

УДК 539.216.2+535.33/34+543.422.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ДВУСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

© 2010 г.

*Н.И. Машин*¹, *А.А. Леонтьева*¹, *А.Н. Туманова*¹,
*Ант.А. Ершов*², *А.В. Ершов*¹

¹ Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского
² Нижегородский научно-исследовательский институт радиотехники

mashin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 17.08.2010

Предложен новый способ определения массового коэффициента поглощения в двуслойной системе Ni/Ge/поликор при использовании простых в изготовлении унифицированных однослойных и однокомпонентных слоев, получаемых напылением никеля на подложку из полимерной пленки. Рассчитан поправочный коэффициент, учитывающий поглощение первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный метод, тонкая двуслойная пленка, поправочный коэффициент, массовый коэффициент поглощения, подложка, полимерная пленка.

Введение

Использование тонкопленочных систем в различных областях науки и техники связано с необходимостью определения как состава, так и толщины каждого слоя.

Из известных физико-химических способов при определении указанных параметров наиболее эффективно применение метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Роль и значение РФА определяются его достоинствами, среди которых многоэлементность, возможность осуществлять анализ без деструкции исследуемого образца, быстрота и относительно высокая точность.

Основной трудностью, ограничивающей применение данного метода для анализа пленочных структур, является отсутствие специфического эталонного набора пленочных слоев, необходимых при определении массовых коэффициентов поглощения. Точность расчета этих коэффициентов существенно влияет на погрешность как концентраций определяемых элементов, так и толщины слоев многослойных систем. Так, проведенное автором работы [1] сопоставление массовых коэффициентов ослабления по девяти наиболее полным источникам показало, что данные характеризуются значительным разбросом, особенно в случае легких элементов.

Для определения массового коэффициента поглощения первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента

нижнего слоя в верхнем нами предложено использование простых в изготовлении унифицированных однослойных и однокомпонентных слоев, получаемых напылением элементов на подложку из полимерной $[(C_{10}H_8O_4)_n]$ пленки. Определенное сочетание слоев при их последовательном размещении в специальном держателе позволяет сформировать композиции двуслойных пленочных структур, аналогичных пленкам, подлежащим анализу.

Нами исследована возможность использования данного подхода к определению массовых коэффициентов поглощения в процессе рентгенофлуоресцентного анализа двуслойных никель-германиевых пленок, напыленных на поликор-алюмооксидную керамику состава: Al_2O_3 (99.8%), V_2O_5 (0.1%) и MgO (0.1%) [2].

Новизна подхода заключается в формировании двуслойных систем непосредственно перед исследованием последовательным размещением слоев германия, напыленного на поликор, и никеля, нанесенного на полимерную пленку.

Вспомогательный образец при этом представляет собой двуслойное покрытие (Ni/полимер)/(Ge/поликор), верхний слой которого представлен никелем, напыленным на полимерную пленку, нижний – тонкая пленка германия на поликоре. В сочетании с уже имеющимися в нашем распоряжении однослойными пленками германия разной поверхностной плотности они служат для формирования двуслойных никель-германиевых систем.

В данном случае предоставляется возможность использовать при определении массовых коэффициентов поглощения простые в изготовлении однослойные пленки никеля на полимере и германия на поликоре с различной толщиной и при их варьировании получать двухслойные системы с различной толщиной слоев.

Экспериментальная часть

Исследования проводились с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (фирмы Shimadzu, Япония). Для возбуждения спектра использовалась рентгеновская трубка с Rh-анодом (мощность 50 Вт, напряжение 30 кВ, ток 130 мкА). Регистрация излучения проводилась с помощью детектора Si(Li), время экспозиции 100 с, коллиматор 10 мм, атмосфера – воздух.

В качестве образцов сравнения (ОС) при определении поверхностной плотности m_s использовались тонкие однокомпонентные пленки никеля и германия, напыленные на поликор размером 24×30 мм². Во вспомогательной (Ni/полимер)/ (Ge/поликор) системе тонкие слои никеля наносились на полимер ($d = 5$ мкм).

Следует отметить, что при расчете коэффициента поглощения необходимо на германий наносить такие слои никеля, чтобы величина поглощения интенсивности флуоресценции излучения K_α -линии германия в данных слоях превышала погрешность ее определения [3].

Результаты и их обсуждение

Для повышения точности определения величины поверхностной плотности пленочных слоев градуировочные зависимости $I_{NiK_\alpha} = f(m_{Ni})$; $I_{GeK_\alpha} = f(m_{Ge})$ (рисунок) строились с использованием комплектов тонких пленок никеля и германия. При этом используемые ком-

плекты представляли собой серию из восьми ОС каждого элемента, имеющих одинаковую поверхностную плотность [3–5] и подложки из поликора без пленки. Поверхностная плотность тонких пленок никеля составляла 150.0 мкг/см², германия – 290.3 мкг/см². Следует отметить, что выбранные тонкие пленки удовлетворяют критерию тонкого слоя [6].

