

УДК 543.422.8;539.216.2

## УЧЕТ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ТОНКИХ ДВУХСЛОЙНЫХ СИСТЕМ V–Cr

© 2020 г. Н. И. Машин<sup>а, \*</sup>, А. Г. Разуваев<sup>а</sup>, Е. А. Черняева<sup>а</sup>, Е. О. Зимина<sup>а</sup>, А. В. Ершов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
просп. Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: mashin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 21.06.2018 г.

После доработки 13.11.2018 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Предложен способ определения поверхностной плотности слоев при рентгенофлуоресцентном анализе двухслойных систем V–Cr на подложках из поликора. Используются простые в изготовлении унифицированные пленочные слои, получаемые напылением ванадия на подложки из пленки полимера. Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие уровень ослабления интенсивности первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое, а также усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением атомов нижнего.

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

**DOI:** 10.31857/S0044450219120089

Тонкопленочные слои находят широкое применение в микроэлектронике, оптике, приборах для контроля и мониторинга окружающей природной среды и других областях науки и техники. Большинство практически важных свойств тонкопленочных систем – электрических, магнитных, оптических – зависит от состава и толщины пленочных слоев, поэтому при их получении и применении необходим аналитический контроль. Из 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, состоит в отсутствии специфического стандартного набора пленочных слоев [1–5], необходимых для нахождения массовых коэффициентов, учитывающих взаимное

влияние элементов. Знание этих коэффициентов позволяет учитывать эффекты 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 концентраций элементов, так и толщины слоев исследуемых систем. Так, сопоставление массовых коэффициентов ослабления по девяти наиболее полным источникам показало [6], 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 [7–9] мы определяли массовые коэффициенты поглощения, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитических линий элементов нижнего слоя в верхнем. При этом применяли 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 нами ранее 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 [10, 11]. 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.

При определении поверхностной плотности для элементов верхнего слоя следует учитывать также возможность усиления интенсивности его флуоресценции излучением элементов нижнего слоя двухслойной системы. Однако до настоящего времени этот фактор не учитывался и имеющиеся немногочисленные данные [12–20] по учету взаимного влияния элементов носят частный характер. В большинстве случаев авторы ссылаются на незначительный вклад этого эффекта во флуоресценцию элементов верхнего слоя и считают его сравнимым с погрешностью измерения интенсивности на рентгеновском анализаторе. Однако современные спектрометры позволяют измерять интенсивность флуоресценции с более высокой точностью, что дает возможность зарегистрировать ее усиление за счет эффекта избирательного возбуждения атомов одного слоя излучением другого. Так, в работе [21] с помощью унифицированных слоев никеля на полимере (Ni/плм) и германия на поликоре (Ge/плк) разработана методика определения поверхностной плотности слоев Ni и Ge в двухслойных системах Ni–Ge с использованием расчета не только коэффициента поглощения, но и коэффициента усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя из никеля излучением нижнего слоя из германия.

Цель настоящей работы – систематическое исследование эффектов межэлементного влияния при определении поверхностной плотности двухслойных систем V–Cr/плк, основанное на учете как уровня ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии хрома (нижний слой) в верхнем слое из ванадия, так и усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением атомов нижнего. При решении данной задачи использовали унифицированные слои с известной поверхностной плотностью, полученные нанесением ванадия на подложку из пленки полимера (V/плм).

Новизна заключается в формировании двухслойных систем (плм/V–Cr/плк) непосредственно перед исследованием путем последовательного размещения слоев хрома, напыленного на поликор (Cr/плк), и ванадия, нанесенного на пленку полимера (V/плм). Это дает возможность использовать при учете взаимного влияния элементов более простые в изготовлении однослойные пленки ванадия на полимере и хрома на поликоре с разной поверхностной плотностью и при их варьировании получать двухслойные системы с различной толщиной слоев. Предлагаемый способ позволяет решить задачу значительного сокращения числа образцов сравнения (ОС), необходимых для расчета определяемых параметров. Кроме того, возможно их многократное использование при рентгенофлуоресцентных исследованиях, так как при анализе слои материала, нанесенные на подложку из пленки полимера, не разрушаются. Предложенная эмпирическая формула расчета поправочного коэффициента, учитывающего усиление интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением нижнего и коэффициент поглощения, позволяют при трех циклах итерационного процесса найти с высокой точностью поверхностные плотности слоев ванадия и хрома.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применяли энергодисперсионный анализатор EDX-720 (Shimadzu, Япония). Рентгеновская трубка с Rh-анодом мощностью 50 Вт, напряжение на рентгеновской трубке 30 кВ; детектор Si(Li); время экспозиции 100 с, коллиматор 10 мм, атмосфера – воздух. Облучаемая площадь образца 0.8 см<sup>2</sup>.

В качестве ОС при построении градуировочных зависимостей (рис. 1) использовали тонкие однокомпонентные пленки ванадия и хрома [22], нанесенные на подложки из поликора. Во вспомогательных системах тонкие слои ванадия (<500 нм) наносили на пленку полимера толщиной 5 мкм. Поверхностные плотности этих пленок, определенные с погрешностью  $\pm 0.9$  мкг/см<sup>2</sup>, составили, мкг/см<sup>2</sup>:  $m_{V1/плм}^{грав} = 74.3$ ,  $m_{V2/плм}^{грав} = 116.7$ ,  $m_{V3/плм}^{грав} = 164.2$ ,  $m_{V4/плм}^{грав} = 241.1$  и  $m_{V5/плм}^{грав} = 271.3$ . Пленки ванадия и хрома получали методом электронно-лучевого испарения с применением системы фотометрического контроля толщины [11] на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Давление остаточной атмосферы перед напылением  $2 \times 10^{-4}$  Па. Температуру подложки в процессе напыления поддерживали равной  $50 \pm 5^\circ\text{C}$ . Исходными материалами при этом служили мишени исследуемых элементов (степень чистоты не ниже 99.9%) в виде массивных образцов, которые

использовали в дальнейшем при установлении относительных интенсивностей  $I_A^0/I_A^\infty$ . Поверхностные плотности исследуемых пленок  $m_s$ , как и пленок, служащих ОС, устанавливали гравиметрическим методом взвешиванием подложек из поликора до и после напыления пленки (весы ВЛР-20 г с точностью  $\pm 5$  мкг). Для исключения погрешности, связанной с различием масс подложки и напыленного пленочного слоя, применяли метод “компенсации” [8]. Следует отметить, что при расчете массовых коэффициентов 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.

