

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

Е. А. Черняева, А. А. Князева, Е. О. Зими́на,
И. С. Белякова, Н. И. Машин*

УДК 543.422.8;539.216.2

Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского,

603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, Россия; e-mail: mashin@chem.unn.ru

(Поступила 18 июля 2019)

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

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

XFA procedure to determine a mass absorption coefficient in Cr/Co two-layer systems has been proposed. The procedure uses easy-to-make thin-film layers of sputtered chromium on a polymer film substrate. Correction coefficients have been calculated that take into account the absorption of primary radiation of the X-ray tube and the absorption intensities of the analytical lines of a lower layer element in an upper layer.

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

Введение. Тонкопленочные проводящие материалы должны обладать высокой электропроводностью, хорошей адгезией к подложке, способностью к сварке или пайке, химической инертностью [1]. Для получения систем, обладающих всей совокупностью необходимых свойств, часто используются многослойные композиции. Каждый их слоев должен иметь определенный химический состав и толщину, которые зависят от способов и технологического процесса изготовления пленок. Среди известных физико-химических методов определения состава и толщины пленочных структур наиболее эффективен метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Одно из его важнейших преимуществ — неразрушаемость образца во время проведения анализа, что обеспечивает возможность определения поверхностной плотности слоев многослойных пленок за счет многократного измерения аналитического сигнала, а также последующего применения при рентгенофлуоресцентном исследовании аналогичных пленочных слоев. Другие достоинства РФА — экспрессность, многоэлементность и достаточно высокая точность. Основная трудность, ограничивающая применение данного метода для анализа пленочных систем — отсутствие специфического стандартного набора пленочных слоев [2—6], 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 определения как концен-

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

E. A. Cherniaeva, A. A. Knyazeva, E. O. Zimina, I. S. Belyakova, N. I. Mashin* (N. I. Lobachevskii Nizhni Novgorod State University, 23 bldg. 5 Gagarin Prosp., Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: mashin@chem.unn.ru)

траций элементов, так и толщины слоев исследуемых систем. Так, сопоставление массовых коэффициентов ослабления по девяти наиболее полным источникам показало [7], что данные характеризуются значительным разбросом, особенно в случае легких элементов. Следовательно, при рентгенофлуоресцентном исследовании тонких пленок в каждом конкретном случае необходимо их достоверное определение с использованием тонкопленочных слоев с известной поверхностной плотностью.

Ранее при исследовании двухслойных композиций [8—10] были определены массовые коэффициенты поглощения, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитических линий элементов нижнего слоя в верхнем. При этом применен 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.

Применение унифицированных слоев с известной поверхностной плотностью, получаемых напылением элементов на подложку из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$, предложено ранее [11, 12] для определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновской флуоресценции атомов германия (нижний слой) в Ti, Ni, V или Cr (верхний слой) в двухслойных системах на подложках из поликора [1]: Al_2O_3 (99.8 %), B_2O_3 (0.1 %), MgO (0.1 %). При этом сочетание слоев германия на поликоре и Ti, Ni, V или Cr, напыленных на пленку полимера, при их определенном размещении позволяло сформировать композиции, идентичные системам двухслойных пленочных структур, подлежащих анализу.

В настоящей работе для расширения границ применимости РФА тонкопленочных объектов предложенный нами выше 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 Cr/Co на подложках из поликора. Для этого использованы простые в изготовлении унифицированные однослойные и однокомпонентные слои хрома на подложке из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$. Определенное сочетание слоев кобальта на поликоре и хрома на пленке полимера при их последовательном размещении в специальном держателе позволяет сформировать композиции двухслойных пленочных структур, идентичных подлежащим анализу системам. Определенные комбинации данных систем существенно упрощают определение массовых коэффициентов поглощения и расширяют возможности увеличения количества определяемых коэффициентов. Предлагаемый способ позволяет значительно сократить количество образцов сравнения (ОС), необходимых для расчета определяемых параметров. Следует отметить, что указанные выше разновидности пленочных слоев могут быть использованы и в дальнейших исследованиях других Cr- и Co-содержащих как многослойных, так и многокомпонентных структур.

