

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"

на правах рукописи

МИХАЙЛОВ АНТОН ИГОРЕВИЧ

УДК 543.427.4: 543.422.3

МЕТОДЫ КОНТРАСТИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ
ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ИХ АППАРАТУРНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ

01.04.01 – физика приборов, элементов и систем

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель –
Мамалуй Андрей Александрович
доктор физико-математических наук,
профессор

Харьков - 2013

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	6
РАЗДЕЛ 1 Методы контрастирования спектров, применяемые в энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе (обзор литературы).....	12
1.1. Характеристики рентгеновских спектров, аналитический и фоновый сигналы.....	12
1.2. Критерии оценки аналитических возможностей рентгенооптических схем.....	15
1.3. Принцип волновой и энергетической дисперсии; отличительные особенности энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа.....	18
1.4. Анализ известных схем возбуждения флуоресценции образца.....	21
1.4.1. Флуоресцентное излучение вторичных мишеней и фильтрация первичного излучения.....	21
1.4.2. Поляризация первичного излучения.....	27
1.4.3. Полное внешнее отражение.....	29
Выводы к разделу 1.....	30
РАЗДЕЛ 2 Теоретические принципы расчета характеристик рентгеновских спектров при различных условиях возбуждения флуоресценции; основные схемы измерений.....	31
2.1. Расчет интенсивности фонового сигнала.....	30
2.2. Возбуждение флуоресценции однокомпонентного образца первичным спектром рентгеновской трубки.....	32
2.3. Алгоритм расчета рентгенооптических схем.....	35
2.4. Применение алгоритма для теоретического сравнения аналитических возможностей рентгенооптических схем.....	37

2.4.1. Оптимизация фильтра первичного излучения.....	37
2.4.2. Возбуждение флуоресценции образца квазимонохроматическим излучением вторичной мишени.....	44
2.4.3. Оптимизация толщины фильтра первичного излучения для схемы со вторичной мишенью.....	46
2.4.4. Схема с многослойной вторичной мишенью, оптимальная толщина покрытия.....	48
Выводы к разделу 2.....	55
РАЗДЕЛ 3 Компенсация погрешностей, вносимых аппаратурой	56
3.1. Артефакты спектра.....	56
3.1.1. Пики потери.....	56
3.1.2. Суммарные пики.....	57
3.1.3. Дифракционные пики.....	58
3.1.4. Пики загрязнения системы.....	59
3.2. Эффективность детектирования.....	60
3.3. Энергетическое разрешение.....	65
3.4. Фон детектора.....	68
Выводы к разделу 3	70
РАЗДЕЛ 4 Метрология РФА-измерений в нанограммном диапазоне масс	71
4.1. Методы измерения; градуировочная функция	71
4.2. Стандартные образцы для анализа содержания следовых примесей	72
4.3. Разработка высокостабильных стандартных образцов массы методом ионно-плазменной технологии	76
4.3.1. Технология нанесения; линейность зависимости интенсивности флуоресценции от массы	77
4.3.2. Аттестация высокостабильных стандартных образцов	80
4.4. Сравнение различных типов стандартных образцов массы для нанограммного диапазона	84
Выводы к Разделу 4	86

РАЗДЕЛ 5 Определение содержания следовых примесей в системах с легким и тяжелым наполнителем.....	87
5.1. Пределы обнаружения примесей в системах с легким наполнителем.....	87
5.1.1. Водные растворы.....	88
5.1.2. Золото в ионнообменной смоле.....	93
5.1.3. Повышение чувствительности рентгенооптической схемы с вторичной мишенью за счет фильтрации первичного спектра трубки.....	96
5.2. Контрастирование спектра с помощью двухслойного вторичного излучателя.....	99
5.3. Применение комплексного вторичного излучателя для определения содержания легких элементов в системах с тяжелым наполнителем.....	103
5.4. Экспериментальное исследование характеристик двухступенчатой флуоресцентной линзы.....	112
5.4.1. Рентгенооптическая схема и экспериментальная диаграмма направленности.....	112
5.4.2. Оценка пределов обнаружения и перспективы применения линзы в высокоинтенсивных пучках рентгеновских лучей.....	114
Выводы к Разделу 5	116
ВЫВОДЫ.....	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	121

Список условных обозначений

λ_0	длина волны характеристической линии анода трубки;
λ_1	длина волны аналитической линии покрытия;
λ_2	длина волны аналитической линии подложки (однослойного переизлучателя; однокомпонентного образца);
λ_q	длина волны скачка поглощения;
$\lambda_{кр}$	длина волны края сплошного спектра;
μ	массовый коэффициент ослабления;
σ	массовый коэффициент рассеяния;
φ	угол падения излучения на образец;
ψ	угол выхода излучения из образца;
ω	выход флуоресценции;
C	концентрация примеси;
C_{min}	предел обнаружения;
E	энергия излучения;
I	интенсивность излучения;
K	контрастность (отношение пик/фон);
N	количество набранных импульсов (интенсивность);
x	произведение плотности пленки на ее толщину;
Z	порядковый номер элемента;
ВДФФА	волно-дисперсионный рентгенфлуоресцентный анализ;
ЭДФФА	энерго-дисперсионный рентгенфлуоресцентный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФА) является одним из основных методов количественного определения состава материалов благодаря широкому диапазону определяемых химических элементов ($Z = 4 \div 92$), высокому уровню автоматизации и неразрушающему характеру исследований. Существенным недостатком, ограничивающим применение стандартной схемы РФА, является сравнительно низкая чувствительность к "следовым" примесям. Обычно предел обнаружения метода составляет $10 \div 100$ ppm. В первую очередь низкая чувствительность обусловлена присутствием наличием в спектре флуоресценции фона тормозного излучения, которое рассеивается образцом. Этот фон снижает контрастность аналитических линий (отношение пик/фон) и затрудняет их обнаружение.

За последние три года намечен существенный прогресс в создании портативной рентгеновской аппаратуры благодаря применению новых твердотельных детекторов. Эти детекторы имеют высокую скорость счета, энергетическое разделение близкое к теоретическому пределу и позволяют регистрировать весь спектр сразу, а не путем сканирования. Плотная компоновка рентгенооптических схем обеспечивает короткий путь (r) флуоресцентного излучения к окну детектора, так что в удачных конструкциях, где $r < 10$ мм, можно измерять интенсивность излучения легких элементов, начиная от Mg ($Z = 12$) без вакуумирования пробы и каналов спектрометра. Однако плотная компоновка обостряет проблему попадания тормозного излучения в детектор, поэтому приходится разрабатывать селективные схемы возбуждения флуоресценции для снижения фона сплошного спектра. Метод РФА, при котором используется селективное возбуждение и широкозонное детектирование получил название энерго-дисперсионный РФА. Проблема выбора условий возбуждения для различных аналитических задач может быть решена

теоретически на основе общих формул для интенсивности линий флуоресценции и рассеянного излучения путем решения соответствующей обратной задачи. В результате расчета вычисляются оптимальные параметры рентгенооптической схемы: напряжение питания первичного источника излучения, толщина фильтра, материал и конфигурация вторичного излучателя, геометрия схемы. Оптимизация условий возбуждения позволяет создавать рентгеновскую аппаратуру с чувствительностью близкой к теоретическому пределу.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре общей и экспериментальной физики Харьковского Национального технического университета «ХПИ» в соответствии с планом научно-исследовательских работ в рамках госбюджетных научных тем: «Дослідження особливостей структури та енергетичного спектру квазінизьковимірних систем з заданими дефектами ґратки» (державний реєстраційний № 0106U001466 01.10.2011-31.12.2011pp.), «Дослідження властивостей структурних та фазових перетворень в квазінизьковимірних та плівкових системах з наноструктурними неоднорідностями ґратки» (державний реєстраційний № 0112U000399 01.01.2013-31.03.2013pp.), а также хозяйственного договора «Розробка тест об'єктів і монохроматорів для РФА» № 54236 2012г.

Цель и задачи исследования. Генерация и преобразование электромагнитного поля в приборах и системах в диапазоне рентгеновских лучей, а именно: обеспечение в экспериментальном приборе с плотной компоновкой наиболее возможной контрастности спектров рентгеновской флуоресценции, получаемой из решения обратной задачи оптимизации. Создание портативных рентгеновских спектрометров на базе новых схем возбуждения флуоресцентного излучения элементов пробы.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

- определено влияние матрицы образца и параметров схемы возбуждения на характеристики аналитического спектра, и разработано алгоритм оптимизации этих параметров;
- с помощью разработанного алгоритма, оптимизирована классическая схема возбуждения и определено ограничение ее аналитических возможностей;
- для расширения аналитических возможностей метода, разработаны математические модели новых схем селективного возбуждения примесей в легкой и тяжелой матрицах;
- на основании расчетов созданы макетные образцы РФА спектрометров с чувствительностью, приближающейся к теоретическому пределу, и экспериментально исследованы их аналитические характеристики;
- предложена метрология РФА - измерений в нанограмном диапазоне масс и созданы стандартные образцы, предложены методы их аттестации;
- для более глубокого контрастирования аналитического спектра - разработана, создана и экспериментально исследована двойная вторичная мишень.

Объекты исследования – процессы и явления связанные с рентгеновским излучением, а именно: флуоресценция, рассеяние, поглощение веществом и дифракция

Предмет исследования - интенсивность и длина волны излучения источников аналитического (излучения рентгеновской трубки и характеристического излучения вторичной мишени) и фонового сигналов (тормозного излучения рентгеновской трубки, которое рассеивается веществом, комптоновского рассеяния характеристического излучения вторичной мишени и артефактов спектров) в спектрах рентгеновской флуоресценции.

Методы исследования: в соответствии с поставленными задачами основными методами исследования были энерго-дисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеноструктурный анализ и рентгенооптический ана-

лиз в скользящей геометрии. Все измерения проводились с применением государственных стандартных образцов.

Научная новизна полученных результатов

1. Согласно поставленным задачам впервые решена обратная задача оптимизации параметров рентгенооптической схемы с первичным фильтром и комплексным вторичным излучателем, что позволяет проектировать рентгеновскую аппаратуру с максимальной, теоретически возможной чувствительностью.

2. Предложен новый подход к возбуждению флуоресценции элементов пробы излучением двухслойной вторичной мишени. Верхний слой переизлучателя, выполненный из легкого металла на подложке из тяжелого металла, служит для возбуждения аналитических линий флуоресцентного спектра легких элементов и является поглотителем тормозного излучения, рассеиваемого нижним слоем, который, в свою очередь, возбуждает флуоресценцию более тяжелых элементов пробы. Экспериментально доказано расширение области эффективного возбуждения элементов и повышение контрастности линий, расположенных перед скачком поглощения верхнего слоя.

3. Впервые разработан и применен для получения общего спектра рентгеновской флуоресценции и дифракции комплексный монохроматор - переизлучатель. На основе этого устройства создан портативный безвакуумный рентгеновский анализатор легких примесей от Mg ($Z=12$) до S ($Z=16$) в черных металлах. Определение содержания углерода производится структурными отражениями цементита.

4. Для более глубокого контрастирования аналитического спектра разработана, изготовлена и исследована двухступенчатая вторичная мишень, которая позволяет получить контрастность спектра в $20 \div 50$ раз больше чем одинарная. Схема имеет достаточно узкую диаграмму направленности $\leq 70^\circ$ и перспективна для формирования пучков от точечных источников большой яркости.

5. Впервые в качестве эталонов масс в нанограмном диапазоне предложены высокостабильные тонкие пленки кобальта, полученные методом магнетронного осаждения сверхгладких слоев металлов на монокристаллические подложки. Аттестация эталонов осуществлена тремя независимыми методами: по картине осцилляций рентгеновского коэффициента отражения, интенсивности флуоресценции нанослоев и подложки.

6. На основе экспериментального определения характеристик твердотельных детекторов: размера активной зоны, аппаратного фона и разрешения - предложен способ учета поправок при измерениях спектров флуоресценции.

Практическое значение полученных результатов. Фундаментальное применение результатов работы состоит в том, что увеличение контрастности спектра – основной путь к повышению чувствительности рентгеноспектрального анализа. Предложенные методы контрастирования могут быть использованы для любых источников рентгеновского излучения, включая синхротронное. Разработанные рентгенооптические схемы, контрастирующие элементы, стандартные образцы и методики анализа спектров применены в работе отечественного портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра «СПРУТ».

Личный вклад соискателя состоит в изучении влияния матрицы образца и параметров рентгенооптической схемы на характеристики аналитического спектра рентгеновской флуоресценции. Постановка целей и задач исследования, составление алгоритмов расчетов, выбор экспериментальных методик и образцов исследования проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Мамалуем А. А. Результаты, приведенные в работе, получены как лично автором, так и при сотрудничестве с коллегами (Батуриным А.А., Белозеров В.В., Борисова С.С., Бугаев Е.А., Михайлов И.Ф. и Фомина Л.П.). Создание экспериментальной установки для определения содержания примесей в легком наполнителе, а также изготовление комплексных вторичных излучателей проведено совместно с к.ф. м.н. Батуриным А.А. Автором

самостоятельно теоретически рассчитаны и спроектированы двухслойный, двойной и комплексный вторичные излучатели и исследованы их метрологические характеристики. Стандартные образцы в нанограммном диапазоне масс изготовлены к.ф.-м.н. Бугаевым Е.А. Их аттестация методом рентгеновской рефлектометрии выполнена в лаборатории проф. Кондратенко В.В. Автор самостоятельно решил обратную задачу оптимизации параметров схемы селективного возбуждения рентгеновской флуоресценции элементов пробы, и разработал соответствующий алгоритм.

Автором в соавторстве подготовлены статьи [105-107, 109, 110, 114, 115, 122, 124, 125] и тезисы [108, 111, 120, 121, 126].

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на таких научно-технических конференциях: X Международная конференция [«Фізичні явища в твердих тілах»] (Харьков 6-9 декабря 2011 г); VIII Международная научно-практическая конференция [«Литье 2012»] (Запорожье 22-25 мая 2012 г); III Международная конференция [«Nanomaterials: applications and properties»] (Алушта 16 – 20 сентября 2013 г); II Международная конференция [«Высококачественные материалы: получение, применения, свойства»] (Харьков 17 – 20 сентября 2013 г)

Публикации. Основные материалы диссертации отражены в 14 публикациях: 10 статьях, 8 из которых занесены в реферативную базу данных SCOPUS, и 4 тезиса докладов в сборниках работ научно-технических конференций.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, общих выводов, списка использованных источников. Объем диссертации 134 страницы, в том числе основной текст - 93 страницы, литературный обзор – 18 страниц (без учета рисунков и таблиц, размещенных на отдельных листах). Основной текст включает 37 рисунков и 15 таблиц, в том числе, 16 рисунков и 10 таблиц на 14 отдельных листах. Список использованных источников содержит 127 наименований.

РАЗДЕЛ 1

МЕТОДЫ КОНТРАСТИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ЭНЕРГО-ДИСПЕРСИОННОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ (Литературный обзор)

Этот раздел посвящен анализу известных рентгенооптических схем селективного возбуждения флуоресценции пробы, которые применяются в энерго-дисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе (ЭДРФА) [1, 2]. Сравнительный анализ проводится по контрастности аналитических спектров, пределу обнаружения и светосиле устройства.

1.1. Характеристики рентгеновских спектров, аналитический и фоновый сигналы

Первичное излучение, исходящее из окна рентгеновской трубки, попадает на образец и детали спектрометра, инициируя два процесса: фотоабсорбцию (поглощение) и рассеяние [3, 4]. В результате энергия источника расходуется на:

1. возбуждение атомов элементов образца;
2. рассеяние на образце и деталях спектрометра;
3. возбуждение атомов деталей спектрометра;
4. ионизацию (работу выхода фотоэлектронов из атомов) и сообщение им кинетической энергии.

Кроме этого существует ряд явлений, снижающих интенсивность флуоресцентного излучения атомов образца, такие как эффекты избирательного возбуждения и поглощения и эффект Оже [5, 6].

В качестве полезного (аналитического) сигнала рассматривается флуоресцентное излучение атомов образца, вызванное воздействием возбуждающего излучения (первичного излучения трубки или флуоресцентного монохроматора). Для проведения количественного анализа интенсивность анали-

тического сигнала сравнивается с таким же сигналом от эталона (калибруется) [7]. Сегодня производятся эталоны позволяющие определять содержание примесей при их концентрации вплоть до 0,03%. РФА метрология для анализа примесей с меньшей концентрацией будет предложена в Разделе 4 [8-19]. Все остальные эффекты (кроме флуоресцентного излучения атомом образца) обычно дают нежелательный вклад – либо искажают аналитический сигнал, либо являются источником фона. Степень искажения аналитического сигнала зависит от конкретных условий эксперимента, поэтому в теоретической части настоящей работы для разработки общих подходов к контрастированию спектров основное внимание уделяется изучению спектрального фона, а другие эффекты учитываются уже непосредственно при обработке результатов реальных измерений. Теоретически расчет этих эффектов осуществляется на основе общих формул [19 - 23].

Главной причиной появления фонового сигнала является попадание в детектор рассеянного образцом первичного излучения источника. Для борьбы с этим фоном успешно применяется фильтрация первичного пучка [24]. Этого обычно бывает достаточно для решения многих аналитических задач. Но, например, при анализе примесей в легкой матрице [25-39] фильтрация не поможет даже при достаточно высокой (десятки ppm) концентрации примеси, поэтому многое зависит от пробоподготовки [40, 42]. Теоретически, увеличивая толщину фильтра, можно полностью убрать рассеянное первичное излучение на определенном участке аналитического спектра, однако в экспериментальных спектрах всегда присутствует некий фон, вносимый, очевидно, полупроводниковыми детекторами, которые используются в ЭДРФА. Причины возникновения фонового сигнала, который не зависит от фильтра первичного излучения, обсуждаются в работах [43-45]. Наличие составляющей фона, которая не зависит от параметров материала фильтра, позволяет говорить о том, что задача оптимизации толщины фильтра имеет решение. В твердотельных детекторах типа Si-pin и SDD ионизация, производимая каж-

дым рентгеновским фотоном, попадающим в детектор, превращается в сигнал напряжения с амплитудой пропорциональной падающей энергии [24]. Для обеспечения пропорциональности импульса заряда и выходного сигнала применяется специально разработанная электроника предварительного усиления и обработки. Поскольку анализ по энергиям не зависит никаким образом от дифракции или фокусирования рентгеновского излучения детектором, геометрия системы относительно нечувствительна к расположению детектора по отношению к образцу. Исключением является поляризованное возбуждение РФА, при котором угол ориентации можно использовать для подавления рассеянного фона. Эта нечувствительность к геометрии и возможность размещения детектора близко к образцу предусматривает большой телесный угол и высокую геометрическую эффективность. Плотная компоновка рентгенооптической схемы и толщина окна детектора (12 мкм) позволяет регистрировать длинноволновое излучение (1 нм) без вакуумирования спектрометра. Кроме того, механизм, благодаря которому сигнал ионизации при регистрации не ограничивается узким энергетическим диапазоном, позволяя таким образом проводить одновременное детектирование рентгеновского излучения в широком динамическом диапазоне эмиссионного спектра. Основные преимущества ЭД-РФА метода вытекают из его способности одновременного детектирования с высокой геометрической эффективностью характеристического рентгеновского излучения от множества элементов.

Обеспечивая преимущества методу полупроводниковые детекторы, вносят свои шумы, без учета которых борьба за высокую контрастность спектров рентгеновской флуоресценции не имела бы смысла. Кроме того в аналитических спектрах встречаются артефактные пики обусловленные ошибками счета импульсов. Шум детектора существенно уступает по интенсивности рассеянному первичному излучению, но при анализе образцов с малым содержанием примесей с этим явлением приходится считаться [46-49]. Интенсивность этого фона, как показано в подразделе 3.4., линейно зависит от общей загрузки детектора, т.е. от интегральной интенсивности всего

аналитического спектра. Поскольку фильтр вырезает только определенный участок спектра, высокоэнергетическое рассеянное излучение проходит через фильтр практически без потери интенсивности, загружая детектор и тем самым увеличивая аппаратную составляющую фона. Очевидно, что снизить интегральную интенсивность аналитического спектра можно, используя для возбуждения образца монохроматическое излучение.

В настоящей работе рассматриваются различные известные схемы возбуждения пробы, применяемые для снижения фонового сигнала, их сочетание, области применения, способы оптимизации. Рассмотрены общие теоретические принципы математического моделирования РФА спектрометров и разработана математическая модель для расчета геометрии схем, предназначенных для решения различных аналитических задач. Предложены новые конструкционные решения, позволяющие существенно расширить области применения рентгенооптических схем. Созданы стандартные образцы масс для проведения измерений в нанограммном диапазоне.

1.2. Критерии оценки аналитических возможностей рентгенооптических схем

В этом подразделе мы остановимся на метрологических характеристиках, по которым в дальнейшем будем оценивать эффективность тех или иных рентгенооптических схем. Основными метрологическими характеристиками методик анализа состава материалов принято считать *воспроизводимость, правильность, предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций* [50].

Воспроизводимость – это метрологический параметр, характеризующий разброс результатов анализа относительно среднего значения. Воспроизводимость определяется случайными ошибками, обусловленными действием многих неконтролируемых факторов. Численно воспроизводимость ха-

рактируется либо выборочной дисперсией S^2 , либо стандартным отклонением S , либо относительным стандартным отклонением $S_r = (S/x) 100\%$.

Правильность характеризует отклонение среднего результата от надежно установленного содержания элемента в пробе. Правильность – это качество анализа, отражающее близость к нулю систематических погрешностей.

Предел обнаружения – это наименьшее содержание определяемого элемента, которое можно обнаружить по заданной методике с заданной доверительной вероятностью. Впервые теоретическая оценка предела обнаружения флуоресцентного рентгеноспектрального метода была дана в работе Ю. Г. Лаврентьева и Э. Е. Вайнштейна [51], где в предположении, что полоса пропускания спектрометра определяется естественной шириной спектральной линии, а фон обусловлен только рассеянием первичного излучения на образце, были получены величины предельных фоновых концентраций C_ϕ (сигнал от которых равен фону). Эти значения лежали в пределах $10^{-4} \div 10^{-5}$ % мас, что давало предел обнаружения $10^{-6} \div 10^{-7}$ % мас.

Согласно статистической интерпретации, за предел обнаружения элемента C_{\min} принимается такое содержание элемента в пробе, при котором среднее значение разности между аналитическим сигналом N и фоновым сигналом N_ϕ в k раз превышает стандартное отклонение σ_ϕ фонового сигнала:

$$N - N_\phi = k \cdot \sigma_\phi.$$

Значение коэффициента k определяется выбранной статистической уверенностью. При значении $k = 3$, которое чаще всего используется на практике, статистическая уверенность правильного обнаружения составляет 50%, а ложного – 14%. Вблизи предела обнаружения аналитический сигнал от концентрации C зависит линейно:

$$N = N_\phi + \frac{\partial N}{\partial C} C.$$

Чаще всего величину σ_ϕ определяют как статистическую ошибку измерения числа импульсов фонового сигнала:

$$\sigma_\phi = \sqrt{N_\phi}.$$

Таким образом, предел обнаружения определяется в виде:

$$C_{\min} = \frac{3 \times \sqrt{N_\phi}}{\partial N / \partial C}. \quad (1.1)$$

Приведенное соотношение требует дополнительного обсуждения. В литературе [52,53] встречается определение C_{\min} , где в знаменателе вместо $\partial N / \partial C$ фигурирует отношение N/C , что справедливо для частного случая, когда аналитический график проходит через начало координат ($N_\phi = 0$). В дальнейших расчетах мы будем рассматривать общий случай.

Ввиду того, что рентгеновские спектрометры – это, как правило, универсальные аналитические приборы широкого назначения, однозначное определение метрологических характеристик для методик анализа материалов затруднительно. Многое зависит от свойств конкретного анализируемого объекта, аналитической задачи и применяемой методики. Практически невозможно однозначно определить эти параметры для всего многообразия решаемых задач. В связи с этим для оценки аналитических возможностей приборов и их технического уровня используется ряд вспомогательных характеристик, тесно связанных с основными параметрами. К ним относятся: контрастность, светосила, концентрационная чувствительность, основная аппаратная погрешность, спектральное разрешение, число одновременно определяемых элементов и др. Значения этих параметров специфичны для каждого типа рентгеноспектральных приборов.

Контрастность определяет отношение аналитического сигнала к фону $K = (N_{\text{тик}} - N_{\text{фон}}) / N_{\text{фон}}$, или $K = N / N_{\text{фон}}$.

Светосила (ϵ) характеризует степень ослабления потока энергии схемой.

Концентрационная чувствительность: $m = \partial N / \partial C$ – характеризует изменение аналитического сигнала на единицу концентрации.

Спектральное разрешение определяется шириной аналитических линий. При плохом разрешении линии соседних элементов сливаются, что затрудняет идентификацию. В первую очередь спектральное разрешение зависит от детектора. Учитывая вышесказанное, приведем соотношение (1.1) в соответствие с определенными аналитическими характеристиками. Тогда по результатам измерения стандартного образца с концентрацией C значение предела обнаружения C_{min} рассчитывается как [54]

$$C_{\text{min}} = \frac{3 \times C}{\sqrt{K \times N}}, \quad (1.2)$$

где $N = \frac{\partial N}{\partial C} \times C$ – число набранных импульсов, представленное в виде произведения концентрационной чувствительности на концентрацию.

Используя критерии оценки, приведенные выше (предел обнаружения, контрастность, светосила и т.д.), мы будем сравнивать аналитические возможности рентгенооптических схем.

1.3. Принцип волновой и энергетической дисперсии; отличительные особенности энерго-дисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

Различают два спектральных рентгеновских метода анализа состава

вещества, использующих в качестве аналитического сигнала флуоресцентное излучение элементов образца. Первый для разложения рентгеновских лучей в спектр использует схему Брэгга-Соллера [55, 56], и определяется как волнодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ВДФФА). Метод Брэггов является первым методом разложения рентгеновских лучей в спектр и заключается в дифракции рентгеновского излучения на монокристалле согласно закону Вульфа-Брэгга [57]. В методе Соллера [58] было предложено пропускать широкий пучок лучей на кристалл через систему большого количества параллельных пластин с малым зазором между соседними пластинами. Такая система пластин называется многопластинчатым коллиматором, или коллиматором Соллера. После отражения от кристалла пучок проходит через второй коллиматор Соллера и регистрируется ионизационной камерой. Большим преимуществом спектрометра Соллера является его высокая светосила. Метод Соллера позволяет при ионизационной регистрации спектра одновременно использовать почти всю поверхность большого плоского кристалла [59, 60].

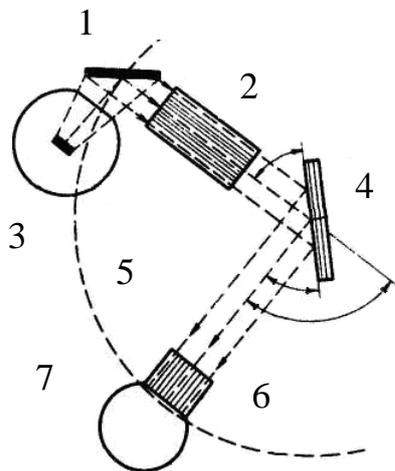


Рис. 1.1. Схема спектрометра Брэгга-Соллера: 1 - образец; 2 - коллиматор I; 3 - рентгеновская трубка; 4 - кристалл-анализатор; 5 - траектория перемещения детектора; 6 - коллиматор II; 7 - детектор [61, 62]

В одноканальных рентгеновских приборах последовательного действия наибольшее распространение нашли спектрометры Брэгга с плоским кристаллом и коллиматором Соллера рис. 1.1, так как в этом случае легко осуществить вращение кристалла и передвижение детектора для изменения угла отражения θ . Так как "отраженный" от кристаллической плоско-

сти луч отклоняется от падающего луча на угол 2θ , детектор для регистрации спектра при непрерывном изменении угла отражения должен поворачиваться с угловой скоростью, вдвое большей, чем скорость вращения кристалла. Описанная схема обеспечивает селективное детектирование при широкозонном возбуждении.

Энерго-дисперсионный РФА начал развиваться в конце 60-х с появлением твердотельных полупроводниковых диодных детекторов и связанных с ними импульсных цепей обработки. Хотя энерго-разрешающая способность полупроводниковых детекторов остается намного худшей [63-65], повышенная эффективность, присущая энерго-дисперсионному методу, возмещает недостатки во многих аналитических применениях и позволяет использовать многообразие экспериментальных геометрий, не применимых для ВДРФА [66, 67]. Значительное упрощение конструкции энерго-дисперсионных спектрометров (уменьшение расстояний «трубка-образец» и «образец-детектор», и, как следствие, снижение мощности источников излучения) стало возможным за счет того, что в ЭДРФА спектрометрии применяется широкозонное детектирование. Это означает, что фотоны всех энергий во вторичном пучке взаимодействуют с детектором. Следовательно, основное влияние на качество спектров флуоресценции, а точнее на их контрастность, оказывает способ возбуждения рентгеновской флуоресценции (повышение контрастности аналитического спектра путем повышения общей светосилы спектрометра [68, 69] в настоящей работе не рассматривается). Известно пять основных способов возбуждения в образце флуоресценции:

1. Первичным спектром трубки с фильтрацией [24].
2. Квазимонохроматическим спектром флуоресцентного излучения вторичной мишени [24].
3. Первичным спектром трубки, монохроматизированным отражением от грани монокристалла [70].
4. Поляризованным первичным излучением [71].

5. «Скользящим» пучком при брестеровском угле полного внешнего отражения.

Теоретические работы по расчетам различных схем возбуждения для ЭДРФА широко представлены в литературе [72-75]. Кроме перечисленных выше способов повысить эффективность возбуждения позволяет подбор материала трубки и варьирование напряжения питания. Выбор материала анода трубки является обычно одноразовым решением, осуществляемым во время приобретения источника с учетом потребности применения. Высокая стоимость рентгеновских трубок обычно препятствует оперативным сменам, а маломощные трубки с двойными или составными анодами не выпускаются серийно. Изменение напряжения трубки некорректно рассматривать как самостоятельный метод. Рассмотрим подробнее известные конструкционные решения, сравнивая их по светосиле устройства и достигаемой контрастности спектров.

1.4. Анализ известных схем возбуждения флуоресценции образца

1.4.1. Флуоресцентное излучение вторичных мишеней и фильтрация первичного излучения

Классические схемы расположения фильтров первичного излучения и вторичных мишеней относительно источника излучения и образца представлены на рис. 1.2 [24]. Принцип фильтрации заключается в максимальном подавлении первичного спектра в области аналитической линии определяемого элемента. Фильтр снижает первичное излучение трубки на всех участках спектра по одному и тому же экспоненциальному закону. Интенсивность снижения зависит исключительно от толщины фильтра. Материал фильтра может быть любой. Единственным условием выбора является то, что скачок поглощения материала фильтра не должен приходиться на тот участок спектра, где ожидается аналитический сигнал. При возбуждении образца сплошным спектром чувствительность анализа определяется напряжением, прило-

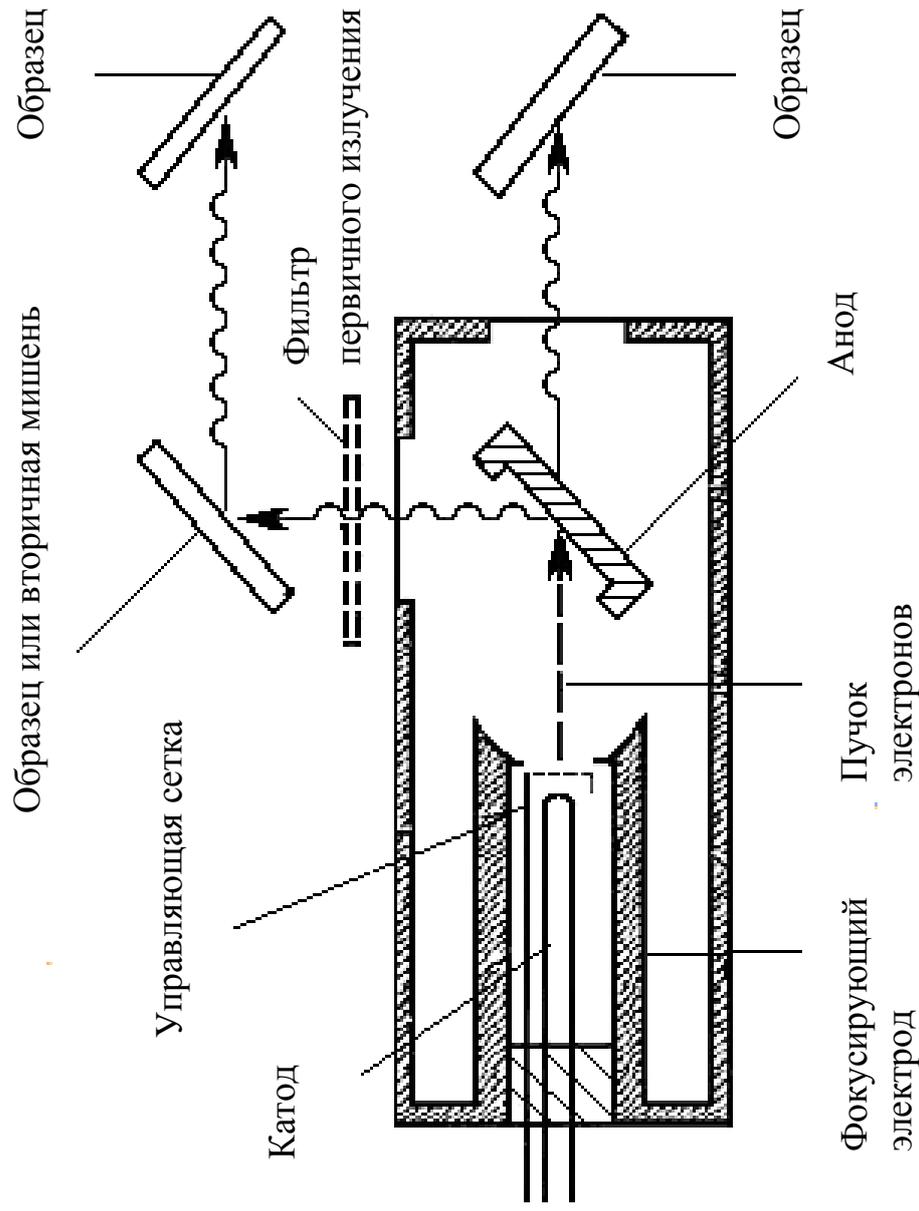


Рис. 1.2. Типичные геометрии возбуждения: 1. прямое или фильтрованное первичное излучение: направляется непосредственно на образец или вначале проходит через фильтр прямого пучка; 2. вторичная мишень: первичный пучок ударяется о вторичную мишень, которая генерирует флуоресцентное излучение, попадающее на образец; 3. анод прострельного типа (трубка БС-22)[76]: пучок направляется через анод к образцу

женным к рентгеновской трубке. При росте напряжения контрастность аналитических линий легких элементов падает за счет увеличения расстояния основного спектра трубки от края поглощения определяемого элемента и за счет роста относительного вклада других элементов в общий набор спектра [77, 78]. При этом увеличивается интенсивность аналитических линий тяжелых элементов [24]. Поэтому в современных портативных рентгеновских спектрометрах на трубку, вначале подается высокое напряжение ~ 40 кВ и производится съемка высокоэнергетической области спектра, после чего напряжение снижается до ~ 8 кВ и анализируется область легких элементов [79-81]. Такой режим работы предъявляет дополнительные требования к стабильности источника питания. Отличием схемы с вторичным излучателем от схемы фильтрации является то, что действия, направленные на снижение фона, не требуют снижения интенсивности возбуждающего излучения. Здесь для возбуждения атомов образца используется квазимонохроматическое излучение мишени, возбуждаемое в свою очередь всем первичным спектром рентгеновской трубки (рис. 1.2). Контрастность аналитических линий в основном определяется отношением (σ/μ) – массовых коэффициентов рассеяния σ и ослабления μ соответствующих химических элементов [50]. Для получения спектров высокой контрастности выбираются линии вторичной мишени, по длине волны несколько ниже края поглощения основного элемента, но несколько выше краев поглощения следовых элементов пробы. Схема с вторичным излучателем в отличие от схемы фильтрации является более тонким инструментом, поскольку позволяет контрастировать линии определенных элементов. Теоретическая и экспериментальная оптимизация параметров схемы с вторичными излучателями приведена в работах [73, 82]. Пределы обнаружения примесей в различных матрицах обсуждаются в работе [83]. Сравнение схем с вторичными мишенями и фильтрацией первичного излучения подробно обсуждается в работе [84]; в частности автор утверждает, что применение фильтров более перспективно.