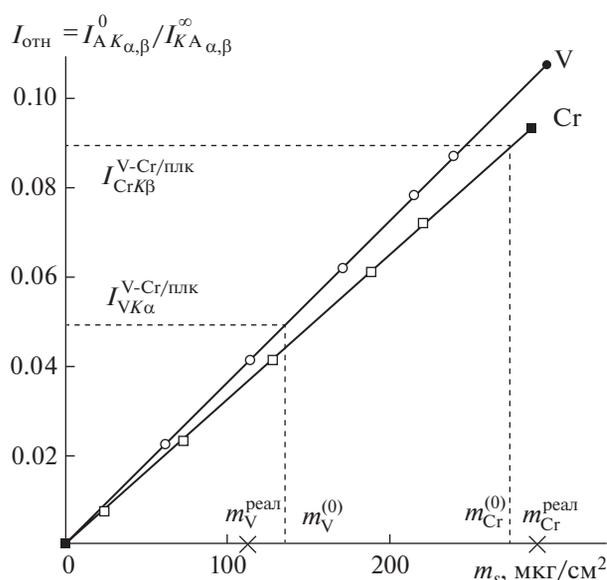
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Особенности применения образцов сравнения и вспомогательной системы при проведении исследований.** При построении градуировочных зависимостей (рис. 1) применяли 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 с различной толщиной [11]:  $m_{(V1-V6)/плк}^{грав} = 65.9 - 296.5$

и  $m_{(Cr1-Cr6)/плк}^{грав} = 25.2 - 287.9$  мкг/см<sup>2</sup>. Во втором комплекте все ОС каждого элемента имели одинаковую [23] поверхностную плотность  $m_{V6/плк}^{грав} = 296.5 \pm 0.9$  и  $m_{Cr6/плк}^{грав} = 287.9 \pm 0.9$  мкг/см<sup>2</sup>. Расчеты относительной интенсивности для каждого образца из второго комплекта ( $n = 10$ ,  $P = 0.95$ ) 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. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительных интенсивностей флуоресценции  $K\alpha$ -линии ванадия и  $K\beta$ -линии хрома от их поверхностных плотностей [24]:

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

где  $\alpha_{AK\alpha,\beta}^A = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{AK\alpha,\beta}^A}{\sin\psi}$  – массовый коэффициент поглощения, определяемый по пленкам элемента А (V или Cr) с известной поверхностной плотностью;  $\mu(\lambda)$  и  $\mu_{AK\alpha,\beta}^A$  – массовые коэффици-



**Рис. 1.** Зависимости относительных интенсивностей  $K\alpha$ -линии ванадия и  $K\beta$ -линии хрома для двух комплектов из шести образцов сравнения, имеющих одинаковые (■, ●) и разные (□, ◇) поверхностные плотности; показана схема выбора нулевого приближения  $m_V^{(0)}$  и  $m_{Cr}^{(0)}$  для расчета  $m_V^{реал}$  и  $m_{Cr}^{реал}$  – поверхностных плотностей V и Cr в двухслойной системе V–Cr/плк по измеренным значениям относительных интенсивностей флуоресценции  $I_{VK\alpha}^{V-Cr/плк}$  и  $I_{CrK\beta}^{V-Cr/плк}$ .

енты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и  $K\alpha$ -линии вторичного излучения ванадия в ванадии и  $K\beta$ -линии хрома в хrome;  $\varphi = 60^\circ$  и  $\psi = 45^\circ$  – углы падения и выхода рентгеновских лучей в энергодисперсионном спектрометре EDX-720;  $I_{AK\alpha,\beta}^0$  и  $I_{AK\alpha,\beta}^\infty$  – интенсивности флуоресценции элемента А, зарегистрированные от тонкой пленки на подложке из поликора и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона).

В качестве аналитической линии при построении градуировочных зависимостей для пленок хрома использовали  $K\beta$ -линию хрома ( $E_{K\beta}^{Cr} = 5.947$  кэВ), так как на его  $K\alpha$ -линию ( $E_{K\alpha}^{Cr} = 5.412$  кэВ) накладывалась  $K\beta$ -линия ванадия ( $E_{K\beta}^V = 5.428$  кэВ). С использованием второго комплекта ОС ( $m_{V6/плк}^{грав} = 296.5 \pm 0.9$  и  $m_{Cr6/плк}^{грав} = 287.9 \pm 0.9$  мкг/см<sup>2</sup>) по соотношению (1) рассчитали коэффициенты  $\alpha_{VK\alpha}^{V/плк} = 362.9 \pm 0.2$  и  $\alpha_{CrK\beta}^{Cr/плк} = 325.4 \pm 0.6$  см<sup>2</sup>/г. Установлено, что присутствие пленки полимера на поверхности пленок V/плк и Cr/плк приводит к ослаблению  $K\alpha$ -линии

ванадия и  $K\beta$ -линии хрома и уменьшению этих коэффициентов:  $\alpha_{V\text{K}\alpha}^{\text{плм}/(V6/\text{плк})} = 344.3 \pm 0.2 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/(\text{Cr6}/\text{плк})} = 319.0 \pm 0.6 \text{ см}^2/\text{г}$ .

