

辉光放电发射光谱高分辨率深度谱的定量分析

杨浩^{1,2}, 马泽钦¹, 蒋洁¹, 李镇舟³, 宋一兵², 王江涌^{1,4*}, 徐从康^{1,4*}

(1. 汕头大学 理学院物理系, 广东 汕头 515063; 2. 汕头大学 理学院化学系, 广东 汕头 515063; 3. 汕头大学 理学院数学系, 广东 汕头 515063; 4. 汕头大学 半导体材料与器件研究中心, 广东 汕头 515063)



摘要: 介绍了辉光放电发射光谱仪(GDOES)的发展和应用领域,以及测量深度谱定量分析的MRI模型. 主要对单晶硅表面自然氧化的SiO₂层、单层硫脲分子和Mo/B₄C/Si多层光学膜进行了GDOES高分辨率深度谱的定量分析,由此获得了膜层结构、界面粗糙度及元素溅射速率等定量信息. 同时,对Mo/Si多层膜GDOES与SMIS深度分辨率进行了比较,最后展望了GDOES和MRI模型的发展趋势.

关键词: 辉光放电发射光谱; 纳米多层膜; 深度剖析定量分析; MRI模型; 深度分辨率; 坑道效应; 粗糙度

中图分类号: TB303

文献标识码: A

引文格式: 杨浩, 马泽钦, 蒋洁, 等. 辉光放电发射光谱高分辨率深度谱的定量分析[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(5): 474-485.
YANG Hao, MA Zeqin, JIANG Jie, et al. Quantification of high-resolution depth spectrum of glow discharge emission spectrometry[J]. Materials Research and Application, 2021, 15(5): 474-485.

辉光放电发射光谱(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GDOES)是将表面剥离和元素分析相结合的薄膜材料表征技术. 早在20世纪30年代,辉光放电装置和化学分析相关光谱的开发和应用就开始了^[1]. 1947年, Rand McNally设计的辉光放电测试装置,达到了极高的检测灵敏度,实现了对0.01 μg 氟的检测^[2]. 然而直到60年代,辉光放电才成为分析化学的研究重点. 1967年Grimm光源出现^[3],其阳极为圆筒状,样品为阴极,而且阳极接地保持零电势,工作时样品维持负高压. Grimm光源相较其他类型光源辉光的稳定性和可重复性更高,使得GDOES成为一种更为可靠通用的

表征技术^[4],随后脉冲射频(RF)电源的引入,解决了直流(DC)电源只能测量导电物质的局限^[5],使得GDOES应用范围更加广泛,既可测量导电材料也可测量非导电材料^[6-8].

1 GDOES的发展及应用

1.1 GDOES的发展

1.1.1 光源

毫秒或微秒级的脉冲辉光放电(Pulsed Glow Discharges, PGDs)装置采用非连续激发模式,减弱了样品表面热效应. 因此,相较连续激发模式的传

收稿日期: 2021-09-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(11274218, 51511140420); 科技部政府间国际合作交流项目(9-11, 10-4); 广东省科技计划项目(2017A010103021).

作者简介: 杨浩(1996-), 男, 江苏南通人, 硕士研究生, 主要研究方向为深度剖析定量分析

通讯作者: 王江涌, 男, 湖北武汉人, 教授, 主要研究方向为深度剖析定量分析和薄膜中的扩散、相变和偏析

徐从康, 男, 江苏盐城人, 教授, 主要研究方向为柔性电子器件与超高阻隔膜

统光源,PGDs可以使用更高激发功率,使得激发或电离过程增强^[9]。这不仅提高GDOES测试的灵敏程度,而且解决了样品因过热被破坏的难题。虽然纯氦是最常用的辉光放电气体,但以混合气体进行分析也得到了学界的关注。研究人员将氦气、氮气、氢气或氧气与纯氦气混合进行辉光放电试验,以获取高分辨率的深度谱^[10-13]。这些基础研究提高了GDOES分析的灵敏度,减少了分析中的干扰因素,极大推动了GDOES技术的进步及应用领域的拓展。

1.1.2 检测器

传统的辉光放电发射光谱仪,一般都是采用光电倍增管(PMT)作为检测器。由于PMT工作电压一般为1000 V的高压,体积较大且不能做到全波长光谱检测,限制了GDOES向高效小型和全谱化发展^[14]。德国SPECTRUMA公司的GDA150HR型和美国LECO公司的GDS500型辉光放电发射光谱仪均采用电荷耦合检测器(CCD),其具有暗电流小、灵敏度高、信噪比高等特点^[15],由于是超小型的大规模集成的元件,可以制成线阵式和面阵式的检测器,可以实现多条谱线的同时记录。对于任何一个元素,都有许多谱线可供选择,能够覆盖完整的含量范围。对于元素某个特定的含量范围,同时选择几条谱线进行分析,可以提高分析结果的可靠性。但目前CCD在检测方面也存在其局限性,即无法实现对ppm级微量元素的检测且响应速度较慢。如分析高纯金属中杂质,尤其对非金属元素杂质的分析,其精度和PMT相比还存在不小的差距,因为响应较慢,被测杂质所处深度可能偏离其实际位置。因此,目前CCD被应用在检测要求相对较低的GDOES上,主流高端GDOES还是使用基于PMT技术的检测器。

1.2 GDOES的应用

1.2.1 GDOES的特点

GDOES具有众多优点^[23-27]:基体效应小,对于不同的组成和结构的样品,溅射过程发生在样品表面,而激发过程在等离子体中,样品基体对被测物质的信号几乎不产生影响;低功率,用于GDOES深度谱测量的溅射离子能量低,属层层剥离;低能级激发,被测样品原子主要受到等离子体中电子碰撞激发,而由于电子所带的能量较小,使得原子的激发都处于低能级,所产生的谱线往往是简单的原子或离

子谱线,因此谱线间的干扰较小;可探测所有元素(包括氢),当放电稳定后,进入等离子体中的样品原子都可以被分辨;自吸收效应小,限制式光源使样品激发时的等离子体厚度小,所产生的自吸收效应小,校准曲线的线性范围较宽;分析速度快且深度分辨率高,做一个样品只需几分钟,分析速度达到了每分钟几微米,深度分辨率可达亚纳米级;直接检测固体样品,不需要对样品进行稀释、溶解等处理;检测深度范围广,可以从初期微米尺度到现在的纳米尺度。

GDOES深度剖析溅射速率快,要求检测器能快速地将辉光室发出的光谱信息全部收集,同时由于溅射到样品不同深度尤其是到达各种界面的过程中,元素含量迅速改变,要求检测器对此有及时而准确的响应。法国HORIBA Jobin Yvon公司的GD-PROFILER系列辉光放电发射光谱仪都采用其专利技术的高动态检测器(HDD),其本质上还是属于光电倍增管,但通过自动调节光电倍增管的电压,线性动态范围可达到 10^9 数量级^[16],使仪器对 $1 \times 10^{-6}\%$ ~100%的浓度变化有线性响应,无信号饱和,无需预设电压,从而进行快速灵敏的检测。对于固态探测器或普通高压固定式PMT检测系统,这种响应通常是不可能的。

