arXiv:2303.07965v1 [physics.atom-ph] 14 Mar 2023

钌 L壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格跃迁概率的实验测定

Nils Wauschkuhn, Katja Frenzel, Burkhard Beckhoff,Philipp Hönicke德国联邦物理技术研究院，Abbestr. 2-12，10587 柏林，德国 nils.wauschkuhn@ptb.de

摘要

首次采用德国联邦物理技术研究院的辐射度校准仪器，通过实验测定了钌的 L 壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格因子（及其相应不确定度）。所得荧光产额（$\omega_{L_3} = 0.0459(20)$、$\omega_{L_2} = 0.0415(26)$、$\omega_{L_1} = 0.0109(9)$）和科斯特-克罗尼格因子（$f_{23}$ =0。177(32)、$f_{13} = 0.528(90)$、$f_{12} = 0.173(73)$）与部分文献数据相当吻合。

关键词 钌 · 荧光产额 · 科斯特-克罗尼格 · 基本参数 · 光子入射/光子出射实验 ·X射线荧光

1 引言

钌是一种用途广泛的化学元素，在科学和技术的重要领域中发挥着关键作用。在半导体制造和催化领域，可以发现钌的多种应用，且钌在其中不可或缺。在极紫外光刻掩模 [1, 2] 或作为互连金属 [3, 4, 5] 的应用中，钌及含钌材料都非常重要。在催化领域，钌基催化剂在多种不同应用中展现出卓越性能 [6]。除此之外，钌对于储能 [7, 8] 和医学 [9, 10]等新兴应用也具有重要意义。

然而，如果要使用基于X射线荧光（XRF）的技术测定此类材料中的钌含量，很快就会发现，目前关于钌相关原子基本参数（FP）数据的知识十分有限：对于钌，尤其是其L壳层FP数据，即L亚壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格因子（CK），迄今似乎尚无实验测定数据。文献中的现有数据要么完全由理论计算得出，要么更不理想，仅通过相邻化学元素的数据插值得到。由于这些FP定量描述了X射线荧光的产生过程，因此对于大多数X射线荧光定量方法都至关重要。由此，它们会直接影响X射线荧光定量结果的准确性。

鉴于这一状况极不理想，我们首次应用 PTB 的无标准样品X射线光谱测量工具集，通过实验测定钌的 L 亚壳层的荧光产额和科斯特-克罗尼格因子。基于对薄膜样品进行的透射实验和荧光实验，可以推导出此类 FP 数据，这一点已在多种化学元素上得到验证 [11, 12, 13, 14, 15]。

2 实验程序

要通过实验测定 L壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格跃迁概率，必须对三种 L亚壳层进行选择性激发，并在自支撑薄箔或涂覆于载体箔上的薄涂层上分别开展荧光实验和透射实验 [11, 12, 13, 15]。本研究在 BESSY II 的四晶单色器（FCM）光束线 [16] 上，使用一台自主研制的真空腔 [17] 开展了这些实验。该真空腔配备了一台硅漂移探测器（SDD），其探测效率经过辐射度校准，响应函数则通过实验测定 [18]。所用样品是在 500 nm 厚的 Si_3N_4 膜上沉积的 150 nm 厚、均匀性极高的钌层。为从样品总透射率中分离出钌的贡献，还使用了一片标称厚度相同的空白膜。Si_3N_4 膜厚度可能存在的轻微变化，对不确定度的影响仅为二阶贡献。两片样品均通过 x-y扫描台置于真空腔中心。入射光束与样品之间的夹角，以及样品表面与探测器之间的夹角，均设为 45°。

透射测量是在2.1 keV至4 keV的能量范围内，围绕Ru-L吸收边进行的。此外，还在2.8 keV至3.4 keV的入射能量范围内进行了X射线荧光测量。以下将介绍如何利用这组实验数据，按照既定方法 [11, 19, 12, 20] 推导相关的L壳层荧光参数。

根据Sherman方程 [21], , 以45°角照射单元素箔时测得的荧光光子计数率，等于所研究电子壳层的荧光产生截面 σ_{Li} 、入射辐射 $\Phi_0(E_0)$和荧光光子通量 $\Phi_i^d(E_0)$、硅漂移探测器的探测效率、该元素的质量沉积量、衰减校正因子$M_{i,\ E_0}$ 以及硅漂移探测器探测立体角Ω的乘积。