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 подложки. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав алюмооксидной керамики типа поликор (99.8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.1%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 0.1%  $\text{MgO}$ ) [25], используемой в качестве подложки, не влияет на флуоресценцию элементов верхних слоев, но приводит к возрастанию величины фона. Пленка из полимера  $[(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n]$ , служащая подложкой для ванадия, также не нарушает пропорциональности между толщиной слоев ванадия и хрома и их флуоресценцией, но несколько ослабляет интенсивность их аналитических линий.

**Определение массового коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$  в тонких двухслойных вспомогательных системах (плм/V–Cr/плк).** Флуоресцентное излучение нижнего слоя из хрома, проходя через систему (плм/V), ослабляется как тонкой пленкой ванадия, так и подложкой из пленки полимера. В связи с этим массовый коэффициент поглощения  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$  входит в соотношение вида [19]:

$$\begin{aligned} I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/V-\text{Cr}/\text{плк}} &= I_{\text{CrK}\beta}^{\text{Cr}/\text{плк}} \exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}} m_{\text{плм}}) \times \\ &\times \exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^V m_V) = \\ &= I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/(\text{Cr}/\text{плк})} \exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^V m_V), \end{aligned} \quad (2)$$

где  $I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/(\text{Cr}/\text{плк})} = I_{\text{CrK}\beta}^{\text{Cr}/\text{плк}} \exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}} m_{\text{плм}})$ ;  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}}}{\sin\psi}$ ;  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{\text{CrK}\beta}^V}{\sin\psi}$ ;  $I_{\text{CrK}\beta}^{\text{Cr}/\text{плк}}$ ,  $I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/(\text{Cr}/\text{плк})}$  и  $I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/V-\text{Cr}/\text{плк}}$  – интенсивности флуоресценции  $K\beta$ -линии слоя хрома на поликоре, а также при размещении на ней пленки полимера без слоя ванадия и в его присутствии;  $m_{\text{плм}}$  и  $m_V$  – поверхностные плотности пленки полимера и ванадия.

Массовый коэффициент поглощения  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$  в двухслойной системе состоит из двух слагаемых [26, 27];  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\varphi} + \frac{\mu_{\text{CrK}\beta}^V}{\sin\psi}$ . В данном соотношении массовый коэффициент  $\mu(\lambda)$  учитывает поглощение первичного излучения рентгеновской трубки. Величина  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$  зависит от используемой модели рентгеновского анализатора, материала анода рентгеновской трубки и режима ее работы, а

также углов падения  $\varphi$  и выхода  $\psi$  рентгеновских лучей. Вторым коэффициентом  $\mu_{\text{CrK}\beta}^V = 509 \text{ см}^2/\text{г}$  [28] составляет лишь часть массового коэффициента  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$  и отражает процессы, характеризующиеся коэффициентом ослабления  $K\beta$ -линии хрома в верхнем слое из ванадия.

Множитель  $\exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}} m_{\text{плм}})$  учитывает ослабление  $K\beta$ -линии хрома в пленке полимера и для данного полимера имеет постоянную величину. Как видно из формулы (2), для определения поверхностной плотности нижнего слоя из хрома необходим также расчет коэффициента  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V$ :

$$\alpha_{\text{CrK}\beta}^V (\text{всп}) = \frac{\ln(I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/(\text{Cr}/\text{плк})} / I_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}/V-\text{Cr}/\text{плк}})}{m_V}. \quad (3)$$

Для упрощения расчетов величину  $\exp(-\alpha_{\text{CrK}\beta}^{\text{плм}} m_{\text{плм}})$  учитывали непосредственно в процессе облучения образца. С этой целью при измерении интенсивности флуоресценции  $K\beta$ -линии хрома образец (Cr/плк) размещали в кювете из комплекта прибора, входное окно которой закрывали пленкой из полимера. По соотношению (3) рассчитывали усредненное значение коэффициента поглощения  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V (\text{всп}) = 1019 \pm 7 \text{ см}^2/\text{г}$ , учитывающего ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции атомов нижнего слоя из Cr в верхних слоях из V разной толщины.

Для реальных пленок на подложках из поликора (V–Cr/плк), в которых слой ванадия наносится непосредственно на пленки хрома (Cr/плк), соотношение (3) имеет вид:

$$\alpha_{\text{CrK}\beta}^V (\text{реал}) = \frac{\ln(I_{\text{CrK}\beta}^{\text{Cr}/\text{плк}} / I_{\text{CrK}\beta}^{V-\text{Cr}/\text{плк}})}{m_V}. \quad (4)$$

С его использованием для реальной двухслойной (V–Cr/плк) системы определяли значение  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V (\text{реал}) = 1015 \pm 7 \text{ см}^2/\text{г}$ , что в пределах случайной погрешности совпадает с результатом расчета  $\alpha_{\text{CrK}\beta}^V (\text{всп})$ , приведенным выше для вспомогательной системы (плм/V–Cr/плк).

Как видно, в условиях учета взаимного влияния элементов предлагаемый способ нанесения слоев ванадия на пленку из полимера может быть успешно использован при определении коэффициентов поглощения первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции  $K\beta$ -линии хрома атомами ванадия в исследуемой двухслойной системе V–Cr на подложке из поликора.

