

УДК 543.422.8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ПОРОШКОВЫХ МИШЕНЕЙ РМП 60 РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Н.И.Машин, Р.В.Лебедева, А.Н.Туманова**

*Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского
603000, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23*

**Научно-исследовательский институт химии Нижегородского государственного университета
им.Н.И.Лобачевского
603950, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23, корп. 5*

Поступила в редакцию 16 марта 2002 г.

Предложена методика рентгеноспектрального флуоресцентного определения кремния, хрома, вольфрама и оксида марганца в порошковой мишени с использованием рентгеновского анализатора VRA-20R. Относительное стандартное отклонение составило для Si – 0,02, Mn – 0,005, Cr и W – 0,003.

Машин Николай Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры фотохимии и спектроскопии ННГУ, заведующий лабораторией спектроскопии и руководитель Испытательного лабораторного центра (ИЛЦ) НИИХимии ННГУ.

Область научных интересов – рентгеноспектральный флуоресцентный анализ полупроводниковых материалов, сплавов и тонких пленок.

Автор более 100 публикаций.

Лебедева Регина Валерьевна – аспирант НИИХимии ННГУ.

Область научных интересов – атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный спектральный анализ.

Автор 8 публикаций.

Туманова Алла Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии НИИХимии ННГУ.

Область научных интересов – атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Автор более 100 публикаций.

Целью данной работы была разработка методики рентгеноспектрального флуоресцентного (РСФ) определения хрома, вольфрама, кремния и оксида марганца в порошковой мишени РМП 60, используемой для получения резисторов.

Резисторы должны обладать заданными физическими и физико-химическими свойствами. Эти свойства в значительной степени определяются химическим составом, который зависит от компонентного состава исходных мишеней. Поэтому возникла необходимость контроля количественного содержания основных компонентов мишени при отработке технологии изготовления

резисторов с заданными свойствами. Ранее для этого использовался химический метод анализа. Однако он предусматривает разрушение образца, а скорость проведения анализа в ряде случаев не удовлетворяет требованиям современного производства. Более перспективным является метод РСФ анализа, который позволяет экспрессно, без разрушения и с достаточно высокой точностью определять состав исследуемых мишеней.

В [1] предложена методика РСФ определения кремния, хрома, вольфрама и марганца (в виде оксида) в порошковых мишенях РМП 68. Поиск

новых материалов, позволяющих повысить качество резисторов, привел к необходимости изменения содержания компонентов в составе мишеней.

Экспериментальная часть

Образцами сравнения (ОС) служили порошковые материалы с различным содержанием хрома, вольфрама, кремния и оксида марганца. Ис-

ходными веществами служили порошки соответствующих элементов или соединений. ОС готовились аналогично анализируемой мишени: сначала навески компонентов механически измельчали и перемешивали, затем из полученной смеси под давлением 600 кг/см² прессовали сектора, которые подвергали термической обработке. В табл. 1 приведены концентрации компонентов в ОС [2].

Таблица 1

Значения концентраций компонентов в ОС

Компоненты в образцах сравнения	Концентрация, мас. %				
	ОС № 1	ОС № 2	ОС № 3*	ОС № 4	ОС № 5
Кремний	5,0	4,0	2,0	3,0	1,0
Марганца оксид	7,0	6,0	5,0	4,0	3,0
Хром	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0
Вольфрам	7,0	8,0	10,0	9,0	11,0

* номер ОС, состав которого соответствует составу мишени РМП 60.

При выборе оптимальных условий анализа учитывали тип рентгеновской трубки и режим ее работы, а также вид счетчика рентгеновского излу-

чения, кристалла-анализатора и коллиматора, время экспозиции [3]. Оптимальные условия работы спектрометра VRA-20R приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оптимальные условия работы спектрометра VRA-20R*

Элемент	λ , нм	Режим работы Rh трубки		Кристалл-анализатор	Угол 2θ , град	Детектор	Время экспозиции, с
		U, кВ	I, мА				
Si	K _α , 0,712542	35	20	CaF	31,04	DZ	300
Mn	K _α , 0,210182	30	5	Ge	37,44	DZ	90
Cr	K _α , 0,228970	30	15	Ge	40,93	DZ	30
W	L _α , 0,147639	35	20	LiF(200)	42,99	DZ+SZ	120

*Коллиматор 0,15°. DZ - проточно-пропорциональный четчик; Z - сцинтилляционный счетчик.