Новизна заключается в формировании двухслойных вспомогательных систем (плм/Cr)/(Co/плк) непосредственно перед исследованием путем последовательного размещения слоев кобальта, напыленного на поликор (Co/плк), и хрома, нанесенного на пленку полимера (Cr/плм). Это дает возможность использовать при учете взаимного влияния элементов более простые в изготовлении однослойные пленки хрома на полимере и кобальта на поликоре с разной поверхностной плотностью и при их варьировании получать двухслойные системы с различной толщиной слоев. Предлагаемый способ позволяет решить задачу значительного сокращения количества ОС, необходимых для расчета. Кроме того, возможно их многократное использование при рентгенофлуоресцентных исследованиях, так как при анализе слои материала, нанесенные на подложки из поликора и пленки полимера, не разрушаются.

Эксперимент. 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 хрома и кобальта в ОС приведены в табл. 1. Облучаемая площадь образца 0.8 см^2 .

Т а б л и ц а 1. Поверхностная плотность элементов в ОС и оптимальные условия работы спектрометра EDX-720*

Элемент	$m_{OC}^{грав} \pm 0.9, \text{ мкг/см}^2$	Энергия, кэВ [13]		
		K_α	K_β	K_γ
Cr	25.2—287.9	5.412	5.947	5.989
Co	40.5—229.7	6.925	7.650	7.710

*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.

Подготовка образцов сравнения и вспомогательной системы. В качестве ОС при построении градуировочных зависимостей (рис. 1) использованы тонкие однокомпонентные пленки хрома и кобальта, нанесенные на подложки из поликора. Во вспомогательных системах тонкие слои хрома (<400 нм) нанесены на пленку полимера толщиной 5 мкм. Пленки кобальта и хрома получены методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины [12] на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Давление остаточной атмосферы перед напылением $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Предварительное обезгаживание подложек перед напылением проводилось при температуре 160 ± 5 °С в течение 30 мин. В процессе напыления температура подложки поддерживалась 50 ± 5 °С. Исходными материалами служили мишени исследуемых элементов (степень чистоты не ниже 99.99 %) в виде массивных образцов, которые использованы в дальнейшем при установлении относительных интенсивностей. Поверхностные плотности исследуемых пленок m_s , как и пленок, служащих ОС, определены гравиметрическим методом — взвешиванием подложек из поликора $m^{\text{грав}}$ до и после напыления пленки (весы ВЛР-20г с точностью ± 5 мкг). Для исключения погрешности, связанной с различием масс подложки и напыляемой пленки, использован метод “компенсации” [9]. Следует отметить, что при расчете коэффициента поглощения как традиционным способом, так и с применением унифицированных слоев необходимо использовать пленочные покрытия, поверхностная плотность которых обеспечивает уровень ослабления интенсивности флуоресценции элементов нижнего слоя в верхнем, превышающий погрешность ее определения.

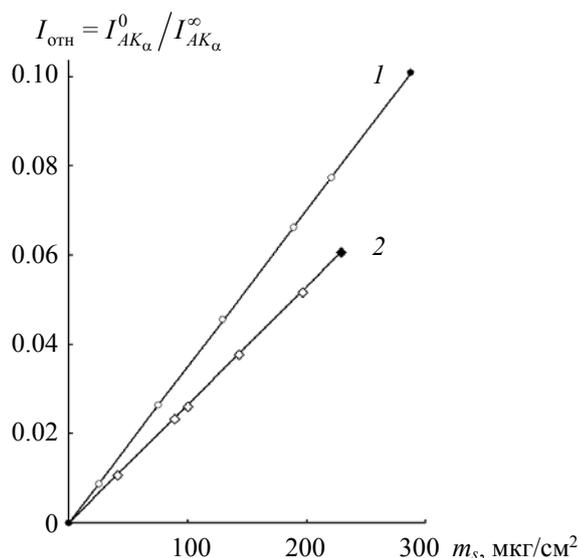


Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей K_{α} -линий хрома и кобальта для двух комплектов из шести ОС, имеющих одинаковые (\blacklozenge , \bullet) и разные (\diamond , \circ) поверхностные плотности для систем Cr/плк (1) и Co/плк (2)

