

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Михайлов Антон Ігорович

УДК 543.427.4:543.422.3

**МЕТОДИ КОНТРАСТУВАННЯ СПЕКТРІВ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ
ФЛУОРЕСЦЕНЦІЇ ТА ЇХ АПАРАТУРНА РЕАЛІЗАЦІЯ**

01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2014

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Мамалуй Андрій Олександрович,
Національний технічний університет «ХПІ»,
завідувач кафедри загальної та експериментальної фізики.

Офіційні опоненти: член-кор. НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Суходуб Леонід Федорович,
Сумський державний університет,
завідувач кафедри біофізики, біохімії,
фармакології та біомолекулярної інженерії;

кандидат фізико-математичних наук
Федоров Олександр Григорович,
Інститут сцинтиляційних матеріалів
НАН України, старший науковий співробітник.

Захист відбудеться " " травня 2014 р. о 13⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БІЦ, ауд. 307.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БІЦ, ауд. 307.

Автореферат розісланий " " квітня 2014 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

А. С. Опанасюк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Рентгеноспектральний флуоресцентний аналіз (РФА) є одним з основних методів кількісного визначення складу матеріалів завдяки широкому діапазону хімічних елементів, вміст яких можна визначити, ($Z = 4-92$), високому рівню автоматизації та неруйнівному характеру досліджень. Істотний недолік, який обмежує застосування стандартної схеми РФА, це порівняно низька чутливість до «слідових» домішок. Межа виявлення методу становить 10–100 ppm. У першу чергу, низька чутливість обумовлена наявністю у спектрі флуоресценції фону гальмівного випромінювання, що розсіяне зразком. Цей фон знижує контрастність аналітичних ліній (відношення пік/фон) і ускладнює їх виявлення.

Останніми роками досягнуто істотний прогрес у створенні портативної рентгенівської апаратури завдяки застосуванню нових твердотільних детекторів. Ці детектори мають високу швидкодію, енергетичне розділення, близьке до теоретичної межі, та дозволяють реєструвати весь спектр відразу, а не шляхом сканування. Щільне компонування рентгенооптичних схем забезпечує короткий шлях (r) флуоресцентного випромінювання до вікна детектора, так що у вдалих конструкціях, де $r < 10$ мм, можна реєструвати випромінювання легких елементів, починаючи від Mg ($Z = 12$), без вакуумування проби і каналів спектрометра. Однак щільне компонування загострює проблему потрапляння гальмівного випромінювання у детектор, тож доводиться розробляти селективні схеми збудження флуоресценції для зниження фону суцільного спектра. Метод РФА, при якому використовується селективне збудження і широкозонне детектування, отримав назву енергодисперсійний РФА (ЕДРФА).

Проблема вибору умов збудження для різних аналітичних завдань може бути вирішена теоретично на основі загальних формул для інтенсивності ліній флуоресценції та розсіяного випромінювання шляхом розв'язування відповідної оберненої задачі. У результаті розрахунку обчислюються оптимальні параметри рентгенооптичної схеми: напруга живлення первинного джерела випромінювання, товщина фільтра, матеріали та конфігурація вторинного випромінювача, геометрія схеми. Оптимізація умов збудження дозволяє створювати рентгенівську апаратуру із чутливістю, що наближається до теоретичної межі.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі «Загальна та експериментальна фізика» Харківського національного технічного університету «ХПІ» у рамках держбюджетних наукових тем: «Дослідження особливостей структури та енергетичного спектра квазінизьковимірних систем із заданими дефектами ґратки» (державний реєстраційний № М0622 01.10.2011–31.12.2011 р.); «Дослідження властивостей структурних та фазових перетворень в квазінизьковимірних та плівкових системах із наноструктурними неоднорідностями ґратки» (державний реєстраційний № М0623 01.01.2013–31.03.2013 р.), у яких дисертант брав участь як виконавець, а також господарського договору «Розробка тест об'єктів і монохроматорів для РФА» № 54236 2012 р.

Мета і завдання дослідження. Дослідження фізичних процесів генерації та перетворення електромагнітного поля в приладах та системах у діапазоні рентгенівських променів, а саме: забезпечення в експериментальному приладі зі щільним компонуванням найбільш можливої контрастності спектрів рентгенівської флуоресценції, що одержується з розв'язання оберненої задачі оптимізації. Створення портативних рентгенівських спектрометрів на базі нових схем збудження флуоресцентного випромінювання елементів проби.

Для досягнення мети роботи було розв'язано такі завдання:

- встановлено вплив матриці зразка і параметрів схеми збудження на характеристики аналітичного спектра та розроблено алгоритм оптимізації цих параметрів;
- за допомогою розробленого алгоритму оптимізовано класичну схему збудження та визначено обмеження її аналітичних можливостей;
- для розширення аналітичних можливостей методу математично змодельовано нові схеми селективного збудження домішок у легких та важкій матрицях;
- на підставі розрахунків створено макетні зразки РФА спектрометрів із чутливістю, що наближається до теоретичної межі, й експериментально досліджено їх аналітичні характеристики;
- запропоновано метрологію РФА вимірювань у нанограмному діапазоні мас, створено стандартні зразки та запропоновано методи їх атестації;
- для більш глибокого контрастування аналітичного спектра розроблено, створено та експериментально досліджено подвійну вторинну мішень.

Об'єкти дослідження – фізичні процеси та явища, що пов'язані з рентгенівським випромінюванням, а саме: флуоресценція, розсіяння, поглинання речовиною та дифракція.

Предмет дослідження – інтенсивність та довжина хвилі випромінювання джерел аналітичного (випромінювання рентгенівської трубки та характеристичного випромінювання вторинної мішені) та фонового сигналів (гальмівного випромінювання рентгенівської трубки, що розсіюється речовиною, комптонівського розсіювання характеристичного випромінювання вторинної мішені та артефактів спектрів) у спектрах рентгенівської флуоресценції.

Методи дослідження: відповідно до поставлених завдань основними методами дослідження були енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз, рентгеноструктурний аналіз та рентгенооптичний аналіз у ковзній геометрії. Усі вимірювання проводилися із застосуванням державних стандартних зразків.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Уперше розв'язано обернену задачу оптимізації параметрів рентгенооптичної схеми з первинним фільтром та комплексним вторинним випромінювачем, що дозволяє проектувати рентгенівську апаратуру із максимальною, теоретично можливою чутливістю.

2. Запропоновано новий підхід до збудження флуоресценції елементів проби випромінюванням двошарової вторинної мішені. Верхній шар перевипромінювача, зроблений із легкого металу на підкладці з важкого металу, служить для збудження аналітичних ліній флуоресцентного спектра легких елементів і є

поглиначем гальмівного випромінювання, що розсіюється нижнім шаром, який, у свою чергу, збуджує флуоресценцію більш важких елементів проби. Експериментально доведено розширення області ефективного збудження елементів і підвищення контрастності ліній, розміщених перед стрибком поглинання верхнього шару.

3. Уперше розроблений та застосований для отримання спільного спектра рентгенівської флуоресценції і дифракції комплексний монохроматор-перевипромінювач. На основі цього пристрою створений портативний безвакуумний рентгенівський аналізатор легких домішок від Mg ($Z = 12$) до S ($Z = 16$) у чорних металах. Визначення вмісту вуглецю проводиться за структурними відбиттями цементиту.

4. Для більш глибокого контрастування аналітичного спектра розроблена, виготовлена та досліджена двоступенева вторинна мішень, яка дозволяє отримати контрастність спектра у 20–50 разів більшу, ніж одинарна. Схема має досить вузьку діаграму спрямованості $\leq 70^\circ$ і перспективна для формування пучків від точкових джерел великої яскравості.