自吸收校正因子考虑了入射辐射和荧光辐射在穿过样品时的衰减。相应的样品特定衰减校正因子$M_{i,\ E_0}$ 通过透射实验确定。由于钌沉积层厚度 d 及其密度 ρ 仅与质量吸收系数 μ_S或亚壳层光电离截面 τ_S以乘积形式出现，因此无需知道它们。该乘积 $\mu_S \rho d$ 根据透射率数据利用朗伯-比尔定律推导得出。

对于介于 L_3 边和 L_2 边之间的入射能量， L_3亚壳层的荧光产生因子为

$$\sigma_{L3}(E_0)\rho d = \omega_{L3}\tau_{L3}(E_0)\rho d = \frac{\Phi_i^d(E_0)M_{i,E_0}}{\Phi_0(E_0)\frac{\Omega}{4\pi}}, \tag{1}$$

其中， ω_{L3} 是待测定的钌 L_3 荧光产额。样品特定的衰减校正因子$M_{i,\ E_0}$ 定义为

$$M_{i,E_0} = \frac{(\frac{\mu_S(E_0)\rho d}{\sin\theta_{in}} + \frac{\mu_S(E_i)\rho d}{\sin\theta_{out}})}{(1-\exp[-(\frac{\mu_S(E_0)\rho d}{\sin\theta_{in}} + \frac{\mu_S(E_i)\rho d}{\sin\theta_{out}})])}. \tag{2}$$

这里， θ_{in} 是入射束与样品表面之间的夹角， θ_{out} 是样品表面与硅漂移探测器之间的夹角。

由于所谓的科斯特-克罗尼希效应，对于 L_3 和 L_2 ，有效光电离截面 $\tau_{\text{eff},\ Li}(E_0)$ 是与较高束缚壳层相关的线性组合。这是因为当光子能量高于下一个亚壳层的激发能时， L_2 中产生的空穴可通过发射外层电子衰变为 L_3 。因此，存在的空穴数量会多于直接产生于 L_3 中的空穴数量。科斯特-克罗尼希因子 f_{23} 表示这种过程发生的概率，而 L_1 、 L_2 和 L_3 壳层之间也可能发生类似的跃迁。因此，当入射光子能量高于 L_1 阈值时，荧光产生因子定义为:

$$\tau_{\text{eff},L_3}(E_0) = \tau_{L3}(E_0) + f_{23}\tau_{L2}(E_0) + [f_{13} + f_{12}f_{23}]\tau_{L1}(E_0) \tag{3}$$
$$\tau_{\text{eff},L_2}(E_0) = \tau_{L2}(E_0) + f_{12}\tau_{L1}(E_0) \tag{4}$$
$$\tau_{\text{eff},L_1}(E_0) = \tau_{L1}(E_0) \tag{5}$$

这里， $\tau_{L_i}(E_0)$ 是相应 L_i 亚壳层[19], 的光电离截面，而 f_{ij} 是科斯特-克罗尼格因子。对于低于后续亚壳层激发能的入射能量，相应亚壳层的光电离截面

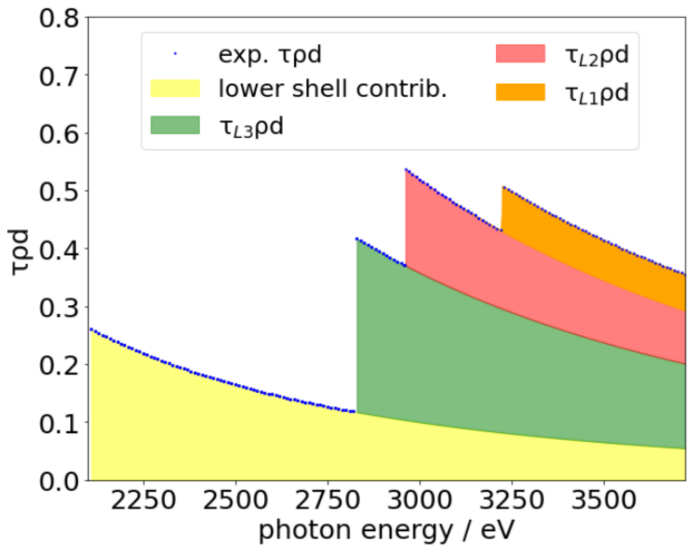


图 1： $\tau_S(E_0)\rho d$ 针对钌薄膜测定：低束缚壳层（黄色）、 L_3 （绿色）、 L_2 （红色）和 L_1 （橙色）贡献的分离

为零（$\tau_{Li}(E_0) = 0$ 对于 $E_0 < E_{Li}$）。因此，荧光产额是在高于所考虑亚壳层的激发能且低于后续亚壳层激发能的能量范围内确定的。

