

УДК 543.422.8

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ Ni-Fe-Mn-Cr**

*Н.И.Машин, Р.В.Лебедева, А.Н.Туманова*  
 Нижегородский государственный университет им.Н.И.Лобачевского  
 603950, Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23  
 spectr@ichem.unn.runnet.ru

Поступила в редакцию 31 марта 2003 г. после исправлений 11 августа 2003 г.

Разработаны методики рентгенофлуоресцентного определения состава и толщины тонких пленок Ni-Fe-Mn-Cr и содержания элементов в массивных образцах Ni-Fe-Mn-Cr сплавов. Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие взаимное влияние элементов в данных системах. Экспериментально определена плотность материалов, входящих в состав тонких пленок. Приведены метрологические характеристики разработанных методик.

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

**Область научных интересов:** рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный спектральный анализ полупроводниковых материалов, сплавов и тонких пленок.

Автор более 100 публикаций.

**Лебедева Регина Валерьевна** – аспирантка НИИХ ННГУ.

**Область научных интересов:** атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный анализ.

Автор 15 публикаций.

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

**Область научных интересов:** атомно-эмиссионный спектральный анализ.

Автор более 100 публикаций.

Применение магнито пленочных элементов является одним из наиболее перспективных направлений развития устройств для запоминания дискретной информации. Анализ многочисленных экспериментальных данных свидетельствует о рациональности использования для изготовления магнитных пленок систем на основе железа и никеля с добавлением легирующих добавок в виде кобальта, марганца, молибдена, хрома и фосфора. Отработка технологии производства тонких пленок с заданными свойствами требует проведения постоянного контроля на каждом этапе их получения. В [1] нами были приведены методики рентгенофлуоресцентного определения (РФ) состава и толщины тонких пленок Fe-Ni-Mo и концентраций элементов в толстых пленках сплавов Fe-Ni-Mo.

Целью данной работы является разработка методик рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) как конечного продукта - тонких Ni-Fe-Mn-Cr пленок, так и исходных материалов - массивных образцов Ni-Fe-Mn-Cr сплавов на рентгеновском спектрометре VRA-20R. Толстые (более 400 мкм) Ni-Fe-Mn-Cr пленки, полученные электролитическим методом, служили мишенями при напылении тонких (менее 1 мкм) пленок на поликор размером 24 × 30 мм.

**Экспериментальная часть**

**Образцы сравнения.** В качестве образцов сравнения (ОС) при анализе состава мишеней использовали: 96 комплект СО (Сплавы никелехромотитаноалюминиевые) [2], массивные образцы 47НХР, 50НП (ГОСТ 10160-35), 79НМ (ГОСТ 10994-74) и толстые Ni-Fe-Mn-Cr пленки, состав

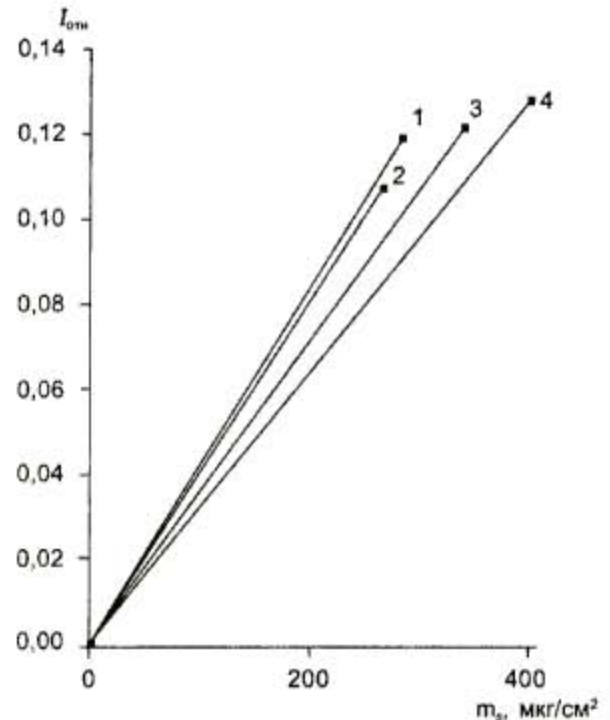
которых определяли атомно-абсорбционным (ААА) методом на спектрометре фирмы "Перкин-Элмер-603". Диапазон концентраций компонентов в ОС составлял для никеля 41,57 - 79,25 %, железа 15,71 - 48,66 %, марганца 0,1 - 1,12 % и хрома 3,69 - 7,06 % (табл. 1). В образцах 50НП и 79НМ в небольших количествах содержатся углерод, кремний, сера, фосфор и молибден. Образцы представляли собой диски диаметром 22 мм. Сигнал рентгеновской флуоресценции отбирали через диафрагму с диаметром отверстия 20 мм.