5. Уперше як еталони мас в нанограмному діапазоні запропоновані високо-стабільні тонкі плівки кобальту, отримані методом магнетронного осадження надгладких шарів металів на монокристалічні підкладки. Атестація еталонів здійснена трьома незалежними методами: за картиною осциляцій рентгенівського коефіцієнта відбиття та інтенсивністю флуоресценції наночастинок і підкладки.

6. На основі експериментального визначення характеристик твердотільних детекторів: розміру активної зони, апаратного фону та роздільної здатності – запропоновано спосіб уведення поправок під час вимірювань спектрів флуоресценції.

Практичне значення отриманих результатів. Фундаментальне застосування результатів роботи полягає в тому, що збільшення контрастності спектра - основний шлях до підвищення чутливості рентгеноспектрального аналізу. Запропоновані методи контрастування можуть бути використані для будь-яких джерел рентгенівського випромінювання, включаючи синхротронне. Розроблені рентгенооптичні схеми, елементи, що контрастують, стандартні зразки і методика аналізу спектрів застосовані в роботі вітчизняного портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спрут».

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні досліджень впливу матриці зразка та параметрів рентгенооптичної схеми на характеристики аналітичного спектра рентгенівської флуоресценції. Постановка мети і завдань дослідження, складання алгоритмів розрахунків, вибір експериментальних методик та зразків дослідження проводилися разом із науковим керівником доктором фіз.-мат. наук Мамалуєм А. О. Результати, наведені в роботі, отримані як особисто автором, так і у співпраці з колегами (Батурін О. А., Білозеров В. В., Борисова С. С., Бугайов Є. А., Михайлов І. Ф. та Фоміна Л. П.). Створення експериментальної установки для визначення вмісту домішок у легкому наповнювачі, а також виготовлення комплексних вторинних випромінювачів проведені

разом із канд. фіз.-мат. наук Батурінім О. А. Автором самостійно теоретично розраховані і спроектовані двошаровий, подвійний і комплексний вторинні випромінювачі та досліджені їх метрологічні характеристики. Стандартні зразки в нанограмному діапазоні мас виготовлені канд. фіз.-мат. наук Бугайовим Є. А. Їх атестація методом рентгенівської рефлектометрії виконана в лабораторії проф. Кондратенка В. В. Автор самостійно на підставі загальних формул розв'язав обернену задачу оптимізації параметрів схем селективного збудження рентгенівської флуоресценції елементів проби та розробив відповідний алгоритм.

Дисертантом у співавторстві підготовлені статті [1–10] і тези доповідей [11–14].

Основна частина результатів доповідалася автором на наукових конференціях та семінарах.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати, викладені в дисертації, доповідалися на таких наукових конференціях: X Міжнародній конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Україна, Харків, 6–9 грудня 2011 р.); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Литьє – 2012» (Україна, Запоріжжя, 22–25 травня 2012 р.); III Міжнародній конференції «Nanomaterials: applications and properties» (Україна, Алушта, 16–20 вересня 2013 р.); II Міжнародній конференції «Высокочистые материалы: получение, применения, свойства» (Україна, Харків, 17–20 вересня 2013 р.).

Публікації. Результати дисертаційної роботи відображені у 14 публікаціях: 10 статтях, 8 з яких занесено до реферативної бази даних SCOPUS, і 4 тезах доповідей у збірниках праць науково-технічних конференцій.

Структура та зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, оригінальних досліджень, висновків, списку використаних джерел. Обсяг дисертації – 134 сторінки, у тому числі основний текст – 93 сторінки, літературний огляд – 18 сторінок (без урахування рисунків і таблиць, розміщених на окремих сторінках). Основний текст містить 37 рисунків і 15 таблиць, у тому числі 16 рисунків та 10 таблиць – на 14 окремих сторінках. Список використаних джерел містить 127 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовані мета і завдання дослідження, подані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів, наведені дані про особистий внесок здобувача, апробацію роботи і загальну структуру дисертації.

Перший розділ «Методи контрастування аналітичних спектрів, що застосовуються у ЕДРФА» присвячений аналізу літературних джерел та складається із чотирьох підрозділів і постановки завдання. У *першому підрозділі* розглядаються складові спектрів рентгенівської флуоресценції та основні фактори, що впливають на інтенсивність аналітичного і фонового сигналів. Визначаються фоновий сигнал, що є наслідком розсіювання первинного випромінювання,

апаратний шум та комптонівське розсіювання аналітичної лінії вторинної мішені.

У другому підрозділі визначені критерії оцінки аналітичних можливостей рентгенооптичних схем, які у подальшому використовуються для порівняння ефективності різноманітних методів збудження флуоресценції проби. Відповідно до теми дисертації серед інших підкреслюються такі критерії, як контрастність, світлосила та межа виявлення.

У третьому підрозділі обговорюються принципи хвильової та енергетичної дисперсії. Визначаються переваги та недоліки ЕДРФА. Наводяться відомі схеми селективного збудження флуоресценції зразка: 1 – первинним спектром трубки з фільтрацією; 2 – квазімонохроматичним спектром флуоресцентного випромінювання вторинної мішені; 3 – первинним спектром трубки, який монохроматизується відбиттям від грані монокристала; 4 – поляризованим первинним випромінюванням; 5 – пучком, що потрапляє на поверхню зразка під Брюстерівським кутом повного зовнішнього відбиття.

Четвертий підрозділ присвячений порівнянню відомих рентгенооптичних схем збудження флуоресценції за критеріями, визначеними у другому підрозділі. Аналіз літератури свідчить, що максимальну світлосилу має рентгенооптична схема збудження флуоресценції проби квазімонохроматичним випромінюванням вторинної мішені (рис. 1). Крім того, для вузького діапазону хімічних елементів (коли лінія мішені розміщена близько до стрибка поглинання) ця схема не поступається за контрастністю спектрів та межею виявлення складнішим схемам (повного зовнішнього відбиття).

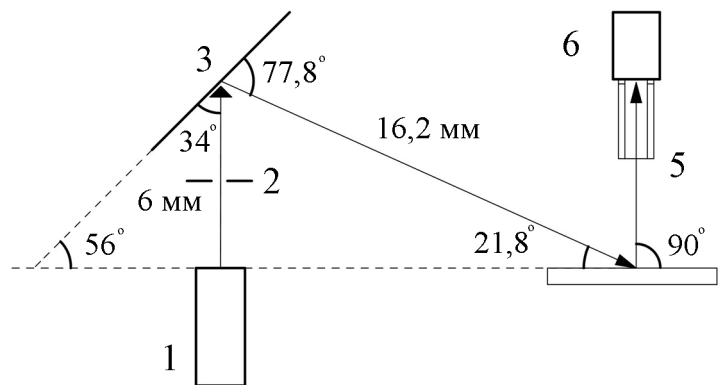


Рис. 1. Схема вимірювань: 1 – рентгенівська трубка; 2 – щілина; 3 – вторинна мішень; 4 – зразок; 5 – коліматор; 6 – детектор

У висновках зазначається, що метою теоретичної частини цієї роботи є вивчення впливу параметрів рентгенооптичної схеми на характеристики аналітичного спектра та розроблення алгоритму оптимізації цих параметрів. Метою практичної частини є визначення обмеження аналітичних можливостей класичної схеми з оптимізованими параметрами та розширення аналітичних можливостей методу завдяки використанню нестандартних конструкцій перевипромінювачів, зібраних на базі фільтрів первинного випромінювання та вторинних мішеней.

