

X射线荧光光谱法表征薄膜进展

韩小元, 卓尚军*, 王佩玲

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

摘要 X射线荧光光谱法表征薄膜样品以其能同时测定样品的组分和厚度等优点, 目前在国内外研究和应用越来越广泛和深入。文章通过从荧光强度理论计算、基体效应和校正方法、分析误差来源及消除、定量分析软件和实际分析应用等几个方面对X射线荧光光谱法表征薄膜样品的研究作了评述。鉴于薄膜样品制备相似标样比较困难, 而基本参数法采用非相似标样表征薄膜的准确度较高, 因此基本参数法校正薄膜样品的应用比较广泛。重点介绍了基本参数法的荧光强度理论计算公式的发展、计算误差来源以及分析软件应用。展望了X射线荧光光谱法表征薄膜样品的应用前景和发展方向。

主题词 X射线荧光光谱法; 薄膜; 评述

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)01-0159-07

引言

近年来, 各类薄膜和镀层材料在冶金工业、半导体材料、磁光记录材料、光电功能陶瓷材料、机械零部件、电子零部件以及航天器上的固体润滑等很多方面都有日益广泛的应用, 而镀层和薄膜材料的化学组分、厚度和均匀性等性质直接影响到材料的性能, 如半导体铁电BST薄膜, 获得所要求的非传导性能的关键就是控制薄膜的化学组成和厚度^[1]。因此, 对材料的组分和厚度进行准确地表征在薄膜材料的研究和应用中有极其重要的意义。测定薄膜、镀层材料组分和厚度的方法有很多^[2], 如: 化学酸浸法、光学干涉仪法、接触式电磁法、透射电镜法、扫描电镜等, 但是都有各自的局限性。X射线荧光光谱(XRF)方法分析镀层、薄膜材料的组分和厚度具有非破坏性、非接触性、样品不需要预处理、不需要加载电荷(可以分析绝缘体)、速度快、准确度高, 能同时测定组成和厚度等优点。由于目前广泛使用的、对薄膜样品基体效应进行校正的基本参数法需要进行大量的理论计算, 所以计算机的发展推动了XRF技术在表征薄膜领域中研究和应用的迅速发展。经过30多年的发展, 目前国内外在薄膜样品的荧光强度理论计算、基体效应和校正方法、分析误差来源及消除、定量分析软件和实际分析应用等方面都作了大量的研究工作。本文拟就XRF表征薄膜样品的发展状况作一综述。

1 荧光强度理论计算

在XRF方法中, 一个样品的组分是由所测定的荧光强度

决定的, 不管是否使用校正标样, 分析过程中都需要从组分计算出相应的荧光强度或者由荧光强度计算出元素的含量。因此, 分析结果的准确度也在很大程度上依赖于荧光强度理论计算公式的准确性, 尤其在无标样的分析中, 理论计算就成了确定校正曲线的唯一方法。

薄膜样品中的荧光, 尤其是二次荧光产生的情况比块状样品要复杂得多, 同层薄膜元素之间、不同层薄膜元素之间、薄膜元素与基材元素之间都可能发生二次激发, 产生二次荧光。基体效应的复杂性决定了薄膜样品中X射线荧光强度的理论计算公式要比块状样品中的理论强度计算公式相对复杂。由于三次及三次以上的荧光强度情况更加复杂, 而且这些荧光强度在总的荧光强度中所占的比例很小, 多数情况下都不超过1%^[3], 因此在目前报道的一些荧光强度理论计算公式中一般都没有将三次及三次以上荧光强度考虑在内。

最早报道的关于薄膜样品的荧光强度理论计算公式仅计算单层薄膜样品中的一次和二次荧光强度^[4]。Verheijke等^[3]在给出单层薄膜的计算公式以后, 将基本参数代入公式计算, 并与实验测得的结果相对照, 认为荧光相对强度理论计算值与实验测量值符合得比较好, 误差在允许范围之内。

多层薄膜的二次荧光相对复杂, 计算时需考虑几种情况: 同层元素之间、不同层元素之间、以及基体元素与薄膜元素之间的二次激发产生的二次荧光。随着荧光激发理论模型的逐渐完善以及对理论计算准确度的要求不断提高, 荧光强度的理论计算公式也在不断的发展之中。20世纪80~90年代初期, 根据具体的情况(如激发X射线的波长性质、方便应用于计算机计算以及样品形状的特殊性等), 有几种不

