

## Metody ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw na podłożach

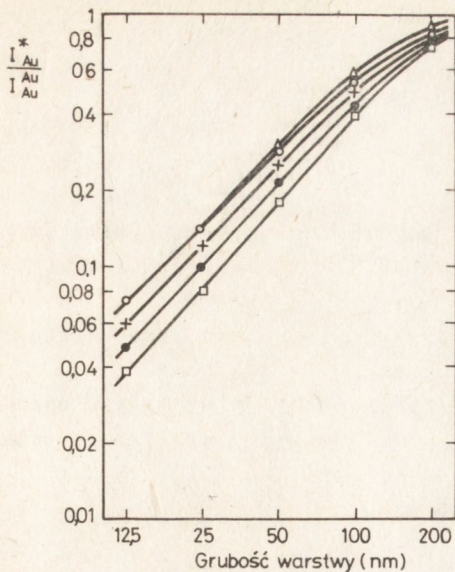
### 1. WSTĘP

Cienkie, wieloskładnikowe warstwy półprzewodnikowe ceramiczne i metaliczne, o grubości od kilkunastu do kilkuset nanometrów, ze względu na swoje szczególne właściwości, znajdują coraz szersze zastosowanie w wielu gałęziach techniki, zwłaszcza w elektronice i optyce. Prowadzone są intensywne badania mające na celu otrzymanie różnorodnych cienkich warstw o określonych strukturach i własnościach fizycznych. Ze względu na fakt, że wielkości te wiążą się ściśle ze składem chemicznym warstw oraz jednorodnością rozmieszczenia w nich składników, precyzyjna analiza składu chemicznego jest niezbędnym ogniwem opracowania technologii cienkich warstw o określonych własnościach. Spośród metod mikroanalitycznych, mikroanaliza rentgenowska jest szczególnie przydatna do analizy składu chemicznego cienkich warstw ze względu na wysoką czułość metody, umożliwiającą wykrycie nawet monowarstw pierwiastków występujących na powierzchni materiału [1], stosunkowo znaczną rozdzielczość, umożliwiającą badanie jednorodności warstwy oraz nie niszczenie próbki w trakcie analizy.

Ilościowa mikroanaliza rentgenowska polega na wzbudzeniu, skupioną na małym obszarze (poniżej 1  $\mu\text{m}$ ), wiązką wysokoenergetycznych elektronów, charakterystycznego promieniowania X składników próbki i pomiarze jego natężenia, będącego funkcją stężeń pierwiastków w próbce.

Zastosowanie napięć przyspieszających wiązkę elektronów, zapewniających optymalną wykrywalność analizowanych pierwiastków, powoduje, że krytyczna sfera wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X staje się większa od grubości badanych warstw. W wyniku mierzone natężenia promieniowania X badanych pierwiastków stają się funkcjami nie tylko składu warstwy, jak to ma miejsce w przypadku analizy próbek litych, ale również grubości warstwy i rodzaju podłoża, na którym warstwa jest osadzona (rys. 1).

Stwarza to konieczność stosowania specjalnych metod korekcji wyników pomiarowych, różniących się zasadniczo od metod mikroanalizy próbek



Rys. 1. Względny stosunek natężeń promieniowania X złota jako funkcja grubości warstwy i rodzaju podłoża [2]

$E_0 = 20 \text{ keV}$

- $\Delta$  - podłoże wolframowe
- $\circ$  - podłoże molibdenowe
- $+$  - podłoże niklowe
- $\bullet$  - podłoże krzemowe
- $\square$  - podłoże węglowe

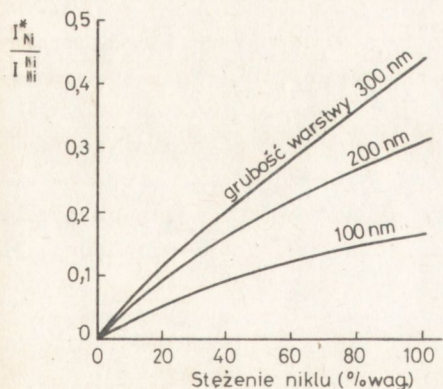
litych. Metody te wymagają na ogół znajomości grubości badanych warstw oraz składu chemicznego podłoża.

## 2. METODY KOREKCYJ W IŁOŚCIOWEJ MIKROANALIZIE RENTGENOWSKIEJ CIENKICH WARSTW

W ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej cienkich warstw, osadzonych na litych podłożach stosuje się zwykle wzorce lite, a określone doświadczalnie stosunki natężeń mierzonych charakterystycznego promieniowania X badanych pierwiastków (z próbki i wzorca) wiąże się z ich szukanymi stężeniami wagowymi przy wykorzystaniu różnych metod korekcji.

### 2.1. Metody kalibracyjne

Zastosowanie krzywych kalibracyjnych (rys. 2) jest najstarszym i najprostszym sposobem korekcji. Krzywe kalibracyjne określa się empirycznie



Rys. 2. Krzywa kalibracyjna dla warstw Fe-Ni na podłożu szklanym [3].  $E_0 = 15 \text{ keV}$

w oparciu o specjalnie przygotowaną serię wzorców o różnych lecz znanych składach chemicznych i grubościach, osadzonych na określonych podłożach [3, 4].

Eksperymentalne metody kalibracyjne zaliczane są do najdokładniejszych metod korekcji. Nie wymagają stosowania skomplikowanych metod obliczeniowych, uwzględniając wszystkie efekty prowadzące do wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X w badanych warstwach. Wymagają jednak stosowania zestawu próbek wzorcowych, co jest trudne do przygotowania w praktyce.

Znacznie dokładniejsze w wielu przypadkach jest wyznaczanie krzywych kalibracyjnych metodami teoretycznymi.

