



УДК 543.422.8.05.12

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ТА ТОВЩИНИ ДВОШАРОВИХ ТОНКИХ ПЛІВОК І МЕТРОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ ЇХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМУ АНАЛІЗІ

В.О. Цимбал, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут"

О.В. Полевич, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна

В.О. Бочаров, кандидат хімічних наук, науковий співробітник Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут"



В.О. Цимбал

О.В. Полевич

В.О. Бочаров

Показано можливість рентгенофлуоресцентного визначення складу двошарових тонких плівок. Проведено визначення товщин тонкопліткових структур. Приведено метрологічні характеристики рентгенофлуоресцентного аналізу композицій Cu-Zn/Cr/підложка (Si).

The paper describes a possibility of roentgen fluorescent determination of the composition of two-layer thin films. The thicknesses of thin-film structures have been determined. The metrological characteristics of Cu-Zn/Cr/substrate (Si) compositions are given.

Фізичні та фізико-хімічні властивості тонкопліткових структур, які широко використовуються у різних галузях науки і техніки, у кожному конкретному застосуванні повинні задовольняти певним вимогам. У зв'язку з відсутністю тонкопліткових однокомпонентних матеріалів, що володіють усією сукупністю необхідних властивостей, часто використовуються багатошарові та багатокомпонентні композиції. Кожний із шарів повинен мати певний хімічний (елементний) склад і товщину, які залежать від способів і технологічних процесів виготовлення плівок, котрі, як і надчисті матеріали, що використовуються у композиціях, є вельми коштовними. Тому актуальною залишається проблема розвитку сучасних неруйнівних методів визначення кількісного складу та інших характеристик отриманих пліткових структур.

У цьому відношенні перспективним методом неруйнівного контролю складу і товщини тонкопліткового покриття, особливо полішарових багатокомпонентних композицій, вважається метод рентгенофлуоресцентної спектроскопії – аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання мішені, що збуджується гальмовим випромінюванням рентгенівської трубки.

У даній роботі приведено результати рентгенофлуоресцентного (РФ) визначення складу і товщини двошарових систем Cu-Zn/Cr на Si. Дослідження виконувалися на рентгенофлуоресцентному аналізаторі СРМ-25. Оптимальні умови роботи спектрометра обиралися згідно з вимогами [1].

Виготовлення та аналіз зразків порівняння

Зразками порівняння (ЗП) при рентгенофлуоресцентному аналізі (РФА) досліджуваних зразків були тонкі однокомпонентні плівки визначуваних елементів, які отримані вакуумно-термічним напиленням Cr (99,96 %), Cu (99,96 %) та Zn (99,98 %) на експериментальній установці ВТН-4М виробництва підприємства "Муссон" (м. Севастополь) типу "Caroline" серії MS на Si-підложку діаметром 40 мм. Напилення було проведено при остаточному тиску в камері 10^{-4} Па і температурі підложки від 503 до 573 К [2, 3]. Попередньо навіска з металу знежирювалася при температурі, близькій до температури плавлення.

Поверхнева густина ЗП визначалася шляхом зважування підложок до та після напилення плівок на вагах ВРЛ-20г з похибкою ± 5 мкг. Товщина однокомпонентних плівок вимірювалася за допомогою багатопробного інтерферометра МІІ-11 з похибкою $\pm 0,002$ мкм. За виміряними величинами поверхневої густини m_s та товщини d було визначено об'ємну густина матеріалу плівки ρ . Для зменшення похибки визначення густини використовувалися плівки товщиною від 0,5 до 1,0 мкм. Похибки інтерферометричного і вагового методів у такому ви-

падку менші, ніж 1 %. Експериментально отримані значення об'ємної густини ρ матеріалу однокомпонентних плівок становлять 6,54 г/см³ для Cr, 8,21 г/см³ для Cu та 6,56 г/см³ для Zn.

При визначенні товщини шарів двошарових плівок було використано метод, який ґрунтується на тому, що при опроміненні первинним рентгівським пучком даної композиції водночас збуджується флуоресцентне випромінювання обох її шарів.

Для тонких однокомпонентних плівок зв'язок між відносною інтенсивністю флуоресценції і поверхневою густиною визначаваного елемента А має вигляд

$$\frac{I_A^0}{I_A^\infty} = \beta_A \cdot m_A,$$

де I_A^0 та I_A^∞ – інтенсивності флуоресценції K_α -ліній елемента А, зареєстровані від тонкої плівки та масивного зразка (за відрахуванням фону) відповідно; m_A – поверхнева густина однокомпонентної плівки з елемента А; β_A – коефіцієнт, величина якого визначається за допомогою плівок з відомою поверхневою густиною (коефіцієнт поглинання).