**Исследование эффекта усиления интенсивности флуоресценции  $K\alpha$ -линий ванадия флуоресцентным излучением атомов хрома в системе V–Cr.** Влияние слоя из хрома на увеличение интенсивности флуоресценции пленок ванадия в системе V–Cr обу-

**Таблица 1.** Коэффициенты усиления интенсивности флуоресценции  $K\alpha$ -линии ванадия при наличии подслоя из хрома ( $n = 10$ ,  $P = 0.95$ )

Параметр	$I_{VK\alpha}^{(плм/V)/плк}$ , имп/мкА	$m_{(Cr1-Cr3)/плк}^{грав} \pm 0.9$ , мкг/см <sup>2</sup>		
		167.2	246.9	287.9
$m_{V1/плм}^{грав} = 74.3 \pm 0.9$ мкг/см <sup>2</sup>				
$I_{VK\alpha}^{(плм/V)/плк}$ , имп/мкА	9.889	10.105	10.231	10.267
$K_1 \pm 0.0009$	1.0000	1.0218	1.0327	1.0382
$m_{V2/плм}^{грав} = 116.7 \pm 0.9$ мкг/см <sup>2</sup>				
$I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)}$ , имп/мкА	15.533	15.814	15.949	16.016
$K_2 \pm 0.0016$	1.0000	1.0181	1.0268	1.0311
$m_{V3/плм}^{грав} = 164.2 \pm 0.9$ мкг/см <sup>2</sup>				
$I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)}$ , имп/мкА	21.855	22.176	22.329	22.406
$K_3 \pm 0.0013$	1.0000	1.0147	1.0217	1.0252
$m_{V4/плм}^{грав} = 241.1 \pm 0.9$ мкг/см <sup>2</sup>				
$I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)}$ , имп/мкА	32.091	32.473	32.601	32.691
$K_4 \pm 0.0011$	1.0000	1.0119	1.0159	1.0187
$m_{V5/плм}^{грав} = 271.3 \pm 0.9$ мкг/см <sup>2</sup>				
$I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)}$ , имп/мкА	36.111	36.464	36.620	36.702
$K_5 \pm 0.0011$	1.0000	1.0098	1.0141	1.0164

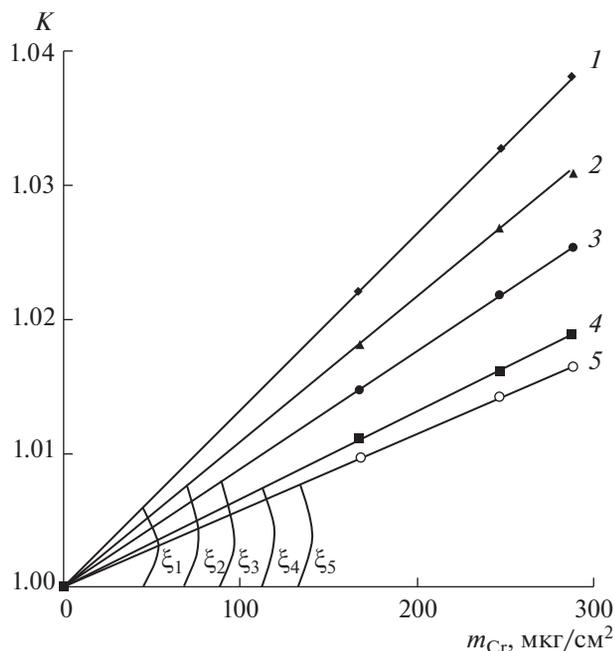
Примечание:  $I_{VK\alpha}^{(плм/V)/плк} = 9.889 \pm 0.021$ ,  $15.533 \pm 0.024$ ,  $21.855 \pm 0.028$ ,  $32.091 \pm 0.035$ ,  $36.111 \pm 0.038$  имп/мкА для  $m_{V1/плм}^{грав}$ ,  $m_{V2/плм}^{грав}$ ,  $m_{V3/плм}^{грав}$ ,  $m_{V4/плм}^{грав}$  и  $m_{V5/плм}^{грав}$  соответственно.

словлено эффектом избирательного возбуждения. Подвозбуждение в этом случае вызывает только  $K\beta$ -линия хрома, так как ее энергия ( $E_{CrK\beta} = 5.947$  кэВ) больше, а энергия  $K\alpha$ -линии хрома ( $E_{CrK\alpha} = 5.412$  кэВ) меньше  $Kq$ -края поглощения ( $E_{VKq} = 5.464$  кэВ) ванадия.

Для установления степени усиления флуоресценции  $VK\alpha$ -линии, зарегистрированной от пяти слоев ванадия на полимере (плм/V), под каждым из них последовательно размещали подложку из поликора (плм/V)/плк и три образца хрома на поликоре (плм/V-Cr/плк) различной поверхностной плотности. Результаты измерений интенсивности флуоресценции  $VK\alpha$ -линий от сформированных вспомогательных систем приведены в табл. 1.