1.2.2 GDOES的应用

GDOES凭借其极高的溅射速率及所有元素(包括氢)可探测和高深度分辨率的特点,被广泛应用于钢铁和汽车表面涂层、表面抗菌、电镀层、半导体和气相沉积薄膜等元素成分的剖面分析^[17-20]。光源的改进,使得GDOES表征极薄的薄膜(厚度小于5 nm)成为可能^[21]。对硫脲单分子层GDOES深度谱的定量分析,证明了GDOES的深度分辨率可达亚纳米级^[22]。近几年,纳米多层膜在防护多层膜、透明导电薄膜、光伏和柔性电子器件等领域中迅猛发展^[28-31],这也带来了纳米多层薄膜分析和表征的巨大需求。GDOES快速、所有元素(包括氢)可探测及高分辨率的特点,是其他常用深度剖析技术如二次离子质谱(SIMS)、俄歇电子能谱(AES)和X射线光电子能谱(XPS)所不具备的。

防护多层膜因可抵抗恶劣的工作环境,被广泛的应用在航海、航空和军事等领域中^[32-33]。随着防护多层膜的结构日趋复杂,内部元素如何分布受到研究人员更多关注。因此,利用GDOES表征防护多层膜成为研究的热点。Marin等人^[34]利用

GDOES分析了三种不同层结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米防护多层膜,将GDOES测得的膜厚和原子力显微镜测的膜厚进行对比发现,测量结果较为一致.此外,通过对测量的GDOES结果分析发现,基底的粗糙度和单层纳米层膜表面的粗糙度处在同一数量级上. Liu等人^[35]对在不锈钢基底上的CrCN/Cr纳米防护多层膜进行了GDOES分析发现,其中的Cr层不是纯金属,Cr层中还包含了C和N元素,这种非纯的Cr层对多层膜的力学和摩擦学性能的提高起着重要作用.

透明导电多层膜因具有良好的导电性和光学透明度等理想特性,被广泛地应用在光电子器件上. GDOES在透明导电多层膜的工艺控制和质量检测方面发挥着重要作用. 王宇等人^[36]将制备的AZO/Cu/AZO复合薄膜在 10^{-3} Pa的真空条件下退火1 h,将退火前后的复合薄膜进行GDOES测试,发现退火后Cu层信号强度减弱,AZO层中出现Cu信号,这表明退火过程中复合层薄膜发生了层间扩散,破坏了复合层薄膜原结构. Ma等人^[37]采用原子层沉积的方法制备了不同 SiO_2 含量的 $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 多层膜,利用GDOES分析了Si掺杂为0%,5%和20%的 $\text{SiO}_2/\text{Ga}_2\text{O}_3$ 多层膜,得到各元素浓度的深度分布,证明了各样品达到了预期Si掺杂要求,且 SiO_2 层均匀的分布在 Ga_2O_3 层间.

GDOES被广泛的应用在光伏内部机理的探究中. Lee等人^[38]将结构为玻璃/ITO/PEDOT:PSS/卤素钙钛矿/PCBM/Ag的太阳能电池进行GDOES分析,在室温下观察到碘离子在正或负偏压下的可逆迁移(分钟尺度下),并推导出碘离子的扩散系数及迁移率分别为 $1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{S}$ 和 $5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$. Neugebohrn等人^[39]利用GDOES分析Na元素在Mo/MoSe₂体系中的分布情况发现,Na元素在Mo层中的含量和前期制备过程中引入量有关,MoSe₂层中的Na元素主要集中在样品表面和Mo/MoSe₂界面处. Khalil等人^[40]对 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)/Mo样品进行了GDOES测试,观察到CZTS层各元素均匀分布,CZTS/Mo界面处没有出现Zn信号强度的上升,这说明界面处没有发生ZnS的偏析,这样的偏析却在其他文献中有报道.

柔性电子器件大多以有机物为基底,所以相对脆弱易在深度剖析实验中被破坏,Pulsed-RF-GDOES能够很好地解决此类问题. 周刚等人^[41]在

不同的Pulsed-RF-GDOES工作参数下,分析了一款含银的柔性光学功能薄膜,得出样品是由 $\text{Al}_x\text{O}_{1-x}$, $\text{Zn}_x\text{O}_{1-x}$, Ag和Cu构成的多层膜. 吕凯等人^[42]利用Pulsed-RF-GDOES分析阻隔红外辐射薄膜样品,将Pulsed-RF-GDOES强度-时间谱与Tof-SMIS数据及定量分析相配合,最终获得了样品的层结构及成分的深度分布.

2 GDOES深度谱定量分析的MRI模型

2.1 GDOES工作原理

辉光放电光源室抽真空,通入少量氩气,使光源室保持在100~1000 Pa的低压环境. 当电极两侧电压超过激发氩气所需电压,会产生辉光放电现象,电离产生 Ar^+ 和自由电子,此时光源内部为低温等离子体. Ar^+ 经过电极加速轰击处在阴极的样品表面,将表面原子溅射到等离子体内,与电子碰撞从而变成激发态. 激发态的样品原子由激发态回到基态时产生样品元素的特征光谱. 全息光栅对光谱进行分光,并由检测器进行分析,最后经过计算机处理便可获得样品中相应元素的发光强度. GDOES工作原理如图1所示.

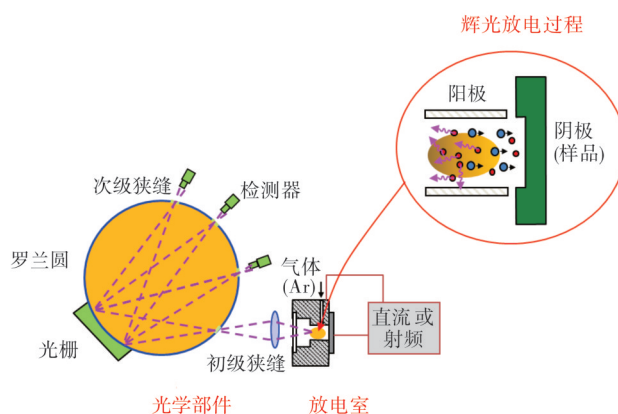


图1 GDOES工作原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GDOES working principle

2.2 深度谱定量分析—MRI模型

MRI (Mixing Roughness Information) 模型由Hofmann提出^[43],它考虑了深度剖析技术涉及到的导致测量深度谱畸变的三种物理效应,即溅射过程

中的原子混合、样品表面及界面粗糙度和探测信号的信息深度. 该模型提出后被广泛应用在 AES, XPS, SIMS 和 GDOES 深度谱的定量分析^[44-47]. MRI 模型中, 测量信号归一化强度 I/I_0 可表示为原始浓度分布 $X(z')$ 与深度分辨率函数 $g(z-z')$ 的卷积^[48].

$$I(z)/I_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} X(z') \times g(z-z') dz'. \quad (1)$$

深度分辨率函数 $g(z)$ 包含如下三个子函数^[49]:

$$g_w = \frac{1}{w} \exp[-(z-z_0)+w/w]; \quad (2)$$

$$g_\sigma = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right]; \quad (3)$$

$$g_\lambda = \frac{1}{\lambda} \exp[-(z-z_0)/\lambda]. \quad (4)$$

式(2)~式(3)中 w 为碰撞级联中的原子混合长度, σ 为粗糙度, λ 为信息深度. g_w 描述了离子溅射产生的原子混合, g_σ 给出了样品表(界)面粗糙度为高斯分布. g_λ 描述了被测信号来自于距离样品表面一定深度范围.