所有相关观测量均可从实验数据中获取：通过测量钌涂层的透射率，可确定相关能量下的 $\mu_S\rho d$ 。通过对记录的硅漂移探测器能谱进行谱线解卷积，并考虑相关荧光线及韧致辐射等相关背景贡献，可确定 $\Phi_i^d(E_0)$。由于 PTB 的校准仪器Φ_0， E_0和 Ω 均为已知量。

考虑散射截面与电离截面的理论比值（可从数据库[23],中获取），即可推导出样品特定的总光电离截面 $\tau_S\rho d$ 。为分离不同 τ_{Li}的亚壳层贡献，将针对每个 L_i 贡献的 Ebel 多项式 [23] 以及低束缚壳层的总截面缩放后拟合到数据中（见图 1）。为进行此缩放，仅使用略高于各吸收边的数据点，以尽量减小精细结构的影响。

利用这些已测定的 $\tau_{Li}\rho d$，可以求解荧光产生截面方程，得到 ω_{Li}。根据方程3–5，将 τ_{Li} 替换为有效光电离截面后，方程1也可用于高于下一个亚壳层吸收边的能量。因此，为了测定 f_{23}，考察了 E_{L3} 与 E_{L2} 之间的能量，见图2：利用已测定的 ω_{L3}，可以求解方程1的修正版，得到 f_{23}。以相同方式测定 f_{12} ，但应用于L_2 电子壳层的荧光，并利用已测定的ω_{L2}求得 $E_{L2} < E_0 < E_{L1}$ 。利用已测定的 f_{23} 和 f_{12}，根据能量高于 E_{L1} 时L_3 电子壳层的荧光，可以测定 f_{13} 。

3 结果

测得的荧光产额为 $\omega_{L_3} = 0.0459(20)$、 $\omega_{L_2} = 0.0415(26)$和 $\omega_{L_1} = 0.0109(9)$。相应的科斯特-克罗尼格因子为 $f_{23} = 0.177(32)$、 $f_{13} = 0.528(91)$和 $f_{12} = 0.173(73)$。这些数值与文献中的数值在表1、图3和图4中进行了比较。相应的不确定度通过误差传播计算得出。荧光产额总不确定度预算的主要来源是谱线解卷积（~2%）和光电离截面（~2%）。该不确定度预算采用无标准样品X射线荧光分析方法进行基本参数法测定，具体讨论见 [24]。

X-raylib [25] 和 Krause[26] 给出的 ω_{L3} 和 ω_{L1} 值略微超出了本研究所测定值的误差范围。与理论计算数据相比，Puri[27] 和 McGuire[28] 的结果在 ω_{L3} 的情况下吻合较好，但在 ω_{L1}的情况下吻合更差。Perkins[29] 的数据与 Xu[30] 的数据表现非常相似。对于 ω_{L2}，文献中所有可用数据均与本文所得结果吻合良好。就科斯特-克罗尼格因子而言，X-raylib 中的表列数据和 Krause 汇编的数据均与我们的结果吻合良好。