收稿日期: 2004-10-29, 修订日期: 2005-03-20

基金项目: 中国科学院上海硅酸盐研究所创新项目基金资助

作者简介: 韩小元, 1976年生, 中国科学院上海硅酸盐研究所博士研究生, 工程师

*通讯联系人

同形式的计算公式得到报道^[5-10]。在 Sherman 的理论^[11]和基本参数模型的基础上, Mantler^[5]推导了多色激发情况下,无基体单层薄膜的一次、二次荧光强度,多层薄膜的一次荧光强度和各种情况下的二次荧光强度理论计算公式。在 Mantler 的二次荧光强度计算公式中包括一个对一次荧光散射角度的积分, de Boer 在推导单色激发荧光强度理论计算公式^[7]时,采用换元法将对角度的积分转换为指数积分,由于指数积分的收敛性好,便于应用计算机进行计算,大大提高了计算速度。国内睦松山等^[8]也在采用相同换元法避免对角度积分的基础上,推导了多色激发的薄膜样品荧光强度理论计算公式。对于半球状和不均匀多层样品, Nordberg^[9]建立了相应的数学模型,并对荧光强度理论计算公式作了一定的修正。

在目前报道的计算公式中,存在一些差异。文献[4]和[10]报道的公式中,在计算激发的荧光强度时使用了质量吸收系数 μ ,而在 Mantler^[5]和 de Boer^[7]的公式中则是用光电吸收系数 τ 计算。在实际激发过程中只有光电吸收部分对荧光激发有贡献,而且陶光仪等^[12]的研究证明,计算荧光相对强度时用 τ 代替 μ 将有效地减小计算值与测量值之间的误差,因此 Mantler^[5]和 de Boer^[7]的公式中用 τ 计算激发强度更符合实际激发机理和实验测量。目前在薄膜样品的荧光强度理论计算和分析软件中普遍使用 Mantler^[5]和 de Boer^[7]的公式。

对于定量分析薄膜样品, Bos 等^[13]用神经网络模型对一组 Fe/Ni 薄膜样品的组分和厚度进行了计算分析。罗立强^[14]等采用神经网络-基本参数结合算法(NNFP)分析了块状样品,在相当大的程度上可以减少计算对实际标样的依赖,提高了 XRF 分析预测能力。这种方法为获得相似标样比较困难的薄膜样品的分析研究提供了另一种计算基体效应的思路和方法。

2 基体效应及校正方法

XRF 分析中的基体效应包括元素间的吸收-增强效应、样品的颗粒度和表面效应以及化学态效应等。在这些基体效应中,样品的颗粒度和表面效应、化学态效应只能通过制样技术降低甚至基本消除或采用相似标准进行校正,在此主要指元素间吸收-增强效应。

在薄膜样品中,吸收-增强效应不仅对元素的荧光强度产生严重影响,而且影响的情况随一些因素而变化,如:薄膜厚度,薄膜位置及激发谱线等。有研究^[10]表明,在两层薄膜具有相同厚度的 Fe/Ni 双层薄膜系统中,当 Fe 薄膜在 Ni 薄膜上层、两层薄膜厚度同时增大到 $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,二次荧光强度在 Fe 的总荧光强度中的比例达到最大值 5.5%;当 Fe 薄膜在 Ni 薄膜下层、两层薄膜厚度同时增大到 $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,二次荧光强度则达到总荧光强度的 30%。Huang^[6]研究了 Fe-Ni/Cu/Cr 和 Cr/Cu/Fe-Ni 两个薄膜样品系统,其中两个样品中包含相同组分的相应薄膜的厚度都相同,由于 Fe-Ni 和 Cr 两层薄膜的位置发生交换,Fe 的总荧光强度中二次荧光所占比例也发生很大变化,最高可以达到 20%以上。多色激发和单色激发情况下基体对薄膜元素的二次激发强度也存

在差异,文献[3]研究了 Cr 薄膜在 Fe, Zn, Zr 和 Sn 基材上的二次荧光强度的变化情况,认为在多色激发中,由于在 Cr(Cr 膜)的 K 吸收边附近有大量高效的激发能,能有效地激发 Cr 的 K α 线,因此相对于单色激发,在多色激发情况下由基体对薄膜元素二次激发所产生的二次荧光在总荧光强度中所占的比例相对减小。在计算组分和厚度的过程中如果忽略二次荧光,分析结果将产生很大的误差^[10],有时甚至超过 100%,所以在分析薄膜样品的过程中必须对吸收-增强效应进行有效的校正。

