

02; 11

© 1991 г.

ЭФФЕКТ УСИЛЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АТОМОВ НА ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ ВЕЩЕСТВА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОНОХРОМАТИЧЕСКИМ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. И. Глебов, Э. И. Денисов, Н. К. Жеваго

Исследована интенсивность рентгеновской флуоресценции слоев хрома различной толщины на поверхности кварца в условиях почти полного внешнего отражения возбуждающего излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ от поверхности в зависимости от угла падения излучения. В случае сравнительно тонкого слоя хрома обнаружен пик в интенсивности флуоресценции при определенном угле падения возбуждающего излучения, который связан с эффектом усиления локального поля. Результаты экспериментов сопоставлены с соответствующими расчетами.

Введение

Известно, что граница раздела двух сред может оказывать существенное влияние на процессы взаимодействия отдельных атомов или молекул, находящихся вблизи этой границы, с внешней электромагнитной волной. В оптическом и ультрафиолетовом диапазоне на шероховатой поверхности металлов возникают резонансы локальных колебаний электронной плотности. Эти резонансы приводят к гигантскому возрастанию локальной напряженности электромагнитного поля и соответствующему возрастанию сечений тех процессов, для которых величина локального поля является определяющим фактором, например комбинационного рассеяния света и люминесценции молекулами, адсорбированными на поверхности вещества [1, 2]. В рентгеновском диапазоне аналогичные резонансы невозможны, однако существует другой механизм усиления поля падающей волны вблизи границы раздела. Если излучение падает из оптически более плотного на оптически менее плотное вещество под углом, меньшим, чем некоторый критический угол, то происходит почти полное отражение падающей волны. Очевидно, что интерференция падающей и отраженной волн может приводить к эффекту усиления или ослабления локального поля в зависимости от фазовых соотношений. Для идеальной резкой границы в пренебрежении затуханием поля в веществе можно ожидать четырехкратного возрастания квадрата локальной напряженности поля. В случае шероховатой поверхности раздела и с учетом затухания вопрос о величине усиления становится более сложным. Результаты теоретического анализа для этого случая будут приведены в разделе 2.

Известно, что в условиях почти полного внешнего отражения рентгеновских фотонов от поверхности глубина их проникновения в вещество резко сокращается. Это приводит к соответствующему подавлению интенсивности вторичных процессов, вызываемых фотонами в веществе, таких как рентгеновская флуоресценция атомов [3] или выход фотоэлектронов [4]. Таким образом, если возбуждающее излучение падает под достаточно малым углом к подложке, на поверхности которой имеется сравнительно небольшое количество исследуемого вещества, то условия обнаружения этого вещества с помощью рентгенов-

ской флуоресценции на фоне излучения от подложки могут стать более благоприятными.

В целях обнаружения эффекта усиления локального поля нами был поставлен эксперимент, в котором на поверхность подложки наносился тонкий слой вещества, имеющего достаточно большие сечения фотоэффекта на K -оболочке и соответствующий выход рентгеновской флуоресценции. Интенсивность флуоресценции в зависимости от угла падения возбуждающего излучения служила мерой усиления локального поля вблизи поверхности в области, занимаемой атомами флуоресцирующего вещества.

1. Постановка и основные результаты эксперимента

Источником рентгеновского излучения служила трубка с медным анодом при напряжении на аноде 40 кВ и максимальном токе 12 мА. С помощью брэгговской дифракции на кристалле пиролитического графита выделялась K_{α} -линия характеристического излучения меди. Далее пучок излучения коллимировался с тем, чтобы его угловая расходимость была существенно ниже критического угла полного внешнего отражения от мишени. В результате перед мишенью пучок излучения имел следующие характеристики: энергия

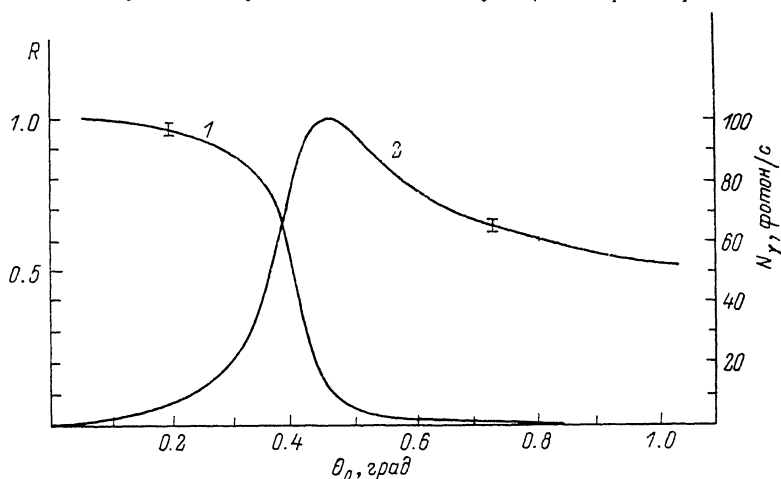


Рис. 1. Зависимость коэффициента отражения (1) и интенсивности флуоресценции (2) слоя хрома толщиной 10^3 \AA от угла падения излучения относительно поверхности.

