

УДК 543.422.8

## ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИЗ ПРОБ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИН ПЛЁНОК И ПОКРЫТИЙ НА РЕНТГЕНОВСКОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»

С.Л.Дудик, Б.Д.Калинин, Р.И.Плотников\*, С.К.Савельев\*\*  
190103, Санкт-Петербург, Циолковского, 10а, НПО «Спектрон»,  
to@spectron.ru

\*195112, Санкт-Петербург, Малоохтинский, 68 НПП «Буревестник»,  
bouvestnik@bouvestnik.spb.ru

\*\*195001, Санкт-Петербург, 1-я Красноармейская, д. 1, БГТУ,  
ssav@infros.ru

Поступила в редакцию 02 марта 2007 г.

Для портативного рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» рассмотрена возможность определения толщины пленок. Для одноэлементных фольг толщиной до 10 мкм рассчитаны таблицы зависимости интенсивности флуоресценции характеристических линий элемента от толщины пленки. Для пленок свыше 10 мкм предложено оценивать толщину пленки по интенсивности аналитической линии элемента подложки и рассчитаны таблицы зависимости интенсивности аналитической линии элемента подложки (молибдена) от толщины покрытия. Рассмотрен случай дополнительного возбуждения элементом покрытия аналитической линии элемента подложки (цинковое покрытие на стали). Результаты расчетов показали хорошее совпадение с экспериментом. Проведена оценка глубины выхода флуоресцентного излучения для аналитических линий элементов в различных материалах.

*Ключевые слова:* рентгенофлуоресцентный анализ, спектрометр «СПЕКТРОСКАН МАКС», толщины плёнок и покрытий, глубина выхода флуоресценции.

**Дудик Сергей Леонидович - заведующий отделом НПО «Спектрон».**

**Область научных интересов:** рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

**Автор 5 печатных работ.**

**Калинин Борис Дмитриевич - кандидат химических наук, заведующий лабораторией НПО «Спектрон».**

**Область научных интересов:** рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

**Автор 140 печатных работ, в том числе монография.**

**Плотников Роберт Исаакович - кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник НПП «Буревестник».**

**Область научных интересов:** рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, программное и методическое обеспечение анализа.

**Автор 400 печатных работ, в том числе 2 монографии и 24 патента.**

**Савельев Сергей Константинович - кандидат технических наук, доцент кафедры «Ракетостроение» БГТУ.**

**Область научных интересов:** рентгеновское аналитическое приборостроение, физические методы в аналитической химии, рентгеновская оптика, программное и методическое обеспечение анализа, механика жидкости и газа.

**Автор 112 печатных работ.**

### Введение

Для определения толщины металлической пленки методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) желательно иметь образцы сравнения, имеющие аттестованные значения толщины пленок, однако их довольно трудно изготовить, аттестовать и хранить. Задача усложняется, если

имеются разные варианты покрытий и подложек. Для определения толщины пленок и покрытий можно измерить отношение интенсивности характеристической линии от пленки к интенсивности той же линии от массивного образца того же состава  $I(d)/I(\infty)$ . Тогда определение толщины металлической пленки методом РФА заключается в реше-

нии уравнения, связывающего интенсивность характеристической линии с элементарным составом и толщиной пленки, а также с элементарным составом подложки, поскольку рассеяние и избирательное возбуждение от подложки могут вносить заметные искажения в интенсивность характеристической линии элемента пленки.

Для пленки, содержащей только один элемент, что является наиболее распространенной задачей, можно рассчитать калибровочную кривую для любой линии данного элемента, связывающую величину отношения интенсивностей  $I(d)_i/I(\infty)_i$  с толщиной пленки  $d$ . При этом следует иметь в виду, что интенсивность линии от пленки зависит не только от ее толщины, но и от ее плотности, т.е. с помощью упомянутой калибровочной кривой можно определять поверхностную плотность пленки  $sd$ . Такие расчеты были проведены для последовательного спектрометра фирмы «Филипс» (W-анод, 45 кВ;  $\varphi = 66^\circ$ ,  $\psi = 35^\circ$ ; кристалл LiF(200) и сцинтилляционный детектор) [1, 2]. Нами были рассчитаны калибровочные кривые для условий возбуждения всеволнового рентгеновского сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» [3].

