

用 X 射线能谱同时测定薄膜成分及厚度

程万荣 高巧君 吴自勤

(北京大学物理系)

1980 年 7 月 31 日收到

提 要

本文提出一个直接利用薄膜和衬底的 X 射线能谱来同时测定薄膜的成分和厚度的新方法。利用薄膜发出的各元素的标识 X 射线强度比确定其成分,利用 NaCl 衬底的 $\text{Na } k_{\alpha}$ 和 $\text{Cl } k_{\alpha}$ 标识 X 射线的强度随膜厚增大而衰减的定量关系确定膜厚。本方法不需要纯元素的块状标样。对在 NaCl 衬底上沉积的 Cu-Si 合金薄膜的成分和厚度,在各种实验条件下进行了测定,得到了较为满意的结果。

一、前 言

利用 X 射线能谱可以测量薄膜的成分及厚度。

在厚度测量方面, Cookett 和 Davis^[1] 提出了利用薄膜所发出的 X 射线强度与块状标样强度比即 $I_F(\rho t)/I_0(\infty)$ 来求薄膜的厚度。此后 Hutchins^[2], Reuter 和 Bishop 又分别发展了这方面的工作^[3]。他们或者利用已知厚度的薄膜,实验上测定 $I_0(\infty)$ 并假设 $I_F(\rho t) \propto \rho t$ 来求出 t , 或者采用 Philibert 的 $\phi(\rho z)$ (X 光子发生的深度分布函数), 或者用 Monte Carlo 方法计算出的 $\phi(\rho z)$ 来进行理论计算和列出图表。从而由每次测量的 $I_F(\rho t)/I_0(\infty)$ 求出厚度。

在薄膜成分测量方面, Philibert 和 Tixier^[3] 采用块状标样做为比较, 通过适当修正, 计算出所含元素的相对浓度的百分比。Lorimer 等^[4] 又提出了对无基底薄膜, 在已知薄膜厚度情况下, 不用纯元素块状标样, 利用两元素标识谱强度比来求出两元素相对浓度比。

Duževic 和 Bonefačić^[5] 将 Hutchins 的公式推广应用于多元素。当薄膜所发出的 X 射线强度不超过块状样品的 10—20% 时, 可以采用迭代法同时求出薄膜的成分和厚度。但要采用所分析元素的纯样品厚试样作为标样, 且公式中所用的归一因子要通过已知薄膜厚度的纯样品在相应的电压和基底下进行实验的标定。这显然给实际应用带来了较多的困难。

本文提出了一个不采用纯元素的厚标样, 直接利用薄膜和衬底所发出的 X 射线强度来同时测定薄膜的成分和厚度的新方法。对于在 NaCl 衬底上真空沉积的 Cu-Si 合金 (含 Si 3wt%) 薄膜, 用两种 X 射线能谱仪, 分别对不同厚度 (1200 Å, 850 Å, 350 Å 左右) 在不同加速电压下 (15kV, 20kV, 25kV) 及不同试样倾角 (15°, 30°, 45°, 60°) 和不同出射角 (30°, 40°, 50°) 条件下, 进行了实验, 得到了较为满意的结果。

二、薄膜成分及厚度的计算公式

1. 成分

设在 NaCl 衬底上有某二元合金 AB 的薄膜 (图 1)。将文献[6]的结果推广得到

$$I_{Ak\alpha} = \int_0^{Fz} \phi_A(\rho z) \omega_A(k\alpha) \times \exp(-\mu_{Ak\alpha}^{\text{AB}} \rho z \csc \phi) d(\rho z). \quad (1)$$

此时, $\phi_A(\rho z)$ 由两部分组成: (1) 直接由入射电子使 A 原子激发的单位质量深度的游离数 $\phi'_A(\rho z)$; (2) 入射电子经衬底背散射后再次穿过薄膜而使 A 原子激发的单位质量深度的游离数 $\phi''_A(\rho z)$ 。