квантов $E=8.04 \text{ кэВ}$, монохроматичность $\Delta E/E \approx 6 \cdot 10^{-2}$, угловой разброс по горизонтали $\Delta \theta_h = 0.02^\circ$, по вертикали — $\Delta Q_v = 0.3^\circ$, интенсивность (при токе 2 мА) $N_0 = 5 \cdot 10^8$ фотон/с, поперечные размеры $0.06 \times 2 \text{ мм}$.

На подложки из кварца наносились слои хрома различной толщины. В качестве подложки использовались полированные кварцевые диски диаметром 32 мм. Средняя высота шероховатостей поверхности подложки по оценкам составляла не более 250 \AA , а отклонения от идеальной плоскости, измеренные оптическим методом колец Ньютона, — не более $2 \cdot 10^{-4}$ град. Следует отметить, что подложка обладала сравнительно малым ($\sim 1.13 \cdot 10^8$ б) сечением фотоэффекта, так как энергия падающих квантов была значительно выше порога образования вакансий в K -оболочке элементов, составляющих кварц. Напротив, хром был выбран в качестве покрытия, потому что он обладал сравнительно высоким ($\sim 1.94 \cdot 10^4$ б) сечением фотоэффекта на K -оболочке [9]. В эксперименте исследовались два случая. Первый соответствовал сравнительно толстому слою хрома 1000 \AA , второй — тонкому слою 1 \AA . В случае толстого слоя масса напыленного слоя определялась путем взвешивания контрольного образца до и после напыления. В случае тонкого слоя масса определялась в ходе эксперимента по флуоресценции (см. ниже).

Мишень (кварцевый диск с нанесенным слоем хрома) закреплялась в гониометре. Излучение рентгеновской трубки направлялось под малыми углами

к поверхности, меньшими или порядка критического угла полного внешнего отражения. При этом в мишени возбуждалась рентгеновская флуоресценция атомов хрома. Измерялись коэффициент отражения падающего излучения и интенсивность флуоресценции в зависимости от угла падения для различных толщин покрытия хромом. Флуоресценция хрома с энергией квантов 5.4 кэВ регистрировалась детектором NaJ (с энергетическим разрешением 60 %) в направлении, близком к нормали поверхности мишени, и в телесном угле 1.46 ср. Результаты измерений представлены на рисунках. Рис. 1 соответствует сравнительно толстому слою¹ с массовой толщиной $7 \cdot 10^{-5}$ г/см². Кривая 1

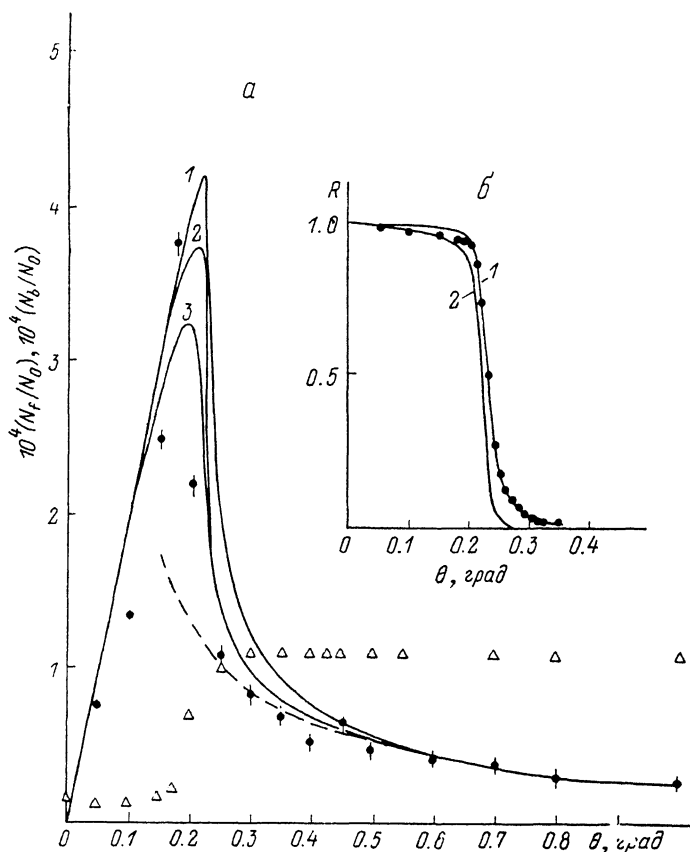


Рис. 2.