MRI 模型中涉及到三个基本参数 w , σ 和 λ , 它们均具有确定的物理含义^[50]: 原子混合长度 w (nm), 当离子轰击被测样品表面时, 最外层原子被剥离样品表面, 同时由于原子轰击产生的级联效应导致样品表面原子和内部原子混合, 这使得样品表层原始元素分布改变, 导致深度谱的展宽, 用混合长度来表征原子间的混合程度; 溅射条件如入射离子的能量、离子种类和入射的角度决定了原子混合长度 w 的大小, 混合长度愈长深度谱的失真就愈大; 粗糙度 σ (nm), 样品表(界)面粗糙是导致测量深度谱畸变的主要原因. 当被测材料为多晶时, 通道效应(即不同取向的晶粒有着不同的溅射产额)会导致溅射诱导粗糙度随溅射深度的增加而显著增加, 这会使得深度分辨率大大降低. 信息深度 λ (nm), 被探测的信号可能源于表面以下的深度范围, 这也会导致测量深度谱的失真. 在 GDOES 和 SIMS 深度剖析中, 由于探测信号来自最表层, 可以认为 λ 为零. 而在 AES 和 XPS 中, 部分信号来自样品表层下的电子, 被收集电子的动能越低相应的信息深度就越小, 深度剖析的分辨率就越好.

粗糙度对测量深度谱的影响, 可视为原始成分深度分布 $X(z')$ 与高斯函数的积分^[51].

$$X_i^\sigma(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{z-\infty}^{z+\infty} X_i(z') \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{2\sigma^2}\right] dz'. \quad (5)$$

考虑溅射过程中的择优溅射, 一般情况下假设瞬时溅射率与成分呈线性相关^[52-53], 满足 $q_i = \sum_i X_i q_i$. 因此, 将溅射时间转换为溅射深度.

$$t = \int_0^z \frac{1}{q_i} dz = \int_0^z \frac{1}{\sum_i X_i q_i} dz. \quad (6)$$

式(6)中 q_i 和 X_i 为纯元素 i 的溅射速率和成分浓度, q_i 为平均溅射速率.

将择优溅射和原子混合都考虑在内, 溅射过程中元素 i 表面浓度 X_i^S 满足如下微分方程^[54].

$$\frac{dX_i^S(z)}{dz} = \frac{-\frac{q_i}{q_t} X_i^S + X_i^0(z+w)}{w}. \quad (7)$$

考虑信息深度 λ 对强度的影响, 归一化深度剖析信号强度 I_i/I_0 ^[55].

$$\begin{aligned} \frac{I_i}{I_0}(z) = & X_i^S(z) \int_z^{z+w} \frac{1}{\lambda} \exp\left[-\frac{(z-z')}{\lambda}\right] dz' + \\ & \int_{z+w}^{+\infty} X_i^\sigma(z') \frac{1}{\lambda} \exp\left[-\frac{(z-z')}{\lambda}\right] dz'. \end{aligned} \quad (8)$$

为了表征测量深度剖析谱的失真程度, 引入了深度分辨率, 是评判测量深度谱优劣的重要指标. 传统深度分辨率 Δz (16%~18%) 的定义^[56]为: 假设一理想的、原子单层的界面 A/B, 当测量信号的归一化强度从 84% 下降到 16% 或从 16% 上升到 84% 所对应的溅射深度, 如图 2 所示. Δz 越小说明深度剖析的分辨率越高, 测量深度谱就越接近真实的成分深度分布. Hofmann 等人^[57]对界面、 δ 层、单层和多层深度剖析谱中深度分辨率的定义和测量方法做了总结, 且分析了 Δz (16%~18%)、半峰宽 (FWHM) 和 Δz (FWHM) 三种方法在界面、 δ 层、单层和多层各种情况下的适用性.

在纳米多层膜的深度剖析实验中, 被测元素的最高(低)强度可能不会出现平台, 此时就无法利用传统的 84%~16% 定义来确定深度分辨率, 只能通过深度谱的定量分析来计算相应的深度分辨率, 比如利用 MRI 模型对测量深度谱进行定量分析, 获得了择优溅射参数 r ($r = q_A/q_B$)、原子混合长度 w 、粗糙度 σ 和信息深度 λ , 则相应的深度分辨率可表示^[58]:

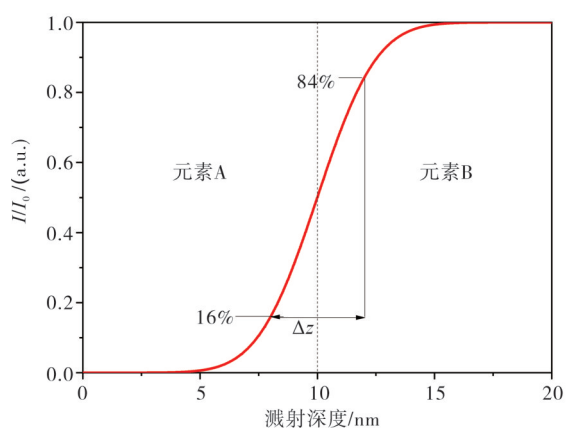


图2 深度分辨率 Δz (16%~18%)定义

Fig. 2 Definition of depth resolution Δz (16%-18%)

$$\Delta z_{\sigma} = 2\sigma; \quad (8)$$

$$\Delta z_{\lambda} = 1.668\lambda; \quad (9)$$

$$\Delta z_m = 1.668 \frac{w}{r}. \quad (10)$$

假设各失真因素对深度分辨率影响是相互独立的,相应的深度分辨率可用下式表示,

$$\Delta z = (\Delta z_m^2 + \Delta z_{\sigma}^2 + \Delta z_{\lambda}^2)^{1/2} = \left[\left(1.668 \frac{w}{r} \right)^2 + (2\sigma)^2 + (1.668\lambda)^2 \right]^{1/2}. \quad (11)$$

“坑道效应”是导致GDOES深度谱失真的主要

$$DWF(z) = \left| d \left(\int_0^{r(z)} \frac{b+2}{b+2p} [1 + (p-1)(r')^b] \frac{2r'}{1+r'} dr' \right) / dz \right|. \quad (12)$$