Sweeney i współpracownicy [5] wyliczyli krzywe kalibracyjne w oparciu o wyznaczone drogą eksperymentalną [6] funkcje rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X w materiałach litych -  $\psi(\rho z)$ . Krzywe kalibracyjne określono z zależności:

$$\frac{I_i^*}{I_i^i} = \frac{C_i \cdot \int_0^{\rho^* t} \psi^*(\rho^* z) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^* \cdot \rho^* z \cdot \operatorname{cosec} \Theta\right] \cdot d(\rho^* z)}{\int_0^{\rho z} \psi^i(\rho z) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^i \cdot \rho z \cdot \operatorname{cosec} \Theta\right] \cdot d(\rho z)} \quad /1/$$

gdzie:  $I_i^*$ ,  $I_i^i$  - natężenia charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" odpowiednio z warstwy i z wzorca litego pierwiastka "i"

$C_i$  - stężenie wagowe pierwiastka "i" w warstwie

$\rho^* t$  - grubość masowa warstwy ( $t$  - grubość warstwy,  $\rho^*$  - gęstość materiału warstwy)

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^*$ ,  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i^i$  - masowe współczynniki absorpcji promieniowania X pierwiastka "i" odpowiednio przez próbkę i przez wzorec

$\Theta$  - kąt odbioru promieniowania X

$\psi^*(\rho^* z)$ ,  $\psi^i(\rho z)$  - funkcje rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X odpowiednio w warstwie badanej i wzorcu pierwiastka "i"

$z$  - odległość od powierzchni

W przedstawionym w pracy [5] ujęciu autorzy nie uwzględnili różnic w funkcjach wzbudzenia  $\psi(\rho z)$  dla warstwy i wzorca litego, spowodowanej różnicami w wartości średnich liczb atomowych badanych materiałów oraz rozpraszaniem wstecznym elektronów przez podłoże. Pominięto również efekty fluorescencji wtórnej przez widmo ciągłe oraz charakterystyczne promieniowanie składników warstwy i podłoża. Przyjęte uproszczenia ograniczają dokładność metody do około  $\pm 30\%$  wartości mierzonej [7].

Cockett i Davis [8] zmodyfikowali metodę Sweeney'a przez przyjęcie kompromisowej funkcji  $\psi(\rho z)$  pomiędzy funkcjami dla materiału warstwy i podłoża, bliższej funkcji podłoża, gdy warstwa jest bardzo cienka. Wprowadzona modyfikacja pozwala na uzyskanie dokładności rzędu  $\pm 15\%$

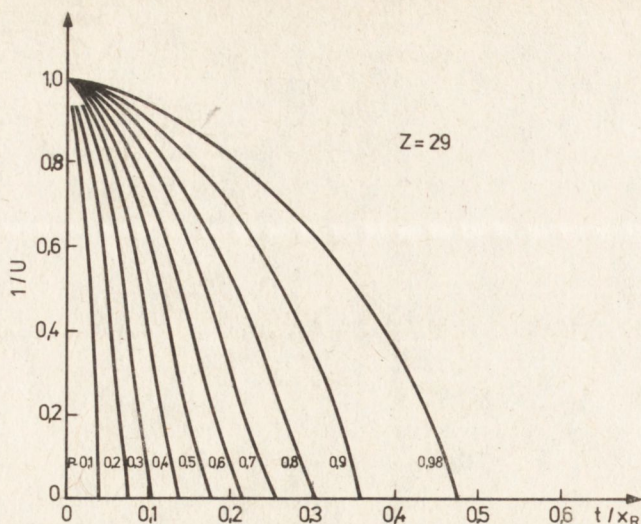
w przypadkach, gdy nie występuje fluorescencja wtórna. Autorzy [8] wskazali również na możliwość określania grubości warstwy drogą analizy natężenia promieniowania X z podłoża.

Dalszym rozszerzeniem pracy [8] są metody Whittle'a i Wood'a [9] oraz Castro i Lefevre'a [10] uwzględniające przypadki, w których podłoże zawiera pierwiastki będące składnikami warstwy badanej, co ma szczególne znaczenie np. przy analizie warstw tlenkowych na powierzchni metalu.

## 2.2. Metody Monte-Carlo

W metodach Monte-Carlo modeluje się tory elektronów, dla założonej do otrzymania odpowiedniej dokładności obliczeń liczby elektronów. Położenia przestrzenne punktów rozproszenia elektronów określa się statystycznie przy wykorzystaniu liczb przypadkowych. W każdym punkcie rozproszenia wylicza się wartość energii elektronów i odpowiadający jej przekrój czynny na jonizację. W obliczeniach uwzględnia się zmianę takich parametrów jak liczba atomowa, liczba masowa, średni potencjał jonizacyjny atomu itp. w momencie przekraczania przez elektron granicy pomiędzy warstwą a podłożem. W oparciu o wyznaczone wielkości określa się funkcję rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania X w warstwie i wzorcu litym, pozwalające obliczyć szukane stężenia pierwiastków w warstwie drogą konstrukcji krzywych kalibracyjnych dla konkretnych warunków pomiarowych [11, 12], lub odpowiedniej procedury iteracyjnej [13, 14]. Pomimo dobrej dokładności metod Monte-Carlo, szczególnie dla bardziej wyrafinowanego modelu korekcji Kysera i Muraty [15] oraz po uwzględnieniu poprawek na fluorescencję w cienkiej warstwie [16] nie znajdują one szerokiego zastosowania w technice laboratoryjnej ze względu na fakt, iż wymagają bardzo długich czasów obliczeń. Z drugiej jednak strony metody Monte-Carlo są źródłem niezwykle cennej informacji na temat rozkładu elektronów oraz generacji promieniowania X w funkcji energii elektronów padających, oraz składu chemicznego warstwy i podłoża, wykorzystywanych do utworzenia wyrażeń analitycznych funkcji mających zastosowanie w prostszych procedurach korekcji [17, 18, 19].

W oparciu o dane z obliczeń Monte-Carlo Bishop i Poole [17] opracowali prostą, nadającą się do ręcznych obliczeń, metodę analizy składu chemicznego i grubości cienkich warstw. Autorzy zauważyli, że stosunek natężeń  $p_i(\rho t)$  charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" z warstwy czystego "i" o grubości  $\rho t - I_1^F$ , odniesiony do natężenia z wzorca litego tego pierwiastka -  $I_1^i$  zmienia się bardzo powoli wraz ze wzrostem liczby atomowej Z, jeżeli energię elektronów  $E_0$  wyrazić w postaci zredukowanej (jako stosunek  $E_C^i/E_0$  gdzie:  $E_C^i$  - krytyczna energia wzbudzenia), a grubość warstwy jako część zasięgu Bethe  $t/x_R$ . Krzywe takie otrzymano metodą obliczeń Monte-Carlo [20, 21] dla szeregu pierwiastków o różnych liczbach atomowych (Z = 6, 13, 22, 47, i 79) - - rys. 3.