**Глубина выхода флуоресцентного излучения из образца произвольного состава и определение толщины тонких пленок и покрытий. Теория.**

На практике толщина слоя вещества, в котором проводятся измерения, довольно мала. Эта толщина зависит от двух факторов: насколько глубоко в анализируемое вещество проникает возбуждающее излучение и насколько сильно ослабляется излучение измеряемой характеристической линии на пути к поверхности вещества. Толщина слоя анализируемого вещества, при увеличении которого не наблюдается заметного вклада в суммарную интенсивность измеряемой характеристической линии, называется толщиной насыщенного слоя. Иногда эту величину называют глубиной выхода флуоресценции.

Отношение интенсивности слоя пробы толщиной  $d$  к интенсивности излучения насыщенного слоя определяется соотношением:

$$\frac{I_{(d)_i}}{I_{(\infty)_i}} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{E_i}} \tau_\lambda I_\lambda \left( 1 - \exp\left(-\left(\frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}\right) \rho d\right)\right) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda_{E_i}} \frac{\tau_\lambda I_\lambda}{\frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi}} d\lambda}, \quad (1)$$

где:  $I(\infty)_i$  - интенсивность характеристической линии  $i$  от слоя толщиной  $d$ ;  $I_{(\infty)_i}$  - интенсивность характеристической линии  $i$  от насыщенного слоя пробы;  $\lambda_0$  - коротковолновая граница спектра возбуждающего излучения;  $\lambda_{E_i}$  - длина волны края поглощения, соответствующего характеристической линии;  $\tau_\lambda$  - коэффициент фотопоглощения излучения с длиной волны  $\lambda$  в элементе  $i$ ;  $\mu_\lambda$  - коэффициент ослабления излучения с длиной волны  $\lambda$  в пробе;  $\mu_i$  - коэффициент ослабления излучения характеристической линии  $i$  в пробе;  $\varphi, \psi$  - угол падения возбуждающего излучения на поверхность пробы и угол отбора флуоресцентного излучения с поверхности пробы;  $I_\lambda$  - интенсивность возбуждающего спектра на длине волны  $\lambda$ ;  $\rho$  - плотность материала пробы;  $d$  - толщина слоя пробы.

При монохроматическом возбуждении из приведенного соотношения легко получить простые выражения для толщин слоёв, соответствующих определенной доле от  $I(\infty)_i$ . Так для 90% и 99% доли толщины слоёв определяются выражениями [4]:

$$d_{90\%} = \frac{2,30}{\rho \left( \frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi} \right)} \quad \text{и} \quad d_{99\%} = \frac{4,61}{\rho \left( \frac{\mu_\lambda}{\sin \varphi} + \frac{\mu_i}{\sin \psi} \right)}$$

По формуле (1) можно определить глубину выхода флуоресценции и составить калибровочные кривые  $I(d)_i/I(\infty)_i = f(d)$  для определения толщины пленок. Такие калибровочные кривые целесообразно использовать для пленок толщиной до 10 мкм.

Для определения пленок толщиной более 10 мкм целесообразно использовать интенсивность флуоресценции характеристической линии элемента подложки. Получено выражение для интенсивности флуоресценции характеристической линии элемента материала подложки, прошедшей через тонкий слой  $d$  одноэлементного покрытия:

$$I_{(d)_b} = \int_{\lambda_0}^{\lambda_{E_b}} \frac{I_\lambda \tau_\lambda \exp\left(\frac{-d\rho_f \tau_{\lambda f}}{\sin \varphi}\right)}{\frac{\mu_{\lambda b}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{ib}}{\sin \psi}} \exp\left(\frac{-d\rho_f \mu_{if}}{\sin \varphi}\right) d\lambda, \quad (2)$$

где:  $I(d)_b$  - интенсивность флуоресценции характеристической линии  $b$  из материала подложки;  $\rho_f$  - плотность материала покрытия;  $\tau_{\lambda f}$  и  $\mu_{bf}$  - массовый коэффициент поглощения излучения с длиной волны  $\lambda$  в материале покрытия и массовый коэффициент ослабления характеристической линии элемента в материале покрытия;  $\lambda_{E_b}$  - длина волны, соответствующая краю поглощения характеристической линии элемента подложки;  $\mu_{\lambda b}$  - массовый коэффициент ослабления излуче-

ния с длиной волны  $\lambda$  в материале подложки;  $\mu_{pb}$  - массовый коэффициент ослабления аналитической линии элемента подложки в материале подложки.