Усі три зразки порівняння кожного елемента мали одну й ту ж поверхневу густина, а саме: для Cr – 168 мкг/см²; для Cu – 115 мкг/см²; для Zn – 142 мкг/см². Відносні інтенсивності K_α -ліній елементів дорівнювали:

$$\frac{I_{Cr}^0}{I_{Cr}^\infty} = 0,067; \quad \frac{I_{Cu}^0}{I_{Cu}^\infty} = 0,042; \quad \frac{I_{Zn}^0}{I_{Zn}^\infty} = 0,044.$$

Значення коефіцієнтів β_A становили:

$$\beta_{Cr} = 398 \text{ см}^2/\text{г}; \quad \beta_{Cu} = 364 \text{ см}^2/\text{г}; \quad \beta_{Zn} = 308 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Треба мати на увазі, що безпосереднє визначення складу та товщини багатошарових плівок методом РФА з використанням однокомпонентних зразків порівняння буде не зовсім коректним без урахування взаємного впливу елементів [4].

Дослідження взаємного впливу елементів при РФ-визначенні складу та товщини двошарових структур

Флуоресцентне випромінювання нижнього шару з Cr у системі Cu-Zn/Cr/Si не впливає на інтенсивність флуоресценції двокомпонентного верхнього шару, тому склад та товщина шару Cu-Zn визначаються за виміряними відносними інтенсивностями.

Відносну інтенсивність флуоресценції Zn від аналізованої двокомпонентної плівки Cu-Zn можна записати у вигляді

$$\frac{I_{Zn}^0}{I_{Zn}^\infty} = \beta_{Zn}^{\text{Zn}} \cdot m_{Zn} \left[1 - \frac{1}{2(\beta_{Zn}^{\text{Zn}} \cdot m_{Zn} + \beta_{Zn}^{\text{Cu}} \cdot m_{Cu})} \right];$$

$$\beta_{Zn}^{\text{Zn}} = \frac{\mu_{Zn}^{\text{Zn}}(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Zn}^{\text{Zn}}}{\sin \psi}; \quad (1)$$

$$\beta_{Zn}^{\text{Cu}} = \frac{\mu_{Cu}(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Zn}^{\text{Cu}}}{\sin \psi}, \quad (2)$$

де $\mu_{Zn}(\lambda)$, $\mu_{Cu}(\lambda)$ – масові коефіцієнти поглинання первинного випромінювання трубки в Zn та Cu; μ_{Zn}^{Zn} та μ_{Zn}^{Cu} – масові коефіцієнти поглинання флуоресцентного випромінювання Zn у Zn та у Cu відповідно.

Поверхнева густина Zn в аналізованій Cu-Zn плівці визначається за формулою

$$m_{Zn} = \frac{m_{Zn}^{3\pi} \cdot I_{Zn}^0}{I_{Zn}^{3\pi} \cdot K_{Zn}},$$

де $m_{Zn}^{3\pi}$ і m_{Zn} – поверхневі густини Zn у зразку порівняння та аналізованій плівці відповідно, г/см²; $I_{Zn}^{3\pi}$ та I_{Zn}^0 – інтенсивності флуоресценції K_α -лінії Zn від зразка порівняння та аналізованої плівки відповідно, імп./с; K_{Zn} – поправочний коефіцієнт.

За формулою (1) із використанням значень $\beta_{Zn}^{\text{Zn}} = 308 \text{ см}^2/\text{г}$ та $\mu_{Zn}^{\text{Zn}} = 48,9 \text{ см}^2/\text{г}$ [5] визначається $\mu_{Zn}(\lambda) = 171 \text{ см}^2/\text{г}$. Ефективна довжина хвилі $\lambda_{\text{еф}}$ для збудження Zn розраховується з використанням методу інтерполяції за табличними даними [5].

$$\mu_{\text{BrK}_\alpha}^{\text{Zn}} = 154 \text{ см}^2/\text{г} (\lambda_{\text{BrK}_\alpha} = 0,1140 \text{ нм});$$

$$\mu_{\text{SeK}_\alpha}^{\text{Zn}} = 181 \text{ см}^2/\text{г} (\lambda_{\text{SeK}_\alpha} = 0,1105 \text{ нм});$$

для Zn $\lambda_{\text{еф}} = 0,1117 \text{ нм}$.

При тій же ефективній довжині хвилі аналогічним чином було отримано коефіцієнти: $\mu_{Cu}(\lambda) = 158 \text{ см}^2/\text{г}$ та $\mu_{Cr}(\lambda) = 99,8 \text{ см}^2/\text{г}$.

Коефіцієнт β_{Zn}^{Cu} було розраховано за формулою (2) за умови, що $\mu_{Zn}^{\text{Cu}} = 59,2 \text{ см}^2/\text{г}$, $\beta_{Zn}^{\text{Cu}} = 312,6 \text{ см}^2/\text{г}$.

За знайденими значеннями β було розраховано поправочні коефіцієнти K для Cu-Zn плівок:

$$K_{Zn}^{\text{Cu-Zn}} = \frac{1 - 154m_{Zn}}{1 - 154m_{Zn} - 156m_{Cu}};$$

$$K_{Zn}^{\text{Cu-Zn}} = \frac{1 - 225m_{Cu}}{1 - 225m_{Cu} - 222m_{Zn}}.$$

Розраховані значення $\lambda_{\text{еф}}$ для оптимальних умов збудження Cu та Cr становлять 0,1271 нм та 0,1394 нм відповідно при $\beta_{Cu}^{\text{Cu}} = 364 \text{ см}^2/\text{г}$ та $\beta_{Cr}^{\text{Cr}} = 398 \text{ см}^2/\text{г}$.

