same condition, and comparing with experimental results with conventional X-ray source and synchrotron light source. The experimental curve fits quite well with the theoretical one, which indicates that the method using the critical angle of total reflection of monocrystal to calibrate the grazing-exit angle is feasible. Practical divergent angle is evaluated by the derivative of the standard wafer's grazing-exit X-ray fluorescence curve.

**Key words:** X-ray optics; grazing-exit X-ray fluorescence; performance evaluation; GaAs wafer; critical angle of total reflection

### 1 引 言

掠出射 X 射线荧光 (Grazing-exit X-ray fluorescence, GEXRF) 和掠入射 X 射线荧光 (Grazing-incidence X-ray fluorescence, GIXRF) 都是与 X 射线全反射现象相关的 X 射线光谱分析方法<sup>[1]</sup>。掠出射 X 射线荧光的光学几何与掠入射 X 射线荧光正好相反,入射光近似垂直于样品平面,探测的是掠出射的 X 射线荧光。在 X 射线能区光学倒易原理同样是适用的<sup>[2]</sup>,Becker 等<sup>[3]</sup>证明掠出射

X 射线荧光分析和掠入射 X 射线荧光分析是等价的。因此只需较小的修正掠入射 X 射线荧光的计算方法就可以直接运用于掠出射 X 射线荧光。掠出射 X 射线荧光的优势在于入射 X 射线并不要求单色,准直性要求也较低;在不同的掠出射角用微束 X 射线对样品进行面扫描,可以实现对表面、近表面及薄膜组分元素的三维分布分析<sup>[4]</sup>;采用波散探测器,可以进行轻元素的荧光分析<sup>[5]</sup>。

本文用 GaAs(100)抛光晶片作为标准参照物,

\* 国家自然科学基金(10475091)资助课题

作者简介: 魏向军(1968~),陕西临潼人,兰州大学博士研究生,主要从事材料物理与化学及 X 射线相关技术的研究。

E-mail: wxjxrwl@ihep.ac.cn

收稿日期: 2005-09-09; 收到修改稿日期: 2005-12-29

分别用常规 X 射线光源及同步辐射 X 射线光源对高能物理所自行研制的掠出射 X 射线荧光平台的综合性能进行了评测。

## 2 实 验

在相同条件下,用本实验室常规 X 射线光源对 GaAs(100)抛光晶片进行了两次相同的掠出射 X 射线荧光测量;在北京同步辐射装置的 4W1B 荧光站用同步辐射 X 射线光源对 GaAs 进行了掠出射 X 射线荧光测量。图 1 为 GE-XRF 实验装置图。

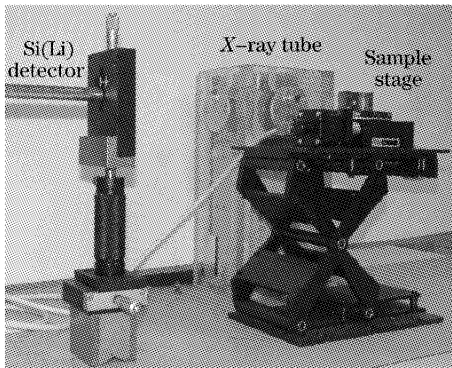


图 1 掠出射 X 射线荧光实验装置图(为了清楚显示实验装置,去掉了铅室)

Fig. 1 Instrumental arrangement for grazing-exit X-ray fluorescence spectrometry (GEXRF). (In order to clearly illustrate the instrumental arrangement, lead shield is removed)

掠出射 X 射线荧光实验中角度相关的荧光强度的测量有两种形式。第一种为样品固定,通过移动探测器来改变掠出射角的大小;第二种为探测器固定,通过转动样品来改变掠出射角的大小;本实验采用第二种形式。掠出射 X 射线荧光探测方式有能量色散和波长色散两种,本实验采用的是能量色散探测系统, Si(Li)探测器能量分辨力为 143 eV。