Особый интерес представляет случай, когда элемент покрытия возбуждает характеристическую линию подложки. Для оценки дополнительного вклада за счет возбуждения интенсивности флуоресценции характеристической линии  $b$  элемента подложки  $\Delta I_{(ab)}$  элементом покрытия было получено выражение:

$$\Delta I_{(ab)} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \int_{\psi_1}^{\psi_2} I_{\lambda} \tau_{\lambda} \frac{S_j - 1}{S_j} \omega_j \exp\left(\frac{-\rho_j x \tau_{\lambda}}{\sin \varphi}\right) \exp\left(\frac{-\rho_j (d-x) \tau_{\lambda}}{\sin \alpha}\right) \times \frac{\tau_{\lambda} \sin \alpha}{\frac{\mu_{pb}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{ab}}{\sin \psi}} \exp\left(\frac{-d \rho_j \mu_{pb}}{\sin \varphi}\right) dx d\alpha d\lambda \quad (3)$$

где:  $\tau_{\lambda}$  - массовый коэффициент поглощения характеристического излучения линии элемента материала покрытия в материале покрытия;  $S_j$  - скачок поглощения для характеристической линии элемента покрытия;  $\omega_j$  - выход флуоресценции характеристической линии элемента покрытия.

На основе приведенных выражений были проведены расчеты для условий возбуждения флуоресценции на спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»: напряжение на рентгеновской трубке БХВ17 40кВ, анод Pd, окно Be 0,145 мм, угол отбора излучения с анода 70°. Угол падения пер-

вичного излучения на образец  $\varphi = 55^\circ$ , угол отбора флуоресцентного излучения  $\psi = 40^\circ$ . При расчетах учитывалось смешанное первичное излучение рентгеновской трубки (тормозной спектр и характеристические линии анода). Расчет спектра первичного излучения проводился по алгоритму, изложенному в работе [5]. Как и для расчета отношения интенсивностей характеристических линий пленок по формуле (1), проводился расчет отношения интенсивностей характеристических линий для подложек; для случая, когда элемент покрытия возбуждает характеристическую линию подложки, использовалось суммарное значение интенсивностей по формулам (2) и (3).

**Результаты расчетов.**

В табл. 1 приведены оценки толщин слоев в микрометрах, с выходом 90% интенсивности для различных материалов. Толщина слоя с выходом 99% интенсивности для полихроматического излучения примерно в 2 раза превышает толщину слоя, с выходом 90%. Обозначения материалов приводится по основному элементу (компоненту):  $(CH_2)_n$  - углеводороды (нефть и нефтепродукты) с содержанием элементов 0,001%;  $H_2O$  - водные растворы с содержанием элементов 0,001%;  $SiO_2$  - граниты;  $Li_2B_4O_7$  - 10-кратное разбавление гранита плавнем; Al, Fe, Cu, Sn, Pb - соответственно алюминиевые сплавы, стали, латуни (бронзы), оловянные и свинцовые баббиты.

Таблица 1

Глубина выхода 90% флуоресценции для различных материалов, мкм

Z	Линия	Матрица*								
		$(CH_2)_n$	$H_2O$	$SiO_2$	$Li_2B_4O_7$	Al	Fe	Cu	Sn	Pb
11	NaK $\alpha$	-	-	1,6	2,3	-	-	-	-	-
12	MgK $\alpha$	-	-	2,3	3,7	3,0	-	-	-	-
13	AlK $\alpha$	-	-	3,3	5,6	3,8	0,5	0,3	-	-
14	SiK $\alpha$	-	-	3,8	8,1	1,5	0,7	0,5	-	-
15	PK $\alpha$	-	-	2,9	10	-	0,9	0,6	-	-
16	SK $\alpha$	77	28	3,9	14	-	1,2	-	-	-
19	KK $\alpha$	-	-	11	43	-	-	-	-	-
20	CaK $\alpha$	-	-	14	56	-	-	-	-	-
22	TiK $\alpha$	-	-	23	100	-	6,7	-	-	-
23	VK $\alpha$	823	282	30	-	-	8,2	-	-	-
24	CrK $\alpha$	-	-	38	170	26,2	9,6	-	-	-
25	MnK $\alpha$	1380	468	48	210	33,0	11	8,8	-	-
26	FeK $\alpha$	1750	596	61	270	39,7	11	10,4	3,7	2,4
	FeK $\beta$	-	-	-	-	48,6	13	12,2	-	-
27	CoK $\alpha$	-	-	75	-	-	14	-	-	-
	CoK $\beta$	-	-	-	-	-	4,4	-	-	-
28		2730	938	86	410	57,0	4,3	12,8	-	-

## Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
28	NiK $\alpha$	2730	938	86	410	57,0	4,3	12,8	-	-
29	CuK $\alpha$	-	-	106	510	69,1	5,2	13,5	6,7	4,2
30	ZnK $\alpha$	4090	1430	130	630	80,6	-	15,7	8	4,9
	ZnK $\beta$	-	-	-	-	84,1	-	6,6	-	-
31	GaK $\alpha$	-	-	158	760	-	-	-	-	-
32	GeK $\alpha$	-	-	190	-	-	-	-	-	-
33	AsK $\alpha$	-	-	229	-	-	-	-	-	-
35	BrK $\alpha$	9550	3590	-	-	-	-	-	-	-
37	RbK $\alpha$	-	-	444	2120	-	-	-	-	-
38	SrK $\alpha$	-	-	515	2460	-	-	-	-	-
39	YK $\alpha$	-	-	596	2820	-	-	-	-	-
40	ZrK $\alpha$	-	-	673	3180	-	-	-	-	-
41	NbK $\alpha$	-	-	768	3580	-	33	-	-	-
42	MoK $\alpha$	-	-	-	-	-	37	-	-	-
47	AgK $\alpha$	28350	15250	-	-	-	-	-	-	-
50	SnK $\alpha$	-	-	-	-	1000	-	68,3	55,4	22,9
	SnL $\alpha$	-	-	-	-	8,3	-	2,6	2,8	0,8
51	SbK $\alpha$	-	-	-	-	1100	-	75,9	59,5	24,7
	SbL $\alpha$	-	-	-	-	9,4	-	3,0	3,1	0,9
56	BaL $\alpha$	-	-	24	100	-	-	-	-	-
57	LaL $\alpha$	-	-	26	112	-	-	-	-	-
58	CeL $\alpha$	-	-	29	126	-	-	-	-	-
74	W $L\beta$	-	-	-	-	-	8,5	-	-	-
82	PbL $\alpha$	7390	2710	243	1170	118	-	7,7	13,5	7,4

\*—пояснения в тексте.

В табл. 2-1 и 2-2 приведены расчетные отношения интенсивностей  $I(d)/I(\infty)$  для K $\alpha$ - и L $\alpha$ -ли-

ний для слоев чистых элементов в диапазоне толщин от 0,5 мкм до 10 мкм.

Таблица 2-1

Относительные (по отношению к бесконечно толстому слою) интенсивности выхода флуоресценции K $\alpha$  линий элементов от Al до Nb для толщин слоев от 0,5 до 10 мкм

Толщина слоя, мкм	Линия						
	AlK $\alpha$	SiK $\alpha$	TiK $\alpha$	VK $\alpha$	CrK $\alpha$	FeK $\alpha$	CoK $\alpha$
0,5	0,188	0,174	0,098	0,098	0,124	0,112	0,112
1	0,339	0,315	0,185	0,185	0,230	0,209	0,210
1,5	0,460	0,430	0,261	0,261	0,321	0,294	0,295
2	0,557	0,524	0,329	0,329	0,398	0,368	0,369
2,5	0,635	0,600	0,389	0,389	0,466	0,432	0,434
3	0,699	0,663	0,443	0,443	0,524	0,489	0,491
4	0,793	0,758	0,533	0,533	0,619	0,583	0,586
5	0,855	0,823	0,606	0,606	0,691	0,657	0,660
6	0,898	0,869	0,666	0,666	0,748	0,716	0,719
7	0,926	0,901	0,715	0,715	0,792	0,763	0,766
8	0,946	0,924	0,755	0,755	0,827	0,801	0,803
9	0,960	0,941	0,789	0,789	0,856	0,832	0,834
10	0,970	0,953	0,817	0,817	0,879	0,857	0,859

