

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

Е. А. Черняева, А. А. Князева, И. С. Кочеткова, Н. И. Машин*

УДК 543.422.8;539.216.2

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-668-673>

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,

Ниžний Новгород, Россия; e-mail: mashin@chem.unn.ru

(Поступила 25 мая 2022)

Предложен способ определения массового коэффициента поглощения при рентгенофлуоресцентном анализе двухслойных тонкопленочных систем Co/Cr на подложках из поликора с использованием простых в изготовлении унифицированных пленочных слоев, получаемых нанесением кобальта на подложки из пленки полимера. Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и интенсивности аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое.

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

X-ray fluorescence analysis procedure for determining a mass absorption coefficient in two-layer Co/Cr thin-film systems on polycor substrates has been proposed. Easy-to-make thin-film layers of sputtered cobalt on a polymer film substrate were used. Correction coefficients have been calculated that take into account the attenuation of the primary radiation of the X-ray tube and the absorption intensity of the analytical line of a bottom layer element in a top layer.

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

Введение. Тонкопленочные слои, широко применяемые для изготовления изделий микроэлектроники, оптики и других видов современной техники, обладают комплексом физико-химических свойств, которые определяют их функциональное назначение. В связи с этим в процессе получения и применения тонкопленочных слоев необходим аналитический контроль, так как большинство их практически важных свойств — магнитных, оптических, электрических и др. — зависит от состава и толщины пленочных структур. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — основной метод определения состава и толщины пленочных слоев. При этом наиболее эффективным способом, обеспечивающим достаточно высокую точность определения указанных параметров, является использование одноконтрастных образцов сравнения (ОС) элементов, входящих в состав исследуемых систем [1—3]. Однако в аналитической практике при РФА тонких пленок часто возникают трудности, связанные с отсутствием стандартного набора пленочных слоев, полностью идентичных исследуемым пленочным структурам [4, 5] и необходимых для нахождения массовых коэффициентов поглощения. Знание этих коэффициентов позволяет проводить учет эффектов ослабления интенсивности первичного излучения рентгеновской трубки, а также избирательного возбуждения и ослабления аналитических линий определяемых элементов. Однако точность их расчета существенно влияет на погрешность

DETERMINATION OF THE MASS ABSORPTION COEFFICIENT IN TWO-LAYER Co/Cr THIN-FILM SYSTEMS BY THE X-RAY FLUORESCENCE METHOD

E. A. Cherniaeva, A. A. Kniazeva, I. S. Kochetkova, N. I. Mashin* (N. I. Lobachevskii State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia; e-mail: mashin@chem.unn.ru)

определения толщины слоев исследуемых систем [6]. Следовательно, при рентгенофлуоресцентном исследовании тонких пленок в каждом конкретном случае необходимо достоверное определение массовых коэффициентов поглощения с использованием тонкопленочных слоев с известной поверхностной плотностью.

Ранее [7—9] при исследовании двухслойных композиций были определены массовые коэффициенты поглощения, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитических линий элементов нижнего слоя в верхнем. Применяли весьма трудоемкий прием, заключающийся в нанесении второго слоя на однослойные однокомпонентные пленки. Полученные при этом двухслойные системы не могли использоваться при исследовании других структур.

Применение унифицированных слоев с известной поверхностной плотностью, получаемых напылением элементов на подложку из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$, предложено в [10—12] для определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновской флуоресценции атомов нижнего слоя в верхнем в двухслойных системах на подложках из поликора [13]: Al_2O_3 (99.8 %), B_2O_3 (0.1 %), MgO (0.1 %).

В настоящей работе с целью расширения границ применимости РФА тонкопленочных объектов предложенный нами нетрадиционный подход — использование вспомогательных систем, сформированных из пленочных слоев, нанесенных на подложки из пленки полимера, — применен для определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновской флуоресценции в двухслойных системах Co/Cr на подложках из поликора.

Новизна заключается в формировании двухслойных (плм/ Co)/(Cr /плк) вспомогательных систем непосредственно перед исследованием путем последовательного размещения слоев хрома, напыленного на поликор (Cr /плк), и кобальта, нанесенного на пленку полимера (Co /плм). Это позволяет использовать при учете взаимного влияния элементов более простые в изготовлении однослойные пленки кобальта на полимере и хрома на поликоре с разной поверхностной плотностью и при их варьировании получать двухслойные системы с различной толщиной слоев. Предлагаемый способ дает возможность значительного сокращения числа ОС, необходимых для расчета определяемых параметров. Указанные выше разновидности пленочных слоев могут быть использованы в исследованиях других Cr - и Co -содержащих как многослойных, так и многокомпонентных структур.