Установлено, что увеличение толщины покрытия из хрома на поликоре во вспомогательной системе (плм/V-Cr/плк) приводит к возраста-

нию интенсивности флуоресценции  $K\alpha$ -линии ванадия  $I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)}$ . По данным табл. 1 построены зависимости (рис. 2) коэффициентов усиления  $K = I_{VK\alpha}^{(плм/V-Cr/плк)} / I_{VK\alpha}^{(плм/V)/плк}$  интенсивностей флуоресценции  $K\alpha$ -линий для пяти тонких пленок ванадия на подложке из полимера ( $m_{V1/плм}^{грав} = 74.3$ ,  $m_{V2/плм}^{грав} = 116.7$ ,  $m_{V3/плм}^{грав} = 164.2$ ,  $m_{V4/плм}^{грав} = 241.1$  и  $m_{V5/плм}^{грав} = 271.3$  мкг/см<sup>2</sup>) от поверхностной плотности подслоя хрома различной поверхностной плотности ( $m_{Cr1/плк}^{грав} = 167.2$ ,  $m_{Cr2/плк}^{грав} = 246.9$  и  $m_{Cr3/плк}^{грав} = 287.9$  мкг/см<sup>2</sup>). Проведена оценка воспроизводимости измерения ( $n = 10$ ) интенсивностей флуоресценции  $K\alpha$ -линии ванадия и  $K\beta$ -линии хрома для приведенных выше образцов. Величина  $s_r$  составила 0.0029–0.0015 для  $m_{V1/плм}^{грав} =$



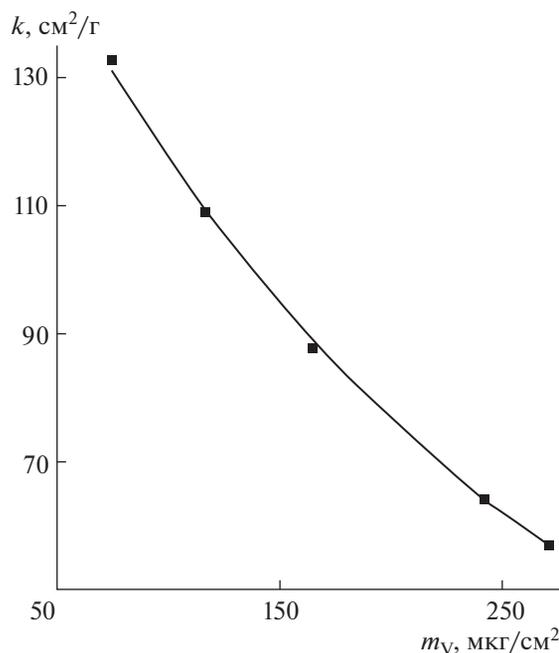
**Рис. 2.** Зависимость коэффициента усиления интенсивности флуоресценции  $VK\alpha$ -линии от величины поверхностной плотности подслоя хрома в пяти вспомогательных системах (плм/ $V$ - $Cr$ /плк): 1 –  $m_{V1/плм}^{грав} = 74.3$ , 2 –  $m_{V2/плм}^{грав} = 116.7$ , 3 –  $m_{V3/плм}^{грав} = 164.2$ , 4 –  $m_{V4/плм}^{грав} = 241.1$ , 5 –  $m_{V5/плм}^{грав} = 271.3$  МКГ/СМ<sup>2</sup>.

$= 74.3$ – $271.3$  МКГ/СМ<sup>2</sup> и  $0.0049$ – $0.0038$  для  $m_{Cr/плк}^{грав} = 167.2$ – $287.9$  МКГ/СМ<sup>2</sup>.

Зависимость коэффициентов усиления  $K$  от  $m_{Cr}$  носит линейный характер и описывается уравнением прямой:

$$K = km_{Cr} + 1, \quad (5)$$

где коэффициент пропорциональности  $k$  имеет размерность СМ<sup>2</sup>/Г. Для прямых 1–5 (рис. 2) методом наименьших квадратов вычислены  $k_1 = 132.7 \pm 0.8$ ,  $k_2 = 109.3 \pm 0.6$ ,  $k_3 = 87.9 \pm 0.3$ ,  $k_4 = 64.6 \pm 0.3$  и  $k_5 = 57.1 \pm 0.3$  для  $m_{V1/плм}^{грав} = 74.3$ ,  $m_{V2/плм}^{грав} = 116.7$ ,  $m_{V3/плм}^{грав} = 164.2$ ,  $m_{V4/плм}^{грав} = 241.1$  и  $m_{V5/плм}^{грав} = 271.3$  МКГ/СМ<sup>2</sup> соответственно. Величина угла  $\xi$  наклона прямой к горизонтальной оси зависит от  $m_V$ : с ростом  $m_V$  наклон прямых уменьшается. Поскольку значение  $\xi$  не может быть отрицательным,  $k$  можно рассматривать как ограниченную снизу, монотонно убывающую функцию аргумента  $m_V$ :  $k = k(m_V)$ . В качестве такой функции рассматриваем экспоненциальный закон убывания:



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента  $k = (K - 1)/m_{Cr}$  от поверхностной плотности пяти тонких пленок ванадия.

$$k(m_V) = C \exp(-Dm_V), \quad (6)$$

где значение положительных параметров  $C$ ,  $D$  можно определить по экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Так, например, для известных значений  $m_{V1}$ ,  $m_{V2}$ ,  $m_{V3}$ ,  $m_{V4}$ ,  $m_{V5}$  и вычисленных  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$ ,  $k_5$  по известным координатам точек  $A_j = (m_V(j), k_j)$ , где  $j = 1, 2, 3, 4, 5$ , получено  $C = 180 \pm 1$  СМ<sup>2</sup>/Г,  $D = 4260 \pm 45$  СМ<sup>2</sup>/Г (рис. 3). С учетом уравнений (1) и (6) коэффициент усиления (5) имеет вид:

$$K = C \exp(-Dm_V) m_{Cr} + 1. \quad (7)$$

**Расчет толщины слоев реальных систем  $V$ – $Cr$ , нанесенных на поликор, с учетом взаимного влияния элементов.** Представленные на рис. 1 градуировочные зависимости относительных интенсивностей флуоресценции  $K\alpha$ -линии ванадия и  $K\beta$ -линии хрома от поверхностных плотностей  $m_s$  однослойной системы – пленки ванадия и хрома на поликоре, использовали в качестве начального (нулевого) приближения в расчете поверхностной плотности ванадия и хрома  $m_V^{(0)}$ ,  $m_{Cr}^{(0)}$  в двухслойной системе  $V$ – $Cr$ .