利用MRI模型计算出考虑粗糙度和混合效应后的表面浓度 X^{MRI} 随溅射时间 t 的函数关系,将其作为输入量,代入CRAS模型中得到MRI-CRAS模型计算的信号强度为^[59]:

$$I(t) = K \int_0^1 r W(r) q(r, X^{\text{MRI}}) X^{\text{MRI}} (FR(r)t) dr. \quad (13)$$

3 GDOES 高分辨率深度谱的定量分析

3.1 单晶硅表面自然氧化的 SiO_2 层

单晶硅片表面自然生长的 SiO_2 层厚约1~2 nm,可被用来评估深度剖析技术的探测分辨率.周刚等人^[41]首先利用Pulsed-RF-GDOES对标准样品 SiO_2 (300 nm)/Si(111)进行深度剖析测试,获得了最佳的工作参数:氩气工作气压650 Pa、溅射功率20 W、脉冲频率10000 Hz、占空比0.5,所得到的深度谱如

因素,是由于溅射坑道底部的凸凹不平所致^[3].如何在深度谱定量分析中考虑这一效应,是定量分析GDOES深度谱的重点. GDOES深度剖析中的坑道效应与粗糙度有直接关系,一般情况下可以通过粗糙度参数动态的改变而得以考虑.但是如果坑道效应非常明显,用MRI模型中的高斯函数不能描述时,就必须考虑溅射坑道特定的形貌.刘毅等人^[59]在MRI模型基础上,引入了模拟坑道形貌的CRATER-Simulation (CRAS)模型^[60],建立了MRI-CRAS模型,并用于GDOES深度剖析的定量分析.

在MRI-CRAS模型中,溅射坑道为一圆形区域,半径 r^{max} ,坑道内的任意径向位置表示为 r^{real} ,或者为一个无量纲半径 r ,其表示式为 $r = r^{\text{real}}/r^{\text{max}}$.测量信号 $I(t)$ 可以看作坑道表面所有测量信号的总和, $I(t) = K \int_0^1 r I^{\text{local}}(r) dr$.式中 I^{local} 表示在坑道内

r 处的测量强度, K 为归一化因子.考虑各种因素影响,经过严格推导(详细推导过程见参考文献[59])得相对通量强度 $FR(r)$, $FR(r) = \frac{b+2}{b+2p} [1 + (p-1)r^b]$.

式中 p 和 b 为控制坑道形状的参数,当 $p > 1$ 时坑道呈现凸形,当 $p < 1$ 时坑道呈现凹形,当 $p = 1$ 时坑道效应消失,当 p 一定时 b 越大则坑道曲率越大.

经推导得深度分量函数 $DWF(z)$,其中 $p > 0$, $b > 0$.

图3所示. SiO_2 膜层信号(即Si与O的信号)呈波浪形是由于平整的Si基片导致了反射光干涉所致,

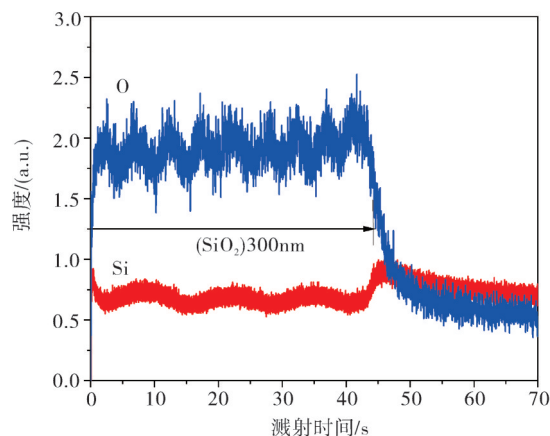


图3 SiO_2 (300 nm)/Si(111)标准样品 Pulsed-RF-GDOES 强度-时间谱

Fig. 3 SiO_2 (300 nm)/Si(111) standard sample Pulsed-RF-GDOES intensity-sputtering time spectrum

SiO₂中Si信号与基片纯Si信号在强度上略有差异,由此确定了SiO₂(300 nm)层强度-时间谱中氧信号(强度)的半峰宽为45.5 s,得出SiO₂膜层的溅射速率为6.6 nm/s. 在同样工作参数下,对Si(111)基片上自然氧化的SiO₂薄层进行深度剖析测量,结果如图4所示. 实验结果明显发现,氧信号的信噪比较低,所以采用硅元素来确定自然氧化的SiO₂薄层厚度. 图4中自然氧化SiO₂薄层强度-时间谱中硅信号(强度)的半峰宽仅为0.15 s,由此得到在Si

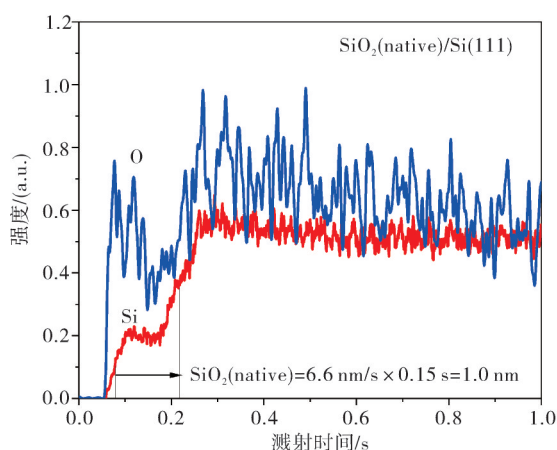


图4 Si(111)基片上自然氧化SiO₂ Pulsed-RF-GDOES 强度-时间谱

Fig. 4 Pulsed-RF-GDOES intensity-sputtering time spectrum of SiO₂ naturally grown on the Si (111) substrates

(111)基片上自然氧化的SiO₂薄层厚度约为1 nm (6.6 nm/s, 0.15 s). 很显然,该深度谱的深度分辨率小于1 nm.

3.2 单层硫脲分子

Shimizu 等人^[61]首次利用 Pulsed-RF-GDOES 对垂直铜表面自生长在的硫脲(CH₄N₂S)单分子层(厚度小于1 nm)进行了深度剖析测试,得到深度谱数据. 刘毅等人^[22]利用MRI模型,根据已知的硫脲分子结构(图5(a)),实现了对单层硫脲分子的重构. 具体拟合方法如下:将单层硫脲分子结构投影至垂直铜基底的方向,并视为多层结构;然后利用MRI模型,初步拟合S和N的实验数据;考虑到样品表面C元素的杂质物污染,改变C元素的原始分布,通过迭代法使MRI理论计算值与C的测量数据达到最佳拟合;将硫脲分子的原始层结构及所得到的碳元素污染层结构代入MRI模型中计算,并假设溅射速率依赖于溅射深度,以实现硫脲分子各元素测量数据的拟合,最佳的拟合结果如图5(b)实线所示,溅射速率与溅射深度的关系如图5(c);达到最佳拟合时三个MRI参数分别为 $\omega=0.25$ nm, $\sigma=0.15$ nm, $\lambda=0$ nm. 根据方程(11)计算出硫脲单分子层GDOES深度谱的深度分辨率为 $\Delta z=0.5$ nm,表明为亚纳米级分辨率.