Эксперимент. Для исследований использован энергодисперсионный анализатор EDX-720 (Shimadzu, Япония). Оптимальные условия возбуждения, энергии основных линий K -серии и K_α -краев поглощения и поверхностные плотности тонких пленок хрома и кобальта в ОС приведены в [12]. Во вспомогательных системах тонкие слои кобальта (<260 нм), как и пленки, служащие ОС, получены методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины [11] на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Исходным материалом служила мишень кобальта в виде массивного образца (степень чистоты не ниже 99.99 %). Следует отметить, что при расчете коэффициента поглощения как традиционным способом, так и с помощью унифицированных слоев необходимо использование пленочных покрытий, поверхностная плотность которых обеспечивает уровень ослабления интенсивности флуоресценции элементов нижнего слоя в верхнем, превышающий погрешность ее определения.

Результаты и их обсуждение. В [12] установлено, что для повышения точности РФА тонкопленочных слоев при построении градуировочных зависимостей (рис. 1) необходимо использовать комплект ОС с одинаковой поверхностной плотностью. Расчеты относительных интенсивностей для каждого образца для данного комплекта ($n = 10$, $P = 0.95$) показали их совпадение 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: $m_{Cr6/плк}^{грав} = 287.9$ и $m_{Co6/плк}^{грав} = 229.7$ мкг/см² для хрома и для кобальта. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительных интенсивностей флуоресценции K_α -линий хрома и кобальта от их поверхностных плотностей [14]:

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

где $\alpha_{AK_\alpha}^A = \mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu_{AK_\alpha}^A/\sin\psi$ — массовый коэффициент поглощения, определяемый по пленкам элемента A (Cr или Co) с известной поверхностной плотностью; $I_{AK_\alpha}^0$ и $I_{AK_\alpha}^\infty$ — интенсивности флуоресценции (табл. 1) элемента A , зарегистрированные от тонкой пленки на подложке из поликора и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона).

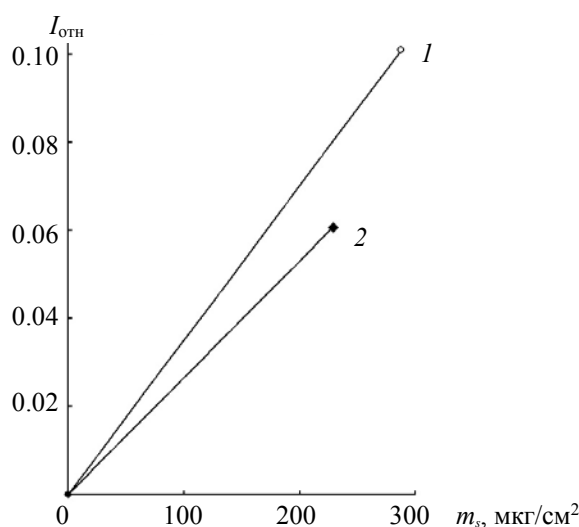


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей K_{α} -линий хрома и кобальта ($I_{\text{отн}} = I_{AK_{\alpha}}^0 / I_{AK_{\alpha}}^{\infty}$) от их поверхностной плотности для систем Cr/плк (1) и Co/плк (2)

Т а б л и ц а 1. Результаты расчета относительных интенсивностей флуоресценции K_{α} -линий хрома и кобальта для шести образцов сравнения

Cr	$m_{\text{Cr}}^{\text{грав}}, \text{мкг/см}^2$	25.2	71.8	117.0	163.4	259.9	287.9
	$I_{\text{Cr}K_{\alpha}}^0, \text{имп/с} \cdot \text{мкА}$	4.88	13.03	22.07	30.16	49.95	56.04
	$I_{\text{отн}} = I_{\text{Cr}K_{\alpha}}^0 / I_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\infty}$	0.0088	0.0235	0.0398	0.0544	0.0901	0.1011
Co	$m_{\text{Co}}^{\text{грав}}, \text{мкг/см}^2$	40.5	88.8	100.2	142.8	196.4	229.7
	$I_{\text{Co}K_{\alpha}}^0, \text{имп/с} \cdot \text{мкА}$	7.76	17.12	19.30	26.68	36.78	44.18
	$I_{\text{отн}} = I_{\text{Cr}K_{\alpha}}^0 / I_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\infty}$	0.0107	0.0236	0.0266	0.0368	0.0507	0.0609

П р и м е ч а н и е: $I_{\text{Cr}K_{\alpha}}^0 = 554.4 \text{ имп/с} \cdot \text{мкА}$ и $I_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\infty} = 725.4 \text{ имп/с} \cdot \text{мкА}$ — интенсивности флуоресценции массивного образца хрома и кобальта.