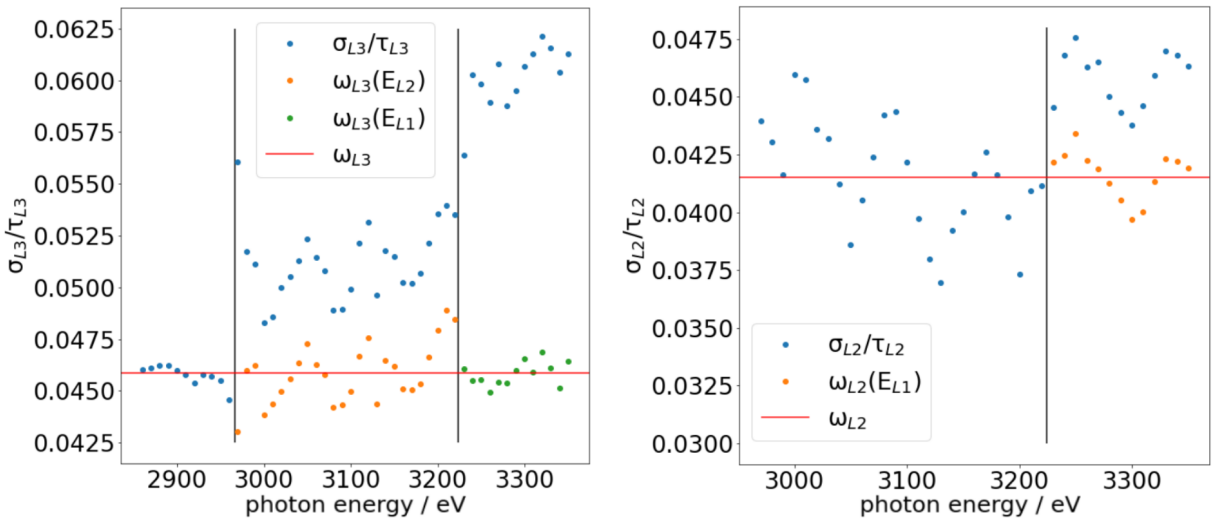


图 2：Ru-L_3 荧光产额的实验测定（左图为 Ru-L_2 ）：通过对仅激发相应电子壳层的所有考察能量取平均值来确定（ ω_{L3} 低于 L_2 ， ω_{L2}低于 L_1 ）。利用这些 ω_{L3} 和 ω_{L2}，确定科斯特-克罗尼希因子，使较高能量范围内的平均值与 ω_{Li} 值相符。

表 1：实验测得的 Ru-L 亚壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格因子与 X-raylib 数据库 [25, 4.0 版0] 及文献中的其他数值（汇编值（comp.）和理论值）的比较。

	Ru ω_{L3}	Ru ω_{L2}	Ru ω_{L1}
本研究（X射线荧光）	0.0459(20)	0.0415(26)	0.0109(9)
X-raylib [25] (comp.)	0.043	0.040	0.012
Krause [26] (comp.)	0.043(9)	0.040(10)	0.012(4)
Perkins 等人 [29](计算)	0.045231	0.043368	0.0084138
McGuire [28] (理论)	0.0450	0.0418	0.00774
Puri 等人 [27] (理论)	0.045	0.043	0.0083
Xu 等人 [30](计算)			0.015
	Ru f_{23}	Ru f_{13}	Ru f_{12}
本研究（X射线荧光）	0.177(32)	0.528(90)	0.173(73)
X-raylib [25] (计算值)	0.144	0.61	0.10
Krause [26] (计算值)	0.148(30)	0.61(7)	0.10(2)
McGuire [28] （理论）	0.136	0.779	0.057
Puri 等 [27] （理论）	0.140	0.766	0.057

然而，对于全部三个 CK值，结果都处于或略微超出了我们的不确定度预算范围。考虑到 McGuire 和 Puri 数据的不确定度预算，其数据超出了我们的结果范围。

4 结论

通过应用 PTB 的辐射度校准仪器，实验测定了钌的科斯特-克罗尼格因子和荧光产额。测得的数值与文献中的数值总体吻合良好，不过部分文献数值略微超出了本研究的不确定度范围。就荧光产额而言，本研究测得的不确定度幅度远低于 Krause [26]给出的估计不确定度。对于科斯特-克罗尼格因子，本研究也达到了相近的不确定度水平。总之，这种不确定度的降低将有助于减小基于基本参数的定量X射线荧光实验的总不确定度。