Таблица 1

| Концентрация элементов в ОС |              |                          |       |      |        |
|-----------------------------|--------------|--------------------------|-------|------|--------|
| Образец сравнения           |              | Концентрация элемента, % |       |      |        |
| номер                       | наименование | Ni                       | Fe    | Mn   | Cr     |
| 1                           | 47НХР        | 46,25                    | 47,35 | 0,40 | 5,25   |
| 2                           | 50НП         | 49,75                    | 48,66 | 0,45 | < 0,02 |
| 3                           | 79НМ         | 79,25                    | 15,71 | 0,85 | < 0,01 |
| 4                           | 961          | 41,57                    | 47,95 | 1,12 | 3,69   |
| 5                           | 962          | 41,63                    | 47,81 | 0,70 | 4,78   |
| 6                           | 963          | 41,62                    | 48,45 | 0,43 | 5,95   |
| 7                           | 964          | 41,73                    | 47,50 | 0,32 | 7,06   |
| 8                           | ААА1         | 56,1                     | 43,7  | 0,2  | < 0,01 |
| 9                           | ААА2         | 60,2                     | 39,7  | 0,1  | < 0,01 |

При анализе тонких Ni-Fe-Mn-Cr пленок образцами сравнения служили тонкие однокомпонентные пленки соответствующих элементов. Для их получения использовали ионно-плазменный метод напыления в вакууме на установке УРМ-3.279.026. Исходными материалами для напыления тонких однокомпонентных пленок и массивными образцами при установлении относительных интенсивностей  $I^0/I^m$  служили металлы со степенью чистоты не ниже 99,9%. Перед напылением металлическую мишень обезгаживали при температуре, близкой к температуре плавления.

При анализе Ni-Fe-Mn-Cr пленок, как и в работах [1, 3, 4], градуировочные графики (рисунок) строили по четырем ОС, имеющим одинаковую поверхностную плотность: для хрома - 284,7, марганца - 267,3, железа - 341,8 и никеля - 402,5 мкг/см<sup>2</sup>. Погрешность определения поверхностной плотности гравиметрическим методом составила  $\pm 0,8$  мкг/см<sup>2</sup>. Толщина пленок не менее 350 нм позволила снизить погрешность определения тангенса угла наклона градуировочных прямых и повысить точность расчета плотности материала. Рассчитанные с погрешностью  $\pm 3$  см<sup>2</sup>/г (n = 4) тангенсы углов наклона зависимостей, представленных на рисунке, имели следующие величины:  $\alpha_{\text{Fe}}^{\text{Ni}} = 356$ ,  $\alpha_{\text{Mn}}^{\text{Ni}} = 402$  и  $\alpha_{\text{Cr}}^{\text{Ni}} = 418$  см<sup>2</sup>/г.



Зависимости относительных интенсивностей  $K_{\alpha}$ -линий хрома (1), марганца (2), железа (3) и никеля (4) от поверхностных плотностей тонких пленок этих элементов

Поверхностную плотность пленки  $m_s$  находили взвешиванием подложки из поликора до и после напыления пленки на весах ВРЛ-20г с точностью  $\pm 5$  мкг. Для исключения погрешности, связанной с различием масс подложки и напыляемой пленки, применялся метод "компенсации", подробно изложенный в [1]. Толщину пленок  $d$  определяли на многолучевом микроинтерферометре МИИ-11 с точностью  $\pm 2$  нм. По измеренным  $m_s$  и  $d$  находили значения  $\rho$  плотности материала пленки с погрешностью  $\pm 0,04$ , которые составили 8,64 для никеля, 7,52 для железа, 7,16 для марганца и 6,94 г/см<sup>3</sup> для хрома, что на 3 - 4 % меньше плотности соответствующего массивного образца [5].