a — интенсивность флуоресценции N_f тонкого слоя хрома в зависимости от угла падения. Точки — результат эксперимента. Кривые — результат расчетов для различных значений параметра шероховатости: 1 — $a=0$, 2 — 100, 3 — 200 Å. Треугольники — интенсивность фонового излучения N_b от подложки вследствие некогерентного томповского рассеяния фотонов. *б* — зависимость от угла падения коэффициента зеркального отражения излучения от поверхности кварца с тонким слоем хрома. Точки — эксперимент. Кривая — расчет для чистой подложки кварца с параметром шероховатости $a=10$ (1), 50 Å (2).

на этом рисунке показывает зависимость коэффициента зеркального отражения излучения в зависимости от угла падения относительно поверхности. Этой зависимости отвечает левая шкала ординат. Кривая 2 показывает зависимость интенсивности флуоресценции от угла падения возбуждающего излучения (правая шкала ординат). На рис. 2 точками представлены аналогичные результаты для случая напыленного слоя хрома с существенно меньшей массовой толщиной. Рис. 2, *a* соответствует интенсивности флуоресценции N_f , рис. 2, *б* — коэффициенту зеркального отражения. Величина N_f/N_0 на шкале ординат рис. 2, *a* представляет собой отношение числа зарегистрированных фотонов флуорес-

¹ Кривые на рис. 1 соответствуют сглаженным кривым самописца, флуктуации показаны вертикальной чертой.

ценции к соответствующему числу фотонов, падающих на мишень. Дополнительные измерения показали, что зависимость коэффициента отражения от кварцевой подложки с напыленным тонким слоем хрома (рис. 2, б) практически не отличается от аналогичной зависимости для чистой подложки. Для чистой подложки измерялся также фон от некогерентного (незеркального) томпсоновского рассеяния падающего излучения. Этот фон показан треугольниками на рис. 2, а, в то время как точки получены вычитанием этого фона из полного числа отсчетов детектора.

2. Анализ экспериментальных результатов

Имеется существенное различие в характере зависимостей интенсивности флуоресценции от угла падения излучения в случаях сравнительно тонкого и толстого слоев. В случае толстого слоя (рис. 1) интенсивность флуоресценции хрома (кривая 2) возрастает при увеличении углов скольжения вплоть до угла $\theta_1 = 0.45^\circ$. Этот рост сопровождается убыванием коэффициента отражения (кривая 1) в этом же самом интервале углов, причем отражение по своему характеру (критическому углу $\theta_c \approx 0.37^\circ$) соответствует расчетам для границы воздуха и хрома. Очевидно, что та часть излучения, которая не отражается от слоя хрома, проходит вглубь и в конечном итоге поглощается в мишени. При углах падения излучения, меньших критического угла отражения, падающая волна проникает в вещество лишь на глубину порядка 100 \AA [3], что меньше толщины слоя хрома. Поэтому интенсивность флуоресценции в этом интервале углов падения должна вести себя как единица минус коэффициент отражения. Если бы толщина хрома была достаточно большой, то такая тенденция сохранялась бы и для больших углов, когда глубина проникновения падающего излучения в мишень возрастает. Однако при толщине 1000 \AA с увеличением угла падения свыше френелевского все большая часть излучения начинает проникать через слой хрома. Это приводит к постепенному уменьшению флуоресценции при сравнительно больших углах падения.

Аналогичная корреляция существует и между поведением интенсивности некогерентного томпсоновского рассеяния в кварцевой подложке (треугольники на рис. 2, а) и поведением коэффициента зеркального отражения от кварца (рис. 2, б). Что же касается флуоресценции тонкого слоя хрома, то ее интенсивность не коррелирует, по крайней мере таким простым образом, как в случае толстого слоя, с коэффициентом отражения. В частности, интенсивность флуоресценции на рис. 2, а имеет ярко выраженный максимум при угле падения $\theta_1 = 0.175^\circ$, который меньше френелевского угла $\theta_c = 0.225^\circ$ для кварца. При этом коэффициент отражения составляет около 95 %.

