

543.42
М 69

Флуоресценция

Дифракция

Флуоресценция

И.Ф. Михайлов

А.А. Батурин

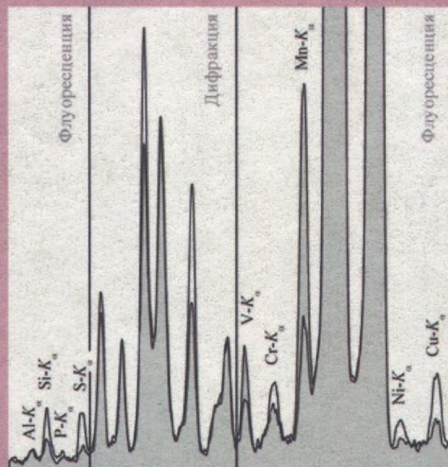
А.И. Михайлов

Рассеяние

Rayleigh

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

МОНОГРАФИЯ



Compton

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

«Харьковский политехнический институт»

И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, А. И. Михайлов

РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

Монография

**Харьков
Підручник НТУ «ХПІ»
2015**

УДК 543.427.4 : 543.442.2 : 543.442.3

ББК 24.4

М69

Рецензенты:

И. Е. Проценко, д-р физ.-мат. наук, проф., Заслуженный деятель науки и техники,
зав. каф. прикладной физики Сумского государственного университета,

Е. Н. Зубарев, д-р физ.-мат. наук, проф., Национальный технический
университет «ХПИ»

Издается по решению Ученого совета НТУ «ХПИ»
(протокол № 11 от 22.12.2014 г.)

Михайлов И. Ф.

М69 Рентгеновские методы анализа состава материалов : монография /
И. Ф. Михайлов, А. А. Батурич, А. И. Михайлов. - Х. : Изд-во
«Підручник НТУ «ХПІ»», 2015. - 204 с. - Рос. мовою.

ISBN 978-617-687-044-9

В монографии представлены комплексные методы рентгеновского анализа состава материалов, основанные на измерении интенсивности флуоресценции, рассеяния и дифракционных отражений. Предложен общий подход к оптимизации рентгеновских спектров по критерию предела обнаружения, который положен в основу разработки рентгенооптических схем. Представлены результаты исследований структуры и рентгенооптических характеристик новых кристаллов-анализаторов из фуллерита и многослойных рентгеновских зеркал.

Книга может быть полезна для специалистов по рентгеновским исследованиям материалов, а также для студентов и аспирантов соответствующих специальностей.

УДК 543.427.4 : 543.442.2 : 543.442.3
ББК 24.4

© Михайлов И. Ф., Батурич А. А.,
Михайлов А. И., 2015

© Підручник НТУ «ХПІ», 2015

ISBN 978-617-687-044-9

СОДЕРЖАНИЕ

Список условных обозначений и сокращений	7
Предисловие.....	8

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

1.1. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом	11
1.2. Характеристики рентгеновских спектров.....	14
1.3. Измерение интенсивности линий спектра.....	18
1.4. Волнодисперсионный и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ.....	20
1.5. Общий подход к расчету рентгеновских спектров.....	23
1.6. Схемы формирования первичного спектра.....	28
1.7. Волновое диспергирование.....	33
1.7.1. Энергетическое разрешение и эффективность ВДРФА спектрометра.....	37
1.8. Диспергирование по энергиям квантов; характеристики твердотельных детекторов рентгеновского излучения.....	39
1.8.1. Энергетическое разрешение и эффективность твердотельных детекторов.....	41
1.8.2. Артефакты спектра.....	44
1.8.3. Толщина активной области детектора.....	46
Заключение к Главе 1	49

Глава 2

ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

2.1. Основные характеристики традиционных кристаллов-анализаторов	52
2.2. Критерий выбора материалов для создания монохроматоров с высоким коэффициентом отражения	54
2.3. Применение светосильных кристаллов-анализаторов с низким структурным совершенством; рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера.....	59

2.4. Высокоориентированный пиролитический графит; коэффициент отражения в различных излучениях.....	64
2.5. Монохроматоры на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C ₆₀	66
2.5.1. Расчеты структурного фактора в модели вращения.....	68
2.5.2. Соотношение порядков отражения и определение размеров молекулы C ₆₀	70
2.5.3. Зависимость коэффициента отражения фуллерита от длины волны в диапазоне $\lambda=0,154 \div 0,834$ нм	76
2.5.4. Характеристики спектров, полученных с помощью кристаллов-анализаторов из фуллерита.....	79
2.6. Многослойные рентгеновские зеркала.....	80
2.6.1. Структурные характеристики	80
2.6.2. Короткопериодные зеркала; зависимость коэффициента отражения от периода в рабочем диапазоне длин волн.....	87
2.6.3. Длиннопериодные рентгеновские зеркала для определения элементов второго периода по линиям флуоресценции	90
Заключение к Главе 2.....	93

Глава 3 ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

3.1. Оптимизация блока формирования первичного пучка	94
3.1.1. Условия оптимизации параметров фильтра первичного излучения	94
3.1.2. Оптимизация параметров вторичной мишени по пределу обнаружения	101
3.1.3. Повышение чувствительности схемы с вторичной мишенью посредством фильтрации первичного излучения.....	106
3.1.4. Многослойные вторичные излучатели; оптимизация слоев по толщине и атомному номеру.....	112
3.1.5. Экспериментальное исследование характеристик двухступенчатой флуоресцентной линзы.....	121
3.2. Количественный рентгенофазовый анализ по дифракционным отражениям линии переизлучателя.....	126

3.2.1. Принципы количественного рентгенофазового анализа стали по брэгговским отражениям феррита и цементита.....	127
3.2.2. Количественный фазовый анализ феррита и цементита в схеме рентгенофлуоресцентного спектрометра.....	131
3.2.3. Количественный анализ по отражениям цементита в схеме с вторичной мишенью	133
Заключение к Главе 3	137

Глава 4

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКИХ ПРИМЕСЕЙ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ КОМПТОНОВСКОГО И РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ

4.1. Теоретические принципы.....	138
4.2. Схема измерения интенсивности комптоновского рассеяния.....	141
4.3. Определение содержания легких элементов в поликристаллических материалах по соотношению интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков.....	150
4.4. Смещение комптоновской полосы при рассеянии на связанных электронах	157
Заключение к Главе 4	160

Глава 5

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

5.1. Определение содержания микропримесей в чистых материалах.....	164
5.1.1. Экспрессная аттестация чистоты материала по соотношению комптоновского и рэлеевского пиков.....	164
5.1.2. Определение содержания «следовых» примесей в легкой матрице.....	165
5.1.2.1. Сплавы цветных металлов	165
5.1.2.2. Золото в ионнообменных смолах	167
5.2. Изучение характеристик тонких пленок.....	169

5.3. Количественный анализ легких элементов в гетерогенных образцах.....	173
5.4. Легкие примеси в сплавах на основе железа.....	177
5.5. Экспериментальное сравнение аналитических возможностей различных схем селективного возбуждения	183
5.6. Определение минеральной составляющей твердого топлива.....	187
5.7. Нанопримеси в объектах экологии, биологии и медицины.....	190
5.7.1. Питьевая вода и продукты питания	190
5.7.2. Биологические жидкости.....	191
5.7.3. Биологические ткани	194
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	197
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	198

ПРЕДИСЛОВИЕ

Рентгеновские методы анализа состава материалов давно нашли широкое применение в различных областях науки и техники благодаря возможности определения состава материалов в широком диапазоне химических элементов, простоте пробоподготовки, а также высокому уровню автоматизации и экспрессности измерений [1-3]. До настоящего времени количественную оценку содержания того или иного химического элемента в образце проводили по интенсивности флуоресцентного излучения в рамках рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), а рассеянное пробой первичное излучение, включая дифракционные отражения, рассматривалось как источник фонового сигнала и редко применялось в аналитических целях [4].

В настоящей работе предлагается рассматривать флуоресцентное, рассеянное и дифрагированное излучения в единой задаче формирования аналитического спектра. Источником первичного излучения может быть как традиционная рентгеновская трубка, так и любой другой источник рентгеновского излучения. Рассматриваются комплексные методы анализа состава материалов по совмещенным спектрам флуоресценции, комптоновского рассеяния и дифракционных отражений, которые позволяют расширить область приме-

нения рентгеновских методов и диапазон определяемых химических элементов, вплоть до водорода.

В Главе 1 представлен математический подход к решению задачи оптимизации параметров рентгенооптических схем по критерию предела обнаружения. Введено понятие блока формирования пучка, в котором, в зависимости от поставленной аналитической задачи, под действием операторов фильтрации, флуоресценции вторичной мишени и монохроматизации брэгговским отражением от кристалла-монокроматора осуществляется математическое моделирование спектра оптимальной формы для селективного возбуждения флуоресценции элементов пробы. Сопоставлены характеристики спектров волновой (ВДФА) и энергетической (ЭДФА) дисперсии. Определен круг задач решаемых посредством ВДФА и ЭДФА. Намечены пути повышения чувствительности волнодисперсионных и энергодисперсионных рентгенооптических схем.

Глава 2 посвящена повышению чувствительности волнодисперсионного анализа. Предложена рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера, допускающая применение кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения, но с низким структурным совершенством. Рассмотрен критерий выбора материалов для кристаллов-анализаторов, обеспечивающих высокий коэффициент отражения. Приведены результаты исследования новых монокроматоров, предназначенных для различных диапазонов длин волн и характеристики спектров, полученных с их помощью.

В Главе 3 обсуждаются схемы селективного возбуждения флуоресценции для энергодисперсионного анализа. Параметры схем оптимизированы и реализованы в новых конструкциях комплексных переизлучателей: двухслойных и двухступенчатых, которые обеспечивают значительно более высокую контрастность спектров и чувствительность анализа по сравнению со стандартной схемой РФА. Представлены результаты исследования состава материалов по совмещенным спектрам флуоресценции и дифракции.

В Главе 4 рассмотрен метод определения содержания легких элементов в материалах по соотношению интенсивности пиков комптоновского и рэлеевского рассеяния. Особое внимание уделено проблеме наложения дифракционных отражений образца на пики рассеяния. Экспериментально доказана возможность определения содержания легких элементов вплоть до водорода с чувствительностью $\sim 0,001 \div 0,01\%$ мас.

В Главе 5 приведены примеры применения разработанных методов для решения некоторых задач материаловедения, экологии, биологии и медицины.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ

Основные разработки, представленные в монографии, выполнены на кафедре физики металлов и полупроводников НТУ «Харьковский политехнический институт». Объектами исследования служили Государственные стандартные образцы водных растворов, черных и цветных металлов, полезных ископаемых (уголь, золото и т.д.). Большинство экспериментов, было проведено с использованием отечественных спектрометров «Спрут» [58].