## Результаты и обсуждение

**Определение компонентного состава Ni-Fe-Mn-Cr сплавов.** Изучены зависимости интенсивностей флуоресценции  $K_{\alpha}$ -линий определяемых элементов при анализе ОС сплавов Ni-Fe-Mn-Cr от соответствующих концентраций. Градуировочные зависимости описываются следующими линейными регрессиями:

$$C_{\text{Ni}} = 18,44 + 0,32 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Ni}}, \quad (\overline{SD}^2 = 2,96);$$

$$C_{\text{Fe}} = 7,68 + 0,62 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Fe}}, \quad (\overline{SD}^2 = 10,69);$$

$$C_{\text{Mn}} = 0,15 + 0,95 \cdot 10^{-3} \cdot I_{\text{Mn}}, \quad (\overline{SD}^2 = 1,96 \cdot 10^{-2});$$

$$C_{\text{Cr}} = 0,23 + 0,19 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Cr}}, \quad (\overline{SD}^2 = 2,89 \cdot 10^{-2}),$$

где  $I_{\text{Ni}}$ ,  $I_{\text{Fe}}$ ,  $I_{\text{Mn}}$  и  $I_{\text{Cr}}$  - интенсивности флуоресценции

никеля, железа, марганца и хрома, зарегистрированные от ОС;  $\overline{SD}^2$  - дисперсия или рассеяние регрессионной функции.

Значимое рассеяние экспериментальных точек около линейных градуировочных зависимостей указывает на то, что имеет место эффект матрицы. Дисперсии для всех элементов в вышеприведенных уравнениях имеют недопустимо большую величину для количественного элементного анализа сплавов Ni-Fe-Mn-Cr в соответствующих интервалах концентраций определяемых элементов [6]. Отношение стандартных отклонений эле-

ментов к их средним концентрациям ( $\overline{SD} / \bar{c}$ ) по всем ОС составляет для никеля  $1,72 / 50,90 = 3,38 \cdot 10^{-2}$ , железа -  $3,27 / 42,98 = 7,61 \cdot 10^{-2}$ , марганца -  $0,14 / 0,51 = 2,75 \cdot 10^{-1}$  и хрома -  $0,17 / 5,35 = 3,18 \cdot 10^{-2}$ .

О наличии эффектов избирательного поглощения первичного и флуоресцентного излучений и избирательного возбуждения [7] присутствующих в образце элементов свидетельствует анализ значений длин волн основных линий и краев поглощения определяемых элементов четырехкомпонентной системы Ni-Fe-Mn-Cr (табл. 2).

Таблица 2

Оптимальные условия работы спектрометра VRA-20R\*

| Элемент | $\lambda$ [14], нм |                  |                | Угол 2 $\theta$ , град. | Коллиматор, град. | Время экспозиции, с |
|---------|--------------------|------------------|----------------|-------------------------|-------------------|---------------------|
|         | $K_{\text{эл}}$    | $K_{\text{пол}}$ | $K_{\text{д}}$ |                         |                   |                     |
| Ni      | 0,1658             | 0,1500           | 0,1488         | 48,61                   | 0,15              | 45                  |
| Fe      | 0,1936             | 0,1757           | 0,1743         | 57,45                   | 0,15              | 60                  |
| Mn      | 0,2102             | 0,1910           | 0,1896         | 62,91                   | 0,7               | 180                 |
| Cr      | 0,2290             | 0,2085           | 0,2070         | 63,30                   | 0,7               | 150                 |

\* W-анод: 30 кВ/10 мА, кристалл-анализатор LiF(200), SZ - сцинтилляционный счетчик