薄膜样品中基体效应的校正方法主要有三种:经验系数法、理论影响系数法(理论 α 系数法)和基本参数法。经验系数法是较早使用的研究 XRF 分析薄膜样品的校正方法^[15, 16]。这种方法需要通过一系列与待分析样品厚度和组分极为相似的标样来制作荧光强度与组分的关系曲线,而对薄膜样品而言,制作与其极为相似的标样不仅耗时、价钱昂贵,而且对所有待分析薄膜样品都制作这样的标样也是不现实的。因此,标样问题严重制约了经验系数法在表征薄膜领域的研究和应用。

理论影响系数法分析块状样品,尤其是在有限的浓度范围内,取得了相对较好的准确度,但是由于薄膜样品中元素之间的理论影响系数随具体样品的不同而变,获得比较困难,因此在分析薄膜样品时使用较少。

基本参数法表征薄膜样品的一个最大的优势是标样可以是块样也可以是薄膜样品,可以使用纯元素标样也可以使用多元素混合标样,而且基本参数法原则上在整个浓度范围之中都可以取得比较好的校正结果。鉴于基本参数法的上述优点,目前在表征薄膜样品的研究及应用领域中,包括成功应用的定量分析软件一般采用基本参数法作为分析校正方法。大量研究结果显示^[6, 17-27],使用基本参数法对薄膜样品进行定量分析,已经可以得到比较准确的结果。

针对基本参数法分析过程中需要反复迭代计算、比较耗时的缺点,丰梁垣^[28]将基本参数- α 方法(用基本参数公式计算元素间理论影响系数)引入到表征薄膜领域中。这种方法虽然简化了迭代计算过程,但是由于在多层薄膜样品中元素之间的影响系数随镀层的组分、厚度以及结构而变化,不容易得到一个适合各种类型样品的 α 计算公式,因此限制了这种方法在表征薄膜领域的应用,只局限于表征一些已知类型的简单薄膜样品。

3 基本参数法中的误差

在基本参数法中存在很多误差来源^[29, 30],主要是系统误差和统计误差。系统误差主要来自数学模型的不完善(如忽略了高次荧光和散射效应,简化的几何假设等)、真实样品和理想模型的差异(如均匀性和表面平整程度等)、基本参数的不确定性、实际的原级激发光谱与计算中所用的值有差异以及计算机程序所带来的计算准确度的误差等。在这些影响表征准确度的因素中,最重要的三个是^[31]:基体效应即共存元素的吸收-增强效应、原级谱线的强度分布以及选用基本参数的准确性。

在目前的计算中,三次荧光是被忽略。实际上,在某些强荧光情况下^[30],如 Fe-Cr-Ni 系统中,三次荧光强度可以占到一次荧光强度的百分之几,所以在这种情况下忽略了三次荧光强度将产生较大的误差。

在 XRF 方法中,计算荧光强度的理论值需要一些基本参数,包括仪器的几何因子、X 光管原级激发光谱分布、质量吸收系数、光电吸收系数、谱线分数、荧光产额、吸收跃迁因子、吸收限和特征谱线波长等。这些基本参数基本上都是文献值^[32-46],而且由于获得的方法不同(如理论计算、实验测定和经验拟合等),这些基本参数有一些不同的文献值,如获得 X 光管原级激发光谱分布就有 4 种不同的文献报道方法^[32-35]。基本参数的差异必然会导致荧光强度理论计算出现不同的结果,最终影响到分析的准确度。目前关于基本参数法校正分析薄膜样品的过程中该如何选择基本参数还没有相关的研究报告。但是陶光仪^[12, 47, 48]和卓尚军^[49, 50]等针对基本参数法表征块状样品时基本参数的选择方法作了大量的研究工作。他们对仪器几何因子、几种原级激发光谱分布计算公式^[51, 52]、几种质量吸收系数计算模式(包括完全 μ 模式和完全 τ 模式)以及激发因子(荧光产额、谱线分数和跃迁因子三者的乘积)等进行了计算与实验比较,发现不同的基本参数对计算结果影响很大,比如,从不同的拟合式中计算得到的质量衰减系数 μ 最大相对偏差可以达到 46%,结果导致计算的荧光相对强度出现最大达到 23% 的偏差。他们根据实验结果提出了不同情况下各个基本参数选择的依据。虽然这些基本参数的优化工作是针对块状样品的,但是对于基本参数法校正分析薄膜样品的参数选择有一定借鉴作用。