Рентгеновский кристалл-дифракционный спектрометр СЕФ-01-М "СПРУТ" (ТУ У 33.2-24664489-002:2007)

В качестве источника первичного излучения используется модернизированная рентгеновская трубка БС-22 с анодом прострельного типа из серебра (ОАО «Светлана», Россия). Трубка снабжена замкнутым контуром водяного охлаждения, системой магнитной фокусировки и допускает работу при мощности до 20 Вт. Благодаря малому расстоянию $\approx 2 \div 3$ мм от фокального пятна трубки до образца обеспечивается эффективное использование диаграммы направленности выходящего излучения для возбуждения флуоресценции пробы. Поэтому К.П.Д. такой трубки в $50 \div 100$ раз больше, чем у стандарт-

ной. Регистрация рентгеновских импульсов осуществляется при помощи проточно-пропорционального счетчика производства ООО "Укррентген"

Рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера (раздел 2.3) позволяет без потери спектрального разрешения заметно повысить светосилу за счет применения нестандартных кристаллов анализаторов (раздел 2.4) на основе пиролитического графита, фуллерита, многослойных рентгеновских зеркал Mo-B₄C, Co-C, Ni-C, Cr-Sc и др. (раздел 2.5.). Замена традиционных кристаллов RbAP, KAP этими новыми элементами позволяет в 3÷5 раз повысить скорость счета линий K_α элементов третьего периода таблицы без заметного снижения их контрастности.

При разработке спектрометра особое внимание уделено получению спектров рентгеновской флуоресценции легких элементов: кислорода, азота, углерода и бора (раздел 2.5.4). С этой целью созданы специальные широкополосные рентгеновские зеркала, эффективные во всем диапазоне длин волн от 2 до 7 нм, а также сверхтонкое (0,65 мкм), вакуумноплотное окно проточно-пропорционального счетчика, созданное при сотрудничестве с фирмой Moxtek (США). Долговечность окна при циклическом нагружении «атмосфера-вакуум» обеспечивается в течении $(2\div 3)\cdot 10^3$ циклов оригинальной поддержкой из кевлара.

Диапазон определяемых элементов от бора (Z=5) до урана (Z=92). Достигнута высокая чувствительность анализа содержания химических элементов в нанослоях и порошковых материалах, достаточная для количественных измерений в задачах кинетики гетерогенных реакций, адсорбции, катализа и т.д.

Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр СЕФ-01-М-1 "СПРУТ"

Основным преимуществом спектрометра является плотная компоновка рентгенооптической схемы, которая дает возможность без вакуумирования

анализировать химические элементы в диапазоне от натрия ($Z=11$) до урана ($Z=92$). Предел обнаружения примесей $Z \geq 12$ составляет $1 \div 10$ нг в зависимости от состава наполнителя. В качестве источника первичного излучения используется рентгеновская трубка БС-22. Применена схема селективного возбуждения флуоресценции пробы с помощью вторичных мишеней и миниатюрных кристаллов монохроматоров. Регистрация сигнала осуществляется детектором SDD X123 (Amptek). Бериллиевое окно детектора толщиной менее 12 мкм обеспечивает пропускание излучения с длиной волны 1 нм с эффективностью 40%. Спектрометр имеет размеры системного блока обычного компьютера.

Высокая чувствительность при анализе легких элементов достигается за счет малого расстояния образец-детектор (5,4 мм) и селективной схемы возбуждения флуоресценции пробы монохроматическим излучением вторичной мишени (переизлучателя). Для повышения контрастности спектра флуоресценции применяются фильтры, миниатюрные монохроматоры и различные комплексные переизлучатели (раздел 3.1). Так, с помощью комплексных переизлучателей впервые получен совмещенный спектр рентгеновской флуоресценции и дифракции (раздел 3.2). Показана возможность количественного анализа содержания углерода в стали с точностью $\pm 0,02\%$ мас по дифракционным отражениям цементита.

Реализована возможность анализа водорода, гелия и других элементов по комптоновскому рассеянию монохроматического излучения (Глава 4).

В приборе используются два типа переизлучателей:

- Двухслойные – титан/серебро, титан/молибден и скандий/ниобий,
- Однокомпонентные – скандий, титан, германий, иттрий, молибден, серебро и т.д.

Возможность получения спектров высокой контрастности открывает новые перспективы при исследовании объектов экологии, биологии, медицины,

объектов переработки полезных ископаемых, анализа особоочистых материала-
ЛОВ и т. д.

Глава 1 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Общий подход к расчету рентгеновских спектров

Представлен математический подход к решению задачи оптимизации па-
раметров рентгенооптических схем по критерию предела обнаружения.

$$C_{\min} = 3 \sqrt{N_{\delta}} \left/ \frac{\partial N}{\partial C} \right. = 3 \left/ \sqrt{K \frac{\partial N}{\partial C}} \right. . \quad (1)$$

где N_{δ} число импульсов фона; $\frac{\partial N}{\partial C}$ - концентрационная чувствительность
т.е. изменение сигнала (числа импульсов) на 1 % изменения содержания
примеси, а $K = \frac{1}{N_{\delta}} \frac{\partial N}{\partial C}$ - контрастность сигнала примеси с концентрацией
1 % масс.

Условие оптимизации запишем в следующем виде:

$$dC_{\min} (U, \tau, \mu, \sigma, t, \varphi, \psi) = 0, \quad (2)$$

где U – напряжение питания; параметры фильтра и мишени: массовые ко-
эффициенты поглощения τ , ослабления μ , рассеивания σ ; толщина t ; пара-
метры и геометрия схемы (φ – угол падения и ψ – угол выхода излучения).

В зависимости от поставленной аналитической задачи, осуществляется
математическое моделирование спектра оптимальной формы для селективно-
го возбуждения флуоресценции элементов пробы, воздействием операторов:
фильтрации, рассеяния, флуоресценции и монохроматизации, - на известное
выражение для потока излучения первичного источника $I(\lambda)$.

фильтрации	$I(\lambda) \exp(-\mu_{\delta}(\lambda) t_{\delta} \rho_{\delta});$
рассеяния	$I(\lambda) \frac{\sigma_2(\lambda)}{\mu_2(\lambda) \left(\frac{1}{\sin \varphi} + \frac{1}{\sin \psi} \right)};$
флуоресценции вторичной мишени	$\int_{\lambda_{\delta\delta}}^{\lambda_{2q}} \frac{I(\lambda) \tau_2(\lambda)}{\mu_2(\lambda) \frac{1}{\sin \varphi} + \mu_2(\lambda_2) \frac{1}{\sin \psi}} d\lambda;$

и монохроматизации брэгговским отражением

от кристалла-монокроматора
$$I(\lambda) \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{\sin 2\theta} \frac{\lambda^3}{\mu(\lambda)} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{\delta\delta})^2}{\Delta\lambda^2}\right),$$

где параметры фильтра (индекс «ф») и вторичной мишени (индекс «2»): массовые коэффициенты поглощения τ , ослабления μ , рассеивания σ ; толщина t ; параметры и геометрия схемы (φ – угол падения и ψ – угол выхода излучения) θ – угол дифракции; $\lambda_{\text{бр}}$ – длина волны, на которую настроен монокроматор со спектральным разрешением $\Delta\lambda$.

Волнодисперсионный и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ

Рассмотрены преимущества и недостатки трех известных схем селективного возбуждения флуоресценции образца: фильтрация первичного спектра рентгеновской трубки; формирование пучка с помощью флуоресценции вторичной мишени; монохроматизация первичного спектра отражением от кристалла.

Введено понятие блока формирования пучка и блока регистрации рентгеновского спектра. По распределению функций между ними определено отличие волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ВДФА) и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДФА). Сопоставлены характеристики спектров волновой и энергетической дисперсии: энергетическое разрешение, скорость счета и светосила. Определен круг задач решаемых посредством ВДФА и ЭДФА. Намечены пути повышения

чувствительности волнодисперсионных и энергодисперсионных рентгенооптических схем.

Волновая и энергетическая дисперсия различаются условиями набора спектра: в первом случае спектр получают последовательно, путем сканирования, перестраивая кристалл-анализатор на каждом шаге на измерение интенсивности спектральной линии определенной длины волны, во втором – весь спектр детектируется одновременно. Принципиально энергетическое разрешение спектра волнового спектрометра ограничено спектральной шириной линии, которая очень мала, $\Delta\lambda/\lambda < 5 \cdot 10^{-4}$. Практически разрешение волнового спектрометра определяется угловой расходимостью и шириной кривой качания кристалла анализатора. Для классической схемы Соллера [3]:

$$\Delta\lambda/\lambda = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta\theta; \quad \Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_{\text{кол}}^2 + \omega^2}, \quad (3)$$

где $\Delta\theta_{\text{кол}} = 2b/L$ – угловая расходимость коллиматора, ω – угловая полуширина кривой качания кристалла.

Практически достижимое значение $\Delta\theta \approx 2$ мрад обеспечивает спектральное разрешение $\Delta\lambda/\lambda \approx 1 \cdot 10^{-3}$ в серийных ВДРФА спектрометрах, что на порядок лучше получаемого в ЭДРФА приборах. Возможное уменьшение $\Delta\theta$ определяется мощностью источника первичного излучения, коэффициентом отражения кристалла-анализатора и шириной его кривой качания.

Поскольку мощность источника первичного излучения определяется производителем рентгеновских трубок, то в распоряжении экспериментатора для повышения чувствительности анализа остается выбор кристалла-анализатора по коэффициенту отражению и структурному совершенству. Пути решения этой задачи рассматриваются в Главе 2.

Принципиальным отличием ЭДРФА спектрометра от волнового является параллельный набор спектра, т.е. излучения различных длин волн одновре-

менно регистрируются детектором, формируя спектр. Серьезным недостатком твердотельных детекторов является их низкое энергетическое разрешение. Хотя величина $\Delta E/E$ в современных SDD детекторах приближается к теоретическому пределу 2,0 % (для $E = 5,89$ кэВ), это в несколько раз хуже значения, достигнутого в волновых спектрометрах. Кроме этого, при параллельном наборе спектра негативное влияние на чувствительность оказывают интенсивные линии основных компонентов, а также их артефактные пики, которые могут быть ошибочно идентифицированы как аналитический сигнал. Интенсивные линии дают основную загрузку детектора и затрудняют измерение интенсивности слабых линий «следовых» примесей. Современные твердотельные детекторы на основе кремния успешно работают в диапазоне энергий 1÷30 кэВ при загрузке не более $1-2 \cdot 10^4$ фот/с при длительности импульса > 2 мкс. При больших потоках приходится уменьшать длительность импульса, чтобы избежать резкого увеличения «мертвого» времени. Уменьшение длительности импульса сопровождается увеличением полуширины линий спектра и неприемлемой потерей энергетического разрешения. Допустим, для выявления аналитической линии следовой примеси требуется набрать хотя бы 100 импульсов. При концентрации такой примеси 1 ppm (10^{-6}) набор импульсов всего спектра составит $100/10^{-6} = 10^8$ имп. При скорости счета 10^4 имп/с минимальная экспозиция составит 10^4 с. Ограничение интегральной загрузки детектора приводит к необходимости длительных экспозиций не только для выявления слабых линий «следовых» примесей, но и для прецизионного измерения интенсивности комптоновского и рэлеевского рассеяния, а также флуоресценции основных компонентов образца.