Другий розділ «Теоретичні принципи розрахунку характеристик рентгенівських спектрів за різних умов збудження флуоресценції; основні схеми вимірювань» присвячено алгоритму розв'язання оберненої задачі оптимізації параметрів схеми збудження за умови рівності нулю повного диференціала від межі виявлення C_{\min} :

$$dC_{\min}(U, \tau, \mu, \sigma, t, \varphi, \psi) = 0, \quad C_{\min} = \frac{3\sqrt{I_{\text{фон}}}}{\partial I_i / \partial C_i}, \quad (1)$$

де параметри оптимізації (U – напруга живлення); параметри фільтра та мішені (τ, μ, σ – параметри матеріалу; t – товщина); геометрія схеми (кут φ – падіння та кут ψ – виходу випромінювання); $I_{\text{фон}}, I_i$ – інтенсивність фонового та аналітичного сигналів; C_i – концентрація домішки.

Рентгенівський спектр зразка, що потрапляє у детектор, може бути поданим у вигляді

$$\Phi_{03} = \text{const}1 \frac{\Phi_{02} \cdot \sigma_3(\lambda)}{\mu_3(\lambda) \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)} + \sum_{i=1}^n \text{const}2 \int_{\lambda_{\text{кр}}}^{\lambda_{\text{qi}}} \frac{\Phi_{02} \cdot \tau_i(\lambda)}{\frac{\mu_3(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i(\lambda_3)}{\sin \psi}} d\lambda, \quad (2)$$

де Φ_{02} – потік випромінювання (спектр), що падає на зразок; $\lambda_{\text{кр}}$ – довжина хвилі краю суцільного спектра; λ_{qi} – довжина хвилі стрибка поглинання i -го елемента зразка; $\sigma_3(\lambda)$ та $\mu_3(\lambda)$ – масові коефіцієнти розсіювання та ослаблення потоку Φ_{02} матеріалом зразка; $\tau_i(\lambda)$ – масовий коефіцієнт поглинання потоку Φ_{02} атомами хімічного елемента, який аналізується; $\mu_i(\lambda_3)$ – масовий коефіцієнт ослаблення флуоресцентного випромінювання атомів хімічного елемента, який аналізується, матеріалом зразка.

Потік випромінювання, що падає на зразок Φ_{02} , утворений із двох складових Φ_{01} і $\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}$, що задають відповідно вигляд характеристичного і суцільного спектра. Перший доданок у формулі (2) описує функцію розсіювання спектра $(\Phi_{01} + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda})$ та визначає основну складову фону. Другий доданок описує аналітичні лінії хімічних елементів зразка. Оптимізація за критерієм C_{\min} передбачає підставлення у формулу (1) першого доданка як $I_{\text{фон}}$, а другого – як $\frac{\partial I_i}{\partial C_i}$.

У стандартній схемі РФА, де на зразок потрапляє первинний спектр рентгенівської трубки, потоки випромінювання Φ_{01} і $\frac{\partial \Phi}{\partial \lambda}$ визначені формулами роботи [1]. У цьому випадку оптимізація можлива лише за величиною напруги на трубці і матеріалу Z_a її анода. У роботі $(\Phi_{01} + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda})$ являє собою у загальному вигляді функцію формування пучка, що потрапляє на зразок. Ця функція може бути отримана з виразу для потоку первинного випромінювання рентгенівської трубки шляхом застосування до нього операторів:

$$\text{фільтрації} \quad \exp(-\mu_\phi(\lambda) t_\phi \rho_\phi),$$

$$\begin{aligned} \text{розсіювання} & \frac{\sigma_2(\lambda)}{\mu_2(\lambda) \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)}, \\ \text{та флуоресценції} & \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \frac{\tau_2(\lambda)}{\frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}} \left(\Phi_{01} + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right) d\lambda, \end{aligned}$$

де $\mu_\phi(\lambda)$, t_ϕ та ρ_ϕ – параметри фільтра (масовий коефіцієнт ослаблення первинного спектра, товщина та густина); $\sigma_2(\lambda)$, $\mu_2(\lambda)$, $\tau_2(\lambda)$, $\mu_2(\lambda)$ – параметри вторинної мішені (масові коефіцієнти розсіювання, ослаблення і поглинання первинного випромінювання матеріалом мішені та масовий коефіцієнт ослаблення флуоресценції атомів мішені її матеріалом; λ_{2q} – довжина хвилі стрибка поглинання матеріалу мішені.

Загалом спектр після блоку формування має такий вигляд:

$$\Phi_{02} = \exp(-\mu_\phi(\lambda) t_\phi \rho_\phi) \cdot \left(\frac{\left(\Phi_{01} + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right) \sigma_2(\lambda)}{\mu_2(\lambda) \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)} + \int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \frac{\left(\Phi_{01} + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} \right) \tau_2(\lambda)}{\frac{\mu_2(\lambda)}{\sin \varphi} + \frac{\mu_2(\lambda_2)}{\sin \psi}} d\lambda \right), \quad (3)$$

Таким чином, у роботі розв'язується задача оптимізації спектра зразка Φ_{03} (формула (2)) з урахуванням дії операторів у блоці формування Φ_{02} згідно з (3). Як розв'язки одержані вирази в загальному вигляді для визначення оптимальних параметрів фільтрів первинного випромінювання:

$$\begin{aligned} \mu_\phi(\lambda) &= -2 \langle \mu_\phi(\lambda) \rangle \left[1 + \frac{A}{B(\lambda)} \exp(\mu_\phi(\lambda) x) \right], \\ \langle \mu_\phi(\lambda) \rangle &= \frac{\int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} (-\mu_\phi(\lambda)) \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda}{\int_{\lambda_{кр}}^{\lambda_{2q}} \Phi(\lambda) \exp(-\mu_\phi(\lambda) x) d\lambda}, \end{aligned}$$

та вторинних мішеней:

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

де

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

$\mu_1(\lambda)$ – масовий коефіцієнт ослаблення первинного випромінювання матеріалом покриття двошарової вторинної мішені; $\mu_2(\lambda)$ – масовий коефіцієнт ослаблення первинного випромінювання матеріалом зразка (підкладки двошарової вторинної мішені); $\mu_2(\lambda_2)$ – масовий коефіцієнт ослаблення аналітичного сигналу матеріалом зразка (підкладки двошарової вторинної мішені); $A, B(\lambda)$ та $\Phi(\lambda)$ – ядра інтегральних операторів.

Розрахунки використовувалися на різних етапах розв'язування задачі оптимізації та під час виготовлення приладів. По-перше, прогадувалася принципова можливість розв'язання аналітичної задачі, по-друге, визначалися оптимальні параметри вузлів схеми, режими живлення та геометрія. І, нарешті, проводилося порівняння результатів теоретичного розрахунку та експерименту з метою виявлення нереалізованих аналітичних ресурсів приладу. Розділ складається з чотирьох підрозділів. У перших двох відомі з літератури формули адаптуються для розрахунку аналітичного спектра у межах алгоритму, що пропонується. У третьому підрозділі описується послідовність застосування операторів. Останній підрозділ присвячений використанню алгоритму для теоретичного порівняння аналітичних можливостей рентгенооптичних схем. Розглядаються такі схеми: 1 – фільтрація первинного спектра (рис. 2) (в аналітичному вигляді визначені умови, за якими можлива оптимізація товщини фільтра за критерієм «межа виявлення»); 2 – збудження флуоресценції випромінюванням вторинної мішені; 3 – комбінація фільтрації первинного випромінювання і флуоресценції вторинною мішенню; 4 – схема з багатошаровою вторинною мішенню. Отримані аналітичні вирази у квадратурах для оптимізації товщини фільтра первинного випромінювання та верхнього шару багатошарового перевипромінювача. Результати розрахунків добре корелюють із результатами експериментів.