鉴于薄膜很薄, 电子在通过薄膜时能量损失较小。为了简化, 我们假定 ϕ'_A 和 ρz 无关, 只和 k 层游离截面的平均值 $\bar{Q}_k$ 成正比, 即

$$\phi'_A d(\rho z) = 7.92 \times 10^{-20} \frac{N_0 C_A}{E_{kA}^2 A_A \cos \alpha} \left(\frac{\ln U}{U^m} \right)_A d(\rho z), \quad (2)$$

式中 N_0 为阿佛伽德罗数, C_A 为 A 元素的重量百分数, A_A 为 A 元素的原子量, E_{kA} 为 A 元素 k 层临界激发能, α 为试样倾角, r_0 为电子行进的曲折质量路程与质量距离之比, 设其为常数, 称之为路程因子。

$$\left(\frac{\ln U}{U^m} \right)_A = \left(\frac{1}{U_0 - U_i} \int_{U_i}^{U_0} \frac{\ln U}{U^m} dU \right)_A, \quad (3)$$

其中 $U_0 = E_0/E_k$, $U_i = E_i/E_k$, E_i 为电子通过薄膜后的能量。由文献[6]

$$E_i = \left[E_0^{1.7} - \frac{\rho t / \cos \alpha}{0.33 \times 10^{-5} \times \left(\sum \frac{A_i}{Z_i} C_i \right)} \right]^{\frac{1}{1.7}}. \quad (4)$$

根据我们的实验结果, 选取 $m = 0.8$ 。

经衬底 (NaCl 或石墨) 的背散射再次穿过薄膜的电子数为 η_i 。背散射电子有一定的角分布, 因此背散射电子穿过薄膜所走的平均距离大于入射电子穿过薄膜的距离, 需要

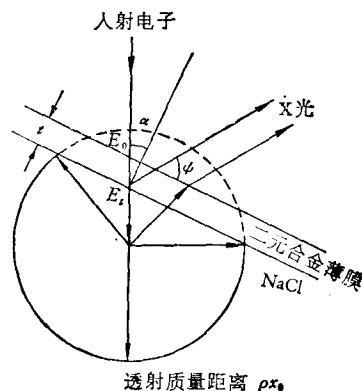


图1 标识X射线发生示意图

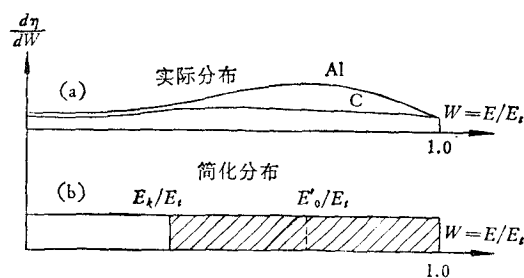


图2 背散射电子能量分布及其简化示意图

再乘以几何因子 r^b . 背散射电子能量分布在 $0-E_t$ 之间, 只有那些能量大于 E_{kA} 的电子在进入薄膜后才能激发 A 元素的 k 系 X 射线. 称这部分电子为有效背散射电子.

为了求出这部分电子所占的比率, 需要了解背散射电子的能量分布. 背散射电子能量分布如图 2(a), 当 z 较小时呈较平坦的曲线. 因 NaCl 的平均原子序数 z 较小, 可将能量分布曲线简化为矩形 (图 2(b)). 因此有效背散射电子所占的比率为 $1 - E_k/E_t$.

计算这些电子的游离截面是较为复杂的. 为此我们做简化, 仍采用与入射电子相同的计算方法

$$\bar{Q}'_{kA} = \frac{7.92 \times 10^{-20}}{E_{kA}^2} \left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_A, \quad (5)$$

其中

$$\left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_A = \left(\frac{1}{U'_0 - U'_t} \int_{U'_t}^{U'_0} \frac{\ln U}{U^{0.8}} dU \right)_A.$$

式中

$$U'_0 = E'_{0A}/E_k, \quad U'_t = E'_{tA}/E_k.$$

这里的 E'_{0A} 是背散射电子刚进入薄膜时的能量, 取

$$E'_{0A} = \frac{E_t + E_{kA}}{2}, \quad (6)$$

经过薄膜后的能量 E'_{tA} , 由公式

$$E'_{tA} = \left[E'^{1.7}_{0A} - \frac{r^b \rho t / \cos \alpha}{0.33 \times 10^{-5} \times \left(\sum \frac{A_i}{Z_i} C_i \right)} \right]^{\frac{1}{1.7}} \quad (7)$$

来决定, 即取一个能量适中的背散射电子的平均游离截面来代表所有有效背散射电子的平均游离截面.