В связи с вышесказанным широкополосное возбуждение первичным спектром рентгеновской трубки в энергодисперсионном анализе может применяться только для решения сравнительно простых задач измерения интенсивности флуоресценции элементов, линии которых составляют не менее 0,01÷0,1 % интенсивности всего спектра. Решение сложных задач выявления

слабых сигналов от «следовых» примесей требует устранения паразитной загрузки детектора, что вынуждает применять селективное возбуждение, специально рассчитанное для оптимального решения конкретной технической задачи.

Преимуществом энергодисперсионного анализа является большая апертура и, следовательно, высокая светосила благодаря возможности плотной компоновки элементов рентгенооптической схемы. Так, ЭДРФА спектрометр захватывает $\approx 20\%$ потока флуоресцентного излучения выходящего с поверхности образца, в то время как волновой $\approx 3 \cdot 10^{-4}\%$, т. е. в десятки тысяч раз меньше. Именно высокая светосила ЭДРФА устройств и позволяет применять в них схемы селективного возбуждения, сопряженные с большой потерей интенсивности. Новые комплексные схемы селективного возбуждения, минимизирующие паразитную нагрузку детектора и обеспечивающие высокую контрастность спектра флуоресценции в широком диапазоне Z рассматриваются в главе 3.

Глава 2. ВОЛНОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Высокое спектральное разрешение ВДРФА спектрометров достигается за счет светосилы рентгенооптической схемы, поэтому чувствительность анализа зависит от мощности источника первичного излучения и параметров кристалла-анализатора: коэффициента отражения и структурного совершенства.

Предложен критерий выбора материалов для разработки новых кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения. Исследована структура и рентгенооптические характеристики некоторых из них. Экспериментально обосновано применение в ВДРФА новых анализаторов:

для диапазона $\lambda = 0,03 \div 0,4$ нм – высокоориентированного графита НОРГ;

для диапазона $\lambda = 0,4 \div 2,5$ нм – эпитаксиальных слоев фуллерита C_{60} и короткопериодных зеркал W/ B_4C или Mo/ B_4C ;

для диапазона $\lambda = 1,8 \div 7$ нм – длиннопериодных зеркал Co/C и Cr/Sc;

Критерий выбора материалов для создания монохроматоров с высоким коэффициентом отражения

На основе общего выражения для интенсивности ρ_{hkl} брэгговского отражения от мозаичного кристалла получен критерий выбора материалов для кристаллов-анализаторов. Оптимизация проведена для однокомпонентных материалов и многокомпонентных соединений из условия равенства нулю частных производных $\partial \rho_{hkl} / \partial Z_i = 0$. Наиболее перспективные материалы для создания монохроматоров представлены в таблице 1., где они разделены по диапазонам длин волн монохроматизируемого излучения.

Таблица 1

Наиболее перспективные материалы для создания монохроматоров двух диапазонов длин волн рентгеновского излучения

Диапазон, нм	Материал монохроматора	Величина критерия	$2d$, нм	Структурный тип
0,04 ÷ 0,4	LiH	0,195	0,409	K5
	Li	0,11	0,351	K1
	Be ₂ C	0,101	0,434	K6
	Li ₂ O	0,046	0,463	K6
	C	0,028	0,670	H
	LiF	0,022	0,402	K5
	SiO ₂ (β-кристобалит)	0,019	0,7136	K8
0,4 ÷ 1,2	Be ₃ N ₂	0,121	0,8146	K16
	B ₂ O ₃	0,085	1,006	K
	C ₆₀	0,028·M	1,636	K4

В первой группе материалов наиболее перспективным является гидрид лития, который более чем в четыре раза превосходит по светосиле пирографит – лучший из созданных на сегодняшний день. Во второй группе материалов хорошие перспективы имеет фуллерен. Результаты исследований кристаллов-анализаторов из этого нового материала приведены ниже.

Применение светосильных кристаллов-анализаторов с низким структурным совершенством

Монокристаллы, обладающие высоким коэффициентом отражения, часто характеризуются низким структурным совершенством. Для использования таких материалов в качестве кристаллов-анализаторов разработана новая рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера (рис. 1), спектральное разрешение которой не зависит от ширины кривой качания кристалла-анализатора.

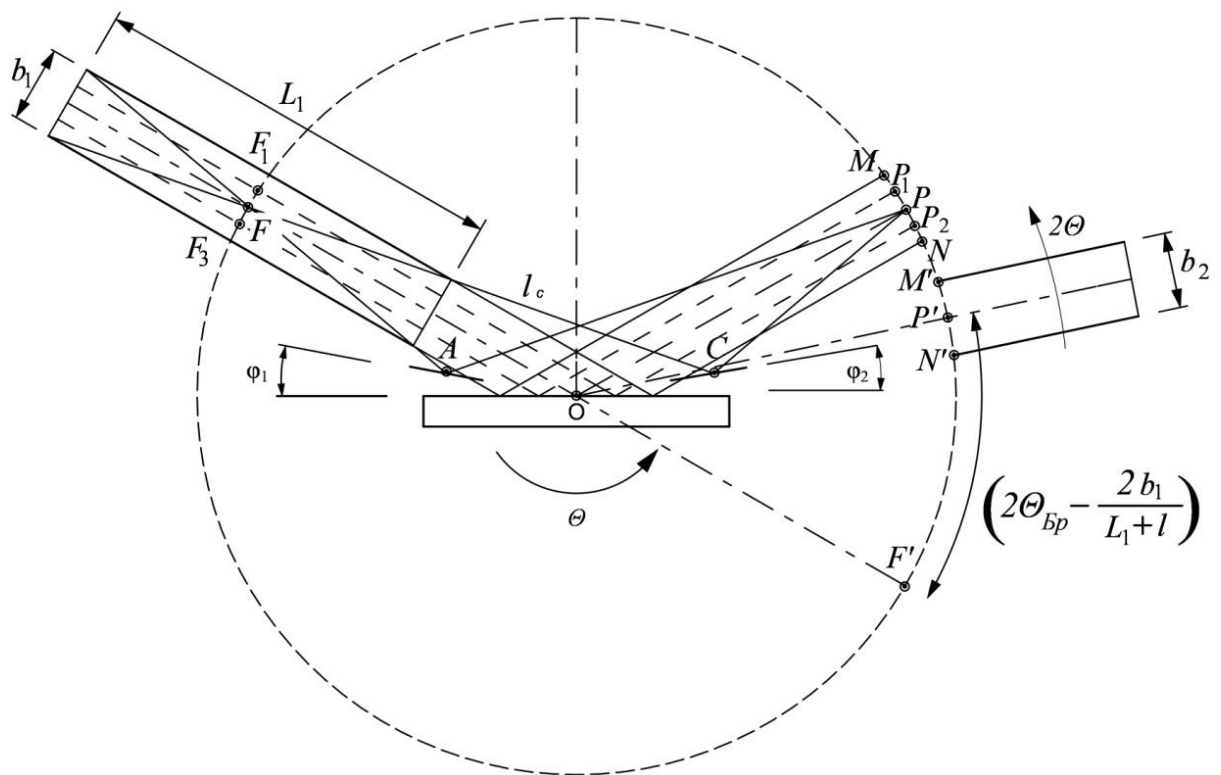


Рис. 1. Геометрическое представление условий дифракции в схеме с двумя коллиматорами Соллера на примере одной пары ячеек

Как видно из рисунка сигнал будет наблюдаться в диапазоне углов:

$$\text{от } 2\theta_{\min} = \left(2\theta_{\text{Бр}} - \frac{(b_1 + b_2)}{2R} \right) \text{ до } 2\theta_{\max} = \left(2\theta_{\text{Бр}} + \frac{(b_1 + b_2)}{2R} \right),$$

где b_1, b_2 – расстояния между пластинами первого и второго коллиматора соответственно, R – радиус вспомогательной окружности.

Ширина пика на половине высоты, выраженная в $\Delta\theta$ составляет:

$$\Delta\theta = \frac{(b_1 + b_2)}{4R}, \quad (4)$$

что существенно меньше полуширины кривой качания определяемой выражением (3). Такая рентгенооптическая схема допускает применение кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения, но с низким структурным совершенством.

Рассмотрим результаты исследования перспективных монохроматоров, предназначенных для различных диапазонов длин волн и характеристики спектров, полученных с их помощью.

Высокоориентированный пиролиитический графит (НОРГ)

Пиролиитический графит дает очень высокую отражательную способность в области коротких и средних длин волн ($\lambda = 0,047 \div 0,275$ нм), однако отличается высокой мозаичностью [27]. В рентгеновском спектральном анализе находят ограниченное применение анализаторы и монохроматоры из пиролиитического графита с разориентацией кристаллитов $0,4\text{--}0,6^\circ$. Для НОРГ эта величина может быть уменьшена до $0,2^\circ$ [27]. При этом отражательная способность графита примерно в 10 раз выше, чем кристалла LiF, а интегральная интенсивность, например, линии S- K_α у графита почти в 30 раз больше, чем при использовании кристалла EDDT.

На рис 2 приведены значения интегрального коэффициента отражения НОРГ в рабочем диапазоне длин волн, которые могут быть применены в расчетах рентгенооптических схем.

Монохроматоры на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60}

Одним из наиболее перспективных монохроматоров для диапазона длин волн $\lambda = 0,4 \div 1,2$ нм является фуллерен C_{60} . На кафедре физики металлов и полупроводников ХПИ была разработана технология нанесения в квазизамкнутом объеме высокосовершенных по структуре эпитаксиальных слоев фуллерита [29]. Удалось вырастить на подложках из слюды слои фуллерита, толщиной до 30 мкм, которые имели ширину кривой качания $\omega = 0,2^\circ$, т. е. не уступающие НОРГ по совершенству структуры, но применимые в другом диапазоне длин волн.