Пусть  $m_V^{реал}$  и  $m_{Cr}^{реал}$  – поверхностные плотности  $V$  и  $Cr$  в заданной системе  $V$ – $Cr$ /плк, определенные гравиметрическим методом. Для нее измеряют интенсивности флуоресценции  $I_{VK\alpha}^{V-Cr/плк}$ ,  $I_{CrK\beta}^{V-Cr/плк}$  и по градуировочным графикам опреде-

**Таблица 2.** Результаты анализа вспомогательной (плм/V–Cr/плк) и реальной V–Cr/плк двухслойных систем методом последовательных приближений

Гравиметрический метод		Метод РФА				Метод последовательных приближений					
$m_s^{\text{грав}} \pm 0.9$ , мкг/см <sup>2</sup>		$I_{AK\alpha,\beta}^0 / I_{AK\alpha,\beta}^\infty = \alpha_{AK\alpha,\beta}^A m_A$				$m_s^{(0)}$ , мкг/см <sup>2</sup>		прибли- жение	K	$m_s^{(j)}$ , мкг/см <sup>2</sup>	
V	Cr	V	Cr	V	Cr	$m_V \pm 0.3$	$m_{Cr} \pm 0.6$				
плм/V–Cr/плк											
88.6	287.9	0.03159 ± 0.00007	0.0839 ± 0.0002	91.75	263.06	1	1.0321	88.90	287.99		
						2	1.0355	88.60	287.96		
						3	1.0355	88.6	287.9		
121.0	287.9	0.04291 ± 0.00006	0.0812 ± 0.0002	124.64	254.51	1	1.0270	121.37	288.01		
						2	1.0309	120.91	287.87		
						3	1.0310	120.9	287.8		
88.6	167.2	0.03125 ± 0.00007	0.0487 ± 0.0002	90.76	152.77	1	1.0187	89.09	162.29		
						2	1.0206	88.93	167.26		
						3	1.0206	88.9	167.3		
121.0	167.2	0.04239 ± 0.00006	0.0471 ± 0.0002	123.11	147.79	1	1.0157	121.20	167.23		
						2	1.0180	120.94	167.18		
						3	1.0180	120.9	167.2		
V–Cr/плк											
121.0	246.9	0.04515 ± 0.00006	0.0711 ± 0.0002	124.41	218.39	1	1.0232	121.59	247.05		
						2	1.0265	121.20	246.90		
						3	1.0265	121.2	247.0		
116.7	287.9	0.04361 ± 0.00006	0.0832 ± 0.0002	120.18	255.74	1	1.0276	116.95	287.97		
						2	1.0315	116.51	287.84		
						3	1.0315	116.5	287.8		
88.6	167.2	0.03282 ± 0.00007	0.0497 ± 0.0002	90.43	152.82	1	1.0187	88.77	167.23		
						2	1.0206	88.60	167.20		
						3	1.0206	88.6	167.2		

Примечание:  $\alpha_{VK\alpha}^{V6/\text{плк}} = 362.9 \pm 0.2$ ,  $\alpha_{VK\alpha}^{\text{плм}/(V6/\text{плк})} = 344.3 \pm 0.2$ ,  $\alpha_{CrK\beta}^{Cr6/\text{плк}} = 325.4 \pm 0.6$ ,  $\alpha_{CrK\beta}^{\text{плм}/(Cr6/\text{плк})} = 319.0 \pm 0.6$  см<sup>2</sup>/г и  $\alpha_{CrK\beta}^V$  (всп) = 1019 ± 7,  $\alpha_{CrK\beta}^V$  (реал) = 1015 ± 7 см<sup>2</sup>/г.

ляют нулевое приближение  $m_V^{(0)}$ ,  $m_{Cr}^{(0)}$  к истинным значениям  $m_V^{\text{реал}}$  и  $m_{Cr}^{\text{реал}}$  (см. рис. 1). Так как коэффициент усиления  $K > 1$ , то  $I_{VK\alpha}^{V-Cr/\text{плк}} > I_{VK\alpha}^{V/\text{плк}}$ , и, следовательно,  $m_V^{\text{реал}} < m_V^{(0)}$ . В то же время из закона абсорбции (2) следует  $I_{CrK\beta}^{V-Cr/\text{плк}} < I_{CrK\beta}^{Cr/\text{плк}}$  и  $m_{Cr}^{(0)} < m_{Cr}^{\text{реал}}$ .

По нулевому приближению  $m_V^{(0)}$  и  $m_{Cr}^{(0)}$  определяют поправочный коэффициент  $\chi^{(0)} = 1/K^{(0)} = 1/[C \exp(-Dm_V^{(0)})m_{Cr}^{(0)} + 1]$ , с помощью которого на следующем шаге устанавливается приближение:

$m_V^{(1)} = \chi^{(0)} m_V^{(0)}$ ,  $m_{Cr}^{(1)} = m_{Cr}^{(0)} \exp(\alpha_{CrK\beta}^V m_V^{(0)})$  и т.д. Итерационный процесс определяется формулами:

$$\chi^{(j)} = 1/[C \exp(-Dm_V^{(j)})m_{Cr}^{(j)} + 1], \tag{8}$$

$$m_V^{(j+1)} = \chi^{(j)} m_V^{(j)} \text{ и } m_{Cr}^{(j+1)} = m_{Cr}^{(j)} \exp(\alpha_{CrK\beta}^V m_V^{(j+1)}).$$