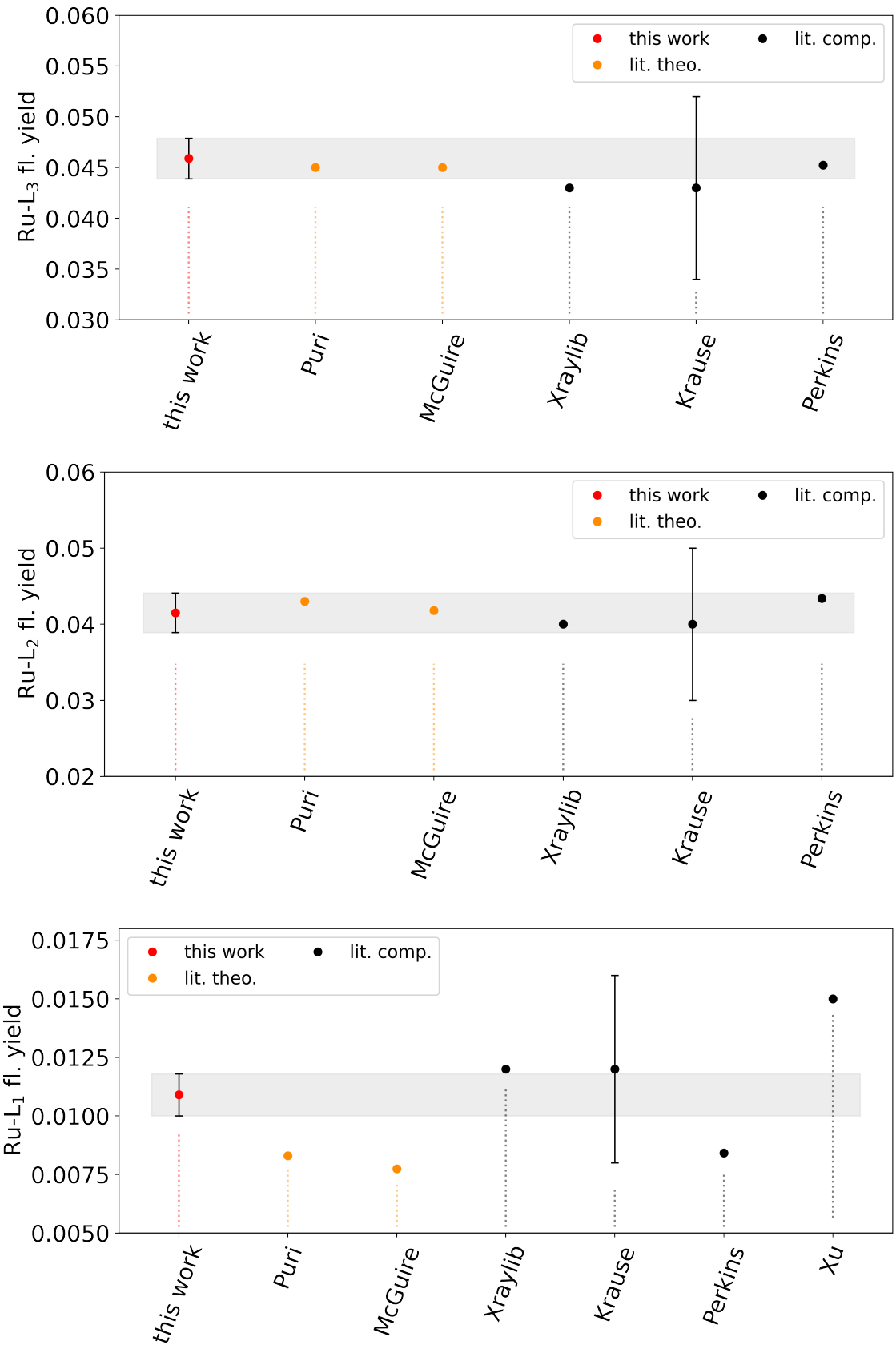


图3：实验测得的 Ru-L 亚壳层荧光产额与文献值的比较。5

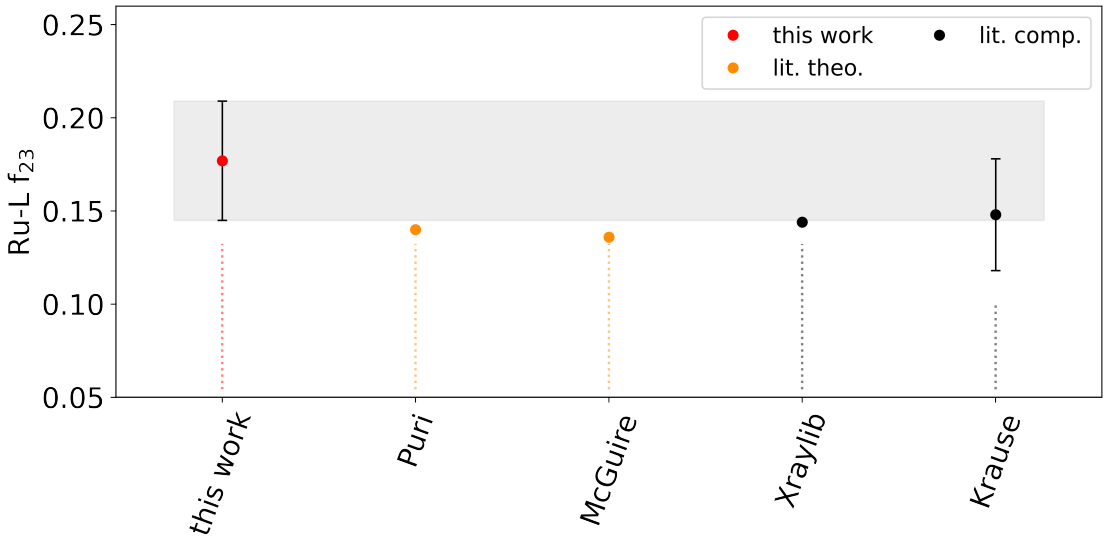


图4：比较　　实验测定的科斯特-克罗尼格因子 f_{23} 与文献值　　e.

正如我们团队此前的研究所述， [14, 24, 31, 15], 即使对于 Ru-L壳层基本参数， X-raylib 数据库也是可靠的参考。

利益冲突

不存在需要声明的利益冲突。

致谢

本项目获得了 ECSEL 联合事业承诺（JU）IT2 的资助，资助协议编号为 875999。该联合事业承诺获得欧盟地平线2020研究与创新计划以及荷兰、比利时、德国、法国、奥地利、匈牙利、英国、罗马尼亚和以色列的支持。

参考文献

[1] Wu M, de Marneffe JF, Opsomer K, Detavernier C, Delabie A, Naujok P 等。Ru4-xTax（x = 1,2,3）合金作为EUV低n掩模候选材料的表征。《微纳工程》。2021；12：100089。来源：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590007221000101。[2] Philipsen V, Luong KV, Opsomer K, Souriau L, Rip J, Detavernier C 等。开发掩模吸收体以实现下一代极紫外光刻。载于：Ando A，编。《日本光掩模2019：第二十六届光掩模与下一代光刻掩模技术研讨会》。第11178卷。国际光学与光子学学会。SPIE；2019。第111780F页。来源：https://doi.org/10.1117/12.2537967。[3] Wen LG, Adelmann C, Pedreira OV, Dutta S, Popovici M, Briggs B 等。用于先进互连的钌金属化。载于：2016年IEEE国际互连技术会议/先进金属化会议（IITC/AMC）；2016。第34–36页。[4] Barmak K, Ezzat S, Gusley R, Jog A, Kerdsongpanya S, Khaniya A 等。用于超越铜的互连的外延金属。《真空科学与技术杂志A辑》。2020；38(3)：033406。来源：https://doi. org/10.1116/6.0000018。[5] Kondati Natarajan S, Nies CL, Nolan M。Ru钝化和掺杂对Ru改性TaN用于铜互连时的阻挡层和种子层特性的作用。《化学物理学杂志》。2020；152(14)：144701。来源：https://doi.org/10.1063/5.0003852。