Rys. 3. Krzywe stosunku natężeń  $p(\varphi t)$  jako funkcje grubości zredukowanej i zredukowanej energii dla aluminium [17]

Korzystając z krzywych  $p_i(\varphi t)$  można łatwo ocenić skład i grubość dwuskładnikowych warstw na określonym podłożu, przez wykonanie serii pomiarów natężeń przy różnych napięciach przyspieszających i porównanie ich z krzywymi  $I_i^*/I_i^1$  wykreślonymi w funkcji  $E_0$  dla różnych składów i grubości warstw, z zależności:

$$p(\varphi t) \cdot C_i = \frac{I_i^*}{I_i^1} \cdot \frac{\exp(-X_i^1 \bar{\varphi z})}{\exp(-X_i^* \frac{\varphi t}{2})} \quad /2/$$

gdzie:  $\bar{\varphi z}$  - średnia głębokość emisji promieniowania X

$X_i^1, X_i^*$  - parametr absorpcji promieniowania X pierwiastka "i" odpowiednio przez materiał wzorca i przez materiał warstwy

W przypadkach, gdy liczba atomowa podłoża różni się od liczby atomowej warstwy, dla określenia wartości  $p(\varphi t)$  należy korzystać z krzywych dla liczby atomowej podłoża jeśli warstwa jest bardzo cienka (rozpraszanie wsteczne elektronów można pominąć). Jeżeli warstwa jest na tyle gruba, że  $\varphi t > 0,3 \varphi x_R$  (współczynnik wstecznego rozproszenia elektronów jest identyczny jak dla próbki litej) korzysta się z krzywej  $p(\varphi t)$  dla materiału warstwy. W przypadkach pośrednich należy stosować interpolację. Metoda pozwala określić skład chemiczny i grubość warstwy w zakresie od  $3 \div 200 \mu\text{g cm}^{-2}$  z dokładnością  $\sim 10\%$  w najbardziej korzystnych przypadkach.

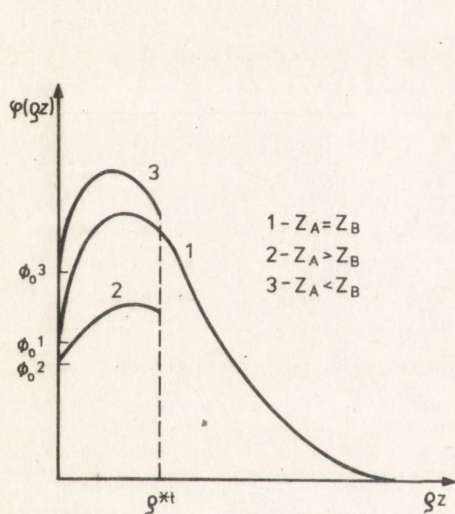
### 2.3. Metody oparte na analitycznym dopasowaniu funkcji rozkładu wzbudzenia promieniowania X - $\varphi(\varphi z)$ do danych doświadczalnych.

Jak wynika z zależności (1) natężenie charakterystycznego promieniowania X wzbudzonego w próbce przez elektrony może być określone drogą

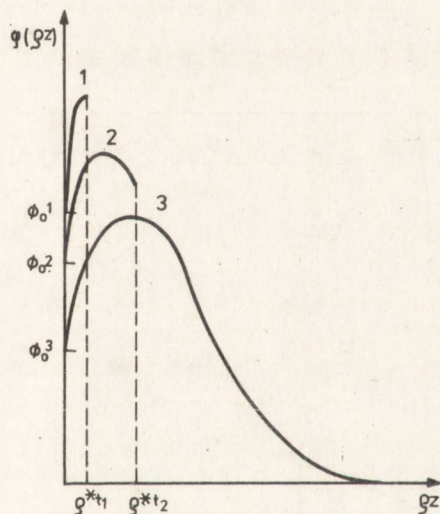
całkowania pola pod krzywą rozkładu wzbudzenia promieniowania  $X-\varphi(\rho z)$  w funkcji odległości od powierzchni. W przypadku analizy cienkich warstw osadzonych na litych podłożach rozkład wzbudzenia promieniowania  $X$  zależy nie tylko od składu chemicznego warstwy i warunków analizy ale również od grubości warstwy i rodzaju podłoża.

Wpływ rodzaju podłoża na przebieg funkcji  $\varphi(\rho z)$  przedstawiono przykładowo na rysunku 4 dla warstwy pierwiastka A osadzonej na podłożu pierwiastka B. Krzywa 1 na rys. 4 przedstawia rozkład wzbudzenia promieniowania  $X$  w litej próbce pierwiastka A ( $Z_A = Z_B$ ). Gdy liczba atomowa podłoża  $Z_B$  jest mniejsza niż liczba atomowa warstwy  $Z_A$  ( $Z_B < Z_A$ ), współczynnik odbicia elektronów od podłoża  $\eta_B < \eta_A$  i  $\varphi(\rho z)$  (krzywa 2) leży poniżej krzywej 1. W efekcie, natężenie promieniowania  $X$  z warstwy osadzonej na podłożu o niższej liczbie atomowej będzie mniejsze. Gdy  $Z_B > Z_A$ ,  $\varphi(\rho z)$  - krzywa 3 - leży powyżej krzywej 1.

Rysunek 5 przedstawia wpływ grubości badanej warstwy na przebieg funkcji  $\varphi(\rho z)$  dla przypadku  $Z_B > Z_A$ . Jak widać z rysunku im warstwa grubsza tym mniejszy jest wpływ podłoża na przebieg funkcji rozkładu



Rys. 4. Funkcja rozkładu wzbudzenia  $\varphi(\rho z)$  dla cienkiej warstwy pierwiastka A osadzonej na podłożu B



Rys. 5. Funkcja rozkładu wzbudzenia  $\varphi(\rho z)$  dla cienkich warstw pierwiastka A o różnych grubościach osadzonych na pierwiastku B.  $Z_A < Z_B$

wzbudzenia promieniowania  $X$ . Wynika to ze spadku liczby elektronów odbitych od podłoża wraz ze wzrostem grubości warstwy oraz ograniczonej do warstw przypowierzchniowych głębokości emisji elektronów odbitych od warstwy.