Массовые коэффициенты поглощения $\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr/плк}}$ и $\alpha_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co/плк}}$ состоят из двух слагаемых [15, 16] и в данном случае массовый коэффициент $\mu(\lambda)$ учитывает поглощение первичного излучения рентгеновской трубки. Коэффициенты $\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr/плк}}$ и $\alpha_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co/плк}}$ зависят от используемой модели рентгеновского анализатора, материала анода рентгеновской трубки и режима ее работы, а также углов падения $\varphi = 60^\circ$ и выхода $\psi = 45^\circ$ рентгеновских лучей. Второй коэффициент $\mu_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr}} = 90.4 \text{ см}^2/\text{г}$ (или $\mu_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co}} = 65.3 \text{ см}^2/\text{г}$) [17] составляет лишь часть массового коэффициента и отражает процессы, характеризующиеся коэффициентом ослабления K_{α} -линии хрома в хrome и кобальта в кобальте.

Согласно (1), коэффициенты $\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr/плк}}$ и $\alpha_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co/плк}}$ численно равны тангенсу угла наклона градуировочных зависимостей. При их расчете использован метод наименьших квадратов, который позволяет найти как $\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr/плк}}$ и $\alpha_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co/плк}}$, так и их погрешности ($\Delta\alpha_{\text{Cr}K_{\alpha}}^{\text{Cr/плк}}$ и $\Delta\alpha_{\text{Co}K_{\alpha}}^{\text{Co/плк}}$). Установлено, что погрешность определения этих коэффициентов (табл. 2) меньше при использовании комплекта, в котором все шесть ОС имеют одинаковую максимально допустимую поверхностную плотность ($m_{\text{Cr/плк}}^{\text{грав}} = 287.9$ и $m_{\text{Co/плк}}^{\text{грав}} = 229.7 \text{ мкг/см}^2$). Эти коэффициенты и применяли при расчетах поверхностных плотностей исследуемых пленок.

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты $\alpha_{AK_\alpha}^A \pm \Delta\alpha_{AK_\alpha}^A$ (см²/г) для двух комплектов образцов сравнения

Комплект	Cr	Co
С разной m_s	348±4	262±3
С одинаковой m_s	351.2±0.2	265.3±0.3

Примечание: $n = 6$, $P = 0.95$.

Отметим, что основной вклад в погрешности $\Delta\alpha_{CrK_\alpha}^{Cr/плк}$ и $\Delta\alpha_{CoK_\alpha}^{Co/плк}$ вносят тонкие пленки с малой поверхностной плотностью (рис. 2) и большим относительным стандартным отклонением S_r ($n = 21$), поэтому при расчете коэффициентов $\alpha_{AK_\alpha}^A \pm \Delta\alpha_{AK_\alpha}^A$ следует использовать тонкие пленки с максимально допустимой поверхностной плотностью. Указанная зависимость представляет собой монотонную убывающую функцию при росте поверхностной плотности тонких пленок. По данным метрологической обработки, интенсивность флуоресценции K_α -линий для шести тонких пленок хрома и кобальта в интервалах $m_{(Cr1-Cr6)/плк}^{грав} = 25.2\text{—}287.9$ и $m_{(Co1-Co6)/плк}^{грав} = 40.5\text{—}229.7$ мкг/см² составляет $S_r = 0.0051\text{—}0.0021$ по CrK_α -линии и $S_r = 0.0045\text{—}0.0022$ по CoK_α -линии. Присутствие пленки полимера на поверхности пленок $Cr/плк$ и $Co/плк$ приводит к ослаблению интенсивности K_α -линий хрома и кобальта и уменьшению этих коэффициентов: $\alpha_{CrK_\alpha}^{плм/(Cr6/плк)} = 345.2 \pm 0.2$ и $\alpha_{CoK_\alpha}^{плм/(Co6/плк)} = 261.3 \pm 0.3$ см²/г.