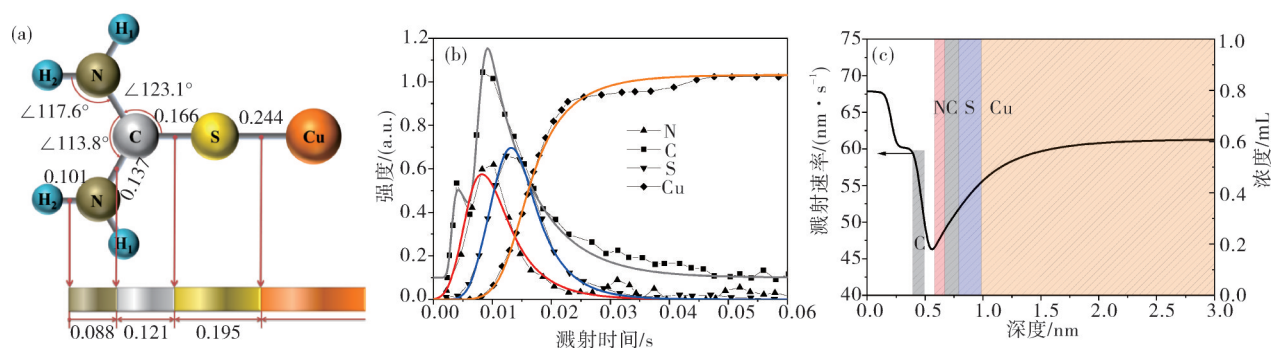


图5 (a)硫脲分子结构图及其投影,(b)硫脲单分子,碳杂质层和铜基底的测量深度谱(数据点)和MRI拟合的结果(实线)及(c)MRI拟合得到随溅深度变化的溅射速率

Fig. 5 (a) Schematic of thiourea molecular structure and its projected, (b) measured depth profiles of thiourea monomer layer, carbon impurity layer and copper substrate, and MRI fitting results (solid lines) and (c) sputtering rate as a function of the sputtered depth obtained by MRI fitting

3.3 Mo/B₄C/Si多层光学膜

Mo/B₄C/Si纳米多层膜作为反射涂层已被广

泛应用于自由电子激光器和极紫外光(EUV)器件中^[63],其中极薄的B₄C层是作为扩散阻挡层.

Ber 等人^[64]利用 Pulsed-RF-GDOES 测量了在 Si(111) 基底上沉积的 60 个周期的 Mo(3 nm)/B₄C(0.3 nm)/Si(3.7 nm) 纳米多层膜, 测量结果如图 6 所示. 从图 6 可见, 0.3 nm 厚的 B₄C(B 的信号) 层结构依然可分辨.

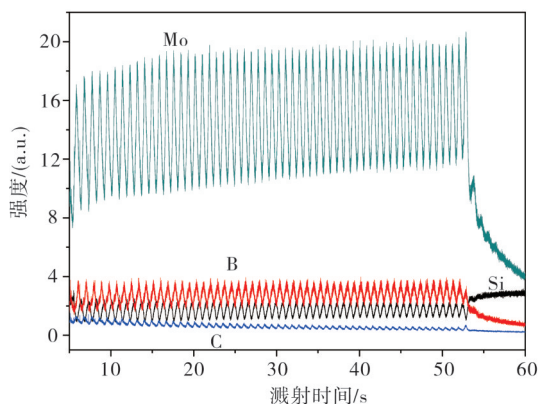


图 6 Mo/B₄C/Si 样品 Pulsed-RF-GDOES 强度-时间谱

Fig. 6 Mo/B₄C/Si sample Pulsed-RF-GDOES intensity-sputtering time spectrum

杨浩等人^[65]使用 MRI 模型, 对测量的 GDOES 深度谱中 15~35 s 溅射时间内的 Mo, B 和 Si 信号同时进行了定量分析. 具体过程如下: 利用 SRIM 程序^[66]计算出 Mo, Si 及 B 的原子混合长度 w 分别为 0.3, 0.8 和 0.6 nm, 从文献^[67]得到 Mo/B₄C/Si 样品粗糙度 σ 为 0.7 nm; 根据样品总厚度和总的溅射, 粗略估算出平均溅射速率范围; 根据 500 eV 氩离子轰击各物质的溅射产额, 估计各元素相对的溅射速率比; 在 MRI 模型的框架下, 通过改变膜层结构及

MRI 参数并利用迭代法得到最佳的拟合(图 7 实线所示)^[65], 重构获得的各膜层厚度列于表 1, 通过表 1^[65]确定的膜层厚度与名义值相差甚微; 混合长度 w 代表溅射过程中表层原子和内部原子混合的程度, $w=0.6$ nm (已经小于了 1 nm) 说明混合程度很低, 而参数 $\sigma=0.7$ nm 表明样品表面原本很平整且在溅射过程中没有产生粗糙度的增加, 这些主要归于 GDOES 的低能轰击 (Ar⁺ 的能量仅为 50 eV); 利用方程 (11) 计算 Mo/B₄C/Si 纳米多层膜 GDOES 深度谱的深度分辨率, 其 $\Delta z=1.1$ nm.

表 1 利用最优拟合 Pulsed-RF-GDOES 深度谱确定各层的厚度

Table 1 The individual layer thickness determined by best fit of Pulsed-RF-GDOES depth profiling data

膜层厚度 / nm				膜层厚度 / nm			
序号	Mo	B ₄ C	Si	序号	Mo	B ₄ C	Si
1	3.00	0.30	3.90	14	3.00	0.30	3.70
2	2.90	0.30	3.98	15	3.00	0.30	3.70
3	2.90	0.30	3.98	16	3.00	0.30	3.70
4	2.90	0.30	3.80	17	3.00	0.30	3.70
5	3.00	0.30	3.82	18	2.80	0.30	3.60
6	3.00	0.29	3.90	19	2.80	0.30	3.60
7	3.00	0.30	3.80	20	3.00	0.30	3.60
8	3.00	0.29	3.70	21	3.00	0.32	3.60
9	3.00	0.30	3.70	22	3.00	0.32	3.50
10	3.00	0.30	3.70	23	3.00	0.30	3.70
11	3.00	0.30	3.70	24	3.00	0.30	3.70
12	3.00	0.30	3.70	25	3.00	0.30	3.70
13	3.00	0.30	3.70				