Dobór odpowiednich wyrażeń analitycznych, opisujących funkcję rozkładu wzbudzenia charakterystycznego promieniowania  $X-\varphi(\rho z)$  w cienkich warstwach umożliwia przeprowadzenie korekcji wyników w oparciu o zależność (1).

W pracy [20] Hutchins przedstawiła funkcję rozkładu wzbudzenia  $\varphi(\varrho z)$  w cienkiej warstwie bez podłoża w postaci:

$$\varphi(\varrho z) \cong 1 + B \cdot \varrho z \quad /3/$$

Wyrażenie powyższe jest spełnione dla małych grubości ( $B \cdot \varrho z \ll 1$ ), gdy natężenie promieniowania z cienkiej warstwy nie przekracza 20% natężenia z próbki litej. Po wprowadzeniu poprawki na wpływ podłoża  $S(Z_s)$ , uwzględniającej zarówno wpływ rozpraszania elektronów na granicy warstwa-podłoże jak i wpływ widma ciągłego, wzbudzonego w podłożu można stosunek natężeń mierzonych  $I_i^*/I_i^i$  zapisać w postaci:

$$\frac{I_i^*}{I_i^i} = S(Z_s) \cdot \frac{\int_0^{\varrho^* t} \varrho^* (\varrho^* z) \cdot \exp(-X_i^* \cdot \varrho^* z) \cdot d(\varrho^* z)}{[\int_0^\infty \varrho^i(\varrho z) d(\varrho z)] \cdot f(X_i^i)} \quad /4/$$

gdzie:  $f(X_i^i)$  jest czynnikiem absorpcji promieniowania X pierwiastka i we wzorcu tego pierwiastka.

Rozpisując całkę w liczniku wyrażenia (4) na szereg, ograniczany zwykle do dwóch wyrazów szeregu, otrzymuje się:

$$\frac{I_i^*}{I_i^i} = S(Z_s) \cdot \frac{\varrho^* t + \varrho^* t^2 \cdot \left(\frac{B_i}{2} - \frac{X_i^*}{2}\right)}{K_i} \quad /5/$$

gdzie  $B_i$  jest parametrem, określającym dyfuzję elektronów w warstwie, a  $K_i$  czynnikiem normalizacyjnym, określanym eksperymentalnie z pomiaru natężenia promieniowania X dla specjalnie przygotowanej warstewki czystego pierwiastka o znanej grubości, osadzonej na dowolnym podłożu.

Zależność /5/ pozwala na określenie grubości warstwy o znanym składzie. Djurič i Cerovič [21] zastosowali metodę Hutchins [20] do analizy składu chemicznego warstw dwuskładnikowych. Stężenia pierwiastków w warstwie określa się z zależności:

$$\frac{\frac{I_i^*}{I_i^i}}{\frac{I_j^*}{I_j^j}} = a \cdot \frac{C_i}{C_j} \quad /6a/$$

$$C_i + C_j = 1 \quad /6b/$$

gdzie:  $C_i, C_j$  - stężenia wagowe pierwiastków "i" i "j" w warstwie. Wartość stałej "a" we wzorze /6a/ określa się z pomiaru natężeń charakterystycznego promieniowania X z warstw czystych pierwiastków "i" i "j" o różnych grubościach, osadzonych na identycznych jak badane warstwy podłożach.

Duzevič i Bonafačić [22] rozszerzyli metodę [21] na warstwy wieloskładnikowe. Stężenia pierwiastków określa się w tych przypadkach drogą kolejnych przybliżeń.

Metody oparte na modelu korekcji Hutchins [20], ze względu na przyjęte uproszczenia, ograniczone są do przypadków analizy warstw bardzo cienkich o niezbyt różniących się liczbach atomowych składników. Hantche i Koschnick [23] do opisu funkcji  $\varphi(\rho z)$  w cienkiej warstwie osadzonej na litym podłożu proponują użycie funkcji secans hiperboliczny, dającej się całkować w formie zamkniętej, natomiast Rydnik i Borowski [24] funkcji wykładniczej. W przedstawionej postaci są to jednak metody kłopotliwe w obliczeniach, ograniczone do warstw bardzo cienkich. Yakowitz i Newbury [25] zauważyli, że funkcję rozkładu wzbudzenia  $\varphi(\rho z)$  można do głębokości  $z = 1,5 h$ , gdzie "h" i "k" określają położenie maksimum funkcji, opisać równaniem typu parabolicznego:

$$\varphi(\rho z) = h^{-2} \cdot (z - h)^2 \cdot (\Phi_0 - k) + k \quad /7a/$$

dla większych głębokości natomiast, równaniem wykładniczym:

$$\varphi(\rho z) = 0,25 \cdot (\Phi_0 + 3k) \left\{ \exp[3h \sec \theta / (R_{(x)} - 1,5h)] \right\} \cdot \left\{ \exp[-2z \sec \theta / (R_{(x)} - 1,5h)] \right\} \quad /7b/$$

gdzie:  $\Phi_0$  jest funkcją jonizacji powierzchniowej, natomiast:

$$h = (0,49 - 0,16 \cdot \eta + 2,4 \cdot \eta^2 - 1,3 \cdot \eta^3) \quad /8/$$

$$k = \Phi_0 \cdot \left( 1 + 0,35 \cdot \ln \frac{E_0}{E_c} \right) \quad /9/$$

Współczynnik wstecznego rozproszenia  $\eta$  oraz wartość funkcji  $\varphi(\rho z)$  przy powierzchni -  $\Phi_0$ , określane są z empirycznych zależności Reutera [18].

Wpływ podłoża na natężenie charakterystycznego promieniowania X wzbudzonego w cienkiej warstwie przez elektrony, uwzględnili autorzy przez przyjęcie efektywnego współczynnika rozproszenia elektronów  $\eta_E$ . Wartość współczynnika  $\eta_E$  zależy od grubości warstwy i rodzaju podłoża:

$$\eta_E = \eta_{BF} + \eta_S \cdot \eta_{TF} \cdot (1 - \eta_{BF}) \quad /10/$$

gdzie:  $\eta_{BF}$  - współczynnik odbicia elektronów dla warstwy bez podłoża  
 $\eta_{TF}$  - współczynnik transmisji elektronów dla warstwy o grubości  $\rho^* t$   
 $\eta_S$  - współczynnik odbicia elektronów dla podłoża.