Третій розділ «Компенсація похибок, що вносяться апаратурою» присвячено поправкам, що вводяться при обробці результатів вимірювань, та дозволяють компенсувати похибки, які вносяться апаратурою. Одним з обмежень застосування напівпровідникових детекторів є їх низька ефективність при вимірюванні жорсткого рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі $\lambda < 0,1$ нм через слабе поглинання цього випромінювання в матеріалі активної області детектора. Величина активної області, як правило, істотно менша від товщини кремнієвої пластини детектора і визначається глибиною зони легування та умовами роботи. Для проведення коректних кількісних вимірювань у широкому діапазоні довжин хвиль необхідно знати величину активної області і використовувати відповідні поправки при вимірюванні інтенсивності. Товщина

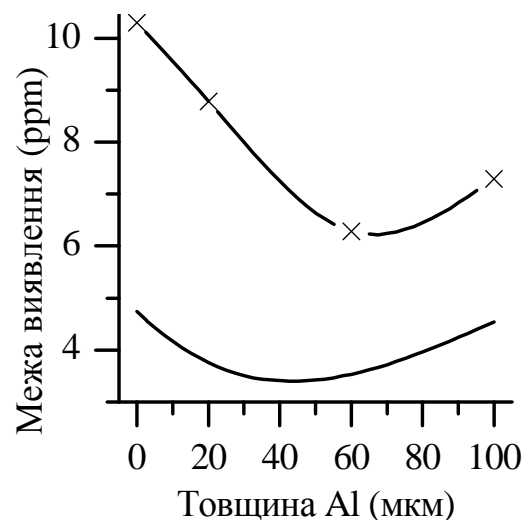


Рис. 2. Межа виявлення Ti в B_2O_3 залежно від товщини фільтра; експеримент (x), розрахунок (-)

активної області може бути визначена експериментально шляхом вимірювання відомих потоків монохроматичних випромінювань. Ця робота дуже трудомістка, тому що вимагає перебудови рентгенооптичної схеми спектрометра. Завдання спрощується, якщо як відомі потоки використовуються потоки аналітичних ліній флуоресцентного випромінювання однокомпонентних зразків при їх збудженні монохроматичним випромінюванням вторинного випромінювача. Якщо б фоновий сигнал містив у собі лише гальмівне випромінювання трубки, яке розсіюється на зразку і деталях спектрометра, то, збільшуючи товщину фільтра, можна було б досягти як завгодно високої контрастності аналітичного спектра. Однак експеримент показує, що навіть при досить великих товщинах фільтра фоновий сигнал відмінний від нуля. Причина полягає в перешкодах, які виникають в детекторі із збільшенням його завантаження. Для вивчення залежності апаратного шуму від загального завантаження детектора, знання якої нам знадобиться для подальших розрахунків, був проведений експеримент. Стандартний зразок B_2O_3 через товстий (100 мкм) алюмінієвий фільтр опромінювався суцільним спектром з різним завантаженням (напруга 15,8 кВ, експозиція 300 с, $I_1 = 40$ мкА, $I_2 = 80$ мкА, $I_3 = 160$ мкА, $I_4 = 210$ мкА, $I_5 = 280$ мкА). Реєструвались інтегральний фон на ділянці ($E_1 = 2,83$ кеВ; $E_2 = 0,75$ кеВ) і загальне завантаження спектра. Таким чином, для точного математичного моделювання реального аналітичного спектра флуоресценції було проведено експериментальне дослідження основних характеристик напівпровідникових детекторів Si-pin X-100 та SDD X-123 фірми Amptek. Установлено, що: 1 – товщина активної зони детектора Si-pin X-100 становить 150 мкм, тобто половину товщини пластини кремнію; 2 – роздільна здатність для SDD X-123 залежно від енергії аналітичної лінії описується рівнянням $\Delta E = 13,2 + 0,0107E - 3,0 \cdot 10^{-7}E^2$ із значенням $\Delta E = 130$ еВ на лінії Mn-K α ($E = 5,9$ кеВ), у той час як для Si-pin X-100 це значення становить $\Delta E = 145$ еВ; 3 – визначені фонові характеристики (апаратний шум) SDD X-123 залежно від інтегрального завантаження детектора.

У четвертому розділі «Метрологія РФА-вимірювань у нанограмному діапазоні мас» вирішується проблема кількісного аналізу у нанограмному діапазоні мас. Чутливість сучасних рентгенівських методів дозволяє реєструвати флуоресцентний сигнал від малих кількостей речовини. Проблема полягає в кількісній оцінці отриманого спектра. У переважній більшості випадків застосування РФА для калібрування використовують державні стандартні зразки (ДСЗ). У нанодіапазоні на сьогодні таких еталонів немає. Ми розробили, виготовили й проатестували високостабільні еталони мас у вигляді шарів металів (кобальт), отриманих методом магнетронного осадження кобальту на монокристалічні підкладки (кремній). На цей час при визначенні вмісту домішок у нанограмному діапазоні мас як еталони використовують ДСЗ водних розчинів. Але такі еталони мають ряд недоліків: тривалий час виготовлення, погана відтворюваність результатів вимірювань, що пов'язана з низькою адгезією препарату з підкладкою, неможливість зберігання; немає альтернативного методу атестування. Еталони, що пропонуються, стабільні у часі та дозволяють проводити атестацію за параметром $\rho \cdot d$ (ρ – густина; d – товщина плівки) трьома не-

залежними методами (рис. 3): за положенням та інтенсивністю осциляцій рентгенівського коефіцієнта відбиття, за інтенсивністю флуоресцентного випромінювання плівки (формула 4), за інтенсивністю флуоресцентного випромінювання підкладки (формула 5):

$$\rho \cdot d = \left(\frac{\mu_{Co}^{Ge}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Co}^{Co}}{\sin \psi} \right)^{-1} \cdot \ln \left(1 - \frac{I_{\rho d}^{Co}}{I_{d=\infty}^{Co}} \right), \quad (4)$$

де μ_{Co}^{Ge} та μ_{Co}^{Co} – масові коефіцієнти ослаблення плівкою кобальту лінії вторинної мішені Ge- K_{α} та аналітичної лінії плівки Co- K_{α} відповідно; $I_{\rho d}^{Co}$ – інтенсивність аналітичної лінії Co- K_{α} при $d \neq \infty$; $I_{d=\infty}^{Co}$ – інтенсивність цієї самої лінії при $d = \infty$.

$$\rho \cdot d = \left(\frac{\mu_{Co}^{Ge}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{Co}^{Si}}{\sin \psi} \right)^{-1} \cdot \ln \left(\frac{I_{d=0}^{Si}}{I_{\rho d}^{Si}} \right), \quad (5)$$

де μ_{Co}^{Si} – масовий коефіцієнт ослаблення плівкою кобальту аналітичної лінії підкладки Si- K_{α} ; $I_{\rho d}^{Si}$ – інтенсивність аналітичної лінії підкладки Si- K_{α} з урахуванням часткового поглинання випромінювання плівкою; $I_{d=0}^{Si}$ – інтенсивність цієї самої лінії, коли плівки немає.