初级多色 X 射线束以几乎垂直于待测样品的角度照射到样品表面,测量样品中随掠出射角度变化的组分元素的荧光强度。待测样品放置在一个可以旋转的样品台上,精度为  $0.00125^\circ$ 。探测器位于与初级 X 射线束大约成  $90^\circ$  的方向。常规 X 射线光源为多色 X 射线束, X 射线管的阳极为 Mo 靶,照射到样品上的光斑约为  $50 \text{ mm}^2$ ,探测器前面放置了一个距离样品中心  $260 \text{ mm}$ 、宽度  $40 \mu\text{m}$  的狭缝。

同步辐射掠出射 X 射线荧光实验在北京同步辐射装置的 4W1B 荧光站上进行,储存环内电子能量为  $2.2 \text{ GeV}$ ,流强为  $50 \sim 80 \text{ mA}$ ;采用多色 X 射

线;用狭缝将入射光斑限制为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ;探测器前狭缝距样品中心  $315 \text{ mm}$ 。实验在大气环境中进行。由于入射光为大光斑多色 X 射线束,散射较强,样品台置于铅室中。

## 3 结果与讨论

掠出射 X 射线荧光探测的是与掠出射角度相关的荧光强度。与掠入射 X 射线荧光一样,出射 X 射线荧光在小于相应的全反射临界角时同样会发生全反射,探测到的荧光信号非常弱;在出射荧光全反射临界角附近,随出射角的增大,荧光强度急剧增大,这个区域掠出射 X 射线荧光曲线的拐点对应的角度就是出射荧光的全反射临界角;在大于出射荧光全反射临界角时,随出射角的增大,荧光强度不断增大。角度相关的出射荧光强度的理论计算有两种方法,一种是由 Urbach 和 de Bokx 给出的直接算法<sup>[6]</sup>,另一种是 Becker 等<sup>[3]</sup>应用光学倒易原理的递推公式法。用无限厚样品模型,出射荧光强度可以用出射角的函数表示<sup>[7]</sup>:

$$I_{\text{exit}}(\theta_{\text{exit}}) \propto \int_0^z I_p(z) |E(\theta_{\text{exit}}, z)|^2 dz, \quad (1)$$

$z$  是 X 射线在样品中的穿透深度,  $E(\theta, z)$  是深度  $z$  的电场强度,  $I_p(z)$  是深度  $z$  的出射 X 射线强度(与初始激发光源有关)。  $E(\theta, z)$  是基于倒易原理计算得到的,假设出射荧光 X 射线为入射光,以和出射角相同的角度作为掠入射角照射到样品计算而得的深度  $z$  处的电场强度。出射荧光全反射临界角的计算公式为

$$\alpha_{\text{crit}} \approx \frac{1.65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho}, \quad (2)$$

$E$  是样品中出射的元素特征 X 射线能量,  $Z$  是原子序数,  $A$  是原子量,  $\rho$  是材料密度(实际上是表面密度值)。对于化合物,  $Z$  和  $A$  分别为平均原子序数和平均原子量。因此,在一定的出射 X 射线能量下,  $\alpha_{\text{crit}}$  是个材料常数。单晶的密度是一定的,出射的元素特征 X 射线能量是一定的,一定能量的出射荧光 X 射线的全反射角也是一个常量,单晶的全反射临界角可以用作标定掠出射 X 射线荧光实验的零度角(这种方法同样适用于掠入射 X 射线荧光实验零度角的确定)。由(2)式可知,在掠出射 X 射线荧光实验中,材料中组分元素的特征 X 射线按照能量从大到小依次穿越其全反射临界角出射出来。

图 2 是完全相同的条件下, GaAs 晶体的两次

掠出射 X 射线荧光实验曲线。横轴为掠出射角,纵轴为掠出射荧光强度。—▲—和—●—代表第一次掠出射 X 射线荧光实验曲线,---△---和---○---代表第二次掠出射 X 射线荧光实验曲线。结果显示,在全反射临界角附近,出射的特征 X 射线荧光强度发生急剧的变化,两次实验的可重复性较高,说明实验方法的设计是合理的,仪器设备是能够满足实验要求。

