

УДК 543.422:599.26:539.216.2

# ОСОБЕННОСТИ ПРАКТИЧЕСКОЙ РФА ПВО-СПЕКТРОМЕТРИИ С ВОЛНОВОДНО-РЕЗОНАНСНЫМ ФОРМИРОВАНИЕМ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ПУЧКА

В.К. Егоров, Е.В. Егоров, Т.В. Бильчик\*

ИПТМ РАН

142432, Черноголовка Московской обл.

\*МИФИ, Москва

egorov@ipmt-hpm.ac.ru

Поступила в редакцию 15 августа 2002 г.

В работе сформулированы требования к параметрам возбуждающего пучка РФА ПВО спектрометра и показано, что волноводно-резонансный формирователь такого пучка является идеальным устройством для рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении.

Представлена схема реально работающего макета РФА ПВО спектрометра, снабженного волноводом-резонатором. Приведены РФА ПВО спектры реальных объектов и обсуждены особенности проведения анализа в условиях волноводно-резонансного формирования пучка возбуждения. Обсуждается уникальная практическая разработка рентгенофлуоресцентного газоанализатора проточного типа, использующая волноводно-резонансный принцип возбуждения газового объема

**Егоров Владимир Константинович** – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории ядерных физических методов исследований и масс-спектроскопии ИПТМ РАН.

Область научных интересов: ионо-пучковые и рентгеновские методы диагностики твердых тел.

Автор монографии, двух обзоров и более 60 оригинальных научных статей.

**Егоров Евгений Владимирович** – инженер-физик, аспирант лаборатории рентгеновской оптики ИПТМ РАН.

Область научных интересов: исследования рентгеновских волноводов, ионо-пучковые и оптические методы исследования

твердых тел.

Соавтор более 20 оригинальных научных статей, автор идеи создания волноводно-резонансного монохроматора рентгеновского излучения.

**Бильчик Тарас Витальевич** – инженер-физик, аспирант кафедры конструирования приборов и установок МИФИ.

Область научных интересов – создание рентгенофлуоресцентной аппаратуры, функционирующей в условиях полного внешнего отражения рентгеновского пучка.

Соавтор 4 научных статей, конструктор первого в мире РФА ПВО спектрометра, снабженного плоским рентгеновским волноводом-резонатором.

## Введение

Метод рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении возбуждающего пучка (РФА ПВО) к настоящему времени приобрел статус стандартного аналитического метода диагностики сверхнизких концентраций примесей в поверхностных слоях твердотельных мишеней и в сухих остатках растворов [1]. Этот метод многоэлементного недеструктивного химического анализа нашел широкое применение в микроэлектронике, биологии, экологии, медицине и других разделах науки. Более 100 аналитических лабораторий в мире оснащены РФА ПВО спектрометрами лабораторного или промышленного изготовления. Целый ряд ведущих мировых производителей рентгеновского оборудования, таких

как RIGAKU, Phillips, EVANS-Europa, ATOMIKA, GEMETEC, Ital Structures, INTAX, заняты разработкой и производством аппаратуры для РФА ПВО спектроскопии [2-8]. Однако, несмотря на существенную разницу в цене и в аналитических возможностях, эти приборы построены по сходным рентгенооптическим схемам. Практическая реализация таких схем является сложной технической задачей и под силу далеко не каждой аналитической лаборатории. В то же время известна упрощенная схема построения РФА ПВО спектрометра на основе использования так называемых рентгеновских бесщелевых коллиматоров [9-14]. Данная работа посвящена развитию упрощенной рентгенооптической схемы такого спектрометра за счет применения волноводно-резонансных

(ВР) формирователей возбуждающего пучка рентгеновского излучения [15].

### Принципы РФА ПВО спектроскопии

В основу метода рентгенофлуоресцентного анализа при полном внешнем отражении возбуждающего пучка от поверхности исследуемой мишени положен факт проникновения отраженного излучения в объем этой мишени [16]. Обычно под параметром глубины проникновения понимают толщину слоя приповерхностной области мишени, соответствующую ослаблению интенсивности падающего излучения в "e" раз. Этот параметр не имеет ничего общего с параметрами линейного или массового поглощения излучения в материале мишени. Он характеризует явление полного внешнего отражения рентгеновского пучка. При этом весьма существенно, что интенсивность проникающего излучения экспоненциально падает с увеличением глубины, но становится бесконечно малой величиной лишь при бесконечном удалении от интерфейса. Проникающая радиация при наличии поглощения в мишени возбуждает вторичную рентгеновскую флуоресценцию составляющих ее атомов. Регистрация выхода этой флуоресценции является второй стадией процедуры РФА ПВО измерений. Совершенно ясно, что атомы, находящиеся на разном расстоянии от интерфейса, так же как при брэгговском отражении и в обычном рентгенофлуоресцентном анализе, в котором ослабление регламентируется только фактором линейного поглощения, будут характеризоваться отличающимися условиями возбуждения. Однако при этом надо иметь в виду, что параметр глубины проникновения при полном внешнем отражении оказывается на 3-4 порядка меньше, чем длина экстинкции (брэгговский случай) и толщина слоя исследуемого материала, ослабляющего интенсивность пучка при вертикальном падении в "e" раз. Таким образом, оказывается, что область реального возбуждения вторичной флуоресценции в методе РФА ПВО ограничена толщиной поверхности слоя около 10 нм. Кроме того, нет оснований ожидать, что механизм возбуждения флуоресценции в трех указанных случаях будет одинаков. Поэтому прямое сопоставление интенсивности выходов флуоресценции в экспериментах по полному внешнему отражению, брэгговскому возбуждению флуоресценции и в стандартных РФА измерениях не корректно.

Специфичность возбуждения мишени в РФА ПВО спектроскопии связана с необходимостью соблюдения жестких требований взаимной ориентации потока рентгеновского излучения и ана-

лизируемой поверхности. Проблема заключается в том, что угол падения пучка должен быть обязательно меньше критического угла полного внешнего отражения, обычно составляющего доли градуса [17]. Например, критические углы полного отражения CuK<sub>α</sub> и MoK<sub>α</sub> на поверхности SiO<sub>2</sub> составляют 0.21 и 0.10° соответственно. Необходимость соблюдения этих условий, с одной стороны, накладывает жесткие требования на технологию подготовки поверхности анализируемой мишени (высокая плоскапараллельность и низкая шероховатость). С другой стороны, они позволяют сформулировать критерии подбора систем для формирования возбуждающего пучка. Такой пучок должен характеризоваться малой расходностью и шириной. Например, при использовании излучения MoK<sub>α</sub> для анализа примесей в поверхностном слое Si при анализируемой площади 1 см<sup>2</sup> оптимальные условия возбуждения требуют наличия параллельного пучка шириной около 1000 нм или непараллельного пучка с расходностью, меньшей, чем критический угол полного внешнего отражения молибденового излучения на поверхности Si. Стандартная рентгенооптическая схема РФА ПВО спектрометра предусматривает создание квазипараллельного возбуждающего пучка путем использования монохроматоров, многослойных рентгеновских зеркал специальной конструкции или рефлектора полного внешнего отражения с системой коллимации [18]. При этом важно заметить, что появляющаяся монохроматичность излучения является для РФА ПВО измерений полезным, но не обязательным фактором. Подобные системы формируют узкие пучки с реальной расходностью  $\Delta\varphi=0.005+0.01^\circ$  и плотностью излучения, равной или несколько меньшей плотности излучения пучка, который был бы создан в выбранной точке тем же источником и обрезающей щелью [16].

Рентгенооптическая схема РФА ПВО спектрометра, имеющая в своем составе бесщелевой коллиматор [11-14] или плоский волновод-резонатор [15], напротив, использует расходящийся пучок с предельно допустимым углом расходности. Естественно, такой пучок не позволяет получать зависимость интенсивности флуоресценции от угла падения возбуждающего излучения. Однако его плотность при неизменном источнике излучения оказывается на несколько порядков выше, чем в случае формирования пучка по одной из стандартных рентгенооптических схем. Следовательно, при таком способе возбуждения вторичной рентгенофлуоресценции в мишени можно ожидать резкого снижения пределов об-

наружения примесных элементов в ее поверхностном слое. В тоже время при использовании такого пучка становится неопределенным параметр глубины проникновения излучения, а, следовательно, и возбуждаемый излучением эффективный объем поверхностного слоя мишени. Исследование этого вопроса показало, что с достаточной степенью точности может быть использовано приближение средней глубины проникновения, соответствующей углу падения  $\theta = \theta_c / 2$  [11].