Після вимірювання відносних інтенсивностей K_α -ліній Zn та Cu від аналізованої плівки Cu-Zn концентрація Zn визначається за формулою

$$C_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{m_{Zn} + m_{Cu}} \cdot 100 \% \text{ мас.}$$

Товщина двокомпонентної плівки Cu-Zn визначається співвідношенням

$$d_{\text{Zn+Cu}} = \frac{m_{Zn}}{\rho_{Zn}} + \frac{m_{Cu}}{\rho_{Cu}}.$$

У табл. 1 наведено порівняння результатів визначення складу та товщини шару Cu-Zn у двошаровій системі Cu-Zn/Cr методом РФА ($n=10$, $\alpha=$

Таблиця 1

Результати аналізу Cu-Zn та Cr плівок різними методами

№ зразка	РФА C_{Zn} , мас. %	Поверхнева густина, мкг/см ²				Товщина плівки, нм	
		РФА			ваговий	$d_{Zn+Cu+Cr}$	
		m_{Zn}	m_{Cu}	m_{Cr}	$m_{Zn+Cu+Cr}$	РФА	МІІ-11
1	77,8±0,4	65,6±0,4	18,7±0,3	30,6±0,4	115,4±0,8	155,6±1,5	158,0±2
2	38,6±0,4	26,2±0,3	41,6±0,4	24,9±0,3	93,3±0,6	117,9±1,1	119,5±2
3	57,1±0,4	46,9±0,4	35,3±0,3	28,2±0,3	110,9±0,8	144,6±1,4	146,0±2

Таблиця 2

Характеристики методології РФ-аналізу тонкопліткових композицій Cu-Zn/Cr/підложка (Si)

№ зразка	Поверхнева густина, мкг/см ²						Товщина плівки, нм	
	m_{Zn}	S_r	m_{Cu}	S_r	m_{Cr}	S_r	d_{Zn+Cu}	d_{Cr}
1	65,6±0,4	0,008	18,7±0,3	0,024	30,6±0,4	0,017	113±1,4	42,6±0,6
2	26,2±0,3	0,016	41,6±0,4	0,011	24,9±0,3	0,015	83,3±1,0	34,6±0,5
3	46,9±0,4	0,009	35,3±0,3	0,012	28,2±0,3	0,017	105,4±1,3	39,2±0,6

=0,95) з даними вагового та інтерферометричного методів.

Товщину нижнього шару (Cr) у композиції Cu-Zn/Cr/Si було визначено за виміряною відносною інтенсивністю K_α -лінії Cr $I_{Cr}^{Cu-Zn}/I_{Cr}^\infty$ з урахуванням поправки на поглинання флуоресценції Cr у двокомпонентній плівці Cu-Zn.

Експериментальним шляхом знайдено коефіцієнти поглинання випромінювання Cr у Zn – $\beta_{Cr}^{Zn} = 281 \text{ см}^2/\text{г}$ та у Cu – $\beta_{Cr}^{Cu} = 367 \text{ см}^2/\text{г}$.

У табл. 2 наведено характеристики методу РФ-визначення складу і товщини систем Cu-Zn/Cr/Si ($n=10$, $\alpha=0,95$, S_r – відносне СКВ).

Товщина шару Cr, визначена методом РФА, у зразку № 1 становила (42,6±0,6) нм, у зразку № 2 – (34,6±0,5) нм, у зразку № 3 – (39,2±0,6) нм.

З табл. 1 і 2 видно, що результати визначення поверхневої густини, а отже, і складу плівок РФ-методом добре узгоджуються з даними вагового методу. Товщина плівок Cu-Zn, визначена на РФ-спектрометрі СРМ-25, збігається з результатами, отриманими інтерферометричним методом.

Наведені результати дозволяють впевнено стверджувати про доцільність використання для даних досліджень методу РФА, що має певні переваги перед іншими методами, в першу чергу, метод

є неструктурним, а також у порівнянні з наведеними у даній роботі допоміжними інтерферометричним та ваговим методами дозволяє проводити пошаровий аналіз пліткових структур.

Список літератури

1. Рентгенофлуоресцентный анализ: Применение в заводских лабораториях / под ред. Х. Эрхардта. – М.: Металлургия, 1985. – 254 с.
2. Технология тонких пленок: справочник. Т. 1: пер. с англ. / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга; пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. – М.: Сов. радио, 1977. – 664 с.
3. Апокин И.А. Технология изготовления ферромагнитных пленок / И.А. Апокин. – М.-Л.: Энергия, 1966. – 78 с.
4. Учет взаимного влияния элементов при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе систем Ni-Co/Cr / Н.И. Машнин, И.В. Беляева, А.И. Машнин [и др.] // Вестник Нижегородского государственного университета. – 1999. – № 2. – С. 177–182.
5. Блохин А.М. Рентгеноспектральный справочник / А.М. Блохин, И.Г. Швейцер. – М.: Мир, 1982. – 376 с.