В описываемой задаче в качестве анализируемого материала было выбрано железо ($Z = 26$). Фильтр первичного излучения из кадмия ($Z = 48$), вторичная мишень из германия ($Z = 32$), а первичный спектр формировался на выходе рентгеновской трубки с молибденовым анодом и рабочим напряжением 24 кВ. При расчетах все расстояния (трубка-мишень, мишень-образец, образец-детектор) брались одинаковыми, 25 мм. (В схемах, которые будут обсуждаться в настоящей работе, расстояния были значительно меньше, а углы рассчитывались согласно аналитической задаче). Теоретический расчет, приведенный в работе [84], показывает, что падение светосилы на переизлучателе приводит к необходимости увеличения мощности трубки до 100 Вт для достижения предела обнаружения на уровне $4,5 \cdot 10^{-4} \%$. При этом анализируется только интенсивность аналитических линий, на основании чего и делается вывод. Однако, если визуально сравнить расчетные спектры, приведенные в работе, то схема с переизлучателем превосходит по контрастности и, соответственно, при достаточной экспозиции (или/и при реальных расстояниях и углах) предел обнаружения, видимо, будет ниже. С нашей точки зрения, конкуренция между этими подходами неуместна, и в настоящей работе мы рассматриваем комбинацию этих схем (рис. 1.2). Варьируя материал излучателя, можно приблизить энергию возбуждающего излучения к краю поглощения анализируемого элемента, что позволяет достичь достаточно высокой контрастности спектра. В работе [85] показано, что правильная комбинация первичного источника и вторичных мишеней, изготовленных из соответствующих материалов, позволяет для определенных групп элементов достичь качества спектра сравнимого со спектрами, полученными с использованием эффекта полного внешнего отражения (предел обнаружения $10^{-6} \%$)[86].

В заключение необходимо сказать несколько слов о некогерентном (комптоновском) рассеянии аналитической линии вторичной мишени на образце. В классической работе Комптона [87] было показано, что рассеяние монохроматического рентгеновского излучения на веществе носит кванто-

вый характер. В спектре рассеяния наблюдается два пика: один имеет длину волны падающего излучения (когерентное или рэлеевское рассеяние), а второй – немного большую длину волны (некогерентное или комптоновское рассеяние). Известно много теоретических и экспериментальных работ по комптоновскому рассеянию [88-94].

Поскольку интенсивность аналитической линии анализируемого элемента в первую очередь зависит от близости энергии возбуждающего излучения к краю его поглощения, для наиболее близких элементов вклад некогерентного рассеяния линии мишени в фоновый сигнал становится существенным [95, 96]. Исследования этого явления редко

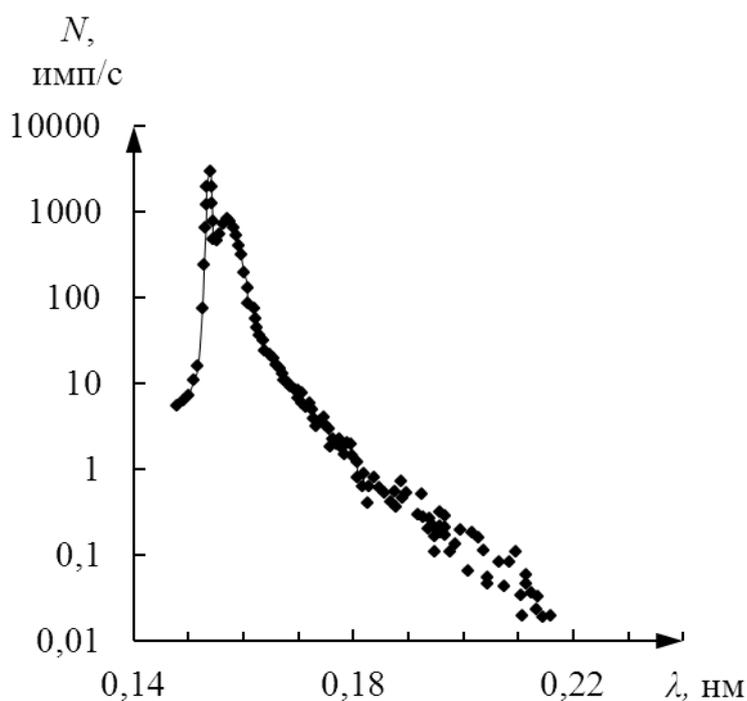


Рис. 1.3. Фон от легкого наполнителя

встречаются в литературе ввиду чрезвычайной сложности эксперимента. В работе [97] описан уникальный опыт, который позволяет численно оценить вклад комптоновского рассеяния в общий фоновый сигнал. Рентгенооптическая схема кристалл-дифракционного спектрометра содержала фокусирующий кристалл-монокроматор по Иогансону, на фокальной окружности которого находилось окно острофокусной рентгеновской трубки и поверхность образца. Фокальная окружность кристалла-анализатора (также по Иогансону) проходила, в свою очередь, через поверхность образца и приемную щель детектора. Рассеяние первичного тормозного излучения на образце и фон в детекторе в такой схеме отсутствуют. Для выяснения природы фона на макете спектрометра с монохроматором (возбуждающее излучение $\text{Cu-K}\alpha$) был снят фон от легкого наполнителя (H_3BO_3) (рис. 1.3). Рассмотренный опыт позво-

ляет эмпирически определять закон спада «хвоста» комптоновского рассеяния линии мишени и вносить необходимые поправки в математические модели рентгенооптических схем с использованием вторичных мишеней.

1.4.2. Поляризация первичного излучения

Хорошие результаты по снижению фонового сигнала дает поляризация первичного излучения [25, 33, 98, 99]. Преимущества этого метода по сравнению с фильтрацией и вторичными мишенями рассмотрены в работе [53]. Измерения (поляризатор – 3мм пластина из оргстекла; напряжение $50 \div 125$ кВ; анодный ток 2 мА) проводились на стандартном образце состава СБМТ-01 с легкой матрицей. Пределы обнаружения железа при напряжении на трубке 50 и 100 кВт составили $2 \cdot 10^{-3} \%$ и $1,4 \cdot 10^{-3} \%$ соответственно. Для цинка эти значения соответствуют $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ и $1,6 \cdot 10^{-4} \%$. Согласно диаграмме ($C_{\min} = f(Z)$), приведенной в работе [53], по пределу обнаружения элементов с атомным номером до $Z = 30$ преимущество поляризованного излучения перед вторичной мишенью (материал мишени – иттрий $Z = 39$) незначительное, несмотря на высокую мощность источника излучения. Худшие результаты в этом диапазоне дает фильтрация. С увеличением атомного номера до 35 (бром, $Z = 35$) вторичная мишень, вопреки тенденции, неожиданно показала плохой результат. С нашей точки зрения, для окончательного заключения на диаграмме явно не хватает точек. При этом аналогичные «выбросы» в районе рубидия наблюдаются и для фильтрации, и для поляризованного излучения.

Для оценки светосилы схемы воспользуемся следующим примером. Сравним два спектра, получаемые при возбуждении флуоресценции поляризованным и неполяризованным излучением с одинаковым спектральным распределением. Интенсивности источников подбираются так, чтобы давать одинаковую скорость счета в каждом случае за счет подстройки тока рентгеновской трубки. Тогда для случаев возбуждения флуоресценции поляризо-

ванным и неполяризованным первичным излучением будет справедливо равенство:

$$(\Delta N + B_{nn}) i_{nn} = (\Delta N + B_n) i_n,$$

где ΔN – прирост скорости счета аналитического сигнала на 1 мА, B – прирост скорости счета фонового сигнала на 1 мА, i – ток трубки, индексы nn и n обозначают неполяризованный и поляризованный случай, соответственно;

$$B_n = (1 - P) B_{nn},$$

где P ($0 < P < 1$) степень поляризации. Тогда можно записать:

$$(N + B_{nn}) = \frac{i_n}{i_{nn}} [\Delta N + (1 - P) B_{nn}].$$

Определяющим фактором для требуемого увеличения тока является отношение $F = i_n/i_{nn}$:

$$\frac{i_n}{i_{nn}} = \frac{1 + V}{V + (1 - P)},$$

где $V = N/B_{nn}$ зависит от материала пробы.

В частности, для следовых примесей в легкой матрице $V \approx 0$. На практике для ЭДРФА обычно достигается степень поляризации на уровне 90 %. Следовательно, при использовании поляризованного излучения для достижения должной интенсивности аналитического сигнала необходимо увеличить ток трубки в 10 раз.

1.4.3. Полное внешнее отражение

Самая высокая контрастность, а соответственно, и низкий предел обнаружения характерны для схем, основанных на принципе полного внешнего отражения. За счет малого угла падения (менее 1°), первичное излучение проникает внутрь образца на глубину, не превышающую 10 нм, тем самым исключается влияние подложки. Реализация такой схемы возможна за счет очень узкого пучка, вырезаемого из диаграммы направленности трубки сложными коллимационными устройствами. Так, если угловая ширина всей диаграммы направленности рентгеновской трубки составляет 60° , а необходимо получить пучок с расхождением менее 1° , то не трудно подсчитать, что КПД установки не превышает 1,5 %. Безусловно, особые требования предъявляются к качеству поверхности образца. Метод применяется, в основном, для анализа состава тонких пленок. Впервые эту идею в 1971 году реализовали Yoneda и Horiuchi [100]. Образец представлял собой высушенную каплю раствора (droplet-drying method). Подложкой для приготовленной таким образом пленки (толщина $\sim 1 \div 5$ мкм), служила хорошо отполированная кварцевая пластина. Коллимированный пучок (~ 50 мкм) от острофокусной рентгеновской трубки под небольшим углом скольжения (порядка нескольких дуговых минут) к плоскости кварцевого блока попадал практически в торец пленочного образца, при этом пучок возбуждающего тормозного излучения проходил сравнительно большой путь вдоль образца, что приводило к высокой эффективности возбуждения элементов пробы. Достигнутый предел обнаружения составил $\sim 10^{-5}$ %. Метод получил дальнейшее развитие в работах Aiginger и Wobrauschek [101, 102]. И, наконец, Knoth и Schwenke [103] значительно усовершенствовали метод, улучшив контрастность за счет монохроматизации первичного излучения рентгеновской трубки, что позволило достичь $C_{\min} \sim 10^{-8}$ % для 20 элементов с атомными номерами между 26 и 38 (Fe \div Sr), 74 и 83 (W \div Bi).

Выводы к разделу 1

1. Три – четыре года назад появились новые твердотельные детекторы типа SDD, которые позволяют регистрировать аналитический сигнал в непосредственной близости к пробе. Такое сокращение пути, который флуоресцентное излучение пробы проходит по воздуху позволило регистрировать аналитический сигнал от легких элементов вплоть до Mg ($Z=12$) без вакуумирования спектрометра.

2. Плотная компоновка рентгенооптической схемы обостряет проблему попадания рассеянного на образце сплошного спектра трубки в детектор. Для удаления фонового сигнала из аналитического спектра в ЭДРФА спектрометрах применяют различные схемы селективного возбуждения.

3. Целью теоретической части работы является изучить влияния параметров схемы селективного возбуждения на характеристики аналитического спектра и разработать алгоритм оптимизации этих параметров.

4. Чем сложнее схема возбуждения, тем контрастнее аналитический спектр и, в тоже время, ниже светосила устройства. Наибольшей светосилой обладает рентгенооптическая схема, в которой флуоресценция химических элементов образца возбуждается квазимонохроматическим флуоресцентным излучением вторичной мишени.

5. Наивысшую контрастность (как при использовании, более сложных схем, например, с полным внешним отражением) будут иметь аналитические линии тех химических элементов, скачок поглощения которых близок к линии вторичной мишени. С удалением скачка поглощения интенсивность аналитической линии будет снижаться.

6. Таким образом, практической целью настоящей работы есть исследование аналитических возможностей классической схемы с оптимизированными параметрами и расширение диапазона эффективного возбуждения за счет применения комплексных монохроматоров-переизлучателей.

РАЗДЕЛ 2

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ; ОСНОВНЫЕ СХЕМЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Теоретические работы по расчетам аналитических спектров для ЭДРФА широко представлены в литературе. Однако, пользоваться ими для проектирования новых рентгенооптических схем проблематично, поскольку многие параметры фиксированы и не подлежат корректировке. Поэтому для расчета параметров схем возбуждения пробы нами была создана универсальная математическая модель, которая использовалась на различных этапах изготовления приборов. Во-первых, просчитывалась принципиальная возможность решения аналитической задачи, во-вторых, определялись оптимальная толщина фильтров, вторичных мишеней (для многослойных вторичных мишеней), напряжение трубки и т.д. и, наконец, проводилось сравнение результатов теоретического расчета и эксперимента с целью выявления нереализованных аналитических ресурсов прибора. Коэффициенты для расчетов определялись по таблицам [20].

Для оценки аналитических возможностей рентгенооптических схем теоретически и экспериментально решалась одна из наиболее сложных аналитических задач – анализ примесей в легком наполнителе. Сложность выбранной задачи заключается в том, что легкая проба сильно рассеивает первичное излучение, тем самым увеличивая фоновый сигнал.

Теоретические принципы расчетов приводятся в общем виде.

2.1. Расчет интенсивности фонового сигнала

Природа фона и на сегодня остается сложным вопросом. Для упрощения расчетов в первом разделе мы выделили три различные по природе составляющие фона:

1. Когерентное рассеяние на образце (вторичной мишени, деталях спектрометра и т.д.) первичного излучения источника.

2. Аппаратный шум, возникающий в детекторе в результате его загрузки.

3. Некогерентное рассеяние линии вторичной мишени.

Первичный спектр источника рентгеновского излучения – трубки – как основной источник фонового сигнала, представлен суперпозицией тормозного излучения (сплошной спектр) и характеристического излучения материала анода (при достаточно высоком напряжении питания, U , кВ). Характеристическое излучение K -серии, которое мы рассматриваем в рамках наших расчетов, принципиально не может быть источником фона, но, поскольку анод излучает не только эту серию, здесь необходимо отметить, что рассеивается оно по тому же закону, что и сплошной спектр.

Тормозное излучение, выходящее из анода, согласно [21], можно охарактеризовать спектральной плотностью потока фотонов $\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda}$, которая определяется числом фотонов, приходящихся на единичный энергетический интервал, испускаемых за 1 с в телесном угле 1 стерадиан:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\lambda} = \frac{\partial\Phi}{\partial E} \left(-\frac{12,39}{\lambda^2} \right) = -109,0 \times 10^8 Z_a i_a \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{кр}} - 1 \right), \quad (2.1)$$

где Z_a – атомный номер материала анода; i_a – ток анода; $\lambda_{кр}$ – длина волны края поглощения материала анода.

Рассеиваясь на образце, сплошной спектр теряет интенсивность пропорционально отношению массовых коэффициентов рассеяния $\sigma_2(\lambda_0)$ и ослабления $\mu_2(\lambda_0)$. Порядок величины отношения σ/μ в зависимости от длины волны составляет 10^{-3} - 10^{-2} . Для толстого образца (сквозь который не проходит первичное излучение) спектральная плотность рассеянного тормозного спектра определяется как:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \times \frac{S}{r^2} \times \frac{\sigma_2(\lambda_0)}{\mu_2(\lambda_0) \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)}, \quad (2.2)$$

где S – площадь рассеивающей поверхности образца, которая наблюдается из точки, где расположен детектор; r – расстояние от источника излучения до образца; φ – угол падения излучения на образец; ψ – угол, под которым рассеянное излучение регистрируется.

Аппаратный шум будет рассмотрен в подразделе 3.3.

Составляющую фонового сигнала, обусловленную некогерентным рассеянием линии вторичной мишени, можно оценить приблизительно, используя зависимость, приведенную на рис. 1.3.

2.2. Возбуждение флуоресценции однокомпонентного образца первичным спектром рентгеновской трубки

При поглощении первичного излучения в веществе его энергия переходит в энергию ионизации химических элементов, входящих в состав вещества. Этот процесс удобно рассматривать на примере поглощения характеристической линии анода.

Поток характеристического излучения материала анода Φ_{01} определяется числом фотонов характеристической линии, испускаемых за 1 с в телесном угле 1 стерадиан [21]:

$$\Phi_{01} = 5 \times 10^{14} i_a \frac{\gamma \omega_q p R}{Z_a} \left(\frac{\lambda_{2q}}{\lambda_{кр}} - 1 \right)^{1.67}, \quad R = \left(1 - \frac{7 Z_a - 80}{14 Z_a - 80} \right), \quad (2.3)$$

где $\gamma = 3,8 \cdot 10^{-2}$ для K -серии и 0,11 для L -серии; ω_q – выход флуоресценции; p – доля интенсивности линии в спектральной серии; λ_{2q} – длина волны

скачка поглощения.

Если энергия характеристической линии материала анода больше энергии края поглощения анализируемого химического элемента, входящего в состав образца, то имеет место возбуждение флуоресценции характеристической линией материала анода, интенсивность которой записывается в следующем виде:

$$I_{\phi\lambda}(\lambda_0) = \Phi_{01} \frac{S}{r^2} \left(1 - \frac{1}{S_{2q}} \right) \omega_2 p_2 \frac{\tau_2(\lambda_0)}{\frac{\mu_2(\lambda_0)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}}, \quad (2.4)$$

где S_{2q} – величина скачка поглощения; $\tau_2(\lambda_0)$ – массовый коэффициент поглощения характеристической линии анода атомами анализируемого элемента; $\mu_2(\lambda_0)$ – массовый коэффициент ослабления флуоресцентного излучения образца материалом образца.

Те же рассуждения справедливы при возбуждении флуоресценции химического элемента квазимонохроматическим излучением вторичной мишени.

В отличие от флуоресценции, вызванной характеристической линией анода, флуоресценция, возникающая под воздействием тормозного спектра, присутствует всегда. Каждый узкий участок непрерывного тормозного спектра можно рассматривать как монохроматическое излучение, воздействие которого рассмотрено выше. Поэтому при возбуждении материала образца тормозным спектром поток флуоресценции [21]:

$$I_{\phi\lambda}(\lambda) = \frac{S}{r^2} \left(1 - \frac{1}{S_{2q}} \right) \omega_2 p_2 \int_{\lambda_{\text{кр}}}^{\lambda_{2q}} \frac{\tau_2(\lambda)}{\frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}} \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} d\lambda. \quad (2.5)$$

Подставляя (2.1) в (2.5), получим:

$$I_{\phi n}(\lambda) = \text{const} \int_{\lambda_{\text{кр}}}^{\lambda_{2q}} \frac{\tau_2(\lambda)}{\frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}} \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{кр}}} - 1 \right) d\lambda, \quad (2.6)$$

$$\text{const} = -109,0 \times 10^8 Z_a i_a \frac{S}{r^2} \left(1 - \frac{1}{S_{q2}} \right) \omega_2 p_2.$$

Для расчета интегральной интенсивности по формуле (2.6) необходимо знать явный вид зависимостей $\tau_2(\lambda)$ и $\mu_2(\lambda)$ от длины волны λ . Для тяжелых элементов массовый коэффициент поглощения мало отличается от массового коэффициента ослабления, поскольку волны с достаточной энергией практически не рассеиваются (по крайней мере, в настоящем расчете этим значением можно пренебречь). В свою очередь, зависимость $\mu \approx \lambda^3$ соблюдается только в том диапазоне волн, где нет скачков поглощения возбуждающего излучения материалом образца. В общем случае, согласно [22]:

$$\mu_i = b_i \cdot Z_i^{\beta_i} \cdot \lambda^\alpha,$$

где Z_i – атомный номер i -го элемента; b_i , β_i , α – константы, причем $\alpha \approx 3$.

Таким образом, если рассматривать наиболее простой случай, то справедливо следующее равенство:

$$\frac{\tau_2(\lambda)}{\frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}} = \frac{\lambda^3}{\frac{\lambda^3}{\sin \varphi} + \frac{\lambda_2^3}{\sin \psi}},$$

поскольку остальные константы сокращаются. При наличии скачка поглощения, о котором говорилось выше, необходимо рассматривать каждый диапазон волн отдельно. Подставляя в (2.6) значения $\tau_2(\lambda)$ и $\mu_2(\lambda)$ получим:

$$Int = \sin \varphi \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \frac{\lambda^3}{\lambda^3 + \lambda_2^3} \frac{1}{\lambda^2} \left(\frac{\lambda}{\lambda_{кр}} - 1 \right) d\lambda. \quad (2.7)$$

Замена $\left[a = \lambda_2 \times \sqrt[3]{\frac{\sin \varphi}{\sin \psi}} \right]$ приводит интеграл к двум табличным:

$$\frac{Int}{\sin \varphi} = \frac{1}{\lambda_{кр}} \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \frac{\lambda^3}{\lambda^3 + a^3} d\lambda - \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \frac{\lambda}{\lambda^3 + a^3} d\lambda.$$

Согласно [23]:

$$Int = \sin \varphi \frac{1}{3\lambda_0} \ln \frac{a^3 + \lambda_{2q}^3}{a^3 + \lambda_{кр}^3} + \sin \varphi \frac{1}{3a} \left\{ \frac{1}{2} \ln \left[\frac{(\lambda_{2q} + a)^2}{(\lambda_{кр} + a)^2} \right] \frac{\lambda_{кр}^2 - \lambda_{кр} a + a^2}{\lambda_{2q}^2 - \lambda_{2q} a + a^2} - \right. \\ \left. - \sqrt{3} \left(\arctg \left(\frac{2\lambda_{2q} - a}{a\sqrt{3}} \right) - \arctg \left(\frac{2\lambda_{кр} - a}{a\sqrt{3}} \right) \right) \right\}. \quad (2.8)$$

Формула (2.8) представлена в квадратурах. Она описывает в общем виде поток флуоресценции пробы, возбуждаемой тормозным спектром трубки и допускает анализ в аналитических выражениях. С ее помощью можно рассчитать интегральную интенсивность флуоресценции без помощи компьютера, хотя это и связано с достаточно утомительными вычислениями.

2.3. Алгоритм расчета рентгенооптических схем

Для того чтобы создать математическую модель рентгенооптической схемы в первом приближении, достаточно общеизвестных формул (2.1)–(2.4). Однако эта модель не будет достаточно универсальна, и для рас-

смотрения новых аналитических задач потребуется ее доработка. Предлагаемый нами алгоритм заключается в том, что конечный спектр образуется последовательным действием операторов преобразования сигнала. Причем операторы рассеяния и отражения - линейные, фильтрации – экспоненциальный, а флуоресценции – интегральный.

Оптимизация схемы по критерию C_{\min} (контрастности) осуществляется методом покоординатного спуска путем варьирования следующих независимых переменных:

1. напряжение на трубке;
2. толщина фильтра;
3. материал мишени;
4. расстояния r_1, r_2, r_3 ;
5. углы $\varphi_1, \varphi_2, \psi_1, \psi_2$.

Общая схема измерений приведена на рис. 2.1. Рентгеновская трубка (1) генерирует тормозное излучение со спектральной плотно-

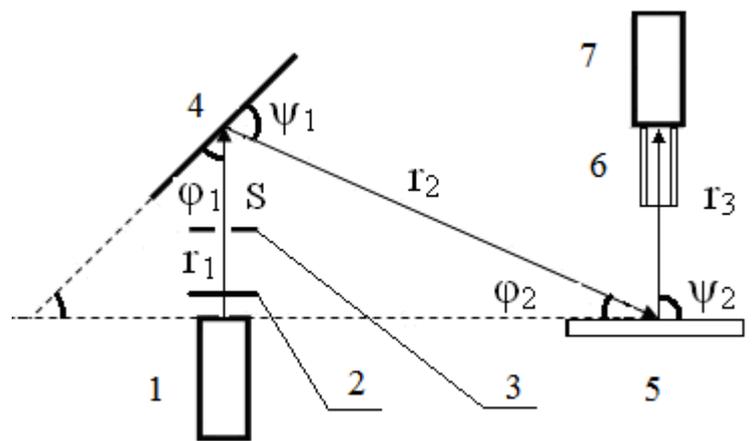


Рис. 2.1. Общая схема измерений

стью $\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}$. Сплошной спектр рассматривается как совокупность монохроматических спектральных линий с шириной $\Delta E=31$ эВ, интенсивность которых вычисляется по формуле (2.1). При достаточном напряжении трубки в спектре появляется характеристическая линия анода, рассчитываемая по формуле (2.3). Возбуждающий спектр формируется блоком преобразования первичного сигнала, который состоит из фильтра (2), фокусирующей диафрагмы (3) и вторичной мишени (4). На отрезке «трубка – вторичная мишень» длиной r_1 пучок проходит сквозь анод трубки (схема комплектуется трубкой БС-22 с анодом прострельного типа из серебра), окно трубки (140 мкм, материал- бериллий) и фильтр первичного излучения (50 мкм, материал - кремний) (2) которые поглощают его согласно [21]:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Phi_0}{\partial \lambda} \exp(-\mu_a(\lambda) x_a) \exp(-\mu_o(\lambda) x_o) \exp(-\mu_f(\lambda) x_f), \quad (2.9)$$

где $x = \rho d$ произведение плотности поглощающего слоя на его толщину, μ - массовый коэффициент поглощения слоя

Апертура участка «трубка – мишень» задается площадью фокусирующей диафрагмы (3), которая определяет попадающую под пучок площадь образца, и расстоянием r_1 .

Излучение, выходящее из блока преобразования сигнала, представляет собой суперпозицию квазимонохроматического флуоресцентного излучения вторичной мишени и первичного излучения трубки, прошедшего через фильтр и рассеянного на вторичной мишени. Интенсивность флуоресцентного излучения определяется по формуле (2.4), а рассеянного излучения по формуле (2.2). Апертура участка «мишень – образец» определяется площадью поверхности образца S , которую «видит» детектор (7) сквозь коллимационную систему (6), и длиной участка r_2 .

Флуоресценция образца рассчитывается аналогично при условии, что $r = r_3$, а S – площадь диафрагмы коллимационной системы. Конечный спектр корректируется с учетом технических характеристик детектора, которые будут подробно обсуждаться в Разделе 3.

2.4. Применение алгоритма для теоретического сравнения аналитических возможностей рентгенооптических схем

2.4.1. Оптимизация фильтра первичного излучения

Для выяснения аналитических возможностей приборов, в которых для контрастирования спектров используется фильтрация первичного излучения, мы провели специальный эксперимент по схеме, известной в современной литературе как схема Эллиса [24]. Мы уже говорили о таких конфигурациях в первом разделе (рис. 1.2). Здесь реализована первая рассмотренная схема.

Геометрия схемы приведена на рис. 2.2.

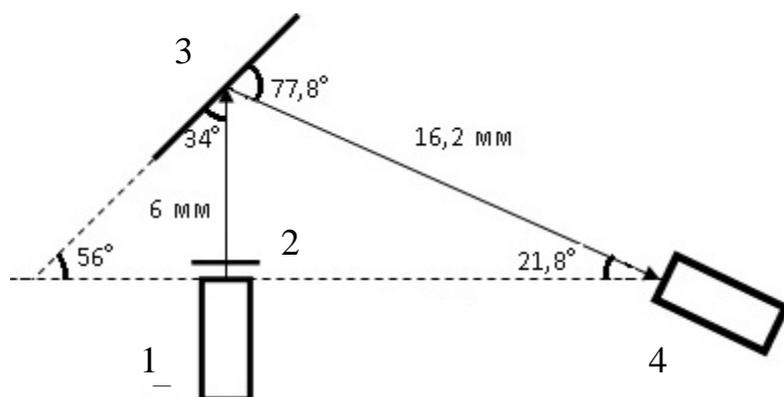


Рис. 2.2. Рентгенооптическая схема эксперимента (схема Эллиса):

1 – трубка, 2 – фильтр,
3 – образец, 4 – детектор

Регистрация спектров проводилась на энерго-дисперсионном спектрометре «Спрут»-К (АО «Укррентген» [104]) с SDD детектором X123 (фирмы Amptek, США). В качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка БС-22 [76] с серебряным анодом прострельного типа. Первичное излучение трубки (1), проходя сквозь алюминиевый фильтр (2), попадало на образец (3) под углом $\varphi \approx 34^\circ$. Выходящее флуоресцентное и рассеянное излучение фиксировалось детектором (4) под углом $\psi \approx 78^\circ$. Окна трубки и детектора защищены блендами с диаметром отверстия 1 мм. Расстояние «трубка-образец» составляло 6 мм, «образец-детектор» – 16 мм; напряжение на трубке 16 кВ, ток 150 мкА, экспозиция 300 с.

В качестве образцов использовались государственные стандартные образцы (ГСО) кремния, фосфора, серы, кальция, титана, и кобальта в V_2O_5 концентрацией 1 %. Результаты эксперимента и расчетные значения C_{\min} , ppm (particles per million) приведены в таблице 2.1. Эксперимент показал, что для тяжелых элементов (кальция, титана и кобальта) можно подобрать оптимальную толщину фильтра, а для более легких элементов минимальный предел обнаружения достигается при отсутствии фильтра. То есть для анализа одних химических элементов можно найти оптимальную толщину фильтра, а для других нет. Этот вывод мы подтвердили теоретическим расчетом. Для проверки полученных результатов мы поместили значения пределов обнаружения, полученные экспериментально, на соответствующие кривые,

рассчитанные теоретически (рис. 2.3).

Результаты расчета полностью подтверждают результаты эксперимента. Для кремния, фосфора и серы при указанных условиях эксперимента наилучшая контрастность имеет место при отсутствии фильтра. Для более тяжелых элементов оптимальная толщина фильтра зависит от атомного номера: чем больше атомный номер, тем больше оптимальная толщина фильтра. Это означает, что «горб» сплошного спектра находится достаточно далеко от анализируемых элементов: чем легче элемент, тем меньше интенсивность тех линий, которые его возбуждают. Очевидно, для легких элементов задача оптимизации будет решаться при более низких напряжениях питания, когда тормозной спектр будет сдвинут в «легкую» область. И, действительно, при снижении напряжения питания до 8 кВ оптимальная толщина фильтра для анализа серы оказывается на уровне 3 мкм (рассчитано теоретически).