因此

$$\begin{aligned} \phi_A^i d(\rho z) &= 7.92 \times 10^{-20} \frac{N_0 C_A}{E_{kA}^2 A_A} \cdot \frac{r_0}{\cos \alpha} \cdot r^b \eta_s (1 - E_{kA}/E_t) \\ &\times \left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_A d(\rho z). \end{aligned} \quad (8)$$

对于 B 元素可以得出同样的结果.

由(1),(2)和(8)式得

$$\frac{I_{Ak\alpha}}{I_{Bk\alpha}} = k' \frac{C_A}{C_B}, \quad (9)$$

其中

$$\begin{aligned} k' &= \frac{A_B E_{kB}^2}{A_A E_{kA}^2} \cdot \frac{\omega_A(k_\alpha)}{\omega_B(k_\alpha)} \cdot \frac{\left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_A + r^b \eta_s (1 - E_{kA}/E_t) \left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_A}{\left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_B + r^b \eta_s (1 - E_{kB}/E_t) \left(\frac{\ln U}{U^{0.8}} \right)'_B} \\ &\times \frac{\mu_{Bk\alpha}^{AB}}{\mu_{Ak\alpha}^{AB}} \cdot \frac{1 - \exp(-\mu_{Ak\alpha}^{AB} \rho t \csc \phi)}{1 - \exp(-\mu_{Bk\alpha}^{AB} \rho t \csc \phi)}. \end{aligned} \quad (10)$$

由实验测定 $I_{Ak\alpha}/I_{Bk\alpha}$, 即可求出 C_A/C_B .

2. 厚度

设电子打在 NaCl 上所发出的 $Na k\alpha$ 强度为 I_{Na} , $Cl k\alpha$ 的强度为 I_{Cl} . 打在以 NaCl 为衬底的薄膜试样上所发出的 $Na k\alpha$ 强度为 I'_{Na} , $Cl k\alpha$ 的强度为 I'_{Cl} (见图 3). 由于薄膜存在, 电子穿过薄膜再入射到 NaCl 时, 能量将有所降低, 从而引起 I_{Na}/I_{Cl} 有所升高. 但当薄膜较薄时, 由于薄膜存在所引起的 I_{Na}/I_{Cl} 的变化可以忽略不计 (例如对 $\sim 1000 \text{ \AA}$ Cu-Si 合金膜, 最后对膜厚的误差约为 1%). 则有

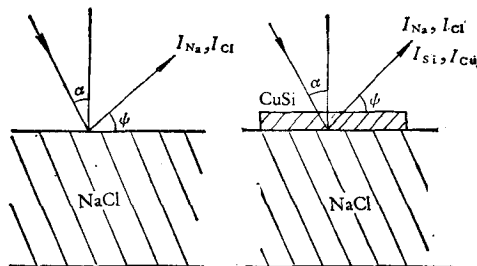


图 3 X 射线产生示意图

$$\frac{I'_{Na}}{I'_{Cl}} = \frac{I_{Na}}{I_{Cl}} \frac{\exp(-\mu_{Na k\alpha}^{AB} \rho t \csc \phi)}{\exp(-\mu_{Cl k\alpha}^{AB} \rho t \csc \phi)}. \quad (11)$$

由此可得

$$\rho t = \frac{\sin \phi}{(\mu_{Cl k\alpha}^{AB} - \mu_{Na k\alpha}^{AB})} \ln \frac{I'_{Na}/I'_{Cl}}{I_{Na}/I_{Cl}}. \quad (12)$$

这里 ρ 是薄膜密度. 由上式即可求出薄膜厚度 t .