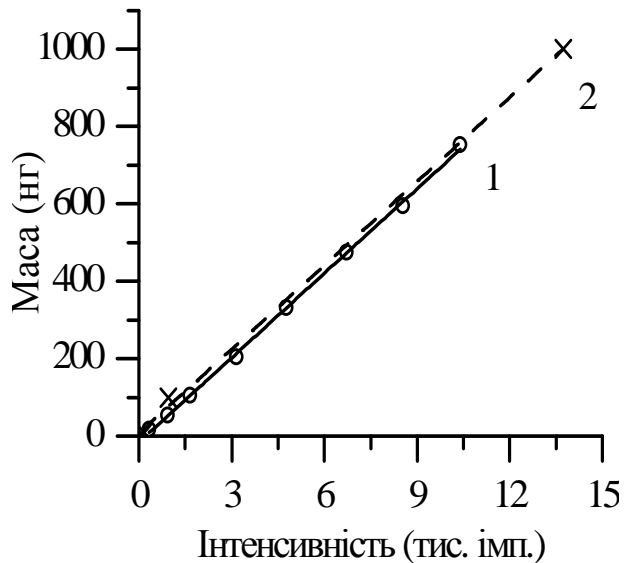
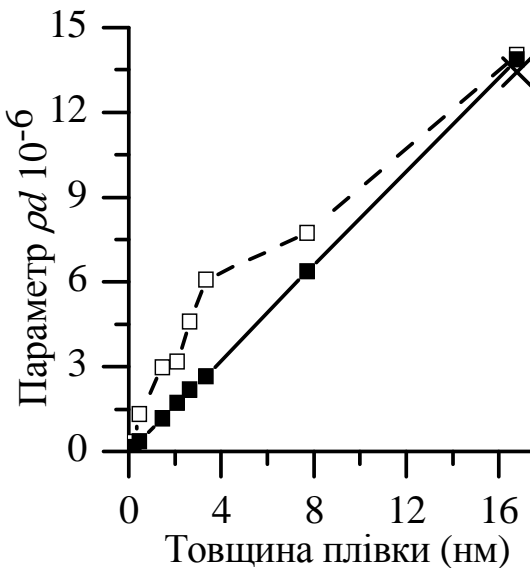


Рис. 3. Атестація еталонів: \times – за положенням та інтенсивністю осциляцій; \blacklozenge – за інтенсивністю флуоресцентного випромінювання плівки; \square – за інтенсивністю флуоресцентного випромінювання підкладки

Рис. 4. Калібрувальні функції, отримані за результатами вимірювань ДСЗ водних розчинів (крива 2) та плівок кобальту на кремнії (крива 1)

Калібрувальні функції (рис. 4), отримані за результатами вимірювань ДСЗ водних розчинів та плівок кобальту на кремнії, ідентичні. Це свідчить про те, що використання високостабільних плівок кобальту як еталонів мас аналогічне

використанню ДСЗ водних розчинів при незаперечних перевагах перших. Забезпечена точність вимірювань маси у діапазоні від 1 до 17 нг не гірша 1 нг, а від 17 до 3800 нг – не гірша 8 нг.

У п'ятому розділі «Визначення вмісту слідових домішок у системах із легким та важким наповнювачами» досліджуються нестандартні перевипромінювачі, які були зазначені у завданнях дослідження, розраховані, спроектовані та виготовлені. Розділ складається з чотирьох підрозділів. *Перший підрозділ* присвячений виявленню обмежень аналітичних можливостей класичної схеми селективного збудження (фільтр + вторинна мішень) з оптимізованими параметрами. Об'єктами дослідження були ДСЗ водних розчинів та СЗ золота в іонообмінних смолах. Особливості аналізу домішок у легкій матриці полягають у тому, що вона ефективно розсіює випромінювання. Тому головне завдання – це боротьба із фоновим сигналом. Експериментально встановлено, що фільтрація первинного випромінювання разом із використанням вторинної мішені забезпечує 3–4-разове підвищення контрастності і зниження межі виявлення на 70 % при аналізі вмісту домішок у рідині. Для слідових домішок золота в іонообмінних смолах досягнута чутливість аналізу на рівні 1 ppm, що не поступається реалізованій у складній схемі Баркла з поляризованим випромінюванням (рис. 5).

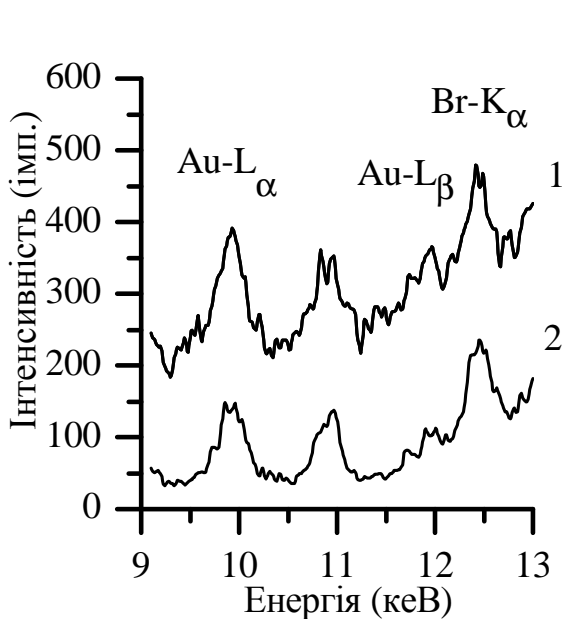


Рис. 5. Фрагмент спектра стандартного зразка золота в іонообмінній смолі; вміст золота 10 ppm; 1 – без фільтра, $C_{min} = 2,1$ ppm; 2 – з фільтром, $C_{min} = 1,38$ ppm. Вторинна мішень: ітрій.

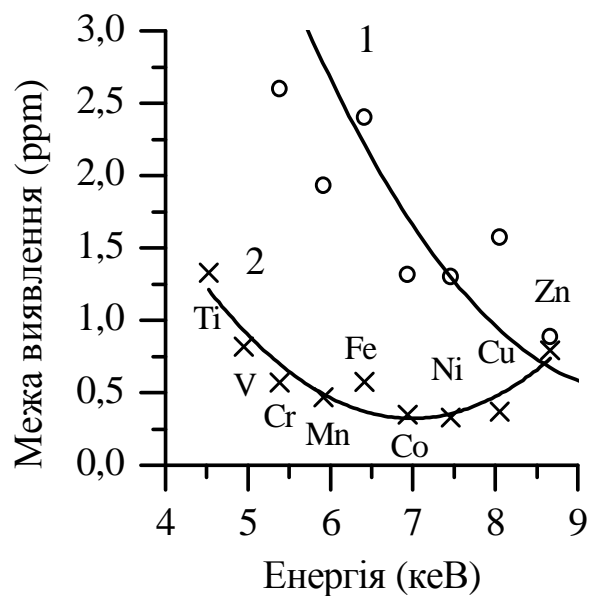


Рис. 6. Значення межі визначення домішок у водних розчинах для перевипромінювачів із молібдену (крива 1) та германію (крива 2)

Експериментально встановлена ширина області ($\Delta Z = 8$) ефективного збудження флуоресценції хімічних елементів зразка з атомним номером Z , що збуджується лінією однорідної вторинної мішені (рис. 6). У другому підрозділі розглядається контрастування аналітичного спектра за допомогою двошарової

вторинної мішені. Верхній шар служить для збудження флуоресценції легких елементів і є поглиначем гальмівного випромінювання, що розсіюється нижнім шаром. Теоретично й експериментально доведено, що застосування такої конструкції з аналітичними лініями λ_1 і λ_2 порівняно з однорідним вторинним випромінювачем (λ_2) забезпечує підвищення чутливості аналізу у широкому діапазоні аналітичних ліній хімічних елементів, вміст яких можливо визначити ($\Delta Z = 16$), завдяки таким перевагам: 1) 2–3-разового збільшення контрастності ліній зразка, розміщених у діапазоні $\lambda_1 > \lambda_{кр} > \lambda_2$, причому тим більшого, чим ближча лінія до стрибка поглинання матеріалу покриття; 2) 3–4-разового зростання ефективності збудження легких елементів досліджуваного зразка, для яких $\lambda_{кр} > \lambda_1$. Таким чином, у ділянці аналітичних ліній легких та важких елементів контрастування відбувається за рахунок високої інтенсивності аналітичного сигналу, а в ділянці середніх елементів – завдяки низькому фону. Теоретично та експериментально розв’язана задача оптимізації товщини шару для двохшарового випромінювача Ti/Ag.