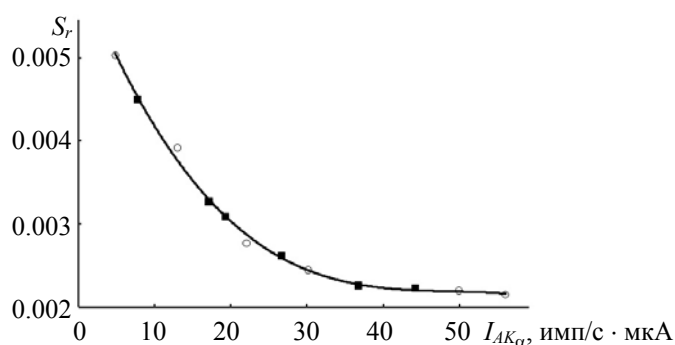


Рис. 2. Зависимость относительного стандартного отклонения от интенсивности флуоресценции K_α -линий хрома и кобальта для шести тонких пленок хрома (○) и кобальта (■)

При рассмотрении особенностей процессов излучения и поглощения в исследуемых пленочных слоях обнаружено, что при их облучении первичным рентгеновским пучком одновременно возбуждается флуоресцентное излучение как слоя покрытия, так и подложек. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав алюмооксидной керамики типа поликор, используемой в качестве подложки, не влияет на флуоресценцию верхних слоев, однако приводит к возрастанию фона. Пленка из полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$, служащая подложкой для кобальта, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоев тонких пленок и их флуоресценцией, но несколько ослабляет интенсивность их аналитических линий.

Определение массового коэффициента поглощения $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ в тонких двухслойных вспомогательных системах (плм/Co)/(Cr/плк). Флуоресцентное излучение нижнего слоя их хрома, проходя через систему (плм/Co), ослабляется как тонкой пленкой кобальта, так и подложкой из полимера. В связи с этим массовый коэффициент поглощения $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ входит в соотношения вида [11]:

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

$$I_{CrK_\alpha}^{плм/(Cr/плк)} = I_{CrK_\alpha}^{Cr/плк} \exp(-\alpha_{CrK_\alpha}^{плм} m_{плм}), \quad \alpha_{CrK_\alpha}^{плм} = \mu(\lambda) / \sin\varphi + \mu_{CrK_\alpha}^{плм} / \sin\psi,$$

$$\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} = \mu(\lambda) / \sin\varphi + \mu_{CrK_\alpha}^{Co} / \sin\psi,$$

где $I_{CrK_\alpha}^{(Cr/плк)}$, $I_{CrK_\alpha}^{плм/(Cr/плк)}$ и $I_{CrK_\alpha}^{(плм/Co)/(Cr/плк)}$ — интенсивности флуоресценции K_α -линии Cr для пленки хрома на подложке из поликора (Cr/плк), а также при размещении на ней пленки полимера без слоя кобальта и в его присутствии соответственно; $\mu(\lambda)$, $\mu_{CrK_\alpha}^{плм}$ и $\mu_{CrK_\alpha}^{Co}$ — массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_α -линии вторичного излучения хрома в полимере и кобальте соответственно.

Массовый коэффициент поглощения $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ в двухслойной системе состоит из двух слагаемых [16, 17]: $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} = \mu(\lambda) / \sin\varphi + \mu_{CrK_\alpha}^{Co} / \sin\psi$. В данном соотношении массовый коэффициент $\mu(\lambda)$ учитывает поглощение первичного излучения рентгеновской трубки. Величина $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ зависит от модели рентгеновского анализатора, материала анода рентгеновской трубки и режима ее работы, а также углов падения φ и выхода ψ рентгеновских лучей. Второй коэффициент $\mu_{CrK_\alpha}^{Co} = 127 \text{ см}^2/\text{г}$ [17] составляет лишь часть массового коэффициента $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ и отражает процессы, характеризующиеся коэффициентом ослабления K_α -линии хрома в верхнем слое из кобальта.

Множитель $\exp(-\alpha_{CrK_\alpha}^{плм} m_{плм})$ учитывает ослабление интенсивности K_α -линии хрома в пленке полимера и для данного полимера имеет постоянную величину. Как видно из (2), для определения толщины нижнего слоя из хрома необходим также расчет коэффициента

$$\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} (\text{всп}) = \frac{\ln \left(I_{CrK_\alpha}^{плм/(Cr/плк)} / I_{CrK_\alpha}^{(плм/Co)/(Cr/плк)} \right)}{m_{Co}}. \quad (3)$$

Для упрощения расчетов величину $\exp(-\alpha_{CrK_\alpha}^{плм} m_{плм})$ учитывали непосредственно в процессе облучения образца. С этой целью при измерении интенсивности флуоресценции K_α -линии хрома образец Cr/плк размещали в кювете из комплекта прибора, входное окно которой закрывали пленкой из полимера. По соотношению (3) рассчитано усредненное значение коэффициента поглощения $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} (\text{всп}) = 353 \pm 4 \text{ см}^2/\text{г}$, учитывающего ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции атомов нижнего слоя из хрома в верхних слоях из кобальта разной толщины.