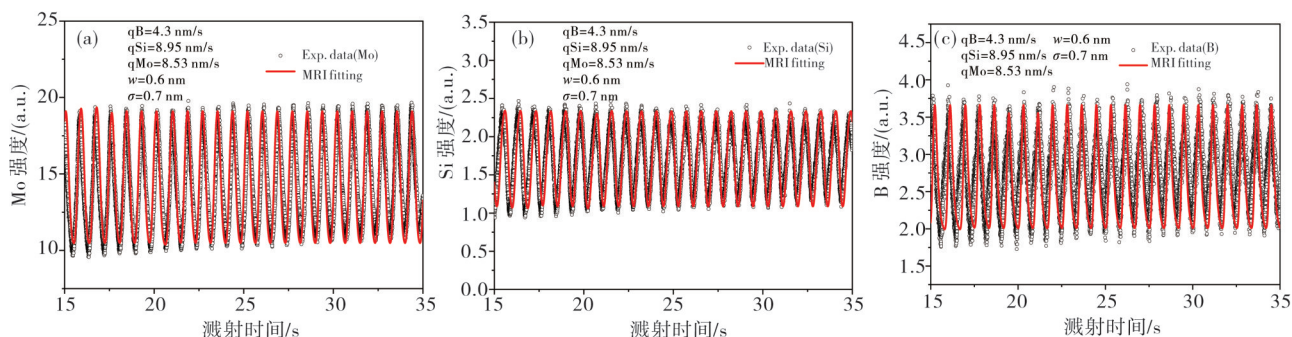


图 7 Pulsed-RF-GDOES 深度剖析实验数据(空心圆)

(a) Mo; (b) Si; (c) B₄C 层最佳 MRI 拟合结果(实线)

Fig. 7 Pulsed-RF-GDOES depth profiling data (open circles) and the best MRI fitted results (solid lines)

(a) Mo; (b) Si; (c) B₄C layers

4 Mo/Si 多层膜 GDOES 与 SIMS 深度分辨率比较

SIMS 和 GDOES 都是利用离子轰击样品表面,分析溅射出的样品粒子。SIMS 探测的是溅射出来的离子质谱^[68],而 GDOES 探测的是溅射出来的原子(离子)光谱。GDOES 检测时间远小于 SIMS 检测时间,但 SIMS 的灵敏度和分辨率一般要比 GDOES 高,当被测元素浓度极低(达到 10^{-9})时 SIMS 会是很好的选择方法^[69]。下面通过定量分析 Mo/Si 多层膜 SIMS 与 GDOES 深度谱,比较两者深度剖析的分辨率。

Mo/Si 多层膜被广泛用于纳米光刻、软 X 射线或极紫外显微镜及天文观测等中^[60-73]。Ber 等人^[64]对 60 个周期的 Mo(3.5 nm)/Si(3.5 nm) 纳米多层膜进行了 GDOES 和 SIMS 深度剖析测量,结果如图 8 所示。从图 8 可见,Mo 信号最高峰值强度随溅

射时间呈下降趋势,而峰谷强度呈上升趋势,这是由于溅射过程中被溅射表面的粗糙度因为持续离子轰击逐渐增大所致。利用 MRI 模型,对 Mo/Si 多层膜深度剖析图前十个周期 Mo 信号进行定量分析。与上一节拟合 Mo/B₄C/Si 多层膜中 Mo 和 Si 的深度谱不同,为定量表征 Mo/Si 多层膜中 Mo 元素深度谱随溅射深度的变化,可假设粗糙度参数 σ 也随溅射深度增加而增大。通过对 Mo/Si 多层膜中 Mo 元素 SIMS 和 GDOES 深度谱的最佳拟合(图 8 实线)得到:粗糙度参数 σ 分别在 0.4~0.66 nm 和 0.67~1.2 nm 区间变化,与文献^[67]给出的样品粗糙 0.53 nm 较为接近;混合长度 w 在两区间分别为 0.65 nm 和 0.53 nm。取粗糙度参数 σ 的平均值用于计算深度分辨率 Δz ,即 $\sigma_{\text{SIMS}}=0.53$ nm 和 $\sigma_{\text{GDOES}}=0.94$ nm。利用方程(11)得到 $\Delta z_{\text{SIMS}}=1.38$ nm, $\Delta z_{\text{GDOES}}=2.16$ nm。显然 SIMS 深度谱的深度分辨率较 GDOES 的要高,但对 Mo/Si 多层膜而言差别非常有限。

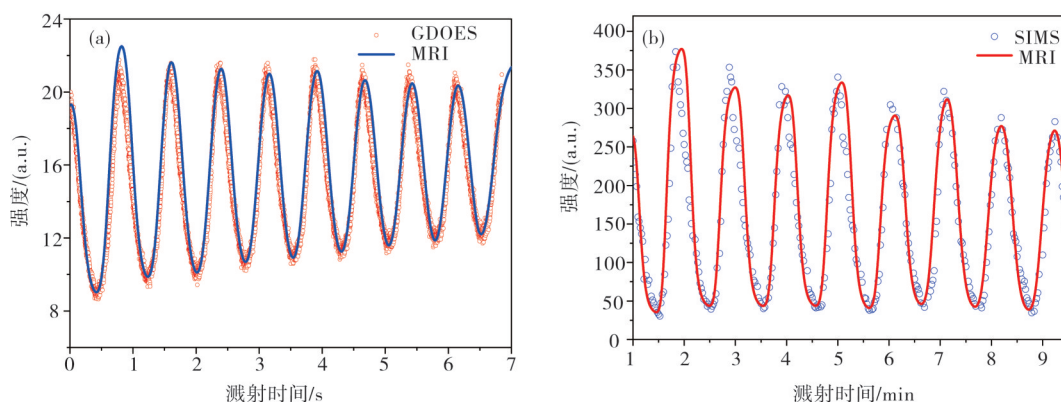


图 8 Mo 元素的 GDOES, SIMS 和最佳 MRI 拟合结果

(a) GDOES; (b) SIMS

Fig. 8 GDOES and SIMS of Mo element and optimal MRI fitting results

5 结 语

辉光放电发射光谱仪在光源、电源和探测器等方面不断更新,使得 GDOES 深度剖析技术的分析能力和检测精度不断提高,实现了亚纳米级的深度分辨率。因此, GDOES 可对分子层、纳米多层薄膜和聚合物等进行表征,其未来的发展方向将很大程