4 测定薄膜厚度的方法

由测定的荧光强度决定薄膜的厚度有发射法、吸收法、发射-透射法等方法。发射法根据薄膜元素谱线的荧光强度来确定厚度或质量厚度。吸收法是通过测定基材中元素的谱线强度,并考虑其通过薄膜样品时被吸收的情况,测定薄膜的质量厚度。Zimmermann^[53]用此方法测定了铜基材上的金、银和锡镀层的厚度。Zimmermann^[53]和 de Boer 等^[24]认为:在薄膜厚度较小的时候,发射法比吸收法灵敏一些,而薄膜厚度较大的时候则是吸收法相对灵敏。发射-吸收法适用于中间厚度的试样,和荧光辐射波长较短($< 0.15 \text{ nm}$)的情况。发射-吸收法是由 Carr-Brion^[54, 55]和 Leroux 等^[56]提出并实践的。de Boer 等^[24]分析了一组 Au/Ni 薄膜标准样品,在分析过程中共测量了 5 条谱线的强度,包括 $\text{AuL}\alpha$, $\text{AuL}\beta_1$, $\text{AuL}\beta_2$, $\text{Ni K}\alpha$ 和 $\text{Ni K}\beta$ 线,分析结果是 5 条谱线共同参与计算的结果最准确。他们认为由于多条谱线参与计算,有效地消除了基本参数的不确定性,因此结果相对准确。

文献[57]用 Monte Carlo 方法模拟了不同基材上覆以不同厚度的 Ni 层时基材元素的荧光强度和 Ni 层厚度的关系。模拟结果显示,基材元素荧光强度的对数和 Ni 层厚度之间是线性关系。用这种线性关系分析薄膜厚度,实验结果发现计算值与实验值的相对误差不超过 8%,而且对于同一厚度的薄膜,检测灵敏度明显依赖于基材元素的原子序数。在他的

模拟过程中忽略了薄膜元素对基材元素的二次激发。Vazquez 等^[58]也通过实验测量和理论计算的数值,建立起基材元素荧光强度的对数值与单层薄膜厚度的线性关系,从而根据基材 Fe 荧光强度的测量值,计算了 Fe 基材上不同厚度的 Ni 薄膜的厚度。文献[59]研究了通过测量基材元素中同一元素的 2 条不同谱线的强度比例,也可以确定薄膜厚度。

由于制作环境、真空条件等原因,一般情况下薄膜的密度比相同块样小,而且是随厚度变化的^[6]。因此,一般在研究和应用中都分析计算薄膜的质量厚度(或者面密度)。

5 定量分析软件

定量分析薄膜是一个相对复杂的过程,如上所述,在多层薄膜样品中元素间的吸收-增强效应很复杂。计算机的飞速发展促进了 XRF 定量分析方法的发展。目前已经有了几种成功的分析薄膜样品的商品化定量分析软件(如 LAMA, FPMulti, TEEP, PCXRF 和 Dataflex270 等),而且随着分析、计算、校正方法的不断改进以及对分析结果准确度的要求不断提高,定量分析软件也在不断发展之中。由于在大多数情况下三次及三次以上的荧光强度在总的荧光强度中所占的比例很小,一般不超过 1%^[3, 25],而且如果将三次及高次荧光考虑在内将大大延长计算所需的时间,因此在目前所有的定量软件中都没有将三次及三次以上荧光强度的计算考虑在内。

分析单层薄膜的软件最早出现在 1975 年^[60, 61]。IBM 研究实验室研究制作了 LAMA 系列软件^[62-64]。Laguitton 等^[65]用 LAMA 程序分析了 Cd/Co/Cu, Fe/Ni 薄膜样品,分析准确度与电子探针、原子吸收光谱及干涉仪测量结果相当。

Philips 研究实验室发展了一个基于基本参数法的计算机软件 FPMulti。FPMulti 软件用文献[32]的算法计算各种常见 X 光管靶材在任一管压时 X 光(包括特征谱和连续谱)的强度分布。元素间的吸收增强效应及厚度效应的计算使用文献[7]的计算公式。该软件可分析多至 10 层、最多含 25 个元素的各类镀层和薄膜试样^[18, 19]。分析的浓度范围视具体应用而定,一般而言可以从 10^{-6} 到 100%^[18]。

丰梁垣等^[19]也以基本参数法为基础发展了一个定量分析软件 TEEP,在这个软件中修改了计算组分过程中所用到的迭代方法,降低了系统荧光强度所造成的误差。PCXRF 是在 NRLXRF 的公式和方法基础上发展的另一成功的定量分析软件^[20]。文献[31]报道了一个基于基本参数法的 FORTRAN 程序 SLA,该程序从测量的荧光强度计算多层薄膜样品的组分和厚度。

实验证明^[6, 17, 20-27],应用上述软件分析薄膜样品所得到的结果与化学分析、原子吸收光谱、电子微探针、光学测厚仪和光学干涉仪等获得的结果符合得很好,一般情况下组分的相对偏差在 1% 以下,厚度的相对偏差在 3%~5%。