Окончание таблицы 2-1

Толщина слоя, мкм	Линия						
	NiK $\alpha$	CuK $\alpha$	ZnK $\alpha$	GeK $\alpha$	AsK $\alpha$	SeK $\alpha$	NbK $\alpha$
0,5	0,107	0,094	0,070	0,043	0,043	0,033	0,043
1	0,201	0,178	0,135	0,084	0,084	0,064	0,083
1,5	0,283	0,253	0,194	0,123	0,123	0,095	0,122
2	0,356	0,320	0,249	0,160	0,160	0,124	0,160
2,5	0,420	0,380	0,299	0,195	0,196	0,152	0,195
3	0,476	0,433	0,345	0,229	0,230	0,179	0,229
4	0,570	0,525	0,428	0,291	0,292	0,231	0,293
5	0,645	0,600	0,498	0,348	0,349	0,279	0,351
6	0,704	0,661	0,558	0,399	0,401	0,323	0,404
7	0,752	0,711	0,610	0,446	0,448	0,365	0,453
8	0,791	0,753	0,655	0,489	0,491	0,404	0,497
9	0,823	0,787	0,694	0,528	0,530	0,440	0,538
10	0,849	0,816	0,728	0,563	0,566	0,473	0,575

Таблица 2-2

Относительные (по отношению к толстому слою) интенсивности флуоресценции K $\alpha$  и L $\alpha$  линий элементов от Mo до Pb для толщин слоев от 0,5 до 10 мкм

Толщина слоя, мкм	Линия						
	MoK $\alpha$	RhK $\alpha$	PdK $\alpha$	AgK $\alpha$	CdK $\alpha$	SnK $\alpha$	SbK $\alpha$
0,5	0,049	0,049	0,043	0,036	0,028	0,022	0,019
1	0,096	0,095	0,084	0,071	0,055	0,043	0,037
1,5	0,141	0,139	0,123	0,104	0,082	0,063	0,056
2	0,183	0,181	0,160	0,137	0,107	0,083	0,073
2,5	0,223	0,220	0,196	0,168	0,132	0,103	0,091
3	0,261	0,258	0,230	0,197	0,156	0,122	0,108
4	0,332	0,328	0,294	0,254	0,203	0,160	0,141
5	0,395	0,390	0,352	0,306	0,247	0,195	0,173
6	0,452	0,447	0,405	0,355	0,288	0,230	0,204
7	0,504	0,499	0,454	0,400	0,327	0,262	0,234
8	0,550	0,545	0,499	0,442	0,364	0,294	0,262
9	0,592	0,587	0,540	0,481	0,398	0,324	0,290
10	0,630	0,625	0,577	0,517	0,431	0,352	0,316

Толщина слоя, мкм	Линия						
	HfL $\alpha$	TaL $\alpha$	WL $\alpha$	ReL $\alpha$	IrL $\alpha$	PtL $\alpha$	AuL $\alpha$
0,5	0,252	0,295	0,321	0,334	0,331	0,309	0,276
1	0,438	0,500	0,536	0,553	0,550	0,520	0,474
1,5	0,576	0,644	0,681	0,698	0,696	0,665	0,617
2	0,679	0,745	0,779	0,795	0,793	0,765	0,720
2,5	0,756	0,816	0,846	0,860	0,858	0,835	0,795
3	0,814	0,867	0,892	0,904	0,903	0,883	0,849
4	0,891	0,929	0,946	0,954	0,953	0,941	0,918
5	0,935	0,962	0,973	0,977	0,977	0,970	0,955
6	0,961	0,979	0,986	0,989	0,989	0,984	0,975
7	0,976	0,988	0,993	0,994	0,994	0,992	0,986
8	0,985	0,993	0,996	0,997	0,997	0,996	0,992
9	0,991	0,996	0,998	0,998	0,998	0,998	0,995
10	0,994	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997

В табл. 3 приведены результаты расчетов ослабления флуоресценции молибденовой под-

ложки слоем элемента толщиной от 0,5 мкм до 2 мм.