РФА ПВО спектрометры независимо от выбранной схемы формирования возбуждающего пучка характеризуются специфической особенностью фиксации в спектре вторичного рентгенофлуоресцентного излучения структурных вкладов, связанных с брэгговским рассеянием падающего на мишень излучения. При анализе монокристаллов эти

вклады проявляются в форме хорошо разрешенных пиков [14, 19]. Для поликристаллических и аморфных объектов этот вклад приводит к возрастанию фоновой составляющей спектра. Он оказывается особенно значительным при отсутствии монохроматизации возбуждающего излучения. Поэтому стандартная схема формирования пучка, использующая зеркало полного внешнего отражения, а также РФА ПВО спектрометры, содержащие бесщелевой коллиматор или волновод-резонатор в качестве формирующего устройства, будут характеризоваться появлением структурных пиков заметной интенсивности или повышенной интенсивностью фоновой составляющей<sup>1</sup>.

#### Устройство РФА ПВО спектрометра

Схема стандартного РФА ПВО спектрометра показана на рис. 1.

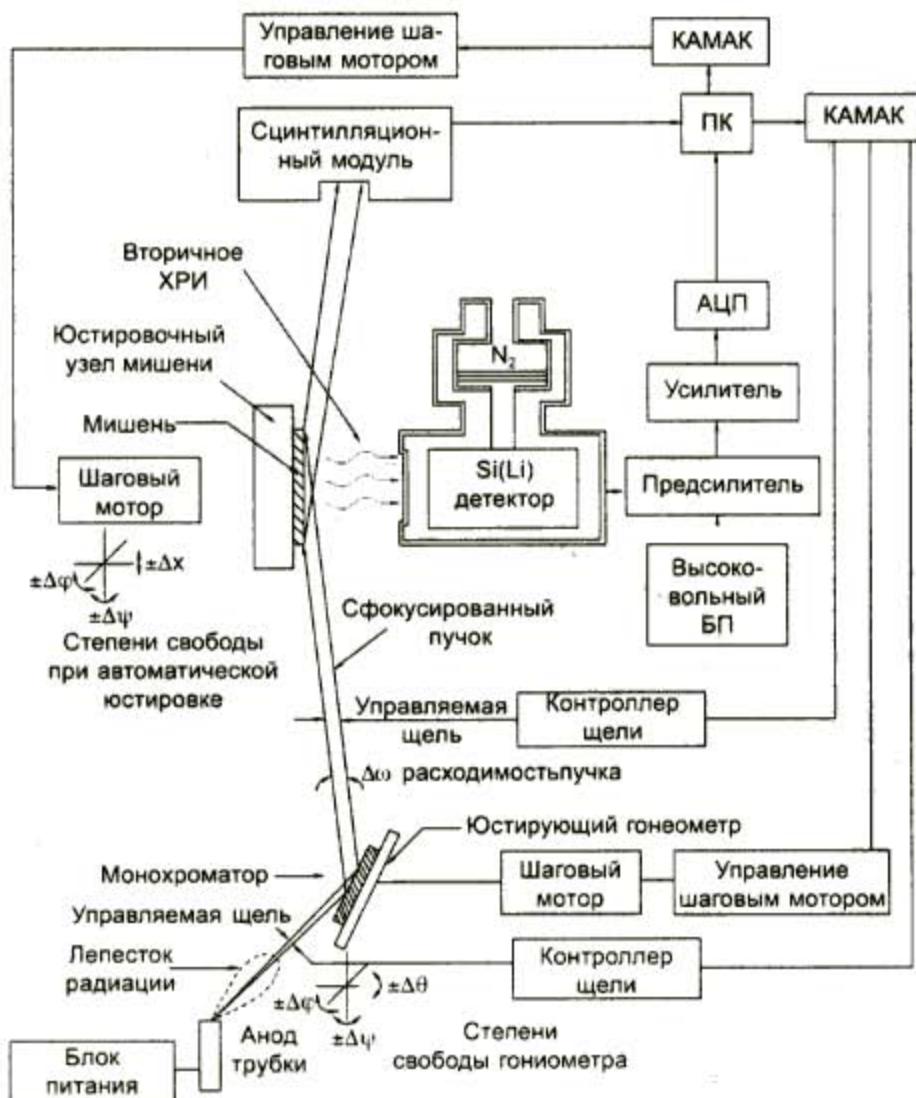


Рис. 1. Схематическое устройство РФА ПВО спектрометра, построенного по стандартной рентгенооптической схеме. Вместо монокристалла в схеме могут использоваться рентгеновские многослойные зеркала и рефлекторы ПВО [18]

<sup>1</sup>Принципиальный метод борьбы со структурной составляющей в РФА ПВО спектре в настоящее время разработан и будет опубликован в другом издании.

Представленная схема относительно сложна, однако она позволяет проводить измерения в полуавтоматическом или автоматическом режиме. В ней система формирования пучка предусматривает наличие двух прецезионных юстировочных узлов, управляемых компьютером. Кроме этого, РФА ПВО спектрометр оснащен блоком регистрации вторичной рентгенофлуоресценции, основой которого является охлаждаемый полупроводниковый детектор, фиксирующий спектр одновременно во всем энергетическом диапазоне [20].

На рис.2 представлена схема РФА ПВО спектрометра, оснащенного волноводом-резонатором или бесщелевым коллиматором, по-существу являющимся волноводом-резонатором с минимально возможной величиной щелевого зазора. Блок регистрации вторичного излучения на схеме полностью идентичен аналогичному блоку РФА ПВО спектрометра, имеющего стандартное устройство рентгенооптического тракта. В то же время система возбуждения исследуемой мишени в данном спектрометре имеет упрощенную конструкцию.

Излучение трубки захватывается в щель волновода-резонатора в угловом интервале  $\Delta\varphi_r$ , транспортируется вдоль щели почти без ослабления и попадает на изучаемый объект, вызывая его рентгенофлуоресценцию. Мишень является как бы продолжением волновода-резонатора. На нее падает приблизительно половина интенсивности первичного излучения, доставленного волноводом, причем мишень подвергается воздействию расходящегося пучка. Часть излучения попадает на образец под углом, близким к нулю, часть - под углом, близким к критическому углу полного внешнего отражения для материала рефлекторов волновода. Отсюда следует правило, в соответствии с которым плотность материала мишени должна быть выше плотности материала рефлекторов волновода. Если в спектрометре, оснащенном кварцевым волноводом, исследовать бериллиевую мишень, то полученный спектр вторичного излучения не будет являться спектром РФА ПВО, поскольку в нем будет присутствовать значительная доля выхода объемной составляющей.