6 应用

作为一种有效分析方法,XRF 分析薄膜技术在材料的研究领域中被广泛运用。文献[66]中用有限厚度范围内的转换

因子法及模拟薄膜标样的基本参数法测定了 Y, Ba, Cu 超导薄膜, 实验结果同时说明模拟薄膜标样的基本参数法优于转换因子法。Parekh 等^[67]将 XRF 表征薄膜技术应用在集成电路领域。Cheng 等^[68]用多标准方法和基本参数法测量了 SrTiO₃ 基材上的超导 Y-Ba-Cu-O 薄膜的组分。Artz 等^[69]分析了 Si 太阳能电池表面的 Ag, Pd 薄膜的厚度。Lyman 等^[70]借助 XRF 技术研究了 Ge(001) 上亚硫酸盐保护膜的结构。Parbhoo 等^[71]提供了一种 XRF 测量硅树脂薄膜组分和厚度的校正标准。

掠射技术被引入 X 射线荧光分析^[72-74], 成为一种新的材料分析尤其是薄膜材料分析技术。此技术可以给出材料表面及薄膜的厚度、密度、界面粗糙度, 成分的深度和剖面分布等信息。

de Boer^[75]借助自己实验室研制的可変入射角和出射角的仪器对荧光强度与入射角、出射角及照射样品面积的关系进行了研究, 认为此类仪器应用于薄膜分析方面可以得到更多的样品信息。

针对同一样品上表面结构、厚度、组分变化较大的薄膜样品, 文献[76]介绍了一种新的仪器(XRMF), 入射 X 射线束直径小于 50 μm , 通过对样品进行扫描, 就可以对同一样品的不同部位进行定性定量分析。Fiorini 等^[77]介绍了一种新仪器以及测量镀层厚度的新方法, 原理是通过在不同的角度上探测基体元素激发的、被镀层吸收后的荧光强度来计算镀层的厚度。该方法最大特点是测量镀层厚度不依赖于镀层元素的荧光强度, 甚至可以不用测量镀层元素产生的荧光强度, 而且不需要仪器校准标样。这种仪器及分析方法非常适用于半导体等行业的在线质量控制。

不同层薄膜(或薄膜与基材)含有同一种元素的情况是目前 XRF 表征薄膜领域中的一个难点, 由于包括共同元素, 造成了在分析计算过程中未知量的数目大于计算方程的数目。因此, 现有的定量分析软件不能仅仅从实验测得的荧光强度对这种样品进行定量分析, 还要求必须给出待分析样品中包含有共同元素的单层膜的组分或厚度的一些补充信息。Huang^[21, 23]研究了 FeMn/NiFe 双层薄膜, 在制作样品的同时制作了与双层样品中某一单层薄膜具有相同组分和厚度的独立薄膜样品, 通过以单层薄膜的测量厚度或组分作为补充信息, 可以分析此类样品。在分析中所要求的附加信息的数量因具体的样品的不同而异。文献[25]提出, 在分析过程中, 如果测量共同元素的不同线系的谱线(比如 $K\alpha$ 线和 $L\alpha$ 线, 不能使用共同线系的谱线, 因为同一线系的谱线如 $K\alpha$ 线和 $K\beta$ 线提供的信息相同), 期望能够在没有足够附加信息的情况下, 区分出共同元素在每层中的含量及计算出各层的厚度。

Kaufmann 等^[78, 79]研究了含有元素 C, N, O 的薄膜样品, 认为利用目前的基本参数法不能得到准确的定量结果, 但是

如果使用一系列相似标样进行校正, 可以进行定量分析。由于分析原子序数小于 9 的元素, 必须考虑很多影响因素^[24, 78-80], 如: 一些基本参数(如荧光产额、轻元素和重元素在低能范围的光吸收系数等)不能准确地获得; 光电子、康普顿电子和俄歇电子的增强效应; 化学价对表征线的能量位置、形状、强度的影响; 由于计数率变化的范围随轻元素的含量不同变化很大, 不能形成一条标准曲线等。这些因素决定了分析薄膜样品中的轻元素是一个很困难的工作。

在分析过程中, 假设样品是均匀的, 而且大多数实际样品基本上也可以认为是均匀的, 但是有时会遇到一些不均匀样品, 如有些薄膜厚度不均匀以及形状不规则的镀层零部件等。如果用传统的方法分析这种不均匀、不完整的样品结果很差^[81, 82]。文献[83]介绍了一种定量分析非均匀薄膜样品的方法。Ponchon 等^[84]成功测量了镀层细丝。