Аналитические линии от одного и того же образца регистрировались в следующей последовательности: SiK_α, MnK_α, CrK_α и WL_α, что обеспечивало сокращение времени анализа за счет исключения механического люфта (счетчик подходит к регистрируемой линии всегда со стороны малых углов θ). Кристалл-анализатор выбирали по максимальному значению контрастности аналитической линии: отношению интенсивности флуоресценции линии к среднему значению интенсивности фона. Интервалы времени счета ($t_{\text{счет}}$) выбраны в соответствии с частотой следования импульсов $I = N / t_{\text{счет}}$ согласно [4]:

$$t_1 / t_2 = \sqrt{I_2 / I_1} \quad (1)$$

Результаты и обсуждение

Зависимости интенсивности флуоресценции K_α-линий Si, Mn, Cr и L_α-линий W от концентрации элементов в ОС имеют линейный вид (рис. 1-4) и описываются следующими уравнениями и стандартными отклонениями для SD:

$$\left. \begin{aligned} C_{\text{Si}} &= 7,81 \cdot 10^{-4} I_{\text{Si}} - 0,113 & (SD=0,109); \\ C_{\text{Cr}} &= 7,12 \cdot 10^{-5} I_{\text{Cr}} + 45,471 & (SD=0,202); \\ C_{\text{Mn}} &= 8,38 \cdot 10^{-5} I_{\text{Mn}} - 0,664 & D=0,170); \\ C_{\text{W}} &= 8,38 \cdot 10^{-5} I_{\text{W}} - 0,664 & D=0,170); \end{aligned} \right\} (2)$$

Здесь I – интенсивность флуоресценции линии соответствующего элемента за вычетом интенсивности фона.

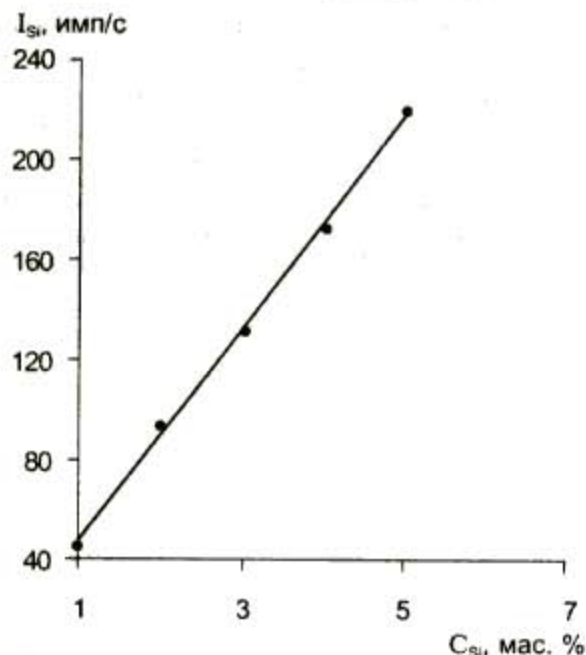


Рис.1. Зависимость интенсивности флуоресценции SiK_α-линии от содержания Si в ОС

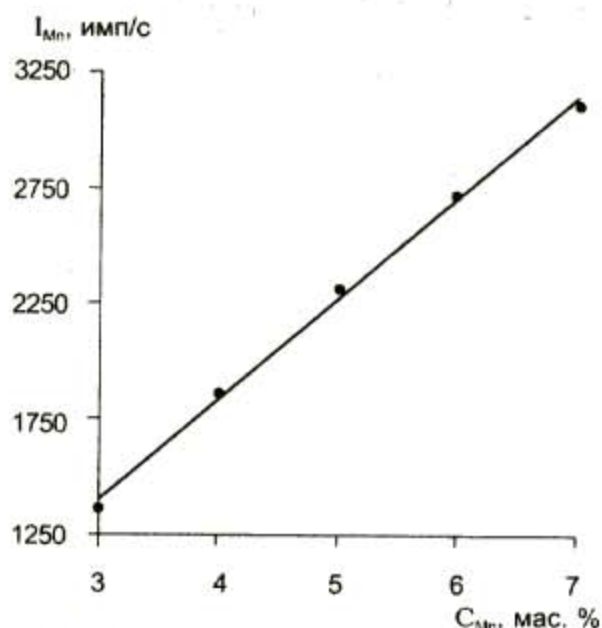


Рис.2. Зависимость интенсивности флуоресценции Mn K_α-линии от содержания Mn в ОС