Wartości współczynników  $\eta_{BF}$  i  $\eta_{TF}$  określone są z zależności własnych autorów i stanowią dopasowanie do danych doświadczalnych.



Metoda Yakowitza i Newbury [25] testowana była na warstwach Mn-Bi i Co-Pt o grubości do  $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ , umożliwiając osiągnięcie dokładności rzędu  $\pm 10\%$  przy braku fluorescencji wtórnej.

Dalsze zwiększenie dokładności w tej grupie metod osiągnęli Hunger i współautorzy [19] poprzez adaptację wyrażenia Packwooda i Browna [26] otrzymanego na funkcję  $\varphi(\rho z)$  dla próbek litych w oparciu o dane z metody Monte-Carlo.

Dla próbki cienkowarstwowej autorzy przyjmują:

$$\varphi^*(\rho^* z) = \frac{(\rho_0)_{\text{ef}}}{\rho_0} \cdot \varphi(\rho z) \quad /11/$$

gdzie  $\rho_0$  jest funkcją jonizacji powierzchniowej dla materiału warstwy, natomiast  $(\rho_0)_{\text{ef}}$  jest wartością tej funkcji dla warstwy osadzonej na danym podłożu. Wartości funkcji  $\rho_0$  obliczane są z zależności Love i współautorów [27] w oparciu o wartości  $\eta$  i  $\eta_{\text{ef}}$  wyznaczone z wzoru Hungera i Kühlera [28]. Metodę testowano na szeregu próbkach o różnych zestawach warstw i podłożu, uzyskując dokładność  $< 10\%$  wartości mierzonej przy określaniu grubości warstw oraz  $\sim 10\%$  przy określeniu stężeń. Metoda wymaga stosowania zaawansowanej techniki obliczeniowej. Analityczne wyrażenia Pouchou [29, 30] umożliwiły analizę składu chemicznego cienkich warstw zawierających również pierwiastki lekkie z dokładnością zbliżoną do metod stosowanych w przypadkach próbek litych. Metoda Pouchou umożliwia przeprowadzenie analizy próbek wielowarstwowych.

#### 2.4. Metody oparte na modelu kolektywnym

W modelu kolektywnym uśrednia się drogi swobodne elektronów penetrujących materiał próbki i oblicza wartość natężenia promieniowania X wzbudzonego w próbce przez zsumowanie natężeń wzbudzonych przez poszczególne charakterystyczne grupy elektronów poruszających się w materiale.

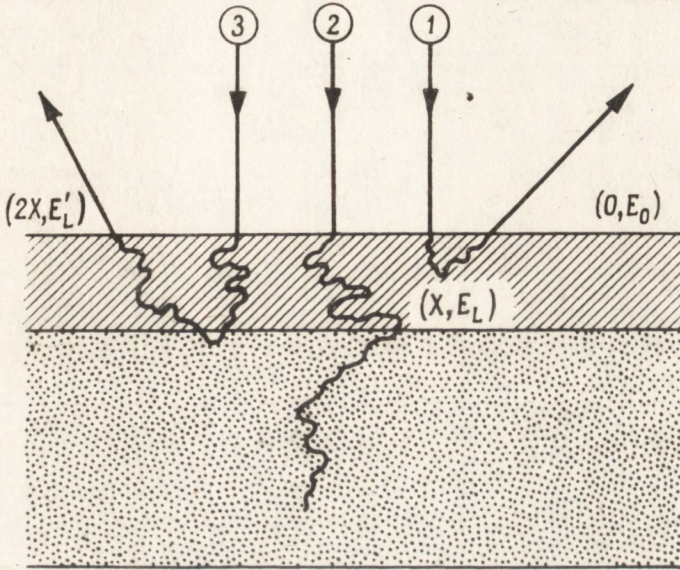
W metodzie Colby'ego [31] rozważa się trzy grupy elektronów poruszających się w warstwie - rys. 6.

Część elektronów oznaczona cyfrą 1 ulega rozproszeniu wstęcznemu w części przypowierzchniowej warstwy i opuszcza warstwę nie dochodząc do podłoża, jako elektrony odbite. Pozostała część elektronów przechodzi przez warstwę, z czego część oznaczona cyfrą 3 ulega odbiciu od podłoża i porusza się w kierunku powierzchni próbki, a część oznaczona cyfrą 2 zostaje pochłonięta w podłożu.

Natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego w warstwie przez wszystkie trzy grupy elektronów można zapisać w postaci:

$$I_i^* = C_i \cdot \frac{N}{A_i} \cdot \left[ R_i^* \cdot \int_{E_L}^{E_0} \frac{\psi^i(E)}{S^*(E)} dE + \eta_s \cdot \int_{E_L}^{E_L} \frac{\psi^i(E)}{S^*(E)} dE \right] \quad /12/$$

- gdzie:  $N$  - liczba Avogadro  
 $A_i$  - liczba masowa pierwiastka "i"  
 $\psi^i(E)$  - przekrój czynny na wzbudzenie analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i" przez elektron o energii  $E$   
 $S^*(E)$  - zdolność spowalniania elektronów przez materiał warstwy  
 $E_0$  - początkowa energia elektronów  
 $E_L$  - średnia energia elektronów przy podłożu (tj. po przejściu przez warstwę o grubości masowej  $(\rho^*t)$ )  
 $R_i^*$  - czynnik wstecznego rozproszenia dla materiału warstwy



Rys. 6. Tory elektronów w cienkiej warstwie na podłożu wg Colby'ego [31]

Wartości energii  $E_L$  i  $E'_L$ , określające granice całkowania określił Colby [31] w oparciu o dane empiryczne Cossletta i Thomas [32, 33] dla cienkich warstw, w postaci:

$$E_L = \left( E_0^{1,5} - \frac{\rho^* t \cdot Z}{330 \cdot A} \right)^{2/3} \quad /13/$$

$$E'_L = \left( E_0^{1,5} - \frac{\rho^* t \cdot Z}{165 \cdot A} \right)^{2/3} \quad /14/$$

Po uwzględnieniu absorpcji stosunek natężeń mierzonych wyniesie:

$$\frac{I_i^*}{I_i} = C_i \cdot \frac{R_i^* \int_{E_L}^{E_0} \frac{\psi^i(E)}{S^*(E)} dE + n_s \int_{E'_L}^{E_L} \frac{\psi^i(E)}{S^*(E)} dE \cdot f_i^*(X_i^*)}{R_i^* \int_{E'_L}^{E_0} \frac{\psi^i(E)}{S^i(E)} dE \cdot f_i^*(X_i^*)} \quad /15/$$

Zależność /15/ pozwala określić stężenia pierwiastków w warstwie, w w przypadku gdy znana jest grubość masowa warstwy  $\varphi^{*t}$ .