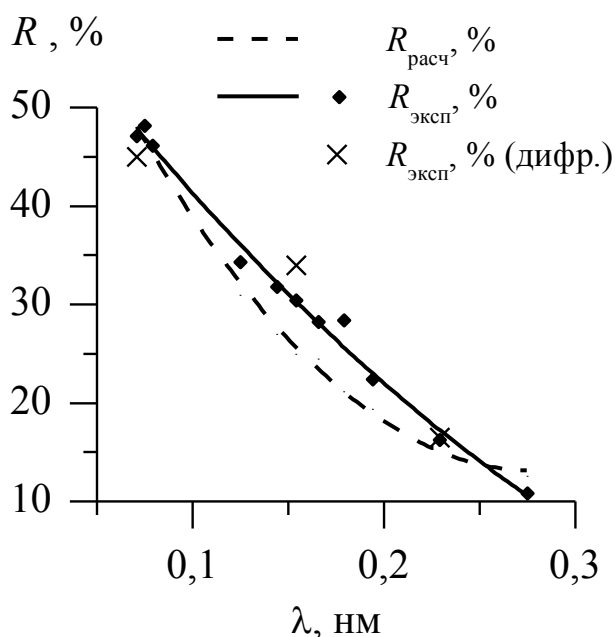


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности отражений (002) пирографита ($R, \%$) от длины волны зондирующего флуоресцентного излучения:

- $R_{\text{расч}}, \%$ – результаты теоретического расчета;
- $R_{\text{эксп}}, \%$ – результаты измерения интенсивности флуоресцентного излучения однокомпонентных мишеней;
- $R_{\text{эксп}}, \%$ (дифр.) – результаты измерений в монохроматическом излучении рентгеновской трубки дифрактометра

Электронномикроскопические исследования показали, что на начальных стадиях роста на подложках из слюды вплоть до толщины $\approx 0,2$ мкм слои фуллерита имеют ГПУ решетку (рис. 3), а более толстые – ГЦК решетку. Рентгеновские исследования показали, что слои фуллерита толщиной от 14 до 30 мкм могут применяться в качестве монохроматоров изогнутых по ци-

цилиндрической поверхности с радиусом 2 см. При этом их коэффициент отражения не уступает лучшему из кристаллов-монокроматоров на основе RbAP.

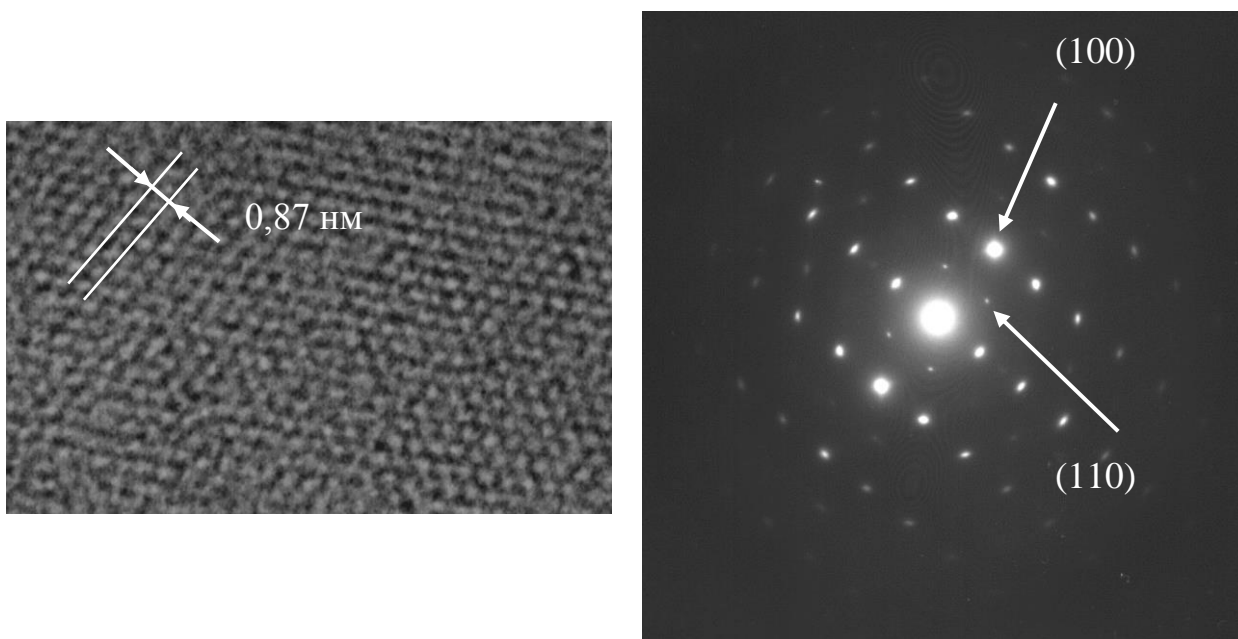


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение и микродифракция монокристаллической пленки фуллерена, выращенной на синтетической слюде фторфлогопит

Рассмотрим спектры алюминиевого сплава, полученные с помощью кристалла-анализатора из фуллерита и RbAP в диапазоне длин волн $0,4 \div 0,85$ нм (рис. 4). Спектры были сняты в одинаковой геометрии на вакуумном волнодисперсионном спектрометре.

Значения пиковой интенсивности аналитических линий $\text{Si-}K_\alpha$, $\text{Al-}K_\alpha$ и $\text{Al-}K_\beta$ в обоих спектрах весьма близки, но полуширина линий в спектре, полученном с помощью фуллерита в 1,6 раз меньше, спектральное разрешение лучше, чем при применении RbAP при одинаковой интенсивности линий. Контрастность аналитических линий $\text{Si-}K_\alpha$ и $\text{Al-}K_\alpha$ на кривой 2 выше чем на кривой 1. Таким образом, для элементов третьего периода фуллерит обеспечивает более высокое качество спектров, чем RbAP, лучший в этом диапазоне из существующих на сегодняшний день кристаллов-анализаторов.

Многослойные рентгеновские зеркала

Для рентгеновского излучения с длиной волны $\lambda \approx 0,5 \div 10$ нм на кафедре физики металлов и полупроводников НТУ «ХПИ» разработаны высоко отражающие оптические элементы – многослойные рентгеновские зеркала МРЗ (таблица 2). Структура поперечного среза этих элементов представлена на рис. 5.

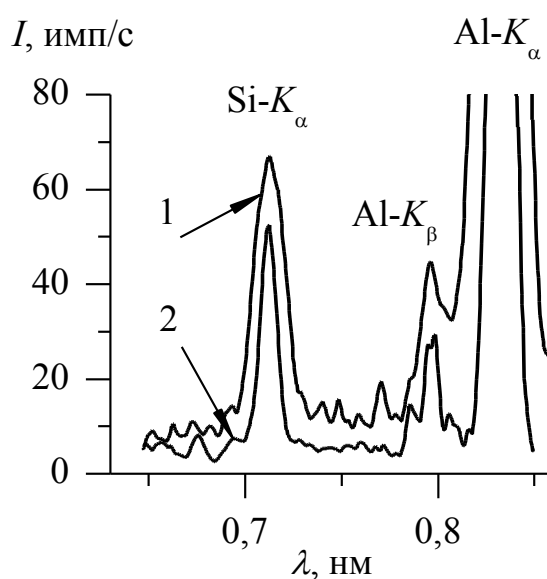


Рис. 4. Сравнение спектров алюминиевого сплава типа АК5М2, полученных с помощью пленки фуллерита (2) и кристалла RbAP (1)

Таблица 2

МРЗ для анализа легких элементов $\lambda \approx 0,5 \div 10$ нм

Химический элемент	Z	Длина волны K-серии, нм	Многослойные рентгеновские зеркала	Период, нм
Be	4	11,40	Mo/Be, Ti/Be	6÷10
B	5	6,76	Mo/B ₄ C, Sb/B ₄ C	3,5÷6
C	6	4,47	Co/C, Ni/C, Cr/C	2,3÷5
N	7	3,16	Cr/Sc	1,6÷4
O	8	2,36	W/Si, W/B ₄ C,	2÷5
F	9	1,83	W/Si, W/B ₄ C,	2÷4
Na	11	1,19	W/Si, W/B ₄ C,	2÷4

Mg	12	0,99	W/Si, W/B ₄ C,	2÷3
Al	13	0,83	W/Si, W/B ₄ C,	2÷3
Si	14	0,71	W/Si, W/B ₄ C,	2÷3
P	15	0,62	Mo/B ₄ C,	2÷3

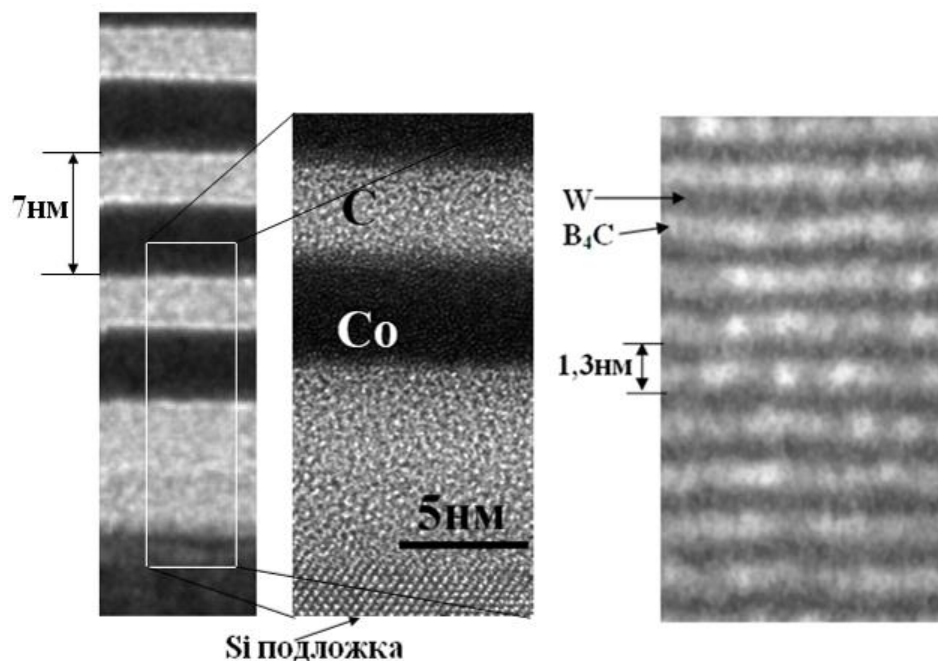


Рис. 5. Электронная микроскопия поперечных срезов МРЗ Co/C (слева) и МРЗ W/B₄C (справа)

В соответствии с критериями рентгеновской оптики, каждое зеркало оптимизировано на определенную длину волны анализируемого излучения []. Однако рентгеновский спектрометр должен охватывать широкий диапазон длинноволнового излучения с применением ограниченного количества МРЗ. Эксперименты показали, что оптимальным является выбор одного короткопериодного зеркала W/B₄C или Mo/B₄C для диапазона $\lambda = 0,5 \div 2,5$ нм и одного длиннопериодного зеркала Co/C для диапазона $\lambda = 1,8 \div 7$ нм. Такие зеркала были изготовлены по специальным техническим условиям и обеспечили с помощью двух анализаторов рабочий диапазон длин волн от 0,5 до 7 нм работы спектрометра. Коротковолновое излучение анализировали с помощью отдельного кристалла: HOPG или LiF.