Результаты и их обсуждение. Для повышения точности РФА тонкопленочных слоев при построении градуировочных зависимостей (рис. 1) взяты 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 различной толщины [12]: $m_{\text{Cr1-Cr6}/\text{плк}}^{\text{грав}} = 25.2 - 287.9$ мкг/см² и $m_{\text{Co1-Co6}/\text{плк}}^{\text{грав}} = 40.5 - 229.7$ мкг/см². Во втором комплекте все ОС каждого элемента имели одинаковую [14] поверхностную плотность $m_{\text{Cr6}/\text{плк}}^{\text{грав}} = 287.9$ и $m_{\text{Co6}/\text{плк}}^{\text{грав}} = 229.7$ мкг/см². Расчеты относительной интенсивности для каждого образца из второго комплекта ($n = 10$, $P = 0.95$) показывают 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. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительных интенсивностей флуоресценции K_{α} -линий хрома и кобальта от их поверхностных плотностей [15]:

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

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; $\mu(\lambda)$ и $\mu_{AK_\alpha}^A$ — массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_α -линии вторичного излучения хрома в хrome и кобальта в кобальте; $\varphi = 60^\circ$ и $\psi = 45^\circ$ — углы падения и выхода рентгеновских лучей в энергодисперсионном спектрометре EDX-720; $I_{AK_\alpha}^0$ и $I_{AK_\alpha}^\infty$ — интенсивности флуоресценции элемента A , зарегистрированные от тонкой пленки на подложке из поликора и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона).

С использованием второго комплекта ОС ($m_{\text{Cr6/плк}}^{\text{грав}} = 287.9$ и $m_{\text{Co6/плк}}^{\text{грав}} = 229.7$ мкг/см²) по соотношению (1) рассчитаны коэффициенты $\alpha_{\text{Cr}K_\alpha}^{\text{Cr6/плк}} = 351.2 \pm 0.2$ и $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Co6/плк}} = 265.3 \pm 0.3$ см²/г. Установлено, что 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: $\alpha_{\text{Cr}K_\alpha}^{\text{плм(Cr6/плк)}} = 345.2 \pm 0.2$ и $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм(Co6/плк)}} = 261.3 \pm 0.3$ см²/г.

Рассмотрение особенностей процессов излучения и поглощения в исследуемых пленочных слоях показывает, 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 [1], используемой в качестве подложки, не влияет на флуоресценцию верхних слоев, но приводит к возрастанию фона. Пленка из полимера [(C₁₀H₈O₄)_n], служащая подложкой для хрома, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоев тонких пленок и их флуоресценцией, однако несколько ослабляет интенсивность их аналитических линий.

Определение массового коэффициента поглощения $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$ в тонких двухслойных вспомогательных системах (плм/Cr)/(Co/плк). Рассчитаем массовый коэффициент поглощения $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$, учитывая ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и интенсивности флуоресценции атомов нижнего слоя из кобальта в верхнем слое из хрома при РФА реальной двухслойной пленки Cr/Co/плк с применением вспомогательной системы (плм/Cr)/(Co/плк). Для данной системы массовый коэффициент поглощения $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$ входит в соотношения:

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

где $I_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}/(\text{Co/плк})} = I_{\text{Co}K_\alpha}^{(\text{Co/плк})} \exp(-\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}} m_{\text{плм}})$; $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}}}{\sin\psi}$; $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}}{\sin\psi}$;

$I_{\text{Co}K_\alpha}^{(\text{Co/плк})}$, $I_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}/(\text{Co/плк})}$ и $I_{\text{Co}K_\alpha}^{(\text{плм/Cr})/(\text{Co/плк})}$ — интенсивности флуоресценции K_α -линии от пленки кобальта Co/плк на подложке из поликора, а также при размещении на ней пленки полимера без слоя хрома и в его присутствии; $\mu(\lambda)$, $\mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{плм}}$ и $\mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$ — массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_α -линии вторичного излучения кобальта в полимере и хrome соответственно. Массовый коэффициент поглощения $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$ в двухслойной системе состоит из двух слагаемых [16, 17]: $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}} = \mu(\lambda) / \sin\varphi + \mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}} / \sin\psi$, где массовый коэффициент $\mu(\lambda)$ учитывает поглощение первичного излучения рентгеновской трубки. Величина $\alpha_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}}$ зависит от используемой модели рентгеновского анализатора, материала анода рентгеновской трубки и режима ее работы, а также углов падения (φ) и выхода (ψ) рентгеновских лучей. Второй коэффициент $\mu_{\text{Co}K_\alpha}^{\text{Cr}} = 376$ см²/г [13]

составляет лишь часть массового коэффициента $\alpha_{\text{CoK}\alpha}^{\text{Cr}}$ и отражает процессы, характеризующиеся коэффициентом ослабления K_α -линии кобальта в верхнем слое из хрома.