度上取决于对高科技产品的表征要求。MRI 模型在深度剖析定量分析中的研究,将推动深度剖析技术对柔性器件、极薄膜层和单分子层等定量分析的发展。由于亚纳米级的深度分辨率、较快分析速率($\mu\text{m}/\text{min}$)、所有元素(包括氢)都可探测和基体效应小等优势,相信未来 GDOES 深度剖析技术定会受到工业界及学界更多的重视,在测试分析领域也将发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] WINCHESTER M R, PAYLING R. Radio-frequency glow discharge spectrometry: A critical review [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(5): 607-666.
- [2] MC NALLY J R, HARRISON G R, ROWE E. A hollow cathode source applicable to spectrographic analysis for the halogens and gases[J]. *JOSA*, 1947, 37(2): 93-98.
- [3] 梁家伟, 韩逸山, 庄素娜, 等. 辉光放电发射光谱在材料成分-深度分析中的应用[J]. *真空*, 2017, 54(5): 39-46.
- [4] MOUTARLIER V, LAKARD S, PATOIS T, et al. Glow discharge optical emission spectroscopy: A complementary technique to analyze thin electrodeposited polyaniline films[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 27-35.
- [5] HOFFMANN V, DORKA R, WILKEN L, et al. Present possibilities of thin-layer analysis by GDOES [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2003, 35(7): 575-582.
- [6] PAYLING R, JONES D. Glow discharge optical emission spectrometry[M]. New York: Wiley, 1997.
- [7] NELIS T, PALLOSI J. Glow discharge as a tool for surface and interface analysis[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2006, 41(3): 227-258.
- [8] WILKE M, TEICHERT G, GEMMA R, et al. Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 520(5): 1660-1667.
- [9] BELENGUER P, GANCIU M, GUILLOT P, et al. Pulsed glow discharges for analytical applications [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(7): 623-641.
- [10] JUNG S, KIM S, HINRICHS J. Determination of trace elements in high purity alumina powder by helium enhanced direct current glow discharge mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 122: 46-51.
- [11] MUSHTAQ S, STEERS E B M, CHURCHILL G, et al. Does asymmetric charge transfer play an important role as an ionization mode in low power-low pressure glow discharge mass spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 118: 56-61.
- [12] SÁNCHEZ P, ALBERTS D, FERNÁNDEZ B, et al. Influence of the hydrogen contained in amorphous silicon thin films on a pulsed radiofrequency argon glow discharge coupled to time of flight mass spectrometry: Comparison with the addition of hydrogen as discharge gas [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(1): 71-79.
- [13] MUSHTAQ S, HOFFMANN V, STEERS E B M, et al. Comparison of a sample containing oxide with a pure sample with argon-oxygen mixtures[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(9): 1423-1431.
- [14] ZENITANI Y, WAGATSUMA K. Spatially-resolved observation of glow discharge plasma for atomic emission spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24(5): 555-557.
- [15] 余兴. 辉光放电光谱仪新进展[J]. *现代仪器*, 2008, 14(5): 11.
- [16] LOBO L, FERNÁNDEZ B, PEREIRO R. Depth profile analysis with glow discharge spectrometry [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(5): 920-930.
- [17] HUGHES H. Application of optical emission source developments in metallurgical analysis [J]. *Analyst*, 1983, 108(1283): 286-292.
- [18] LODHI Z F, TICHELAR F D, KWAKERNAK C, et al. A combined composition and morphology study of electrodeposited Zn-Co and Zn-Co-Fe alloy coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(12): 2755-2764.
- [19] SÁNCHEZ P, FERNÁNDEZ B, MENÉNDEZ A, et al. Pulsed radiofrequency glow discharge optical emission spectrometry for the direct characterisation of photovoltaic thin film silicon solar cells[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(3): 370-377.
- [20] ZHANG X, HUANG X, JIANG L, et al. Surface microstructures and antimicrobial properties of copper plasma alloyed stainless steel [J]. *Applied surface science*, 2011, 258(4): 1399-1404.
- [21] GALINDO R E, GAGO R, ALBELLA J M, et al. Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques [J].

- Trends in Analytical Chemistry, 2009, 28 (4): 494-505.
- [22] LIU Y, JIAN W, WANG J Y, et al. Quantitative reconstruction of the GDOES sputter depth profile of a monomolecular layer structure of thiourea on copper [J]. Applied Surface Science, 2015, 331: 140-149.
- [23] 万真真, 付新新, 王永清, 等. 基于高能粒子溅射的表面深度剖析方法现状及应用[J]. 高电压技术, 2018, 44 (6): 1946-1953.
- [24] SHIMIZU K, HABAZAKI H, SKELDON P, et al. Impact of RF-GD-OES in practical surface analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2003, 58(9): 1573-1583.
- [25] 余兴. 辉光放电光谱分析技术的应用进展[J]. 冶金分析, 2016, 36(2): 7-21.
- [26] GALINDO R E, GAGO R, DUDAY D, et al. Towards nanometric resolution in multilayer depth profiling: A comparative study of RBS, SIMS, XPS and GDOES [J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2010, 396(8): 2725-2740.
- [27] 刘洁. 辉光放电光谱技术及其应用[J]. 河北冶金, 2015(2): 67-70.
- [28] ÇOMAKLI O. Improved structural, mechanical, corrosion and tribocorrosion properties of Ti45Nb alloys by TiN, TiAlN monolayers, and TiAlN/TiN multilayer ceramic films [J]. Ceramics International, 2021, 47(3): 4149-4156.
- [29] FERHATI H, DJEFFAL F, BENHAYA A. Optimized high-performance ITO/Ag/ITO multilayer transparent electrode deposited by RF magnetron sputtering [J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 129: 176-184.
- [30] DILBECK T, HANSON K. Molecular photon upconversion solar cells using multilayer assemblies: Progress and prospects [J]. The journal of physical chemistry letters, 2018, 9(19): 5810-5821.
- [31] WU P, CHENG S, YAO M, et al. A low-cost, self-standing NiCo₂O₄@ CNT/CNT multilayer electrode for flexible asymmetric solid-state supercapacitors [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27 (34): 1702160.
- [32] LI L, LIU L L, LI X, et al. Enhanced tribocorrosion performance of Cr/GLC multilayered films for marine protective application [J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10(15): 13187-13198.
- [33] 吕亮, 余志明. TiN/ZrN抗冲蚀多层膜制备及其性能研究[J]. 材料研究与应用, 2016, 10(1): 28-32.
- [34] MARIN E, GUZMAN L, LANZUTTI A, et al. Multilayer Al₂O₃/TiO₂ atomic layer deposition coatings for the corrosion protection of stainless steel [J]. Thin Solid Films, 2012, 522: 283-288.
- [35] LIU E, YU B, XUE Y, et al. Microstructure and mechanical properties of a CrCN/Cr multilayer film [J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 096406.
- [36] 王宇, 余云鹏, 张汉焱, 等. AZO单层和AZO/Cu/AZO复合层薄膜光电性能的研究[J]. 材料科学, 2018(8): 664.
- [37] MA H P, LU H L, WANG T, et al. Precise control of the microstructural, optical, and electrical properties of ultrathin Ga₂O₃ film through nanomixing with few atom-thick SiO₂ interlayer via plasma enhanced atomic layer deposition [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2018, 6(46): 12518-12528.
- [38] LEE H, GAIASCHI S, CHAPON P, et al. Effect of halide ion migration on the electrical properties of methylammonium lead tri-iodide perovskite solar cells [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123 (29): 17728-17734.
- [39] NEUGEBOHRN N, HAMMER M S, SAYED M H, et al. Investigation of the resistivity of molybdenum diselenide prepared with varied sodium content [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 725: 69-76.
- [40] KHALIL M I, ATICIO O, LUCOTTI A, et al. CZTS absorber layer for thin film solar cells from electrodeposited metallic stacked precursors (Zn/Cu-Sn) [J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 91-97.
- [41] 周刚, 吕凯, 刘远鹏, 等. 柔性功能薄膜辉光光谱深度分辨率分析[J]. 真空, 2020, 57(4): 1-5.
- [42] 吕凯, 周刚, 余云鹏, 等. 利用ToF-SIMS和Rf-GDOES深度剖析技术研究柔性衬底上的隔热多层膜[J]. 材料科学, 2019, 9(1): 45-53.
- [43] HOFMANN S. Atomic mixing, surface roughness and information depth in high-resolution AES depth profiling of a GaAs/AlAs superlattice structure [J]. Surface and interface analysis, 1994, 21(9): 673-678.
- [44] BUNGO T, NAGATOMI T, TAKAI Y. Dependence of depth resolution on primary energy of low-energy Ar⁺ ions (100-1000 eV) in AES sputter