Для более точной оценки концентраций использовали уравнения множественной регрессии:

$$C_{\text{Ni}} = -68,26 + 0,014 \cdot I_{\text{Ni}} - 0,28 \cdot 10^{-6} \cdot I_{\text{Ni}}^2 + 0,92 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Fe}} - 0,76 \cdot 10^{-6} \cdot I_{\text{Ni}} \cdot I_{\text{Fe}} - 0,25 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Cr}} + 0,17 \cdot 10^{-5} \cdot I_{\text{Cr}}^2,$$

$$C_{\text{Fe}} = 58,51 + 0,44 \cdot 10^{-4} \cdot I_{\text{Fe}} + 0,61 \cdot 10^{-5} \cdot I_{\text{Fe}} \cdot I_{\text{Mn}} - 0,12 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Ni}} - 0,14 \cdot 10^{-7} \cdot I_{\text{Ni}}^2 - 0,04 \cdot I_{\text{Mn}},$$

$$C_{\text{Mn}} = 3,21 + 0,22 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Mn}} + 0,16 \cdot 10^{-4} \cdot I_{\text{Ni}} + 0,21 \cdot 10^{-8} \cdot I_{\text{Ni}}^2 + 0,54 \cdot 10^{-3} \cdot I_{\text{Fe}} - 0,78 \cdot 10^{-4} \cdot I_{\text{Cr}},$$

$$C_{\text{Cr}} = -14,45 + 0,46 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Cr}} - 1,86 \cdot 10^{-3} \cdot I_{\text{Ni}} + 0,93 \cdot 10^{-7} \cdot I_{\text{Ni}}^2 + 0,66 \cdot 10^{-2} \cdot I_{\text{Fe}} - 0,48 \cdot 10^{-6} \cdot I_{\text{Fe}}^2.$$

Отношение ( $\overline{SD} / \bar{c}$ ) по всем ОС составляет для никеля  $0,059 / 50,90 = 1,16 \cdot 10^{-3}$ , железа -  $0,069 / 42,98 = 1,61 \cdot 10^{-3}$ , марганца -  $0,0029 / 0,51 = 5,69 \cdot 10^{-3}$  и хрома -  $0,064 / 5,35 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ , следовательно, данные уравнения можно использовать для определения содержания компонентов в сплавах Ni-Fe-Mn-Cr [6].

Воспроизводимость результатов анализа Ni-Fe-Mn-Cr сплавов оценивали по 21 рассчитанному значению концентраций элементов [8]. Относительное стандартное отклонение при определении компонентного состава образца № 963 составило для никеля - 0,0036 ( $c_{\text{Ni}} = 41,62\%$ ), железа - 0,0026 ( $c_{\text{Fe}} = 48,45\%$ ), марганца - 0,034 ( $c_{\text{Mn}} = 0,43\%$ ) и хрома - 0,006 ( $c_{\text{Cr}} = 5,95\%$ ).

В табл.3 приведено сравнение результатов анализа трех образцов Ni-Fe-Mn-Cr сплавов РФА ( $n = 21, p = 0,99$ ) и ААА методами ( $n = 5, p = 0,95$ ).

паспортные данные которых приведены в табл. 1.

Таблица 3

Результаты анализа Ni-Fe-Mn-Cr сплавов рентгенофлуоресцентным (РФА) и атомно-абсорбционным (ААА) методами\*

| Определяемый элемент | Образец сравнения | Концентрация, % |             |
|----------------------|-------------------|-----------------|-------------|
|                      |                   | РФА             | ААА         |
| Никель               | 47НХР             | 46,29 ± 0,07    | 46,1 ± 1,5  |
|                      | 961               | 41,23 ± 0,07    | 40,5 ± 1,5  |
|                      | 964               | 41,71 ± 0,07    | 41,7 ± 1,5  |
| Железо               | 47НХР             | 47,30 ± 0,05    | 47,1 ± 1,5  |
|                      | 961               | 47,99 ± 0,05    | 48,1 ± 1,5  |
|                      | 964               | 47,53 ± 0,05    | 47,9 ± 1,5  |
| Марганец             | 47НХР             | 0,41 ± 0,01     | 0,52 ± 0,03 |
|                      | 961               | 1,14 ± 0,02     | 1,18 ± 0,06 |
|                      | 964               | 0,31 ± 0,01     | 0,28 ± 0,02 |
| Хром                 | 47НХР             | 5,23 ± 0,01     | 5,1 ± 0,3   |
|                      | 961               | 3,63 ± 0,01     | 3,8 ± 0,2   |
|                      | 964               | 7,07 ± 0,01     | 7,0 ± 0,4   |

\* РФА ( $n = 21, p = 0,99$ ) и ААА ( $n = 5, p = 0,95$ ).