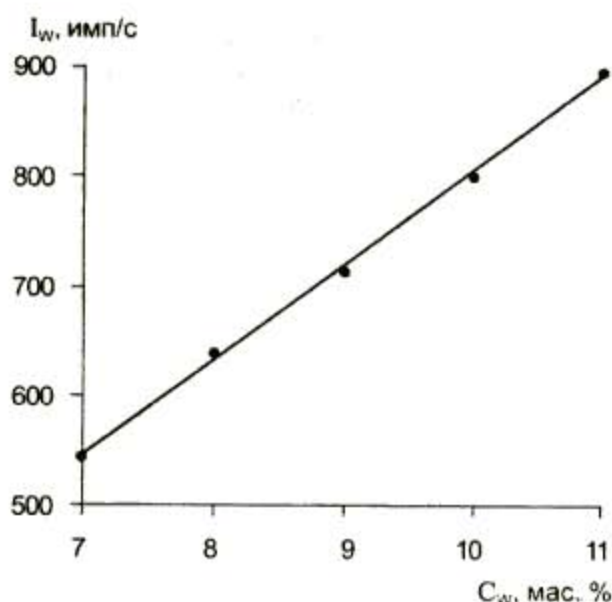


Рис.3. Зависимость интенсивности флуоресценции WL_α-линии от содержания W в ОС

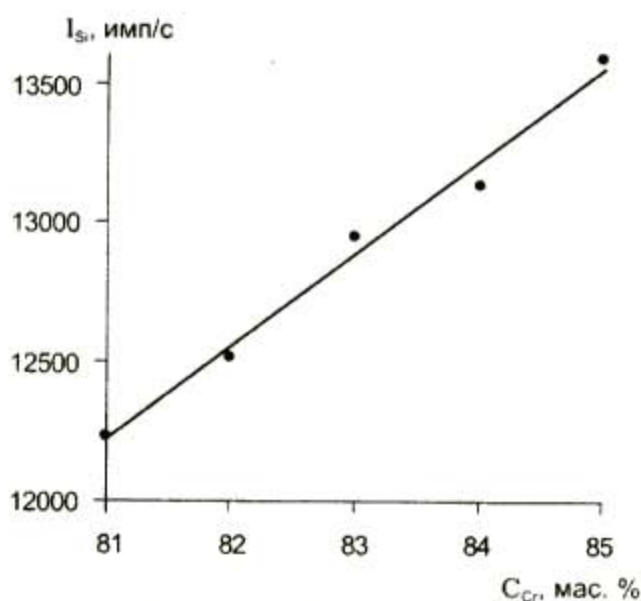


Рис.4. Зависимость интенсивности флуоресценции CrK_α-линии от содержания Cr в ОС

Оценку правильности выбора вида полинома проводили по величине дисперсии или рассеяния регрессионной функции:

$$\overline{SD}^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (C_{ik}^{OC} - C_{ik}^{PCFA})^2}{n - m} \quad (3)$$

где C_{ik}^{OC} - концентрация i -го элемента в k -м ОС; C_{ik}^{PCFA} - концентрация i -го элемента в k -м ОС, рассчитанная по выбранному виду полинома; n - число использованных ОС; m - число коэффи-

циентов регрессионной функции.

Отношение стандартных отклонений элементов к их средним концентрациям (\overline{SD} / \bar{C}) по всем ОС составляет для кремния $0.109 / 3 = 0.036$, хрома $-0.202 / 83 = 0.0024$, марганца $-0.170 / 5 = 0.034$ и вольфрама $-0.098 / 9 = 0.011$. Значения дисперсий в уравнениях являются вполне приемлемыми величинами для РСФ определения содержания компонентов в резистивных мишенях [4].

Воспроизводимость разработанной методики оценивалась по 11 рассчитанным значениям

концентраций элементов. Относительное стандартное отклонение при определении компонентного состава образцов РМП 60 составило для кремния – 0,02, марганца – 0,005, хрома и вольфрама – 0,003.

В табл.3 приведены результаты определения концентраций компонентов образцов мишеней РМП 60, полученные рентгенофлуоресцентным ($n = 11$, $\alpha = 0.95$) и химическим ($n = 3$, $\alpha = 0.95$) методами.