Чтобы окончательно разобраться с оптимальной толщиной фильтра, необходимо решить эту задачу в общем виде. Представим количество набранных фоновых импульсов как сумму двух составляющих: фильтруемого фонового сигнала $B(\lambda)$ и фонового сигнала, не зависящего от параметров фильтра A . Тогда, согласно формуле 2.9, излучение, прошедшее фильтр, можно записать в виде [21]:

$$N_{\phi} = B(\lambda) \exp(-\mu_{\phi}(\lambda) x) + A, \quad (2.10)$$

Концентрационная чувствительность с учетом поглощения первичного излучения запишется как:

$$\frac{\partial N}{\partial C} = \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2,q}} \frac{N_0(\lambda) \mu_i(\lambda) \exp(-\mu_{\phi}(\lambda) x)}{\left(\frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi} \right)} d\lambda = \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2,q}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_{\phi}(\lambda) x) d\lambda, \quad (2.11)$$

Таблица 2.1

**Результаты эксперимента в схеме Эллиса; напряжение на трубке
16 кВ, ток 150 мкА, экспозиция 300 с**

Элемент	Si	P	S	Ca	Ti	Co
1	2	3	4	5	6	7
Без фильтра						
Сигнал, имп	1709	1997	1891	31829	68563	305560
Фон, имп	121	116	218	299	512	5837
C_{\min} , ppm	193,1	161,8	234,2	16,3	9,9	7,5
Фильтр Al 20мкм						
Сигнал, имп	207	342	351	25950	58840	288284
Фон, имп	45	35	49	192	233	4985
C_{\min} , ppm	972,2	519,0	598,3	16,0	7,8	7,3
Фильтр Al 60мкм						
Сигнал, имп	133	202	224	18860	45305	278760
Фон, имп	34	27	41	135	76	2840
C_{\min} , ppm	1315,3	771,7	857,6	18,5	5,8	5,7
Фильтр Al 100мкм						
Сигнал, имп	138	174	256	15232	35979	258755
Фон, имп	58	33	57	168	60	1922
C_{\min} , ppm	1655,6	990,4	884,7	25,5	6,5	5,1

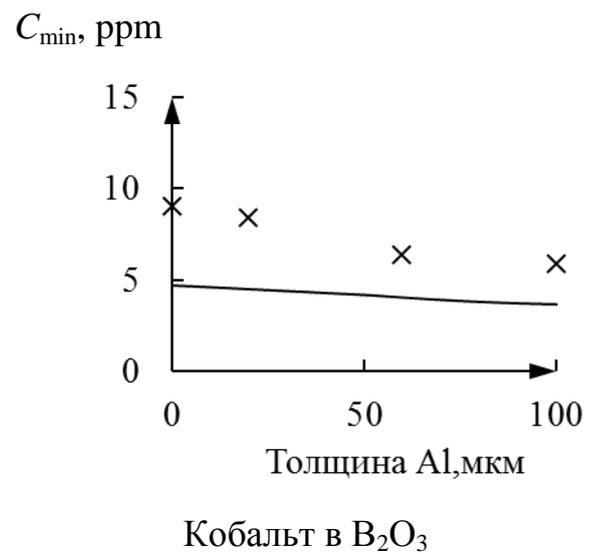
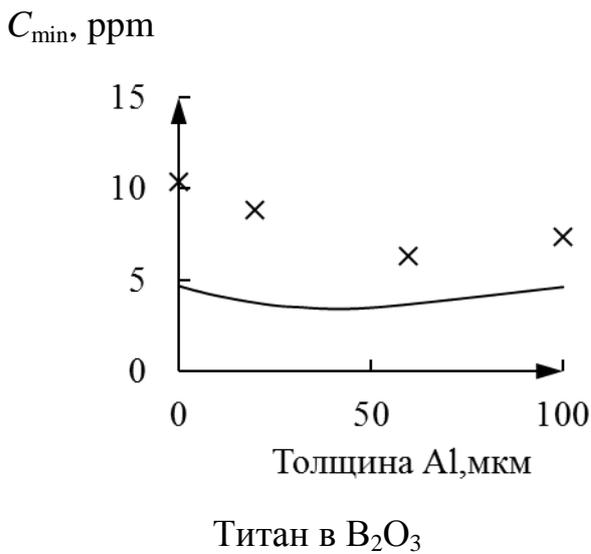
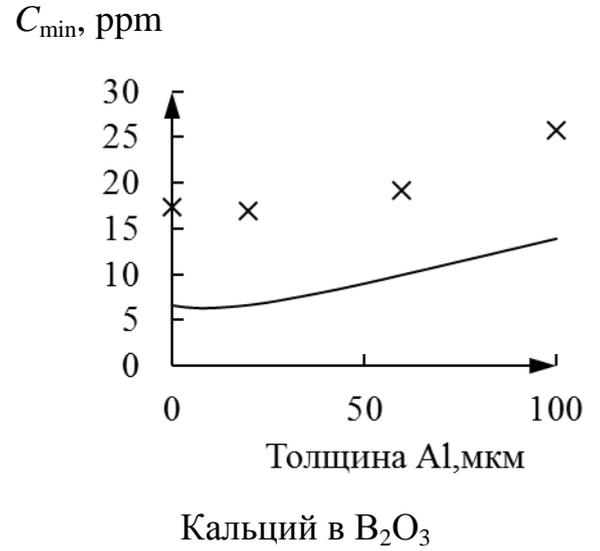
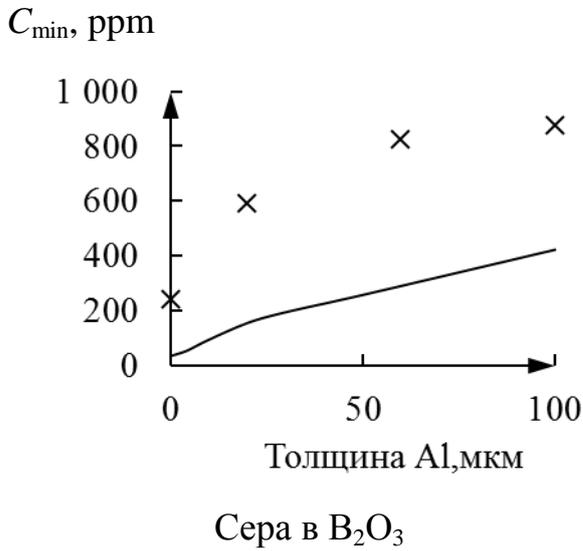
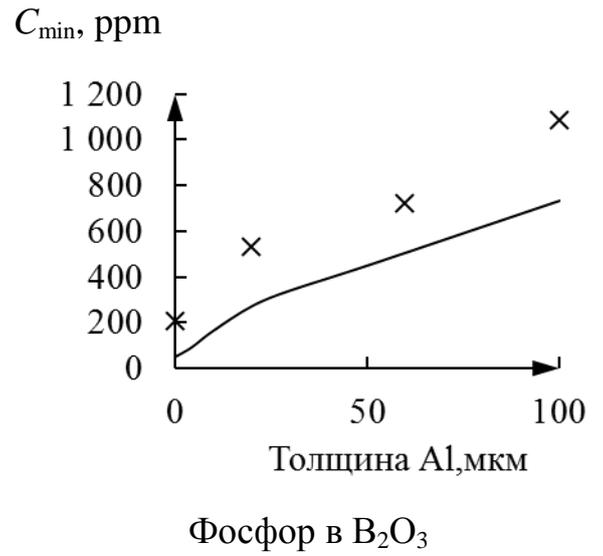
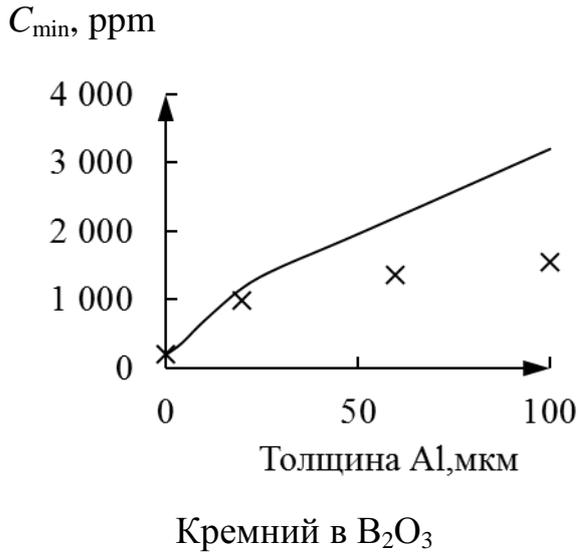


Рис. 2.3. Экспериментальная (×) и теоретическая (—) зависимости предела обнаружения C_{\min} от толщины фильтра для различных ГСО

где $N_0(\lambda)$ – спектр, падающий на фильтр; $\mu_i(\lambda)$ – коэффициент ослабления спектра анализируемым элементом i ; $\mu_1(\lambda)$ – коэффициент ослабления спектра матрицей образца; μ_i – коэффициент ослабления аналитической линии элемента i матрицей образца.

Для определения толщины фильтра, при которой предел обнаружения будет минимальным, подставляем полученные выражения (2.10) и (2.11) в соотношение (1.1), дифференцируем по x и приравняем нулю:

Замена переменных:

$$\begin{aligned}
 U &= \sqrt{B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A}, & U' &= -\frac{1}{2} \frac{B(\lambda) \mu_\phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x)}{\sqrt{B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A}}, \\
 V &= \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda, & V' &= \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} (-\mu_\phi(\lambda)) \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda, \\
 \left(\frac{U}{V}\right)' &= U' \times V - V' \times U = -\frac{1}{2} \frac{B(\lambda) \mu_\phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x)}{\sqrt{B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A}} \times \\
 &\quad \times \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda - \\
 &\quad - \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} (-\mu_\phi(\lambda)) \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda \sqrt{B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A} = 0, \\
 &\quad \left[B(\lambda) \mu_\phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x)\right] \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda + \\
 &\quad + 2 \left[B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A\right] \int_{\lambda_{\text{сп}}}^{\lambda_{2q}} (-\mu_\phi(\lambda)) \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda = 0.
 \end{aligned}$$

Используя теорему о среднем значении интеграла $\int \Pi \times \Theta = \langle \Pi \rangle \int \Theta$,

запишем:

$$B(\lambda) \mu_\phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + 2 \langle \mu_\phi(\lambda) \rangle \left[B(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) + A\right] = 0,$$

а критерий оптимизации запишем в следующем виде:

$$\mu_{\phi}(\lambda) = -2\langle\mu_{\phi}(\lambda)\rangle \left[1 + \frac{A}{B(\lambda)} \exp(\mu_{\phi}(\lambda) x) \right], \quad (2.12)$$

$$\langle\mu_{\phi}(\lambda)\rangle = \frac{\int_{\lambda_{\text{кр}}}^{\lambda_{2g}} (-\mu_{\phi}(\lambda)) \Phi(\lambda) \exp(-\mu_{\phi}(\lambda) x) d\lambda}{\int_{\lambda_{\text{кр}}}^{\lambda_{2g}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_{\phi}(\lambda) x) d\lambda}.$$

Формула (2.12) получена аналитически без каких-либо допущений. Она определяет в общем виде условия, при которых возможна оптимизация толщины фильтра по критерию C_{\min} .

Таблица 2.2

**Расчет эксперимента по критерию (2.12) при нулевой толщине
фильтра, напряжение питания 15,8 кВ**

	Si, 1%	P, 1%	S, 1%	Ca, 1%	Ti, 1%	Co, 1%
$A/B(\lambda)$	1 698,50	27,80	2,01	1,07	0,19	0,02
$2\langle\mu_{\phi}(\lambda)\rangle$	-1334,4	-1286,6	-1209,4	-161,4	-124,6	-60,6
Правая сторона выражения (2.11.)	2 267 875	37 056	3 638	335	149	62
$\mu_{\phi}(\lambda)$	3 630	2 420	1 650	445	255	77
Оптимизация	нет	нет	нет	есть	есть	есть

Проанализируем результаты эксперимента, приведенные выше, используя выражение (2.12). В таблицах 2.2 и 2.3 приведены левая и правая части полученного уравнения при нулевой толщине фильтра и напряжении на трубке 15,8 кВ и 8 кВ соответственно. Левая часть уравнения не зависит от толщины фильтра. Правая же с увеличением x будет возрастать. Таким образом, при напряжении питания 15,8 кВ задача оптимизации толщины фильтра решается для кальция, титана и кобальта. А при напряжении 8кВ – для серы, кальция и титана; кобальт при таком напряжении не возбуждается.

Вышеизложенное позволяет сделать два важных утверждения, определяющие область применения фильтрации первичного спектра. Во-первых, при отсутствии фонового сигнала детектора задача оптимизации толщины фильтра по критерию C_{\min} в классической схеме РФА не имеет решения.

Таблица 2.3

**Расчет эксперимента по критерию (2.12) при нулевой толщине
фильтра, напряжение питания 8 кВ**

	Si, 1%	P, 1%	S, 1%	Ca, 1%	Ti, 1%
A/B	101,23	1,76	0,14	0,10	0,02
$2\langle\mu_{\phi}(\lambda)\rangle$	-1485,3	-1432,7	-1348,1	-279,1	-208,7
Правая сторона выражения (2.11.)	151 841	3 956	1 530	306	213
$\mu_{\phi}(\lambda)$	3 630	2 420	1 650	445	255
Оптимизация	нет	нет	есть	есть	есть

Вернее сказать, что если фоновый сигнал возникает посредством рассеяния сплошного спектра, то увеличивая толщину фильтра первичного излучения можно добиться сколь угодно высокой контрастности. Во-вторых, наличие фонового сигнала детектора обеспечивает решение этой задачи, наиболее выраженное для линий средних и тяжелых элементов, которое зависит от соотношения фонового сигнала детектора и уровня рассеянного образцом сплошного спектра.

2.4.2. Возбуждение флуоресценции образца квазимонохроматическим излучением вторичной мишени

Для возбуждения узкого диапазона химических элементов хорошо работает рентгенооптическая схема со вторичной мишенью. Поскольку теоретический расчет этой схемы базируется на формулах для однокомпонентного образца, воспользуемся этими формулами для сравнения аналитических возможностей этой схемы и схемы Эллиса. Мы несколько изменим классическую схему, приведенную в предыдущем подразделе, воспользовавшись

прежними основными узлами: детектором и трубкой. Геометрия схемы приведена на рис. 2.4.

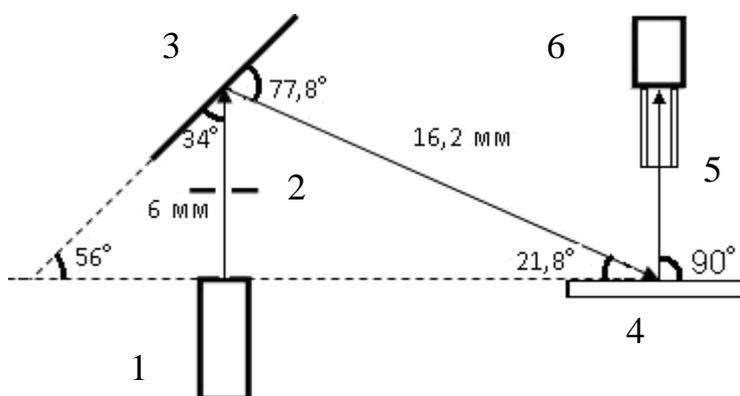


Рис. 2.4. Геометрия схемы с вторичной мишенью:

1 – трубка, 2 – щель,
3 – вторичная мишень,
4 – образец, 5 – коллиматор,
6 – детектор

На место образца (рис. 2.2) мы установили вторичную мишень, образец сместился на место детектора, который, в свою очередь, разместился над пробой, так что его ось стала перпендикулярной поверхности образца. Для защиты детектора от попадания прямого или рассеянного на деталях спектрометра первичного излучения трубки в схему добавлены щель (2) и коллиматор (5).

Таблица 2.4

Предел обнаружения легких примесей в V_2O_3 для схемы с вторичной мишенью (материал мишени – титан)

Примесь в V_2O_3	Si, 1%	P, 1%	S, 1%	Ca, 1%
Предел обнаружения, ppm	43,2	14,2	8,5	1,1

В макетном образце, описанном выше, установлена сложная вторичная мишень «титан/молибден», о которой речь пойдет в следующем подразделе. Поскольку эксперимент с однокомпонентной легкой мишенью не проводился, в качестве иллюстрации аналитических возможностей схемы мы ограничимся теоретическим расчетом, и в качестве материала мишени для возбуждения легкой области спектра используем титан. Начальные условия для расчета следующие: напряжение 25 кВ, ток 300 мкА. Результаты расчета предела обнаружения легких примесей в V_2O_3 приведены в таблице 2.4.

Расчет показал, что использование вторичной мишени позволяет в несколько раз снизить предел обнаружения легких примесей в борной кислоте по сравнению со стандартной схемой РФА (таблица 2.1).

2.4.3. Оптимизация толщины фильтра первичного излучения для схемы со вторичной мишенью

Применяя схему со вторичной мишенью, было бы логично применить дополнительную фильтрацию первичного излучения в легкой области спектра [105]. Действительно, возбуждение флуоресценции химических элементов пробы осуществляется характеристической линией мишени, флуоресценция которой, в свою очередь, возбуждается более жестким излучением, которое слабо поглощается фильтром первичного излучения. Фильтрация первичного спектра снижает концентрационную чувствительность $\partial N_i / \partial C_i$ для i -го элемента пробы пропорционально интенсивности линии переизлучателя или ее индикатора – рассеянной линии переизлучателя на материале пробы. Другими словами, при фильтрации [106]:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial C_i} \right)_F = \left(\frac{\partial N_i}{\partial C_i} \right) \cdot \exp(-\mu_F \cdot \rho \cdot d), \quad (2.13)$$

где N_i – интенсивность i -й линии за вычетом фона; C_i – концентрация; ρ и d – плотность и толщина фильтра, соответственно; μ_F – эмпирический коэффициент поглощения, найденный по ослаблению фильтром линии переизлучателя, рассеянной пробой:

$$\mu_F = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sum_{k=1}^n \frac{1}{d \cdot k} \cdot \ln \left(\frac{I}{I_{dk}} \right), \quad (2.14)$$

где n – число значений толщины dk первичного фильтра, I и I_{dk} – интенсивность рассеянной пробой линии переизлучателя, соответственно, без фильтра и с фильтром толщиной dk .

Для легкой матрицы и углах рассеяния $2\theta \geq 100^\circ$ комптоновское рассеяние на порядок превосходит рэлеевское, поэтому величину μ_F можно определять по уменьшению комптоновской линии при увеличении толщины фильтра, а не по общей интенсивности рассеяния. Кроме этого, фон складывается из двух составляющих: рассеянного на переизлучателе и образце спектра анода рентгеновской трубки a и фона b , связанного с интенсивностью линии переизлучателя («хвост» комптоновского рассеяния на пробе, рассеяние на щелях и деталях спектрометра и т.д.).

Фон под i -ой линией пробы $N_B = a + b$ при первичной фильтрации излучения может быть записан в виде:

$$(N_B)_F = a \cdot \exp(-\mu_i \cdot \rho \cdot d) + b \cdot \exp(-\mu_F \cdot \rho \cdot d), \quad (2.15)$$

где μ_i – коэффициент поглощения материалом первичного фильтра на длине волны λ_i линии пробы.

Таблица 2.5

Значения оптимальной толщины кремниевого фильтра для получения минимального значения предела обнаружения меди и селена в водных растворах (излучатели Mo и Y; $\alpha = 0,6$)

\ Излучатель Линия \	Молибден d (мкм)	Иттрий d (мкм)
Se-K α , $E=11,2$ кэВ	447	461
Cu-K α , $E=8,047$ кэВ	268	249

Изменение предела обнаружения при фильтрации $C_{\min F}$ по отношению к исходному значению C_{\min} для схемы со вторичным излучателем с учетом (2.13) и (2.15) запишется в виде:

$$\frac{C_{\min F}}{C_{\min}} = \sqrt{1 + \alpha \cdot \exp\{(\mu_i - \mu_F) x\}} \exp\left\{\left(\mu_F - \frac{1}{2}\mu_i\right) \cdot x\right\}, \quad (2.16)$$

где $\alpha = b/a$ – соотношение составляющих фона; $x = \rho \cdot d$ – произведение плотности на толщину поверхностного слоя.

Оптимизация выражения (2.16) по величине x в соответствии с условием $\partial/\partial x = 0$ приводит к формуле:

$$X_{\text{opt}} = \frac{1}{(\mu_i - \mu_F)} \cdot \ln \left\{ \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot \mu_i - \mu_F \right)}{\frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot \mu_F} \right\}. \quad (2.17)$$

Как видно из таблицы 2.5, оптимальная толщина фильтра для различных участков спектра существенно различается, и поэтому выбор толщины фильтра не универсален, хотя и практически не зависит от материала переизлучателя.

2.4.4. Схема с многослойной вторичной мишенью, оптимальная толщина покрытия

Основным недостатком схемы с вторичной мишенью является узкий диапазон эффективного возбуждения элементов пробы. Однако большинство аналитических задач требует именно широкого диапазона измерения. В современных спектрометрах, использующих схему Эллиса, такая задача решается в два приема: вначале при высоком напряжении на трубке с первичным фильтром снимается «тяжелая» область спектра, после чего напряжение снижают, убирают фильтр, получают длинноволновую область спектра для анализа легких элементов. При этом возникает проблема стыковки двух частей спектра, снятых в различных условиях, которая не всегда может быть решена корректно.

Для одновременного эффективного возбуждения всего спектра мы предлагаем использовать двухслойную вторичную мишень. При такой конструкции верхний слой служит для возбуждения линий легких элементов и одновременно является поглотителем сплошного спектра, рассеянного нижним слоем. Нижний слой дает жесткое излучение для возбуждения коротких

и средних длин волн.

Рассмотрим переизлучатель в виде тонкого слоя материала Z_1 , нанесенного на полубесконечную подложку из материала Z_2 . Слой Z_1 плотностью ρ_1 и толщиной d рассеивает излучение с длиной волны λ в соответствии с [21]:

$$N_1(\lambda) = \frac{S}{r^2} \cdot \frac{\sigma_1(\lambda)}{\mu_1^*} \cdot \frac{\partial \Phi_0(\lambda)}{\partial \lambda} [1 - \exp(-\mu_1^*(\lambda) \cdot \rho_1 \cdot d)], \quad (2.18)$$

где $\sigma_1(\lambda)$ – массовый коэффициент рассеяния,

$$\mu_1^*(\lambda) = \mu_1(\lambda) \cdot \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right),$$

где $\mu_1(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления пленкой.

Рассеяние полубесконечной подложкой, находящейся под слоем Z_1 , определяется выражением:

$$N_2(\lambda) = \frac{S}{r^2} \cdot \frac{\sigma_2(\lambda)}{\mu_2^*} \cdot \frac{\partial \Phi_0(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \exp(-\mu_1^*(\lambda) \rho_1 \cdot d_1),$$

$$\mu_2^*(\lambda) = \mu_2(\lambda) \cdot \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right), \quad (2.19)$$

где $\mu_2(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления подложкой, а экспонента соответствует поглощению в верхнем слое. Тогда суммарное рассеяние переизлучателем $N_p = N_1 + N_2$ запишется в виде:

$$N_p(\lambda) \sim \frac{\sigma_1}{\mu_1^*(\lambda)} - \exp(-\mu_1^*(\lambda) \cdot \rho_1 \cdot d) \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\mu_1^*(\lambda)} - \frac{\sigma_2}{\mu_2^*(\lambda)} \right). \quad (2.20)$$

Из (2.20) следует, что в зависимости от толщины верхнего слоя d уровень рассеяния излучения с длиной волны λ находится в диапазоне от $\frac{\sigma_1}{\mu_1^*(\lambda)}$ при $d \rightarrow \infty$, – рассеяние верхним слоем бесконечной толщины, – до $\frac{\sigma_2}{\mu_2^*(\lambda)}$ при $d \rightarrow 0$, – рассеяние подложкой.

Пусть длина волны края полосы поглощения подложки $\lambda_{кр2}$ меньше $\lambda_{кр1}$ материала покрытия. Тогда для длин волн из диапазона $\lambda_{кр2} < \lambda < \lambda_{кр1}$ выполняется условие $\frac{\sigma_1(\lambda)}{\mu_1^*(\lambda)} < \frac{\sigma_2(\lambda)}{\mu_2^*(\lambda)}$, т.е. рассеяние перед скачком поглощения покрытия меньше, чем за скачком поглощения подложки.

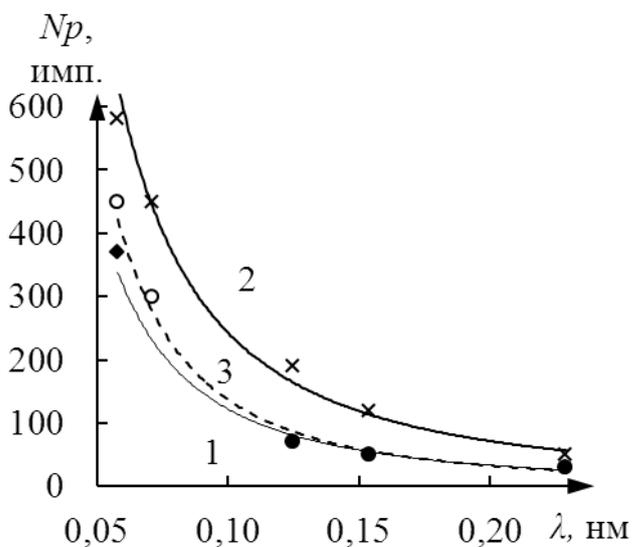


Рис. 2.5. Расчетная зависимость интенсивности рассеяния $N_p(\lambda)$ вторичным излучателем от длины волны:

1 – массивный излучатель из титана; 2 – массивный излучатель из серебра; 3 – двухслойный излучатель

Расчеты показывают (рис. 2.5), что покрытие из титана в переизлучателе Ti/Ag позволяет значительно снизить фон рассеянного излучения в указанном диапазоне длин волн по сравнению с излучателем из массивного серебра, что приводит к улучшению контрастности. Однако при этом будет снижаться и интенсивность выходящего из-под покрытия флуоресцентного излучения подложки. Для однокомпонентной подложки, находящейся под слоем пленки толщиной d , интенсивность аналитической линии λ_2 запишем в виде:

$$N(\lambda_2, d) = \frac{S}{r^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{q2}}\right) \cdot \omega_2 \cdot p_2 \int_{\lambda_0}^{\lambda_{q2}} \frac{\tau_2(\lambda)}{\mu_2^*(\lambda)} \cdot \frac{\partial \Phi_0(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot \exp(-\mu_1^* \rho_1 d) d\lambda, \quad (2.21)$$

где $\tau_2(\lambda)$ – массовый коэффициент поглощения в материале подложки, а экспонента обусловлена ослаблением в пленке падающего $\mu_1(\lambda)$ и выходящего $\mu_1(\lambda_2)$ излучения;

$$\mu_1^*(\lambda) = \frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_1(\lambda_2)}{\sin \psi}, \quad \mu_2^*(\lambda) = \frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}.$$

Для однокомпонентной пленки интенсивность аналитической линии λ_1 :

$$N(\lambda_1, d) = \frac{S}{r^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{S_{q1}}\right) \cdot \omega_1 \cdot p_1 \int_{\lambda_0}^{\lambda_{q1}} \frac{\tau_1(\lambda)}{\mu_1^*(\lambda)} \cdot \frac{\partial \Phi_0(\lambda)}{\partial \lambda} \cdot (1 - \exp(-\mu_1^{**} \rho_1 d)) d\lambda, \quad (2.22)$$

$$\mu_1^{**}(\lambda) = \frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_1(\lambda_2)}{\sin \psi},$$

где $\mu_1(\lambda)$ и $\mu_1(\lambda_1)$ – ослабление в пленке падающего и выходящего излучения соответственно, $\tau_1(\lambda)$ – поглощение атомами пленки.

При облучении образца вторичным излучателем интенсивность i -ой аналитической линии атома образца, содержащегося в концентрации C_i :

$$N_i = C_i \left\{ N(\lambda_2; d) \cdot \Pi(\lambda_2 - \lambda_{кpi}) \cdot \frac{\tau_{2i}}{\mu_{2i}^*} + N(\lambda_1, d) \cdot \Pi(\lambda_1 - \lambda_{кpi}) \cdot \frac{\tau_{1i}}{\mu_{1i}^*} \right\}, \quad (2.23)$$

где

$$\mu_{1i}^* = \frac{\mu_{обp}(\lambda_1)}{\sin \varphi_{обp}} + \frac{\mu_{обp}(\lambda_i)}{\sin \psi_{обp}}, \quad \mu_{2i}^*(\lambda) = \frac{\mu_{обp}(\lambda_2)}{\sin \varphi_{обp}} + \frac{\mu_{обp}(\lambda_i)}{\sin \psi_{обp}},$$

где $\mu_{обр}$ – коэффициент ослабления в образце излучений с длиной волны λ_1, λ_2 и λ_i соответственно; $\Pi(x) = \begin{cases} 1, & \text{при } x > 0; \\ 0, & \text{при } x \leq 0. \end{cases}$ – ступенчатая функция.

Рассеянное излучение $R(\lambda)$ от образца получим, умножив (2.20) на соответствующее ему выражение $\left(\frac{\sigma_{обр}}{\mu_{обр}^*} \right)$. Тогда величина контрастности

$K = \frac{N_{фл}(\lambda_i)}{R(\lambda_i)}$ для разных аналитических линий λ_i зависит от толщины верхне-

го слоя d . Решение задачи на экстремум контрастности $\frac{\partial K}{\partial d} = 0$ дает значение оптимальной толщины покрытия:

$$d(\lambda) = \frac{1}{\rho_1 \cdot \mu_1^*(\lambda)} \cdot \ln \left\{ \frac{\left(\frac{\sigma_1(\lambda)}{\mu_1(\lambda)} - \frac{\sigma_2(\lambda)}{\mu_2(\lambda)} \right) \cdot (\mu_1^{**}(\lambda) - \mu_1^*(\lambda))}{\mu_1^{**}(\lambda) \cdot \frac{\sigma_1(\lambda)}{\mu_1^*(\lambda)}} \right\}, \quad (2.24)$$

где

$$\mu_1^*(\lambda) = \frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi}, \quad \mu_2^*(\lambda) = \frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}, \quad \mu_1^{**}(\lambda) = \frac{\mu_1(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_1(\lambda_2)}{\sin \psi}.$$

Прямой расчет оптимальной толщины титана для вторичной мишени титан-молибден на линии кобальта ($\lambda = 0,179$ нм) дает толщину 39 мкм. Результаты расчета контрастности линий при оптимальной толщине пленки приведены в таблице 2.5. Начальные условия для расчета следующие: напряжение 25 кВ, ток 300 мкА.

Сравним результаты расчета с экспериментальными данными (таблица 2.6). Геометрия схемы приведена на рис. 2.4, вторичная мишень молибден-титан (толщина покрытия из титана 50 мкм), напряжение на трубке 16 кВ, ток 150 мкА экспозиция 300 с. Эффект хорошо наблюдается на примере

вторичной мишени титан/серебро (рис. 2.6). Расчетная контрастность аналитических линий примесей в концентрации $C=1\%$ мас каждая, молибден ($\lambda = 0,071\text{нм}$), галлий ($\lambda = 0,125\text{нм}$), медь ($\lambda = 0,154\text{нм}$), хром ($\lambda = 0,229\text{нм}$), хлор ($\lambda = 0,47\text{нм}$), кремний ($\lambda = 0,711\text{нм}$) и магний ($\lambda = 0,99\text{нм}$) в наполнителе из железа: 1 – переизлучатель из серебра; 2 – переизлучатель Ti (20мкм)/Ag. Точки на графике соответствуют расчетным значениям контрастности $K = N_{\text{фл}}(\lambda)/R(\lambda)$

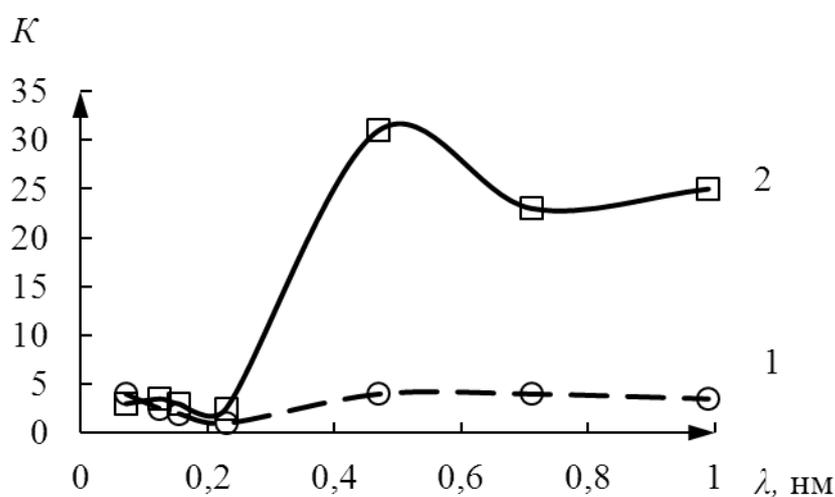


Рис. 2.6. Расчетная контрастность (K) аналитических линий примесей в железе

Контрастность линий следовых примесей в наполнителе из железа при облучении двухслойным излучателем Ti/Ag в два-три раза выше, чем для излучателя из массивного серебра. Прямые вычисления для пары Ti/Ag показали, что оптимальная толщина слоя титана в диапазоне длин волн $0,071 \div 0,229\text{нм}$ уменьшается от 20 до 10 мкм при приближении к скачку поглощения покрытия из титана. Мы показали, что двухслойная вторичная мишень дает 15 % - ое увеличение контрастности для линий элементов пробы, находящихся перед краем поглощения материала пленки (кобальт перед титаном) (таблица 2.4), что подтверждает целесообразность применения многослойных переизлучателей не только для расширения диапазона эффективно возбуждаемых элементов, но и для улучшения контрастности спектров. В области легких элементов контрастирование происходит за счет эффективного возбуждения

Таблица 2.5

Контрастности спектра и пределы определения содержания примесей в В₂О₃ (результаты расчета)

Примесь в В ₂ О ₃	Si, 1%	P, 1%	S, 1%	Ca, 1%	Co, 1%
Материал мишени Мо (покрытие отсутствует)					
Контрастность	1	2	3	53	279
Материал мишени Ti / Мо (толщина Ti = 39 мкм)					
Контрастность	45	136	229	1 532	321
Предел обнаружения, C _{min} ppm	65,3	21,4	12,6	1,4	4,3

Таблица 2.6

Контрастность спектра и пределы определения содержания примесей в В₂О₃ (результаты эксперимента)

Примесь в В ₂ О ₃	Si	P	S	Ca	Co
Сигнал, имп	2243	2454	10709	51274	29499
Фон, имп	70	33	296	134	94
Контрастность	31	73	35	382	313
Предел обнаружения, C _{min} , ppm	111,9	70,2	48,2	6,8	9,9

флуоресценции, а в области тяжелых – за счет снижения фона рассеяния.