三、实验方法

在 NaCl 衬底上真空沉积约 $100 \text{ \AA}$ 的碳膜后, 其中一部分根据薄膜沉积厚度的经验公式^[7]再沉积 Cu-Si 合金(含 3wt% Si), 厚度分别为 $1240 \text{ \AA}$, $850 \text{ \AA}$, $340 \text{ \AA}$ (编号分别为 Cu-Si 1#, 2#, 3#). 此外, 还将 NaCl 放在水中待薄膜漂起后捞在石墨块上做了一部分在 C 衬底上的薄膜样品.

分别用 S4-10 扫描电子显微镜和 ORTEC X 射线能谱仪(简称 ORTEC 仪)及 PSEM 扫描电子显微镜和 EDAX X 射线能谱仪(简称 EDAX 仪)进行了实验.

EDAX 仪直接经过联用电子计算机的处理给出 $Na k\alpha$, $Cl k\alpha$, $Cu k\alpha$, $Si k\alpha$ X 射线强度值. 在 ORTEC 仪上是由电传打字机给出各能量通道的 X 射线光子数. 要得到强度值还需进行如下处理:

背底扣除: 采用线性方法^[6], 扣除后, 计算一定宽度窗口内的计数再换算到全峰的强度.

$Na k\alpha$ 和 $Cu L$ 的分峰: 假设其为高斯峰, 根据 $Cl k\alpha$ 和 $Cu k\alpha$ 的半高宽实验值, 求出 $Na k\alpha$ 和 $Cu L$ 的半高宽^[8]. 采用列线性方程组法^[9]求出峰值. 然后根据峰高和半高宽求出全峰强度.

为了保证实验的正常进行, 需要注意消除样品的电荷积累效应. 因为 NaCl 是不良导体, 在电子束的轰击下, 表面电荷的积累效应将会严重影响 $Na k\alpha$ 和 $Cl k\alpha$ 的强度比值. 实验发现, 在同样加速电压下, 导电性不好的样品(如未喷 C 或导电胶粘接不良)的 $Na k\alpha$

与 $\text{Cl}k_{\alpha}$ 的强度比值远大于导电性良好样品的正常比值 (图 4). 同时导电性不好的样品扫描时发现电荷积累所引起的闪烁的亮线. 因此可以认为表面电荷积累使得电子的有效加速电压下降, 从而产生过高的 $I_{\text{Na}}/I_{\text{Cl}}$ 比值. 表面喷 C 适当、导电胶粘接良好及采用电子束微区扫描的测量方式都有助于消除这种效应.

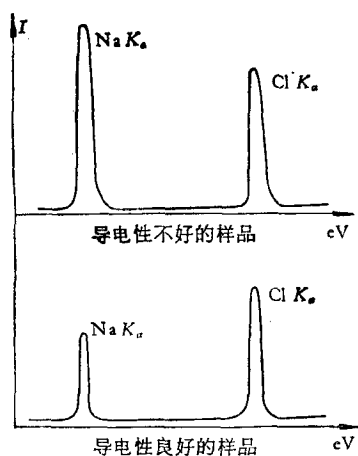


图 4 导电状况对 $I_{\text{Na}}/I_{\text{Cl}}$ 比值的影响
(在同一电压下)

为了和其它方法对照, 我们将 NaCl 上的合金膜浮在水面上, 然后捞取在玻璃上, 用光学干涉显微镜进行了厚度测量.

我们还将上述薄膜捞在铜网上, 用透射电子显微镜观察了薄膜的均匀性并进行了衍射分析. 实验发现 Cu-Si 合金以固溶体形式存在, 结构为面心立方点阵. 电子衍射表明样品中含有少量的 Cu_2O , 在透射电子显微镜中加热到 450°C 时 Cu_2O 的衍射环消失. 为了清除样品中的氧, 我们曾在真空扩散炉中进行了热处理 (450°C , 0.5hr), 但未达到预期的效果, 并且热处理后的薄膜厚度变得不均匀.