Глава 3 ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫЙ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Обсуждаются схемы селективного возбуждения флуоресценции для энергодисперсионного анализа. Благодаря высокой светосиле ЭДРФА спектрометров имеется возможность оптимизации параметров блока формирования для получения максимально возможной чувствительности анализа с учетом эффективности детектора и его фоновых характеристик. Параметры схем оптимизированы и реализованы в новых конструкциях комплексных переизлучателей: двухслойных и двухступенчатых, которые обеспечивают значительно более высокую контрастность спектров и чувствительность анализа по сравнению со стандартной схемой РФА.

Условия оптимизации параметров фильтра первичного излучения

Для подавления фонового сигнала материал фильтра значения не имеет. Важно чтобы скачок поглощения материала фильтра не попадал в энергетический диапазон анализируемых элементов и не мешал измерениям. Оптимальная толщина фильтра, зависит от атомного номера анализируемого химического элемента и от формы спектра первичного источника. Так, для легких элементов задача оптимизации будет решаться при более низких напряжениях питания, когда максимум сплошного спектра будет сдвинут в длинноволновую область ближе к скачку поглощения легких элементов. При достаточном удалении максимума сплошного спектра от скачка поглощения анализируемого элемента оптимальная толщина фильтра будет равна нулю.

Критерий оптимизации материала фильтра:

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

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

где A и $B(\lambda)$ – фоновый сигнал, не зависящий от параметров фильтра, и фильтруемый фоновый сигнал, соответственно; $\Phi(\lambda)$ – спектр, падающий на фильтр; $\mu_{\phi}(\lambda)$ – коэффициент ослабления спектра материалом фильтра; x – произведение плотности материала фильтра на его толщину

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

Оптимизация параметров вторичной мишени по пределу обнаружения

Для возбуждения флуоресценции узкого диапазона химических элементов хорошо работает рентгенооптическая схема с вторичной мишенью. Показано, что использование вторичной мишени позволяет в несколько раз снизить предел обнаружения легких примесей в борной кислоте по сравнению со стандартной схемой РФА. Зависимость предела обнаружения примеси при удалении ее скачка поглощения от линии вторичной мишени приведено на рис. 6

По мере удаления энергии края поглощения примеси от энергии линии вторичной мишени чувствительность анализа падает (C_{\min} – возрастает). Однако имеется весьма широкий диапазон $\Delta E \approx 5 \div 7$ кэВ, в котором это изменение малозаметно (для вторичной мишени из молибдена) или не происходит вообще (для вторичной мишени из германия). Таким образом, при селективном возбуждении флуоресценции примеси уместно говорить о диапазоне Z эффективно возбуждаемых химических элементов [38]. Экспериментально показано, что ширина диапазона составляет $\Delta Z \approx 8 \div 10$ элементов.

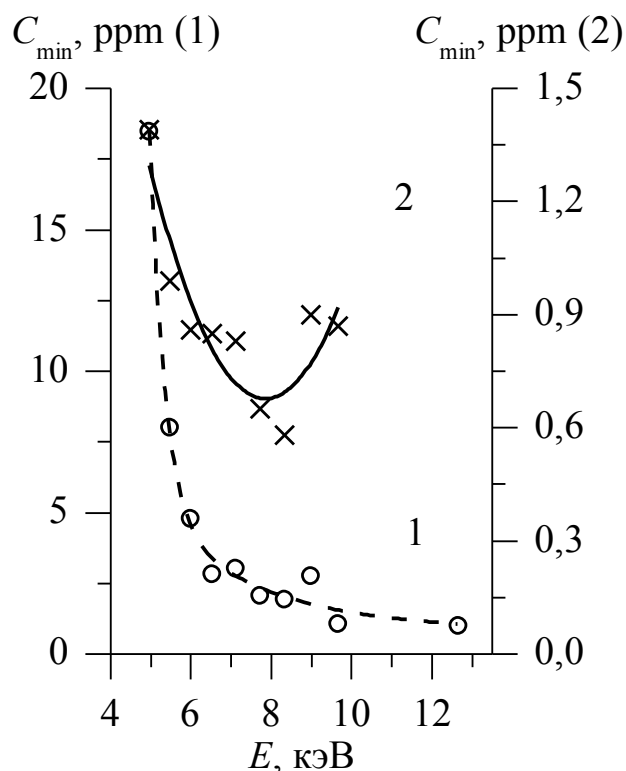


Рис. 6. Экспериментальные зависимости предела обнаружения химических элементов в водном растворе от энергии их края поглощения.

1 – вторичная мишень – молибден; 2 – вторичная мишень – германий

Многослойные вторичные излучатели; оптимизация слоев по толщине и атомному номеру

Вторичной мишенью с большим атомным номером флуоресценция легких элементов возбуждается неэффективно, и возможен даже проигрыш в чувствительности анализа по сравнению со стандартной схемой. Естественным решением этой проблемы была бы установка двух переизлучателей: одного для возбуждения коротких и средних длин волн, а второго – для длинноволнового диапазона; например, двухслойная компоновка переизлучателя. В таком излучателе верхний слой служит для возбуждения линий легких элементов и одновременно является абсорбером сплошного спектра, рассеянного нижним слоем. Нижний слой дает жесткое излучение для возбужде-

ния коротких и средних длин волн. Оптимальная толщина покрытия составляет:

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

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

где ρ_1 – плотность материала подложки; $\sigma_1(\lambda)$ – массовый коэффициент рассеяния первичного излучения источника пленкой; $\sigma_2(\lambda)$ – массовый коэффициент рассеяния первичного излучения источника подложкой; $\mu_1(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления первичного излучения источника пленкой; $\mu_2(\lambda)$ – массовый коэффициент ослабления первичного излучения источника подложкой; $\mu_1(\lambda_2)$ – массовый коэффициент ослабления излучения подложки пленкой.

Решение задачи оптимизации толщины покрытия $t_{\text{опт}}(\lambda)$ зависит от длины волны. Например, для пары Ti/Ag величина $t_{\text{опт}}(\lambda)$ изменяется в 2,5 раза в диапазоне $\lambda_{\text{Ag}} < \lambda < \lambda_{\text{Ti}}$. Причем $t_{\text{опт}}(\lambda)$ обычно меньше толщины, которая обеспечивает асимптотическое значение интенсивности флуоресценции (для Ti/Ag $t_{\text{min}} \approx 100$ мкм). Поэтому практический выбор толщины покрытия осуществляется субъективно в зависимости от степени важности контрастирования одного или другого диапазона длин волн.

Применение двухслойного переизлучателя с аналитическими линиями λ_1 и λ_2 по сравнению с однородным (λ_2) обеспечивает повышение чувствительности анализа во всем диапазоне длин волн благодаря трех-четырёхкратному выигрышу в эффективности возбуждения легких элементов исследуемого образца, для которых $\lambda_{\text{кр}} > \lambda_1$, и двух-трехкратному увеличению контрастности линий образца, расположенных в диапазоне $\lambda_1 > \lambda_{\text{кр}} > \lambda_2$, причем тем больше, чем ближе к краю поглощения покрытия

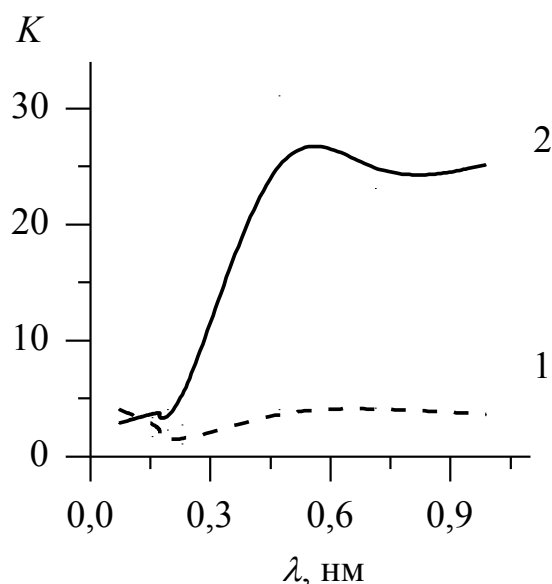


Рис. 7. Расчетная контрастность (K) аналитических линий примесей в железе
 1 – одинарный переизлучатель Ag;
 2 – двухслойный переизлучатель Ti (20мкм)/ Ag

На рис. 7 приведена расчетная контрастность $K = N_{\phi\lambda}(\lambda)/R(\lambda)$ аналитических линий примесей в концентрации $C=1\%$ мас каждая, молибден ($\lambda = 0,071\text{нм}$), галлий ($\lambda = 0,125\text{нм}$), медь ($\lambda = 0,154\text{нм}$), хром ($\lambda = 0,229\text{нм}$), хлор ($\lambda = 0,47\text{нм}$), кремний ($\lambda = 0,711\text{нм}$) и магний ($\lambda = 0,99\text{нм}$) в наполнителе из железа. Очевидно, что контрастность линий «следовых» примесей в наполнителе из железа при облучении двухслойным излучателем Ti/Ag в два-три раза выше, чем для излучателя из массивного серебра. Наиболее сильно эффект контрастирования проявляется на линиях легких элементов, таких как сера, фосфор, кремний и т.д.

Экспериментальное исследование характеристик двухступенчатой флуоресцентной линзы

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

однако можно так подобрать материалы анода трубки, первого и второго флуоресцентного излучателя, чтобы интенсивность излучения, возбуждающего флуоресценцию анализируемых элементов, была бы максимальна. Рассмотрим оригинальную конструкцию (двойная линза) [42], которая легко монтируется (надевается) на носик рентгеновской трубки с анодом прострельного типа и не требует дополнительной юстировки (после фиксации узлов линзы). Схема устройства приведена на рис. 8.

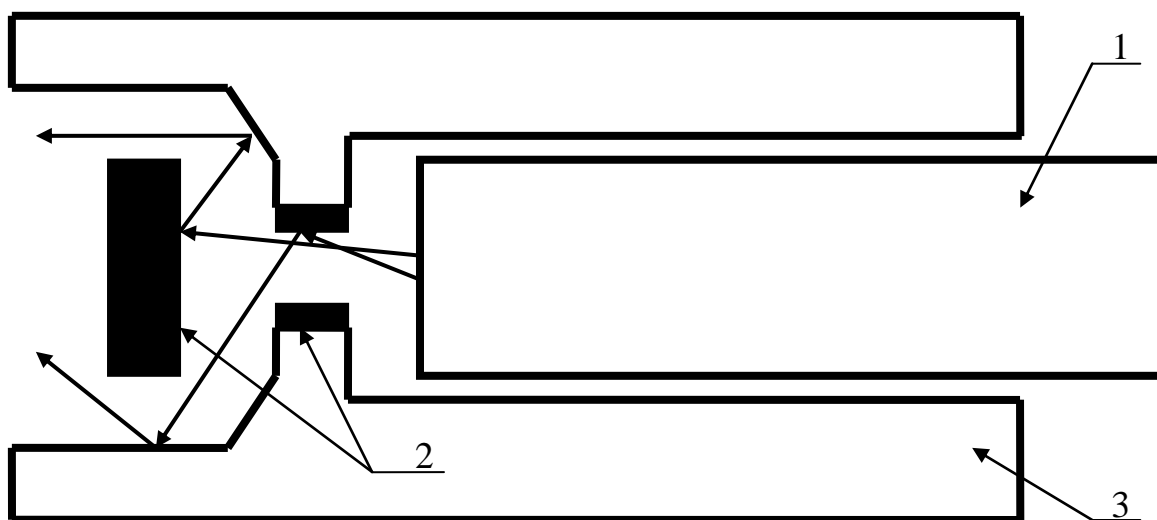


Рис. 8 Схема двухступенчатого вторичного излучателя Mo+Cu. 1 – рентгеновская трубка; 2 – первая ступень переизлучателя; 3 – вторая ступень переизлучателя

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

около 70 градусов (рис. 9), что меньше, чем у используемого источника первичного излучения (трубки БС-22).