Выводы к разделу 2

1. Предлагаемый алгоритм расчета рентгенооптических схем заключается в том, что при решении обратной задачи аналитический спектр образуется последовательным действием операторов преобразования сигнала. Причем операторы рассеяния и отражения линейные, фильтрации – экспоненциальный, а флуоресценции – интегральный. Оптимизация схемы по критерию C_{\min} (или контрастности) осуществляется методом покоординатного спуска путем варьирования следующих независимых переменных: напряжения на трубке, толщины фильтра, материала мишени, а также геометрии схемы.

2. Созданная теоретическая модель предоставляет большие преимущества при разработке и проектировании РФА спектрометров. Во-первых, существует возможность сравнивать схемы теоретически, что является одним из путей реализации технических решений по разработке новых схем. Во-вторых, можно рассчитывать возможности РФА по критерию «предел обнаружения» для любого наперед заданного круга аналитических задач.

3. Результаты экспериментов хорошо коррелируют с результатами расчетов. Это означает, что оптимизация параметров позволяет создавать рентгенооптические схемы с чувствительностью близкой к теоретическому пределу.

РАЗДЕЛ 3

КОМПЕНСАЦИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ, ВНОСИМЫХ АППАРАТУРОЙ

3.1. Артефакты спектра

Простота спектров флуоресценции, которые анализируются в РФА спектрометрии, является одним из основных преимуществ по сравнению с другими методами атомной спектроскопии. Однако не исключена возможность возникновения пиков в аналитическом спектре, которые не связаны с примесями в образце, и важно понимать их природу. В отличие от основной эффективности детектора и фона спектра, которые определяются выбором окна детектора и процессом обработки детектора, экспериментатор может добиться определенного контроля над эффектами спектральных артефактов. Тормозной сплошной спектр, комптоновский и рэлеевский пики рассеяния возникают из-за взаимодействия возбуждающего излучения с образцом и не считаются артефактами.

3.1.1. Пики потери

Для падающего рентгеновского излучения с энергией выше края поглощения $Si-K$ процесс детектирования будет включать генерирование рентгеновского излучения $Si-K$, вследствие флуоресценции материала детектора. Основная его часть будет сама собой немедленно поглощаться в объеме детектора и давать вклад в общий заряд, собираемый для исходного падающего рентгеновского фотона. Существует, однако, конечная вероятность того, что полученное рентгеновское излучение $Si-K\alpha$ будет выходить из объема детектора и не даст вклад в заряд, собираемый для исходного фотона, который был детектирован. Результирующая детектируемая энергия сократится на 1,740 кэВ, что соответствует энергии рентгеновских лучей $Si-K\alpha$, которые были потеряны. Наибольшая вероятность исчезновения появляется вблизи

торца кристалла детектора, где излучение $Si-K\alpha$ может легко ускользнуть. Рентгеновское излучение, детектируемое далеко внутри этого объема, будет все еще генерировать $Si-K$ рентгеновское излучение, но оно будет все поглощаться до того, как сможет достичь внешней поверхности кристалла и исчезнуть. Вероятность генерирования $Si-K\beta$ рентгеновского излучения и его исчезновения является крайне низкой, и этим эффектом благополучно можно пренебречь. Результатом процесса утечки $Si-K$ является пик в полученном спектре, который на 1,74 кэВ ниже по энергии, чем исходный пик. Эти Si пики утечки четко видны для $Ti-K\alpha$ и $Ti-K\beta$, на 1.74 кэВ ниже линий $Ti-K$. В наших экспериментах для SDD детекторов интенсивность пика потери составляла 0,6-0,8 % от основного пика $Ti-K\alpha$ и программно учитывалась при обработке спектров. Во многих детекторах хвост, обусловленный неполным сбором заряда, на низкоэнергетической стороне исходного пика будет затенять Si пик потери от $Ti-K\beta$.

Мы убедились в том, что для применяемых в работе Si-pin и SDD детекторов, пик потери всегда расположен на расстоянии 1,74 кэВ от основного пика, но величина его изменяется в широких пределах в зависимости от энергии основного пика. Наиболее важен учет этого явления в области малых энергий 1-3 кэВ, где пики потери могут быть ошибочно истолкованы как линии L и M-серий несуществующих в образце химических элементов.

3.1.2. Суммарные пики

Суммарные пики возникают из-за специфической формы скопления пиков, когда два сигнала от высокоинтенсивных пиков попадают в электронику, обрабатывающую импульсы, так близко друг к другу по времени, что аппаратура не может распознать их как два события. Эффект проявляется в том, что аналитические сигналы воспринимаются как один, и регистрируются с энергией, которая составляет сумму энергий двух фотонов, попавших в детектор (рис. 5.18). Кроме того, соотношение интенсивностей линий не та-

кое, как для характеристических линий K серии при этой энергии. Следовательно, суммарные пики вряд ли будут неправильно идентифицированы как элементы, но они могут интерферировать с важными линиями в конкретном анализе. Это особенно важно при некоторых анализах в окружающей среде (например, когда высокие концентрации Fe приводят к интенсивным Fe- K линиям). Это приведет к появлению суммарных пиков Fe- K в области K линий Se и Br, а также L линии токсичных тяжелых элементов, таких как Hg, Tl и Pb.

Коррекция суммарных пиков в данной работе проводилась программно, либо путем уменьшения загрузки детектора. Так при загрузке SDD детектора 9300 имп/сек, интенсивность суммарного пика железа не превышала 0,5 % от основного.

3.1.3. Дифракционные пики

Когда бы ни происходило измерение кристаллического образца в ЭД-РФА спектрометре, существует возможность того, что будут созданы брэгговские условия. Это провоцируется расходящейся геометрией падающего и детектируемого пучка, а также разнообразием достижимых условий возбуждения. Наихудшими являются случаи, когда используется нефильТРованное рентгеновское излучение, поскольку тогда существует много энергий и углов, которые увеличивают вероятность достижения брэгговских условий для кристаллического компонента в образце. Чем более монохроматическим является рентгеновский пучок, тем менее вероятно, что осуществится брэгговское условие.

Существует некоторая возможность неправильной идентификации, но наиболее вероятная проблема возникает при любой обработке спектра, если нет настройки на учет этого пика. В случаях, таких как пластины кремния, где кристаллические плоскости строго ориентированы, образец можно наклонить или повернуть, чтобы минимизировать частые острые дифракционные пики, которые могут наблюдаться. Альтернативно можно эффективно

использовать дополнительную коллимацию, чтобы более жестко ограничить углы, которые могут удовлетворять брэгговскому условию, либо использовать альтернативные условия возбуждения, которые меняют или сокращают падающие энергии, вызывающие дифракцию.

Увеличение напряжения и использование поглощающего фильтра полностью изменяет энергетическое распределение спектра возбуждения и устраняет дифракционный пик. Этот второй набор условий особенно эффективен для линий в данной части спектра и эффективно снимает проблемы, связанные с дифракционными пиками. Как только дифракционный пик идентифицирован как «проблемный», изменение условий возбуждения часто является лучшей мерой предосторожности. Использование монохроматического или поляризованного возбуждения, либо вторичных мишеней в декартовой геометрии также устранил дифракционные пики. В подразделе 5.3 мы подробно обсудим настройку схемы со вторичным излучателем на дифракционные пики цементита для количественного анализа углерода в стали.

3.1.4. Пики загрязнения системы

Тщательное экранирование всех компонентов в ЭД-РФА спектрометре требуется, чтобы устранить пики ложных элементов в измеряемых спектрах. Каждый разработчик спектрометров с этой целью применяет различные подходы и материалы и, таким образом, существует разнообразие потенциальных загрязняющих спектр пиков. Тщательный расчет рентгенооптической схемы устранил их, хотя в некоторых случаях может потребоваться простая холостая корректировка при анализе некоторых следовых примесей.

Детали детектора могут быть причиной нескольких системных пиков. Бериллиевые входные окна обычно содержат некоторые следовые элементы, что в крайних случаях, могут быть видны на фоновых спектрах. Использование толстых бериллиевых окон обостряет эту потенциальную проблему. Пик внутренней флуоресценции кремния и край поглощения, обусловленный мертвым слоем представляют собой эффекты, не выявляемые на практике и

требующие тщательного анализа при специальных условиях, если они, в принципе, могут появиться.

Наиболее вероятным источником ложных спектральных пиков является обработка и поставка образцов, что в основном контролируется пользователем.

3.2. Эффективность детектирования

Одним из преимуществ полупроводниковых спектрометров является абсолютная эффективность, с которой регистрируется спектр флуоресценции, и определяются энергии характеристического излучения примесей. Это обусловлено высокой эффективностью фотоэлектрического поглощения полупроводниковых материалов в рентгеновском диапазоне энергий и большими телесными углами, которые достигаются в обычных геометриях ЭД-РФА. Телесный угол определяется площадью детектора и расстоянием образец - детектор и изменяется в зависимости от конструкции системы. Типичные площади составляют $10 \div 80 \text{ мм}^2$ для детекторов Si(Li). Хотя дополнительный телесный угол является преимуществом для многих применений, нужно понимать, что дополнительная емкость, связанная с повышенной активной площадью приводит к повышенному вкладу в электронный шум системы. Это, в свою очередь, приводит к повышенному энергетическому разрешению системы детектирования.

Собственную эффективность полупроводникового прибора можно описать простой моделью, в которой вероятность детектирования рентгеновского излучения, падающего на детектор, подразумевается как вероятность фотоэлектрического поглощения в пределах чувствительного объема. Это можно выразить в виде:

$$\varepsilon(E) = e^{-\mu t} (1 - e^{-\alpha t}),$$

где $\varepsilon(E)$ – энергозависимая собственная эффективность детектора, t – толщина поглощающего слоя между образцом и детектором, $\mu = \mu(E)$ – массовый коэффициент поглощающего слоя, d – толщина детектора, а $\sigma = \sigma(E)$ – фотоэлектрический массовый коэффициент поглощения материала детектора.

Эта простая модель дает полуколичественную картину поведения КПД полупроводниковых спектрометров. Однако, для количественной калибровки флуоресцентного спектрометра необходимо рассмотреть несколько других факторов. Идея тонкого входного окна, которое либо поглощает, либо пропускает падающее рентгеновское излучение, не описывает случаи, в которых вторичные электроны, или фотоэлектрические, или Оже-, эмитируются в активный объем из слоя окна. Детальное исследование низкоэнергетической эффективности указало на присутствие поглощающего слоя на поверхности как Si так и Ge приборов [27], связанного с поверхностным слоем собственного материала полупроводника. Этот слой включает испаренный металлический контакт, используемый для формирования выпрямляющего барьера Шоттки, и тонкий поверхностный слой (мертвый слой) неактивного полупроводникового материала, от которого нельзя собрать заряд. Толщину испаряемого металла, обычно Au, можно определить прямым измерением в процессе изготовления, и она составляет, как правило, около 10 нм. Эффективный «мертвый слой» полупроводникового материала представляет собой более сложный для определения параметр. Были предприняты попытки эмпирического исследования для измерения поглощения в поверхностном слое полупроводника. Такие исследования установили, что эффективная толщина определяется в основном длиной поглощения низкоэнергетичных фотонов и характеристиками зарядопереноса соответствующих продуктов ионизации. В простейшей модели существует конкуренция между скоростью диффузии электронно-дырочного распределения и градиентом приложенного поля. Для расстояний вблизи входного контакта часть заряда может диффундировать

внутри контакта и теряться для сигнала до того, как электрическое поле сможет перенести его на противоположный электрод. Эту потерю заряда можно интерпретировать в терминах толщины эффективного «окна», равной обычно около 0,2 мкм кремниевого эквивалента. Кроме того, тонкие контакты, получаемые испарением, осаждаются на входную поверхность, что может приводить к поглощению падающих низкоэнергетичных фотонов.

Для лабораторных применений ЭД-РФА необходимо тщательно определить функцию фотоэлектрической эффективности, поскольку она входит в общий калибровочный множитель данного прибора. В любом случае внутренняя эффективность самого детектора определяется конструкцией и изготовлением детектора, поэтому она находится вне контроля большинства пользователей.

Для обычных ЭД-РФА измерений поглощение флуоресцентного рентгеновского излучения в воздухе и во входном Be окне ограничивает воспринимаемый диапазон энергий до фотонов выше приблизительно 2 кэВ. Потери на поглощение в воздушном промежутке можно значительно сократить, за счет использования вакуума или заполнения спектрометра гелием. Вакуумный промежуток более предпочтителен благодаря более высокой пропускательности рентгеновского излучения. Толщина бериллиевого окна 8 мкм обычно используется для анализа очень легких элементов, хотя использовались окна до 5 мкм.

Высокопрочные тонкие окна, сделанные из элементов с низким атомным номером, которые способны выдерживать полную разницу давлений 1 атм, стали серийно доступны в последнее десятилетие. Они включают самоподдерживающиеся алмазные поликристаллические пленки толщиной 0,5 мкм и окна толщиной 0,25 мкм, состоящие из паросажденного аморфного материала, состоящего из 90 вес.% бора с азотом и кислородом в качестве остатка. Эти окна имеют значительную пропускную способность рентгеновского излучения для фотонов с энергиями намного ниже 1 кэВ и нашли широкое применение в рентгеновском микроанализе.

Одним из ограничений применения полупроводниковых детекторов является их низкая эффективность при измерении жесткого рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda < 0,1$ нм из-за слабого поглощения этого излучения в материале активной области детектора. Величина активной области, как правило, существенно меньше толщины кремниевой пластины детектора и определяется глубиной зоны легирования и условиями работы [107]. Для проведения корректных количественных измерений в широком диапазоне длин волн необходимо знать величину активной области и вводить соответствующие поправки в измеренные интенсивности. Толщина активной области может быть определена экспериментально путем измерения известных потоков монохроматических излучений. Эта работа весьма трудоемка, так как требует перестройки рентгенооптической схемы спектрометра. Задача упрощается, если в качестве известных потоков используются потоки аналитических линий флуоресцентного излучения однокомпонентных образцов при их возбуждении монохроматическим излучением вторичного излучателя.

Флуоресцентное излучение однокомпонентных образцов с атомными номерами от $Z = 27(\text{Co})$ до $Z = 42(\text{Mo})$ возбуждали излучением вторичной мишени из особо чистого серебра. Мишень освещали спектром рентгеновской трубки БС-22 с анодом прострельного типа из серебра при напряжении $U = 35$ кВ. Регистрацию флуоресцентного излучения мишеней производили Si-pin детектором X-100 (фирмы Amptek, США) с толщиной детекторного кремния 300 мкм. Углы падения φ и выхода ψ излучения на поверхность образца соответственно составляли 52 и 70°. Интегральная загрузка (total rate) детектора при измерениях не превышала 6000 имп/с. Параметры входного окна детектора: материал Be, толщина 12 мкм. Расстояние образец – детектор не превышало 6 мм.

Интенсивность флуоресценции однокомпонентной мишени при возбуждении монохроматическим излучением I_0 , сокращая формулу (2.4), можно записать в виде:

$$I_i = \frac{S}{4\pi r^2} \cdot I_0 \cdot R_i, \quad (3.1)$$

эффективность детектора определяется [21]:

$$F_i = (1 - \exp(-\mu_i \cdot \rho \cdot d)), \quad (3.2)$$

где μ_i – коэффициент ослабления i –ой аналитической линии в материале активной зоны детектора (Si), $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$ – плотность материала детектора (кремний), d – толщина активной зоны.

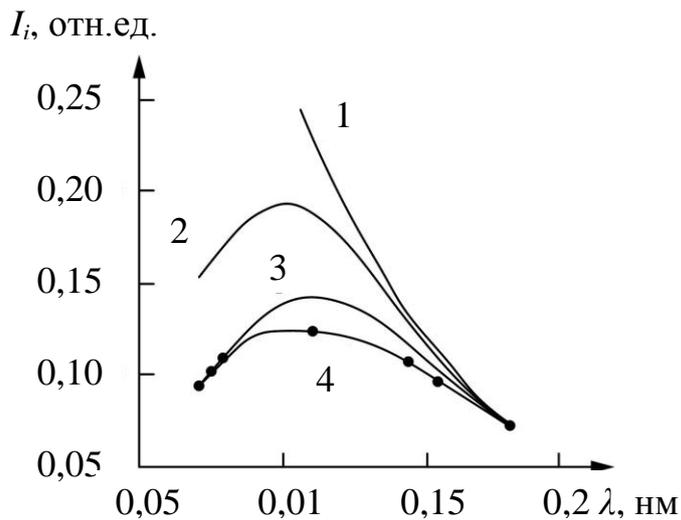


Рис. 3.1. Интенсивность аналитической линии $K\alpha$ однокомпонентных образцов в зависимости от длины волны при различной толщине d активной области Si-pin детектора: 1 - $d \rightarrow \infty$; 2 - $d = 300 \text{ мкм}$; 3 - $d = 170 \text{ мкм}$; (расчетные кривые) 4 – экспериментальная кривая

При стопроцентной эффективности детектора в соответствии с формулой (2.4) зависимость интенсивности аналитических линий химических элементов должна монотонно спадать с увеличением длины волны (рис. 3.1, кр.1). Однако на экспериментальной кривой (рис. 3.1, кр. 4) наблюдается немонотонность с максимумом вблизи $\lambda \approx 0,115 \text{ нм}$, которая обусловлена пролетом жесткого излучения через активную область детектора без поглощения в ней и создания импульсов тока. Если бы активная область детектора простиралась на всю его толщину 300 мкм, зарегистрированная интенсивность

аналитических линий чистых Mo ($\lambda = 0,071$ нм), Nb ($\lambda = 0,074$ нм) и Zr ($\lambda = 0,078$ нм) была бы в два раза больше, чем интенсивность линий меди ($\lambda = 0,154$ нм) и никеля ($\lambda = 0,165$ нм) (рис. 3.1, кр.2). Максимум кривой находился бы при $\lambda = 0,1$ нм. Уменьшение толщины активной области, в соответствии с формулой (3.2), приводит к уменьшению указанного соотношения и смещению максимума кривой в сторону больших длин волн (рис. 3.1, кр.3).

Совмещение экспериментальной (кр.4) и расчетной (кр.3) кривых позволяет определить толщину активной области $d = 170$ мкм с точностью ± 10 мкм.

3.3. Энергетическое разрешение

Энергетическое разрешение полупроводникового детектора определяет способность данной системы различать близкие по энергиям аналитические сигналы от многоэлементных образцов. Обычно оно определяется как полная ширина на половине высоты максимума (FWHM) амплитудного распределения импульсов для моноэнергетического рентгеновского излучения при определенной энергии.

Если пренебречь естественной шириной рентгеновских линий, инструментальное энергетическое разрешение рентгеновского спектрометра с полупроводниковым детектором является функцией двух независимых факторов. Один из них определяется свойствами самого детектора; другой зависит от электронной обработки импульсов. В некоторых системах генератор импульсов может вводиться в измерительную систему, чтобы контролировать разрешение электронной системы независимо от уширения какого-либо пика за счет самого детектора. Измеренная FWHM рентгеновской линии (ΔE_{Total}) представляет сумму квадратов от вклада, обусловленного только процессом детектора (ΔE_{Det}), и вклада, связанного электронной системой обработки импульсов (ΔE_{Elec}) [24]:

$$\Delta E_{\text{Total}} = \sqrt{\Delta E_{\text{Det}}^2 + \Delta E_{\text{Elec}}^2} . \quad (3.3)$$

Составляющая ΔE_{Det} определяется статистикой процесса продуцирования свободных носителей, возникающих в обедненном объеме диода. Среднее число пар электрон-дырка, продуцируемое одним падающим фотоном, может быть рассчитано как полная энергия фотонов, деленная на среднюю энергию необходимую, чтобы произвести единичную пару электрон-дырка. Если флуктуация этого среднего определяется статистикой Пуассона, стандартное отклонение должно быть:

$$\sigma = \sqrt{n} = \sqrt{\frac{E}{\varepsilon}} . \quad (3.4)$$

В полупроводниковых приборах детали процесса энергетических потерь таковы, что индивидуальные события не являются строго независимыми, и наблюдается отклонение от поведения по Пуассону. Это отклонение учитывается введением фактора Фано в выражение для вклада детектора в FWHM:

$$\sigma = \sqrt{F \cdot n} = \sqrt{\frac{F \cdot E}{\varepsilon}} . \quad (3.5)$$

Взяв

$$\frac{\sigma(E)}{E} = \sqrt{F \cdot n} , \quad (3.6)$$

и проведя преобразования, получим:

$$\Delta E_{Det} = 2,35 \sqrt{F \cdot \varepsilon \cdot E}, \quad (3.7)$$

где ε - средняя энергия, требуемая для производства одной пары свободный электрон-дырка, E – энергия фотона, F – фактор Фано, а множитель 2,35 превращает стандартное отклонение в FWHM для распределения Пуассона.

Вклад в разрешение, связанный с электронным шумом (ΔE_{Elec}) является результатом случайных флуктуаций в термически генерируемых токах утечки внутри самого детектора и на ранних стадиях работы компонент усилителя. Хотя эти процессы являются внутренне присущими всем процессам измерения, существуют методы ограничения их влияния на конечное разрешение системы. Для простой оценки энергетического разрешения детектора в разных участках спектра флуоресценции проведем эксперимент.

Воспользуемся рентгенооптической схемой, с помощью которой определялась активная область детектора. Измерения интегральной полуширины аналитической линии K- α проведено для однокомпонентных образцов и бинарных соединений стехиометрического состава в диапазоне химических элементов от Mg (№14) до Fe (№26) Результаты эксперимента приведены на рис. 3.2. В аналитическом виде зависимость выглядит следующим образом:

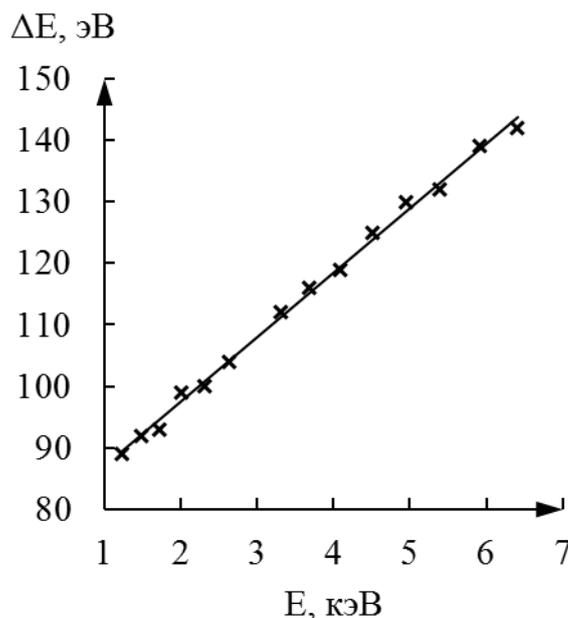


Рис. 3.2. Спектральное разрешение

$$\Delta E_{Total} = 13,2 + 0,0107E - 3,0 \times 10^{-7} E^2.$$

3.4. Фон детектора

Эффекты, связанные с частичным сбором фотоэлектрического сигнала детектором, оказывают небольшое влияние на его эффективность. Однако эти процессы неполного сбора заряда могут иметь более серьезные последствия для аналитического КПД из-за влияния на спектральный фон. Эффект неполного сбора заряда этих событий состоит в возникновении хвоста на низкоэнергетической стороне пика. Кроме того, он продуцирует континуум событий, который проявляется как полка на низкоэнергетической стороне главных пиков в спектре. Это возникновение фонового хвоста и полки препятствует измерению низкоэнергетического рентгеновского флуоресцентного излучения и является значительным фактором при получении наинизших пределов обнаружения при определении следовых количеств на низкоэнергетической стороне главных пиков.

Исследования, направленные на уменьшение этого фона, показали, что помимо фундаментальных процессов энергетических потерь рентгеновского излучения и электронов основной вклад обычно дает более значительный фон, возникающий из-за неполного сбора заряда из активного объема детектора. Этот процесс является артефактом работы детектора, при котором сбор свободного заряда из обедненного объема подавляется в результате неоднородностей приложенного электрического поля. Эти неоднородности обычно связаны с краевыми эффектами на периферии цилиндрического детектора. Фон от неполного сбора заряда можно сократить либо с помощью внешних коллиматоров, которые предотвращают взаимодействие падающего излучения на периферии детектора, либо с помощью внутренней электронной коллимации осуществляемой за счет использования структуры охранных колец. Образование хвоста может иногда быть сокращено за счет увеличения потенциала смещения на детекторе, но это не та операция, которая доступна большинству пользователей. Однако улучшение этой формы фона может быть достигнуто только посредством улучшения конструкции детектора и

процессов изготовления.

Измерение отношения Π/Φ детектора является стандартной процедурой для определения качества детектора. Это измерение проводится с помощью радиоизотопного источника ^{55}Fe , чтобы удостовериться, что нет никакого другого вклада в фон. Это измерение нельзя проводить с помощью возбуждения рентгеновской трубки, поскольку крайне трудно исключить остаточный тормозной континуум. Этот пик снимается от наиболее интенсивного канала в пике $\text{Mn-K}\alpha$, а фон берется как средняя интенсивность в каналах от 0,9 до 1,1 кэВ. Высококачественный Si(Li) детектор дает контрастность спектра не менее 10.000:1 и имеет минимальный хвост на низких энергиях. С каждым годом производители улучшают характеристики своих приборов и недавно появились SDD детекторы с контрастностью 20.000:1

Для изучения зависимости аппаратного шума от общей загрузки детектора, знание которой нам понадобится для дальнейших расчетов, был проведен эксперимент [43]. Стандартный образец V_2O_3 через толстый (100 мкм) алюми-

ний фильтр облучался сплошным спектром с различной загрузкой (напряжение 15,8 кВ, экспозиция 300 с, значения тока трубки: 40 мкА, 80 мкА, 160 мкА, 210 мкА и 280 мкА,). Аналитический спектр регистрировался SDD детектором X123 (фирма Amptek, США). Регистрировался интегральный фон на участке (от 0,75 кэВ до 2,83 кэВ) и общая загрузка спектра.

Результаты эксперимента, приведенные в таблице 3.1, указывают на линейную зависимость величины аппаратного фона от загрузки детектора. Незначительный разброс полученных данных, очевидно, связан с точностью

Таблица 3.1

Зависимость фонового сигнала от загрузки детектора

Ток, мкА	Загрузка, имп	Фон, имп	Отношение загрузка/фон
40	133 241	205	650
80	277 040	409	677
160	488 104	756	646
210	605 058	843	718
280	712 130	1017	700

задания тока трубки. Хаотическое отклонение результатов от среднего значения говорит о том, что исследуемый шум действительно зависит только от загрузки детектора.

Выводы к разделу 3

1. Рассмотрены особенности работы твердотельных детекторов, отмечены артефакты спектров, которые встречаются в настоящей работе

2. Экспериментально изучены основные характеристики твердотельных детекторов Si-pin X-100 и SDD X-123 фирмы Amptek. Установлено, что:

- толщина активной области детектора X-100 составляет 150 мкм, т.е. половину толщины пластины кремния;
- энергетическое разрешение линейно зависит от энергии аналитической линии со значением $\Delta E = 130$ эВ на линии Mn-K α ($E = 5,9$ кэВ), в то время как для Si-pin детектора X-100 это значение составляет $\Delta E = 145$ эВ;
- определены фоновые характеристики детектора X-123.

Полученные данные используются для расчета поправок при решении задач оптимизации.

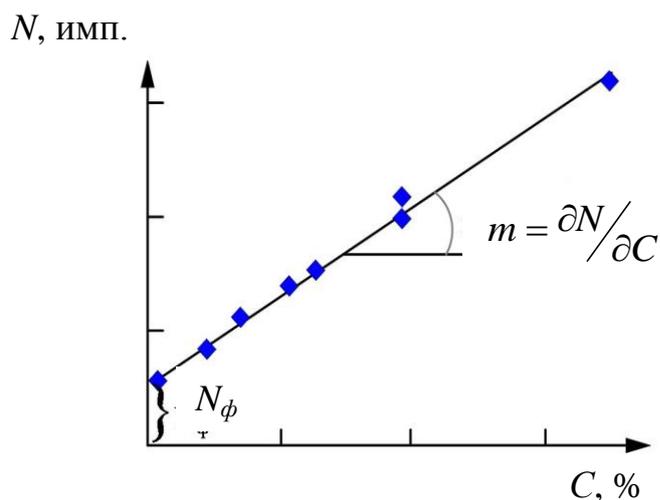
РАЗДЕЛ 4

МЕТРОЛОГИЯ РФА – ИЗМЕРЕНИЙ В НАНОГРАММНОМ ДИАПАЗОНЕ МАСС

Чувствительность современных рентгеновских методов, использующих эффект полного внешнего отражения, поляризованное излучение, рентгено-оптическую схему со вторичной мишенью, позволяет регистрировать флуоресцентный сигнал от малых количеств вещества [19, 85, 86]. Проблема заключается в количественной оценке полученного спектра. В подавляющем числе случаев применения РФА для калибровки используют государственные стандартные образцы (ГСО). В нано-диапазоне на сегодняшний день такие эталоны отсутствуют. В этом разделе мы рассмотрим существующие методы калибровки и предложим высокостабильные эталоны масс в виде сверхгладких слоев металлов, полученных нами методом магнетронного осаждения кобальта на монокристаллические подложки [8-12]

4.1. Методы измерения; градуировочная функция

Метод градуировочной (калибровочной) функции основан на соответствии между концентрациями химических элементов и интенсивностью их аналитических линий (количеством набранных импульсов) $C=f(N)$ (рис. 4.1). Функция $f(N)$ (градуировочная характеристика метода) определяется с помощью стандартных



образцов, после чего с помощью этой функции по измеренным интенсивностям находят значение концентрации в неизвестных образцах. Стандартное

Рис. 4.1. Градуировочная функция

отклонение \bar{S}^2 метода определяется из величины дисперсии градуировочной функции:

$$\bar{S}^2 = (n-1)^{-1} \cdot \sum_{i=1}^n \left(\frac{N_i - \bar{N}}{\partial N / \partial C} \right)^2, \quad (4.1)$$

где N_i – интенсивность сигнала анализируемого элемента в стандартном образце с номером i , \bar{N} – количество импульсов, соответствующее концентрации i -го элемента по калибровочной функции, n – число стандартных образцов [108].

Метод градуировочной функции позволяет определить точность измерений неизвестного образца:

$$\Delta C = \sqrt{\bar{S}^2 + \frac{\delta_N^2}{(\partial N / \partial C)^2}}, \quad (4.2)$$

где δ_N^2 – стандартное отклонение измерения интенсивности неизвестного образца.

4.2. Стандартные образцы для анализа содержания следовых примесей

Общепринятым способом приготовления стандартов следовых примесей является разбавление растворов ГСО. Жидкие образцы являются почти идеальными для анализа методом рентгеновской флуоресценции. Они однородны, отсутствуют эффекты размера частиц, и получаемые аналитические результаты характеризуют весь образец в целом. Матрица обычно состоит из элементов с низкими атомными номерами, в которых эффекты поглощения малы, и усилением аналитических линий можно пренебречь. Наблюдается

высокая абсолютная чувствительность, поскольку глубина проникновения первичного пучка высока, а поглощение эмитируемого вторичного излучения низкое.

Основным недостатком жидких ГСО является фон рассеяния. Это делает затруднительным, а иногда невозможным, определение легких элементов при низких концентрациях и увеличивает пределы обнаружения. Другим недостатком является порча эталонов со временем. Жидкие эталоны меняют свою концентрацию вследствие эффектов адсорбции и/или выпадения в осадок. Поэтому их следует готовить свежими или обновлять каждые несколько дней, чтобы избежать систематических ошибок при количественном РФА анализе. Также стандартные образцы жидкостей могут менять свои параметры в процессе эксперимента. Под действием рентгеновского излучения образец может нагреваться, может произойти испарение, что повлияет на концентрацию элементов в образце. При нагревании образца могут возникнуть пузырьки, что повлияет на интенсивность аналитических линий. Иногда происходит выпадение в осадок в процессе облучения, и выделения могут оседать на дне и изменять свойства образца.

Для устранения этих недостатков проводят *предконцентрирование* (увеличение концентрации) перед анализом. Обычно все методики предконцентрирования, которые применяются в других аналитических методах, также практикуются для РФА анализа. Предконцентрирование имеет то дополнительное преимущество, что возможные эффекты матрицы можно сократить или даже устранить, тем самым улучшить точность результатов. К сожалению, этап предконцентрирования часто занимает много времени, включая риск загрязнения и потерь, и не всегда бывает точным для каждого вида элементов.

Простым и быстрым процессом предконцентрирования является выпаривание жидкости, при котором на поверхности остаются элементы, которые можно непосредственно анализировать [40, 41]. Вероятность загрязнений мала, поскольку никаких сложных этапов подготовки не требуется. Затраты ра-

зумы: необходимы только подходящие несущие материалы, и все нелетучие компоненты остаются в исходном количестве на поверхности подложки. Выбор подложки имеет огромное значение, поскольку именно она определяет уровень фона, а, следовательно, предел обнаружения по массе. Кроме того, вариации коэффициента адсорбции либо недостаточная адгезия препарата на подложке приводят к уменьшению наклона графика «сигнал – масса примеси» и к увеличению дисперсии градуировочной функции. При этом истинную массу примеси в стандартных образцах редко удается измерить независимым методом.