[6] Gramage-Doria R, Bruneau C。钌催化的C–H键官能化：串联和一锅转化。《配位化学评论》。2021；428：213602。来源：https://www.sciencedirect. com/science/article/pii/S0010854520305865。[7] Hsu S, Rommel S, Eversfield P, Muller K, Klemm E, Thiel W 等。基于Ru催化的可充电氢电池。《应用化学国际版》。2014；53(27)：7074–7078。来源：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201310972。[8] Liu T, Liu Z, Kim G, Frith JT, Garcia-Araez N, Grey CP。理解钌催化Li–O2电池中的LiOH化学。《应用化学国际版》。2017；56(50)：16057–16062。来源：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201709886。[9] Antonarakis E, Emadi A。钌类化疗药物：是否已准备好登上主舞台？《癌症化疗与药理学》。2010 03；66：1–9。[10] Allardyce CS, Dyson PJ。钌在医学中的应用：当前临床用途与未来前景。《铂族金属评论》。2001；45（文章）：62。[11] Kolbe M, Hönicke P, Müller M, Beckhoff B。选定高Z和中Z元素的L亚壳层荧光产额及科斯特-克罗尼格跃迁概率：可靠的不确定度预算。《物理评论A》。2012；86：042512。[12] Kolbe M, Hönicke P。可靠测定Zr和Ti的基本参数，以实现可靠的定量X射线荧光分析。《X射线光谱学》。2015；44(4)：217–220。[13] Kayser Y, Hönicke P, Wansleben M, Wählisch A, Beckhoff B。实验测定钌L亚壳层荧光产额及科斯特-克罗尼格跃迁概率。《X射线光谱学》。2022。[14] Hönicke P, Unterumsberger R, Wauschkuhn N, Krämer M, Beckhoff B, Indelicato P 等。测定碳K壳层荧光产额的实验与理论方法。《辐射物理与化学》。2022：110501。[15] Wauschkuhn N, Frenzel K, Beckhoff B, Hönicke P。实验测定钽L壳层荧光产额及科斯特–克罗尼格跃迁概率。《分析原子光谱学杂志》。2023；38：197–203。来源：http://dx.doi.org/10.1039/D2JA00325B。