由于 XRF 具有非破坏性、准确性好以及检测速度快等优点, 因此在很多领域, 如在钢铁及半导体材料生产中实时控制质量^[85-87]、控制多步镀膜的过程^[88-90]等都得到了成功应用, 已经成为很多材料行业普遍使用的质量控制手段。

7 研究前景展望

薄膜材料的发展及 XRF 方法的快捷、准确、非破坏等优点决定了 XRF 在表征薄膜领域将发挥越来越重要的作用, 在这一领域的研究和应用也将越来越多。

基本参数法由于可以采用非相似标样, 将成为 XRF 法表征薄膜样品的主要方法。同时, 在一些工业化生产中, 如镀层的厚度检测, 由于体系简单且相似校正标样相对容易得到, 所以经验系数法或检量线法仍将继续用于质量控制。

为了提高基本参数法的准确度, 必须提高理论荧光强度计算的准确度。基本参数的不确定度和计算数学模型是否理想对理论荧光强度计算结果准确度具有决定作用。所以, 计算中须采用更准确的基本参数和更完善的数学模型。合理选择文献报道的基本参数是目前容易采纳的方法, 但随着科学理论的发展和检测技术的进步, 必将得到更准确的基本参数。另一方面, 计算理论荧光强度的数学模型也须不断完善。例如, 三次以上荧光在一些特殊的样品中所占的比例已经达到不能忽略的程度; 入射线的散射部分激发的荧光强度被忽略等。随着对高次荧光和散射效应等引起系统误差因素的研究, XRF 表征薄膜的准确性也将得到进一步地提高。

随着新材料行业的飞速发展, 薄膜从一层到多层, 薄膜材料的组成也从简单的单质或合金到新型材料如氮化物、氧化物、碳等轻元素以及复合材料等。这些新型薄膜材料的兴起对 XRF 表征方法提出了新的要求, 同时预示 XRF 在薄膜材料表征领域具有广阔应用前景。