Для выяснения влияния способа концентрирования мы исследовали государственный стандартный образец водного раствора ГСО РМ-24 (Fe, Co, Ni, Cu), фон HNO_3 , МСО 0244:2001 (ГСО 4146) [109]. Осадок фиксировали различными способами.

При разведении раствора водным бидистиллятом получали стандартные смеси с содержанием химических элементов Fe, Co, Ni, Cu в диапазоне концентраций от 3,3 до 330 нг/см³. После чего производили высушивание 1 см³ раствора на ультратонких пленках 3525 ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Эксперимент проводился как без фиксации осадка на пленке, так и с фиксацией путем добавления желатина в раствор, либо посредством постепенного насыщения этим раствором фильтровальной бумаги площадью 5 × 5 мм (фильтры обеззоленные, красная лента ТУ 6-09-1678-86) с последующим высушиванием. Рентгеносъемки проводились на энергодисперсионном спектрометре “Спрут-К” с Si (Li)-детектором X-100 фирмы Amptek. Использовалась трубка БС-22 с анодом прострельного типа из серебра. Вторичная мишень – германий. Режим работы трубки: $U = 35$ кВ, $I = 200$ мкА. Экспериментальные спектры (рис. 4.2) отличаются высокой контрастностью, так что при массе примеси 3,3 нг соответствующая аналитическая линия хорошо видна на спектре. Однако, градуировочные графики (рис. 4.3), полученные при различной методике пробоподготовки [104],

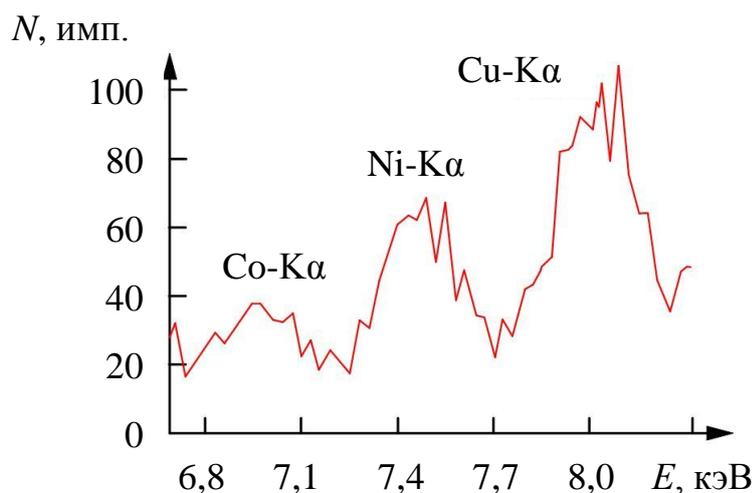


Рис. 4.2. Фрагмент экспериментального спектра препарата, полученного из стандартного образца РМ-24 с добавлением желатина на пленке ULTRALENE

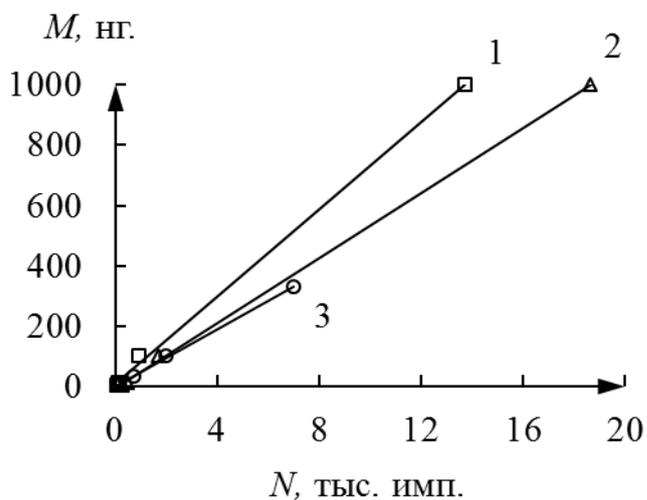


Рис. 4.3. Экспериментальные градуировочные функции для определения массы кобальта в РМ-24:

1— высушивание на пленке; 2—высушивание на бумаге; 3— высушивание на пленке с фиксацией желатином

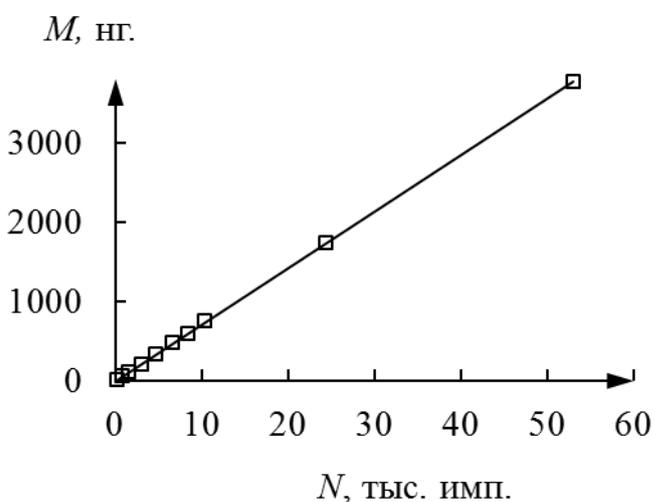


Рис. 4.4. Калибровочная функция для определения массы вещества в диапазоне 17÷3800 нг

отличаются не только по уровню фона, но и по наклону графика.

Высушивание препарата на пленке ULTRALENE дает наименьший наклон графика $\Delta N/\Delta m = 13,8$ имп/нг, хотя и наилучшие фоновые характеристики $N_\phi = 110$ имп (рис. 4.3, кр. 1). Заниженное значение $\Delta N/\Delta m$ может быть связано с осыпанием нано-количеств вещества из-за плохой адгезии на органической пленке. Методика пропитки и высушивания фильтровальной бумаги дает значительно больший наклон графика $\Delta N/\Delta m = 18,5$ имп/нг (рис. 4.3, кр. 2) Однако фон градуировочного графика за счет рассеяния на бумаге примерно в три раза больше чем в предыдущем случае ($N_\phi = 300$ имп). В итоге, пределы обнаружения в обоих случаях примерно одинаковы и составляют $m_{\min} \approx 2,3 \div 2,8$ нг. Наилучшая чувствительность анализа достигнута при добавлении желатина и высушивании на пленке ULTRALENE (рис. 4.3, кр. 3). Здесь наклон кривой близок к полученному в предыдущем случае $\Delta N/\Delta m = 21$ имп/нг, но фоновые характеристики вдвое лучше: $N_\phi = 145$ имп. Предел обнаружения составил $m_{\min} \approx 1,6$ нг.

Проведенный эксперимент показал, что стандартные образцы (СО) масс, изготовленные путем высушивания ГСО водного раствора РМ-24 имеют ряд недостатков:

- длительное время изготовления;
- невозможность хранения;
- нет альтернативного метода проверки результатов измерения.

4.3. Разработка высокостабильных стандартных образцов массы методом ионно-плазменной технологии

В качестве альтернативы стандартным образцам водных растворов, о которых говорилось выше, мы предлагаем стабильные эталоны масс в виде тонкой пленки металла, нанесенной на подложку [110]. Количество вещества (массу) можно регулировать, с одной стороны, за счет толщины пленки, а с другой, за счет изменения площади образца.

Стабильные нано-слои металлов на подложке можно получить методом магнетронного распыления по технологии нанесения рентгеновских зеркал [13-15]. Эти объекты стабильны в течение нескольких лет, и их можно использовать в качестве стандартных образцов («нано-гирь») для анализа нано-примесей. Масса такой сверхгладкой пленки на подложке определяется по положению и интенсивности интерференционных осцилляций рентгеновского коэффициента отражения [13, 17]. Эти осцилляции экспериментально наблюдаются, начиная с толщины пленки 1,2 нм [17], и могут служить для независимого определения массы вещества через толщину (d) и плотность (ρ) пленки. Фактически такое определение с хорошей точностью возможно для пленок с толщиной более 5 нм, когда уверенно наблюдается более трех порядков осцилляций, так что точность определения величины $\rho \cdot d$ не хуже 3÷5%. С уменьшением толщины пленки осцилляции размываются, и точность определения $\rho \cdot d$ падает.

4.3.1. Технология нанесения; линейность зависимости интенсивности флуоресценции от массы

Пленки изготавливались методом магнетронного распыления кобальта при постоянном токе в среде аргона под давлением 0,2 Па. В качестве мишени использовался диск кобальта (99,5 %) диаметром 100 мм. Подложка монокристаллического кремния Si (100) с высотой шероховатости $\leq 0,2$ нм и толщиной 0,46 мм многократно экспонировалась над мишенью с постоянным временем экспозиции и фиксированным положением подложки над центром мишени. Постоянную скорость перемещения подложки обеспечивал шаговый двигатель, соединенный с подложкодержателем. Скорость осаждения кобальта и время экспозиции были выбраны таким образом, чтобы на подложку осаждалось ~ 20 нм металла при совершении 500 циклов осаждения. Каждый образец был покрыт слоем аморфного углерода толщиной 2 нм для предотвращения окисления металла и упрочнения поверхности образца.

Изготовленные образцы массы исследовались методом рентгенофлуоресцентного анализа при тех же параметрах схемы и режимах, что и водные растворы ГСО РМ-24.

Однородность покрытия контролировалась путем изменения положения образца относительно прободержателя. Контроль положения образца осуществляли с помощью встроенной видеокамеры с точностью не хуже $\pm 0,2$ мм по каждой координате. Высокая однородность образцов позволила уменьшать площадь облучаемой поверхности путем порезки для получения эталонов массой менее 50 нг. Масса кобальта для более тонких покрытий рассчитывалась по формуле:

$$M_n = \frac{H_{500}}{500} \rho \cdot n \cdot S_n \quad (4.3)$$

где H_{500} – экспериментально определенная толщина кобальта после 500 циклов осаждения; ρ – экспериментально определенная плотность пленки кобальта; n – количество циклов осаждения кобальта; S_n – площадь n -го образца.

На рис. 4.4 приведена градуировочная функция, построенная по результатам измерения интенсивности флуоресцентного излучения пленки Со- $K\alpha$. Масса кобальта рассчитывалась по формуле (4.3). Численные значения интенсивностей линии Со- $K\alpha$ приведены в таблице 4.1.

Используя высокостабильные пленочные эталоны можно определять содержание следовых примесей любых химических элементов, хотя при уменьшении атомного номера $Z < 27$ точность измерений будет снижаться. Новая калибровочная функция будет паралельна той которая была построена по результатам измерений пленок кобальта. Для пересчета калибровочной функции, изображенной на рис. 4.4, достаточно ввести коэффициент K , который для элемента i рассчитывается следующим образом [50]:

Таблица 4.1

Параметры нанопленок Со и результаты аттестации по интенсивности флуоресцентного излучения Со-К α

Число циклов, n	Толщина, нм	Площадь, см ²	Масса, нг	Интенсивность Со-К α , имп.	Предел обнаружения, нг*
7	0,24	0,03	5,6	198	0,94
7	0,24	0,04	7,5	224	1,11
7	0,24	0,09	16,9	340	1,64
7	0,24	0,28	52,7	929	1,87
14	0,47	0,28	105,4	1668	2,09
27	0,91	0,28	203,2	3147	2,13
44	1,48	0,28	331,2	4777	2,29
63	2,12	0,28	474,2	6723	2,33
79	2,65	0,28	594,6	8542	2,30
100	3,36	0,28	752,6	10394	2,39
230	7,73	0,28	1731,1	24457	2,34
500	16,80	0,28	3763,2	53092	2,34

Предел обнаружения по массе для i -го образца определялся как:

$$m_{\min} = \frac{3m_i \sqrt{I_{\phi i}}}{I_i},$$

где $I_{\phi i}$ и I_i – интегральные интенсивности фонового и аналитического сигнала, соответственно, а m_i – масса кобальта в i -м образце. Точность измерения массы в диапазоне от 1 до 17 нг не хуже 1 нг, а в диапазоне от 17 до 3800 нг не хуже 8 нг.

$$K_i = \frac{\frac{S_{qi} - 1}{S_{qi}} \cdot \mu_i^{Ge} \cdot \omega_{qi} \cdot \rho_i}{\frac{S_{qs} - 1}{S_{qs}} \cdot \mu_s^{Ge} \cdot \omega_{qs} \cdot \rho_s}, \quad (4.4)$$

где S_{qi} , S_{qs} – величины скачка поглощения i -го элемента и эталона; μ_i^{Ge} и μ_s^{Ge} – массовые коэффициенты ослабления излучения вторичной мишени Ge- $K\alpha$ i -м элементом и эталоном; ω_{qi} , ω_{qs} – выход флуоресценции i -го элемента и эталона, соответственно; ρ_i , ρ_s – плотности i -го элемента и эталона, соответственно.

4.3.2. Аттестация высокостабильных стандартных образцов

Определение величины $\rho \cdot d$ для образцов проводилось с использованием трех независимых подходов [111]. Первый подход позволял определить толщину и плотность слоя кобальта независимо друг от друга по положению и интенсивности осцилляций рентгеновского коэффициента отражения [13, 17].

Угловую зависимость рентгеновского коэффициента отражения получали методом малоугловой рентгеновской рефлектометрии на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu- $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ нм). Спектр отражения моделировался по про-

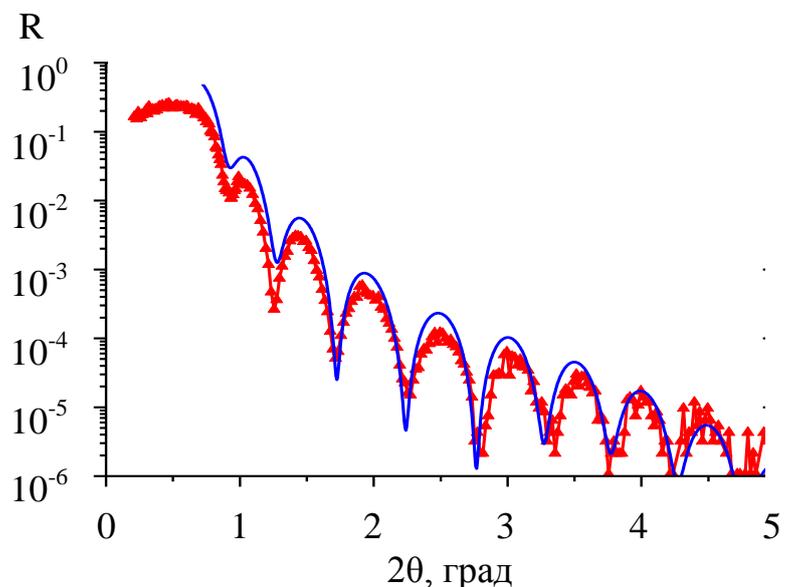


Рис. 4.5. Экспериментальная (\blacktriangle) и расчетная (—) кривые отражения от пленки кобальта

грамме X-ray Calc, рассчитывающей коэффициент отражения покрытия на основе формул Френеля [81, 112]. Визуальное сравнение расчетного спектра с экспериментальным позволяло определить толщину и плотность слоя кобальта.

На рис. 4.5 приведены экспериментальная и расчетная кривые отражения для пленки кобальта толщиной 16,8 нм, полученной за 500 циклов осаждения. Минимальная толщина пленки, которую удалось нанести, соответствовала семи циклам осаждения и при площади $S_n = 0,28 \text{ см}^2$ обеспечивала массу кобальта 53 нг (рассчитано по формуле (4.3)).

Для изготовления эталонов с меньшей массой образец с покрытием минимальной толщины был разрезан алмазным резаком на прямоугольники площадью 0,03, 0,04 и 0,09 см^2 . Аналогичная методика расчета использовалась в работе [18], в которой по набору образцов толщиной от 400 до 1000 нм производилась оценка толщины покрытия до 5 нм. Второй подход состоял в определении величины $\rho \cdot d$ методом рентгенофлуоресцентного анализа [19, 74] по интенсивности сигнала от пленки (Co-K α) [50]:

$$\rho \cdot d = \left(\frac{\mu_{Co}^{Ge}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Co}^{Co}}{\sin \psi} \right)^{-1} \cdot \ln \left(1 - \frac{I_{\rho d}^{Co}}{I_{d=\infty}^{Co}} \right), \quad (4.5)$$

где μ_{Co}^{Ge} и μ_{Co}^{Co} – массовые коэффициенты ослабления кобальтом линии вторичной мишени Ge-K α и аналитической линии пленки Co-K α соответственно; φ – угол падения излучения вторичной мишени на образец; ψ – угол выхода флуоресцентного излучения, которое фиксирует детектор; $I_{\rho d}^{Co}$ – интенсивность аналитической линии Co-K α при $d \neq \infty$; $I_{d=\infty}^{Co}$ – интенсивность той же линии для образца с «бесконечной» толщиной.

И, наконец, третий подход заключался в аттестации величины $\rho \cdot d$ по поглощению пленкой флуоресцентного сигнала от подложки Si-K α [50]:

$$\rho \cdot d = \left(\frac{\mu_{Co}^{Ge}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Co}^{Si}}{\sin \psi} \right)^{-1} \cdot \ln \left(\frac{I_{d=0}^{Si}}{I_{\rho d}^{Si}} \right), \quad (4.6)$$

где μ_{Co}^{Si} – массовый коэффициент ослабления кобальтом аналитической линии подложки Si-K α ; $I_{\rho d}^{Si}$ – интенсивность аналитической линии подложки Si-K α с учетом поглощения части излучения пленкой; $I_{d=0}^{Si}$ – интенсивность той же линии при отсутствии пленки.

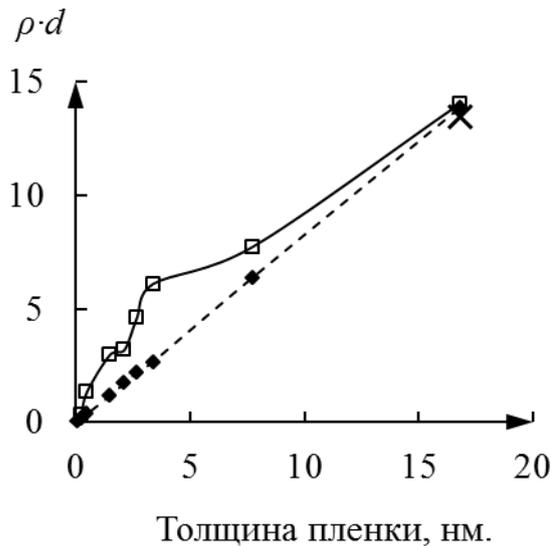


Рис. 4.6. Аттестация эталонов тремя независимыми методами: (X) по положению и интенсивности осцилляций рентгеновского коэффициента отражения; (■) по интенсивности флуоресцентного излучения пленки (линия Co-K α); (□) по интенсивности флуоресцентного излучения подложки (линия Si-K α)

Результаты аттестации образцов приведены на рис. 4.6. По положению и интенсивности осцилляций рентгеновского коэффициента отражения параметр $\rho \cdot d$ был определен для одного образца толщиной 16,8 нм. Его значение составило $\rho \cdot d = 13,44 \cdot 10^{-6}$ г/см². Другие два метода для этого образца дали близкие значения: $13,87 \cdot 10^{-6}$ г/см² (по интенсивности флуоресцентного излучения пленки) и $14,04 \cdot 10^{-6}$ г/см² (по поглощению пленкой кобальта флуоресцентного излучения подложки). Таким образом, относительная погрешность аттестованного значения величины $\rho \cdot d$ не превышает 2%. С уменьшением числа циклов осаждения величина параметра $\rho \cdot d$, рассчитанная по

формуле (4.5), падала линейно, что объясняется линейной зависимостью интенсивности флуоресцентного излучения от массы химического элемента, в данном случае кобальта.

Линейность графика свидетельствует о строгом постоянстве скорости нанесения массы, даже в диапазоне числа циклов $n = 1 \div 10$, что соответствует массе менее 10 нг. Третий подход дает более высокие значения $\rho \cdot d$, чем два предыдущие. Причем зависимость явно нелинейная: на малых толщинах наблюдается резкий рост, который с увеличением числа циклов теряет свой темп, а в точке $n = 500$ кривая практически совпадает с двумя другими. Вероятно, это связано с нарушением строгой планарности наружной границы пленки на начальной стадии роста [17], вследствие чего принятая модель поглощения плоской пленкой излучения от подложки становится неадекватной объекту. Это объясняется неоднородностью покрытия при малом количестве циклов осаждения, т.е. на подложке остаются участки, не закрытые пленкой кобальта. В результате часть флуоресцентного излучения кремния поглощается покрытием, а остальное излучение, не встречая препятствий, попадает непосредственно в детектор. С увеличением площади покрытия все большая площадь кремния экранируется пленкой кобальта, темп роста зависимости снижается до тех пор, пока вся подложка не становится полностью покрытой пленкой.

Необходимо отметить, что первый метод аттестации также не учитывает наличие участков подложки, не покрытых пленкой, что имеет место для самых тонких образцов. Модель, используемая для расчета, предполагает однородность толщины пленки по всей поверхности подложки. В результате при расчете толщин менее 50 нм завышается объем и масса химического элемента покрытия. С нашей точки зрения наиболее надежные результаты в диапазоне малых толщин дает второй подход, так как он менее чувствителен к однородности покрытия.

4.4. Сравнение различных типов стандартных образцов массы для нанограммного диапазона

Сравнение калибровочных функций, построенные по результатам измерений магнетронных пленок кобальта на кремнии и ГСО водных растворов приведено на рис. 4.7. Результаты количественного анализа с применением разных эталонов идентичны и это говорит о том, что использование высокостабильных пленок кобальта в качестве эталонов масс аналогично использованию СО водных растворов.

Нельзя не отметить, что пленки кобальта в качестве СО, обладают рядом существенных преимуществ по сравнению с растворами. Во-первых, при высушивании водных растворов сложно добиться однородности образца. По мере испарения жидкости происходит постепенное концентрирование раствора, и материал располагается на подложке неравномерно. Во-вторых, хранение открытых ампул СО водных растворов не рекомендуется производителем, а хранение готовых образцов (после сушки) практически невозможно. В то же время пленочные образцы можно повредить только механически. И, наконец, самое главное, с нашей точки зрения, важное преимущество заключается в том, что имеется возможность проведения аттестации высокостабильных пленок кобальта несколькими независимыми методами, в то время как ГСО водных растворов в исследуемом нами диапазоне вообще не аттестуются. С помощью разработанных стандартных образцов удалось количественно определить содержание марганца, железа, никеля, меди и цинка в диапазоне масс от 1 нг до 15 нг по спектру минеральной воды (рис. 4.8). Подготовка пробы: высушивание $0,5 \text{ см}^3$ жидкости на ультратонких пленках 3525 ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Режим работы трубки: напряжение 35 кВ, ток 250 мкА, экспозиция 600 с. Результаты вполне соответствуют данным, полученным с помощью стандартных образцов водных растворов РМ-24.

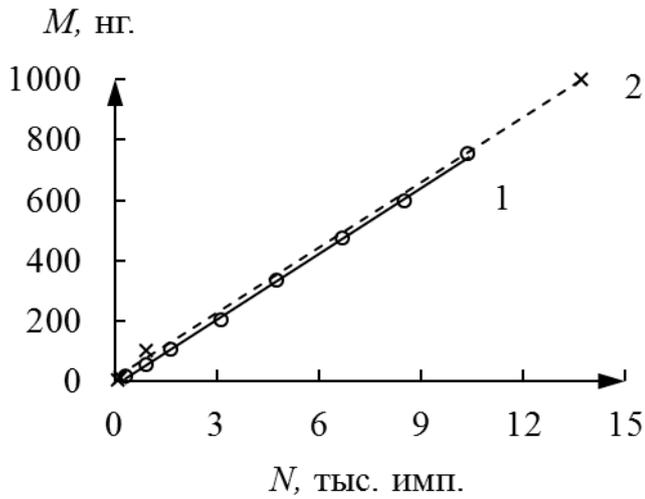


Рис. 4.7. Калибровочные функции, построенные по результатам измерений:
1 - магнетронных пленок;
2 - ГСО водных растворов

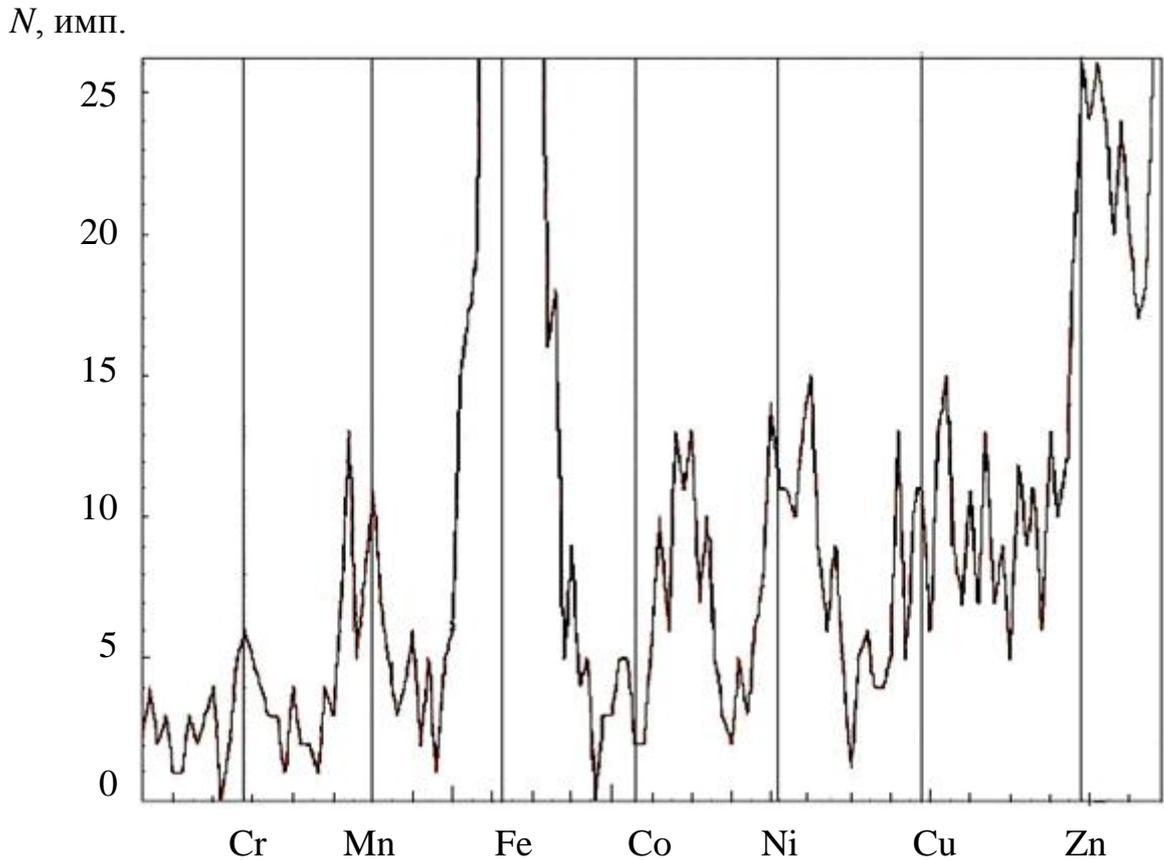


Рис. 4.8. Фрагмент спектра флуоресценции минеральной воды с результатами расчета массы микроэлементов: марганец, железо, никель, медь и цинк

Элемент	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Масса, нг	3	25	3	1	2

Выводы к разделу 4

1. В настоящее время нет государственных стандартных образцов для проведения количественного рентгенофлуоресцентного анализа в нанogramмном диапазоне масс. Единственными эталонами являются ГСО водных растворов разбавленные бидистиллятом до необходимой концентрации. К сожалению, эти эталоны обладают рядом недостатков: они нестабильны во времени, неоднородны при концентрировании и, самое главное, не допускают аттестацию независимым методом.

2. Сверхгладкие слои металлов, полученные нами методом магнетронного осаждения на монокристаллические подложки, однородны, стабильны и допускают аттестацию несколькими независимыми методами. Поэтому их можно применять в качестве стандартных образцов массы в диапазоне от 1 нг до 3800 нг. Точность измерения массы в диапазоне от 1 до 17 нг не хуже 1 нг, а в диапазоне от 17 до 3800 нг не хуже 8 нг.

3. Калибровочные функции, построенные по результатам измерений ГСО водных растворов и высокостабильных пленок кобальта идентичны.

РАЗДЕЛ 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЛЕДОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В СИСТЕМАХ С ЛЕГКИМ И ТЯЖЕЛЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

Матрица образца весьма сильно влияет на характеристики аналитического спектра. Определение примесей в легкой матрице затруднено сильным рассеянием сплошного спектра, в то время как проблема определения примесей в тяжелой матрице обусловлена поглощением аналитического сигнала образцом. Поэтому, если в первом случае необходимо бороться с фоном рассеяния, то во втором важнее эффективное возбуждение флуоресцентного излучения. Кроме матрицы, как говорилось в задачах настоящей работы, на характеристики аналитического спектра влияют параметры схемы селективного возбуждения, которые мы оптимизируем по критерию $dC_{\min}=0$. В настоящем разделе мы исследуем аналитические возможности наиболее светосильной классической схемы со вторичной мишенью, с оптимизированными параметрами. Выяснив ограничения аналитических возможностей, предложим две новые схемы, которые превосходят классическую схему по диапазону эффективного возбуждения флуоресценции анализируемых элементов.

В заключении мы предложим пути дальнейшего повышения контрастности спектров флуоресценции. Такую возможность, с нашей точки зрения, дает применение новой двухступенчатой линзы.

5.1. Пределы обнаружения примесей в системах с легким наполнителем

Настоящий подраздел посвящен решению актуальной аналитической задачи – анализу содержания примесей в легком наполнителе. В первую очередь, это объекты биологии, медицины, геологии и т.д. [25-28, 123].

Применение стандартных схем РФА для решения этой аналитической задачи невозможно из-за высокого фона рассеянного излучения. Здесь об-

суждаются результаты нескольких экспериментальных работ [123-125], целью которых было максимальное снижение предела обнаружения примесей в легком наполнителе за счет возбуждения флуоресценции пробы квазимонохроматическим излучением вторичной мишени.

Рентгено съемки производились на энергодисперсионном спектрометре «Спрут»-К с Si(Li) детектором X-100 фирмы Amptek. Схема измерений представлена на рис. 5.1. Рентгеновская трубка BC-22 с анодом прострельного типа из серебра (1) освещает вторичный излучатель (2) из германия либо молибдена.

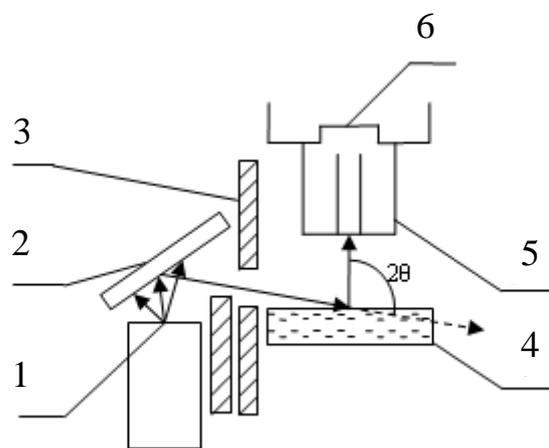


Рис. 5.1. Схема измерения интенсивности флуоресцентного излучения водных растворов

Флуоресцентное излучение переизлучателя через щель (3) попадает на поверхность образца (4) и возбуждает атомы примеси, аналитические линии которых регистрируются детектором (6). Угол рассеяния $2\theta \approx 100^\circ$, апертура схемы 8×10^{-6} (анод трубки – излучатель, излучатель – образец, образец – детектор). Режим работы трубки: напряжение 35кВ, ток = 200 мкА.

5.1.1. Водные растворы

Удобным модельным объектом систем с легким наполнителем являются стандартные образцы водных растворов, поскольку вода обеспечивает очень высокий уровень рассеяния, и полученные количественные результаты могут быть легко пересчитаны на любой легкий наполнитель. В Разделе 4 отмечалось, что водные растворы, как объекты исследования РФА, обладают существенным недостатком – они сильно рассеивают возбуждающее излучение. Поэтому для решения этой аналитической задачи пробу необходимо об-

лучать монохроматическим излучением. В работах К.В. Анисовича [97], благодаря применению сложной схемы с фокусирующим монохроматором в первичном пучке и фокусирующей схемы регистрации флуоресцентного излучения, при использовании рентгеновской трубки мощностью 1,2 кВт удалось на два порядка повысить контрастность спектров по сравнению со стандартной схемой. Так, для водных растворов кобальта с содержанием металла 5 ppm достигнута рекордная контрастность аналитической линии $Co-K\alpha$ $K \approx 4,2$. Соответствующий предел обнаружения $C_{\min} = 0,29$ ppm примерно на два порядка ниже чем в стандартном РФА. Такое повышение чувствительности значительно расширяет возможности рентгеновского анализа следовых примесей в легком наполнителе без обогащения пробы [40] и открывает перспективы применения этого метода в экологии и медицине.

Монохроматизация с помощью вторичной мишени [70] обеспечивает значительно больший апертурный угол и, примерно, в 20÷50 раз повышает светосилу устройства по сравнению с кристалл-дифракционным спектрометром. Для определения принципиальных ограничений схемы с вторичной мишенью при анализе водных растворов представляет интерес сопоставление теоретических и экспериментальных значений следующих характеристик: распределения фона, концентрационной чувствительности и предела обнаружения.