Ze względu na szereg uproszczeń w modelu obliczeniowym, jak np. nieuwzględnienie absorpcji elektronów w warstwie, niezależność czynnika wstecznego rozproszenia elektronów od grubości warstwy, nieuwzględnienie efektów fluorescencji wtórnej przez widmo ciągłe i promieniowanie charakterystyczne składników podłoża możliwe jest uzyskanie dokładności obliczeń szacowanej jedynie na  $\pm 10\%$  wartości mierzonej w przypadku braku fluorescencji.

Rozszerzeniem modelu Colby'ego jest metoda Oda i Nakajima [34], w której ze względu na możliwość wykorzystania pomiarów natężeń charakterystycznego promieniowania X składników podłoża, nie jest wymagana znajomość grubości warstwy.

Schrader [35] zmodyfikował metodę Colby'ego, szczegółowiej rozpatrując zjawiska zachodzące na granicy warstwa-podłoże. Nie oszacowano jednak dokładności metody oraz zakresu jej stosowalności.

Sikorski i Szummer [36, 37] przeanalizowali wszystkie możliwe tory ruchu elektronów w cienkiej warstwie, otrzymując wyrażenie na natężenie charakterystycznego promieniowania X pierwiastka "i" wzbudzonego w warstwie przez elektrony w postaci:

$$I_i^* = C_i \cdot \frac{N \cdot n_0}{A_i} \cdot [R_i^*(\varphi^{*t}) \cdot \int_{E_i}^{E_0} \frac{\gamma^i(E)}{S^*(E)} dE - \frac{n_0^t}{n_0} \cdot \int_{E_i}^{E_0} \frac{\gamma^i(E)}{S^*(E)} dE + \frac{n_0^t}{n_0} \cdot \eta_s \cdot R_{i2}^*(\varphi^{*t}) \cdot \int_{E_x}^{E_L} \frac{\gamma^i(E)}{S^*(E)} dE] / 16/$$

gdzie:  $n_0$  - liczba elektronów padających na próbkę

$n_0^t$  - liczba elektronów osiagających podłoże

$R_i^*(\varphi^{*t})$  - czynnik wstecznego rozproszenia elektronów o energii  $E_0$  dla cienkiej warstwy o grubości  $\varphi^{*t}$  bez podłoża

$R_{i2}^*(\varphi^{*t})$  - czynnik wstecznego rozproszenia elektronów przechodzących przez warstwę po odbiciu od podłoża

$\eta_s$  - współczynnik odbicia elektronów dla materiału podłoża

$E_c^i$  - krytyczna energia wzbudzenia analizowanej linii promieniowania X pierwiastka "i"

$E_L$  - średnia energia elektronów po przejściu przez warstwę o grubości  $\varphi^{*t}$

W pracy [36] określono zależność czynnika wstecznego rozproszenia elektronów  $R_i^*(\varphi^{*t})$  dla cienkiej warstwy od jej grubości i składu chemicznego oraz współczynnika odbicia elektronów dla materiału podłoża od grubości i składu chemicznego warstwy oraz warunków analizy.

Uwzględniono również wzbudzenie fluorescencyjne przez widmo ciągłe oraz charakterystyczne promieniowanie X składników warstwy i składników podłoża. Przedstawiony model korekcji [36, 37] testowano na szeregu próbkach o różnych składach chemicznych badanych warstw i podłoża. Przykładowe wyniki analiz podano w tabeli 1. Wyniki analiz porównano z wynikami uzyskanymi metodą kolorymetryczną oraz NBS.

Tabela 1. Wyniki analizy cienkich warstw osadzonych na litych podłożach

Numer próbki	Kąt odbioru promieniowania $\chi$	$E_0$ [keV]	Grubość warstwy [ $\mu\text{g cm}^{-2}$ ]	Podłoże	Pierwiastek analizowany	Stosunek natężeń mierzonych $\frac{I_i^*}{I_i}$	Stężenie pierwiastków w warstwie [% wag.]		
							Metoda Sikorskiego [36]	NBS	Metoda kolorymetryczna
1	20°	22	62	Ta	Fe	0,0835	59,66	-	59,16
					Ni	0,0554	40,34	-	-
2	20°	25	500	szkło $\bar{Z}=14$	Fe	0,3829	73,53	-	75,5
					Co	0,0419	7,98	-	7,8
					Gd	0,0894	18,49	-	16,7
3	52,5°	20	60	SiO <sub>2</sub>	Co	0,0148	15,84	15,4	-
					Pt	0,0675	84,16	-	-
4	52,5°	20	30	SiO <sub>2</sub>	Mn	0,0329	79,81	79,6	-
					Bi	0,00668	20,19	-	-

Dokładność analiz szacowana jest na poniżej 8% we wszystkich przypadkach. Opracowana metoda może być stosowana do analizy warstw o dowolnej grubości przy czym może być analizowany zarówno skład chemiczny, jak i grubość badanej warstwy.

### 3. Poprawka na absorpcję

Wzbudzone w warstwie charakterystyczne promieniowanie X ulega absorpcji w materiale warstwy, skutkiem czego mierzone natężenie promieniowania ulega zredukowaniu. Spadek natężenia promieniowania w wyniku absorpcji w cienkich warstwach jest mniejszy niż w przypadku próbek litych, ze względu na krótszą drogę absorpcji w wyniku czego funkcja absorpcji  $f_i^*(\chi_i^*)$  dla cienkiej warstwy ma większą wartość niż dla materiału litego.

