РАЗДЕЛ X. ХИМИЯ

Машин Н.И., Черняева Е.А., Туманова А.Н., Беликов А.А.

Рентгенофлуоресцентное определение поверхностной плотности тонких пленок хрома по образцам сравнения элементов с близкими атомными номерами

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
(Россия, Нижний Новгород)*

doi: 10.18411/lj-30-11-2017-30

idsp: 000001:lj-30-11-2017-30

Аннотация

При рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности тонких пленок хрома исследована возможность использования подхода, основанного на применении образцов сравнения элементов с близкими атомными номерами. Показано, что предлагаемый способ диагностики позволяет с достаточно высокой точностью определять их поверхностную плотность.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, поверхностная плотность пленки, элементы с близкими атомными номерами, подложка из поликора.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) в настоящее время является лидирующим методом при определении состава и толщины пленочных слоев. При этом наиболее эффективный способ, обеспечивающий достаточно высокую точность определения указанных параметров, – использование однокомпонентных образцов сравнения (ОС) элементов, входящих в состав исследуемых систем [1–3]. Основной трудностью, ограничивающей применение данного метода для анализа тонких пленок, является отсутствие специфического стандартного набора пленочных слоев, полностью идентичных исследуемым структурам.

Для решения данной проблемы М. Вендтом [4] исследована возможность применения подхода, основанного на том, что в отсутствие ОС элемента с атомным номером Z можно использовать ОС элементов с близкими атомными номерами. Этот подход базируется на допущении, что при одинаковых условиях эксперимента интенсивность флуоресценции I от тонкого одноэлементного слоя, отнесенной к его поверхностной плотности m_s , является непрерывной функцией номера Z элемента покрытия [5]. В связи со значительными экспериментальными трудностями при изготовлении ОС этот прием был использован при определении концентрации аргона [6] в тонких (≤ 2 мкм) слоях SiO_2 и поверхностной плотности сурьмы в пленках (≤ 5 мкм) Sb-S-Ge-Te [2].

Недостатком методик, разработанных в указанных работах, является отсутствие данных, подтверждающих правильность определения устанавливаемых параметров. Для исследования потенциальных возможностей более широкого практического применения указанного подхода последний использован нами при рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности тонких пленок хрома (< 200 нм) с применением ОС элементов с близкими им атомными номерами. Для обеспечения правильности экспериментальных данных использованы тонкопленочные слои элементов ^{22}Ti , ^{23}V , ^{24}Cr , ^{25}Mn , ^{26}Fe , ^{27}Co и ^{28}Ni с известной поверхностной плотностью, нанесенные на подложку из поликора.

Исследования проводили с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (Shimadzu, Япония). Оптимальные условия возбуждения, энергии основных линий К-серии и K α -краев поглощения и поверхностные плотности тонких пленок элементов в ОС приведены в табл. 1. Площадь образца, облучаемая трубкой, составляла 0.8 см².

Таблица 1.

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

Элемент	$m_{\text{ОС}}^{\text{грав}} \pm 0.9$, мкг/см ²			Длина волны [7], нм		
	1	2	3	K α	K β	K γ
Ti	37.7	69.7	116.4	0.2749	0.2514	0.2497
V	65.9	82.4	103.9	0.2504	0.2284	0.2269
Cr	25.2	78.3	137.6	0.2290	0.2084	0.2070
Mn	45.4	77.1	112.7	0.2102	0.1910	0.1896
Fe	35.5	69.6	119.6	0.1936	0.1757	0.1743
Co	40.5	88.8	100.2	0.1789	0.1621	0.1608
Ni	27.4	75.3	118.0	0.1658	0.1500	0.1488

*Рентгеновская трубка с Rh-анодом: $P = 50$ Вт, $U = 25$ кВ; детектор Si(Li), охлаждаемый жидким азотом; коллиматор 10 мм; атмосфера – воздух; время экспозиции 100 с.