Для  $j = 0, 1, 2, \dots$  по формуле (8) получаем две последовательности:  $m_V^{(0)}, m_V^{(1)}, m_V^{(2)}, \dots$  и  $m_{Cr}^{(0)}, m_{Cr}^{(1)}, m_{Cr}^{(2)}, \dots$ . Так как  $0 < \chi^{(j)} < 1$ , то первая последовательность – монотонно убывающая и ограниченная снизу (поскольку  $m_V^{(j)} > 0$  для  $j = 0, 1, 2, \dots$ ), поэтому сходящаяся. Из ее сходимости следует сходимость второй последовательности, а значит ите-

рациональный процесс сходится. Из сходимости процесса следует, что найдется такой шаг с номером  $J$ , при котором разность соседних значений  $m_V^{(J)}$ ,  $m_V^{(J+1)}$  и  $m_{Cr}^{(J)}$ ,  $m_{Cr}^{(J+1)}$  не будет превосходить погрешности измерения поверхностной плотности пленок ванадия и хрома гравиметрическим методом  $\Delta m_s = \pm 0.9$  мкг/см<sup>2</sup>:

$$m_V^{(J)} - m_V^{(J+1)} < \Delta m_V, \quad m_{Cr}^{(J)} - m_{Cr}^{(J+1)} < \Delta m_{Cr}. \quad (9)$$

При выполнении условия “самосогласования” (9) полагаем, что в пределах погрешности измерений  $m_V^{\text{реал}} = m_V^{(J)}$  и  $m_{Cr}^{\text{реал}} = m_{Cr}^{(J)}$ .

Предлагаемый метод апробирован на примере анализа семи двухслойных систем: первые четыре – вспомогательные системы (п/м/V–Cr/п/к), где поверхностные плотности пленок ванадия на полимере  $m_{V/п/м}^{\text{грав}}(1) = m_{V/п/м}^{\text{грав}}(3) = 88.6$  мкг/см<sup>2</sup> и  $m_{V/п/м}^{\text{грав}}(2) = m_{V/п/м}^{\text{грав}}(4) = 121.0$  мкг/см<sup>2</sup>, а пленок хрома на поликоре  $m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(1) = m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(2) = 287.9$  мкг/см<sup>2</sup> и  $m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(3) = m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(4) = 167.2$  мкг/см<sup>2</sup>; вторые три – реальные системы V–Cr/п/к, поверхностные плотности ванадия и хрома, определенные гравиметрическим методом составили:  $m_V^{\text{грав}}(5) = 121.0$  мкг/см<sup>2</sup>,  $m_V^{\text{грав}}(6) = 116.7$  мкг/см<sup>2</sup>,  $m_V^{\text{грав}}(7) = 88.6$  мкг/см<sup>2</sup> и  $m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(5) = 246.9$  мкг/см<sup>2</sup>,  $m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(6) = 287.9$  мкг/см<sup>2</sup>,  $m_{Cr/п/к}^{\text{грав}}(7) = 167.2$  мкг/см<sup>2</sup>. С использованием ранее полученных положительных значений  $C = 180 \pm 1$  см<sup>2</sup>/г,  $D = 4260 \pm 45$  см<sup>2</sup>/г по формуле (7) рассчитали коэффициенты  $K$  для семи систем. Затем при трех циклах итерационного процесса (8) получили значения поверхностных плотностей  $m_V^{(3)}$  и  $m_{Cr}^{(3)}$  для семи систем (табл. 2). Как видно, с достаточной степенью точности можно ограничиться максимум третьим приближением. Правильность методики определения поверхностной плотности двухслойных пленок оценивали сравнением результатов РФА и гравиметрического методов.

\* \* \*

Таким образом, разработан способ определения поверхностной плотности тонких слоев V и Cr в двухслойных системах V–Cr, основанный на применении простых в изготовлении унифицированных слоев, получаемых напылением ванадия на подложку из пленки полимера. Получена эмпирическая формула для расчета поправочного коэффициента, учитывающего усиление интенсивности флуоресценции верхнего слоя из ванадия излучением нижнего слоя из хрома. Закон абсорбции с учетом предлагаемой формулы расчета

коэффициента усиления позволяет при трех циклах итерационного процесса найти с высокой точностью поверхностные плотности слоев ванадия и хрома. Значительно меньшая стоимость технического обеспечения, а также возможность многократного последующего применения этих слоев расширяют возможности рентгенофлуоресцентного анализа при исследовании других ванадий- и хромсодержащих 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 Минобрнауки России.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л.* Рентгенофлуоресцентный анализ твердотельных пленок и покрытий // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 2. С. 126.
2. *Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А., Туровская Г.М.* Рентгенофлуоресцентный анализ пленок сурьма–сера–германий–теллур // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 1. С. 138.
3. *Kanrar B., Sanyal K., Misra N.L., Aggarwal S.K.* Improvements in energy dispersive X-ray fluorescence detection limits with thin specimens deposited on thin transparent adhesive tape supports // Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc. 2014. V. 101. P. 130.
4. *Jonnard P., Maury H., Andre J.-M.* Wavelength dispersive spectroscopy analysis at high spectral resolution: application to the study of Mo/Si multilayers // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36. P. 72.
5. *Nygård K., Hämäläinen K., Manninen S., Jalas P., Ruotinen J.-P.* Quantitative thickness determination using X-ray fluorescence: application to multiple layers // X-Ray Spectrom. 2004. V. 33. P. 354.
6. *Борходоев В.Я.* Влияние массовых коэффициентов ослабления на точность расчета интенсивности рентгеновской флуоресценции гетерогенных элементов // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 6. С. 571.
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 // Западск. лаборатория. 1990. Т. 56. № 12. С. 34.
8. *Беляева Е.Е., Ершов А.В., Машин А.И., Машин Н.И., Рудневский Н.К.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe–Ni–Mo // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 6. С. 638. (*Belyaeva E.E., Ershov A.V., Mashin A.I., Mashin N.I., Rudnevskii N.K.* Determination of the composition and thickness of Co–Ni/Cr system films by X-ray fluorescence // J. Analyt. Chem. 1998. V. 53. № 6. P. 561.)
9. *Машин Н.И., Туманова А.Н., Рудневский Н.К.* Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Co/Ni–Cr // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 6. С. 651. (*Mashin N.I., Tumanova A.N., Rud-*