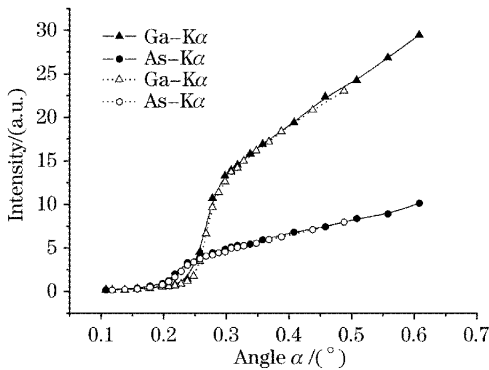


图 2 GaAs 晶体的两次掠出射 X 射线荧光实验曲线  
Fig. 2 Twice GEXRF experimental curves of GaAs crystal

同步辐射光是速度接近光速的带电粒子在作曲线运动时沿切线方向发出的电磁辐射,因其强度高、波谱宽、高度准直、波长连续可调等特点,成为科学研究的优质光源。图 3 是 GaAs 晶体同步辐射光源和常规光源的掠出射 X 射线荧光曲线的比较。—■—和—●—代表同步光源的掠出射 X 射线荧光曲线,---△---和---○---代表常规光源的掠出射 X 射线荧光实验曲线。掠出射 X 射线荧光平台在北京同步辐射试验室进行了重新搭建。两种光源的实验数据吻合的较好,说明掠出射 X 射线荧光实验平台的稳定性较高。

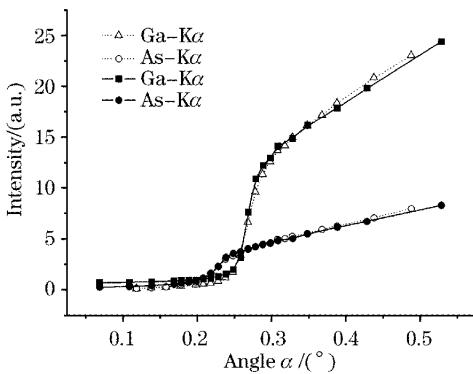


图 3 GaAs 晶体常规光源和同步辐射光源的掠出射 X 射线荧光实验曲线的比较  
Fig. 3 Twice GEXRF experimental curves of GaAs crystal obtained by conventional X-ray source and synchrotron light source

掠出射 X 射线荧光实验探测的是 X 射线荧光强度随出射角的变化,如何确定掠出射零度角至关重要。从(2)式可知,在一定能量的出射荧光 X 射线下,单晶的全反射角是一个常量,只需将实验测得的单晶的掠出射 X 射线荧光曲线的全反射临界角标为理论值,就可以标定其它实验曲线的角度。图 4 是 MUREX11.8 程序对常规光源 GaAs 晶体掠出射 X 射线荧光曲线的拟合结果<sup>[6]</sup>。△和○为测量值,——为理论计算值。可以看出实验数据与理想晶体理论计算值吻合的较好,说明用单晶的全反射临界角确定掠出射零度角的方法是可行的。拟合结果同样显示常规光源能够满足掠出射 X 射线荧光实验的要求,掠出射 X 射线荧光平台系统的可靠性较高。

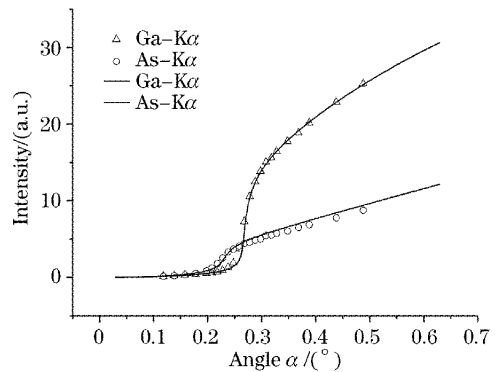


图 4 GaAs 晶体掠出射 X 射线荧光的拟合结果  
Fig. 4 Fitted result for the GEXRF curves of GaAs crystal