Мы проведем анализ результатов, полученных в случае тонкого слоя, на основе теории локального поля, формирующегося на границе в процессе отражения излучения. Пусть ось координат Oz перпендикулярна плоскости подложки. В случае сравнительно частых шероховатостей поверхности границу раздела между воздухом и веществом подложки можно задать в виде переходного слоя, в котором комплексная диэлектрическая восприимчивость $\chi = \chi' + i\chi''$ зависит от частоты падающего излучения ω и координаты z [5, 6],

$$\chi(\omega, z) = \chi_1(\omega) + \frac{\Delta\chi(\omega)}{1 + \exp(-z/a)}. \quad (1)$$

Здесь $\Delta\chi(\omega) = \chi_2(\omega) - \chi_1(\omega)$ — скачок диэлектрической восприимчивости от $\chi_1(\omega)$ в воздухе до $\chi_2(\omega)$ в подложке; a — эффективная ширина переходного слоя, связанная со средней высотой шероховатостей. Для модельной зависимости (1) можно найти выражение для электрического поля волны, падающей под малым углом $\theta \ll 1$ к поверхности вещества, в следующем виде [5]:

$$E(z, \theta) = E_0 e^{i\kappa z + ik_2 z} F[ia(k_1 - k_2), -ia(k_1 + k_2), -2iak_2 + 1, -e^{-z/a}], \quad (2)$$

где E_0 — напряженность поля падающей волны, $\kappa^2 = \omega^2 c^{-2} (1 - \chi_1 - \theta^2)$ — продольная (вдоль оси Oz) составляющая волнового вектора в воздухе, $k_1 = \omega/c$, $k_2 = (\omega/c)(\theta^2 + \Delta\chi)^{1/2}$, $\text{Im } k_2 > 0$, $F(a, b, c, \xi)$ — гипергеометрическая функция [5].

Зависимости (1) соответствует коэффициент отражения [5, 6]

$$R(\theta) = \left| \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right|^2 \left| \frac{\Gamma[1 - ia(k_1 + k_2)]}{\Gamma[1 + ia(k_1 - k_2)]} \right|^4, \quad (3)$$

где $\Gamma(\xi)$ — гамма-функция. Первый множитель в (3) представляет собой коэффициент отражения от идеально резкой границы ($a=0$).

Предположим, что массовая толщина вещества, напыленного на подложку, достаточно мала для того, чтобы считать неизменным вид диэлектрической восприимчивости (1) в переходном слое подложки. Пусть далее плотность напыленного вещества распределена в переходном слое по закону $\rho(z) = \rho_0 f(z)$, причем ρ_0 — плотность сплошного вещества, а $f(z)$ — некоторая функция распределения, нормированная условием

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(z) dz = 1,$$

где l — условная толщина напыленного слоя (при условии, что слой имеет плотность сплошного вещества).

Тогда число вакансий в K -оболочке напыленного вещества, создаваемых фотонами, падающими под углом θ к поверхности, может быть представлено в виде

$$N_v = N_0 \frac{\mu_K \rho_0}{\sin \theta} \int_{-\infty}^{\infty} f(z) \left| \frac{E(z, \theta)}{E_0} \right|^2 dz, \quad (4)$$

где N_0 — число падающих фотонов, μ_K — массовый коэффициент фотопоглощения электронами K -оболочки.

Считается, что толщина слоя достаточно мала $\mu_K \rho_0 l / \sin \theta \ll 1$. Фактор $|E(z, \theta)/E_0|^2$ отражает зависимость напряженности локального электрического поля от координаты z вдоль нормали к границе подложки. Число фотонов флуоресценции N_f , регистрируемых детектором, получается умножением (4) на относительную вероятность радиационного распада² вакансий P_K и на относительный телесный угол регистрации фотонов детектором $\Omega/4\pi$. В результате получаем

$$N_f = N_v P_K \Omega / 4\pi. \quad (5)$$

Если угол падения θ достаточно велик по сравнению с френелевским углом $\theta_c = |\Delta\chi'|^{1/2}$, то, согласно (2), эффектом изменения локального поля можно пренебречь $|E(z, \theta)/E_0| \approx 1$. При этом число фотонов флуоресценции оказывается обратно пропорциональным синусу угла падения θ

$$N_f = N_0 P_K \frac{\Omega}{4\pi} \frac{\mu_K \rho_0 l}{\sin \theta}. \quad (6)$$

Такая зависимость действительно наблюдалась нами в области углов $\theta > > 0.25^\circ$ (штриховая кривая на рис. 2, а). Коэффициент пропорциональности между N_f и $1/\sin \theta$ при построении штриховой кривой выбирался из условия наилучшего приближения к экспериментальным точкам. Это достигается, если считать, что неизвестная толщина напыленного слоя хрома l составляет 6.33×10^{-8} г/см² (согласно [8, 9]), для хрома $P_K = 0.283$, $\mu_K = 220$ см²/г.