- depth profiling of GaAs/AlAs superlattice[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2006, 38(12-13): 1598-1603.
- [45] 康红利, 简玮, 韩逸山, 等. 溅射深度剖析定量分析及其应用研究进展[J]. *汕头大学学报: 自然科学版*, 2016, 31(2): 3-26.
- [46] LIU Y, HOFMANN S, WANG J Y, et al. Quantitative reconstruction of Ta/Si multilayer depth profiles obtained by time-of-flight-secondary-ion-mass-spectrometry (ToF-SIMS) using Cs^+ ion sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 591: 60-65.
- [47] HOFMANN S. Auger-and X-ray photoelectron spectroscopy in materials science: A user-oriented guide [M]. Heidelberg: Springer Science & Business Media, 2012.
- [48] HO P S, LEWIS J E. Deconvolution method for composition profiling by auger sputtering technique[J]. *Surface Science*, 1976, 55(1): 335-348.
- [49] HOFMANN S, WANG J Y. The MRI-model in sputter depth profiling capabilities, limitations and recent progress[J]. *Journal of Surface Analysis*, 2006, 13(2): 142.
- [50] HOFMANN S. Sputter depth profiling: Past, present, and future[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2014, 46(10-11): 654-662.
- [51] LIAN S, YANG H, TERBLANS J J, et al. Preferential sputtering in quantitative sputter depth profiling of multi-element thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2021, 721: 138545.
- [52] HOFMANN S. Quantitative depth profiling in surface analysis: A review[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1980, 2(4): 148-160.
- [53] HOFMANN S, ZALAR A. Auger electron spectroscopy depth profiling of Ni/Cr multilayers by sputtering with N_2^+ ions[J]. *Thin Solid Films*, 1979, 60(2): 201-211.
- [54] HOFMANN S, LIAN S Y, HAN Y S, et al. Correlation of depth resolution and preferential sputtering in depth profiles of thin layers by secondary ion mass spectrometry (SIMS)[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 662: 165-167.
- [55] LIAN S, LIN B, YAN X, et al. Preferential sputtering and mass conservation in AES and SIMS depth profiling[J]. *Vacuum*, 2019, 160: 109-113.
- [56] ASTM. Standard terminology relating to surface analysis [S]. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1992.
- [57] HOFMANN S, LIU Y, JIAN W, et al. Depth resolution in sputter profiling revisited[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(13): 1354-1369.
- [58] WANG J Y, HOFMANN S, ZALAR A, et al. Quantitative evaluation of sputtering induced surface roughness in depth profiling of polycrystalline multilayers using auger electron spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 444(1-2): 120-124.
- [59] LIU Y, YU W H, WANG J Y. A model for quantification of GDOES depth profiles[J]. *Vacuum*, 2015, 113: 5-10.
- [60] PRÄBLER F, HOFFMANN V, SCHUMANN J, et al. Quantitative depth profiling in glow discharge spectroscopies: A new deconvolution technique to separate effects of an uneven erosion crater shape[J]. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 1996, 355(7): 840-846.
- [61] SHIMIZU K, PAYLING R, HABAZAKI H, et al. Rf-GDOES depth profiling analysis of a monolayer of thiourea adsorbed on copper[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(5): 692-695.
- [62] HOFMANN S. Approaching the limits of high resolution depth profiling[J]. *Applied Surface Science*, 1993, 70: 9-19.
- [63] NYABERO S L, VAN DE KRUIJS R W E, YAKSHIN A E, et al. Thermally induced interface chemistry in Mo/B₄C/Si/B₄C multilayered films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(5): 054317.
- [64] BER B, BÁBOR P, BRUNKOV P N, et al. Sputter depth profiling of Mo/B₄C/Si and Mo/Si multilayer nanostructures: A round-robin characterization by different techniques[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 540: 96-105.
- [65] YANG H, LIAN S, CHAPON P, et al. Quantification of high resolution pulsed RF GDOES depth profiles for Mo/B₄C/Si nano-multilayers [J]. *Coatings*, 2021, 11(6): 612.
- [66] ZIEGLER J F, ZIEGLER M D, BIRSACK J P. The stopping and range of ions in matter[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2010, 268(11-12): 1818-1823.

- [67] SEAH M P. Pure element sputtering yields using 500-1000 eV argon ions[J]. Thin Solid Films, 1981, 81(3): 279-287.
- [68] WINOGRAD N. Gas cluster ion beams for secondary ion mass spectrometry [J]. Annual Review of Analytical Chemistry, 2018, 11: 29-48.
- [69] TOMITA M. Dynamic secondary ion mass spectrometry[M]. Springer:Singapore, 2018: 61-65.
- [70] KUMAR N, KOZAKOV A T, NEZH DANOV A V, et al. Quantum confinement effect in a nanoscale Mo/Si multilayer structure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(32): 17795-17805.
- [71] YAMAGUCHI T, IKUTA H, TOMOFUJI T, et al. Reflective properties of Mo/Si multilayer for EUV lithography deposited by the magnetron sputtering device with superconducting bulk magnets[J]. Physica C: Superconductivity, 2008, 468(15-20): 2170-2173.
- [72] CHKHALO N I, GUSEV S A, NECHAY A N, et al. High-reflection Mo/Be/Si multilayers for EUV lithography[J]. Optics letters, 2017, 42(24): 5070-5073.
- [73] ANDREEV S S, GAPONOV S V, GUSEV S A, et al. The microstructure and X-ray reflectivity of Mo/Si multilayers[J]. Thin Solid Films, 2002, 415(1-2): 123-132.

Quantification of high-resolution depth spectrum of glow discharge emission spectrometry

YANG Hao^{1,2}, MA Zeqin¹, JIANG Jie¹, LI Zhenzhou³, SONG Yibing², WANG Jiangyong^{1,4*}, XU Congkang^{1,4*}

(1. Department of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China; 2. Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063, China; 3. Department of Mathematics, Shantou University, Shantou 515063, China; 4. Center of Semiconductor Materials and Devices, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: The development and application of glow discharge emission spectrometry (GDOES), and the MRI model for quantitative sputter depth profiling are introduced. The measured high-resolution GDOES depth profiles of SiO₂ layer naturally grown on the substrates, single thiourea molecular layer and optical multilayer of Mo/B₄C/Si are quantitatively evaluated. The layered structure, interface roughness and sputtering rate are obtained accordingly. Meanwhile, the depth resolution values of the GDOES and SMIS depth profiles of Mo/Si multilayers are compared. Finally, the future development of GDOES and the MRI model are prospected.

Key words: GDOES; nano-multilayer; quantification of depth profiling; MRI model; depth resolution; crater effect; roughness