Dla określenia wartości funkcji absorpcji  $f_i^*(\chi_i^*)$  Colby stosuje uproszczone wyrażenie Philiberta [38] z modyfikacją czynnika  $\delta$  w postaci:

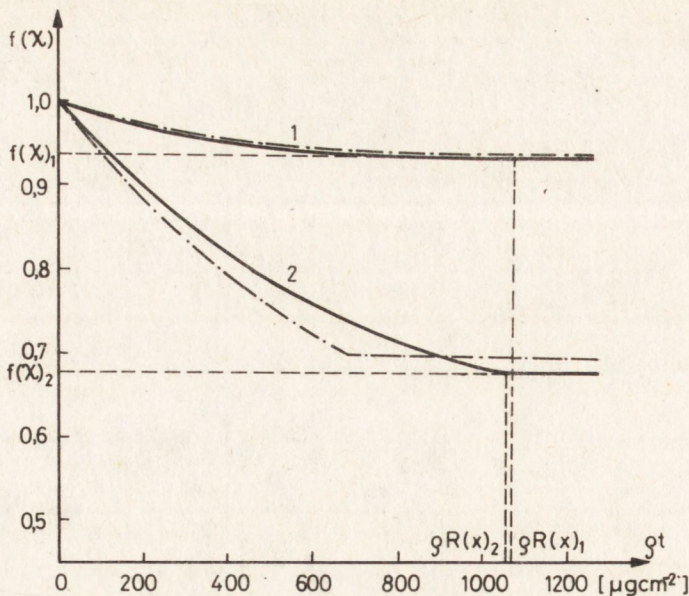
$$\delta = \frac{4,5 \cdot 10^5}{E_{0,65}^{1,65} - E_L^{1,65}} \quad /17/$$

natomiast Yakowitz i Newbury [25] zależność:

$$f_i^*(\chi_i^*) = 1 + \left\{ \frac{\varphi^*_{\text{t}}}{\varphi^*_{\text{R}}(x)} \cdot [f_i(\chi_i) - 1] \right\} \quad /18/$$

gdzie:  $f_i(\chi_i)$  - funkcja absorpcji dla litej próbki z identycznego materiału jak warstwa badana

$\varphi^*_{\text{R}}(x)$  - krytyczna głębokość wzbudzenia promieniowania X dla materiału warstwy



Rys. 7. Funkcja absorpcji dla promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  w cienkich warstwach na podłożu złotym:

1 - warstwy miedziane ( $\chi_{\text{Cu}}^* = 157,3 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ )

2 - warstwy Co-Cu ( $\chi_{\text{Cu}}^* = 988,8 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ )

— metoda Sikorskiego i Szummera [36]

--- metoda Colby'ego [31]

Bardziej dokładne wyrażenie na funkcję absorpcji w cienkiej warstwie, uwzględniające zarówno wpływ składu chemicznego warstwy i jej grubości, jak również rodzaju podłoża i warunków analizy (napięcia przyspieszającego) podano w pracach Sikorskiego i Szummera [36, 37].

Wyrażenie to daje zadawalające wyniki w całym zakresie grubości badanych warstw. Może być również z powodzeniem stosowane w analizie próbek litych. Pokazano to przykładowo na rys. 7 dla warstw Cu oraz Cu-Co na podłożu złotym, gdzie  $f(x)_1$  i  $f(x)_2$  są funkcjami absorpcji dla próbek litych z identycznego materiału jak badane warstwy, a  $g^R(x)_1$  i  $g^R(x)_2$  krytycznymi głębokościami wzbudzenia promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  dla obu materiałów 1 i 2. Określone z zależności Sikorskiego i Szummera wartości  $f(x)_1$  i  $f(x)_2$  są zgodne z wartościami doświadczalnymi dla materiałów litych.

#### 4. Poprawki na fluorescencję

W mikroanalizie rentgenowskiej cienkich warstw osadzonych na podłożach możliwe jest wzbudzenie charakterystycznego promieniowania X w wyniku fluorescencji przez inne promieniowanie rentgenowskie, wzbudzone w próbce, przy czym możliwa jest fluorescencja przez widmo ciągłe oraz charakterystyczne promieniowanie X składników warstwy oraz składników podłoża. Sposób korekcji na fluorescencję przez widmo ciągłe przedstawiono w pracach Sikorskiego i Szummera [36, 37].

Korekcja ta ma tym większe znaczenie im grubość badanej warstwy jest mniejsza, jednak w większości przypadków jej wartość nie przekracza kilku procent.

Korekcja na fluorescencję, wywołaną przez charakterystyczne promieniowanie X składników warstwy, pomijalnie mała w warstwach bardzo cienkich rośnie szybko wraz ze wzrostem grubości warstwy. Metody korekcji na ten typ fluorescencji omówiono szczegółowo w pracach Scotta [39] oraz Sikorskiego i Szummera [36]. Obie metody korekcji dają wyniki bliskie; dla warstw bardzo grubych lepsza jest metoda [36]. Największy wpływ na wyniki analizy ilościowej cienkich warstw ma korekcja na fluorescencję wywołaną przez charakterystyczne promieniowanie X składników podłoża. Korekcja ta ma tym większe znaczenie im badana warstwa jest cieńsza i osiąga wartość kilkunastu procent dla warstw o grubości kilku nanometrów w przypadkach silnego wzbudzenia. Cox i współautorzy [40] przedstawili model korekcji na ten efekt, w którym wartość poprawki nie zależy od grubości badanej warstwy. Przeprowadzone badania doświadczalne [41] wykazały jednak, że poprawka ta silnie maleje ze wzrostem grubości warstwy w wyniku czego model korekcji Coxa [40] może być stosowany jedynie do warstw o grubości < 20 nm. Opracowana ostatnio [42] poprawka na fluorescencję przez charakterystyczne promieniowanie X składników podłoża może być stosowana do warstw o dowolnej grubości.