我们还将上述薄膜捞在铜网上, 用透射电子显微镜观察了薄膜的均匀性并进行了衍射分析. 实验发现 Cu-Si 合金以固溶体形式存在, 结构为面心立方点阵. 电子衍射表明样品中含有少量的 Cu_2O , 在透射电子显微镜中加热到 450°C 时 Cu_2O 的衍射环消失. 为了清除样品中的氧, 我们曾在真空扩散炉中进行了热处理 (450°C , 0.5hr), 但未达到预期的效果, 并且热处理后的薄膜厚度变得不均匀.

四、实验结果

1. 成分及厚度的计算过程

测量厚度需要知道成分, 而测量成分又需要了解厚度, 因此我们采用迭代法. 若在 (10) 式中不考虑薄膜厚度引起的电子能量的衰减并忽略薄膜对 X 射线的吸收, 便得到迭代初值 $(k')^0$ 为

$$(k')^0 = \frac{A_B E_{k_B}^2}{A_A E_{k_A}^2} \cdot \frac{\omega_A(k_{\alpha})}{\omega_B(k_{\alpha})}$$

$$= \frac{\left[\frac{\ln U_0}{U_0^{0.8}} \right]_A + r^b \eta_s (1 - E_{k_A}/E_0) \left[\frac{\ln \frac{U_0 + 1}{2}}{\left(\frac{U_0 + 1}{2} \right)^{0.8}} \right]_A}{\left[\frac{\ln U_0}{U_0^{0.8}} \right]_B + r^b \eta_s (1 - E_{k_B}/E_0) \left[\frac{\ln \frac{U_0 + 1}{2}}{\left(\frac{U_0 + 1}{2} \right)^{0.8}} \right]_B}, \quad (13)$$

表 1 计算过程 (以 Cu-Si1#, NaCl 基 25kV 为例)

迭代 序数	$I_{\text{Si}}/I_{\text{Cu}}$	$\frac{I_{\text{Na}}/I_{\text{Cl}}}{I_{\text{Na}}/I_{\text{Cl}}}$	k'	C_{Si}	C_{Cu}	$\mu_{\text{Cu-Si}}^{\text{Na}k_{\alpha}}$	$\mu_{\text{Cl-Si}}^{\text{Cu}k_{\alpha}}$	$\mu_{\text{Si-Si}}^{\text{Cu}k_{\alpha}}$	$\mu_{\text{Cu-Si}}^{\text{Cu}k_{\alpha}}$	$\Sigma \frac{A_i}{Z_i} C_i$	ρt	k'
0	0.1261	0.1956	5.437	0.0277	0.9723	11864	1149.2	3415	53.91	2.1861	10.39×10^{-5}	4.545
1			4.545	0.0330	0.9670	11807	1150.4	3398	53.95	2.1851	10.44×10^{-5}	4.547
2			4.547	0.0330	0.9670							

它与 t 无关而只与加速电压有关。

由 $I_{Ak\alpha}/I_{Bk\alpha} = (k')^0(C_A/C_B)^0$ 求出 $(C_A)^0$ 和 $(C_B)^0$, 有了成分即可求出各吸收系数值, 从而可以由(12)式求出 $(\rho t)^0$, 再利用(10)式求出 $(k')^1$, 从而求出 $(C_A)^1$ 和 $(C_B)^1$, 有了成分的一级近似又可求出 $(\rho t)^1$, 如此迭代下去, 就可以求得最后的成分和厚度。通常一级近似即可满足我们的实验要求(见表 1)

2. 实验结果(示于表 2)

由表 2 可见, Si 含量实验值和名义含量相近。而测得的厚度值(实验值)和按经验公式的计算值及用干涉显微镜测得的值(光学法)基本一致(光学法测得的厚度中包括约 100 Å 的碳膜)。