掠出射 X 射线荧光实验测定的是荧光强度随出射角度的变化曲线,其微分曲线的极值是荧光强度随出射角度变化最大的位置,即全反射临界角。对应于全反射角位置,微分曲线的峰的半峰全宽(FWHM)的大小取决于材料表面状态、仪器装置稳定性及出射荧光角发散度。同一样品、性能稳定的

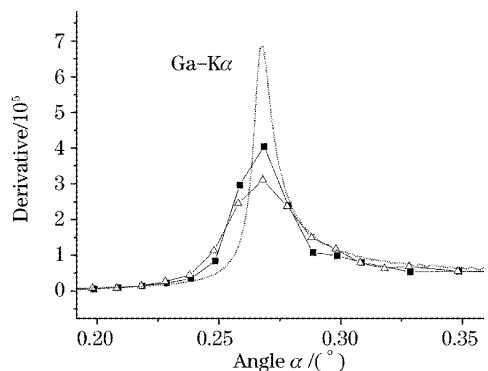


图 5 GaAs 晶体 Ga-Kα 的掠出射 X 射线荧光实验曲线及理论计算曲线的微分  
Fig. 5 Derivative of GEXRF experimental data and the theoretical calculations of Ga-Kα crystal

实验平台下,其微分曲线的半峰全宽的取决于出射荧光的角发散度。图 5 是 GaAs 晶片两次掠出射 X 射线荧光实验曲线的微分与其理论计算曲线的微分的比较。采用两种光源,一  $\triangle$  一代表常规光源,一  $\blacksquare$  一代表同步辐射光源。……代表理论计算值的微分曲线。从图看出,实验值与理论值的微分曲线有明显的差异,原因有两个。第一,理论计算中假设出射荧光为严格平行光,角发散度为零,这在实际中是不可能达到的。而且,考虑到测量中的统计误差,角发散度通常是被控制在一定的范围内,并不是越小越好;第二,实际用途中的抛光晶片表面状态近似于理想,但与理想晶体还是有差别的。两次掠出射 X 射线荧光实验值的微分曲线差异性较小,同步辐射光源的实验中出射荧光的角发散度更小一些,原因是虽然探测器前狭缝均为  $40\ \mu\text{m}$ ,采用同步光源时探测器前狭缝距样品中心  $315\ \text{mm}$ ,常规光源实验中这个距离为  $260\ \text{mm}$ (其他条件相同),因此同步光掠出射 X 射线荧光实验时实际的角发散度更小一些。晶体标准参照物的掠出射 X 射线荧光曲线的微分不仅可以精确的给出全反射临界角,而且可以评价实际角发散度的大小。

综上所述,本谱仪性能稳定,实验可重复性较高,实验方法设计合理,能够满足掠出射 X 射线荧光实验要求。

### 参 考 文 献

- 1 Arthur H. Compton. The total reflexion of X-rays[J]. *Phil. Mag.*, 1923, **45**(270): 1121~1131
- 2 Born M., Wolf E.. *Principles of Optics* [M]. Oxford: Pergamon, 1991
- 3 R. S. Becker, J. A. Golovchenko, J. R. Patel. X-ray evanescent-wave absorption and emission[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**(3): 153~156
- 4 Kouichi Tsuji, Filip Delalieux. Feasibility study of three-dimensional XRF spectrometry using  $\mu$ -X-ray beams under grazing-exit conditions[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, **58**(12): 2233~2238
- 5 P. K. de Bokx, H. P. Urbach. Laboratory grazing-emission X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995, **66**(1): 15~19
- 6 H. P. Urbach, P. K. de Bokx. Calculation of intensities in grazing-emission X-ray fluorescence[J]. *Phys. Rev. B*, 1996, **53**(7): 3752~3763
- 7 Kouichi Tsuji, Jasna Injuk, René van Grieken. *X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advance* [M]. Wiley, 2004. 294~296
- 8 MUREX. <http://www.nims.go.jp/xray/lab>