Объектами исследования служили стандартные образцы водных растворов: РМ-23 (ДСЗ РМ-23 022.122-00); РМ-24 (ДСЗ РМ-24 022.123-00); РМ-26 (ДСЗ РМ-26 022.125-00); Se ДСЗУ, Se 022.57-96. Путем разведения бидистиллятом получали стандартные смеси с содержанием химических элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn и Se – в диапазоне концентраций от 0,12 до 33 ppm. Переизлучатели германий и молибден трубка БС-22 с серебряным анодом прострельного типа; окно Be толщиной 400 мкм; режим напряжение = 35 кВ, ток = 200 мкА, апертура $K = 8 \times 10^{-6}$, экспозиция 600 с. На экспериментальном спектре (рис. 5.2) отчетливо выявляются аналитические ли-

нии микропримесей даже при их концентрации в водном растворе на уровне 0,5 ppm. Контрастность линий примесей химических элементов от $Z=22$ (Ti) до $Z=30$ (Zn) при их содержании 5 ppm лежит в диапазоне $K = 1,7 \div 3,6$. В частности, для кобальта эта величина $K = 3,2$ близка к рекордному значению, полученному в работе [97]. Приемлемое качество спектров позволяет производить количественную обработку измерений.

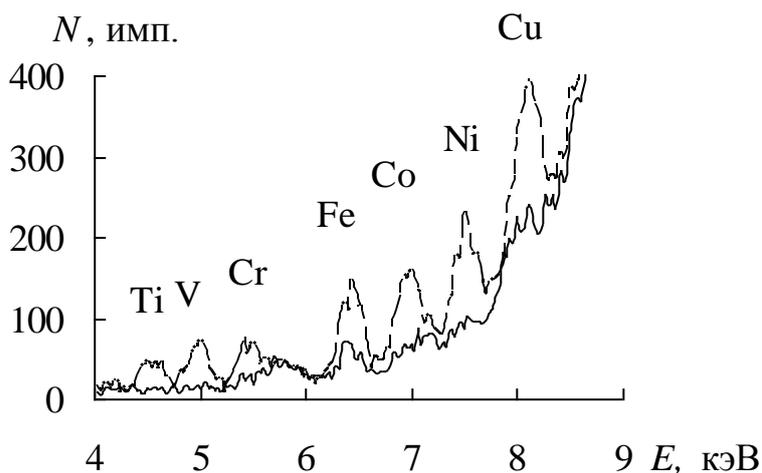


Рис. 5.2. Фрагмент экспериментального спектра стандартного образца PM - 24 + PM - 26 с различным содержанием следовых примесей

Рассмотрим изменение концентрационной чувствительности и фона по мере удаления по энергии от линии переизлучателя. Для молибденового переизлучателя в исследуемом диапазоне от $Z = 22$ (Ti) до $Z = 34$ (Se) наблюдается хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений как фона N_{ϕ} , так концентрационной чувствительности $\partial N / \partial C$ (таблица 5.1).

Даже для ближайших по энергии к линии переизлучателя линий Se- $K\beta$ и Se- $K\alpha$ «хвост» комптоновского рассеяния линии Mo- $K\alpha$ на образце не вызывает существенного увеличения фона и потери чувствительности анализа. По мере удаления от линии переизлучателя в область меньших энергий наблюдается постепенное снижение фона двойного рассеяния (на переизлучателе и образце). В тоже время снижение интенсивности флуоресцентного излучения аналитического сигнала примесей происходит заметно быстрее, что, в свою очередь, вызывает рост предела обнаружения, т.е. ухудшение чувствительности анализа (рис. 5.3, кр. 1). Линия германиевого переизлучателя находится ближе по энергии к линиям химических элементов в диапа-

зоне от $Z = 22$ (Ti) до $Z = 30$ (Zn), поэтому концентрационная чувствительность анализа в несколько раз превосходит соответствующий параметр схемы с молибденовым переизлучателем. При этом значения $\partial N/\partial C$, рассчитанные теоретически, также соответствуют результатам эксперимента (таблица 5.1). Принципиальные отличия наблюдаются при рассмотрении фонового сигнала.

В схеме с германиевым переизлучателем значения фона существенно отличаются, как по уровню сигнала, так и по ходу зависимости. Если в области «высоких» энергий ($Z = 29$ (Cu), $Z = 30$ (Zn)) расчетные значения фона существенно, в 2-4 раза, уступают экспериментальным, то при удалении от линии переизлучателя в область меньших энергий экспериментальные значения быстро снижаются и в диапазоне от $Z = 22$ (Ti) до $Z = 28$ (Ni), заметно уступают по величине расчетным. Вероятно, такое поведение фонового сигнала объясняется анизотропным рассеянием фона на монокристаллическом германии, однако для однозначного ответа на этот вопрос необходимо провести дополнительные исследования. Таким образом, схема с германиевым переизлучателем обеспечивает высокую чувствительность (предел обнаружения менее 0,5 ppm) в достаточно широком диапазоне химических элементов от $Z = 24$ (Cr) до $Z = 29$ (Cu), что подтверждается как теоретическими расчетами, так и экспериментом (рис. 5.3, кр. 2). Соответствие экспериментальных и теоретических значений контрастности позволяет сделать вывод, что полученные в настоящей работе величины контрастности спектра флуоресценции, очевидно, являются предельными для схемы с переизлучателем. Дальнейшее снижение предела обнаружения примесей в рассмотренных растворах без высушивания пробы [40], в соответствии с формулой (1.2), возможно только за счет увеличения количества импульсов N , т.е. повышения мощности трубки, экспозиции и т.д. При сохранении рентгеновской схемы увеличение мощности источника от 7 до 70 Вт, по оценке, снижает предел обнаружения с 0,4 ppm до 0,1-0,2 ppm. Хорошей точности измерений следовых примесей можно добиться, используя метод градуировочной функции. Как следует

Таблица 5.1

Расчетные и экспериментальные значения фона рассеянного спектра рентгеновской трубки N_ϕ (имп) и концентрационной чувствительности $\partial N/\partial C$ (имп/ррт) для примеси в водном растворе, а также дисперсия градуировочной функции δ (ррт), измеренные по градуировкам для стандартных образцов водных растворов

Э-т	Переизлучатель молибден					Переизлучатель германий				
	эксперимент			расчет		эксперимент			расчет	
	N_ϕ	$\partial N/\partial C$	δ	N_ϕ	$\partial N/\partial C$	N_ϕ	$\partial N/\partial C$	δ	N_ϕ	$\partial N/\partial C$
Ti	265	2.16	5.39	278	4.9	150	21.80	0.60	475	15.3
V	398	6.10	1.35	364	7.9	216	36.70	0.70	622	25.0
Cr	459	10.99	0.89	470	12.0	384	55.11	0.25	801	38.6
Mn	527	19.81	0.75	618	17.5	477	68.64	0.19	1030	56.5
Fe	1023	16.06	1.27	805	25.8	808	90.78	0.47	1304	83.7
Co	722	31.93	0.68	1005	35.6	1199	122.5	0.24	1562	116.0
Ni	944	38.92	0.04	1198	51.0	1595	178.5	0.32	1782	168.0
Cu	1848	38.07	1.29	1358	68.0	4877	189.0	0.30	1891	224.0
Zn	1395	85.54	0.79	1620	90.7	8881	243.6	0.29	2091	298.0
Se	3378	142.6	0.56	3156	219	-	-	-	-	-

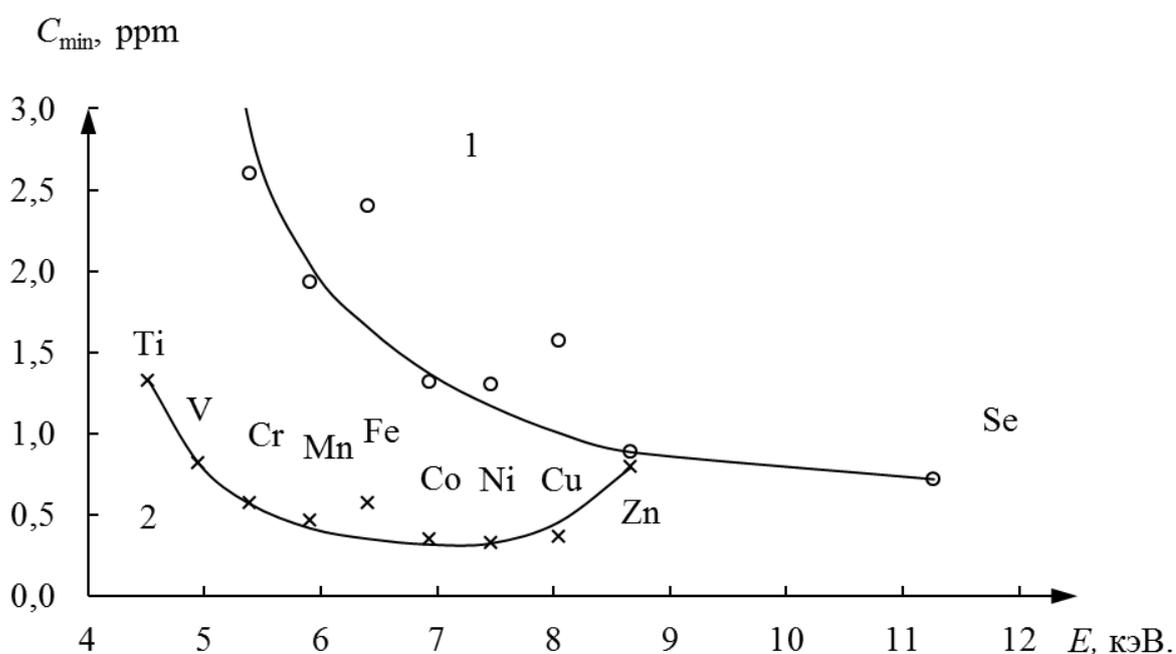


Рис. 5.3. Значения пределов обнаружения примесей в водных растворах для молибденового (кривая 1) и германиевого (кривая 2) переизлучателей

из рис. 5.4 и величин δ , приведенных в таблице 5.1, количественные измерения в германиевом излучателе для примесей хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка (Cu и Zn на рисунке не приведено) могут быть выполнены с точностью 0,3 ppm, а титана и ванадия 0,7 ppm в диапазоне концентраций 0,5÷16,5 ppm

Таким образом, экспериментально доказано, что рентгенооптическая схема, включающая вторичный излучатель, позволяет измерять следовые примеси в водных растворах при мощности источника первичного излучения 7 Вт в диапазоне химических элементов от

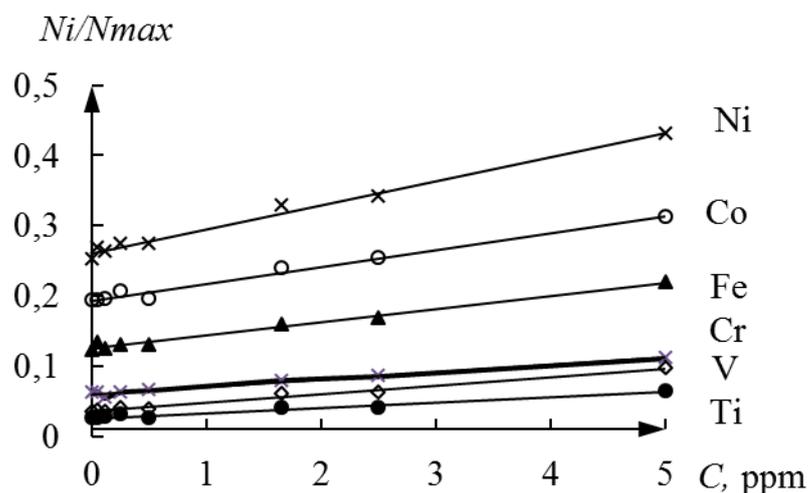


Рис. 5.4. Градуировочные функции для определения следовых примесей в стандартных образцах водных растворов

$Z = 22$ (Ti) до $Z = 34$ (Se), начиная от концентрации 0,5 ppm. Установлено, что оптимальный диапазон Z по критерию C_{min} для одного переизлучателя составляет восемь химических элементов. Неразрушающий характер измерений и отсутствие пробоподготовки обеспечивают возможность измерений микроэлементов без искажения структуры объекта.

5.1.2. Золото в ионнообменной смоле

Применение стандартных схем РФА для определения следов драгоценных металлов в легком наполнителе невозможно из-за высокого фона рассеянного излучения, поскольку предел обнаружения следовых примесей составляет 50÷200 ppm, в то время как необходимо определять содержание при массовой доле примесей $\sim 1\div 10$ ppm. Значительных успехов в определении

содержания следов драгоценных металлов удалось добиться, применяя схемы с поляризованным излучением, где предел обнаружения $C_{\min} \sim 1$ ppm [33-98]. Однако эти схемы требуют сложных коллимационных устройств и источников первичного излучения большой мощности (~ 1 кВт), а потому являются габаритными и дорогостоящими.

В настоящем подразделе представлены результаты экспериментальной работы, целью которой являлось снижение предела обнаружения РФА до значений менее 1 ppm при исследовании следов золота в ионообменной смоле посредством применения портативной рентгенооптической схемы со вторичным излучателем.

Объектами исследования служили стандартные образцы золота в ионообменной смоле с содержанием золота 200; 50; 20; 10 и 0 ppm. Образцы в виде шариков диаметром ≈ 1 мм располагались в один слой на ультратонких пленках 3525 ULTRALENE (SPEX SamplePrep). Вторичный излучатель

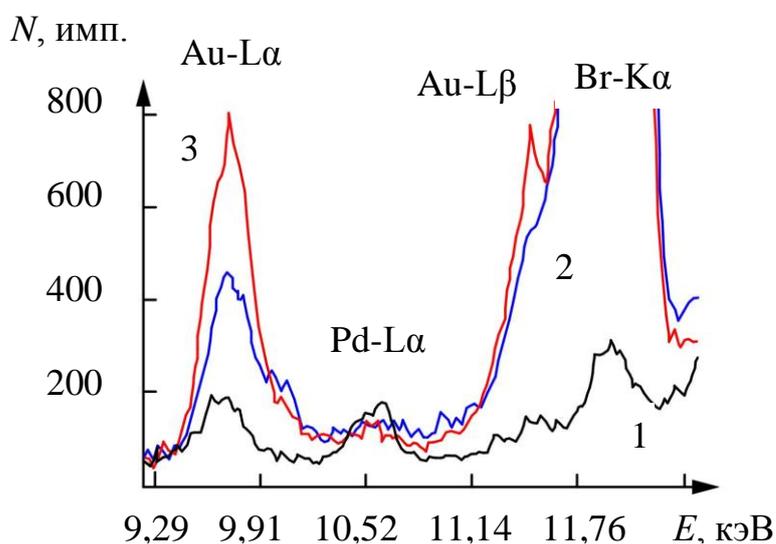


Рис. 5.5. Фрагменты спектров стандартных образцов ,со следовыми примесями золота в ионообменной смоле: 1 – Au, 10 ppm; 2 – Au, 20 ppm; 3 – Au, 50 ppm

иттрий. Экспозиция 600 с. На рис. 5.5 представлены фрагменты типичных спектров рентгеновской флуоресценции стандартных образцов золота в ионообменной смоле. Интегральная интенсивность линии Au-L α измерялась как площадь под кривой путем суммирования импульсов, набранных в соответствующих каналах спектрометра, а фон – суммированием импульсов в тех же каналах на спектре холостой пробы.

С уменьшением содержания золота наблюдается монотонное падение интенсивности линии Au-La. К сожалению, в стандартных образцах содержались другие следовые примеси: Br, Pb и Hg, – количества которых не были аттестованы. Линии этих примесей накладываются на линию Au-L β и мешают измерению ее интенсивности. Однако интенсивность линии Au-La можно было надежно измерить во всех образцах за исключением образца с массовой долей золота 20 ppm, на спектре которого наблюдается наложение незначительной линии Hg-La. Вклад указанной линии в интенсивность линии анализируемого элемента учитывался программой полнопрофильного анализа спектра, которой был оснащен спектрометр.

При содержании золота 10 ppm отношение пик/фон линии Au-La составляет 4,2. Такое отношение пик/фон позволяет воспользоваться методом градуировочной функции для определения содержания следов драгметаллов, начиная с содержания золота 0,5 ppm, при наличии соответствующих стандартных образцов состава.

На рис. 5.6 представлена градуировочная функция для определения содержания золота в ионообменной смоле по интегральной интенсивности линии Au-La. Мониторный сигнал – интегральная интенсивность рассеянных пробой линий K α и K β иттриевого переизлучателя. В диапазоне массовых долей золота

N_i/N_{max}

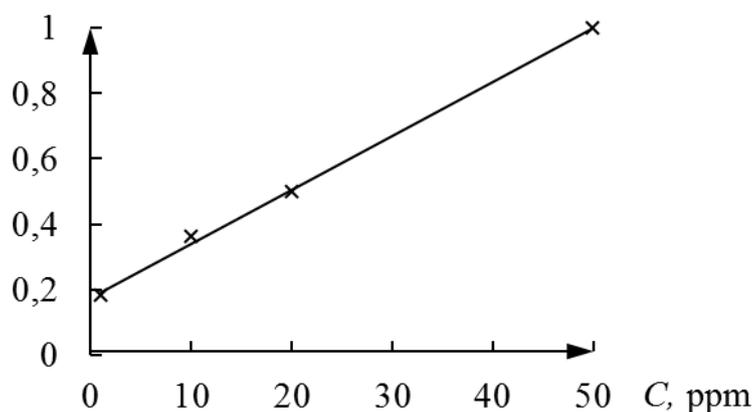


Рис. 5.6. Градуировочная функция для определения содержания золота в ионообменной смоле

0÷50 ppm стандартное отклонение градуировочной функции S составляет 0,86 ppm. При этом чувствительность, определяемая по интегральной интен-

сивности линии $Au-L\alpha$, $\frac{\partial N}{\partial C} = 105$ имп/ррт. Фоновый сигнал на «холостой» пробе составляет 1100 имп. Соответственно, предел обнаружения по критерию 3σ составляет 0,95 ррт, что соответствует пределу обнаружения спектрометра с газовым пропорциональным счетчиком [63, 64]. Несмотря на оценку предела обнаружения по этому формальному критерию, полученное соотношение пик/фон обеспечивает выявление сигнала от пробы с массовой долей золота 0,5 ррт.

5.1.3. Повышение чувствительности рентгенооптической схемы с вторичной мишенью за счет фильтрации первичного спектра трубки

В подразделе 2.5.3 было дано теоретическое обоснование повышения чувствительности схемы со вторичной мишенью за счет фильтрации первичного пучка. Эффективность применения фильтра для снижения предела обнаружения меди в водном растворе иллюстрируется на рис. 5.7. Резкое снижение C_{\min} наблюдается при малой толщине фильтра, причем тем заметнее, чем меньше соотношение b/a составляющих фона. Таким образом, эффективность фильтрации возрастает при уменьшении вклада рассеяния линии излучателя на пробе. Если схема измерений обеспечивает отношение $b/a = 0,25$, то с помощью первичной фильтрации легко добиться трехкратного повышения чувствительности по критерию C_{\min} и пятикратного повышения контрастности заданной линии спектра.

В спектрах стандартных образцов водных растворов наблюдается интенсивная линия комптоновского рассеяния, более слабая – рэлеевского (рис. 5.8), и аналитические линии следовых примесей: селена, свинца, цинка и марганца. Вторичный излучатель – иттрий. Экспозиция 600 с. Съемки выявили резкое повышение контрастности линий (рис. 5.2) при увеличении толщины первичного фильтра и позволили вычислить величину μ_F по изменению интенсивности комптоновского рассеяния (таблица 5.2). Для

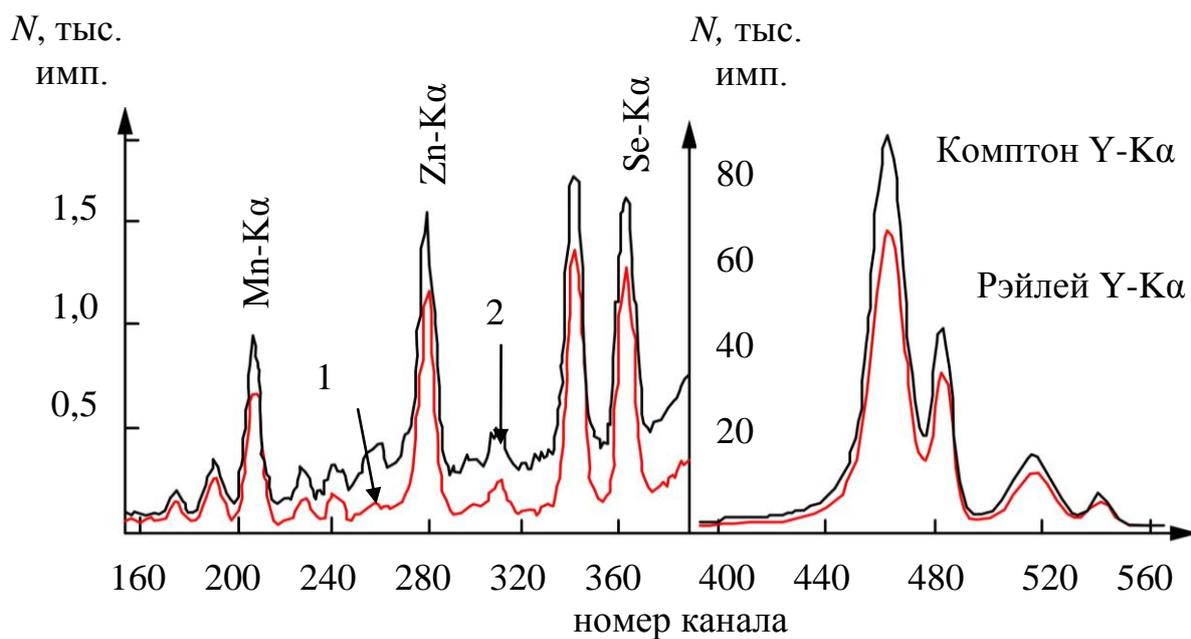
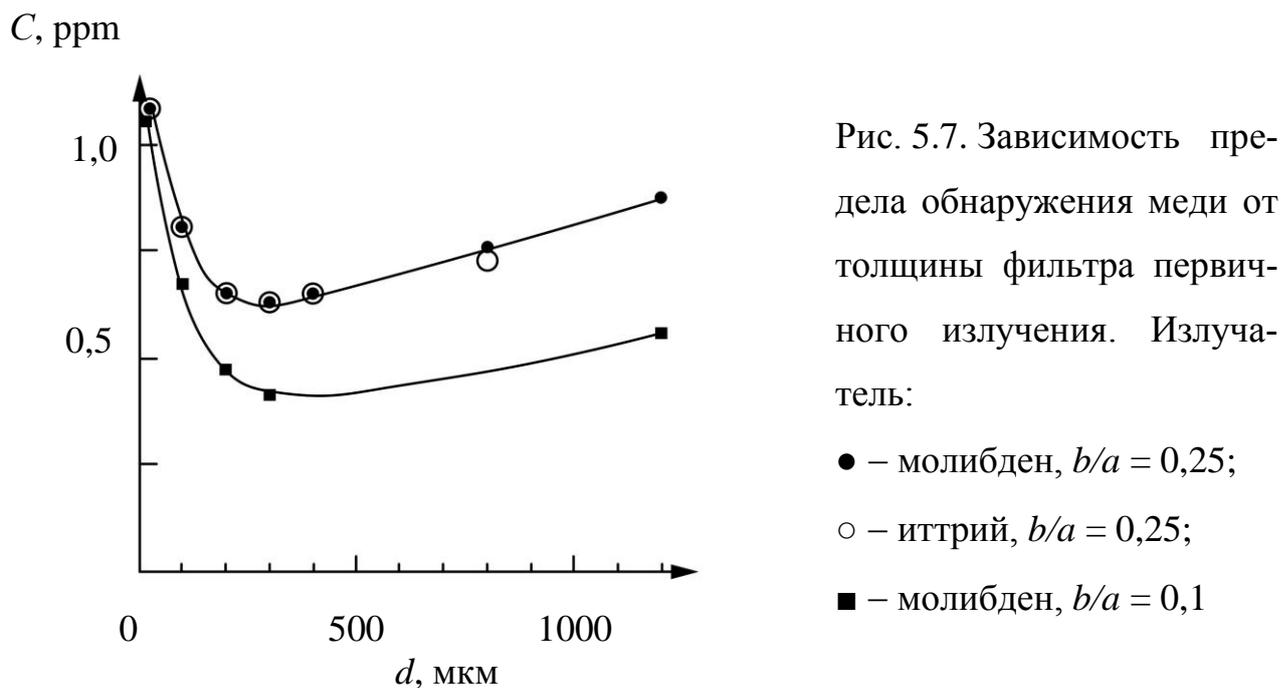


Таблица 5.2

Экспериментальные значения интенсивности комптоновского рассеяния, аналитических линий и фона под ними для стандартного образца РМ 23 водного раствора с содержанием примесей 20 ppm каждая;

C_{\min} – предел обнаружения, ppm

Линия Фильтр + переизлучатель	Комптон, 10^3	Se-K α			Zn-K α			Mn-K α		
		Линия, имп	Фон, имп	C_{\min} , ppm	Линия, имп	Фон, имп	C_{\min} , ppm	Линия, имп	Фон, имп	C_{\min} , ppm
SiO + Mo	68	1250	350	1,25	1050	200	1,00	250	100	4,0
Si 360 + Mo	54	965	150	0,90	850	65	0,62	200	55	3,07
Si 720 + Mo	48	600	95	1,16	600	50	0,77	175	50	3,39
Si 1080+Mo	38	550	75	1,09	550	40	0,74	150	50	4,24
SiO + Y	83	1600	450	1,11	1520	290	0,83	350	105	2,51
Si 360 + Y	62	1280	160	0,65	1190	82	0,49	250	60	2,45
Si 720 + Y	52	725	100	0,96	725	80	0,83	200	50	2,83
Si 1080 + Y	38	675	75	0,87	650	75	0,90	150	40	3,45

Таблица 5.3

Отношение b/a фона комптоновского рассеяния b к фону двойного рассеяния a спектра рентгеновской трубки под различными аналитическими линиями

Линия	Se-K α 11,2 кэВ	Zn-K α 8,63 кэВ	Mn-K α 5,89 кэВ
Переизлучатель	b/a	b/a	b/a
Молибден	0,63	0,58	3,0
Иттрий	0,57	0,87	3,2

молибденового излучателя: $\mu_F = 2,41 \text{ см}^2/\text{г}$, для иттриевого: $\mu_F = 3,16 \text{ см}^2/\text{г}$. По результатам измерения фона под линиями при четырех значениях толщины фильтра (0; 360; 720; 1080 мкм) для каждой аналитической линии из таблицы 5.2 вычислены значения a и b составляющих фона и их соотношение (таблица 5.3). В соответствии с таблицей 5.3 соотношение $b/a < 1$ характерно лишь для линий с энергией более 8 кэВ (Zn-K α , Se-K α), поэтому фильтрация может быть эффективна только в узком интервале энергий вблизи линии переизлучателя.

Обсудим повышение чувствительности анализа при фильтрации первичного излучения (таблица 5.2). Хотя при реализованном в нашей схеме соотношении $b/a \approx 0,6$ не удастся снизить C_{\min} более, чем на 70 %, налицо увеличение контрастности слабых сигналов в 3÷4 раза.

N, имп.

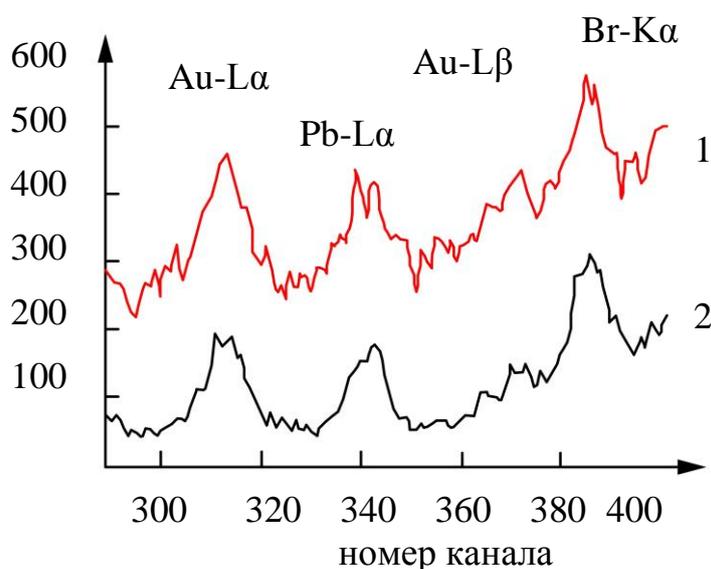


Рис. 5.9. Фрагмент спектра стандартного образца золота в ионообменной смоле:

1 – без фильтра, $C_{\min} = 2,1 \text{ ppm}$;
2 – с фильтром оптимальной толщины, $C_{\min} = 1,38 \text{ ppm}$

Для ответственных измерений можно добиться трехкратного повышения чувствительности анализа за счет увеличения экспозиции. Так, на фрагменте спектра следовых примесей золота в ионообменных смолах (рис. 5.9) соответствующая фильтрация (кривая 2) в схеме со вторичным излучателем обеспечила трехкратное увеличение контрастности по сравнению со схемой вторичного излучателя без фильтра (кривая 1). Значение предела обнаруже-

ния золота, рассчитанного для линии Au-L α по кривой 2, составляет 1,38 ppm, что соответствует чувствительности схемы Баркла с поляризованным излучением для таких объектов [33, 71, 99]. Переизлучатель – иттрий, фильтр – кремний. Экспозиция 600 с.

5.2. Контрастирование спектра с помощью двухслойного вторичного излучателя

Теория двухслойного вторичного излучателя подробно обсуждалась в пункте 2.5.4. Данный подраздел посвящен экспериментальным исследованиям. Согласно методике, мы исследовали спектр переизлучателя по спектру рассеяния аморфного углерода [113], установленного в качестве образца (рентгенооптическая схема приведена на рис. 2.4).

С ростом толщины верхнего слоя излучателя в спектре рассеяния образца из аморфного углерода возрастает доля линий титана, выходя на асимптотическое значение $\approx 0,37$ при $d \approx 100$ мкм (рис. 5.10). Это означает, что интенсивность флуоресценции легких элементов пробы, облученной таким излучателем, будет возрастать и достигнет наибольшего значения при $d = 100$ мкм. В то же время линия K α серебра, ослабленная верхним слоем излучателя, монотонно уменьшается, что приводит к снижению интенсивности линий в диапазоне $\lambda_{Ag} < \lambda < \lambda_{Ti}$. Таким образом, на двухслойном излучателе Ti/Ag удастся добиться значительного увеличения соотношения интенсивности линий легких элементов к интенсивности линий остальных элементов в спектре пробы. Действительно, применение двухслойного излучателя обеспечило увеличение интенсивности аналитических линий кремния, фосфора и серы в чугунах по сравнению с излучателем из серебра (рис. 5.11). Это позволило в 3÷4 раза повысить чувствительность анализа при определении содержания легких элементов.

В соответствии с нашими расчетами для переизлучателя Ti/Ag контрастность линии фосфора при его содержании в стали $C_p = 0,6\%$ мас должна

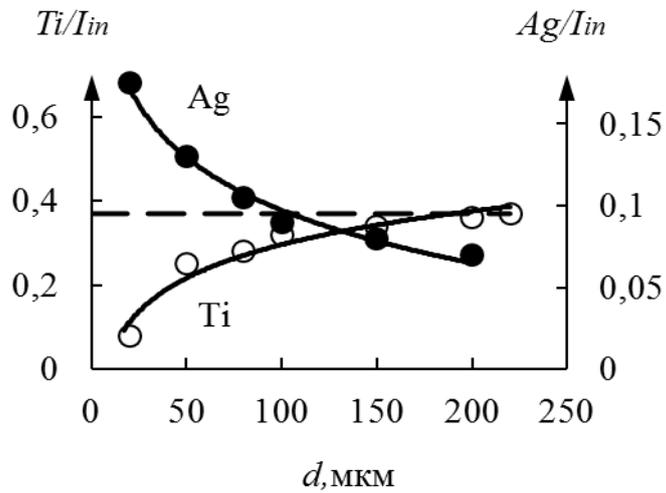


Рис. 5.10. Экспериментально измеренная доля линий $Ti-K\alpha$ и $Ag-K\alpha$ в спектре рассеяния аморфного углерода, облученного переизлучателем Ti/Ag с разной толщиной d покрытия из титана

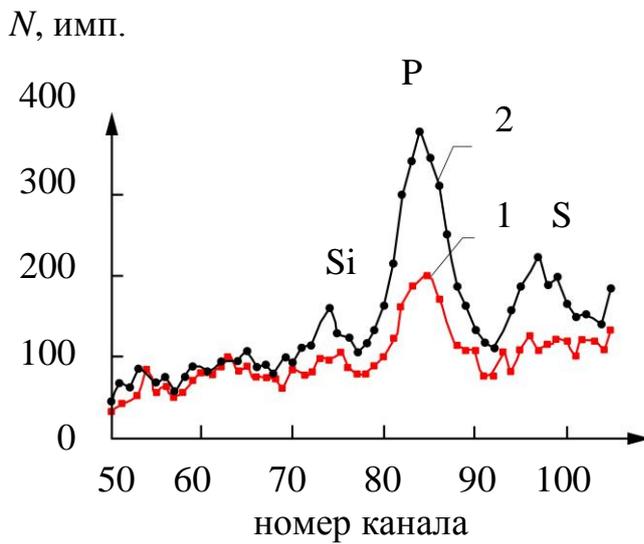


Рис. 5.11. Фрагмент спектра стандартного образца чугуна с линиями кремния, фосфора и серы; массовая доля этих элементов соответственно составляла: 0,3; 0,6 и 0,15% мас:

1– переизлучатель из серебра;
2– переизлучатель Ti/Ag

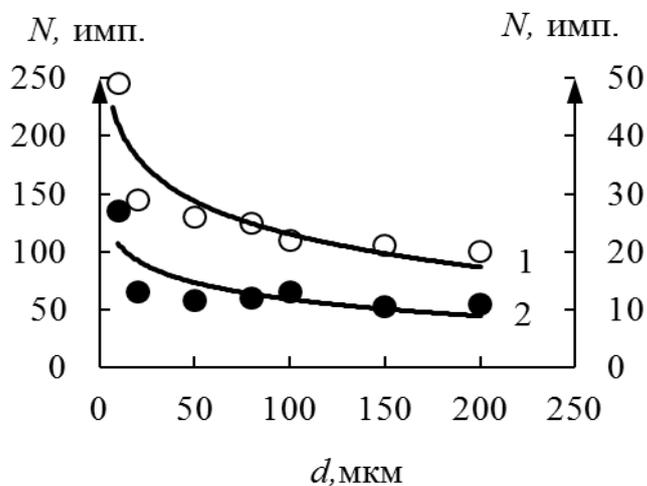


Рис. 5.12. Интенсивность фона рассеяния аморфным углеродом на длине волны $\lambda_{\phi 1} = 0,078 \text{ нм}$ (кривая 1) и $\lambda_{\phi 2} = 0,226 \text{ нм}$ (кривая 2) в зависимости от толщины d титанового покрытия для переизлучателя Ti/Ag .