Найденные гравиметрическим методом (погрешность взвешивания ± 5 мкг) величины поверхностной плотности никеля на подложках из полимера и поликора с нанесенным на него слоем германия и без него совпадали по величине. Поверхностная плотность тонких пленок Ni на полимере, определенная «методом компенсации» [3] с погрешностью ± 0.8 мкг/см², составляла в образце № 1 – 55.7 мкг/см², а в образце № 2 – 106.6 мкг/см².

Результаты же рентгенофлуоресцентных измерений поверхностной плотности слоев никеля, нанесенных на разные подложки, показали их значимое различие. При исследовании, проведенном с целью устранения причины данного различия, установлено, что величина интенсивности фона, измеренной рядом с линией от слоя никеля, напыленного на полимер, почти в 6 раз меньше, чем от аналогичной пленки, нанесенной на поликор (таблица).

Для исключения наблюдаемого различия при рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности никеля, нанесенного на полимер, под исследуемым образцом размещалась подложка из поликора. В этих условиях измеряемые значения поверхностной плотности никеля, независимо от вида подложки, в пределах погрешности анализа совпадали по величине.

Определение массового коэффициента поглощения в тонких двухслойных (Ni/полимер)/ (Ge/поликор) системах. Рассмотрение особенностей процессов излучения и поглощения в формируемой нами системе показывает, что при ее облучении первичным рентгеновским пучком возбуждается одновременно флуорес-

Таблица

Значения интенсивностей ($n = 10, P = 0.95$): фона I_ϕ ; K_α -линии никеля $I_{NiK_\alpha}^0$ и K_α -линии никеля, измеренной вместе с фоном $I_{(NiK_\alpha+\phi)}^0$

№ образца	m_{Ni} , мкг/см ²	Тип системы	Интенсивность линии, cps/mkA		
			I_ϕ	$I_{NiK_\alpha}^0$	$I_{(NiK_\alpha+\phi)}^0$
1	55.7±0.8	Ni/полимер	0.129±0.001	11.187±0.015	11.306±0.015
		(Ni/полимер)/поликор	0.655±0.001	10.969±0.015	11.641±0.015
2	106.6±0.8	Ni/полимер	0.154±0.001	21.159±0.023	21.335±0.023
		(Ni/полимер)/поликор	0.699±0.001	20.558±0.023	21.246±0.023

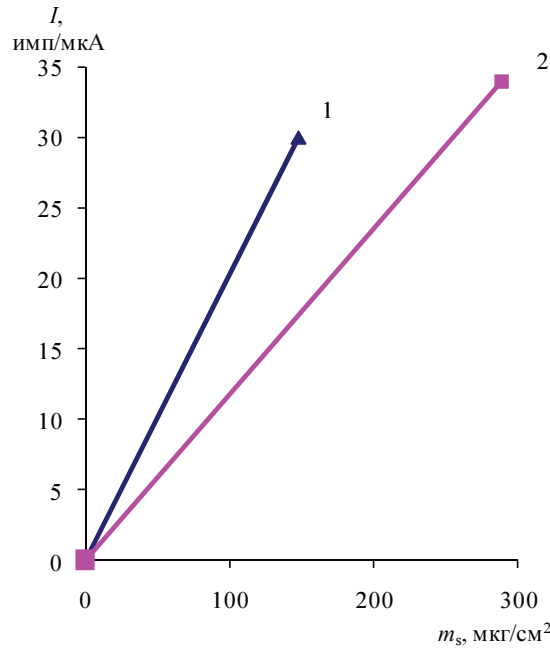


Рис. Зависимость интенсивностей K_α -линий никеля (1) и германия (2) от их поверхностных плотностей в ОС

центное излучение как обоих слоев покрытия, так и подложек. Так как длины волн рентгеновских квантов флуоресцентного излучения элементов, входящих в состав подложки из поликора, значительно больше длины волны K_α -краев поглощения никеля и германия, то данные излучения не оказывают влияния на флуоресценцию элементов верхних слоев. Полимерная пленка, служащая подложкой для никеля, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоя никеля и флуоресценцией его аналитической K_α -линии, но ослабляет интенсивность K_α -линии германия.

В связи с этим величина массового коэффициента поглощения $\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni}$ входит в соотношение:

$$I_{GeK_\alpha}^{Ni/полимер} = I_{GeK_\alpha}^0 \exp[-(\alpha_{GeK_\alpha}^{полимер} m_{полимер})] \times \exp[-(\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni} m_{Ni})] = I_{GeK_\alpha}^{полимер} \exp[-(\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni} m_{Ni})], \quad (1)$$

где

$$I_{GeK_\alpha}^{полимер} = I_{GeK_\alpha}^0 \exp[-(\alpha_{GeK_\alpha}^{полимер} m_{полимер})];$$

$$\alpha_{GeK_\alpha}^{полимер} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{GeK_\alpha}^{полимер}}{\sin \psi};$$

$$\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{GeK_\alpha}^{Ni}}{\sin \psi};$$