[16] Krumrey M. BESSY II辐射测量学光束线四晶单色器的设计。《同步辐射杂志》。1998；5(1)：6–9。[17] Kolbe M, Beckhoff B, Krumrey M, Ulm G。铜和镍纳米层的厚度测定：无标准基本参数法X射线荧光分析与X射线反射法的比较。《光谱学报B辑》。2005；60：505–510。[18] Scholze F, Procop M。采用硅探测器的能量色散X射线光谱仪响应函数建模。《X射线光谱学》。2009；38(4)：312–321。[19] Hönicke P, Kolbe M, Müller M, Mantler M, Krämer M, Beckhoff B。实验验证Pd和Mo的L壳层部分光电离截面的各自能量依赖性。《物理评论快报》。2014；113(16)：163001。[20] Ménesguen Y, Lépy MC, Sampaio JM, Marques JP, Parente F, Guerra M 等。测定锡X射线原子基本量的实验与理论综合方法。《X射线光谱学》。2018；47(5)：341–351。[21] Sherman J。混合物荧光X射线强度的理论推导。《光谱学报》。1955；7：283–306。[22] Beckhoff B。基于同步辐射计量学的无标准样品X射线光谱测量。《分析原子光谱学杂志》。2008；23：845–853。[23] Ebel H, Svagera R, Ebel MF, Shaltout A, Hubbell JH。基本参数程序中光电吸收系数的数值描述。《X射线光谱学》。2003；32：442–451。[24] Unterumsberger R, Hönicke P, Colaux J, Jeynes C, Wansleben M, Müller M 等。镓K壳层和L_3壳层X射线荧光基本参数的精确实验测定。《分析原子光谱学杂志》。2018；33(6)：1003–1013。[25] Schoonjans T, Brunetti A, Golosio B, del Rio MS, Solé VA, Ferrero C 等。用于X射线与物质相互作用的xraylib库：最新进展。《光谱学报B辑》。2011；66：776–784。[26] Krause MO。K壳层和L壳层的原子辐射跃迁与无辐射跃迁产额。《物理化学参考数据杂志》。1979；8(2)：307–327。[27] Puri S, Mehta D, Chand B, Singh N, Trehan PN。 $25 < Z < 96$元素的L壳层荧光产额和科斯特-克罗尼格跃迁概率。《X射线光谱学》。1993；22(5)：358–361。[28] McGuire E。钠至钍的原子L壳层科斯特-克罗尼格跃迁、俄歇跃迁和辐射跃迁速率及荧光产额。《物理评论A》。1971；3(2)：587。[29] Perkins ST, Cullen DE, Chen MH, Rathkopf J, Scofield J, Hubbell JH。劳伦斯利弗莫尔国家实验室评估原子数据库（EADL）导出的原子亚壳层及弛豫数据表和图，Z = 1-100。UCRL 50400。1991；30。[30] Xu J, Rosato E。Z = 37 -56元素谱线和卫星L系X射线的相对强度。《物理学杂志》。1987；48(C-9)：661–664。[31] Hönicke P, Kolbe M, Krumrey M, Unterumsberger R, Beckhoff B。使用二氧化硅和氧化铝薄箔实验测定氧K壳层荧光产额。《光谱学报B辑》。2016；124：94–98。