составлять $K = 6,9$, что весьма близко к достигнутому экспериментальному значению $K = \frac{I_{\text{лин}} - I_{\phi}}{I_{\phi}} = \frac{(380 - 90)}{90} = 3,2$. Предел обнаружения по этим элементам на уровне $0,005 \div 0,01\%$ мас вполне достаточен для практических измерений чугунов и сталей.

Рассмотрим результаты измерения фона, рассеянного аморфным углеродом при $\lambda_{\phi 1} = 0,078$ нм, т.е. вблизи комптоновской линии подложки из серебра ($\lambda = 0,059$ нм), рис. 5.12, кривая 1, и при $\lambda_{\phi 2} = 0,226$ нм вблизи края поглощения титанового покрытия $\lambda_{\text{кTi}} = 0,25$ нм (рис. 5.12, кривая 2). Кривая 2 спадает до асимптотического значения уже при толщине покрытия 20 мкм, и дальнейшее увеличение толщины не приводит к снижению фона, но уменьшает выход флуоресцентного излучения Ag-K. Поэтому наибольшая контрастность линий с $\lambda < \lambda_{\text{кTi}}$ обеспечивается при $d \approx 20$ мкм. Фон при $\lambda = 0,078$ нм после быстрого падения на начальном участке кривой продолжает медленно спадать в диапазоне $d = 20 \div 200$ мкм. Такое различие в ходе кривых на рис. 5.12 подтверждает заключение об отсутствии единого оптимального значения d для всего диапазона длин волн.

Теоретические и экспериментальные исследования спектров рассеяния подтвердили вывод, что двухслойный переизлучатель по сравнению со стандартным однородным обеспечивает значительное снижение фона рассеяния и повышение контрастности линий флуоресцентного излучения в диапазоне длин волн между аналитической линией Ag-K α материала подложки и краем поглощения $\lambda_{\text{к}}$ материала покрытия из титана. Это повышает чувствительность анализа в указанном диапазоне. Мы полагаем, что многослойный вторичный излучатель, сочетающий функции излучателя и фильтра первичного излучения, обеспечивает ряд преимуществ при контрастировании спектра по сравнению с фильтрами первичного и вторичного излучений [48, 84].

Как и следовало ожидать, увеличение интенсивности аналитических линий спектра наблюдается для $\lambda > \lambda_{\text{Ti}}$, т.е. для линий легких элементов. Яр-

кие линии K -серии материала покрытия расположены достаточно близко к краям поглощения элементов третьего периода таблицы Менделеева и более эффективно возбуждают их, чем L -серия материала подложки из серебра. Это означает, что двухслойный излучатель значительно расширяет область длин волн эффективного возбуждения, а, следовательно, и высокочувствительного анализа. Решение задачи оптимизации толщины покрытия $d_{\text{опт}}(\lambda)$ зависит от длины волны. Например, для пары Ti/Ag $d_{\text{опт}}(\lambda)$ изменяется в 2,5 раза в диапазоне $\lambda_{\text{Ag}} < \lambda < \lambda_{\text{Ti}}$. Причем $d_{\text{опт}}(\lambda)$ обычно меньше толщины, которая обеспечивает асимптотическое значение интенсивности флуоресценции (для Ti/Ag $d_{\text{min}} \approx 100$ мкм). Поэтому практический выбор толщины покрытия осуществляется субъективно в зависимости от степени важности контрастирования одного или другого диапазона длин волн.

5.3. Применение комплексного вторичного излучателя для определения содержания легких элементов в системах с тяжелым наполнителем

В предыдущих разделах мы обсуждали контрастирование аналитического спектра в диапазоне химических элементов, которые сравнительно эффективно возбуждались флуоресцентным излучением вторичной мишени, и основная задача заключалась в том, чтобы, применяя один переизлучатель, анализировать содержание максимального количества примесей. Однако существуют аналитические задачи, которые, в принципе, не решаются средствами РФА без существенного усложнения конструкции спектрометра: в первую очередь, вакуумирования [29, 114, 115]. Речь идет об анализе содержания примесей легких элементов, у которых интенсивность рентгеновской флуоресценции резко падает с уменьшением атомного номера из-за уменьшения выхода флуоресценции, увеличения поглощения в основе материала и в воздушном промежутке объема спектрометра [30-35]. Альтернативой флуоресцентному анализу может служить количественный фазовый анализ, в ко-

тором определение легких элементов производится по массовой доле соответствующих им кристаллографических фаз [37-39, 116-118]. Каждая фаза дает структурные отражения, отвечающие свойственному ей набору межплоскостных расстояний d_{hkl} . В соответствии с уравнением Вульфа-Брэгга $2d \sin \theta = \lambda$ [42, 57] можно так подобрать длину волны зондирующего излучения и угол рассеяния θ , чтобы получить с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра структурные отражения в тех участках спектра флуоресценции, где нет аналитических линий анализируемого материала. Совместный анализ в одном спектре интенсивности линий флуоресценции и структурных отражений [116, 119] позволяет не только расширить диапазон измерения легких элементов, но и получить информацию о структуре объекта.

Наглядным примером такого анализа служит определение легких элементов в низколегированных сталях, в которых легкие элементы: алюминий, кремний, фосфор и серу, а также и все остальные примеси, можно определять по интенсивности линий флуоресценции, а содержание углерода – по структурным отражениям цементита Fe_3C [114, 115, 121, 126]. Определение углерода по количеству цементита возможно для низколегированных сталей, которые содержат две основные фазы: α -Fe и цементит. Ввиду чрезвычайно низкой растворимости углерода в α -Fe (~0,002 %мас) весь углерод находится в цементите [117], так что его содержание C_c в материале пробы может быть найдено по количеству цементита C_{Fe_3C} по формуле:

$$C_c = 0,068 C_{Fe_3C}, \% \text{мас},$$

где 0,068 – коэффициент пересчета, определяющий количество углерода в молекуле Fe_3C . Обратим внимание на очень высокую чувствительность такого определения. Действительно, изменению интенсивности структурных отражений цементита на 1%, которое легко выявляется экспериментально, соответствует изменение содержания углерода на 0,068%. Следовательно, пре-

цизионные измерения интенсивности вполне могут обеспечить точность измерения углерода $0,01 \div 0,02$ %мас, характерную для современных методов. Другими словами, нами предлагается рентгеновский метод определения легких элементов по «совокупному» спектру рентгеновской флуоресценции и дифракции.

Объектами исследования служили Государственные стандартные образцы состава материалов:

1. Комплект 127 углеродистых сталей №195-724209-72 по Гос. реестру;
2. Комплект 138а углеродистых сталей №491-78-495-78 по Гос. реестру;
3. Комплект 154 углеродистых сталей №1425-78-1432-78 по Гос. реестру;
4. Комплект 53 для спектрального анализа углеродистых сталей;
5. Комплект ГСО 2717-93П-2721-93П углеродистых сталей (комплект СО УГ17-УГ21);
6. Комплект ГСО 2482-93П-2487-93П чугуна передельного (комплект СО ЧГ1-ЧГ6);
7. Комплект 130 легированных конструкционных сталей №827-76-840-76 по Государственному реестру;
8. Комплект 63 латуни
9. Комплект СО1-СО12 алюминиевых сплавов.

Измерение рентгеновских спектров проводили на энерго-дисперсионном спектрометре «Спрут» (производства АО «Укррентген», Украина) с SDD детектором X-123 (фирма Amptek, США). Прибор оснащен комплексным вторичным излучателем, рассчитанным и оптимизированным по формулам, рассмотренным в Разделе 2. Рентгенооптическая схема прибора представлена на рис. 5.13. Трубка с анодом прострельного типа из серебра освещает обе части вторичного излучателя, изготовленные из слоев различных материалов: KCl и Sc. Флуоресцентное излучение от обеих частей, а также рассеянный ими спектр трубки проходят через ножевую щель и попадают на поверхность образца. На детекторе наблюдается рассеяние линий

переизлучателя, двойное рассеяние первичного спектра и флуоресцентное излучение атомов образца, которое проходит через коллиматор и одновременно регистрируется детектором как единый спектр.

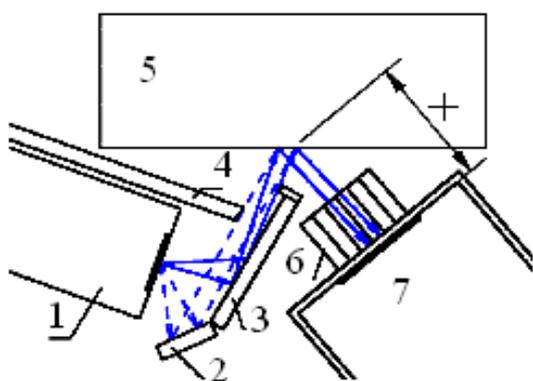


Рис. 5.13. Рентгенооптическая схема установки: 1 – рентгеновская трубка; 2 и 3 – вторичный излучатель; 4 – ножевая щель; 5 – образец; 6 – коллиматор; 7 – детектор. Расстояние от образца до окна детектора 5,3 мм

Коллимационная система обеспечивает пропускание в детектор рассеянного образцом излучения $K\text{-}K\alpha$ в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 106 \pm 5^\circ$, а $\text{Sc-}K\alpha$ - в диапазоне $2\theta = 116 \pm 5^\circ$, что соответствует структурным отражениям цементита в двух диапазонах: $d = 0,22 \div 0,24$ нм и $d = 0,169 \div 0,189$ нм, в которых находятся сильные отражения Fe_3C , и не содержится линий основной фазы $\alpha\text{-Fe}$ с ОЦК-решеткой. Остаточная γ -фаза (аустенит) дает сильное структурное отражение с $d = 0,18$ нм, но не имеет отражений в первом диапазоне. Поэтому появление γ -фазы в образце легко контролируется по соотношению интенсивности сигналов в этих двух диапазонах. Сложная коллимационная система спектрометра, которая не применялась ранее в приборах РФА, обеспечивает возможность уменьшения расстояния «образец-окно детектора» до 5 мм без существенной потери контрастности спектра. Минимальный путь по воздуху обеспечивает возможность регистрации линий легких элементов без вакуумирования и заполнения рабочего объема легким газом. Реальное расстояние от образца до детектора определяли по соотношению интегральных интенсивностей линий $\text{Mg-}K\alpha$ и $\text{Si-}K\alpha$ однокомпонентных эталонов с помощью эмпирической формулы, полученной путем измерений в вакууме и на воздухе при одинаковых условиях возбуждения. Это расстояние

составило 5,3 мм. На фрагменте спектра СО магниевого чугуна с содержанием магния 0,14 %мас и алюминия 0,2 %мас (рис. 5.14) отчетливо наблюдаются линии флуоресценции этих элементов, что свидетельствует о возможности количественного измерения их интенсивности без вакуумирования. В участках спектра, свободных от линий флуоресценции, наблюдаются сильные пики структурных отражений $Sc-K\alpha$, $K-K\alpha$, $Cl-K\alpha$ переизлучателя. Структурные отражения $K-K\alpha$ и $Sc-K\alpha$ от цементита соответствуют диапазонам $d = 0,22 \div 0,24$ нм и $d = 0,169 \div 0,189$ нм. Очевидно, что по этим пикам можно с большой точностью проводить количественный рентгенофазовый анализ на содержание цементита Fe_3C . Остановимся на экспериментальных данных, полученных по интенсивности флуоресценции легких элементов в некоторых категориях материалов (таблица 5.4).

По достигнутым значениям пределов обнаружения за 300 с воздушный прибор с маломощной трубкой вполне соответствует стационарным вакуумным анализаторам большой мощности и при этом превосходит их в удобстве и экспрессности измерений. Особенно эти преимущества проявляются при измерениях порошковых и жидких проб. Принципиальным отличием предложенной схемы от всех существующих на сегодняшний день является то, что она обеспечивает количественный анализ легких элементов по структурным отражениям соответствующих фаз. Таким образом, мы заменяем определение углерода по спектру флуоресценции количественным фазовым анализом цементита. Настройка коллимационной системы на выбранные два спектральных диапазона с отражениями цементита обеспечила высокую чувствительность его определения.

Действительно, в структурном диапазоне спектра отчетливо проявляется высокая чувствительность структурных отражений цементита к изменению содержания углерода в стали: интенсивность рассеянной линии $Sc-K\alpha$ (диапазон 2) для образцов стали с содержанием углерода 0,053 %мас и 1,4 %мас различается в 2,5 раза, а линии $K-K\alpha$ (диапазон 1) – в 1,5 раза.

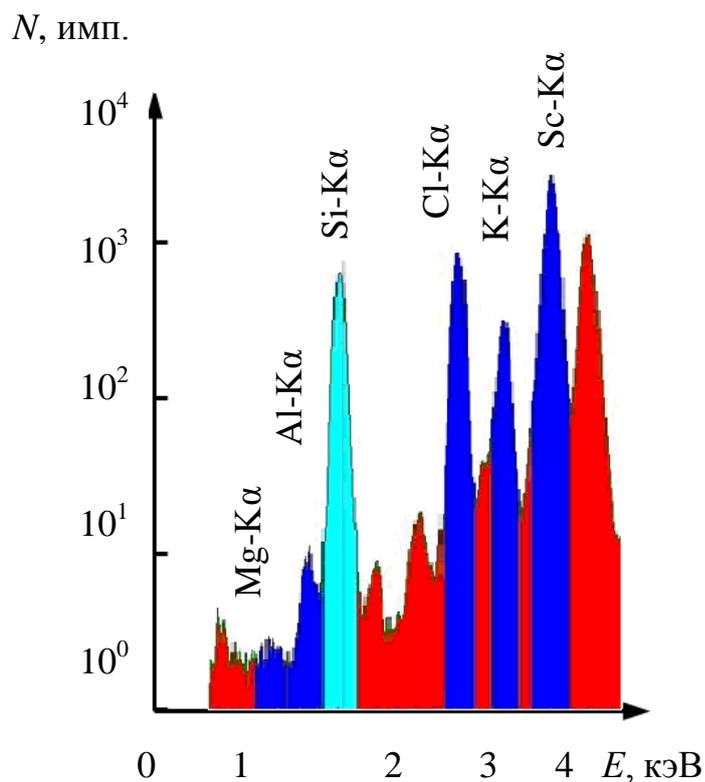


Рис 5.14. Фрагмент экспериментального спектра магниевого чугуна с содержанием магния 0,14 %мас, алюминия 0,2 %мас, кремния 1,6 %мас, углерода 3,2 %мас; масштаб по интенсивности – логарифмический

Таблица 5.4

Интенсивность фона I_{ϕ} , имп, концентрационная чувствительность $\frac{\partial I}{\partial C}$, имп/%мас, и предел обнаружения C_{\min} , %мас, легких элементов для некоторых категорий материалов (время накопления спектра 300 с)

Элемент	Сталь, чугун			Латунь, бронза			Сплавы алюминия		
	I_{ϕ}	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}, \% \text{ мас}$	I_{ϕ}	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}, \% \text{ мас}$	I_{ϕ}	$\frac{\partial I}{\partial C}$	$C_{\min}, \% \text{ мас}$
S	720	23010	0.0035						
P	570	12440	0.0057	350	5940	0.0094			
Si	670	3290	0.024	670	5335	0.0146	1370	4385	0.025
Al	680	1465	0.053	1050	2420	0.040			
Mg	580	645	0.112				1730	2240	0.056

Такая чувствительность обеспечивает низкий предел обнаружения и высокую точность определения содержания углерода экспресс-методом при измерениях по градуировочным функциям.

Экспериментально получен для комплекта ГСО 127 серии фоновый сигнал $I_{\phi} = 2900$ имп при концентрационной чувствительности равной 7368 имп/%мас и пределе обнаружения $C_{\min} = 0,0312$ %мас углерода при времени накопления спектра 120 с. Определение углерода в образцах 127 по калибровочной функции, построенной только по образцам этой серии характеризуется стандартным отклонением $S = 0,025$ %мас. Применимость измерений углерода по структурным отражениям цементита для стандартных образцов других серий иллюстрируется данными таблицы 5.5.

Таблица 5.5

Величина систематической ошибки ΔC и стандартное отклонение S при измерениях ГСО различных комплектов по калибровочной функции 127 комплекта

№ комплекта	Количество образцов	ΔC , %мас	S , %мас
138	5	-0.0464	0.028
154	8	+0.020	0.032
УГ	5	-0.0083	0.035
53	5	-0.021	0.038

Как и следовало ожидать, результаты измерений других серий ГСО характеризуются не только более высоким стандартным отклонением, но и содержат небольшую систематическую ошибку. Формулы для расчета приведены ниже:

$$\Delta C = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (C_{\text{изм}} - C_{\text{наст}}), \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (C_{\text{изм}}^2 - (C_{\text{наст}} - \Delta C)^2)}{n-1}},$$

где $C_{\text{изм}}$ и $C_{\text{пасп}}$ – соответственно, измеренное и паспортное значения пределов обнаружения.

Если при измерениях по «собственной» калибровочной функции, получаемая точность 0,025 % масс вполне соответствует точности известных методов определения углерода, то при измерениях по «чужой» калибровочной функции необходимо учитывать систематическую ошибку.

На рис. 5.15 приведена градуировочная функция для измерения углерода по интенсивности линии Sc-K α ($d = 0,169 \div 0,189$ нм), построенная в диапазоне 0,053 \div 1,4 % мас по стандартным образцам 127 серии и дополненная для расширения диапазона до 1,83 % мас тремя образцами из других серий. Несмотря на такое расширение калибровки, величина стандартного отклонения возросла незначительно – от 0,025 до 0,037 % мас и вполне пригодна для измерений в этом расширенном диапазоне. С трудностями мы столкнулись при анализе легированных конструкционных сталей серии 130, в которых содержание основных примесей достигает нескольких процентов: Ni, 4,4 % мас; Cr, 1,99 % мас; Mn, 1,87 % мас; W, 1,39 % мас и т.д.

Калибровочная функция по структурным отражениям в диапазоне $d = 0,169 \div 0,189$ нм для этой серии вообще не получается, вероятно, из-за наложения отражений от многокомпонентных фаз. Однако по диапазону $d = 0,22 \div 0,24$ нм (линия K-K α) удается получить приемлемую калибровку с величиной стандартного отклонения $S = 0,06$ % мас, что достаточно для предварительных экспрессных измерений для данной категории материала.

Таким образом, без вакуумирования образца и каналов спектрометра возможен экспресс-анализ легких элементов от магния с пределом обнаружения на уровне $\sim 0,01$ % мас. Определение более легких элементов, например, углерода в сталях, может быть выполнено по структурным отражениям соответствующих фаз, расположенных в свободных от аналитических линий участках рентгенофлуоресцентного спектра.

Алгоритм реализации метода заключается в следующем. По таблицам

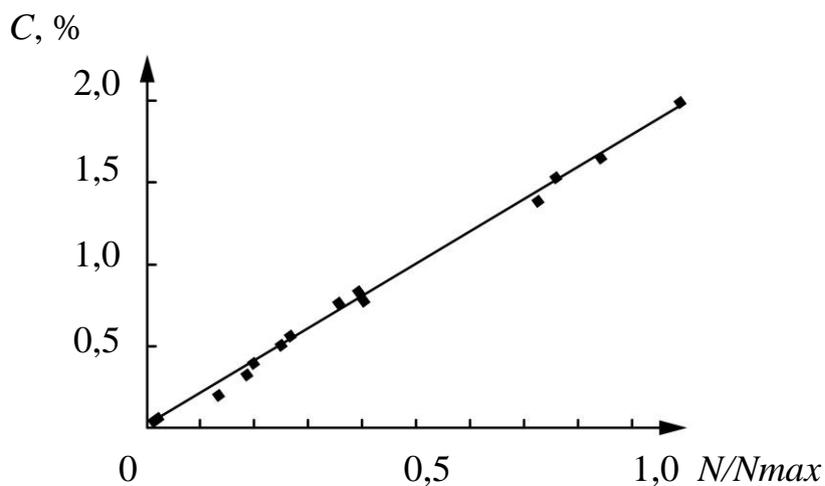


Рис. 5.15. Градуировочная функция для измерения углерода в низколегированных сталях по структурным отражениям цемента

Таблица 5.6

**Предел измерения легких примесей в сталях для РФА
спектрометров**

Элемент	Портативный анализатор (воздушный), %мас.	Вакуумные приборы Rigaku, ARL, %мас. [127]
Mg	0,12	0,05÷0,08
Al	0,077	0,03÷0,05
Si	0,034	0,01÷0,02
P	0,0083	0,002÷0,004
S	0,0035	0,002÷0,003
C	0,032*	0,2÷0,3

*по структурным отражениям

межплоскостных расстояний основных кристаллографических фаз находят диапазоны d , нм, в которых присутствуют сильные отражения интересующей фазы и отсутствуют отражения других фаз. Так, для квазибинарной системы $\text{Fe}_3\text{C} - \alpha\text{-Fe}$ есть два диапазона: $d = 0,22 \div 0,24$ нм и $d = 0,169 \div 0,189$ нм, в которых есть отражения Fe_3C и нет отражений $\alpha\text{-Fe}$. Далее, пользуясь уравнением Вульфа-Брэгга, рассчитывают для каждого диапазона длину волны линии переизлучателя, угол рассеяния этой линии образцом и угловую расходимость коллимационного устройства для получения заданного диапазона межплоскостных расстояний d . Соответствующие отражения должны располагаться в тех участках спектра флуоресценции, где нет аналитических линий элементов образца.

Юстировку проводят по эталонным веществам, которые имеют структурные отражения вблизи краев заданного интервала d . Таким образом может быть осуществлена настройка на одну или несколько интересующих фаз в смесях, минералах, породах и т.д., и их количественный фазовый анализ может производиться совместно с РФА по одному спектру.

На основе этого принципа нам удалось создать портативный воздушный рентгеновский анализатор (мощность трубки 5 Вт). Его аналитические возможности сравнимы с аналогичными характеристиками импортных вакуумных спектрометров (таблица 5.6). [46, 47, 60]

5.4. Экспериментальное исследование характеристик двухступенчатой флуоресцентной линзы

5.4.1. Рентгенооптическая схема и экспериментальная диаграмма направленности

Поскольку снижение фонового сигнала в рентгенооптической схеме со вторичной мишенью происходит за счет многократного рассеяния сплошного спектра, логично было бы снабдить схему дополнительным последовательным вторичным излучателем [120, 122]. Это, безусловно, приведет к потере

светосилы, однако можно так подобрать материалы анода трубки, первого и второго флуоресцентного излучателя, чтобы интенсивность излучения, возбуждающего флуоресценцию анализируемых элементов, была бы максимальной. Мы предлагаем оригинальную конструкцию (двойная линза), которая легко монтируется (надевается) на носик рентгеновской трубки и не требует дополнительной юстировки (после фиксации узлов линзы). Схема устройства приведена на рис. 5.16.

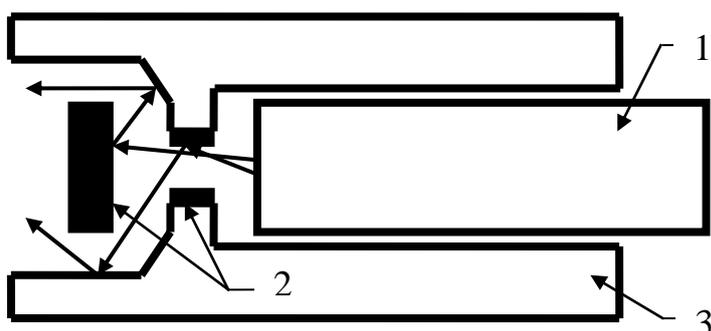


Рис. 5.16 Схема двухступенчатого вторичного излучателя Mo+Cu. 1 – рентгеновская трубка; 2 – первая ступень переизлучателя; 3 – вторая ступень переизлучателя

Первичное излучение трубки (БС-22 прострельного типа с серебряным анодом), попадая на первую ступень излучателя (материал Mo), вызывает в нем флуоресцентное излучение, при этом часть энергии спектра рассеивается, создавая широкополосный фон. Флуоресцентное излучение (рассматривается Mo-K α) и фон попадает на корпус устройства (материал Cu), который служит второй ступенью излучателя. Таким образом, спектр исследуемого двухступенчатого переизлучателя должен представлять собой суперпозицию линий флуоресценции меди, линий флуоресценции молибдена, рассеянных на второй ступени излучателя, а также дважды рассеянного сплошного спектра трубки, создающего фон (рис. 5.18).

Исследование устройства началось с изучения диаграммы направленности. Интенсивность аналитической линии Cu-K α измерялась через каждые 5 град., в диапазоне углов от -70 град. до 70 град., расстояние до детектора 40 мм. Диаграмма имеет полуширину около 70° градусов (рис. 5.17), что

меньше чем у используемого источника первичного излучения (трубки БС-22).

Смещение на 5 градусов оси диаграммы относительно геометрической оси устройства может быть связано с неидеальной сборкой миниатюрных узлов устройства и в дальнейшем не учитывается. Юстировка устройства, обеспечивающая чистоту и контрастность выходящего спектра, осуществляется путем микрометрических подач первой ступени переизлучателя (рис 5.16, поз. 2).

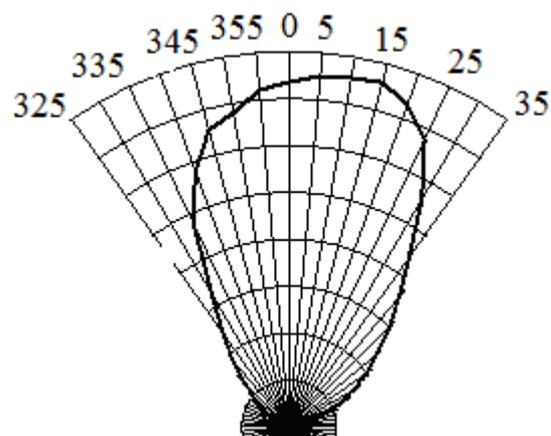


Рис. 5.17. Диаграмма направленности двухступенчатого вторичного излучателя

5.4.2. Оценка пределов обнаружения и перспективы применения линзы в высокоинтенсивных пучках рентгеновских лучей

Измерение спектра двойной линзы проводилось без образца (устройство направлено непосредственно на детектор). Регистрация спектра проводилась при экспозиции 300 с и напряжении на трубке 30 кВ. Экспериментальные данные сравнивались с фоном двухступенчатого (Mo+Cu) и одинарного (Cu) вторичных излучателей, которые были рассчитаны теоретически. Нормировка осуществлялась по пиковой интенсивности линии Cu. Для удобства одновременного отображения аналитической линии и фона, полученный спектр приводится в логарифмическом масштабе рис. 5.18. На этом же рисунке показаны результаты теоретических расчетов. Как и предполагалось, основными линиями являются аналитическая линия меди (интенсивность 148 имп/с) и рассеянная линия молибдена. Численные значения фона и расчет контрастности экспериментального спектра в области энергий меньших, чем энергия аналитической линии меди, приведены в таблице 5.7. В спектре наблюдаются линии $K\alpha$ и $K\beta$ флуоресценции молибдена (первая ступень),

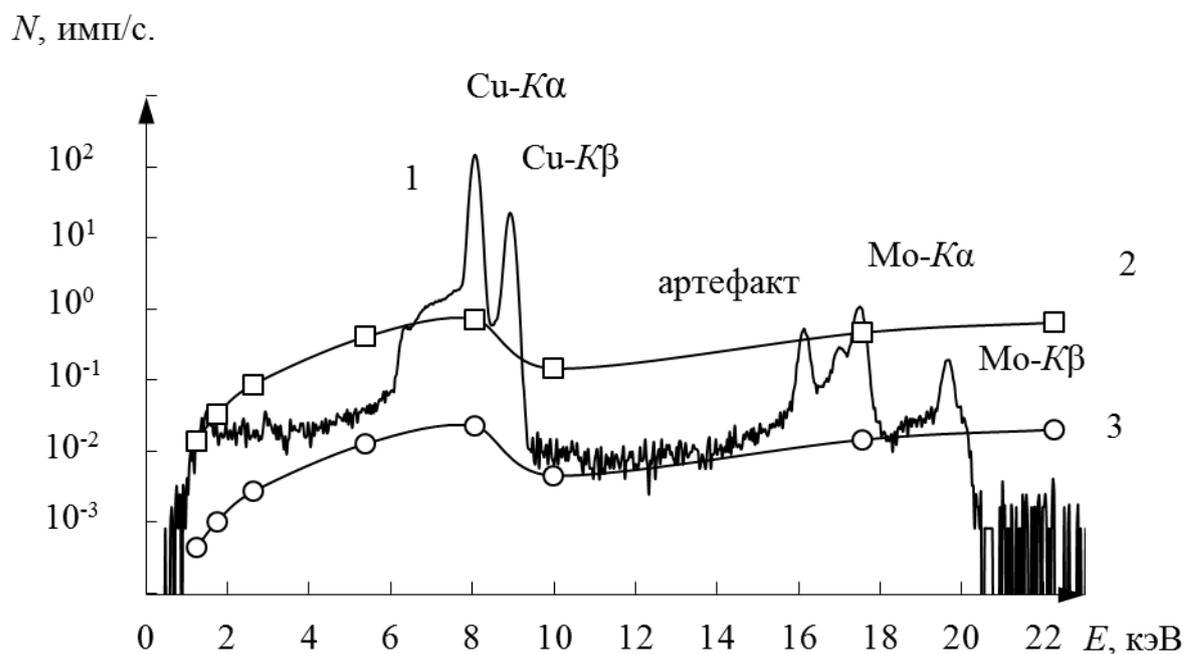


Рис. 5.18. 1 – спектр излучателя Mo+Cu (эксперимент); 2 – фон излучателя Cu (расчет); 3 – фон излучателя Mo+Cu (расчет)

Таблица 5.7

Сравнение результатов теоретических расчетов спектра одинарного (Cu) и двухступенчатого (Mo+Cu) излучателей с экспериментальными данными

E , кэВ	элемент	канал	Двойной	одинарный	эксперимент	контрастность
2,29 А	Cr	703	0,012797	0,409368	0,039916	3,726
4,72 А	Cl	341	0,002724	0,087145	0,016903	8,800
7,11 А	Si	226	0,001018	0,032570	0,020190	7,367
9,87 А	Mg	162	0,000441	0,014121	0,015496	9,599

рассеянные на второй ступени излучателя, линии $K\alpha$ и $K\beta$ второй ступени (медь), суммарный артефактный пик меди [24, 45] и дважды рассеянный фон сплошного спектра рентгеновской трубки. Контрастность спектра двухступенчатого вторичного излучателя в $20\div 50$ раз выше, чем у обычного одноступенчатого. Экспериментально доступные фоновые характеристики близки к расчетным для модели двухступенчатого излучателя (рис. 5.15, кр. 3) и значительно лучше, чем у одноступенчатого (рис. 5.15, кр. 2). Это означает, что чувствительность анализа состава образцов с помощью двухступенчатого излучателя может быть на полтора порядка выше.

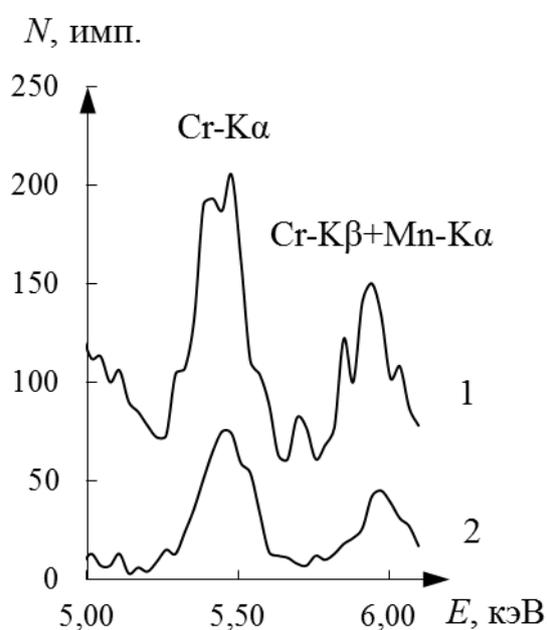


Рис. 5.19. Фрагмент спектра стандартного образца алюминиевого сплава (CO1 AL)

Преимущества двухступенчатого излучателя при измерении следовых примесей видны на фрагменте спектра стандартного образца алюминиевого сплава с содержанием хрома 13 ppm (рис. 5.19). Схема с фильтрацией первичного излучения [48, 98] обеспечивает контрастность линии $Cr K < 2$ (рис. 5.19, кр. 1), с одноступенчатым излучателем из Cu : $K \approx 7$ (на рисунке не приведено), а с двухступенчатым излучателем: $K > 12$ (рис. 5.19, кр. 2). Это означает, что чувствительность анализа Cr в алюминиевых сплавах в схеме с двухступенчатым излучателем, по крайней мере, в 6 раз выше, чем в стандартной.