对于薄膜厚度较薄的样品, 由于 Si 含量低, $Si k_{\alpha}$ 峰的峰背比较小。为了提高峰背比, 可以加大试样倾角, 以增加入射电子穿透试样的距离, 以及加大出射角, 以减少薄膜对 X 射线的吸收。对 Cu-Si2[#] 薄膜采取了这种措施, 在 $\alpha = 45^\circ$, $\phi = 54^\circ$ 时, Si 含量实验值和名义含量相近。对 Cu-Si3[#] 样品, 由于薄膜很薄, 加大试样倾角和出射角 ($\alpha = 60^\circ$,

表 2 实验结果

试 样	仪 器	衬 底	电 压 (kV)	$\alpha(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$	C_{Si} (%)	厚度(Å) (实验值)	厚度(Å) (计算值)	厚度(Å) (光学法)
Cu-Si1 [#]	EDAX	石墨	15	15	39.2	2.9	—	1240	1270±100
	EDAX	石墨	25	15	39.2	2.7	—		
	EDAX	石墨	30	15	39.2	2.4	—		
	EDAX	NaCl	15	15	39.2	2.6	1181		
	EDAX	NaCl	25	15	39.2	2.9	1120		
	ORTEC	NaCl	15	30	30	4.2	1310		
	ORTEC	NaCl	25	30	30	3.1	1140		
	ORTEC	NaCl	25	60	43	3.3	1250		
Cu-Si2 [#]	ORTEC	NaCl	15	45	54	2.5	750	850	900±140
	ORTEC	NaCl	20	45	54	2.5	900		
	ORTEC	NaCl	25	45	54	3.0	940		
Cu-Si3 [#]	ORTEC	NaCl	15	30	30	—	480	340	480±80
	ORTEC	NaCl	25	30	30	—	350		
	ORTEC	NaCl	25	60	43	—	370		
Cu-Si1 [#] 经热处理	EDAX	石墨	25	15	39.2	3.6	—		
	EDAX	石墨	30	15	39.2	3.6	—		
	EDAX	NaCl	15	15	39.2	3.7	840		
	EDAX	NaCl	20	15	39.2	4.2	840		
	EDAX	NaCl	25	15	39.2	3.1	790		

$\phi = 43^\circ$) 后 $\text{Si } k_\alpha$ 峰的峰背比仍很小,以致不能准确求出 Si 含量,但可以在已知成分下求得薄膜的厚度.表中即以 Si 含量为 3wt% 求出的厚度值.

在测量厚度的公式中,由于采用的是衬底两谱线强度的比值,因此对石墨衬底上的薄膜无法测量其厚度,但可以根据用 NaCl 衬底求得的薄膜厚度来求出成分.其结果也与名义含量相近.

以上实验结果还表明,在加速电压范围为 15—30kV 下,本方法均可适用,以 25kV 的值偏差较小,较为适中.

五、讨 论

1. 关于荧光修正

(1) 由于 Cu 和 Si 原子序数相差较远,因此 $\text{Cu } k_\alpha$ 对 $\text{Si } k_\alpha$ 的二次荧光效应较小.而且由于薄膜较薄,使 $\text{Cu } k_\alpha$ 对 $\text{Si } k_\alpha$ 的二次荧光产生的区域很小(比块状样品中 $\text{Cu } k_\alpha$ 对 $\text{Si } k_\alpha$ 的二次荧光产生区域小 1—2 数量级),在上述两条件下,可以不考虑薄膜中 $\text{Cu } k_\alpha$ 对 $\text{Si } k_\alpha$ 的二次标识荧光效应.

(2) 对于衬底的 $\text{Cl } k_\alpha$ 对薄膜中 $\text{Si } k_\alpha$ 的二次荧光效应曾采用文献[6]中的方法及文献[10]中的公式分别进行了估算,两者结果相近,对实验值的修正均为 1% 左右,我们也将忽略不计.

(3) 对于较薄的薄膜,它的连续谱的荧光远比块状样品为低,同时衬底 NaCl 的平均原子序数较低,所产生的连续谱荧光也较小,故对此没有做进一步的修正.

2. 由于采用迭代法同时测量成分和厚度,就统一考虑了成分和厚度在测量中的相互影响.本方法不需要采用纯元素的厚试样,同时由于利用了 X 射线能谱仪能快速记录全谱的特点,均采用两元素的谱线强度相对比值而不是每个谱线的绝对强度,因而可以放宽对束流稳定性等实验条件的限制.