Оценку равнозначности методов анализа, а также совместности результатов определения молибдена, никеля и железа проводили согласно [9]. Сравнение F-критериев показало, что обрабатываемые серии определений равнозначны, а расчет максимальной разности результатов ( $\epsilon$ ) указывает на их хорошую сходимость.

**Определение состава и толщины тонких Ni-Fe-Mn-Cr пленок.** Как следует из теоретических расчетов, эффекты поглощения и избирательного возбуждения в тонких пленках малы [10, 11], поэтому при анализе многокомпонентных пленок часто используются в качестве стандартных образцов однокомпонентные тонкие пленки определяемых элементов [12, 13].

Известно, что для тонких однокомпонентных пленок связь между относительной интенсивностью флуоресценции и поверхностной плотностью определяемого элемента имеет вид

$$I_A^o / I_A^m = \alpha_A \cdot m_A, \quad (1)$$

где  $I_A^o$  и  $I_A^m$  - интенсивности флуоресценции элемента А, зарегистрированные от тонкой пленки и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона) соответственно;  $\alpha_A$  - коэффициент, значение которого определяется по пленкам с известной поверхностной плотностью.

Относительную интенсивность флуоресценции никеля от анализируемой четырехкомпонентной пленки Ni-Fe-Mn-Cr можно записать в виде:

$$I_{Ni}^o / I_{Ni}^m = \alpha_{Ni}^o \cdot m_{Ni} [1 - 1/2 (\alpha_{Ni}^{Ni} \cdot m_{Ni} + \alpha_{Ni}^{Fe} \cdot m_{Fe} + \alpha_{Ni}^{Mn} \cdot m_{Mn} + \alpha_{Ni}^{Cr} \cdot m_{Cr})], \quad (2)$$

$$\text{где } \alpha_{Ni}^{Ni} = \mu_{Ni}(\lambda_{эфф}^{Ni}) / \sin \varphi + \mu_{Ni/K\alpha_1}^{Ni} / \sin \psi, \quad (3)$$

$$\alpha_{Ni}^{Fe} = \mu_{Fe}(\lambda_{эфф}^{Ni}) / \sin \varphi + \mu_{Ni/K\alpha_1}^{Fe} / \sin \psi, \quad (4)$$

$$\alpha_{Ni}^{Mn} = \mu_{Mn}(\lambda_{эфф}^{Ni}) / \sin \varphi + \mu_{Ni/K\alpha_1}^{Mn} / \sin \psi, \quad (5)$$

$$\alpha_{Ni}^{Cr} = \mu_{Cr}(\lambda_{эфф}^{Ni}) / \sin \varphi + \mu_{Ni/K\alpha_1}^{Cr} / \sin \psi. \quad (6)$$

$\mu_{Ni}(\lambda_{эфф}^{Ni})$ ,  $\mu_{Fe}(\lambda_{эфф}^{Ni})$ ,  $\mu_{Mn}(\lambda_{эфф}^{Ni})$  и  $\mu_{Cr}(\lambda_{эфф}^{Ni})$  - массовые коэффициенты поглощения первичного излучения в Ni, Fe, Mn и Cr;  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Ni}$ ,  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Fe}$ ,  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Mn}$  и  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Cr}$  - массовые коэффициенты поглощения излучения никеля в Ni, Fe, Mn и Cr;  $\varphi = \psi = 45^\circ$  - углы падения и выхода рентгеновских лучей.