Рассмотрение литературных данных [8] показывает, что при некоторых Z зависимость $I/\text{ms} = f(Z)$ имеет разрывы. Это происходит в тех случаях, когда длина волны λ_i эмиссионной линии возбуждающего излучения рентгеновской трубки располагается между соответствующими длинами волн краев поглощения химических элементов с атомными номерами Z и $Z+1$:

$$\lambda_q^Z > \lambda_i > \lambda_q^{Z+1}. \quad (1)$$

Проведенный нами анализ расположения длин волн основных линий К- и L-серий рентгеновской трубки и K α -краев поглощения элементов от 22Ti до 28Ni показал, что возбуждающее рентгеновское излучение трубки с родиевым анодом не содержит эмиссионных линий в интервале от $28\lambda_q = 0.1488$ нм до $22\lambda_q = 0.2497$ нм. В связи с этим для рассматриваемого интервала атомных номеров Z зависимость интенсивности флуоресценции от тонкого одноэлементного слоя, отнесенной к его поверхностной плотности, является непрерывной функцией номера Z элемента покрытия. Последнее свидетельствует о правомерности привлечения отмеченного выше подхода при определении поверхностной плотности пленок хрома.

В качестве ОС при построении градуировочных зависимостей использованы тонкие однокомпонентные пленки элементов А: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni с известной поверхностной плотностью, нанесенные на подложку из поликора. Для их получения применяли ионно-плазменный и вакуумно-термический методы напыления на промышленных установках УРМ-3.279.026 и ВУ-1А. Исходными материалами служили мишени исследуемых элементов (степень чистоты не ниже 99.96%) в виде массивных образцов, которые использовали при установлении величины относительных интенсивностей $I_{\text{AK}\alpha}^0 / I_{\text{AK}\alpha}^\infty$. Поверхностные плотности исследуемых пленок ms, как и пленок, служащих ОС, устанавливали гравиметрическим методом взвешиванием подложек из поликора до и после напыления пленки (весы ВЛР-20г с точностью ± 5 мкг). Для исключения погрешности, связанной с различием масс подложки и напыленного пленочного слоя, применяли метод “компенсации” [9].

При построении градуировочных зависимостей (рис. 1) применяли два комплекта, каждый из трех ОС исследуемого элемента, состоящих из тонких однокомпонентных

пленок, напыленных на подложку из поликора. Первый из них, применяемый для проверки линейности градуировочных характеристик, представлен слоями с различной толщиной (табл. 1); второй – с одинаковой для каждого элемента поверхностной плотностью.

Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей Ka-линий исследуемых элементов от поверхностной плотности пленок для двух комплектов ОС, имеющих одинаковую (маркер с заливкой) и разную (маркер без заливки) толщину.

Проведенные расчеты величины интенсивности для каждого образца из второго комплекта ($n = 10$ и $P = 0.95$) 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 [10]:

$$I_{отн} = I_{AK\alpha}^0 / I_{AK\alpha}^{\infty} = \alpha_{AK\alpha}^A \times m_A, \quad (2)$$

где $I_{AK\alpha}^0$ и $I_{AK\alpha}^{\infty}$ – интенсивности Ka-линии элемента A в спектрах флуоресценции тонких пленок и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона); $\alpha_{AK\alpha}^A$ – коэффициент, определяемый по пленкам с известной поверхностной плотностью.

Согласно уравнению (2), коэффициент $\alpha_{AK\alpha}^A$ представляет собой величину, равную тангенсу угла наклона градуировочной зависимости. При его расчете использован метод наименьших квадратов, который позволяет найти как коэффициент $\alpha_{AK\alpha}^A$, так и погрешность $\Delta \alpha_{AK\alpha}^A$. Следует отметить, что значительный вклад в погрешность измерения относительных интенсивностей $I_{AK\alpha}^0 / I_{AK\alpha}^{\infty}$ и расчета коэффициентов $\alpha_{AK\alpha}^A$

вносят тонкие пленки с малой поверхностной плотностью [11]. Рассчитанные ($n = 10$ и $P = 0.95$) тангенсы углов наклона $\alpha_{AK\alpha}^A$ градуировочных характеристик для определения поверхностных плотностей Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni (рис. 1) равны 432.0, 384.1, 344.6, 315.4, 289.8, 277.9 и 268.6 см²/г; их зависимость от порядкового номера элемента отражена на рис. 2.

Рис. 2. Зависимость коэффициента $\alpha_{AK\alpha}^A$ от порядкового номера элементов пленочных слоев 22Ti–28Ni.

Погрешность определения коэффициентов $\alpha_{AK\alpha}^A$ не превышает ± 0.6 см²/г. Как видно, для указанных пленочных слоев зависимость тангенсов углов наклона градуировочных графиков является непрерывной функцией атомного номера элемента. Установлено, что указанная закономерность носит нелинейный характер и достоверно ($R^2 = 0.99$) описывается полиномом второй степени.

