

Н.И. Машин, Е.А. Черняева,
А.В. Ершов, А.А. Князева
(Нижний Новгород, Россия)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНОЙ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Cr/V РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Предложен способ определения массового коэффициента поглощения при рентгенофлуоресцентном анализе двухслойных тонкопленочных систем Cr/V на подложках из поликора. Используются простые в изготовлении унифицированные пленочные слои, получаемые нанесением хрома на подложки из пленки полимера. Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный метод, тонкая двухслойная пленка, поправочный коэффициент, массовый коэффициент поглощения, подложка из пленки полимера.

A method is proposed for the determination of mass absorption coefficient in the analysis of two-layer thin-film Cr/V systems on Polikor substrates by X-ray fluorescence spectrometry. Simply fabricated and unified film layers formed by applying chromium on polymer film substrates are used. Correction coefficients taking into account the attenuation of primary radiation of X-ray tube and analytical line of an element from the lower layer in the upper layer are calculated.

Keywords: X-ray fluorescence spectrometry, two-layer thin film, correction coefficient, mass absorption coefficient, polymer film substrate.

Тонкопленочные слои находят широкое применение в микроэлектронике, оптике, приборах для контроля и мониторинга окружающей природной среды и других областях науки и техники. Большинство практически важных свойств тонкопленочных систем – электрических, магнитных, оптических – зависят от состава и толщины пленочных слоев, поэтому при их получении и применении необходим аналитический контроль. Из известных физико-химических методов определения состава и толщины пленочных структур наиболее эффективен метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Ранее при исследовании двухслойных композиций [1–3] мы определяли массовые коэффициенты поглощения, учитывающие

ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитических линий элементов нижнего слоя в верхнем. При этом применяли весьма трудоемкий прием, заключающийся в нанесении второго слоя на однослойные однокомпонентные пленки. Полученные при этом двухслойные системы не могли использоваться в дальнейшем при исследовании других структур.

В настоящей работе при исследовании по расширению границ применимости РФА предложенный нами выше нетрадиционный подход применен для определения массового коэффициента поглощения, учитывающего ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое в двухслойных системах Cr/V на подложках из поликора. С этой целью использованы однослойные и однокомпонентные слои хрома (Cr/плм), полученные нанесением на подложку из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$. Определенные комбинации систем (плм/Cr)/(V/плк) существенно упрощают процесс определения массовых коэффициентов поглощения и расширяют возможности увеличения количества определяемых коэффициентов. Предлагаемый способ позволяет решить задачу значительного сокращения образцов сравнения (ОС), необходимых для расчета определяемых параметров. Кроме того, возможно их многократное использование при рентгенофлуоресцентных исследованиях, так как в процессе анализа слои хрома и ванадия, нанесенные на подложки из поликора и пленки полимера, не разрушаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проведены с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (Shimadzu, Япония). Оптимальные условия возбуждения, энергии основных линий K -серии и K_α -краев поглощения и поверхностные плотности тонких пленок V и Cr в ОС приведены в таблице. Площадь образца, облучаемая трубкой, составляла 0.8 см^2 .

**Поверхностная плотность элементов в ОС
и оптимальные условия работы спектрометра EDX-720***

Элемент	$m_{\text{ОС}}^{\text{проб}} \pm 0.9, \text{ мкг/см}^2$	Энергия, кэВ [4]		
		K_α	K_β	K_γ
Cr	287.9	5.412	5.947	5.989
V	296.5	4.950	5.428	5.464

*Рентгеновская трубка с Rh-анодом: $P = 50 \text{ Вт}$, $U = 30 \text{ кВ}$; детектор Si(Li), охлаждаемый жидким азотом; коллиматор 10 мм; атмосфера – воздух; время экспозиции 100 с.

В качестве ОС при построении градуировочных зависимостей (рисунок) использованы тонкие однокомпонентные пленки ванадия и хрома, нанесенные на подложки из поликора. Во вспомогательных системах тонкие слои хрома (< 500 нм) нанесены на пленку полимера толщиной 5 мкм. Пленки ванадия и хрома получены методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины [5] на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Давление остаточной атмосферы перед напылением 2×10^{-4} Па. Температура подложки в процессе напыления поддерживалась равной $50 \pm 5^\circ\text{C}$. Исходными материалами при этом служили мишени исследуемых элементов (степень чистоты не ниже 99.9%) в виде массивных образцов, которые использовали в дальнейшем при установлении относительных интенсивностей I_A^0/I_A^∞ . Поверхностные плотности исследуемых пленок m_A , как и пленок, служащих ОС, устанавливали гравиметрическим методом, взвешивая подложки из поликора до и после напыления пленки (весы ВЛР-20г с точностью ± 5 мкг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При построении градуировочных зависимостей (рисунок) применяли два комплекта, каждый из шести ОС исследуемого элемента, состоящих из тонких однокомпонентных пленок, напыленных на подложки из поликора. Первый из них, применяемый для проверки линейности градуировочных характеристик, представлен слоями с различной толщиной [5]: $m_{V/плк}^{грав}(1) = 65.9 - 296.5$ и $m_{Cr/плк}^{грав}(1) = 25.2 - 287.9$ мкг/см². Во-втором (таблица) – все ОС каждого элемента имели одинаковую поверхностную плотность. Расчеты относительной интенсивности для каждого образца из второго комплекта ($n = 10$, $P = 0.95$) показали, что они совпадают в пределах случайной погрешности. Это свидетельствует о высоком качестве ОС и дает возможность построить градуировочные зависимости по одному образцу каждого элемента исследуемого комплекта, имеющего максимально допустимую поверхностную плотность [6]. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительных интенсивностей флуоресценции K_α -линий ванадия и K_β -линий хрома от их поверхностных плотностей [7]:

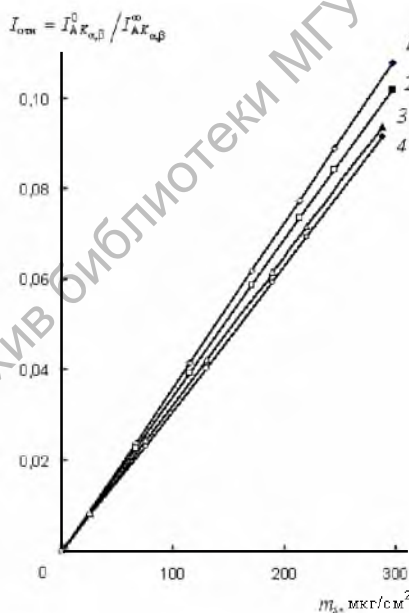
$$I_{отн} = I_{AK_{\alpha,\beta}}^0 / I_{AK_{\alpha,\beta}}^\infty = \alpha_{AK_{\alpha,\beta}}^A \times m_A, \quad (1)$$

где $\alpha_{AK_{\alpha,\beta}}^A = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{AK_{\alpha,\beta}}^A}{\sin\psi}$ – массовый коэффициент поглощения, определяемый по пленкам элемента А (V или Cr) с известной поверхностной плотностью; $\mu(\lambda)$ и $\mu_{AK_{\alpha,\beta}}^A$ – массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_α -линии вторичного излучения ванадия в ванадии и K_β -линии хрома в хромe; $\varphi = 60^\circ$ и $\psi = 45^\circ$ – углы падения

и выхода рентгеновских лучей в энергодисперсионном спектрометре EDX-720; $I_{AK_{\alpha,\beta}}^0$ и $I_{AK_{\alpha,\beta}}^\infty$ – интенсивности флуоресценции элемента А, зарегистрированные от тонкой пленки на подложке из поликора и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона).

В качестве аналитической линии при построении градуировочных зависимостей для пленок хрома использована K_β -линия хрома ($E_{K_\beta}^{Cr} = 5.947$ кэВ), так как на его K_α -линию ($E_{K_\alpha}^{Cr} = 5.412$ кэВ) накладывается K_β -линия ванадия ($E_{K_\beta}^V = 5.428$ кэВ). С использованием ОС (второй комплект) по соотношению (1) рассчитаны коэффициенты $\alpha_{VK_\alpha}^{V/плк}(1) = 362.9 \pm 0.2$ и $\alpha_{CrK_\alpha}^{Cr/плк}(2) = 325.4 \pm 0.6$ см²/г. Установлено, что присутствие пленки полимера на поверхности пленок V/плк и Cr/плк приводит к ослаблению K_α -линии ванадия и K_β -линии хрома и уменьшению этих коэффициентов: $\alpha_{VK_\alpha}^{плм/(V/плк)}(3) = 344.3 \pm 0.2$ и $\alpha_{CrK_\alpha}^{плм/(Cr/плк)}(4) = 319.0 \pm 0.6$ см²/г.

Поверхностные плотности вспомогательных пленок (Cr/плм), как и пленок, служащих ОС, найдены гравиметрическим методом с погрешностью ± 0.9 мкг/см².



Зависимости относительных интенсивностей K_α -линии ванадия и K_β -линии хрома для двух комплектов из шести ОС, имеющих одинаковые (маркер с заливкой) и разные (маркер без заливки) поверхностные плотности для систем: 1 – V/плк, 2 – плм/(V/плк), 3 – Cr/плк, 4 – плм/(Cr/плк)

Определение массового коэффициента поглощения $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$ в тонких двухслойных системах Cr/V на подложках из поликора. Рассчитаем массовый коэффициент поглощения $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$, учитывающий ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции атомов нижнего слоя из V в верхнем слое из Cr при РФА реальной двухслойной пленки Cr/V/плк с применением вспомогательной системы (плм/Cr)/(V/плк). Для данной системы массовый коэффициент поглощения $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$ входит в соотношение:

$$I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)} = I_{VK_\alpha}^{(V/плк)} \exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{плм} m_{плм}) \exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{Cr} m_{Cr}) = I_{VK_\alpha}^{(V/плк)} \exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{Cr} m_{Cr}), \quad (2)$$