参 考 文 献

- [1] Funahashi M, Kuraoka M, Fujimura S, et al. *Advance in X-ray Analysis*, 2000, 43: 109.
- [2] Russ John C. *Advances in X-ray Analysis*, 1984, 27: 11.
- [3] Verheijke M L, Witmer A W. *Spectrochim. Acta*, 1978, 33B: 817.
- [4] Shiraiwa Toshio, Fujino Nobukatsu. *Advance in X-ray Analysis*, 1969, 12: 446.
- [5] Mantler M. *Analytica Chimica. Acta*, 1986, 188: 25.
- [6] Huang T C. *X-ray Spectrometry*, 1991, 20: 29.
- [7] de Boer D K G. *X-ray Spectrometry*, 1990, 19: 145.
- [8] SUI Song-shan, WEI Jun(睦松山, 魏 军). *Journal of UEST of China(电子科技大学学报)*, 1995, 24(1): 67.
- [9] Nordberg Martin E. *X-ray Spectrometry*, 1991, 20: 245.
- [10] Willis James E. *X-ray Spectrometry*, 1989, 18: 143.
- [11] Sherman J. *Spectrochim. Acta*, 1955, 7: 283.
- [12] Tao G Y, Zhou S J, Ji A, et al. *X-ray Spectrometry*, 1998, 27: 357.
- [13] Bos M, Weber H T. *Anal. Chim. Acta*, 1991, 247: 97.
- [14] LUO Li-qiang, GAN Lu, et al(罗立强, 甘露, 等). *Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室)*, 2001, 20(1): 1.
- [15] Liebhafsky H A, Pfeiffer H G, Winslow E H, et al. *X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1962.
- [16] Berin E P, Longbucco R J. *Metal Finishing*, 1962, 60: 42.
- [17] Huang T C, Parrish W. *Advances in X-ray Analysis*, 1979, 22: 43.
- [18] TAO Guang-yi, JI Ang, ZHUO Shang-jun(陶光仪, 吉 昂, 卓尚军). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1999, 19(2): 215.
- [19] Feng Liangyuan, Cross Brian J, Wong Richard. *Advances in X-ray Analysis*, 1992, 35: 703.
- [20] Bekkers M H J, van Sprang H A. *X-ray Spectrometry*, 1997, 26: 122.
- [21] Huang T C, Parrish W. *Advances in X-ray Analysis*, 1986, 29: 395.
- [22] Willis J E. *Advances in X-ray Analysis*, 1988, 31: 175.
- [23] Huang T C. *Thin Solid Films*, 1988, 157: 283.
- [24] de Boer D K G, Borstrok J, Leenaers A, et al. *X-ray Spectrometry*, 1993, 22: 33.
- [25] Mantler M. *Advances in X-ray Analysis*, 1994, 37: 13.
- [26] SUI Song-shan, WEI Jun(睦松山, 魏 军). *Journal of Analytical Science(分析科学学报)*, 1995, 11(4): 44.
- [27] Kataoka Y, Arai T. *Advances in X-ray Analysis*, 1990, 33: 213.
- [28] Feng Liangyuan. *Advances in X-ray Analysis*, 1993, 36: 279.
- [29] Mantler Michael. *Advances in X-ray Analysis*, 1986, 29: 97.
- [30] Pollai G, Ebel H, Mantler M. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1971, 26: 761.
- [31] Rössiger V, Thomas H J. *X-ray Spectrometry*, 1990, 19: 211.
- [32] Pella P A, Feng L, Small J A. *X-ray Spectrometry*, 1985, 14: 125.
- [33] Statham P J. *X-ray Spectrometry*, 1976, 5: 154.
- [34] Ebel H, Ebel M F, Wernisch J, et al. *X-ray Spectrometry*, 1989, 18: 89.
- [35] Rössiger V. *X-ray Spectrometry*, 1988, 17: 107.
- [36] Fine S, Hendee C F. *Nucleonic*, 1955, 13(3): 36.
- [37] Leroux J. *Advances in X-ray Analysis*, 1962, 5: 153.
- [38] Champion K P, Hurst H J, Whitem R N. *Table of Mass Absorption Coefficients for Use in X-ray Spectrochemical Analysis*, AAEC/TM454, 1968.
- [39] Heinrich K F J. *The Electron Microprobe*. Edited by T. D. McKinley, et al. New York: John Wiley, 1966.
- [40] Hubbell J H, Cross-Sections Photon. *Attenuation Coefficients, and Energy Absorption Coefficient from 10 K to 100 G*. NSRDS-NBS29. National Bureau of Standards, 1969.
- [41] Bracewell B L, Veigle W J. *Dev. Appl. Spectrosc.*, 1971, 9: 357.
- [42] Fink R W, Jopson R C, Mark K, et al. *Rev. Mod. Phys.*, 1966, 38: 513.
- [43] Wapstra A H, Nijgh G J, VanLieshout R. *Nuclear Spectroscopy Tables*, North Holland, Amsterdam, 1959.
- [44] Lerout J, Thinh T P. *Revised Tables of X-ray Mass Absorption Coefficients*. Quebec: Claisse Scientific Corp., 1977.
- [45] Kieser R, Mulligan T J. *X-ray Spectrometry*, 1979, 8(4): 164.
- [46] de Boer D K G. *Spectrochim. Acta, Part B*, 1989, 44: 1171.
- [47] TAO Guang-yi, ZHUO Shang-jun, JI Ang(陶光仪, 卓尚军, 吉 昂). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 1998, 56: 873.
- [48] TAO Guang-yi, ZHUO Shang-jun, JI Ang(陶光仪, 卓尚军, 吉 昂). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 1998, 26: 1350.
- [49] ZHUO Shang-jun, TAO Guang-yi, et al(卓尚军, 陶光仪, 等). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2001, 59: 129.