Коэффициент $\alpha_{CrK\alpha}^{Cr}$ для определения поверхностной плотности хрома рассчитывали с применением линейной [2] при использовании двух элементов (23V, 25Mn) и полиномиальной интерполяций для четырех (22Ti, 23V, 25Mn, 26Fe) или шести элементов (22Ti, 23V, 25Mn, 26Fe, 27Co и 28Ni):

$$\alpha_{CrK\alpha}^{Cr} (2) = -34.35Z + 1174.15;$$

$$\alpha_{CrK\alpha}^{Cr} (4) = 3.72Z^2 - 213.71Z + 3334.27;$$

$$\alpha_{CrK\alpha}^{Cr} (6) = 3.99Z^2 - 226.61Z + 3485.71.$$

В табл. 2 приведены коэффициенты $\alpha_{CrK\alpha}^{Cr}$ для тонких пленок хрома ($n = 10$ и $P = 0.95$) по градуировочным зависимостям (I), методом линейной интерполяции (II) и

полиномам второй степени с использованием данных для четырех (III) и шести (IV) элементов.

Таблица 2.

Значения коэффициентов $\alpha_{CrK\alpha}^{Cr}$ (см²/г) для тонких пленок хрома

Элемент	I	II	III	IV
Хром	344.6 ± 0.2	349.7 ± 0.3	347.9 ± 0.3	345.3 ± 0.4

I – по градуировочной зависимости;

II – методом линейной интерполяции;

III – по полиному для четырех элементов;

IV – по полиному для шести элементов.

Предлагаемые способы расчета применены при исследовании нескольких образцов хрома с известной поверхностной плотностью. По измеренным относительным интенсивностям K α -линий хрома и соотношению (2) нами рассчитаны поверхностные плотности трех пленочных слоев хрома. В табл. 3 результаты рентгенофлуоресцентного определения ($n = 10$ и $P = 0.95$) поверхностной плотности пленок хрома с использованием указанных выше коэффициентов (табл. 2) сравниваются с данными гравиметрического метода.

Таблица 3.

Сравнение результатов определения поверхностной плотности тонких пленок хрома (мс, мкг/см²) методами гравиметрического и РФА ($n = 10$, $P = 0.95$)

Образец		Грави-метрия	Метод РФА			
			I	II	III	IV
Cr	1	27.0 ± 0.9	26.9 ± 0.1	26.4 ± 0.1	26.6 ± 0.2	26.8 ± 0.2
	2	67.4 ± 0.9	67.5 ± 0.1	66.3 ± 0.1	66.7 ± 0.2	67.2 ± 0.2
	3	113.1 ± 0.9	113.9 ± 0.3	111.9 ± 0.2	112.5 ± 0.3	113.3 ± 0.3

Таким образом, проведены исследования по расширению возможностей РФА тонкопленочных слоев элементов с использованием подхода, основанного на применении ОС с близкими им атомными номерами. Показано, что для тонких пленок элементов 22Ti–28Ni зависимость тангенсов углов наклона градуировочных характеристик является непрерывной функцией порядкового номера элемента, что подтверждает правомерность использования указанного способа для определения поверхностной плотности тонких пленок хрома. Как видно, применение более простого в исполнении и менее затратного способа линейной интерполяции позволяет определять поверхностную плотность образцов хрома с относительно высокой точностью (1.8–2.4 отн. %). Более близкие результаты к данным гравиметрического метода получены при использовании полиномов второй степени (0.2–1.3 отн. %).

- Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л. // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 126.
- Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А., Туровская Г.М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 1. С. 138.
- Kanrar B., Sanyal K., Misra N.L., Aggarwal S.K. // Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc. 2015. V. 101. P. 130.
- Wendt M. // Phys. stat. sol. (a). 1973. V. 16. P. 115.
- Дарашкевич В.Р., Любимая М.В., Малюков Б.А. // Заводск. лаборатория. 1977. Т. 43. № 11. С. 1082.
- Малюков Б.А., Спиваков Д.Д., Сотникова О.С., Воробьева М.В. // Заводск. лаборатория. 1986. Т. 52. № 4. С. 21.
- Блохин М.А., Швейцер И.Г. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.
- Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А. // Заводск. лаборатория. 1980. Т. 46. № 6. С. 512.
- Беляева Е.Е., Ершов А.В., Машин А.И., Машин Н.И., Рудневский Н.К. // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 6. С. 638.
- Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентге-нофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. С. 129.
- Машин Н.И., Черняева Е.А., Туманова А.Н. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 1. С. 44.