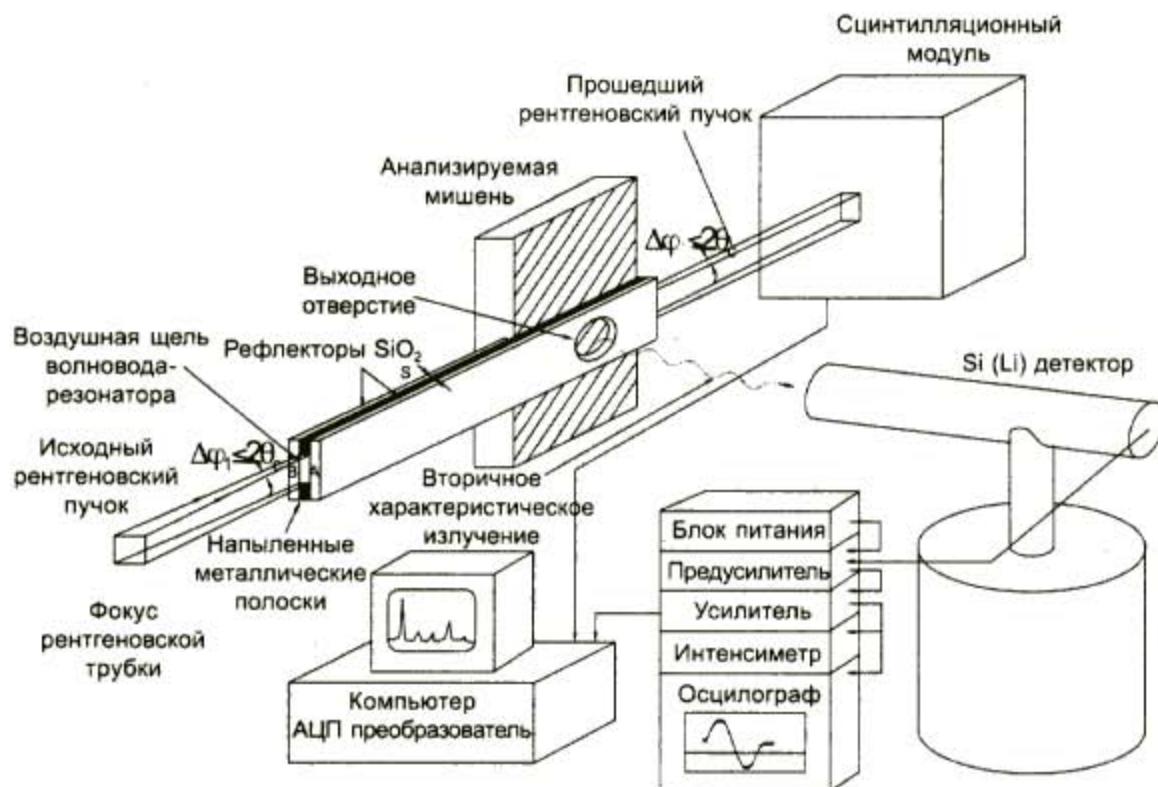


Рис. 2. Принципиальная схема РФА ПВО спектрометра, снабженного ВР-формирователем пучка возбуждения

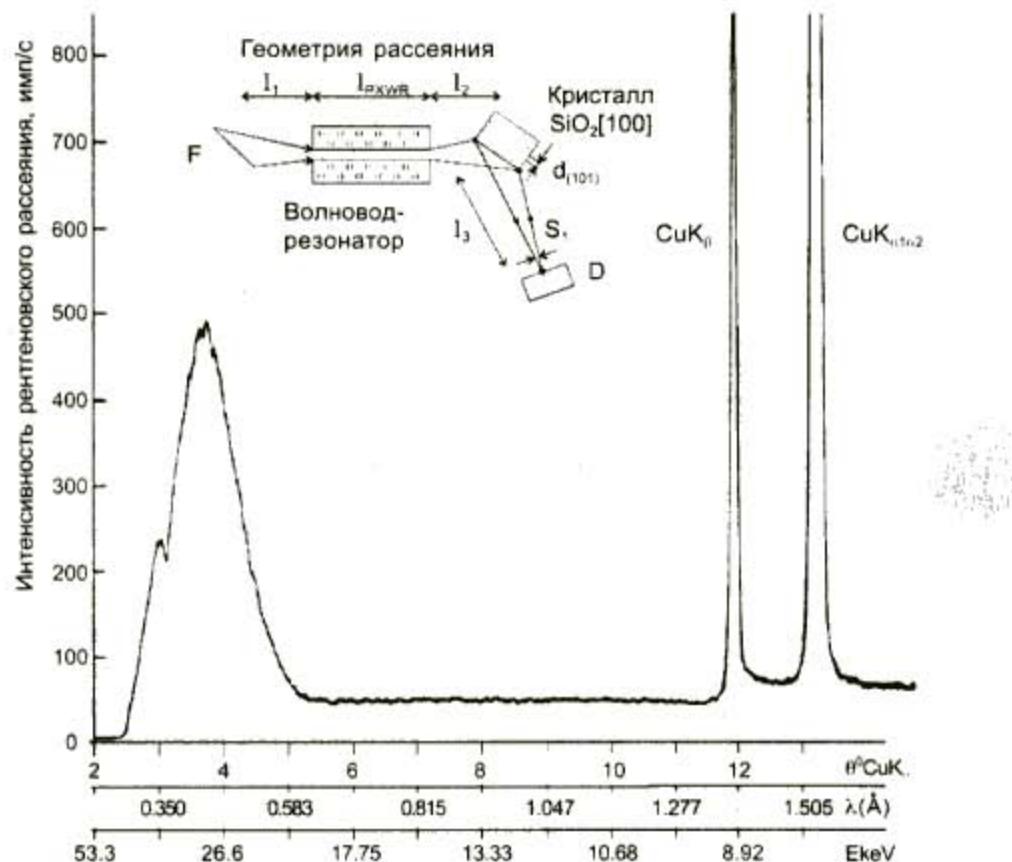
### Особенности формирования пучка волноводом-резонатором

Особенностью формирования пучка с использованием волновода-резонатора является присутствие в спектре возбуждения значительной доли "белого" рентгеновского спектра, причем только

длинноволновой его части. Дело в том, что волновод-резонатор проявляет свойства порогового фильтра. Длины когерентности "белого" и характеристического спектров рентгеновской трубки почти совпадают [16]. Поэтому если ширина щели волновода оказывается близкой к своему верхне-

му критическому размеру резонансного пропускания излучения выбранной длины волны, то более жесткое "белое" излучение не сможет распространяться вдоль щелевого зазора по ВР-механизму и в выходном пучке будет иметь много меньший вклад в сравнении с пучком на входе. Напротив, более мягкое "белое" излучение будет транспортировано волноводом без ослабления по ВР-механизму. Это хорошо видно на рис.3, где представлена угловая дисперсионная развертка рентгеновского спектра пучка, сформированного волноводом-резонатором. Размер щелевого зазора волновода

( $s=88$  нм) близок к верхней границе ВР распространения характеристического излучения меди, испущенного рентгеновской трубкой ( $E_K=9$  кэВ). Поэтому  $\text{CuK}_{\alpha_1}$ -излучение оказывается не ослабленным, в то время как жесткого "белого" излучения в спектре пучка на выходе ВР почти не наблюдается. Небольшой пик в высокозергетической области соответствует транспортировке излучения по механизму многократного полного отражения. Он становится заметен ввиду снижения значения линейного поглощения для излучения этой области энергии в материале рефлекторов.



**Рис. 3.** Дифрактограмма монокристалла  $\text{SiO}_2$  [101], полученная на дифрактометре, снабженном ВР-формирователем рентгеновского пучка. Дифрактограмма по сути представляет собой угловую дисперсионную развертку спектра пучка, сформированного ВР после трубки БСВ-24;  $l_1=75$  мм;  $l_{\text{pxwR}}=100$  мм;  $l_2=460$  мм;  $s=88$  нм;  $S=0.1$  мм

Важным отличием РФА ПВО спектрометров, снабженных ВР-формирователями, от спектрометров с бесщелевыми коллиматорами является отсутствие механического контакта между поверхностью мишени и одним из рефлекторов волновода. Возможность такого контакта приводила к возникновению некоторой неопределенности при интерпретации полученных спектров [11].

Вопрос точного позиционирования изучаемого объекта относительно пучка, сформированного ВР, принципиально может решаться путем по-

строения компьютерно управляемого гониометра, обладающего несколькими степенями свободы (см.рис.1). Однако такая конструкция оказывается ненамного проще базовых рентгенооптических схем РФА ПВО спектрометра. В нашей конструкции мишень непосредственно вводится в ВР-щель. Максимальный диаметр образцов, которые могут быть помещены в макет нашего функционирующего спектрометра,  $d=22$  мм. Диаметр анализируемой области составляет  $\sim 10$  мм. Образец устанавливается в кольцевую кювету

(рис.4) и юстируется путем прижима к чистой кварцевой поверхности с центральным отверстием. В результате поверхность исследуемой мишени оказывается совпадающей с положением поверхности полированного торца стеклоуглеродного кольца держателя, которое конструктивно точно совпадает с положением плоской поверхности одного из рефлекторов ВР. Понятно, что оба рефлектора волновода в месте установки мишени имеют отверстия: один - для установки мишени (диаметр 28 мм), второй - для вывода вторичной рентгенофлуоресценции (диаметр 12 мм). Поскольку поверхности волноводов в месте установки исследуемой мишени имеют разрывы, интенсивность возбуждающего образец пучка оказывается несколько меньше половины захваченного волноводом излучения. Кроме того, существует и угловой интервал падающего излучения за счет поглощения в разрывах той части излучения, которая распространяется под углами, близкими к  $q_c$ .