Таблица 3

Ослабление флуоресценции линии MoK $\alpha$  молибденовой подложки (по отношению к чистому Mo) слоем элемента толщиной от 0,5 мкм до 2 мм

Толщина слоя, мкм	Элементы														
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr	Nb	Ta	W	Pt	Au	Pb 0,866
0,5	0,999	0,989	0,978	0,970	0,964	0,958	0,956	0,961	0,977	0,963	0,855	0,829	0,787	0,798	0,750
1	0,997	0,979	0,957	0,941	0,929	0,917	0,913	0,923	0,954	0,927	0,731	0,687	0,619	0,638	0,563
2	0,995	0,958	0,916	0,886	0,862	0,842	0,834	0,852	0,911	0,860	0,535	0,472	0,384	0,407	0,423
3	0,992	0,938	0,877	0,834	0,801	0,772	0,761	0,787	0,870	0,797	0,391	0,325	0,239	0,261	0,239
5	0,987	0,899	0,804	0,739	0,690	0,650	0,635	0,671	0,793	0,687	0,210	0,155	0,093	0,107	0,102
8	0,979	0,844	0,706	0,617	0,553	0,502	0,484	0,528	0,691	0,550	0,083	0,051	0,023	0,029	0,058
10	0,974	0,809	0,647	0,547	0,477	0,423	0,404	0,451	0,631	0,475	0,045	0,025	0,009	0,012	0,004
20	0,949	0,655	0,419	0,300	0,229	0,180	0,164	0,204	0,405	0,234	0,002	0,001	-	0,002	-
30	0,925	0,530	0,272	0,165	0,110	0,077	0,067	0,093	0,265	0,119	0,001	-	-	-	-
50	0,877	0,348	0,115	0,050	0,026	0,014	0,012	0,020	0,119	0,034	-	-	-	-	-
80	0,811	0,185	0,032	0,009	0,003	0,001	0,001	0,002	0,041	0,006	-	-	-	-	-
100	0,770	0,122	0,014	0,003	0,001	-	-	0,001	0,022	0,002	-	-	-	-	-
150	0,676	0,043	0,002	-	-	-	-	-	0,005	-	-	-	-	-	-
200	0,593	0,016	-	-	-	-	-	-	0,001	-	-	-	-	-	-
300	0,457	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
500	0,272	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
800	0,126	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	0,075	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	0,021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2000	0,006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Также были рассчитаны калибровочные кривые для одноэлементных покрытий (Nb, Zn, Ni) на железе и для одноэлементных покрытий (Nb, Ni, Fe) на цинке. При этом учитывалось избирательное возбуждение элементом покрытия (Nb, Zn, Ni) элемента подложки (Fe) для первого случая и элементом покрытия (Nb) элемента подложки (Zn) для второго случая. Дополнительное возбуждение характеристической линии подложки FeK $\alpha$  никелевым покрытием может достигать 100% при больших (более 30 мкм) толщинах покрытий и при малых ( $\approx 10$  кВ) напряжениях на рентгеновской трубке. При номинальном напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ этот вклад может достигать 10%. Вклад дополнительного возбуждения незначителен при малых толщинах покрытий.

Следует также учитывать дополнительное возбуждение элементом подложки характеристической линии покрытия. Вклад дополнительного возбуждения в характеристическую линию

NiK $\alpha$  элементом подложки цинком может достигать 25% при малых значениях толщин покрытий (десятые доли мкм и единицы мкм) при номинальном режиме работы рентгеновской трубки (40 кВ). Этот вклад падает с уменьшением напряжения. При больших значениях толщин покрытий (десятки мкм) этот вклад незначителен.

#### Эксперимент. Обсуждение результатов

Экспериментальная проверка проводилась на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» при напряжении на рентгеновской трубке 40 кВ. Тонкие фольги металлов (Ti, Fe, Co, Ni, Zn, Nb) толщиной<sup>1</sup> от 3 до 8 мкм и диаметром 20 мм вкладывались между двух пластин Be толщиной 0,1 мм для придания жесткости пакету из слоев фольги; этот пакет в кювете подпирался кольцом. Ток рентгеновской трубки подбирался так, чтобы скорость счета на чистом элементе (через пластину Be) не превышала 200000 имп./с.

<sup>1</sup> Толщина фольги измерялась микронным индикатором с ценой деления 1 мкм.