3. 采用 NaCl 作为沉积薄膜的衬底,在对薄膜的观察和分析上有许多方便之处.比如易于制备透射电子显微镜所用的薄膜样品.目前,为测量准确还需要采用 NaCl 标样,并且要求膜不能太厚.随着无标样定量分析方法的改进,有可能从理论上直接计算出 $I_{\text{Na}}/I_{\text{Cl}}$,这样就可以不用 NaCl 标样而由一次实验便得到结果.

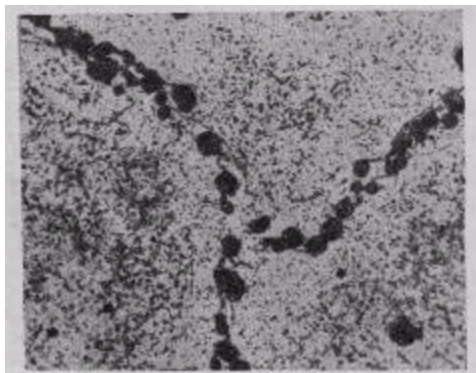


图5 Cu-Si 1# 热处理后在透射电子显微镜下的照片 (2400 $\times$)

4. 可以用此方法做为简便的手段来研究薄膜中有关厚度和成分变化的物理问题。例如我们曾利用此方法分析了 Cu-Si 合金薄膜经热处理后的状态。实验发现, 经热处理后, 薄膜表面呈网络状。透射电子显微镜的观察表明, 网络是由一系列厚度较厚的晶粒集团排列而成(图 5)。采用本方法测定了网络内的薄膜成分及厚度。结果表明, 网络内部的薄膜变薄, Si 含量略有增高(见表 2)。这些结果有助于我们对合金薄膜的热处理过程进行分析。

最后, 对北京大学电镜室陈淑华、张惠珍和北京重型机器厂实验室汪如一、李春月等同志在实验上的帮助表示感谢。

参 考 文 献

- [1] G. H. Cockett and C. D. Davis, *Brit. J. Appl. Phys.*, 14(1963), 813.
- [2] G. A. Hutchins, *The Electron Microprobe*, ds T. D. McKinley *et al.*, (1966), 390.
- [3] S. J. B. Reed, *Electron Microprobe Analysis*, Cambridge University Press, (1975), 326; 279.
- [4] G. W. Lorimer, S. A. Al-Salman, G. Cliff, *Developments in Electron Microscopy and Analysis*, (1977), 369.
- [5] D. Dužević, A. Bonefačić, *X-ray Spectrometry*, 7(3) (1978), 152.
- [6] 吴自勤、高巧君、葛森林, *物理学报*, 29, (1980), 485.
- [7] 薄膜工艺编译组, *薄膜工艺*, 科学出版社, 58页 (1972).
- [8] 王天泽, *物理*, 7 (1978), 210.
- [9] L. S. Birks, *Electron Probe Microanalysis*, (1971), 66.
- [10] M. G. C. Cox, G. Love, V. D. Scott, *J. Phys. D.*, 12, (1979), 1441.

SIMULTANEOUS MEASUREMENT OF THE CONSTITUENT AND THICKNESS OF THIN FILM BY X-RAY EDS

CHENG WAN-RONG GAO QIAO-JUN WU ZI-QIN

(Department of Physics, Peking University)

ABSTRACT

A new method which can simultaneously determine the constituent and thickness of the alloy films using the X-ray EDS has been developed. The constituent is determined by the ratios of the k_{α} intensities of elements in the film. The thickness of the film deposited on a NaCl substrate is measured by the attenuation of the ratios of Na k_{α} intensity/Cl k_{α} intensity. It is not necessary to use bulk standards of pure elements. This method has been applied to Cu-Si alloy films of different thickness deposited on NaCl substrate. Under various experimental conditions, the constituent and thickness data are determined satisfactorily.