У третьому підрозділі розглядається використання комплексного вторинного випромінювача для визначення вмісту легких елементів у важкій матриці. Особливості аналізу полягають у тому, що важка матриця істотно поглинає аналітичний сигнал. Тому легкі елементи потребують додаткового збудження. Уперше розроблено та застосовано для отримання спільного спектра рентгенівської флуоресценції та дифракції комплексний монохроматор-

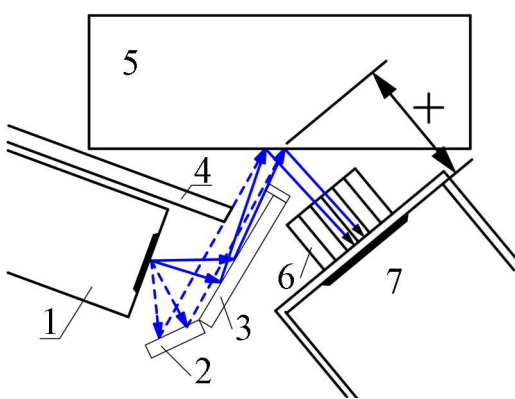


Рис. 7. Рентгенооптична схема комплексного вторинного випромінювача: 1 – трубка із анодом зі срібла; 2 та 3 – вторинні мішені; 4 – ножова щілина; 5 – зразок; 6 – коліматор; 7 – детектор, $x = 5,4$ мм

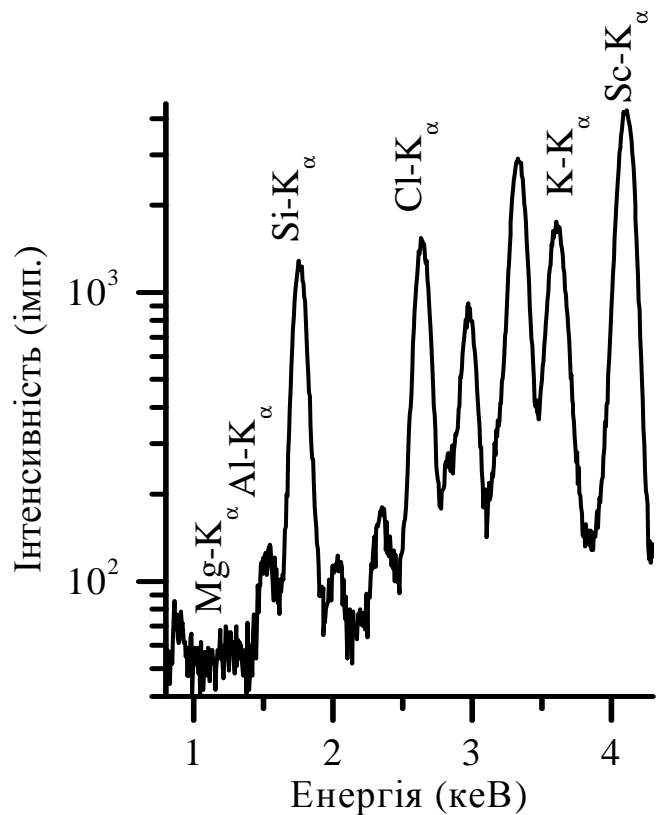


Рис. 8. Фрагмент експериментального спектра магнієвого чавуну із вмістом магнію 0,14 % мас, алюмінію 0,2 % мас, кремнію 1,6 % мас, вуглецю 3,2 % мас; масштаб для інтенсивності – логарифмічний

перевипромінювач (рис. 7). Монохроматор на основі масивного монокристала (002) KCl налаштований на відбиття довгохвильової складової спектра рентгенівської трубки, а саме лінії анода Ag-L_α, що використовується для додаткового збудження флуоресценції легких елементів. Двошаровий флуоресцентний перевипромінювач Sc/Nb забезпечує ефективне збудження флуоресценції «середніх» елементів лініями K-серії ніобієвої підкладки та додаткове збудження легких елементів лініями плівки зі скандію. Монохроматор і перевипромінювач одночасно освітлюються джерелом випромінювання. Схема удвічі збільшує інтенсивність ліній легких елементів від Mg до P у чорних металах порівняно з флуоресцентним перевипромінювачем зі скандію (рис. 8). Налаштування за кутами розсіяння дозволяє визначати вміст вуглецю в чорних металах за «структурними» лініями цементиту, а інших елементів – за лініями флуоресценції. Структурні відбиття K-K_α і Sc-K_α від цементиту відповідають діапазонам $d = 0,22\text{--}0,24$ нм та $d = 0,169\text{--}0,189$ нм. На основі цього пристрою створений портативний рентгенівський аналізатор чорних металів (потужність трубки 5 Вт), у якому вдалося без вакуумування зробити калібрування за аналітичними лініями рентгенівської флуоресценції кремнію, фосфору та сірки в діапазоні 0,005–0,7 % мас із величиною середньоквадратичного відхилення відповідно 0,03; 0,012 і 0,013 % мас (табл. 1).

Стандартне відхилення калібрувальної функції в діапазоні концентрацій вуглецю 0,03–1,4 % мас становило 0,03 % мас при дуже високій чутливості: 65 % зміни сигналу на 1 % мас зміни вмісту вуглецю. Досягнуті межі виявлення легких домішок з атомним номером $Z \geq 12$ (Mg) дозволяють проводити експрес-аналіз чорних і кольорових металів відповідно до державного стандарту на РФА. Для низьколегованих сталей доведено можливість експрес-аналізу вуглецю за структурними відбиттями цементиту з точністю 0,025 % мас. Аналітичні можливості портативного аналізатора, що розроблені нами, відповідають аналітичним можливостям найкращих вакуумних рентгенівських приладів (табл. 1).

Таблиця 1

Межа вимірювання легких домішок у сталях для РФА-спектрометрів

Елемент	Портативний аналізатор (повітряний), % мас	Вакуумні прилади Rigaku, ARL, % мас
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

* За «структурними» лініями цементиту

У четвертому підрозділі розглядаються шляхи подальшого контрастування спектрів рентгенівської флуоресценції шляхом додавання додаткового ступеня вторинної мішені (рис. 9). Теоретично й експериментально доведено, що така конструкція у 20–50 разів збільшує контрастність аналітичного спектра порівняно із одноступеневим. Для порівняння на рис. 10 наведені фрагменти спектрів рентгенівської флуоресценції стандартного зразка алюмінієвого сплаву, що містить домішки хрому з концентрацією 13 ppm.