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

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

Для упрощения расчетов $\exp(-\alpha_{\text{CoK}\alpha}^{\text{плм}} m_{\text{плм}})$ учитывали непосредственно в процессе облучения образца. С этой целью при измерении интенсивности флуоресценции K_α -линии кобальта образец Со/плк размещается в кювете из комплекта прибора, входное окно которой закрывается пленкой из полимера. По соотношению (3) рассчитано усредненное значение коэффициента поглощения $\alpha_{\text{CoK}\alpha}^{\text{Cr}} (\text{всп}) = 639 \pm 5 \text{ см}^2/\text{г}$, учитывающего ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции атомов нижнего слоя из кобальта в верхних слоях из хрома разной толщины.

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

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

С его использованием для реальной двухслойной системы Cr/Со/плк определено $\alpha_{\text{CoK}\alpha}^{\text{Cr}} (\text{реал}) = 641 \pm 5 \text{ см}^2/\text{г}$, что в пределах случайной погрешности совпадает с приведенным выше результатом расчета для вспомогательной системы (плм/Cr)/(Со/плк).

Заключение. Предлагаемый способ нанесения вспомогательных пленочных слоев хрома на пленку из полимера успешно использован для определения массовых коэффициентов поглощения $\alpha_{\text{CoK}\alpha}^{\text{Cr}}$ в двухслойных системах Cr/Со/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 Со- и Cr-содержащих как многослойных, так и многокомпонентных тонкопленочных структур.

Работа выполнена по заданию № 4.8337.2017/БЧ на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

- [1] А. С. Березин, О. Р. Мочалкина. Технология и конструирование интегральных микросхем, Москва, Радио и связь (1983) 84—86
- [2] Ю. А. Игнатова, А. Н. Еритенко, А. Г. Ревенко, А. Л. Цветянский. Аналитика и контроль, **15**, № 2 (2011) 126—140
- [3] В. Р. Дарашкевич, Б. А. Малюков, Г. М. Туровская. Журн. аналит. химии, **34**, № 1 (1979) 138—141
- [4] B. Kanrar, K. Sanyal, N. L. Misra, S. K. Aggarwal. Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc., **101** (2015) 130—133
- [5] P. Jonnard, H. Maury, J.-M. Andre. X-Ray Spectrom., **36** (2007) 72—75
- [6] K. Nygård, K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Jalas, J.-P. Ruottinen. X-Ray Spectrom., **33** (2004) 354—359
- [7] В. Я. Борходоев. Журн. аналит. химии, **53**, № 6 (1998) 571—577

- [8] **Н. И. Машин, Н. К. Рудневский, Ю. С. Калинин, А. И. Машин.** Зав. лаб., **56**, № 12 (1990) 34—36
- [9] **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. Analyt. Chem., **53** (1998) 561—563]
- [10] **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. Analyt. Chem., **56** (2001) 581—584]
- [11] **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]
- [12] **Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов.** Неорг. матер., **49**, № 12 (2013) 1294—1299
- [13] **М. А. Блохин, И. Г. Швейцер.** Рентгеноспектральный справочник, Москва, Наука (1982) 94
- [14] **Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова.** Неорг. матер., **51**, № 1 (2015) 44—48
- [15] **В. П. Афонин, Н. И. Комяк, В. П. Николаев, Р. И. Плотников.** Рентгенофлуоресцентный анализ, Новосибирск, Наука (1991) 128—129
- [16] **Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова.** Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, Москва, Химия (1982) 97
- [17] **В. Р. Дарашкевич, Б. А. Малюков.** Зав. лаб., **46**, № 6 (1980) 512—513