$I_{GeK_\alpha}^0$, $I_{GeK_\alpha}^{полимер}$ и $I_{GeK_\alpha}^{Ni/полимер}$ – интенсивности

флуоресценции GeK_α -линии: слоя германия; при размещении на нем пленки полимера и в присутствии никелевого покрытия, нанесенного на полимер; $\mu_{GeK_\alpha}^{полимер}$ и $\mu_{GeK_\alpha}^{Ni}$ – массовые коэффициенты поглощения K_α -линии германия в полимере и никеле; $m_{полимер}$ и m_{Ni} – поверхностные плотности полимера и никеля соответственно; $\varphi = 60^\circ$ и $\psi = 45^\circ$ – углы падения и выхода рентгеновских лучей в энергодисперсионном спектрометре EDX-720.

Множитель $\exp[-(\alpha_{GeK_\alpha}^{полимер} m_{полимер})]$ в правой части формулы (1) отражает собой поглощение K_α -линии германия в полимерной пленке и для данного вида полимера имеет постоянную величину.

Как видно из формулы (1), для определения толщины нижнего слоя германия необходимо знать значение коэффициента $\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni}$:

$$\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni} = \ln \frac{I_{GeK_\alpha}^{полимер}}{I_{GeK_\alpha}^{Ni/полимер}} / m_{Ni}. \quad (2)$$

По соотношению (2) с использованием двух тонких однокомпонентных пленок германия, на которых поочередно размещали сверху первоначально полимер, а затем нанесенные на него тонкие слои никеля, проведен расчет величины коэффициента $\alpha_{GeK_\alpha}^{Ni}$, которая составила $368 \pm 5 \text{ см}^2/\text{г}$.

С другой стороны, умножая обе части (1) на $\exp(\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{полимер}} m_{\text{полимер}})$ и учитывая, что

$$I_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni/полимер}} \exp(\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{полимер}} m_{\text{полимер}}) = I_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}},$$

получаем

$$I_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}} = I_{\text{Ge}K_\alpha}^0 \exp(-\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}} m_{\text{Ni}}), \quad (3)$$

откуда

$$\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}} = \ln \frac{I_{\text{Ge}K_\alpha}^0}{I_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}}} / m_{\text{Ni}}. \quad (4)$$

В формулу (4) не входят характеристики полимера, поэтому она позволяет рассчитать коэффициент $\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}}$ для реальной системы Ni/Ge/поликор. Значение коэффициента $\alpha_{\text{Ge}K_\alpha}^{\text{Ni}} = 371 \pm 4 \text{ см}^2/\text{г}$, найденное традиционным способом [7], хорошо согласуется с данными, рассчитанными с использованием вспомогательной (Ni/полимер)/(Ge/поликор) системы.

Как видно, в условиях учета взаимного влияния элементов предлагаемый нами способ нанесения слоев никеля на полимерную пленку успешно использован при определении коэффициента поглощения в исследуемой двухслойной системе Ni/Ge/поликор.

Важным преимуществом использования слоев никеля на полимерной пленке по сравнению с традиционным подходом является меньшая затратность технического обеспечения, а также возможность последующего использова-

ния их при рентгенофлуоресцентном исследовании других никельсодержащих многослойных пленочных структур.

Список литературы

1. Борходоев В.Я. Влияние массовых коэффициентов ослабления на точность расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции петрогенных элементов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 6. С. 571–577.
2. Березин А.С., Мочалкина О.Р. Технология и конструирование интегральных микросхем. М.: Радио и связь, 1983. 232 с.
3. Беляева Е.Е., Ершов А.В., Машин Н.И. и др. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe–Ni–Mo // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 6. С. 638–640.
4. Машин Н.И., Туманова А.Н., Рудневский Н.К. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ системы Co/Ni–Cr // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 6. С. 651–654.
5. Машин Н.И., Леонтьева А.А., Лебедева Р.В., Туманова А.Н. Повышение точности рентгенофлуоресцентного анализа пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 3. С. 361–364.
6. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. С. 128–129.
7. Машин Н.И., Рудневский Н.К., Калинин Ю.С., Машин А.И. Рентгеноспектральное определение толщины двухслойных кремний-германиевых и германий-кремниевых покрытий на поликоре // Заводск. лаборатория. 1990. Т. 56, № 12. С. 34–36.

DETERMINATION OF MASS ABSORPTION COEFFICIENT IN X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF THIN TWO-LAYER FILMS

N.I. Mashin, A.A. Leont'eva, A.N. Tumanova, Ant.A. Ershov, A.V. Ershov

A new procedure to determine the mass absorption coefficient in two-layer system of Ni/Ge/Polikor has been proposed. The procedure is based on the use of simple manufactured unified single and unicomponent layers of sputtered nickel on a polymer film substrate. The correction coefficient has been calculated which takes into account the absorption of primary radiation of the X-ray tube and the analytical line of the bottom layer element in the top layer.

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