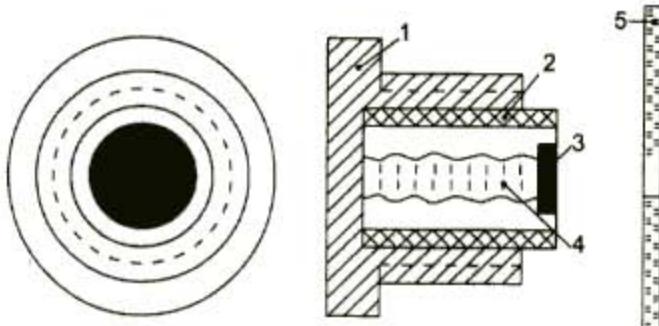


Рис.4. Держатель исследуемой мишени для РФА ПВО спектрометра с ВР-формированием: 1 - тело держателя; 2 - стеклоуглеродное кольцо с полированным торцом А; 3 - мишень; 4 - пластилиновый фиксатор; 5 - юстировочная панель с отверстием

Диаметр анализируемого участка ~10 мм выбран соответствующим высоте проекции фокуса рентгеновской трубки, равной 10 мм. Равенство этих размеров обеспечивает равномерность возбуждения поверхности образца, хотя в принципе данный метод возбуждения применим для образцов много большего диаметра при введении соответствующих поправок на неоднородность. Более того, ВР-метод возбуждения позволяет использовать несколько независимых пространственно разнесенных источников для воздействия на поверхность слой исследуемого объекта. Известно, что для возбуждения выбранной линии наиболее эффективно использование излучения, немного превышающего выбранную линию по энергии [21]. Поэтому применение сдвоенного волновода-резонатора (схема показана на рис.5) для транспортировки к мишени двух значительно от-

личающихся излучений (например, MoK $\alpha$  и CrK $\alpha$ ) позволит с одинаково высокой эффективностью возбуждать в ней как элементы группы Fe, так и легкие элементы. В любом случае использование двух маломощных источников возбуждающего излучения более эффективно, чем одного удвоенной мощности.

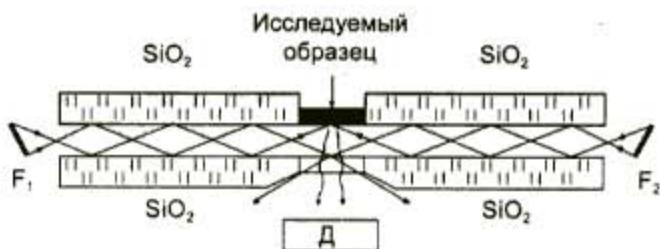


Рис.5. Принципиальная схема возбуждения вторичной рентгенофлуоресценции в РФА ПВО спектроскопии с ВР-формированием суммарного возбуждающего пучка от двух независимых источников. (При использовании дисковых рефлекторов число независимых источников излучения может быть неограниченным)

В макете нашего РФА ПВО спектрометра пока используется одинарный ВР. Измерения обычно выполняются на низких режимах работы трубы BCB-24 (Mo)  $U=25$  кэВ,  $I=10$  мА, поскольку эффективность возбуждения мишней оказывается крайне высокой и полупроводниковый детектор GLP-06165/05, рассчитанный на предельную загрузку 10000 имп/с, оказывается не в состоянии переработать информацию.

#### РФА ПВО спектроскопия при волноводно-резонансном возбуждении

Рентгенофлуоресцентный анализ материалов при полном внешнем отражении возбуждающего пучка, сформированного ВР, может выполняться как с применением внутреннего, так и внешнего стандартов, поскольку такие спектрометры характеризуются высокой степенью воспроизведения условий измерений. Проведение количественного РФА ПВО без использования стандартов, в отличие от обычной рентгенофлуоресцентной диагностики, возможно, но затруднено, поскольку теория прямого расчета интенсивности возбуждения в условиях полного отражения построена не окончательно [22]. В качестве внутреннего эталона удобно использовать атомы матрицы мишени, а для расчета базисного значения количества возбуждаемых матричных атомов - применять оценку величины возбуждаемого объема на основе определения средней глубины проникновения возбуждающего излучения (через  $q_c/2$ ). Поскольку в РФА ПВО спектроскопии матричные эффекты отсутствуют [1, 16], введения соответствующих поправок не требуется. Предпо-

лагается, что, несмотря на высокую плотность возбуждения поверхностного слоя мишени, нелинейных эффектов в процессе возбуждения атомов полностью отражаемым от поверхности пучком не возникает, и справедлива стандартная модель линейного соответствия между интенсивностью выхода рентгеновской флуоресценции как для примесей, так и матричных атомов [1,16]. РФА ПВО измерения, как и любые другие исследования с использованием рентгеновских полупроводниковых детекторов, требуют введения поправок на их эффективность регистрации [20].

Принципиальной разницы в интерпретации и обработке РФА ПВО спектров, полученных с применением или без применения ВР-формирования пучка, нет. Однако кривые эффективности возбуждения в этих случаях оказываются различными [14]. В первом приближении можно пользоваться кривыми эффективности возбуждения, принятymi для стандартной рентгенооптической схемы построения спектрометров. Но при этом надо иметь в виду, что при ВР-способе формирования пучка возбуждения существует вклад "белого" мягкого излучения, который резко повышает эффективность диагностики легких атомов. В идеальном случае такие кривые должны быть получены индивидуально для каждого формирующего пучок комплекта волновод-трубка.

Концентрация примеси в мишени может быть рассчитана на основе данных интегральных значений интенсивности линий (за вычетом фона), соответствующих этой примеси, и матричных атомов, с учетом соответствующих корректирующих факторов по формуле [1,11,16]

$$N_{imp} = N_m \frac{S_{imp}}{S_m} \frac{F_m}{F_{imp}} \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{imp}} . \quad (1)$$

где  $N_m$  определяет полное число атомных позиций в возбуждаемом объеме;  $N_{imp}$  - число атомов примеси в слое, которое соответствует возбуждаемому объему;  $S_m$  и  $S_{imp}$  - интегральное значение выхода рентгенофлуоресценции в РФА ПВО спектре для атомов матрицы и примеси соответственно;  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_{imp}$  представляют собой факторы эффективности регистрации излучения атомов матрицы и примеси полупроводниковым рентгеновским детектором;  $F_m$  и  $F_{imp}$  - являются факторами эффективности возбуждения рентгенофлуоресценции для данного типа возбуждения. Если исследуемая матрица является двухкомпонентным соединением или сплавом типа  $A_xB_{1-x}$ , расчет содержания примеси должен выполняться с учетом данных для обоих основных компонент:

$$N_{imp} = \frac{N_m}{1 + x \frac{S_A}{S_{imp}} \frac{F_{imp}}{F_A} \frac{\epsilon_{imp}}{\epsilon_A} + (1 - x) \frac{S_B}{S_{imp}} \frac{F_{imp}}{F_B} \frac{\epsilon_{imp}}{\epsilon_B}} , \quad (2)$$

где  $N_m$  также определяет полное число атомных позиций в возбуждаемом объеме ( $N_m = N_A + N_B$ ). Используя последнюю формулу, возможно рассчитать содержание примесей в поверхностном слое пленки эпитаксиальной структуры  $Ge_{0.24}Si_{0.76}/Si$  [100], основываясь на данных, полученных на основании аппроксимации экспериментального РФА ПВО спектра, показанного на рис. 6.