Под эффективной длиной волны в случае ненасыщенных слоев понимают длину волны монохроматического излучения, при которой коэффициент  $\alpha_A$  в выражении (1) имеет то же значение, что и при возбуждении рентгеновского флуоресцентного излучения от реальной рентгеновской трубки, излучение которой имеет сложный состав [12].

При оценке поверхностной плотности определяемых элементов использовали метод последовательных приближений. Поверхностную плотность никеля  $m_{Ni}$  в анализируемой Ni-Fe-Mn-Cr пленке определяли по формуле:

$$m_{Ni}^i = m_{Ni}^{oc} \cdot I_{Ni}^o / I_{Ni}^{oc} \cdot K_{Ni},$$

где  $m_{Ni}^{oc}$  и  $m_{Ni}^i$  - поверхностная плотность никеля в ОС и анализируемой пленке, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>2</sup>;  $I_{Ni}^{oc}$  и  $I_{Ni}^o$  - интенсивность флуоресценции  $K_{\alpha_1}$  - линии Ni от ОС и ана-

лизируемой пленки, имп/с;  $K_{Ni}$  - поправочный коэффициент.

По формуле (3) с использованием значения  $\alpha_{Ni}^{Ni} = 318 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Ni} = 59,1 \text{ см}^2/\text{г}$  [14] найдена величина  $\mu_{Ni}(\lambda_{эфф}^{Ni}) = 165,76 \text{ см}^2/\text{г}$ . Эффективная длина волны  $\lambda_{эфф}^{Ni} = 0,1138 \text{ нм}$  для возбуждения никеля установлена интерполяцией табличных значений [14]:

$$\mu_{SeK\alpha_1}^{Ni} = 153 \text{ см}^2/\text{г} (\lambda_{SeK\alpha_1} = 0,1105 \text{ нм})$$

$$\mu_{AsK\alpha_1}^{Ni} = 180 \text{ см}^2/\text{г} (\lambda_{AsK\alpha_1} = 0,1176 \text{ нм}).$$

При той же эффективной длине волны интерполяцией табличных значений:

$$\lambda_{SeK\alpha_1} = 0,1105 \text{ нм} (\mu_{SeK\alpha_1}^{Fe} = 127 \text{ см}^2/\text{г})$$

$$\lambda_{AsK\alpha_1} = 0,1176 \text{ нм} (\mu_{AsK\alpha_1}^{Fe} = 150 \text{ см}^2/\text{г})$$

был рассчитан коэффициент  $\mu_{Fe}(\lambda_{эфф}^{Ni}) = 137,87 \text{ см}^2/\text{г}$ . Затем по формуле (4) рассчитали коэффициент  $\alpha_{Ni}^{Fe} = 724 \text{ см}^2/\text{г}$  при условии, что  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Fe} = 374 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Аналогичным образом, используя табличные значения:

$$\lambda_{SeK\alpha_1} = 0,1105 \text{ нм} (\mu_{SeK\alpha_1}^{Mn} = 115 \text{ и } \mu_{SeK\alpha_1}^{Cr} = 104 \text{ см}^2/\text{г})$$

$$\lambda_{AsK\alpha_1} = 0,1176 \text{ нм} (\mu_{AsK\alpha_1}^{Mn} = 136 \text{ и } \mu_{AsK\alpha_1}^{Cr} = 123 \text{ см}^2/\text{г}),$$

рассчитали коэффициенты  $\mu_{Mn}(\lambda_{эфф}^{Ni}) = 129,14$  и  $\mu_{Cr}(\lambda_{эфф}^{Ni}) = 109,20 \text{ см}^2/\text{г}$ ; по формулам (5) и (6) величины коэффициентов  $\alpha_{Ni}^{Mn} = 664$  и  $\alpha_{Ni}^{Cr} = 588 \text{ см}^2/\text{г}$  при условии, что  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Mn} = 340$  и  $\mu_{Ni/K\alpha_1}^{Cr} = 307 \text{ см}^2/\text{г}$ .