Выводы к разделу 5

1. Оптимизация классической рентгенооптической схемы «вторичная мишень + фильтр первичного излучения» позволила снизить предел обнаружения золота в ионообменной смоле до 1 ppm что не уступает реализуемой

чувствительности в сложной схеме Баркла с поляризованным излучением. Экспериментально достигнут предел обнаружения примесей в водных растворах на уровне 0,3 ppm.

2. Для повышения контрастности спектра в широком диапазоне химических элементов предлагается применение двухслойного переизлучателя с аналитическими линиями λ_1 и λ_2 . Такой излучатель по сравнению с однородным (λ_2) обеспечивает повышение чувствительности анализа в области легких элементов за счет эффективного возбуждения флуоресценции излучением с длиной волны λ_1 (3-4 раза), а в области тяжелых элементов – за счет снижения фона рассеяния (2-3 раза).

3. Для определения содержания легких примесей в тяжелой матрице предлагается проводить экспресс анализ по совмещенным спектрам рентгеновской флуоресценции и дифракции. Высокая контрастность в области легких элементов обусловлена дополнительным возбуждением флуоресценции легкой областью первичного спектра. Определение более легких элементов возможно по структурным отражениям соответствующих фаз. Для низколегированных сталей доказана возможность экспресс-анализа углерода по структурным отражениям цементита с точностью 0,025 % мас.

4. Дальнейшее повышение контрастности спектров возможно за счет второй ступени излучателя. Двухступенчатый вторичный излучатель позволяет получить 20÷50-кратное увеличение контрастности выходящего спектра по сравнению с одноступенчатым.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена проблема контрастирования спектра рентгеновской флуоресценции путем фильтрации первичного излучения и применения комплексных вторичных излучателей. Теоретически рассчитаны и экспериментально реализованы рентгенооптические схемы энерго-дисперсионного анализа на основе Si-pin и SDD – детекторов, обеспечивающие рекордную для РФА чувствительность на уровне $0,1 \div 1$ ppm даже на базе рентгеновских трубок мощностью < 10 Вт без вакуумирования пробы.

2. Разработан алгоритм расчета рентгенооптических схем, основанный на применении к исходному спектру рентгеновской трубки – источника первичного излучения – операторов фильтрации, флуоресценции и рассеяния. Получены аналитические выражения в квадратурах для оптимизации схемы по толщине и материалу вторичного излучателя и фильтра (материалы, количество и толщина слоев, последовательность ступеней).

3. С помощью разработанного алгоритма была оптимизирована классическая схема «фильтр первичного излучения + вторичная мишень и исследованы ее аналитические возможности. Достигнута рекордная для РФА чувствительность $C_{\min} = 0,3 \div 0,7$ ppm в следовых примесей в водных растворах в диапазоне $Z = 24$ (Cr) до $Z = 29$ (Cu) . Для золота в ионообменной смоле полученное значение $C_{\min} = 0,95$ ppm , равняется лучшим достижением схемы Баркла. Экспериментально установлена ширина области ($\Delta Z = 8$) эффективного возбуждения флуоресценции химических элементов образца с атомным номером Z , которая возбуждается линией однородной вторичной мишени.

4. Для расширения области контрастирования ($\Delta Z > 8$) теоретически смоделирована и экспериментально реализована схема двухслойного вторичного излучателя. Доказано, что верхний слой сочетает в себе функции излучателя для дополнительного возбуждения флуоресценции легких элементов и фильтра для снижения фона в области аналитических линий средних

элементов. Флуоресценция тяжелых элементов эффективно возбуждается нижним слоем. Таким образом, в области легких и тяжелых элементов контрастирование происходит за счет высокой интенсивности аналитического сигнала, а в области средних элементов благодаря низкому фону. Теоретически и экспериментально решена задача оптимизации толщины слоя для двухслойного излучателя Ti/Ag. Схема предназначена для анализа примесей в легкой матрице.

5. Для анализа примесей в тяжелой матрице впервые разработан и применен комплексный монохроматор – переизлучатель на основе монокристалла (002) KCl и двухслойного вторичного излучателя Sc/Nb для получения общего спектра рентгеновской флуоресценции и дифракции. Возбуждение флуоресценции легких элементов осуществляется монохроматическими линиями калия хлора и скандия, средних и тяжелых - линией ниобия. Поскольку тяжелая матрица активно поглощает аналитический сигнал, в схеме предусмотрено дополнительное возбуждение флуоресценции легких элементов первичным спектром трубки, а именно, линией Ag - L_{α} , которая отражается от кристаллографических плоскостей монокристалла (002) KCl. Этим обеспечивается двукратное повышение интенсивности линий легких элементов от Mg ($Z = 12$) до P ($Z = 15$) в образцах черных металлов по сравнению с результатами для флуоресцентного переизлучателя из скандия. Настройка с углами рассеяния позволяет производить измерение углерода в черных металлах по структурным отражениям цементита, а других элементов – по аналитическим линиям флуоресценции. На основе этого устройства создан портативный рентгеновский анализатор черных металлов (мощность трубки 5 Вт).

6. Дальнейшее контрастирование спектров рентгеновской флуоресценции возможно за счет дополнительной ступени переизлучателя. Впервые разработана и исследована цилиндрическая рентгеновская линза на основе двухступенчатого флуоресцентного переизлучателя. Линза позволяет полу-

чить контрастность спектров на 2 порядка выше, чем в стандартной схеме РФА. Ширина диаграммы направленности линзы $\leq 70^\circ$, что позволяет применять прибор для преобразования с КПД $\sim 1\%$ пучков от точечных источников большой яркости, которые имеют широкое расхождение.

7. Предложена метрология РФА - измерений в нанограмного диапазона массы. Разработаны и исследованы высокостабильные стандартные образцы массы на основе пленок кобальта атомного диапазона толщины на сверхгладкой подложке. Предложена и экспериментально реализована аттестация их метрологических характеристик: 1 - методом рентгеновской рефлектометрии путем измерения интенсивности осцилляций рентгеновского коэффициента отражения, 2- по интенсивности флуоресценции материалов пленки и подложки. Стандартные образцы позволяют методом градуировочной функции проводить измерения массы следовых примесей кобальта в диапазоне от 1 нг до 3800 нг. Точность измерения массы в диапазоне от 1 до 17 нг не хуже 1 нг, а в диапазоне от 17 до 3800 нг – не хуже 8 нг.

8. Разработанные методы контрастирования могут служить основой для создания нового поколения портативной рентгеновской аппаратуры обладающей предельной для рентгенофлуоресцентного анализа чувствительностью.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Handbook of x-Ray Spectrometry / Second Edition, Revised and Expanded / editors Van Grieken E., Markowicz A. - N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 2001.
2. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis / editors Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. - Berlin: Springer Verlag, 2006.
3. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А.Блохин. - М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1957.
4. Henke B. L. X-ray interactions: photo-absorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30000$ eV, $Z=1-92$ / B. L. Henke, E. M. Gullikson, J C. Davis // Atomic Data and Nuclear Data Tables, 1993. – Vol. 54. – P. 181-343.
5. Frank R. Feret Spectral interference in x-ray fluorescence analysis of common materials / Frank R. Feret and Hafida Hamouche, Yves Boissonneault // International Centre for Diffraction Data 2003, Advances in X-ray Analysis, 2003. – Vol. 46.
6. P. Van Espen ED-XRF spectrum evaluation and quantitative analysis using multivariate and nonlinear techniques / P. Van Espen, P. Lemberge // International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, 2000. – Vol. 43.
7. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова. - М.: Химия, 1986. – С. 206.
8. Структурные и фазовые превращения в нанопериодных многослойных рентгеновских зеркалах на основе кремния и углерода / Е.А. Бугаев, Н.Н. Гальцов, Е.Н. Зубарев и др. // Нанокристаллические материалы, 1998. – С. 126-140.
9. Status of X-ray mirror optics at the Siberian SR Centre / N.J. Chkhalo, M.V. Fedorchenko, N.V. Kovalenko, E.B. Kruglyak // Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res, 1995. – A.359. – P. 121-126.

10. Nanoscale Co/C multilayers for “carbon window” Schwarzschild objective / Ye. A. Bugayev, A. Yu. Devizenko, E. N. Zubarev, V. V. Kondratenko // *Functional Materials*, 2007. – Vol.14, No.4. – P. 573-579.
11. Межслоевое взаимодействие и структурно-фазовые превращения в многослойной пленочной системе Co/C *Металлофиз. новейшие технол. / Е.А. Бугаев, А.Ю. Девизенко, Е.Н. Зубарев и др. // Metallofiz. Noveishie Tehhnol*, 2008. – Т. 30, № 11. – P. 1533-1545.
12. Структура слоев кобальта в многослойной композиции Co/C / Е.Бугаев, Б.Авраменко, Е.Зубарев и др. - Сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике».–Харьков, 2003. – С. 212-217.
13. Spiller E. *Soft X-ray Optics / E. Spiller // SPIE, Bellingham, Washington, 1994.*
14. Nanoscale Co/C multilayers for "carbon window" Schwarzschild objective // Ye.A. Bugaev, A.Yu. Devizenko, E.N. Zubarev, V.V. Kondratenko // *Functional Materials*, 2007. – №14, (4). – P. 573-579.
15. Рентгеновская микроскопия в области «углеродного окна» с использованием многослойной оптики и лазерно-плазменного источника // И.А. Артюхов, А.В.Виноградов, Е.А. Бугаев и др. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, 2009. – №136. – С. 1009.
16. Spiller E. Multilayer x-ray mirrors: Interfacial roughness, scattering, and image quality / E. Spiller, D. Stearns, M. Krumrey // *J. Appl. Phys.*, 1993. – Vol.74. – P. 107-122.
17. *X-Ray Optics and Surface Science / I.F. Mikhailov, S.S. Borisova, L.P. Fomina et al // SPIE, 1995. – 2453. – С. 186.*
18. Thickness measurement of semiconductor thin films by energy dispersive x-ray fluorescence benchtop instrumentation: application to gan epilayers grown by molecular beam epitaxy / Queralt I., Ibañez J., Marguí E., Pujol J. - *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010. – Т. 65. № 7. – С. 583-586.

19. Sitko R. Quantitative x-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': difficulties and possibilities / Sitko R // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009. – Т. 64. № 11-12. – С. 1161-1172.
20. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. - М.: Наука, 1982.
21. Анисович К.В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ / Анисович К.В.. - Рентготехника: Справочник, в 2-х кн. Под редакцией Ключева В.В.. - М.: Машиностроение, 1980. – С. 129-184.
22. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ. Вопросы теории и способы унификации / П.А. Верховодов. - К.: Наукова думка, 1984.
23. Градштейн И.С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. - М.:, 1971.
24. Ellis A.T. Energy-Dispersive x-ray Fluorescence Analysis Using x-ray Tube Excitation / Ellis A.T // *Handbook of x-Ray Spectrometry*. Second Edition, Revised and Expanded, editors Van Grieken E., Markowicz A, 2001. – ch. 3.
25. Wissmann D. Latest improvements on using polarized x-ray excitation EDXRF for the analysis of low sulfur content in automotive fuel / D. Wissmann // *Journal of ASTM International*, 2005. – Т. 2. № 9. – С. 125-133.
26. Gonzalez-Fernandez O. Fast elemental screening of soil and sediment profiles using small-spot energy-dispersive x-ray fluorescence: application to mining sediments geochemistry / Gonzalez-Fernandez O., Queralt I // *Applied Spectroscopy*, 2010. – Т. 64. № 9. – С. 1045-1053.
27. EDXRF analysis of murgul pyrite ore concentrates / Karabulut A., Budak G., Polat R. et al // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2002. – Т. 72. № 5. – С. 741-746.
28. Total reflection x-ray fluorescence and energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of runoff water and vegetation from abandoned mining of Pb-Zn ores / Marques A.F., Carvalho M.L., Queralt I., Bordalo M // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003. – Т. 58. № 12. – С. 2191-2198.

29. Chassapis K. Evaluation of low-rank coals as raw material for Fe and Ca organomineral fertilizer using a new EDXRF method / Chassapis K., Roulia M // *International Journal of Coal Geology*, 2008. – Т. 75. № 3. – С. 185-188.
30. Афонин В.П. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов / В.П. Афонин, Т.Н. Гуничева. - Новосибирск: Наука, 1977. – С. 256.
31. Determination of mass fraction of light elements in crystalline materials by Compton-to Rayleigh scattering intensity ratio / I.F. Mikhailov, O.V. Sobol, V.V. Varganov, L.P. Fomina // *Functional Materials*, 2002. – Vol.9, № 4. – P.651.
32. Бахтияров А.В. Исследование применимости способа стандарта-фона при определении тяжелых элементов в легких средах рентгеноспектральным флуоресцентным методом / А.В. Бахтияров, В.П. Николаев, А.Н. Межевич // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*, 1971. – вып.13. – С. 140-152.
33. Веригин А.А. Определение содержания золота энерго-дисперсионным рентгеноспектральным методом в растворах и ионообменных смолах / Веригин А.А., Наумик А.И., Маджара Е.О. - Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока", (2004 г.). – С. 45.
34. Комптон А. Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент / А. Комптон, С. Алисон. - М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1941. – С. 672.
35. Рентгеновские лучи / В. Шаафс, А.Э. Сандстрём, Д.Г. Томбулиан и др. / пер. с нем. и англ. Бронштейн / под ред. М. А. Блохина. - М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – С. 468.
36. Рентгенофлуоресцентный анализ водно-органических технологических растворов / А.А. Муханова, М.Н. Филиппов, Т.А. Куприанова и др. // *Заводская лаборатория*, 2006. – Т. 72, № 10. – С. 18 -22.
37. Arai T. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ch. 1: Measurement of Soft and Ultrasoft X-Rays / . - Berlin Springer Verlag, 2006.

38. Батурин А.А. Определение углерода в сталях на портативной рентгеноспектральной аппаратуре / А.А. Батурин, Е.А. Бугаев, И.Ф. Михайлов // Заводская лаборатория, 2007. – Т. 73, № 10. – С. 26 -27.

39. Батурин А.А. Определение содержания углерода в стали по смещению комптоновского пика / А.А. Батурин, И.Ф. Михайлов, С.С. Борисова, Л.П. Фомина. - Материалы VII Международной конференции "Фізичні явища в твердих тілах", (Харков, 14-15 дек., 2005 г.). – С. 38.

40. Injuk J. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. Ch. 6: Specimen Preparation / J. Injuk., R.Van Grieken, A. Blank. - Springer Verlag, Berlin, 2006.

41. John Anzelmo Approaching a universal sample preparation method for XRF analysis of powder materials / John Anzelmo, Alexander Seyfarth, Larry Arias // International Centre for Diffraction Data 2001, Advances in X-ray Analysis, 2001. – Vol. 44.

42. Beno M.A. A new powder diffraction method for linear detectors / M.A. Beno, G.S. Knapp // Rev. Sci. Instrum., 1993. – Vol. 64(8). – P. 2201-2206

43. Portnoy A.Y An estimation of the signal-to-background ratio, limited by radiation and electron transport in EDXRF / Portnoy A.Y., Pavlinsky G.V., Gorbunov M.S // X-Ray Spectrometry, 2010. – Т. 39. № 1. – С. 41-51.

44. Contribution of atomic bremsstrahlung in pixe spectra and screening effect in atomic bremsstrahlung / Ishii K., Yamazaki H., Matsuyama S. et al // X-Ray Spectrometry, 2005. – Т. 34. № 4. – С. 363-365.

45. Improving trace element detection in EDXRF by reducing pileup artifacts / W. T. Elam, Bruce Scruggs, Michael Solazzi, and Joseph Nicolosi // International Centre for Diffraction Data 2009, Advances in X-ray Analysis, 2009. – Vol. 53.

46. Офіційний сайт фірми Moxtek (США) виробника ультратонких полімерних рентгенівських вікон. Режим доступу до ресурсу:

[http:// www.moxtek.com](http://www.moxtek.com).

47. Офіційний сайт фірми Amptek (США) виробника детекторів рентгівського та гама-випромінювання, для сегмента портативних та аналітичних і лабораторних приладів. Режим доступу до ресурсу:

[http:// www.amptek.com](http://www.amptek.com).

48. Лукьянченко Е.М. Применение энергодисперсионного рентгеновского анализатора с полупроводниковым детектором БРА-18 в промышленном анализе / Е.М. Лукьянченко, Р.И. Плотников // Заводская лаборатория, 2007. – №12.

49. Лукьянченко Е.М. Применение энергодисперсионного рентгеновского анализатора с полупроводниковым детектором БРА-18 в промышленном анализе / А.Ю. Грязнов, Е.М. Лукьянченко,. - XVII Уральская международная научно-техническая конференция по спектроскопии. Тезисы докладов. Екатеринбург, 2005.

50. Рентгенофлуоресцентный анализ / Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников Р.И. / под ред. Лосева Н.Ф. - Новосибирск: Наука, 1991.

51. Лаврентьев Ю.Г. Оценка предела чувствительности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. – 1968. – Вып. 3.–С. 3 –18. / Ю. Г. Лаврентьев, Э. Е. Вайнштейн // Аппаратура и методы рентгеновского анализа, 1968. – Вып. 3. – С. 3-18.

52. Рентгенофлуоресцентный анализ / К.Х. Кляйнштюк, Б. Венер, К. Рихтер и др. / под ред. Х. Эрхардта / пер. с нем. В.А. Федоровича. - М.: Металлургия, 1985. – С. 255.

53. Толокольников И.А. Методы повышения чувствительности ЭДРФА и их аппаратурная реализация / Дисс. док. тех. наук 25.00.10. - diss.rst.ru, 2006.

54. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И.Булатов. - Л.: Химия, 1986. – С. 432.

55. Bragg W.L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays / W.L. Bragg // Proc. Cambr. Phil., 1913. – Soc 17. – P. 43-48.

56. Bragg W.H. The reflection of X-rays by crystals / W.H. Bragg, W.L. Bragg. - Proc. Roy., 1913. – Soc 88A. – P. 428 – 435.
57. Soller W. A New Precision X-Ray Spectrometer / Soller W. - Phys.Rev., 1924. – Vol.24. – P. 158-167.
58. Log spiral of revolution highly oriented pyrolytic graphite monochromator for fluorescence x-ray absorption edge fine structure / D.M. Pease, M. Daniel, J. I. Budnick et al // Rev. Sci. Instrum., 2000. – Vol.71,№9. – P. 3267-3273.
59. Букин К.В. Аналитические характеристики рентгенооптической схемы Соллера / К.В. Букин // ПТЭ, 1999. – №5. – С. 101-107.
60. Михайлов И. Ф. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра / И.Ф. Михайлов, А.А. Батурин // Вестник СумДУ, 2007. – № 2. – С. 27-32.
61. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. - М.: Мир, 1977. – С. 409.
62. Фюнфер Э. Счетчики излучений / Э. Фюнфер, Г. Нейерт. - М.: Госатомиздат, 1961. – С. 194.
63. Brytov I.A. Improving the detection limit in EDXRF with proportional counter / I.A.Brytov, A.D.Goganov, R.I.Plotnikov // Advances in X-ray., 2007. – vol. 51. – P.-123-130.
64. Воробьева И. В. Снижение предела обнаружения по легким элементам в рентгенофлуоресцентном энерго-дисперсионном анализаторе с газовым пропорциональным счетчиком / И. В. Воробьева, А. Д. Гоганов, А. С. Серебряков // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ», сер. «Физика твердого тела и электроники», 2006. – №1. – С. 54-60.
65. Воробьева И. В. Оптимизация характеристик газового пропорционального счетчика для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора легких элементов / И. В. Воробьева, А.Д. Гоганов, А.С. Серебряков // Заводская лаборатория, 2007. – Т. 73, № 8. – С. 24 -27.
66. Mikhailov I.F. X-Ray Fluorescence Determination of Impurity Traces Using the Secondary Irradiator and the Solid-State Detector / I.F. Mikhailov,

A.A. Baturin, L.P. Fomina // *Functional Materials*, 2010. – Vol.17, No.1. – P. 127–130

67. Ильин Н. П. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов / Н.П. Ильин // *Заводская лаборатория*, 2007. – Т. 73, № 9. – С. 8 -17.

68. Анисович К.В. Кристалл-дифракционный спектрометр с удельной скоростью счета 30 тыс. имп./с на 1 Вт. / К. В. Анисович, А. В. Литинский. - Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии, (1975 г.). – Л.: ЛНПО. – С. 68.

69. А. с. 614367 СССР. Флуоресцентный рентгеновский спектрометр / К. В. Анисович, Н. И. Комяк. – Заявл. 26.09.75; опубли. в Б. И., 1978, № 25.

70. Sitko R. Standardless energy-dispersive x-ray fluorescence analysis using primary radiation monochromatized with lif(200) crystal / Sitko R., Zawisza B., Malicka E // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008. – Т. 63. № 11. – С. 1303-1308.

71. Heckel J Polarized Beam X-Ray Fluorescence Analysis / Heckel J., Ryan R. - *Handbook of x-Ray Spectrometry. Second Edition, Revised and Expanded*, editors Van Grieken E., Markowicz A, 2001. – ch. 10.

72. Criss J.W. Calculation method for fluorescent X-ray spectrometry / J.W. Criss, L. S. Birks // *Anal. Chem.*, 1968. – Vol. 40, № 7. – P. 1080–1090.

73. Zarkadas Ch. Fundamental parameters approach in tube-excited secondary target xrf set-ups: comparison between theory and experiment / Zarkadas Ch., Karaydas A.G // *X-Ray Spectrometry*, 2004. – Т. 33. № 6. – С. 447-454.

74. Cesareo R. A method for forward energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of thin and intermediate samples / Cesareo R., Gigante G.E., Hanson A.L // *Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1998. – Т. 145. № 3. – С. 434-448.

75. Full spectrum calculations of EDXRF spectra / W. T. Elam, Bob Shen, Bruce Scruggs, and Joseph Nicolosi // *International Centre for Diffraction Data 2006, Advances in X-ray Analysis*, 2006. – Vol. 50.

76. Офіційний сайт АО «Светлана» (С. Петербург) виробника рентгенівських трубок. Режим доступу до ресурсу:

[http:// www.svetlana-x-ray.ru](http://www.svetlana-x-ray.ru).

77. Михайлов И. Ф. Сравнение двух рентгеновских методов измерения углерода в стали: по флуоресценции и рассеянию / И.Ф. Михайлов, А.А.Батурин, С.С. Борисова // ВАНТ, 2009. – №6. – С. 232 –235.

78. Михайлов И. Ф. Анализ легких элементов в кристаллических материалах по соотношению интенсивности комптоновского и релеевского рассеяния / И.Ф.Михайлов, О.В. Соболев // ОТТОМ, 2003. – Т. 4, Ч. 1. – С. 340.

79. Atomic spectrometry update. x-ray fluorescence spectrometry / West M., Ellis A.T., Streltsov C et al // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. – Т. 24. № 10. – С. 1289-1326.

80. Батурин О.А. Разработка рентгенооптических схем для анализа состава по спектрам флуоресценции и комптоновского рассеяния / Дисс. канд. физ-мат. наук 01.04.01. - СумДУ, 2010.

81. Windt D. L. IMD - Software for modelling the optical properties of multi-layer film / D. L. Windt // Computers in Physics, 1998. – Vol. 12. – P. 360-370.

82. Mitra D. Reduction of scattered bremsstrahlung in a secondary target energy dispersive system / Mitra D., Sarkar M., Bhattacharya D // Radiation Physics and Chemistry, 2000. – Т. 58. № 2. – С. 119-122.

83. B. Yokhin Wide angle geometry EDXRF' spectrometers with secondary target and direct excitation modes / B. Yokhin // International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis, 2000. – Vol. 42.

84. Грязнов А.Ю. Разработка аппаратурных и методических способов повышения аналитических характеристик ЭДРФА / Дисс. канд. тех. наук 25.00.10. - diss.rst.ru, 2004.

85. X-RAY fluorescence analysis with sample excitation using radiation from a secondary target / Vasin M.G., Ignatyev Yu.V., Lakhtikov A.E. et al // X-Ray Spectrometry, 2007. – Т. 36. № 4. – С. 270-274.

86. Waldschlaeger U. Recent and future developments in low power total reflection x-ray fluorescence spectroscopy / U. Waldschlaeger // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006. – T. 61. № 10-11 SPEC. ISS. – C. 1115-1118.
87. Compton A.H. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements / A.H. Compton // *Phys. Rev.*, 1923. – Vol. 21. – P. 483-502.
88. Bloch F. Contribution to the Theory of the Compton-Line / F. Bloch // *Phys. Rev.*, 1934. – Vol. 46, No 8. – P. 674-687.
89. DuMond J.W.M The Linear Momenta of Electrons in Atoms and in Solid Bodies as Revealed by X-Ray Scattering / J.W.M. DuMon // *Rev. Mod. Phys.*, 1933. – Vol. 5, No1. – P. 33.
90. Cooper M. Compton scattering and momentum distribution / M. Cooper // *Adv. Phys.*, 1971. – Vol. 20. – P. 453 -490.
91. Compton A.H. The Spectrum of Scattered X-Rays / A.H. Compton // *Phys. Rev.*, 1923. – Vol. 22. – P. 409-413.
92. Jauncey G. E. M. Quantum Theory of the Unmodified Spectrum Line in the Compton Effect / G. E. M. Jauncey // *Phys.Rev.*, 1925. – Vol. 25. – P. 314 – 321.
93. DuMond J.W.M Compton modified line structure and its relation to the electron theory of solid bodies / J.W.M. DuMon // *Phys. Rev.*, 1929. – Vol. 33. – P. 643-658.
94. Woo Y.H. The Distribution of Energy between the Modified and the Unmodified Rays in the Compton Effect / Y.H. Woo // *Phys. Rev.*, 1926. – Vol. 27, No.2. – P. 119-129.
95. Sharaf J.M. Practical aspects of Compton scatter densitometry / J.M. Sharaf // *Applied Radiation and Isotopes*, 2001. – Vol.54. – P.801-809
96. Бушуев В.А. Неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений в кристаллах, когерентные эффекты в неупругом рассеянии / В.А. Бушуев, Р.Н. Кузьмин // *Успехи физических наук*, 1977. – Т.122, вып.1(500). – С. 81-124.

97. Анисович К.В. Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгеноспектрального анализа. Аппаратура и методы рентгеновского анализа / К.В. Анисович. - Л.: Машиностроение, 1980. – С. 61–70.
98. Веригин А.А. Определение содержания золота энерго-дисперсионным рентгеноспектральным методом в растворах и ионообменных смолах / Веригин А. А., Петров В. А // Аналитика и контроль. М.:, 2002. – т. 6, №4. – С. 470.
99. Heckel J Bragg and Barkla polarization in EDXRF / J Heckel, R. Schramm // International Centre for Diffraction Data 1996, Advances in X-ray Analysis, 1996. – Vol. 40.
100. Yoneda Y. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis / Yoneda Y. and Horiuchi T // Rev. Sci. Instrum., 1971. – Vol. 42. – P. 1069-1070.
101. Wobrauschek P X-ray fluorescence analysis with a linear polarized beam after Bragg Reflection from a flat or a curved single crystal / Wobrauschek P, Aiginger H // X-Ray Spectrometry, 1983. – Vol. 12. – P. 72-77.
102. Wobrauschek P X-ray fluorescence analysis using intensive linear polarized monochromatic X-rays after Bragg reflection / Wobrauschek P, Aiginger H // X-Ray Spectrometry, 1980. – Vol. 9. – P. 57-59.
103. Knoth J. A new totally reflecting X-ray fluorescence spectrometer with detection Limits below 10⁻¹¹g / Knoth J., Schwenke H // Fresenius Z. Anal. Chem., 1980. – Vol. 301. – P. 7-9.
104. Офіційний сайт ООО «Укррентген» (Украина) виробника рентгеновських аналітичних приладів. Режим доступу до ресурсу:
[http:// www.ukrrentgen.kharkiv.com](http://www.ukrrentgen.kharkiv.com).
105. Increasing the sensitivity of X-ray fluorescent scheme with secondary radiator using the initial spectrum filtration / I.F.Mikhailov, A.A.Baturin, A.I.Mikhailov, S.S.Borisova // Functional Materials, 2012. – Vol.19, No.1. – С. 126-129.

106. Contrast Enhancement of X-Ray Fluorescence Spectra Using a Secondary Two-Layer Radiator / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, S.S. Borisova // *Functional Materials*, 2011. – Vol.18, No.2. – С. 150-155.

107. Мамалуй А.А. Определение толщины активной области si-pin детектора по зависимости интенсивности аналитических линий однокомпонентных эталонов от длины волны / А.А. Мамалуй, Л.П. Фомина, А.И. Михайлов // *Журнал нано и электрон. физ.*, 2010. – Т. 2 :№ 4. – С. 115-118.

108. Михайлов И. Ф. Определение следовых примесей в высокочистых материалах по интенсивности рентгеновской флуоресценции и комптоновского рассеяния / И.Ф. Михайлов, А.А. Батурин, А.И. Михайлов, Л.П. Фомина. - Материалы II Международной конференции "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства" (Харков, 17-20 сент. 2013 г.). – С. 33.

109. Количественное определение примесей в наноразмерном диапазоне масс в схеме рентгенофлуоресцентного анализа с вторичным излучателем / И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, А. И. Михайлов, Е.Ф. Бугаев // *ПТЭ*, 2013. – №1. – С. 94-96.

110. High-Stable Standard Samples of Mass in the Nano-Gram Range / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov et al. // *Functional Materials*, 2013. – №2. – С. 266-271.

111. Mikhailov I.F. Metal Films as Mass Standard Samples in the Nano-Gram Range / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, Ye.A. Bugaev, A.I. Mikhailov, S.S. Borisova. - Материалы III Международной конференции Nanomaterials: applications and properties (Алушта 16-21 сент. 2013 г.). – Vol. 2 No 1. - 01NTF17.

112. Rosenbluth E. Computer search for layer materials that maximize the reflectivity of x-ray multilayer / E. Rosenbluth // *Revue Phys. Appl.*, 1988. – Vol. 23. – P. 1599-1621.

113. Рентгеновский монохроматор из пиролитического графита / А. А. Андерсон, Ю. Б. Владимирский, А. А.Евграфов и др. // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа*, 1972. – Вып. 11. – С. 32-38.

114. Количественный анализ структурных отражений в спектре рентгеновской флуоресценции / И. Ф. Михайлов, В. В. Белозеров, А. А. Батулин, А. И. Михайлов // Заводская лаборатория, 2013. – Т. 79 №7. – С. 7-14.

115. Определение содержания легких элементов по совмещенным спектрам рентгеновской флуоресценции и дифракции / И.Ф. Михайлов, А. А. Батулин, А. И. Михайлов, Л.П. Фомина // ВАНТ, 2013. – №2 (84). – С. 172-176.

116. Калинин Б.Д. Эффекты дифракции в рентгенофлуоресцентном анализе и использование их в аналитических целях / Калинин Б.Д., Руднев А.В // Аналитика и контроль. М.:, 2011. – т. 15, №3. – С. 332-338.

117. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. - М.: МИСИС, 1994. – С. 320.

118. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин / под ред. Я.С. Уманского. - М.: ГИФМЛ, 1961. – С. 863.

119. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р.Джеймс / пер. с англ. Г.А. Гольдера и М.П. Шальской / под ред. В.И. Иверово. - М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – С. 530.

120. Михайлов А. И. Повышение контрастности спектров рентгеновской флуоресценции при монохроматизации первичного спектра с помощью двухступенчатого переизлучателя / А.И. Михайлов. - Материалы X Международной конференции "Фізичні явища в твердих тілах", (Харків, 6-9 дек., 2011 г.). – С. 99.

121. Михайлов А. И. Комплексный анализ сталей по линиям рентгеновской флуоресценции и структурным отражениям / А.И. Михайлов. - Материалы VIII Международной научно-практической конференции "Литье 2012", (Запорожье, 22-25 мая 2012 г.). – С. 282.

122. Мамалуй А.А. Источник монохроматического рентгеновского излучения на основе двухступенчатого вторичного излучателя / А. А. Мамалуй, А. А. Батулин, А. И. Михайлов // ВАНТ, 2012. – №2. – С. 139-143.

123. Михайлов И. Ф. Рентгенофлуоресцентный анализатор следовых примесей / И.Ф. Михайлов, Д.И. Галата, А.И. Михайлов // Авто Газо Заправочный Комплекс, Москва, 2012. – №4.

124. Пределы обнаружения примесей в легком наполнителе в рентгенофлуоресцентной схеме с вторичным излучателем / И. Ф. Михайлов , А. А. Батурин, А. И. Михайлов, Л. П. Фомина // ПТЭ, 2012. – №4. – С. 80-85.

125. Рентгенофлуоресцентный анализ следов золота в ионообменной смоле / И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, А. И. Михайлов, Л. П. Фомина // Заводская лаборатория, 2013. – Т. 79, №3. – С. 16-18.

126. Михайлов А. И. Новое поколение рентгеновских анализаторов состава материалов металлургического производства / А. А. Батурин С. С. Борисова А. И. Михайлов. - Материалы Международной научно-практической конференции "Литейное производство: технологии, материалы, оборудование, экономика и экология", (Киев, 12 – 14 дек. 2011 г.). – С. 24-25.

127. Офіційний сайт фірми Rigaku (Японія) виробника аналітичних приладів. Режим доступу до ресурсу:

[http:// www.rigaku.com](http://www.rigaku.com).