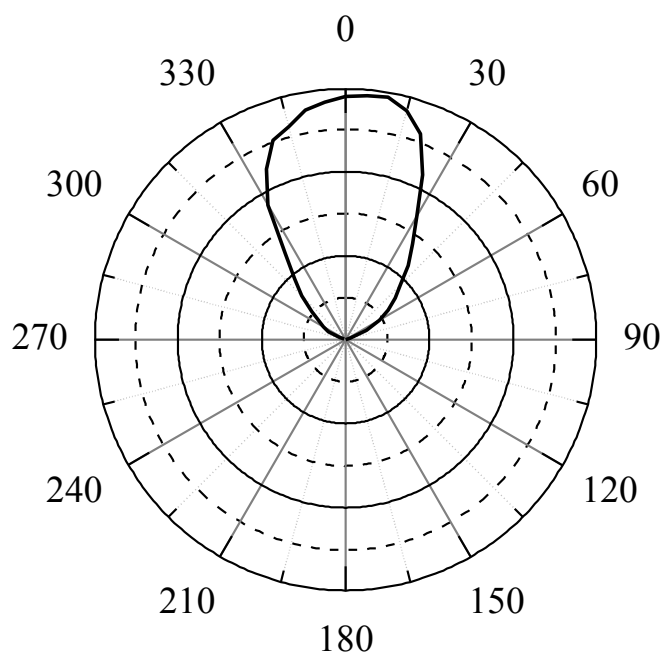


Рис. 9. Диаграмма направленности двухступенчатого вторичного излучателя

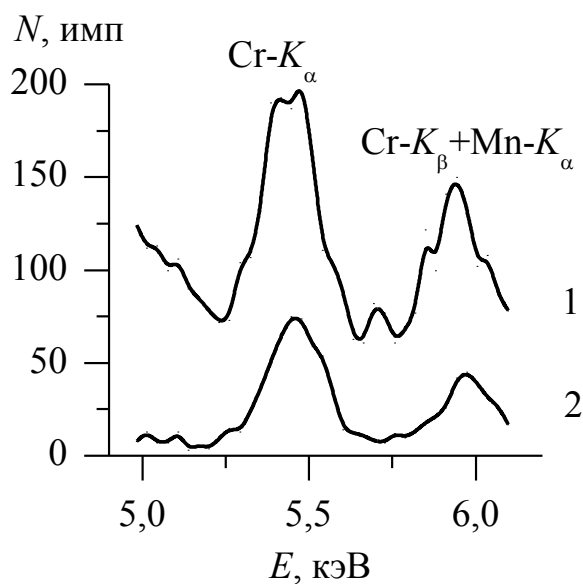


Рис. 10. Фрагмент спектра стандартного образца алюминиевого сплава (CO1 AL) с содержанием хрома 13 ppm
 1—схема с фильтрацией;
 2—схема с двухступенчатым излучателем

Преимущества двухступенчатого излучателя при измерении «следовых» примесей видны на фрагменте спектра стандартного образца алюминиевого сплава с содержанием хрома 13 ppm (рис. 10). Схема с фильтрацией первичного излучения обеспечивает контрастность линии Cr $K < 2$ (рис. 10, кр. 1), с одноступенчатым излучателем из Cu: $K \approx 7$ (на рисунке не приведено), а с двухступенчатым излучателем: $K > 12$ (рис. 10, кр. 2). Это означает, что чувствительность анализа Cr в алюминиевых сплавах в схеме с двухступенчатым излучателем, по крайней мере, в 6 раз выше, чем в стандартной.

Количественный анализ по структурным отражениям цементита в схеме с вторичной мишенью

Для изучения структуры образца и его химического состава обычно применяют две альтернативные рентгенооптические схемы съемки: структурный анализ выполняют в условиях малой угловой расходимости пучка ($\Delta\theta \approx 0,01 - 0,05^\circ$), а рентгенофлуоресцентный – при максимально большой ($\Delta\theta \approx 4 - 30^\circ$). Несмотря на принципиальные различия в схемах, спектры флуоресценции всегда содержат спектральные линии возбуждающего излучения, рассеянные образцом. Традиционно эти линии являются препятствующим фактором в рентгеноспектральном анализе, поскольку их интенсивность зависит от попадания в брэгговские условия отражения той или иной фазы [2]. Тем не менее, совмещение рентгеноструктурной и рентгеноспектральной схем в одном устройстве позволило бы решить множество прикладных задач. В частности, возможно определение содержания легких примесей ($Z_a < 11$) по дифракционным отражениям линий вторичной мишени от соответствующих фаз многофазных систем (оксиды, карбиды и т.д.).

Наглядным примером применения такого метода является анализ стали [43–45], где определение содержания легких элементов – алюминия, кремния, фосфора и серы, а также всех легирующих элементов – проводится по интенсивности линий флуоресценции. В то же время определение содержа-

ния углерода может быть выполнено по дифракционным отражениям линий α -Fe и Fe_3C (цементита), которые удобно разместить на участках спектра, свободных от линий флуоресценции образца [45].

Стальное литье, не подвергавшееся специальной термообработке, можно рассматривать как двухфазную систему в соответствии с квазибинарной диаграммой состояния железо – цементит (α -Fe – Fe_3C) [46]. Первая фаза (α -железо) практически не содержит углерода, поэтому уместно увязать содержание углерода в стали с количеством углеродосодержащей фазы – цементита, которая по стехиометрии содержит 6,67 % мас этого химического элемента. Другими словами, массовой доле 1% углерода в стали соответствует массовая доля Fe_3C – 15,0 %.

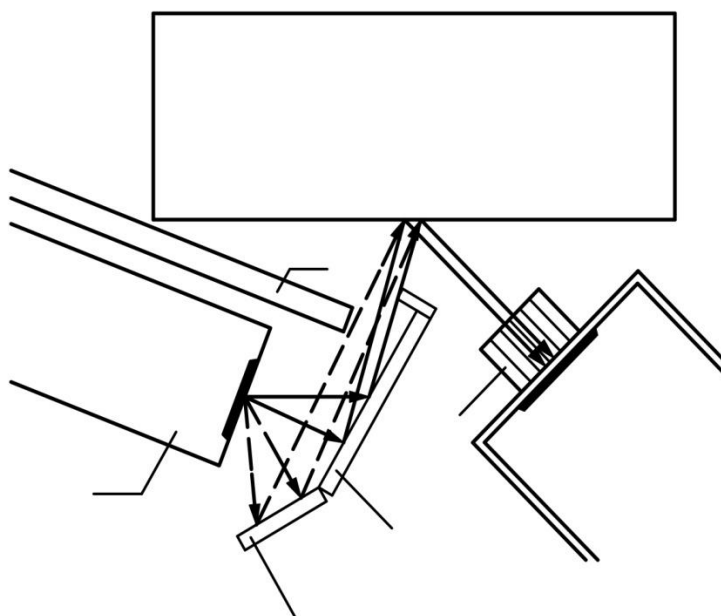


Рис. 11. Рентгенооптическая схема с комплексным вторичным излучателем: 1 – рентгеновская трубка; 2-3 – вторичный излучатель; 4 – ножевая щель; 5 – образец; 6 – коллиматор; 7 – детектор [48]

Рентгенооптическая схема прибора с комплексным вторичным излучателем представлена на рис. 11. Дифракционные отражения от образца получаются в свете линий вторичного излучателя, испускающего линии флуорес-

ценции скандия, калия и хлора ($\lambda = 0,303$ нм; $0,374$ нм; $0,474$ нм). Эти линии расположены в диапазоне ($\lambda = 0,28 \div 0,5$ нм), где нет линий флуоресценции химических элементов, входящих в состав стали. Поэтому их обработка не требует учета наложения линий флуоресценции и дифракционных отражений.

Трубка с анодом прострельного типа из серебра (1) освещает обе части вторичного излучателя (2, 3), изготовленные из слоев различных материалов – KCl и Sc. Флуоресцентное излучение от обеих частей, а также рассеянный ими спектр трубки проходят через ножевую щель (4) и попадают на поверхность образца (5). Расстояние от образца до окна детектора $5,3$ мм. На образце наблюдается рассеяние линий переизлучателя, двойное рассеяние первичного спектра и флуоресцентное излучение атомов образца, которые проходят через коллиматор (6) и одновременно регистрируются детектором (7) как единый спектр. Коллимационная система обеспечивает пропускание в детектор рассеянного образцом излучения $K-K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,374$ нм) в диапазоне углов рассеяния $2\theta = 106 \pm 5^{\circ}$, а $Sc-K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,303$ нм) – в диапазоне $2\theta = 116 \pm 5^{\circ}$, что соответствует дифракционным отражениям цементита в двух диапазонах: $d = 0,22 \div 0,24$ нм и $d = 0,169 \div 0,189$ нм. В этих диапазонах находятся интенсивные отражения Fe_3C , и не содержится линий основной фазы $\alpha-Fe$ с ОЦК-решеткой..