Для реальных пленок на подложках из поликора Co/Cr/плк, в которых слои кобальта наносятся непосредственно на пленки хрома Cr/плк, соотношение (3) имеет вид:

$$\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} (\text{реал}) = \frac{\ln \left(I_{CrK_\alpha}^{Cr/плк} / I_{CrK_\alpha}^{Co/Cr/плк} \right)}{m_{Cr}}. \quad (4)$$

По формуле (4) для реальной двухслойной Co/Cr/плк системы определено $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} (\text{реал}) = 356 \pm 4 \text{ см}^2/\text{г}$, что в пределах случайной погрешности совпадает со значением $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co} (\text{всп})$, приведенным выше для вспомогательной системы (плм/Co)/(Cr/плк).

Закключение. Предлагаемый способ нанесения вспомогательных пленочных слоев кобальта на пленку из полимера успешно использован при определении массового коэффициента поглощения K_α -линии хрома в кобальте $\alpha_{CrK_\alpha}^{Co}$ в двухслойной системе Co/Cr/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 Cr- и Co-содержащих многослойных и многокомпонентных тонкопленочных структур.

[1] Ю. А. Игнатова, А. Н. Еритенко, А. Г. Ревенко, А. Л. Цветянский. Аналитика и контроль, **15**, № 2 (2011) 126—140

[2] В. Р. Дарашкевич, Б. А. Малюков, Г. М. Туровская. Журн. аналит. химии, **34**, № 1 (1979) 138—141

- [3] **B. Kanrar, K. Sanyal, N. L. Misra, S. K. Aggarwal.** Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **101** (2015) 130—133
- [4] **P. Jonnard, H. Maury, J.-M. Andre.** X-Ray Spectrom., **36** (2007) 72—75
- [5] **K. Nygård, K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Jalas, J.-P. Ruottinen.** X-Ray Spectrom., **33** (2004) 354—359
- [6] **В. Я. Борходоев.** Журн. аналит. химии, **53**, № 6 (1998) 571—577
- [7] **Н. И. Машин, Н. К. Рудневский, Ю. С. Калинин, А. И. Машин.** Зав. лаб., **56**, № 12 (1990) 34—36
- [8] **Е. Е. Беляева, А. В. Ершов, А. И. Машин, Н. И. Машин, Н. К. Рудневский.** Журн. аналит. химии, **53**, № 6 (1998) 638—640 [E. E. Belyaeva, A. V. Ershov, A. I. Mashin, N. I. Mashin, N. K. Rudnevskii. J. Anal. Chem., **53** (1998) 561—563]
- [9] **Н. И. Машин, А. Н. Туманова, Н. К. Рудневский.** Журн. аналит. химии, **56**, № 6 (2001) 651—654 [N. I. Mashin, A. N. Tumanova, N. K. Rudnevskii. J. Anal. Chem., **56** (2001) 581—584]
- [10] **Н. И. Машин, Р. В. Лебедева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов.** Журн. прикл. спектр., **79**, № 2 (2012) 328—332 [N. I. Mashin, R. V. Lebedeva, A. N. Tumanova, A. A. Ershov. J. Appl. Spectr., **79** (2012) 307—311]
- [11] **Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов.** Неорг. матер., **49**, № 12 (2013) 1294—1299
- [12] **Е. А. Черняева, А. А. Князева, Е. О. Зими́на, И. С. Белякова, Н. И. Машин.** Журн. прикл. спектр., **86**, № 6 (2019) 936—941 [E. A. Cherniaeva, A. A. Kniazeva, E. O. Zimina, I. S. Belyakova, N. I. Mashin. J. Appl. Spectr., **86** (2019) 1048—1052]
- [13] **А. С. Березин, О. Р. Мочалкина.** Технология и конструирование интегральных микросхем, Москва, Радио и связь (1983) 84—86
- [14] **В. П. Афонин, Н. И. Комяк, В. П. Николаев, Р. И. Плотников.** Рентгенофлуоресцентный анализ, Новосибирск, Наука (1991) 128—129
- [15] **Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, Москва, Химия (1982) 97
- [16] **В. Р. Дарашкевич, Б. А. Малюков.** Зав. лаб., **46**, № 6 (1980) 512—513
- [17] **М. А. Блохин, И. Г. Швейцер.** Рентгеноспектральный справочник, Москва, Наука (1982)