- nevskii N.K.* X-ray fluorescence characterization of Co/Ni–Cr structures // *J. Analyt. Chem.* 2001. V. 56. № 6. P. 581.)
10. *Машин Н.И., Лебедева Р.В., Туманова А.Н., Ершов А.А.* Рентгенофлуоресцентный метод определения массового коэффициента поглощения в двухслойных тонкопленочных Ti/Ge- и Ni/Ge-системах // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2012. Т. 79. № 2. С. 328.
  11. *Машин Н.И., Черняева Е.А., Туманова А.Н., Ершов А.А.* Исследование эффектов межэлементного влияния при рентгенофлуоресцентном определении поверхностной плотности нанопленок ванадия на различных подложках // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1294. (*Mashin N.I., Chernyaeva E.A., Tumanova A.N., Ershov A.V.* Interelement effects in X-ray fluorescence determination of the surface density of vanadium nanofilms on various substrates // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 12. P. 1194.)
  12. *Hirokava K., Suzuki M., Gotô H.* Simultaneous determination of alloy film thickness and its composition with X-ray fluorescent spectroscopy // *Z. Anal. Chem.* 1964. V. 199. № 2. P. 89.
  13. *Dahl H., Schulz G.* Zur Röntgenfluoreszenzstrahlung dünner Schichten und Mehrfachschichten // *Z. Angew. Phys.* 1970. V. 29. № 2. P. 117.
  14. *Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К.* Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщины пленок и покрытий на рентгеновском спектрометре “СПЕКТРОС-КАН МАКС-GV” // *Аналитика и контроль.* 2006. Т. 10. № 3–4. С. 282.
  15. *Борходоев В.Я.* Дополнительное возбуждение рентгеновской флуоресценции аналита в ненасыщенном слое с помощью подложки // *Аналитика и контроль.* 2015. Т. 19. № 1. С. 40.
  16. *Дуймакаев Ш.И., Потыкало М.В.* К оценке избирательного возбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе // *Аналитика и контроль.* 2016. Т. 20. № 1. С. 23.
  17. *Бордовский Г.А., Марченко А.В., Серегин П.П., Смирнова Н.Н., Теруков Е.И.* Определение состава стекол и пленок As–Se методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35. № 22. С. 15.
  18. *West M., Ellis A.T., Potts P.J., Strelci C., Vanhoof C., Wobrauschek P.* Atomic spectrometry update – A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and their applications // *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. V. 30. P. 1874.
  19. *Дарашкевич В.Р., Калинина Н.А., Малюков Б.А., Украинский Ю.М., Селиванова С.П.* Рентгенофлуоресцентный метод определения состава и толщины двухкомпонентных пленок // *Заводск. лаборатория.* 1971. Т. 37. № 12. С. 1449.
  20. *Наумцев Ф.Е., Волков В.Ф., Лосев Н.Ф.* Эффект подвозбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе ионно-имплантированных слоев // *Заводск. лаборатория.* 1988. Т. 54. № 4. С. 30.
  21. *Машин Н.И., Разуваев А.Г., Черняева Е.А., Туманова А.Н., Ершов А.А.* Учет взаимного влияния элементов при рентгенофлуоресцентном анализе тонких двухслойных Ni/Ge-систем // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2013. Т. 80. № 1. С. 5. (*Mashin N.I., Razuvaev A.G., Chernyaeva E.A., Tumanova A.N., Ershov A.A.* The accounting of mutual influence of elements at x-ray fluorescence analysis of thin two-layer Ni/Ge-systems // *J. Appl. Spectrosc.* 2013. V. 80. № 1. P. 1.)
  22. *Машин Н.И., Крылов Е.А., Черняева Е.А., Ершов А.В., Зимица Е.О.* Определение массового коэффициента поглощения в двухслойных тонкопленочных системах V/Cr и Cr/V рентгенофлуоресцентным методом // *Журн. аналит. химии.* 2017. Т. 72. № 11. С. 1012. (*Mashin N.I., Krylov E.A., Chernyaeva E.A., Ershov A.V., Zimina E.O.* Determination of mass absorption coefficient in two-layer thin-film Cr/V and V/Cr systems by X-ray fluorescence spectrometry // *J. Analyt. Chem.* 2017. V. 72. № 11. P. 1167.)
  23. *Машин Н.И., Черняева Е.А., Туманова А.Н.* Определение поверхностной плотности нанослоев ванадия, нанесенных на различные подложки, рентгенофлуоресцентным методом // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 1. С. 44. (*Mashin N.I., Chernyaeva E.A., Tumanova A.N.* X-ray fluorescence evaluation of the surface density of vanadium nanolayers on various substrates // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 1. P. 38.)
  24. *Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И.* Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск: Наука, 1991. С. 128.
  25. *Березин А.С., Мочалкина О.Р.* Технология и конструирование интегральных микросхем. М.: Радио и связь, 1983. С. 84
  26. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н.* Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. С. 97.
  27. *Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А.* К рентгенофлуоресцентному анализу тонких пленок // *Заводск. лаборатория.* 1980. Т. 46. № 6. С. 512.
  28. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982. 376 с.