Для расчета числа атомных позиций в возбуждаемом объеме Si-Ge сплава необходимо учесть, что его элементарная ячейка характеризуется кубической симметрией и имеет размер  $a=0.547$  нм [23]. Используя модель, детально описанную в [11], можно найти, что толщина слоя, соответствующего усредненному значению глубины проникновения Мо-излучения в пленку  $Ge_{0.24}Si_{0.76}$ , равна 3.3 нм. Зная число ячеек в параллелепипеде размером  $1 \times 1 \times 3.3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup> и принимая в расчет, что одна элементарная ячейка сплава содержит 8 атомов, можно найти, что возбуждаемый объем содержит  $1.6 \cdot 10^{16}$  атомных позиций. Далее, используя экспериментальные значения площадей линий (за вычетом фона) для выхода характеристического излучения атомов Si, Ge и соответствующей примеси, а также данные для факторов эффективности возбуждения и регистрации [14], можно рассчитать реальное содержание примесей в исследуемой пленке. Пленка содержит атомы K ( $N_K = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>), Ca ( $N_{Ca} = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>), Fe ( $N_{Fe} = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>), Ni ( $N_{Ni} = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>), Cu ( $N_{Cu} = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>) и Zn ( $N_{Zn} = 5.7 \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>).

Для любой аналитической процедуры важно оценить пределы обнаружения (LD) примесных элементов в исследуемой мишени. Принципиальный подход для проведения таких оценок в РФА ПВО спектроскопии с волноводно-резонансным методом формирования возбуждающего пучка не отличается от подхода, принятого в РФА ПВО измерениях, проводимых с использованием одной из стандартных рентгенооптических схем. Этот подход состоит в оценке величин фоновой составляющей спектра РФА ПВО в энергетическом интервале, соответствующем положению спектральной линии выбранной примеси. Принято полагать, что атомы примеси могут считаться зарегистрированными в исследуемой мишени, если для соответствующего энергетического интервала спектра выполняется следующее соотношение [1,16]:

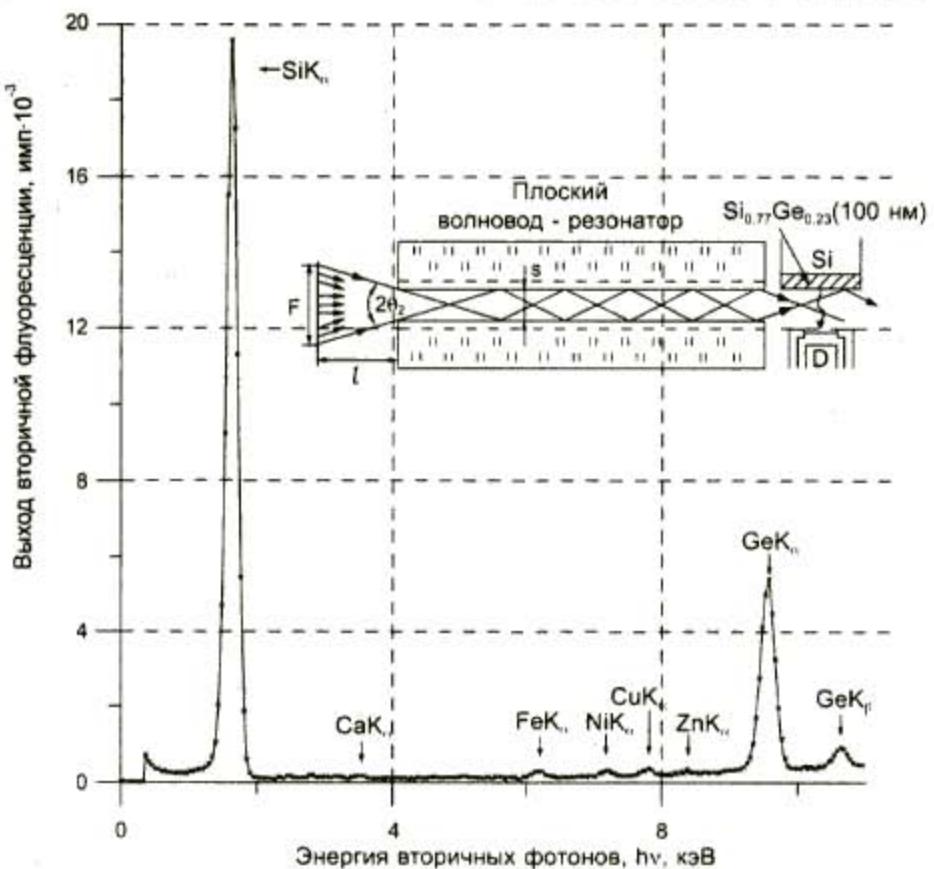


Рис.6. РФА ПВО спектр эпитаксиальной пленочной структуры  $\text{Ge}_{0.77}\text{Ge}_{0.23}(100 \text{ нм})/\text{Si}$  с толщиной покрытия около 100 нм. (Спектр получен на макете РФА ПВО спектрометра, снабженного кварцевым ВР с шириной щелевого зазора 35 нм. Режим работы трубки с Мо-анодом:  $U=25 \text{ кэВ}$ ,  $I=10 \text{ мА}$ ,  $t=300 \text{ с}$ . Показан каждый третий канал)

$$S_{min} > 3\sqrt{S_B} \quad . \quad (3)$$

где  $S_{min}$  является минимально регистрируемой площадью пика, а  $S_B$  - площадь фоновой составляющей в соответствующем энергетическом интервале. При прочих равных условиях фоновая составляющая спектра оказывается зависимой от мощности рентгеновского источника и времени регистрации спектра. Эти параметры включаются в определение минимального предела обнаружения (LLD). Однако в нашем случае мы ограничиваемся оценкой лишь пределов обнаружения. Стандартная развернутая формула для таких оценок имеет вид [14]

$$N_{imp}^{LD} = \frac{N_m 3\sqrt{S_B^{imp}} F_m \epsilon_m}{S_m F_{imp} \epsilon_{imp}} \quad . \quad (4)$$

При диагностике многокомпонентных соединений, например  $A_xB_{1-x}$ , это выражение принимает более сложную форму:

$$N_{imp} = \frac{N_m}{1+x \frac{S_A}{3\sqrt{S_B^{imp}}} \frac{F_{imp}}{F_A} \frac{\epsilon_{imp}}{\epsilon_A} + (1-x) \frac{S_B}{3\sqrt{S_B^{imp}}} \frac{F_{imp}}{F_B} \frac{\epsilon_{imp}}{\epsilon_B}} \quad . \quad (5)$$

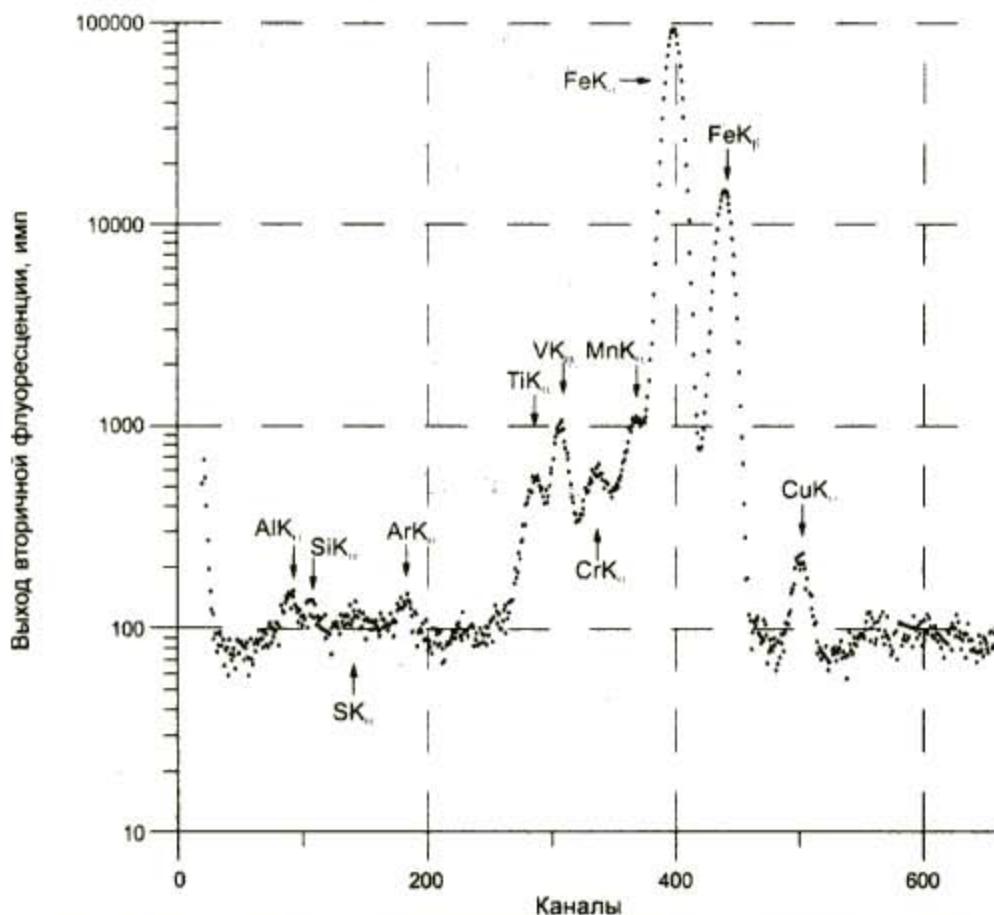
<sup>2</sup> Предложено несколько методов снижения вклада этой составляющей, которые будут детально обсуждаться в другой работе.