По найденным значениям  $\alpha_{Ni}^{Ni}$ ,  $\alpha_{Ni}^{Fe}$ ,  $\alpha_{Ni}^{Mn}$  и  $\alpha_{Ni}^{Cr}$  рассчитали поправочный коэффициент  $K_{Ni}^{Ni-Fe-Mn-Cr}$  для Ni-Fe-Mn-Cr пленок:

$$K_{Ni}^{Ni-Fe-Mn-Cr} = \frac{1 - 159 \cdot m_{Ni}^i}{1 - 159 \cdot m_{Ni}^i - 362 \cdot m_{Fe}^i - 332 \cdot m_{Mn}^i - 294 \cdot m_{Cr}^i}$$

Рассчитанные значения эффективных длин волн для условий возбуждения (табл. 1) железа, марганца и хрома составили:  $\lambda_{эфф}^{Fe} = 0,1257 \text{ нм}$  при  $\alpha_{Fe}^{Fe} = 356 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\mu_{Fe/K\alpha_1}^{Fe} = 72,4 \text{ см}^2/\text{г}$ ;  $\lambda_{эфф}^{Mn} = 0,1366 \text{ нм}$  при  $\alpha_{Mn}^{Mn} = 402 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\mu_{Mn/K\alpha_1}^{Mn} = 80,7 \text{ см}^2/\text{г}$ ; и  $\lambda_{эфф}^{Cr} = 0,1425 \text{ нм}$  при  $\alpha_{Cr}^{Cr} = 418 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\mu_{Cr/K\alpha_1}^{Cr} = 90,4 \text{ см}^2/\text{г}$ .

Ниже приведены выражения, по которым находили значения поправочных коэффициентов, учитывающих эффекты поглощения первичного и флуоресцентного излучений железа, марганца и хрома в Ni-Fe-Mn-Cr пленках:

$$K_{Fe}^{Ni-Fe-Mn-Cr} = \frac{1 - 178 \cdot m_{Fe}^i}{1 - 178 \cdot m_{Fe}^i - 216 \cdot m_{Ni}^i - 161 \cdot m_{Mn}^i - 432 \cdot m_{Cr}^i}$$

$$K_{Mn}^{Ni-Fe-Mn-Cr} = \frac{1 - 201 \cdot m_{Mn}^i}{1 - 201 \cdot m_{Mn}^i - 270 \cdot m_{Ni}^i - 222 \cdot m_{Fe}^i - 181 \cdot m_{Cr}^i}$$

$$K_{Cr}^{Ni-Fe-Mn-Cr} = \frac{1 - 209 \cdot m_{Cr}^i}{1 - 209 \cdot m_{Cr}^i - 312 \cdot m_{Ni}^i - 258 \cdot m_{Fe}^i - 233 \cdot m_{Mn}^i}$$

Измерив относительные интенсивности  $K_{\alpha_1}$  - линий никеля, железа, марганца и хрома от ана-

лизируемой Ni-Fe-Mn-Cr пленки, определяли ее толщину (7) и концентрацию никеля (8) с учетом поправочных коэффициентов по программе "Alloys".

$$d = \left[ \frac{m_{Ni}}{\rho_{Ni}} + \frac{m_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{m_{Mn}}{\rho_{Mn}} + \frac{m_{Cr}}{\rho_{Cr}} \right] \cdot 10^7, \text{ нм} \quad (7)$$

$$C_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_{Fe} + m_{Mn} + m_{Cr}} \cdot 100, \text{ мас. \%} \quad (8)$$

Аналогичные формулы записываются для расчета содержания железа, марганца и хрома.

В табл.4 результаты определения состава и толщины тонких Ni-Fe-Mn-Cr пленок методом РФА ( $n = 21$ ,  $p = 0,99$ ) сравниваются с данными гравиметрического и интерферометрического методов. Результаты определения поверхностной плотности, а, следовательно, и состава методом РФА хорошо согласуются с данными гравиметрического метода. Толщина пленок Ni-Fe-Mn-Cr, определенная на VRA-20, совпадает с данными, полученными на МИИ-11.