## 5. Podsumowanie

W pracy przedstawiono metody korekcji ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej cienkich warstw osadzonych na litych podłożach służących do określenia składu chemicznego warstw i ich grubości. W przypadkach analizy cienkich warstw o niewielkiej grubości, gdy nie jest konieczna wysoka dokładność oznaczeń mogą być stosowane proste metody korekcji [17, 21, 22, 25] nadające się do ręcznych obliczeń. W przypadkach bardziej złożonych zastosowanie precyzyjnych metod korekcji [19, 29, 36, 37] umożliwia określenie składu chemicznego z dokładnością porównywalną z metodami korekcji próbek litych. Metody te umożliwiają równoczesne określenie składu chemicznego i grubości badanych warstw. W szczególnych przypadkach możliwe jest również przeprowadzenie analizy próbek wielowarstwowych.

## LITERATURA

1. Baumgartl S., Ryder P.L., Böhrer H.E.: *Mikrochimica Acta, Supplementum V*, /1974/, s. 69
2. Bolon R.B., Lifshin E.: *Proceedings of the 6th Annual SEM Symposium* /red. O. Johari/, IITRI, Chicago 1973, s. 285
3. Ichinokawa T., Yamada Y.: *Journal Phys. Soc. Japan*, vol. 18, /1963/, s. 1223
4. Butz R., Wagner H.: *Surface Science*, vol. 34, /1973/, s. 693
5. Sweeney W.E., Seebold R.E., Birks L.S.: *J. Appl. Phys.*, vol. 31, /1960/, s. 1061
6. Casting R., Descamps J.: *J. Phys. Radium*, vol. 16, /1955/, s. 304
7. Poole D., Martin P.: *Electron Probe Microanalysis* /red. A.J. Tousimis, L. Marton/, Academic Press, New York and London 1969, s. 5

8. Cockett G.H., Davis C.D.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 14, /1963/, s. 813
9. Whittle D.P., Wood G.C.: *Corrosion Science*, vol. 6, /1966/, s. 397
10. Castro R., Lefevre J.: *Mem. Sci. Rev. Met.*, vol. 63, /1966/, s. 571
11. Kyser D.F., Murata K.: *Proceedings of the VIIIth National Conference on Electron Probe Analysis, EPASA, 1973*, s. 28
12. Kyser D.F., Murata K.: *IBM J. Res. Dev.*, vol. 18, /1974/, s. 352
13. Armigliato A., Bergamini P., Moretlini L.: *Proc. Annu. Conf. - Microbeam Anal. Soc.*, vol. 9, /1974/, s. 3
14. Armigliato A., Desalvo A., Rinaldi R., Rosa R.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, /1979/, s. 1299
15. Murata K., Kotera M., Nagami K.: *J. Appl. Phys.*, vol. 54, /1983/, s. 1110
16. Armigliato A., Desalvo A., Rosa R.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 15, /1982/, s. 1121
17. Bishop H.E., Poole D.M.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 6, /1973/, s. 1142
18. Reuter W.: *X-Ray Optics and Microanalysis* /red. G. Shinoda, K. Kohra, T. Ichinokawa/, Tokyo University Press, Tokyo 1972, s. 121
19. Hunger H.J., Baumann W., Schulze S.: *Proceedings of the VIIIth European Congress on Electron Microscopy, Budapest 1984*, s. 1
20. Hutchins G.A.: *The Electron Microprobe* /red. T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry/, John Wiley and Sons, New York 1966, s. 69
21. Djurić B., Cerović D.: *Vth International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis* /red. G. Möllenstedt and K.H. Gaukler/ Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1969, s. 180
22. Dužević D., Bonefačić A.: *X-Ray Spectrometry*, vol. 7, /1978/, s. 152
23. Mantsche H., Koschnick P.: *Mikrochimica Acta, Suppl. V*, /1974/, s. 73
24. Rydniek W.J., Borowski J.B.: *Zavodskaja Laboratorija*, vol. 34, /1968/, s. 980
25. Yakowitz H., Newbury D.E.: *Proceedings of the 9th Annual Scanning Electron Microscopy Symposium /Chicago 1976/, IITRI, /1976/, s. 151*
26. Packwood R.H., Brown J.D.: *X-Ray Spectrometry*, vol. 10, /1981/, s. 138
27. Love G., Cox M.G.C., Scott V.D.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 8, /1975/, s. 1686
28. Hunger H.J., Köchler L.: *Phys. Stat. Sol., A*, vol. 56, /1979/, k. 45
29. Pouchou J.L., Pichoir F.: *La Recherche Aerospatiale*, /1985/, s. 47
30. Pouchou J.L.: *Proceedings Polish-French Seminary on X-Ray Microanalysis, Kozubnik 1984, Wydawnictwo AGH, Kraków 1985*, s. 26
31. Colby J.W.: *Advances in X-Ray Analysis*, vol. 11, /1968/, s. 287
32. Cosslett V.E., Thomas R.N.: *The Electron Microprobe* /red. T.D. McKinley, K.F.J. Heinrich, D.B. Wittry/, John Wiley and Sons, New York 1966, s. 248
33. Cosslett V.E., Thomas R.N.: *Brit. J. Appl. Phys.*, vol. 15, /1964/, s. 1283
34. Oda Y., Nakajima K.: *J. Jap. Inst. Met.*, vol. 37, /1973/, s. 673
35. Schrader M.: *Mikrochimica Acta, Suppl. VIII*, /1979/, s. 377
36. Sikorski K., Szummer A.: *Mikroanaliza rentgenowska cienkich warstw, Prace ITME, Zeszyt 8, Warszawa 1983*
37. Sikorski K., Szummer A.: *Proceedings Polish-French Seminary on X-Ray Microanalysis, Kozubnik 1984, Wydawnictwo AGH, Kraków, 1985*, s. 62
38. Philibert J.: *X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis* /pod red. H.H. Pattee, V.E. Cossletta, A. Engströma/, Academic Press 1963, s. 379
39. Scott V.D., Love G.: *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*, Ellis Horwood, 1983
40. Cox M.G.C., Love G., Scott V.D.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, /1979/, s. 1441
41. Sikorski K., Barczuk E., Szummer A.: *Proceedings of the XIIth Conference on Applied Crystallography, Cieszyn 1986, /red. Z. Bojarski, T. Bojda/, 1986*, s. 334
42. Sikorski K., Szummer A.: *w przygotowaniu*

(Tekst dostarczono 1987.01.26)