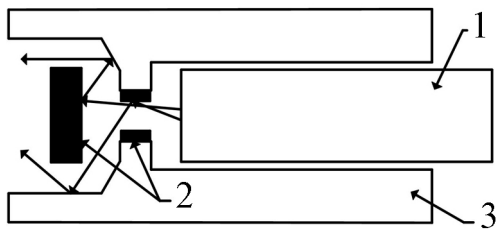


Рис. 9. Схема двоступеневого вторинного випромінювача Mo + Cu: 1 – анодний вузол рентгенівської трубки; 2 – перший ступінь (матеріал – молибден); 3 – другий ступінь (матеріал – мідь)

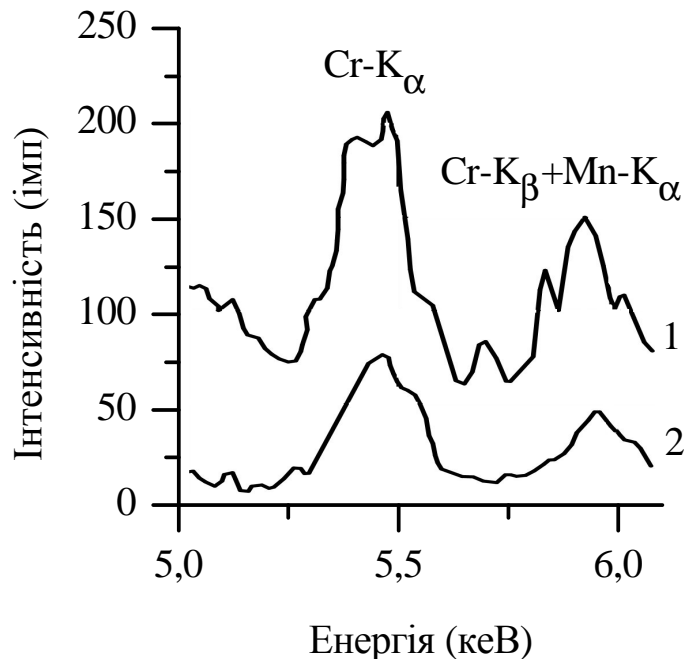


Рис. 10. Фрагмент спектра ДСЗ алюмінієвого сплаву (CO1 AL)

Схема з фільтрацією первинного випромінювання забезпечує контрастність лінії хрому менше ніж 2 (рис. 10, кр. 1), з одноступінчастим випромінювачем із міді близько 7 (на рисунку не наведено), а з двоступінчастим випромінювачем – понад 12 (рис. 10, кр. 2).

ВИСНОВКИ

1. Розглянуто проблему контрастування спектра рентгенівської флуоресценції шляхом фільтрації первинного випромінювання і застосування комплексних вторинних мішеней. Теоретично розраховані та експериментально реалізовані рентгенооптичні схеми енергодисперсійного аналізу на основі Si-pin і SDD-детекторів; схеми забезпечують рекордну для РФА чутливість на рівні 0,1–1 ppm навіть на базі рентгенівських трубок потужністю < 10 Вт без вакуування проби.

2. Розроблено алгоритм розрахунку рентгенооптичних схем, що застосовує оператори фільтрації, флуоресценції та розсіювання до вихідного спектра рентгенівської трубки – джерела первинного випромінювання. Отримано аналітичні вирази у квадратурах для оптимізації схеми за товщиною фільтра та конфігура-

цією вторинного випромінювача (матеріали, кількість і товщина шарів, послідовність ступенів).

3. За допомогою розробленого алгоритму було оптимізовано класичну схему «фільтр первинного випромінювання + вторинна мішень» та досліджено її аналітичні можливості. Досягнуто рекордну для РФА чутливість $C_{\min} = 0,3\text{--}0,7$ ppm до слідових домішок у водних розчинах у діапазоні від $Z = 24$ (Cr) до $Z = 29$ (Cu). Для золота в іонообмінній смолі одержано значення $C_{\min} = 0,95$ ppm, що відповідає найкращим досягненням схеми Баркла. Експериментально встановлено ширину області ($\Delta Z = 8$) ефективного збудження флуоресценції хімічних елементів зразка з атомним номером Z , що збуджується лінією однорідної вторинної мішені.

4. Для розширення області контрастування ($\Delta Z > 8$) теоретично змодельовано та експериментально реалізовано схему двошарового вторинного випромінювача. Показано, що верхній шар поєднує у собі функції випромінювача для додаткового збудження флуоресценції легких елементів і фільтра для зниження фону в області аналітичних ліній середніх елементів. Флуоресценція важких елементів ефективно збуджується нижнім шаром. Таким чином, в області легких та важких елементів контрастування відбувається за рахунок високої інтенсивності аналітичного сигналу, а в області середніх елементів – завдяки низькому фону. Теоретично та експериментально розв'язано задачу оптимізації товщини шару для двошарового випромінювача Ti/Ag. Схема призначена для аналізу домішок у легкій матриці.

5. Для аналізу домішок у важкій матриці вперше розроблено та застосовано комплексний монохроматор-перевипромінювач на основі монокристала (002) KCl і двошарового вторинного випромінювача Sc/Nb для отримання спільного спектра рентгенівської флуоресценції і дифракції. Збудження флуоресценції легких елементів здійснюється монохроматичними лініями калію, хлору та скандію, середніх та важких – лінією ніобію. Оскільки важка матриця активно поглинає аналітичний сигнал, у схемі передбачено додаткове збудження флуоресценції легких елементів первинним спектром трубки, а саме лінією Ag L- α , що відбивається від кристалографічних площин монокристала (002) KCl. Цим забезпечується дворазове збільшення інтенсивності ліній легких елементів від Mg ($Z = 12$) до P ($Z = 15$) у зразках чорних металів порівняно з результатами для флуоресцентного перевипромінювача зі скандію. Налаштування за кутами розсіяння дозволяє виконувати вимірювання вуглецю в чорних металах за структурними відбиттями цементиту, а інших елементів – за аналітичними лініями флуоресценції. На основі цього пристрою створений портативний рентгенівський аналізатор чорних металів (потужність трубки 5 Вт).

6. Подальше контрастування спектрів рентгенівської флуоресценції можливе за рахунок додаткового ступеня перевипромінювача. Вперше розроблено та досліджено циліндричну рентгенівську лінзу на основі двоступінчастого флуоресцентного перевипромінювача. Лінза дозволяє отримати контрастність спектрів на 2 порядки вищу, ніж у стандартній схемі РФА. Ширина діаграми спрямованості лінзи $\leq 70^\circ$, що дозволяє застосовувати прилад для перетворення

з ККД ~ 1 % пучків від точкових джерел великої яскравості, які мають широку розбіжність.

7. Запропоновано метрологію РФА-вимірювань у нанограмному діапазоні маси. Розроблено та досліджено високостабільні стандартні зразки маси на основі плівок кобальту атомного діапазону товщини на надгладкій підкладці. Запропоновано та експериментально реалізовано атестацію їх метрологічних характеристик: методом рентгенівської рефлектометрії шляхом вимірювання інтенсивності осциляцій рентгенівського коефіцієнта відбиття; за інтенсивністю флуоресценції матеріалів плівки і підкладки. Стандартні зразки дозволяють методом градуювальної функції проводити вимірювання маси слідових домішок кобальту в діапазоні від 1 до 3800 нг. Точність вимірювання маси в діапазоні від 1 до 17 нг не гірше 1 нг, а в діапазоні від 17 до 3800 нг – не гірше 8 нг.

8. Розроблені методи контрастування можуть бути основою для створення нового покоління портативної рентгенівської апаратури із граничною для рентгенофлуоресцентного аналізу чутливістю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ В АВТОРЕФЕРАТІ

1. Анисович К. В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ / К. В. Анисович // Рентгенотехника : справочник : в 2 кн. / под ред. В. В. Клюева. – М. : Машиностроение, 1980.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані наукові результати

1. High-Stable Standard Samples of Mass in the Nano-Gram Range / I. F. Mikhailov, A. A. Baturin, Ye. A. Bugaev, **A. I. Mikhailov**, S. S. Borisova // *Functional Materials*. – 2013. – № 2. – С. 266–271.
2. Определение содержания легких элементов по совмещенным спектрам рентгеновской флуоресценции и дифракции / И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, **А. И. Михайлов**, Л. П. Фомина // *ВАНТ*. – 2013. – № 2 (84). – С. 172–176.
3. Количественное определение примесей в наноразмерном диапазоне масс в схеме рентгенофлуоресцентного анализа с вторичным излучателем / И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, **А. И. Михайлов**, Е. А. Бугаев // *ПТЭ*. – 2013. – № 1. – С. 94–96.
4. 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.
5. Количественный анализ структурных отражений в спектре рентгеновской флуоресценции / И. Ф. Михайлов, В. В. Белозеров, А. А. Батурин, **А. И. Михайлов** // *Заводская лаборатория*. – 2013. – Т. 79, № 7, ч. 1. – С. 7–14.
6. 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, № 1. – С. 126–129.