Используя эту формулу для расчета пределов обнаружения примесных элементов, зарегистрированных в результате обработки РФА ПВО спектра, показанного на рис. 6, можно получить следующие значения LD, at/cm<sup>2</sup>: Ca -  $3.2 \cdot 10^{11}$ ; Fe -  $4.9 \cdot 10^{10}$ ; Ni -  $3.9 \cdot 10^{10}$ ; Cu -  $3.2 \cdot 10^{10}$ ; Zn -  $2.9 \cdot 10^{10}$ . Показанный спектр получен при параметрах работы рентгеновской трубки с Мо анодом  $U=25 \text{ кэВ}$ ,  $I=10 \text{ мА}$  в течение  $t=300 \text{ с}$ . За счет увеличения мощности источника и экспозиции пределы обнаружения могут быть снижены, однако этот путь не может считаться кардинальным для улучшения параметров РФА ПВО спектроскопии. В какой-то мере можно также добиться снижения пределов обнаружения, используя схему ВР-формирования пучка от двух независимых источников (рис.5) и применяя детектирующую аппаратуру повышенного разрешения. Однако кардинальное решение этой проблемы связано с созданием условий, способствующих снижению интенсивности фоновой составляющей в регистрируемом спектре<sup>2</sup>.

На рис. 7 показан РФА ПВО спектр пленочной поликристаллической мишени Fe (200 нм)/Si,

также полученный на макете спектрометра, оборудованного волноводом-резонатором. Спектр показан в логарифмическом масштабе, позволяющем визуально оценивать уровень вклада фоновой составляющей. Расчеты показывают, что для данного спектра пределы обнаружения примесных

элементов находятся на уровне  $(1+3) \cdot 10^{11}$  ат/см<sup>2</sup>. Концентрация примесей N в поверхностном слое пленки этого образца следующая (в ат/см<sup>2</sup>): Al -  $5 \cdot 10^{12}$ ; Si -  $3 \cdot 10^{12}$ ; S -  $6 \cdot 10^{11}$ ; Ti -  $1.1 \cdot 10^{12}$ ; V -  $1.9 \cdot 10^{12}$ ; Cr -  $1.3 \cdot 10^{12}$ ; Mn -  $2.1 \cdot 10^{12}$ ; Cu -  $1.8 \cdot 10^{11}$ .



**Рис.7.** РФА ПВО спектр тонкой поликристаллической пленки Fe (200 нм) на Si-подложке, полученный в условиях формирования возбуждающего пучка кварцевым ВР ( $s=35$  нм). (Положение пиков, соответствующих основным примесям, показано стрелками. Режим работы трубки БСВ-24 (Mo):  $U=25$  кэВ,  $I=5$  мА. Экспозиция  $t=500$  с. Цена канала 16 эВ/канал)

РФА ПВО спектрометр с волноводным формирователем возбуждающего рентгеновского пучка может использоваться и для элементного анализа сухих остатков растворов. Разработка методики такого анализа в условиях применения ВР представляется крайне актуальной, поскольку РФА ПВО диагностика таких остатков является одним из главных направлений практического использования этого метода [24]. Основная трудность подобных исследований связана со стандартизацией формы и объема сухого остатка анализируемого раствора на кварцевой подложке, а также гарантированием отсутствия контакта объема пробы и второго рефлектора волновода. В последующих публикациях будут изложены особенности применения РФА ПВО спектроскопии при волноводно-резонансном формировании

возбуждающего пучка для анализа подобных объектов.

#### РФА ПВО газоанализатор проточного типа

Значительное число экологических задач связано с прецизионным контролем загрязнения атмосферы. В условиях применения стандартных РФА ПВО спектрометров эта задача обычно решается с помощью исследования фильтров, через которые пропускалось известное количество анализируемого газа [25]. Такая методика не является прямой и сопряжена с целым рядом аналитических осложнений. В то же время применение волновода-резонатора может обеспечить непосредственную высокоэффективную диагностику состава газа, лишенную каких-либо аналитических осложнений. На рис.8 представлена блок-схема рабочей кюветы для РФА газо-

вых смесей в проточном режиме, которая вместе с источником рентгеновского излучения и системой детектирования вторичной флуоресценции составляет комплексный макет РФА ПВО высокочувствительного газоанализатора проточного

типа. Для увеличения эффективности диагностики может применяться двухдетекторная система регистрации вторичного рентгеновского излучения, показанная на рисунке.

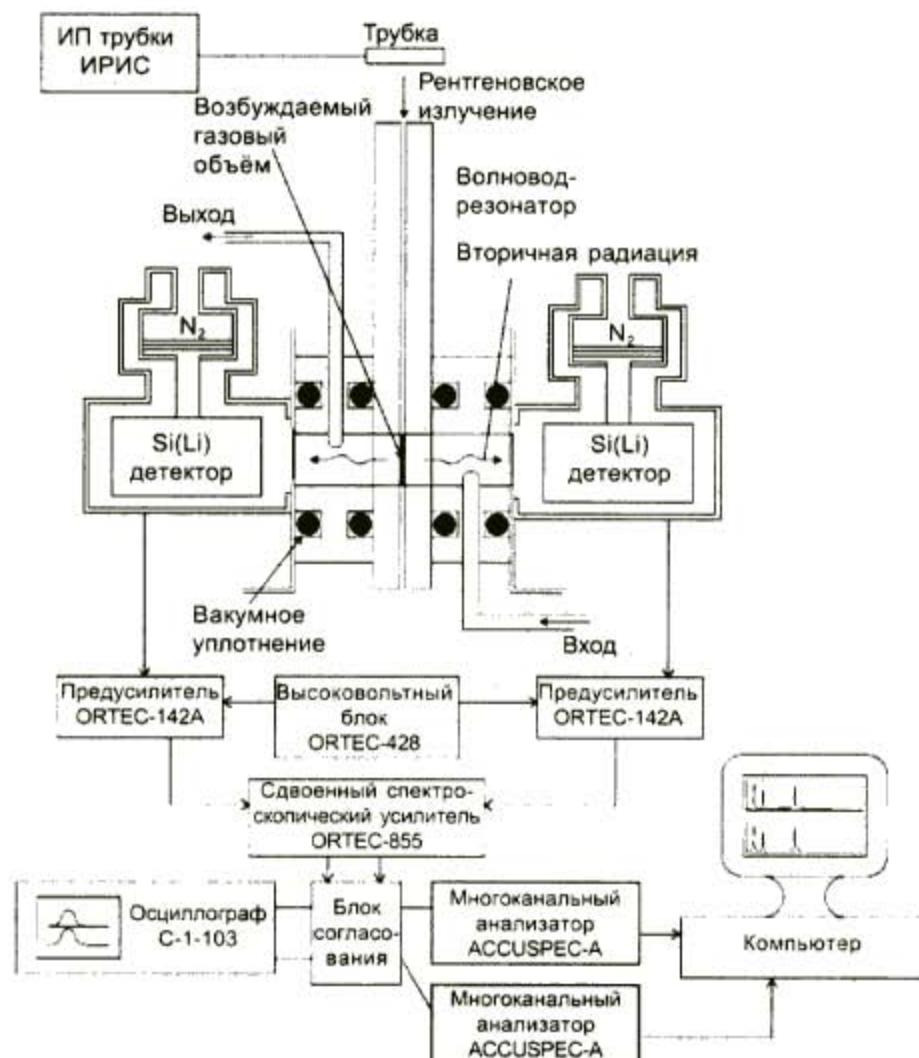


Рис.8. Блок-схема рентгенофлуоресцентного газоанализатора проточного типа, созданного на основе применения плоского ВР