Остаточная γ -фаза (аустенит) дает интенсивное дифракционное отражение с $d = 0,18$ нм, но не имеет отражений в первом диапазоне. Поэтому появление γ -фазы в образце легко контролируется по соотношению интенсивности сигналов в этих двух диапазонах. Сложная коллимационная система спектрометра, которая не применялась ранее в приборах РФА, позволяет уменьшить расстояние «образец – окно детектора» до 5 мм без существенной потери контрастности спектра. Минимальный путь по воздуху обеспечивает возможность регистрации линий легких элементов без вакуумирования и за-

полнения рабочего объема легким газом. На рис. 12 представлен фрагмент спектра углеродистой стали, содержащий линии флуоресцентного излучения компонентов и дифракционные отражения от пробы. Дифракционные отражения железа и цементита получены с помощью переизлучателей из скандия, калия и хлора. По ним определено содержание углерода. Отчетливо наблюдаются линии флуоресценции легких элементов: кремния, фосфора и серы при их содержании $\sim 0.01 - 0.1 \%$ мас

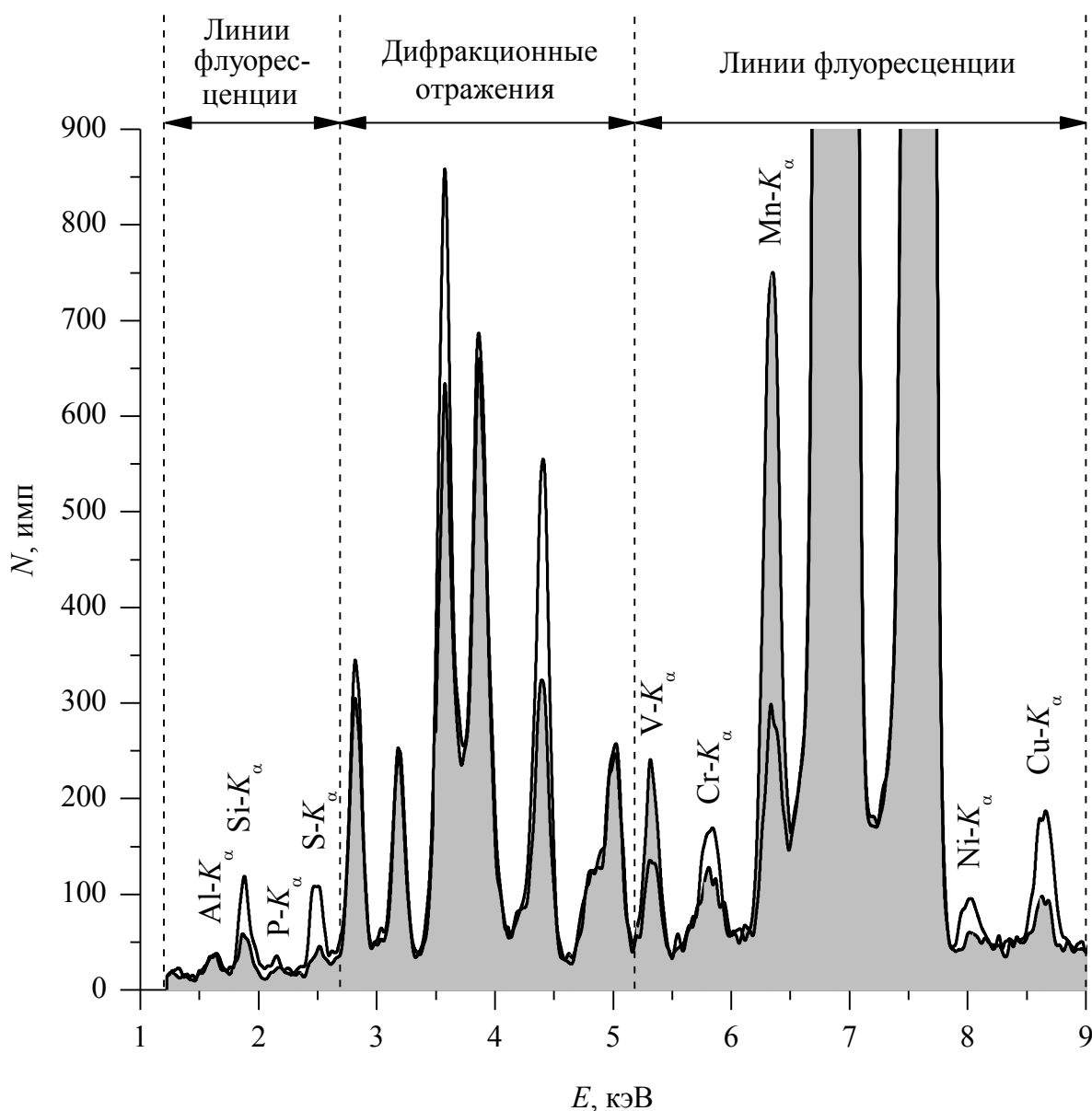


Рис.12. Фрагменты рентгеновских спектров образцов 127-14 и 127-7 углеродистой стали из комплекта ГСО 127. Спектр содержит дифракционные отражения от образца аналитических линий переизлучателя и линии флуоресценции кремния, фосфора, серы, вана

дия, хрома, марганца, железа, никеля и меди. Время накопления спектра 120 с. Концентрация элементов в образцах 127-14: углерод 0,053 %мас, кремний 0,061 %мас, фосфор 0,010 %мас 127-7: углерод 0,43 %мас, кремний 0,311 %мас, фосфор 0,025 %мас

Следует отметить, что возможности метода не ограничиваются анализом низколегированных сталей. Вторичный излучатель и коллимационная система спектрометра могут быть настроены на основные дифракционные отражения других интересующих фаз, что позволит проводить количественный фазовый анализ одновременно с рентгено-флуоресцентным анализом аналогичных материалов: руд, минералов, и других многофазных систем.

Глава 4 АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕГКИХ ПРИМЕСЕЙ ПО ИНТЕНСИВНОСТИ КОМПТОНОВСКОГО И РЭЛЕЕВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ

Рассмотрен метод определения содержания легких элементов в материалах по соотношению интенсивности пиков комптоновского и рэлеевского рассеяния. Особое внимание уделено проблеме наложения дифракционных отражений образца на пики рассеяния. Экспериментально доказана возможность определения содержания легких элементов вплоть до водорода с чувствительностью $\sim 0,001 \div 0,01\%$ мас.

Эффект Комптона является экспериментальным подтверждением квантовой природы излучения. В классической работе [5] было показано, что рассеяние монохроматического рентгеновского излучения на веществе носит квантовый характер. В спектре рассеяния наблюдается два пика: один имеет длину волны падающего излучения (когерентное или рэлеевское рассеяние), а второй – немного большую длину волны (некогерентное или комптоновское рассеяние).

В первых же работах были установлены два важных факта:

1) расстояние $\Delta\lambda$ между комптоновским и рэлеевским пиком не зависит от атомного номера Z вещества, на котором рассеивается излучение, а определяется углом рассеяния 2β [5, 8, 49, 50]

2) соотношение интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков резко возрастает с уменьшением атомного номера Z , а также с увеличением угла рассеяния.

Комптон указывал на возможность изучения легких элементов по соотношению комптоновского и рэлеевского рассеяния, но предупреждал о трудностях работы с кристаллическими материалами ввиду неконтролируемого возможного наложения брэгговских отражений рассеивающего материала на рэлеевский пик. В данной работе продемонстрирована возможность количественных измерений легких примесей в поликристаллах по этому соотношению при надлежащем выборе длины волны зондирующего излучения и угла рассеяния. Приведена экспериментальная градуировочная функция для определения углерода в стали.

Благодаря большой глубине проникновения жесткого ($E \geq 25$ кэВ) рентгеновского излучения в образец ($0,1 \div 1$ мм) резко снижается влияние искаженных поверхностных слоев материалов на результаты анализа легких элементов. Поскольку диапазон определяемых с помощью РФА легких элементов ограничивается бериллием ($Z=5$), применение эффекта Комптона для определения концентрации легких химических элементов в соединениях и сплавах представляет весьма перспективное направление.

Глава 5 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

В главе приведены экспериментальные результаты исследований различных материалов по интенсивности флуоресценции, комптоновского рассеяния и структурных отражений. Основные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Аналитическая задача	Аппаратура и метод	Объект исследования	Достигнутые результаты
Экспресс-оценка чистоты материала	Воздушный ЭДРФА спектрометр. По соотношению комптоновского и рэлеевского пиков	Алюминиевый сплав СО 1 (ГСЗ АП-434(к)-02)	Сумма примесей от 0,05 % масс
Анализ содержания следовых примесей в легкой матрице	Воздушный ЭДРФА спектрометр (вторичная мишень германий)	Алюминиевый сплав СО 1 (ГСЗ АП-434(к)-02)	Ti, V, Mn, Cr $C_{\min} = 2 \times 10^{-4}$ % масс
Анализ содержания следовых примесей в легкой матрице	Вакуумный ВДРФА спектрометр. Анализаторы: графит (002) и МРЗ W-B ₄ C (d = 2,5 нм)	Алюминиевый сплав СО 1 (ГСЗ АП-434(к)-02)	Mg, Si $C_{\min} = 0,02$ % масс Ti, Fe, Cu, Zn $C_{\min} = 5 \times 10^{-4}$ % масс V, Mn, Cr $C_{\min} = 3 \times 10^{-4}$ % масс Pb $C_{\min} = 16 \times 10^{-4}$ % масс
Анализ содержания следовых примесей в легкой матрице	Воздушный ЭДРФА спектрометр (вторичная мишень иттрий)	Золото в ионнообменной смоле	Au $C_{\min} = 9,5 \times 10^{-5}$ % масс
Анализ содержания легких элементов в гетерогенных образцах	Вакуумный ВДРФА спектрометр МРЗ: Со-С, W-B ₄ C, W-Si, MoSi ₂ -Si и Cr-Sc	Al ₂ O ₃ TiN B ₄ C B ₄ C Каолин	O ₂ $C_{\min} = 0,05$ % масс N ₂ $C_{\min} = 0,1$ % масс C $C_{\min} = 0,05$ % масс B $C_{\min} = 0,08$ % масс Na $C_{\min} = 0,02$ % масс
Изучение характеристик тонких пленок	Воздушный ЭДРФА спектрометр (вторичная мишень германий) По флуоресцентному излучению пленки	Сверхгладкие слои кобальта на кремнии	толщина от 0,05 нм
	По поглощению		толщина от 8 нм

	пленкой флуоресцентного излучения подложки		
Анализ содержания легких примесей в тяжелой матрице	Воздушный ЭДРФА спектрометр (вторичные мишени KCl and Sc) Содержание углерода определялось по интенсивности дифракционных отражений цементита	ГСО АК5М2 Углеродистая сталь, комплект ГСО 127	Mg $C_{\min} = 0,11$ % масс C $C_{\min} = 0,03$ % масс Si $C_{\min} = 0,025$ % масс Ti $C_{\min} = 3 \times 10^{-3}$ % масс V $C_{\min} = 2 \times 10^{-3}$ % масс Cr $C_{\min} = 1 \times 10^{-3}$ % масс Mn $C_{\min} = 3 \times 10^{-3}$ % масс Fe $C_{\min} = 6 \times 10^{-3}$ % масс Zn $C_{\min} = 4 \times 10^{-3}$ % масс Pb $C_{\min} = 8 \times 10^{-3}$ % масс
Определение минеральной составляющей твердого топлива	Воздушный ЭДРФА спектрометр. По соотношению комптоновского и рэлеевского пиков	ГСО углей	Точность определения минеральной составляющей $1 \div 2$ % масс