Эффекты локального поля, как видно из рис. 2, а, начинают проявляться при углах падения $\theta \leq 0.25^\circ$. На рис. 2, а сплошными кривыми представлены результаты расчетов с помощью выражения (5). Функция распределения атомов хрома в переходном слое с диэлектрической восприимчивостью (1) выбиралась в виде $f(z) = (l/4a) \text{ch}^{-2}(z/2a)$, для диэлектрической восприимчивости сплошного вещества использовалась формула $\chi'(\omega) = -\omega_0^2/\omega^2$, где ω_0 — плазменная

² Другая часть вероятности распада связана с эффектом Оже.

частота электронов вещества. Кривая 1 на рис. 2, а соответствует параметру шероховатости $a=0$, кривая 2 — $a=100$, кривая 3 — 200 \AA . Кривая на рис. 2, б иллюстрирует коэффициент отражения (3) от поверхности кварца с плотностью 2.4 г/см^3 и с различными параметрами шероховатости ($a=10$ и 50 \AA). Согласно расчетам, учет шероховатости поверхности приводит к некоторому смещению и уменьшению высоты пика флуоресценции. Во всех случаях этот пик имеет место при углах падения, близких к вычисленному френелевскому углу $\theta_c = -0.225^\circ$. В целом расчеты согласуются с результатами эксперимента. Отличия в положении и ширине пика возникают, по-видимому, из-за другого, чем это предполагалось, распределения атомов хрома по глубине, а также ограниченности модели переходного слоя (1).

Заключение

Эффект усиления рентгеновской флуоресценции атомов, находящихся на поверхности раздела двух сред в условиях малоуглового зеркального отражения падающего излучения, проявляется в сравнительно узком интервале углов падения вблизи френелевского угла. С другой стороны, в этом интервале углов вторичные эффекты, связанные с излучением подложки, оказываются существенно подавленными [3, 7], так как падающее излучение проникает в вещество подложки лишь на глубину экстинкции $10\text{--}100 \text{ \AA}$. Таким образом, можно значительно усилить чувствительность метода рентгеновской флуоресценции для элементного анализа сверхтонких пленок и различных адсорбатов на сравнительно ровных поверхностях. Например, в одном из проведенных нами экспериментов на подложку из кварца наносился сильно разбавленный раствор CrO_3 , так что после высыхания средняя массовая толщина осажденного окисла по оценкам составляла $5 \cdot 10^{-9} \text{ г/см}^2$. При угле падения $\theta=0.175^\circ$, напряжении трубки 40 кВ и токе 40 мА за время 100 с был обнаружен достаточный сигнал от флуоресценции хрома, в два раза превышавший уровень фона. Можно в принципе повысить чувствительность метода, используя детектор с более высоким энергетическим разрешением и достаточно большим телесным углом регистрации фотонов.

Список литературы

- [1] Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга. Т. Фуртака. М., 1984. 430 с.
- [2] *Moskovitz M.* // *Rev. Mod. Phys.* Vol. 57. N 3. P. 783—805.
- [3] *Becker R. S., Golovchenko J. A., Patel J. R.* // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 50. N 3. P. 153—156.
- [4] *Соломин И. К., Круглов М. В.* // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 2. С. 519—523.
- [5] *Глебов В. И., Денисов Э. И., Жеваго Н. К.* и др. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 9. С. 1785—1792.
- [6] *Андреев А. В.* // УФН. 1985. Т. 145. № 1. С. 113—136.
- [7] *Lida A., Gohshi Y.* // *Jap. J. Appl. Phys.* 1984. Vol. 23. N 11. P. 1543—1544.
- [8] *Bambynek W., Grasmann B., Fink R. W.* // *Rev. Mod. Phys.* 1972. Vol. 44. N 4. P. 716—717.
- [9] *Henke B. L., Lee P., Tanaka T. J. et al.* // *Atomic Data.* 1982. Vol. 27. N 2. P. 45.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва

Поступило в Редакцию
25 декабря 1989 г.