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанной по выражению (1) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии  $ZnK\beta$  от толщины слоя цинка. Максимальное отклонение между расчетной и измеренной толщиной слоя цинка в диапазоне 5-30 мкм составляет 1 мкм.

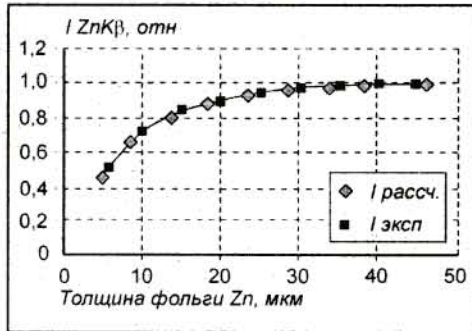


Рис.1. Сравнение рассчитанной по выражению (1) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии  $ZnK\beta$  от толщины слоя цинка

Аналогично определялась экспериментальная зависимость ослабления интенсивности флуоресценции характеристической линии  $MoK\alpha$  от толщины одноэлементной пленки. На образец чистого молибдена накладывался пакет слоев фольги металла и пластина  $Be$ . На рис. 2 приведено сравнение рассчитанной по выражению (2) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии  $MoK\alpha$  молибденовой подложки от толщины покрытия слоем никеля. Максимальное отклонение расчетной и измеренной толщины слоя никеля в диапазоне 5-30 мкм составляет 1 мкм.

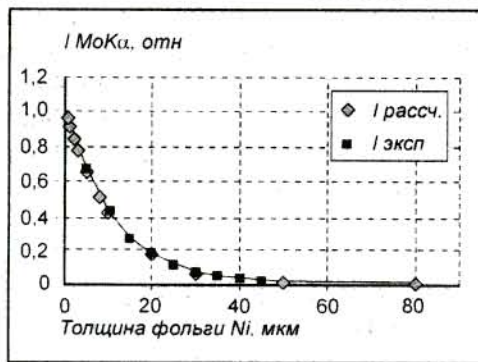


Рис.2. Сравнение рассчитанной по выражению (2) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии  $MoK\alpha$  молибденовой подложки от толщины покрытия слоем никеля

Экспериментальная проверка правильности оценки дополнительного возбуждения элементом покрытия характеристической линии подложки проводилась на образцах холоднокатаной стали, на которые накладывались несколько слоев фольги цинка толщиной 7 мкм и на образцах сталей с цинковым покрытием (ГОСТ 3559-75 «Лента

стальная для бронирования кабелей»). На рис. 3 приведено сравнение рассчитанной по выражениям (1)-(3) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристических линий  $FeK\alpha$  и  $ZnK\alpha$  для цинкового покрытия на железе. На рис. 4 приведена оценка стандартного отклонения определения толщины цинкового покрытия на железе в диапазоне толщин до 40 мкм (а) и в диапазоне толщин до 10 мкм (б).

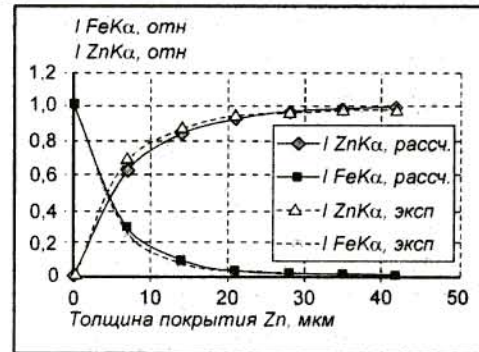


Рис.3. Сравнение рассчитанной по выражениям (1)-(3) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристических линий  $FeK\alpha$  и  $ZnK\alpha$  для цинкового покрытия на железе

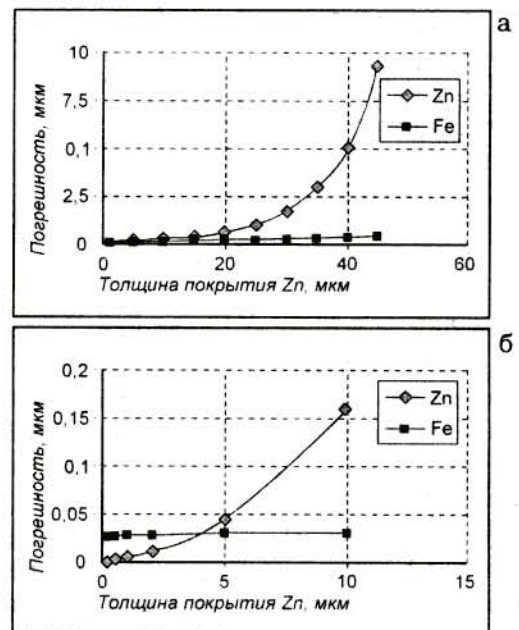


Рис.4. Стандартное отклонение определения толщины цинкового покрытия на железе в диапазоне толщин до 40 мкм (а) и в диапазоне толщин до 10 мкм (б)

Получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных интенсивностей: для  $FeK\alpha$  и  $ZnK\alpha$  в диапазоне 8-24 мкм погрешность составляет 0,5 мкм; для  $FeK\alpha$  в диапазоне 32-40 мкм погрешность составляет 0,9 мкм; для  $ZnK\alpha$  в диапазоне 32-40 мкм погрешность составляет 6 мкм. Расхождение результатов измерения толщины покрытий с двух сторон на образцах сталей с цинковым покрытием составляет 1 мкм при толщине покрытия 11 мкм. При ма-

лых толщинах покрытий (до 3 мкм) предпочтительнее проводить измерения по линии ZnK $\alpha$ ; при толщинах покрытий свыше 7 мкм по линии FeK $\alpha$ ; в диапазоне 3-7 мкм измерения по линиям FeK $\alpha$  и ZnK $\alpha$  сравнимы по точности.

#### Выводы

Для портативного рентгеновского спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» рассчитаны глубины выхода флуоресценции характеристичес-

ких линий элементов в сталях, сплавах, границах, растворах и углеводородах. Рассчитаны зависимости относительных (по отношению к чистым элементам) интенсивностей характеристической линии элемента покрытия (подложки) от толщины покрытия. Расчеты хорошо согласуются с экспериментальными результатами.

Определение толщин пленок и покрытий включено в программное обеспечение спектрометров серии «СПЕКТРОСКАН МАКС».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Laguitton D. Mass thickness measurement of pure element films by X-Ray fluorescence spectroscopy // X-Ray Spectrometry. 1977. V. 6, № 4. P. 187-191.
2. Laguitton D. LAMA I – a general Fortran program for quantitative X-Ray fluorescence analysis / D.Laguitton, M.Mantler // Adv. X-Ray Anal. 1977. V. 20. P. 515-528.
3. Жижин И.П. Рентгенофлуоресцентные спектрометры серии «СПЕКТРОСКАН МАКС». Аналитические характеристики / И.П.Жижин, Б.Д.Калинин, А.В.Литинский, А.В.Руднев, Л.А.Сафонов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 4. С. 463-469.
4. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., Наука, 1969. 396 с.
5. Павлинский Г.В. Программа расчета интенсивностей аналитических линий рентгеновского спектра флуоресценции / Г.В.Павлинский, Ю.И.Величко, А.Г.-Ревенко // Заводская лаборатория. 1977. Т. 43, № 4. С. 433-436.

\* \* \* \* \*

#### FLUORESCENCE EFFICIENCY WITH DEPTH IN VARIOUS SAMPLES ASSESSMENT AND DETERMINATION OF FILM AND COATING THICKNESS WITH «SPECTROSCAN МАКС-GV» X-RAY SPECTROMETER

S.L.Dudik, B.D.Kalinin, R.I.Plotnikov, S.K.Savelyev

*Capability of thin films thickness determination with SPECTROSCAN МАКС-GV desktop spectrometer was considered. Tables of relations between intensity of X-ray fluorescence analytical element lines and the single-element film thickness (less than 10 microns) were obtained. The thickness of the films beyond 10 microns is offered to be estimated by the intensity of the wafer element. Tables of relations between the intensity of the wafer element (molybdenum) and film thickness were obtained. Additional excitation of the wafer element with the element of the coating (zinc coating of steel) was considered. The results of calculations are in good agreement with experimental results.*

*Assessment of fluorescence efficiency with depth for some element lines in various materials was fulfilled.*

*Keywords: X-Ray fluorescence analysis, «SPECTROSCAN МАКС» spectrometer, film and coating thickness, fluorescence depth efficiency.*