Кювета состоит из плоского кварцевого волновода-резонатора с шириной щели около 90 нм в случае использования излучения CuK<sub>α</sub>, CrK<sub>α</sub> и 43 нм - MoK<sub>α</sub>. Высота щели составляет 10-12 мм. В обоих рефлекторах волновода прорезаются круглые отверстия диаметром 6-10 мм. К отверстиям плотно прижимаются входной и выходной газовые объемы, ограниченные вакуумно-уплотненными рентгенопроницаемыми окнами. В итоге образуется ограниченный объем размером 2-3 см<sup>3</sup>, через который может прокачиваться анализируемая газовая смесь. В макетном образце кюветы вакуумные объемы изготовлены из материала Д-16. При необходимости диагностики агрессивных газовых сред необходимо пассиви-

рование внутренних поверхностей вакуумных вставок. Утечка или приток газа через микрозазор волновода незначительна, но в случае необходимости зазор может быть купирован окнами из Be.

Изготовленный макетный образец кюветы рассчитывался на анализ тяжелых примесей в воздушной среде. Однако он может быть использован и для определения содержания легких элементов в смеси, например углерода или углеродсодержащих газовых примесей, таких как метан, ацетилен, угарный газ и т.д. В этом случае рентгенопроницаемые окна должны изготавливаться из материалов, пропускающих мягкое рентгеновское излучение. В качестве рентгенов-

ских детекторов необходимо применять специальные приборы, также оснащенные специальными окнами. Скорость прокачки не имеет существенного технологического значения и должна выбираться на основании требований к чувствительности анализа.

На рис.9 приведен рентгенофлуоресцентный спектр газовой атмосферы, реально существующей в нашей лаборатории. Спектр возбуждался пучком Mo-излучения, сформированного ВР, с шириной щелевого зазора  $s = 35$  нм. Поскольку использовались стандартные рентгенопроницаемые окна из Be, в спектре не представлены ли-

нии кислорода и азота. В качестве основной в спектре наблюдается линия ArK<sub>α</sub>. Известно, что в воздухе обычно присутствует около 1% этого элемента [26]. Таким образом, Ag может быть использован в качестве внутреннего стандарта для интерпретации спектра. Поскольку диаметр отверстий в рефлекторах составляет 10 мм, а ширина щелевого зазора - 35 нм, величина возбуждаемого объема равна  $2.6 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup>. При нормальном давлении в 1 см<sup>3</sup> находится около  $2.7 \cdot 10^{19}$  ат. (число Лошмита). Таким образом, наблюдаемый пик Ag отвечает содержанию этих атомов в возбуждаемом объеме на уровне  $1.1 \cdot 10^{11}$  ат.

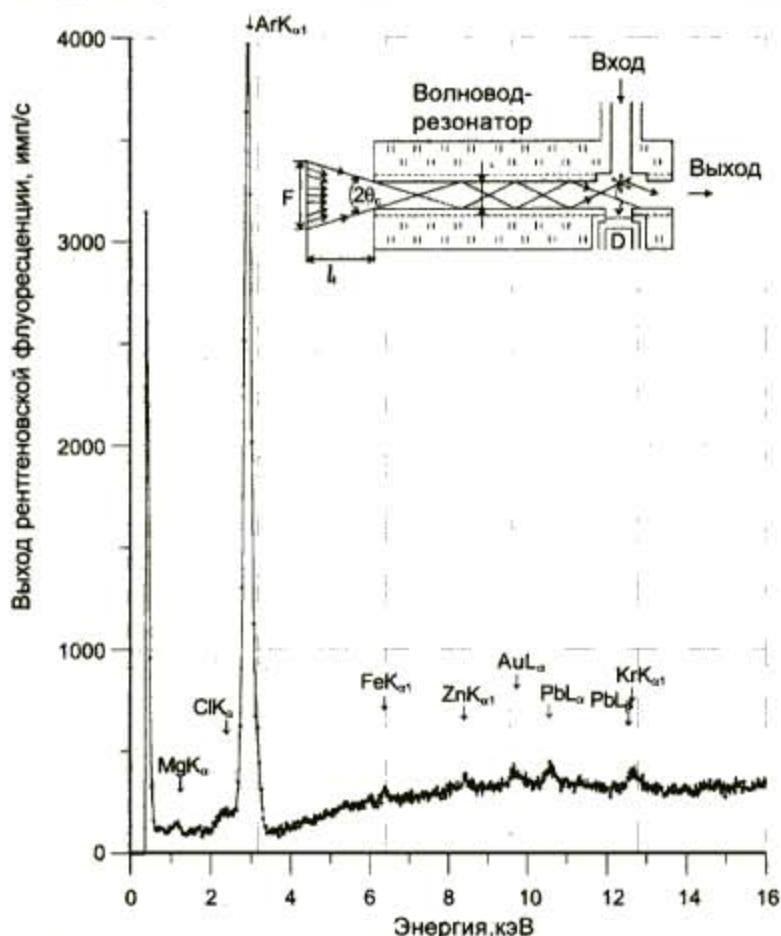


Рис.9. Рентгенофлуоресцентный спектр газовой атмосферы лаборатории, полученный путем возбуждения газового объема с помощью ВР-формирователя (MoK<sub>α</sub>, U=25 кэВ, I=10 мА, t=1500 с)

Анализ линий, присутствующих в спектре, показывает, что большинство из них вряд ли могут быть отнесены к газовым элементным примесям. Наблюдаемый пик магния, по-видимому, связан с наличием Mg в Be-окнах кюветы. Линия MoL<sub>α</sub> скорее всего является собственной линией источника. Золото в микроколичествах присутствует на контактах полупроводникового детектора, а Pb использован в макете спектрометра для предварительного колимирования пучка перед волноводом-резонатором. Возможными загрязни-

телями атмосферы являются Zn и Fe. Расчеты показывают, что если эти пики соответствуют атомам, присутствующим в исследованной газовой фазе, то эквивалентное содержание этих атомов в возбуждаемом объеме не превышает  $2 \cdot 10^8$  ат/см<sup>3</sup>.

Кажется интересным на основании полученного спектра оценить возможность концентрационного анализа и пределы обнаружения атомов хлора как одного из наиболее часто встречающихся загрязнителей атмосферы в производственных помещениях. Во-первых, совершенно ясно, что

для эффективной диагностики как Cl, так и S недопустимо пользоваться Mo-трубкой в качестве исходного источника возбуждающего излучения. Наиболее приемлемым излучением для таких определений следует признать использование трубок с анодами из Cr и V, поскольку в этом случае будет достигаться максимальное сечение возбуждения атомов Cl и S. Из приведенного спектра оценить концентрацию возможного содержания Cl в атмосфере не представляется возможным ввиду очевидного присутствия линии MoL<sub>α</sub>. В то же время спектр позволяет определить формальный предел обнаружения этого элемента при выбранных условиях измерений. Расчеты показывают, что пределы обнаружения Cl составляют 3-5% от содержания Ar; т.е. около 0,05% ат в атмосфере лаборатории. Использование мягкого возбуждающего излучения при тех же мощностях источника и времени экспозиции приведет к снижению пределов обнаружения Cl и S приблизительно на два порядка. В динамическом режиме использования кюветы, соответствующем высокой скорости прокачки газа, пределы обнаружения окажутся значительно выше. В таком режиме может осуществляться лишь качественная диагностика атмосферы.