- [50] ZHUO Shang-jun(卓尚军). Optimization of the Fundamental Parameters in X-ray Fluorescence Spectroscopy and Its Application(X射线荧光光谱基本参数的优化及其应用). Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences(中国科学院博士学位论文), 2000.
- [51] Criss J W. NRLXRF. Software Documentation DOD-00065, Computer Software Management and Information Center. University of Georgia, Athens, Georgia 30602. USA, 1977.
- [52] Planitz Penno S, Schylte U, Stork G. Fresenius 'Z. Anal. Chem., 1982, 312: 600.
- [53] Zimmermann R H. Advances in X-ray Analysis, 1961, 4: 335.
- [54] Carr-Brion K G. Analyst, 1964, 89: 346.
- [55] Carr-Brion K G. Analyst, 1965, 90: 9.
- [56] Leroux J, Mahmud M. Anal. Chem., 1960, 32: 1137.
- [57] Fan Qinmin. X-ray Spectrometry, 1993, 22: 11.
- [58] Vazquez C, De Leyt D V, Riveros J A. X-ray Spectrometry, 1988, 17: 43.
- [59] Vazquez C and De Leyt D V, Riveros J A. X-ray Spectrometry, 1990, 19: 93.
- [60] Birks L S, Gilfrich J V, Criss J W. NRLXRF, A Fortran Program for XRFA. Naval Research Laboratory, Washington D C, 1977.
- [61] Laguitton D, Mantler M. Advances in X-ray Analysis, 1977, 20: 171.
- [62] Laguitton Daniel, Mantler Michael. Advances in X-ray Analysis, 1977, 20: 515.
- [63] Huang T C. X-ray Spectrometry, 1981, 10: 28.
- [64] Mantler M. Advances in X-ray Analysis, 1984, 27: 433.
- [65] Laguitton Daniel, Parrish William. Anal. Chem., 1977, 49(8): 1152.
- [66] YUAN Ning-er, JI Ang, CAO Ru-sheng(袁宁儿, 吉 昂, 曹如晟). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1992, 12(4): 89.
- [67] Parekh N S, Nieuwenhuizen C, Borstrok J J M, et al. J. Electrochem. Soc., 1991, 138: 1460.
- [68] Cheng Jiar-bang, Zhao Yir-Zhen, Zhao Bai-Ru. Applied Spectroscopy, 1990, 44: 826.
- [69] Artz B E, Bomback J L. X-ray Spectrometry, 1982, 11: 51.
- [70] Lyman P F, Sakata O, Marasco D L, et al. Surf. Sci., 2000, 462: L594.
- [71] Parbhoo B, Izrael S, Salamanca J M, et al. Surf. Interface. Anal., 2000, 29(5): 341.
- [72] LIU Ya-wen, XIAO Hui(刘亚雯, 肖 辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(5): 609.
- [73] Tsuji K, Sato S, Hirokawa K. Rev. Sci. Instrum., 1995, 66(10): 4847.
- [74] Tsuji K, Sato S, Hirokawa K. J. Appl. Phys., 1994, 76(12): 7860.
- [75] de Boer D K G. X-ray Spectrometry, 1989, 18: 119.
- [76] Cross Brian J, Wherry David C. Thin Solid Films, 1988, 166: 263.
- [77] Fiorini C, Gianoncelli A, Longoni A, et al. X-ray Spectrometry, 2002, 31: 92.
- [78] Kaufmann M, Mantler M. Advances in X-ray Analysis, 1997, 40: 701.
- [79] Kaufmann M, Mantler M, Weber F. Advances in X-ray Analysis, 1994, 37: 205.
- [80] Mantler Michael. Advances in X-ray Analysis, 1993, 36: 27.
- [81] Van Espen P, Van t Dack L, Adams F, et al. Anal. Chem., 1979, 51: 931.
- [82] Markowicz A, Abdunnabi A A. X-ray Spectrometry, 1991, 20: 97.
- [83] Markowicz A, Haselberger N, et al. X-ray Spectrometry, 1993, 22: 160.
- [84] Ponchon J L, Bourrain P, Palsky A. X-ray Spectrometry, 1983, 12: 79.
- [85] Eisgruber I L, Joshi B, Gomez N, et al. Thin Solid Films, 2002, 408: 64.
- [86] Textor M, Amstutz M. Analytica Chimica Acta, 1994, 297: 15.
- [87] Kwon Hyun Ja, Jo William, Kim Hyun Ha, et al. Journal of the Korean Physical Society, 1998, 32: S1559.
- [88] Klenk M, Schenker O, Alberts V, et al. Applied Surface Science, 2001, 173: 62.
- [89] Alberts V, Klenk M, Bucher E. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 64: 371.
- [90] Marangon M S, Queirolo G, Savoia C. Applied Surface Science, 1995, 91: 157.

Analysis of Films by X-Ray Fluorescence Spectrometry

HAN Xiao-yuan, ZHUO Shang-jun^{*}, WANG Pei-ling

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract As a quantitative method of film sample, the X-ray fluorescence (XRF) technique has been used extensively because it is non-destructive, fast and accurate. Moreover it could determine the concentration and thickness of film sample simultaneously. A review was given of the study on the quantitative method of films by X-ray fluorescence spectrometry, in which the theoretical calculation of fluorescence intensity, the matrix effects and the methods for their correction, the sources of errors, the software for quantitative analysis, and the application of the method were summarized and discussed. New development and application of films characterization by X-ray fluorescence spectrometry were also expected. Because the similar calibration specimen for film sample is difficult to prepare and the fundamental parameter method could quantitatively analyze film samples even if only the pure element specimen is employed, the fundamental parameter method is studied extensively. The fundamental parameter method was introduced mainly in the present article, including the fundamental parameter equations to calculate the theoretical intensity of fluorescence, the source of error in calculation, and the software for analysis.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; Films; Review

(Received Oct. 29, 2004; accepted Mar. 20, 2005)

* Corresponding author