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемый в книге общий подход к проблеме оптимизации рентгеновских спектров по критерию предела обнаружения и его конкретные частные применения: выбор материала монохроматоров, конфигурации и материалов переизлучателей, толщины фильтров и т.д., – может быть применен при любой форме спектра источника первичного излучения: синхротронное излучение, излучение ондулятора, излучение лазерно-электронного генератора и т.д. Мы надеемся, что изложенный материал будет способствовать созданию новых рентгенооптических схем, формирующих рентгеновское излучение в оптимальный спектр для получения рекордной для рентгеновских методов исследования чувствительности к следовым примесям на уровне 0,01–0,1 ppm без деструктивного обогащения пробы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований / М.А. Блохин. – М.: Атомиздат, 1959. – 386 с.
2. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный анализ / Н.Ф. Лосев. – М. : Наука, 1969. – 336 с.
3. Рентгенофлуоресцентный анализ / К.Х. Кляйнштюк, Б. Венер, К. Рихтер и др. ; под ред. Х. Эрхардта ; пер. с нем. В.А. Федоровича. – М. : Metallurgia, 1985. – 255 с.
4. Афонин В.П. Рентгенофлуоресцентный анализ / В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников ; под ред. Н.Ф. Лосева. – Новосибирск : Наука, 1991. – 171 с.
5. Compton A.H. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements / A.H. Compton // Phys. Rev.- 1923.- Vol. 21.- P. 483-502.
6. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей / Р.Джеймс ; пер. с англ. Г.А. Гольдера, М.П. Шальской ; под ред. В.И. Ивероновой. – М. : Издательство иностранной литературы, 1950. – 530 с.
7. Ландсберг Г.С. Оптика / Г.С. Ландсберг. – М. : Наука, 1976. – 928 с.
8. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей / М.А. Блохин. – М. : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1953. – 456 с.
9. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ / П.А. Верховодов. – К. : Наукова думка. – 1984. – 161 с.
10. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. – М. : Наука, 1982. – 376 с.
11. Лаврентьев Ю.Г. Оценка предела чувствительности рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Ю.Г. Лаврентьев, Э.Е. Вайнштейн // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1968. – Вып. 3. – С. 3–18.
12. Анисович К.В. Флуоресцентный рентгеноспектральный анализ / К.В. Анисович // Рентготехника : справ. : в 2-х кн. ; под ред. Клюева В.В. – М. : Машиностроение, 1980. – С. 129–184.
13. Градштейн И.С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений / И.С. Градштейн, И.М. Рыжик. – М. : Наука, 1971.

14. Рентгеновские лучи / В. Шаафс, А.Э. Сандстрём, Д.Г. Томбулиан и др. ; под ред. М.А. Блохина ; пер. с нем. и англ. Бронштейн. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1960. – 468с.
15. Ellis A.T. Energy-Dispersive x-ray Fluorescence Analysis Using x-ray Tube Excitation / A.T Ellis // Handbook of x-Ray Spectrometry. Second Edition, Revised and Expanded, [editors: E. Van Grieken, A. Markowicz].- 2001.- ch. 3.
16. Кристалл-дифракционный спектрометр с удельной скоростью счета 30 тыс. имп./с на 1 Вт.: Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии / К.В. Анисович, А.В. Литинский. – Л. : ЛНПО, 1975. – С. 68–73.
17. Heckel J Polarized Beam X-Ray Fluorescence Analysis / J. Heckel, R. Ryon // Handbook of x-Ray Spectrometry. Second Edition, Revised and Expanded, [editors: E. Van Grieken, A. Markowicz].- 2001.- ch. 10.
18. Yoneda Y. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis / Y. Yoneda, T. Horiuchi // Rev. Sci. Instrum.- 1971. – Vol. 42.- P. 1069-1070.
19. X-RAY fluorescence analysis with sample excitation using radiation from a secondary target / Vasin M.G., Ignatyev Yu.V., Lakhtikov A.E. [et al.] // X-Ray Spectrometry.- 2007.- Т. 36, № 4.- С. 270-274.
20. Анисович К.В. Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгеноспектрального анализа / К.В. Анисович // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – Л. : Машиностроение. – 1980. – С. 61–70.
21. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин ; под ред. Я.С. Уманкого. – М. : ГИФМЛ, 1961. – 863 с.
22. Haselberger N. Comparison of thermoelectrically cooled and conventional Si(Li) X-ray detectors / N. Haselberger, A. Markowicz, V. Valkovic // Appl. Radiat. Isot. – 1996. – 47(4).- P. 455-459.
23. Lechner P. Silicon drift detectors for high resolution, high count rate x-ray spectroscopy at room temperature / P. Lechner C. Fiorini, A. Longoni [et al.] // Nucl Instrum Meth Phys Res A.- 2001.- Vol. 458, № 1.- P. 281-287.
24. Официальный сайт фирмы Amptek (США). Режим доступа к ресурсу: www.amptek.com.
25. Рентгеновская оптика / Г. Шмаль, Ц. Рудольф, Т. Барби и др. ; под ред. Г. Шмаля и Ц. Рудольфа ; пер. с англ. Н.Н. Зорева, И.В. Кожевникова. – М. : Мир, 1987. – 464 с.

26. Михайлов И.Ф. Монохроматоры рентгеновского излучения на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60} / И.Ф. Михайлов, В.Е. Пуха, А.А. Батулин // Заводская лаборатория. – 2006. – Т. 72, № 3. – С. 21–25.
27. An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various field of X-ray spectroscopy / H. Legall, H. Stiel, M. Schnurer, M. Pagels, [at al.] // J.Appl.Cryst.- 2009.- Vol. 42.- P. 572-579.
28. Михайлов И.Ф. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра/ И.Ф. Михайлов, А.А. Батулин // Вісник СумДУ. – 2007. – № 2. – С. 27–32.
29. Condensed films obtained from highly ionized C_{60} molecular beam / V.A. Dudkin V.E. Pukha, A.S. Vus, E.N. Zubarev, [at al.] // Functional Materials.- 2002.-Vol.9, №3.-P. 481-486.
30. Елецкий А.В. Фуллерены/ А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33–49.
31. Шулаков Е.В. Молекулярный формфактор и анализ дифракционной картины кристаллов фуллерена / Е.В. Шулаков, Р.А. Диланян, О.Г. Рыбаченко, В.Ш. Шехтман // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, №1. – С. 39–42.
32. Mikhailov I.F. Measuring of fullerene molecular form factor in condensed C_{60} films / I.F. Mikhailov, V.E. Pukha, O.V. Sobol, V.V. Varganov // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, №2. – P. 266–269.
33. Luzzi D.E., Fischer J.E., Wangetal X.Q. // J. Mater. Res.-7.-335.-1992.
34. Spiller E. Soft X-Ray Optics / E. Spiller.- SPIE Press, Bellingham, Washington, USA. – 1994. – 278 p.
35. X-Ray Optics and Surface Science / Igor F. Mikhailov, Svetlana S. Borisova, Larisa P. Fomina, I.N. Babenko // Proc. SPIE. 2453, 186 (1995).
36. Рентгеновская микроскопия в области «углеродного окна» с использованием многослойной оптики и лазерно-плазменного источника / И.А. Артюхов, А.В. Виноградов, В.В. Кондратенко [и др.] // ЖЭТФ. – 2009. – Т. 136, вып. 5(11). – С. 1009–1022.
37. Особенности формирования короткопериодных многослойных композиций W/B4C / И.А. Копылец, В.В. Кондратенко, Е.Н. Зубарев [и др.] // Журнал теоретической физики. – 2012. – Т. 82, вып. 12. – С. 101–107.
38. Пределы обнаружения примесей в легком наполнителе в рентгенофлуоресцентной схеме с вторичным излучателем / И.Ф. Михайлов, А.А. Батулин, А.И. Михайлов, Л.П. Фомина // ПТЭ, 2012. – № 4. – С. 80–85.

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

40. Increasing the sensitivity of X-ray fluorescent scheme with secondary radiator using the initial spectrum filtration / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov, S.S. Borisova // Functional Materials, 2012. – Vol. 19, No 1. – С. 126–129.

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

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

43. Пат.: RU 02427825 С1 Российская Федерация. Рентгеноспектральный способ определения содержания углерода в сталях и устройство для определения содержания углерода в сталях / Калинин Б.Д., Родинков О.В., Руднев А.В

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

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

46. Металловедение и термическая обработка стали / М.Л. Бернштейн, А.Г. Рахштадт // Справ. – М. : Металлургия, 1983. – Т. 1. – С. 94–142.

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

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

49. Woo Y.H. The Distribution of Energy between the Modified and the Unmodified Rays in the Compton Effect / Y.H. Woo // Phys. Rev., 1926. – Vol. 27, No.2. – P. 119–129.

50. W. Heisenberg Über die inkohärente Streuung von Röntgenstrahlen / Physik. Zeitschr / 32, 737–740 (1931).

51. Determination of mass fraction of light elements in crystalline materials by Compton-to Rayleigh scattering intensity ratio / I.F. Mikhailov, O.V. Sobol, V.V. Varganov, L.P. Fomina // *Functional Materials*, 2002. – Vol. 9, № 4. – P. 651.
52. *Pirene H.M. The diffraction of x-rays and electrons by free molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1946.
53. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами / М.А. Кривоглаз. – М. : Наука. – 1967. – 336 с.
54. Михайлов И.Ф. Смещение комптоновского пика при увеличении содержания углерода в стали / И.Ф. Михайлов, Л.П. Фомина, А.А. Батулин // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2006, № 1. – С. 103–105.
55. Официальный сайт АО «Светлана» (С. Петербург). Режим доступа к ресурсу: www.svetlana-x-ray.ru.
56. Букин К.В. Аналитические характеристики рентгенооптической - схемы Соллера / К.В. Букин // *ПТЭ*. – 1999. – № 5. – С. 101–107.
57. Радциг А.А. Параметры атомов и атомных ионов / А.А. Радциг, Б.М Смирнов. – М. : Энергоиздат, 1986. – 344 с.
58. Официальный сайт АО «Укррентген» (Харьков). Режим доступа к ресурсу: www.ukrrentgen.kharkiv.com.
59. Веригин А.А. Определение содержания золота энерго-дисперсионным рентгеноспектральным методом в растворах и ионообменных смолах / Веригин А.А., Наумик А.И., Маджара Е.О. – Тезисы VII конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока". – 2004 г. – С. 45.
60. High-Stable Standard Samples of Mass in the Nano-Gram Range / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov [et al.] // *Functional Materials*, 2013.- №2.- С. 266-271.
61. Mikhailov I.F. X-ray method for determination of mineral constituent in solid fuel / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov / *Functional Materials*. – 2014. – Vol. 21, No. 3. С. 356–359.
62. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною : ДСанПін 2.2.4-171-10. – [Чинний від 12-05-2010]. – Зареєстровано Мінюст 1-6-2010 за № 452/17747.
63. Давыдов В.В. Биохимические константы человека : справ. пособие / В.В. Давыдов, О.И. Бабаева В.М. Швец, С.А. Копосова. – Харьков, 2005. – 68 с.

64. Педиатрия : учеб. для студ. выс. мед. учеб. заведений III-IV уровней аккредитации. – 2-е изд., испр. и доп. / В.Г. Майданник. – Харьков : Фолио, 2002. – 1125 с.