Подобный газоанализатор имеет определенные перспективы использования в медицинской практике. Выдыхаемый человеком воздух содержит в наноколичествах практически все элементы таблицы Менделеева. Нормальное состояние пациента будет характеризоваться строго определенным соотношением содержания элементов в этом газе. Функциональные нарушения, которые обычно отслеживаются на основании анализа мочи, крови и т.д., также могут быть выявлены по данным рентгенофлуоресцентной диагностики выдыхаемого пациентом воздуха. Микросодержание в нем тяжелых и отравляющих элементов (Pb, Cd, As) может служить объективным доказательством токсикозов и отравлений, причем диагностика выполняется в экспрессном порядке. Конечно, клиническое использование такого прибора потребует создания определенной базы дан-

ных, которая позволит судить о норме или патологии состояния человека, однако принципиальная возможность получения подобной информации, причем быстро и без неудобств для проверяемого заслуживает самого пристального внимания.

### Заключение

Сделанный в работе краткий анализ свойств и диагностических возможностей РФА ПВО спектрометров с волноводно-резонансным способом формирования рентгеновского пучка показывает, что подобные инструменты весьма эффективны и могут быть широко использованы в аналитической практике как заводских лабораторий, так и крупных сертификационных центров. Такие спектрометры могут быть построены на базе имеющегося в лабораториях рентгенофлуоресцентного и дифрактометрического оборудования и при этом будут демонстрировать аналитические характеристики, не уступающие, а порой и превосходящие параметры РФА ПВО спектрометров, построенных специализированными фирмами по стандартным рентгенооптическим схемам. Спектрометры, снабженные волноводными формирователями, дешевые, просты в эксплуатации и поддаются быстрой модернизации в зависимости от требований измерений. Аналитические ограничения, связанные с невозможностью построения элементного концентрационного профилирования по глубине, свойственные этим спектрометрам, не кажутся крупным недостатком, поскольку стандартный инструментарий позволяет вести подобные измерения лишь качественно. Существенный недостаток РФА ПВО спектроскопии, обусловленный появлением интенсивных структурных пиков в рентгенофлуоресцентных спектрах при анализе эпитаксиальных структур [14], в настоящее время преодолен, и после патентования метод их подавления будет опубликован.

Авторы благодарят за участие в изготовлении волноводных формирователей рентгеновского излучения В.Т.Волкова и за неизменный интерес к развитию исследований волноводно-резонансного распространения излучения А.В.Охулкова.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Methods and Techniques // Handbook of X-ray Spectrometry / R.E.Grieken, A.A. Markowicz. New York: Dekker, 1993. P.453-487.
2. Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer Rigaku-3750TXRF. Prospect of Rigaku International Corporation, CES123C/98091 ONS. Tokyo: Rigaku press, 1998. 8 p.
3. Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer TREX 610S&T Philips. Prospect of Philips Analytical X-ray B.V., PN 126. New York: Philips press, 1992. 8 p.
4. Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer Technos TREX 610T, Prospect of Cascade Scientific Limited ETC Buildind. UXBRIDGE: Cascade press, 1999. 4 p.
5. TXRF Spectrometer ATOMIKA-8300W, Information list of Atomica Instruments GmbH. Munich: Atomica press, 1999. 1 p.

6. TXRF Instrument GeMeTec TRS-400, Prospect list of Analytical services VPD-TXRF GeMeTek. Munich: GeMeTec Information, 2000. 2 p.
7. Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometer TX-2000, Prospect of Ital Structures Corporation. Riva del Garda: IS press, 2000. 8 p.
8. TXRF Spectrometer PicoTAX, Information list of INTAX GmbH. Berlin: Rontec press, 2001. 2 p.
9. Зуев А.П. Рентгеновские методы контроля элементного и фазового состава тонких пленок и приповерхностных слоев / А.П.Зуев, Л.Г.Шабельников // Электронная промышленность. 1990. №5. С.69-71.
10. Лосев В.Н. Бездифракционный рентгеновский спектрометр с полным внешним отражением первичного излучения / В.Н. Лосев, В.П. Краснолуцкий // Заводская лаборатория. 1993. Т. 59, № 6. С. 30.
11. Егоров В.К. Диагностика загрязнения поверхности кремниевых пластин методом РФА ПВО/В.К.Егоров, А.П.Зуев, Б.А.Малюков // Известия ВУЗов, Цветная металлургия. 1997. №5. С.54-69.
12. Egorov V.K. Modification of TXRF - Method by using of X-ray Slitless Collimator / V.K.Egorov, O.S.Kondratiev, A.P.Zuev et al. // Adv.in X-ray Anal. 2000. V.43. P.406-417.
13. Егоров В.К. Рентгенофлуоресцентный анализ ультранизкого загрязнения в условиях полного отражения рентгеновского пучка, сформированного бесщелевым коллиматором / В.К.Егоров, А.П.Зуев, Е.В.Егоров // Заводская лаборатория. 2001. Т.67. №3. С.3-11.
14. Егоров В.К. Применение бесщелевого коллиматора рентгеновского излучения для повышения эффективности РФА ПВО диагностики ультранизкого загрязнения поверхности / В.К.Егоров, А.П.Зуев, О.С.Кондратьев и др. // Поверхность (Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования). 2001. №6. С.27-36.
15. Egorov V.K. Planar X-ray waveguide-resonator and some aspects of its practical application / V.K. Egorov, E.V. Egorov, T.V. Bil'chik // Investigation in Russia. 2002. V.3. P.423-441. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/040e.pdf>
16. Klockenkamper R. Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. New York: Wiley, 1997. 245 p.
17. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: ГИФМЛ, 1961. 863 с.
18. Wobrauscheck P. Total-Reflection X-ray Fluorescence Analysis Using Special X-ray Sources / P. Wobrauscheck, P. Kregsmann, W. Ladisch et al. // Spectrochim. Acta. 1993. V. 48B. P. 143-151.
19. Yakushiji K. Origins of Spurious Peaks of Total Reflection Fluorescence Analysis of Si Wafers Excited by Monochromatic X-ray Beam w/Lb / K. Yakushiji, S. Ohkawa, A. Yoshinaga and others // Japan J. Appl. Phys. 1994. V. 33. № 1-2. P. 1130-1137.
20. Жуковский А.Н. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами / А.Н.Жуковский, Г.А.Пшеничный, А.В.Мейер. М.: Энергоатомиздат, 1991. 160 с.
21. Bertin E.P. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis. New York: Plenum, 1975. 1079 p.
22. Sanchez H.J. Detection Limit Calculations for the Total Reflection Techniques of X-ray Fluorescence Analysis // Spectrochim. Acta. 2001. V. 56B. P. 2027-2036.
23. Vyatkin A.F. Study of Strain Relaxation in Epitaxial Structure  $Ge_{0.2}Si_{0.8}/Si$  at Thermoimplantation Treatment by Ion Beam Channeling / A.F. Vyatkin, V.K. Egorov, E.V. Egorov // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. V.585. P.183-189.
24. Prange A. Determination of trace element impurities in ultrapure reagents by total Reflection X-ray spectrometry / A. Prange, K. Kramer, U. Reus // Spectrochim. Acta. 1991. V.46B. №10. P.1385-1393.
25. M. Schmeling Total-Reflection X-ray Fluorescence - a tools to obtain the information about different air masses and air pollution // Ibid. 2001. V. 56B. P. 2127-2136.
26. Физические величины / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

\* \* \* \*

#### PRACTICAL PECULIARITIES OF TXRF SPECTROMETRY AT USING OF THE WAVEGUIDE-RESONANCE MANNER FOR X-RAY BEAM FORMATION

V.K.Egorov, E.V.Egorov, T.V.Bil'chik

*Practical demands to parameter of the exiting beam applied in TXRF spectrometer are formulated. It is shown that the waveguide-resonance former of an X-ray exiting beam is the perfect device for the TXRF analyse performance.*

*There is presented the design of TXRF spectrometer model equipped by the planar X-ray waveguide-resonator (PXWR) which produces actual routine analysis. TXRF experimental spectra of real solid state structures are presented. Peculiarities of TXRF analyse performance in condition of the waveguide-resonance formation of X-ray beam are discussed. The work presents the unique practical device - X-ray fluorescence gas analyzer of running flow type which has X-ray beam created by PXWR for the effective gas volume excitation.*