Таблица 3
Результаты анализа мишеней химическим (ХМ) и рентгенофлуоресцентным (РСФА) методами*

Номер образца	Концентрация, мас. %							
	Кремний		Хром		Марганец		Вольфрам	
	РСФА	ХМ	РСФА	ХМ	РСФА	ХМ	РСФА	ХМ
1	2,91±0,11	2,9±0,3	83,73±0,04	83,7±0,4	5,39±0,01	5,3±0,4	8,01±0,01	8,1±0,3
1**	2,88±0,11		83,57±0,04		5,27±0,01		8,22±0,01	
2	2,05±0,11	2,0±0,3	82,96±0,04	83,2±0,4	4,58±0,01	4,6±0,4	10,06±0,01	10,1±0,3
2**	2,03±0,11		83,00±0,04		4,64±0,01		9,98±0,01	
3	2,54±0,11	2,5±0,3	82,1±0,04	82,7±0,4	5,22±0,01	5,2±0,4	9,57±0,01	9,6±0,3
3**	2,50±0,11		82,8±0,04		5,27±0,01		9,67±0,01	

* ХМ ($n = 3$, $\alpha = 0,95$) и РСФА ($n = 11$, $\alpha = 0,95$).

** Соответствует другой стороне образца.

Оценку равноточности химического и РСФА методов, а также совместимости результатов определения Si, MnO₂, Cr и W проводили согласно [5, 6]. Сравнение данных табл.3 указывает на отсутствие систематических погрешностей в результатах РСФА.

При проведении РСФА опытных образцов мишени наблюдалось не только отклонение содержания компонентов от заданного состава, но и различие в концентрациях определяемых элемен-

тов с разных сторон одной и той же мишени. Вследствие этого свойства полученных резисторов не удовлетворяли требованиям, что привело к необходимости проведения послойного анализа образцов. Для этой цели с обеих сторон мишени снимался слой в 0,1 мм, затем образец анализировался. Эта операция повторялась несколько раз. В табл.4 представлены результаты послойного анализа опытной мишени РМП 60.

Таблица 4
Результаты послойного анализа мишени РМП 60 (1 и 2 относятся к разным сторонам мишени)

Толщина снятого слоя, мм	Концентрация, мас. %							
	Si		MnO ₂		Cr		W	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0	1,20	1,32	4,61	4,70	85,00	85,01	8,80	9,19
0,1	2,40	2,21	4,59	4,63	83,52	83,80	9,60	9,45
0,2	1,08	0,98	5,00	4,91	83,60	83,58	10,52	10,44
0,3	2,22	2,40	5,32	5,11	83,00	82,84	9,49	9,57
0,4	2,38	1,85	5,58	5,47	82,66	83,02	9,25	9,38
0,5	2,42	2,13	4,87	5,23	82,77	83,01	9,78	9,94
0,6	2,00	2,01	5,05	5,00	83,02	82,89	9,98	9,97
0,7	2,02	2,07	5,07	5,00	83,04	83,01	9,97	9,98

Данные табл. 4 показывают, что величина отклонения содержания компонентов мишени от требуемого состава уменьшается по мере увеличения глубины. После снятия 0,6 мм и более содержание компонентов мишени практически не изменяется и соответствует заданному составу

РМП 60 в пределах случайной ошибки.

Выводы

Таким образом, была разработана экспрессная, обладающая высокой точностью методика определения компонентного состава мишени

РМП 60 и внесены изменения в технологию получения резисторов. Так, например, для получения резисторов, обладающих стабильными парамет-

рами, перед распылением мишени необходимо снять верхний слой мишени на глубине 0,6-0,7 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляева Е.Е., Белозеров В. Г., Машин Н.И., Рудневский Н.К.//Заводск. лаборатория. 1996. №9. С.26-28.
2. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ / Под ред. В.П.Афониной, Н.И.Комяка, В.П.Николаева, Р.И.Плотникова. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-е, 1991. 173 с.
4. Рентгенофлуоресцентный анализ: Применение в заводских лабораториях / Под ред. Х. Эрхардта. М.: Metallurgia, 1985. 256 с.
5. Алексеев Р.И., Коровин Н.А. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа. М.: Наука. 1972. 72 с.
6. Дж.Тейлор. Введение в теорию ошибок М.: Мир, 1985. 272 с.

* * * * *

*DETERMINATION OF THE POWDER TARGETS COMPOSITION BY X-RAY FLUORESCENT METHOD
N.I.Mashin, R.V.Lebedeva, A.N.Tumanova*

A procedure for the determination of silicon, chromium, tungsten and manganese oxide in powdered target by X-ray fluorescence with the X-ray VRA-20R analyzer was suggested. The performance characteristics of the procedure were estimated. The standard deviation of the method were estimated to be of 0,02 for Si, 0,005 for Mn or 0,003 for Cr and W.