7. Мамалуй А. А. Источник монохроматического рентгеновского излучения на основе двухступенчатого вторичного излучателя / А. А. Мамалуй, А. А. Батурин, **А. И. Михайлов** // ВАНТ. – 2012. – № 2. – С. 139–143.
8. 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.
9. 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, № 2. – С. 150–155.
10. 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- та електрон. фіз. – 2010. – Т. 2, № 4. – С. 115–118.

2. Наукові праці апробаційного характеру

11. **Михайлов А. І.** Повышение контрастности спектров рентгеновской флуоресценции при монохроматизации первичного спектра с помощью двухступенчатого переизлучателя / **А. І. Михайлов** // Матеріали Х Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2011). – Харків, 2011. – С. 99.
12. **Михайлов А. І.** Комплексный анализ сталей по линиям рентгеновской флуоресценции и структурным отражениям / **А. І. Михайлов** // Матеріали VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Литьє – 2012» (Запоріжжя, 2012). – Запоріжжя, 2012. – С. 282.
13. 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 // Матеріали III Міжнародної конференції “Nanomaterials: applications and properties” (Алушта, 2013). – Алушта, 2013. – Vol. 2, № 1, 01NTF17.
14. Определение следовых примесей в высокочистых материалах по интенсивности рентгеновской флуоресценции и комптоновского рассеяния / И. Ф. Михайлов, О. А. Батурин, **А. І. Михайлов**, Л. П. Фомина // Матеріали II Міжнародної конференції "Высокочистые материалы: получение, применения, свойства" (Харків, 2013). – Харків, 2013. – С. 33.

АНОТАЦІЯ

Михайлов А. І. Методи контрастування спектрів рентгенівської флуоресценції та їх апаратурна реалізація. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.01 – фізика приладів, елементів і систем. – Сумський державний університет, Суми, 2014.

Дисертація присвячена розв’язанню задачі підвищення чутливості портативних рентгенофлуоресцентних енергодисперсійних спектрометрів за рахунок контрастування аналітичного спектра шляхом застосування комплексних вторинних випромінювачів. Розроблено алгоритм розрахунку схем збудження флуоресценції проби, що базується на застосуванні операторів фільтрації, флу-

оресценції і розсіювання до вихідного спектра рентгенівської трубки. Отримано аналітичні вирази у квадратурі для оптимізації вузлів схеми. Вперше теоретично розраховано розподіл фону розсіяного випромінювання і контрастність аналітичних ліній зразка при збудженні флуоресценції за допомогою двошарової вторинної мішені. Досліджено високостабільні еталони мас, отримані методом магнетронного осадження шарів металів на монокристалічні підкладки. Розглянуто метод аналізу хімічного складу за спектром вторинного рентгенівського випромінювання, що включає брегівські відбиття зразка.

Ключові слова: енергодисперсійний рентгенофлуоресцентний аналіз, вторинна мішень, стандартні зразки.

АННОТАЦІЯ

Михайлов А. И. Методы контрастирования спектров рентгеновской флуоресценции и их аппаратурная реализация. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.01 – физика приборов, элементов и систем. – Сумский государственный университет, Сумы, 2014.

Диссертация посвящена решению задачи повышения чувствительности портативных рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных спектрометров за счет контрастирования аналитического спектра путем применения комплексных вторичных излучателей. Теоретически рассчитаны и экспериментально реализованы рентгенооптические схемы, обеспечивающие рекордную для РФА чувствительность на уровне 0,1–1 ppm на базе маломощных рентгеновских трубок < 10 Вт, а также Si-pin- и SDD-детекторов, без вакуумирования пробы.

Разработан алгоритм расчета рентгенооптических схем, основанный на применении операторов фильтрации, флуоресценции и рассеяния к исходному спектру рентгеновской трубки. Получены аналитические выражения в квадратурах для оптимизации по толщине фильтра и толщине верхнего слоя многослойного переизлучателя.

С помощью алгоритма оптимизирована классическая схема «фильтр первичного излучения + вторичная мишень» и исследованы ее аналитические возможности: установлена ширина области ($\Delta Z = 8$) эффективного возбуждения флуоресценции химических элементов образца с атомным номером Z , которая возбуждается линией однородной вторичной мишени. Для расширения области контрастирования ($\Delta Z > 8$) теоретически рассчитаны и экспериментально измерены распределение фона рассеянного излучения и контрастность аналитических линий образца при возбуждении флуоресценции с помощью двухслойной вторичной мишени. Верхний слой переизлучателя служит для возбуждения линий легких элементов и является абсорбером сплошного спектра, рассеянного нижним слоем.

Исследованы высокостабильные эталоны масс, полученные методом магнетронного осаждения сверхгладких слоев металлов на монокристаллические подложки. Тонкопленочные эталоны однородны, стабильны во времени и допускают аттестацию несколькими независимыми методами. Обеспечена точ-

ность измерений массы в диапазоне от 1 до 17 нг не хуже 1 нг, а в диапазоне от 17 до 3800 нг – не хуже 8 нг.

Для анализа примесей в тяжелой матрице впервые разработан и применен комплексный монохроматор-переизлучатель на основе монокристалла 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 кристаллографической плоскости (002) монокристалла KCl. Этим обеспечивается двукратный выигрыш в 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. Рассмотрен метод анализа химического состава по спектру вторичного рентгеновского излучения, включающего брэгговские отражения образца. Разработаны комплексный вторичный излучатель и коллимационная система спектрометра, которые позволили получить дифракционные отражения образца в тех участках спектра, где отсутствуют линии флуоресценции его химических элементов. На примере комплектов ГСО 127, 154 и УГ низколегированных сталей проведено определение содержания углерода путем количественного рентгенофазового анализа по дифракционным отражениям феррита и цементита – компонентов квазибинарной системы железо – цементит. Сохранены все преимущества рентгенофлуоресцентного анализа и добавлена возможность одновременного определения содержания углерода с хорошей точностью и экспрессностью.

Ключевые слова: энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, вторичная мишень, стандартные образцы.

ABSTRACT

Mikhailov A. I. Contrast Enhancement of X-Ray Fluorescence Spectra: Methods and Hardware Implementation. – Manuscript.

Thesis on the scientific degree of Candidate of physical and mathematical sciences on the specialty of 01.04.01 – Physics of instruments, components, and systems. – Sumy State University, Sumy, 2014.

The thesis is devoted to solving the problem of sensitivity increasing for portable X-ray fluorescent energy-dispersive spectrometers at the expense of analytical spectrum contrast enhance using complex secondary radiators. The calculation algorithm for sample fluorescence excitation patterns was developed based on filtering, fluorescence and dispersion operators applied to the original X-ray spectrum. Analytical expressions in quadrature were achieved to optimize the pattern nodes. For the first time, the scattered radiation background distribution and the sample analytical line contrast have been theoretically calculated for exciting the fluorescence using the two-layer secondary radiator. High stable standards of mass

prepared by magnetron depositing the super-smooth layers onto single-crystal substrates have been studied. The method of chemical composition analysis by the secondary X-rays spectrum including Bragg reflections of the sample was considered.

Key words: Energy-dispersive X-ray analysis, secondary target, standards.

Підписано до друку 24.04.2014.
Формат 60x90/16. Ум. друк. арк. 1,2. Обл.-вид.арк. 0,9. Тираж 120 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3062 від 17.12.2007.