Таблица 4

| Результаты анализа Ni-Fe-Mn-Cr пленок различными методами |              |             |             |  |             |         |         |
|---|--------------|-------------|-------------|--|-------------|---------|---------|
| С <sub>РФА</sub> , мас. %                                 |              |             |             | $m_{Ni} + m_{Fe} + m_{Mn} + m_{Cr}$<br>мкг/см <sup>2</sup> |             | d, нм   |         |
| Ni  | Fe           | Mn          | Cr          | VRA-20RB   | ПЛ-20г      | VRA-20R | МИИ-11  |
| 53,31 ± 0,16  | 40,91 ± 0,12 | 0,80 ± 0,02 | 4,99 ± 0,03 | 703,2 ± 1,2  | 704,8 ± 0,8 | 875 ± 3 | 878 ± 2 |
| 48,32 ± 0,15  | 46,15 ± 0,14 | 0,97 ± 0,02 | 4,56 ± 0,03 | 711,3 ± 1,2  | 712,9 ± 0,8 | 891 ± 3 | 890 ± 2 |
| 75,68 ± 0,23  | 19,14 ± 0,09 | 1,05 ± 0,02 | 4,13 ± 0,03 | 675,9 ± 1,2  | 677,1 ± 0,8 | 814 ± 3 | 817 ± 2 |

### Выводы

Разработаны экспрессные, обладающие высокой точностью методики определения состава и толщины пленок Ni-Fe-Mn-Cr. Применение РФ

метода для анализа как массивных, так и пленочных образцов Ni-Fe-Mn-Cr позволяет без разрушения определять их состав, а также производить оценку толщины пленок.

### ЛИТЕРАТУРА

- Беляева Е.Е. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo / Е.Е.Беляева, А.В.Ершов, Н.И.Машин, А.И.Машин, Н.К.Рудневский // Журнал анал. химии. 1998. Т.53, № 6. С.638-640.
- Номенклатура стандартных образцов химического состава и эталонов для спектрального анализа. ВНИИСО. 1967. С.50.
- Машин Н.И. Определение состава и толщины пленок системы Co-Ni/Cr рентгенофлуоресцентным методом / Н.И.Машин, А.В.Ершов, А.И.Машин, А.Н.Туманова // Журнал прикладной спектроскопии. 2000. Т.67, №6. С.689-691.
- Машин Н.И. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Co/Ni-Cr / Н.И.Машин, А.Н.Туманова, Н.К.Рудневский // Журнал анал. химии. 2001. Т.56, № 6. С.651-654.
- Таблицы физических величин. Справочник. / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Энергия, 1976. 1008 с.
- Рентгенофлуоресцентный анализ: Применение в заводских лабораториях / Под ред. Х. Эрхардта. М.: Металлургия, 1985. 254 с.
- Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. М.: Химия, 1982. 208 с.
- Тейлор Дж. Введение в теорию ошибок: Пер. с англ. / Л.Г.Деденко. М.: Мир, 1985. 272 с.
- Алексеев Р.И. Руководство по вычислению и обработке результатов количественного анализа / Р.И.Алексеев, Н.А.Коровин. М.: Атомиздат, 1972. 72 с.
- Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ / Н.Ф.Лосев. М.: Наука, 1969. 336 с.
- Маков В.М. О критерии "тонкого" слоя в рентгенофлуоресцентном анализе / В.М.Маков, Н.Ф.Лосев, Г.В.Павлинский // Заводская лаборатория. 1968. Т.34. №12. С.1459-1460.
- Дарашкевич В.Р. К рентгенофлуоресцентному / В.Р.Дарашкевич, В.А.Малюков, Ю.М.Украинский // Журнал анал. химии. 1972. Т. 27, № 8. С. 1578-1583.
- Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А.Блохин, И.Г.Швейцер. М.: Наука, 1982. 376 с.

\* \* \* \* \*

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF THE Ni-Fe-Mn-Cr SYSTEM  
N.I.Mashin, R.V.Lebedeva, A.N.Tumanova

Method to determine contents of elements and thickness of thin films and bulky samples of Ni-Fe-Mn-Cr alloys have been proposed. Correction coefficients to take into account effects of interdependence of elements in the said systems were calculated. Experiments to determine densities of the materials contributing into the thin films composition were performed. The chemo metrical characterisation of the proposed methods was produced.