где $I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)} = I_{VK_\alpha}^{(V/плк)} \exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{плм} m_{плм})$; $\alpha_{VK_\alpha}^{плм} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi} + \frac{\mu_{VK_\alpha}^{плм}}{\sin\psi}$; $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi} + \frac{\mu_{VK_\alpha}^{Cr}}{\sin\psi}$;

$I_{VK_\alpha}^{(V/плк)}$, $I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)}$ и $I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)}$ – интенсивности флуоресценции K_α -линии от пленки ванадия (V/плк) на подложке из поликора, а также при размещении на ней пленки полимера без слоя хрома и в его присутствии; $\mu(\lambda)$, $\mu_{VK_\alpha}^{плм}$ и $\mu_{VK_\alpha}^{Cr}$ – массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_α -линии вторичного излучения ванадия в полимере и хrome. Множитель $\exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{плм} m_{плм})$ характеризует ослабление K_α -линии ванадия в пленке полимера и для данного полимера имеет постоянную величину. Как видно из формулы (2), для определения толщины нижнего слоя из ванадия необходимо также расчет коэффициента $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}$:

$$\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}(\text{всп}) = \frac{\ln(I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)} / I_{VK_\alpha}^{(плм/Cr)/(V/плк)})}{m_{Cr}}. \quad (3)$$

Для упрощения расчетов учет величины $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}(\text{всп}) = \exp(-\alpha_{VK_\alpha}^{плм} m_{плм})$ осуществляется непосредственно в процессе облучения образца. С этой целью при измерении интенсивности флуоресценции K_α -линии ванадия образец (V/плк) размещается в кювете из комплекта прибора, входное окно которой закрывается пленкой из полимера. По соотношению (3) рассчитано усредненное значение коэффициента поглощения $\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}(\text{всп}) = 345 \pm 4 \text{ см}^2/\text{г}$, учитывающего ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции атомов нижнего слоя из V в верхних слоях из Cr разной толщины.

Для реальных пленок на подложках из поликора (Cr/V/плк), в которых слой хрома наносится непосредственно на пленки ванадия (V/плк), соотношение (3) имеет вид:

$$\alpha_{VK_\alpha}^{Cr}(\text{реал}) = \frac{\ln(I_{VK_\alpha}^{V/плк} / I_{VK_\alpha}^{Cr/V/плк})}{m_{Cr}}. \quad (4)$$

С его использованием для реальной двухслойной Cr/V/плк системы определено значение α_{VK}^{Cr} (реал) = 348 ± 4 см²/г, что в пределах случайной погрешности совпадает с результатом расчета α_{VK}^{Cr} (всп), приведенным выше для вспомогательной системы (плм/Cr)/(V/плк).

Таким образом, предлагаемый способ применения вспомогательных пленочных слоев Cr успешно использован для определения массовых коэффициентов поглощения α_{VK}^{Cr} в двухслойных системах Cr/V/плк, что свидетельствует о правомерности их привлечения при анализе реальных тонкопленочных систем. Важное преимущество применения унифицированных слоев по сравнению с традиционным подходом – существенно меньшая затратность технического обеспечения, а также возможность последующего многократного их использования при рентгенофлуоресцентном исследовании других V- и Cr-содержащих как многослойных, так и многокомпонентных тонкопленочных структур.

Литература:

1. Машин, Н.И. Рентгеноспектральное определение толщины двухслойных кремний-германиевых и германий-кремниевых покрытий на поликоре [Текст] / Н.И. Машин, Н.К. Рудневский, Ю.С. Калинин, А.И. Машин // Заводск. лаборатория. – 1990. – Т. 56. – № 12. – С. 34.
2. Беляева, Е.Е. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo [Текст] / Е.Е. Беляева, А.В. Ершов, А.И. Машин, Н.И. Машин, Н.К. Рудневский // Журн. аналит. химии. – 1998. – Т. 53, № 6. – С. 638.
3. Машин, Н.И. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Co/Ni-Cr [Текст] / Н.И. Машин, А.Н. Туманова, Н.К. Рудневский // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 6. – С. 651.
4. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. – М. : Наука, 1982. – 376 с.
5. Машин, Н.И. Рентгенофлуоресцентный метод определения массового коэффициента поглощения в двухслойных тонкопленочных системах V/Ge и Cr/Ge [Текст] / Н.И. Машин, Е.А. Черняева, А.Н. Туманова, А.А. Ершов // Неорган. материалы. – 2013. – Т. 49, № 4. – С. 372.
6. Машин, Н.И. Повышение точности рентгенофлуоресцентного анализа пленок Si_{1-x}Ge_x [Текст] / Н.И. Машин, А.А. Леонтьева, Р.В. Лебедева, А.Н. Туманова // Неорган. материалы. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 361.
7. Афонин, В.П. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 128.