

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
"ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ"**

на правах рукописи

Батурин Алексей Анатольевич



УДК 543.427.4: 543.422.3

**РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИХ СХЕМ ДЛЯ АНАЛИЗА
СОСТАВА ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И
КОМПТОНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ**

01.04.01 – физика приборов, элементов и систем

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Михайлов Игорь Федорович

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Харьков -2010

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	8
РАЗДЕЛ 1.	
РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА БРЭГГА-СОЛЛЕРА ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КОМПТОНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ.....	13
1.1. Рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера получения спектра.....	13
1.1.1. Геометрия хода лучей при разложении в спектр.....	13
1.1.2. Кристаллы-анализаторы.....	16
1.1.3. Угловое и спектральное разрешение.....	21
1.1.4. Возможности улучшения спектрального разрешения при $\theta/2\theta$ сканировании.....	23
1.1.5. Основные представления при анализе состава методом градуировочной функции.....	24
1.2. Перспективы повышения чувствительности рентгеновского анализа.....	27
1.3. Комптоновское рассеяние.....	28
Выводы к разделу 1.....	31
РАЗДЕЛ 2.	
АППАРАТУРА И МЕТОДИКА.....	32
2.1. Модификация схемы Брэгга-Соллера для рентгенофлуоресцентного спектрометра.....	32
2.1.1. Рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера.....	33
2.1.2. Светосила и спектральное разрешение.....	39
2.2. Вторичный излучатель в схеме кристалл-дифракционного спектрометра.....	43
2.2.1 Оценка интенсивности флуоресценции при возбуждении вторичным излучателем.....	44
2.2.2. Рентгенооптическая схема для измерения комптоновского	

рассеяния. Анализ легких элементов по соотношению комптоновского и рэлеевского рассеяния.....	48
2.3. Методики измерения коэффициентов отражения монокристаллов.....	50
2.3.1. Измерение интегрального коэффициента отражения от большой площади образца в излучении Fe- K_{α} ($\lambda=0,1936$ нм) на дифрактометре ДРОН.....	50
2.3.2. Измерение пикового коэффициента отражения для диапазона $0,4\div 1,2$ нм на спектрометре «СПРУТ».....	52
2.4. Особенности рентгенооптической схемы для рентгенофлуоресцентного анализа легких элементов.....	52
2.4.1. Особенности счетчика для регистрации излучений легких элементов.....	53
2.4.2. Оптимизация угла падения пучка и расчетный выигрыш в интенсивности линий спектра.....	55
2.4.3. Расчет угловой расходимости схемы и спектральной полуширины линий $\Delta\lambda$	57
Выводы к разделу 2.....	59
РАЗДЕЛ 3.	
МОДЕРНИЗИРОВАННАЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА С НОВЫМИ КРИСТАЛЛАМИ-АНАЛИЗАТОРАМИ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА	
3.1. Модернизация спектрометра.....	60
3.2. Критерий выбора материалов для создания светосильных монохроматоров.....	62
3.3. Монохроматоры на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C ₆₀	66
3.3.1. Структурная характеристика фуллерита. Сопоставление коэффициента отражения монокристалла фуллерита и известных монохроматоров для $\lambda=0,1936$ нм.....	66
3.3.2. Зависимость коэффициента отражения фуллерита от длины	

волны в диапазоне $\lambda=0,154\div 0,834$ нм.....	68
3.3.3. Структурные причины занижения коэффициента отражения.....	69
3.3.4. Характеристики спектров рентгеновской флуоресценции, полученных с помощью фуллерита в диапазоне длин волн $0,4\div 0,85$ нм.	70
3.4. Короткопериодные рентгеновские зеркала Mo-B ₄ C.....	72
3.4.1. Структурная схема объекта по данным об угловой зависимости коэффициента отражения.....	74
3.4.2. Зависимость коэффициента отражения от величины периода в диапазоне $\lambda=0,4 \div 1,2$ нм. Выбор оптимального периода зеркала.....	74
3.4.3. Характеристики рентгеновских спектров, полученных с помощью зеркал Mo-B ₄ C.....	75
3.5. Экспериментальный спектр чистого углерода и углерода в стали. Анализ контрастности линии C-K _α	76
3.5.1. Рентгеновские зеркала Co-C для рентгенфлуоресцентного анализа углерода в материалах.....	78
3.5.2. Оптимизация параметров зеркала при анализе на углерод. Характеристики спектров углеродистой стали в диапазоне длин волн $\lambda=3\div 6$ нм.....	79
3.5.3. Измерение массовой доли углерода в стали методом калибровки по интенсивности. Норма точности и предел обнаружения.	80
Выводы к разделу 3.....	84

РАЗДЕЛ 4.

РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИАЛАХ, ОСНОВАННЫЙ НА ЭФФЕКТЕ КОМПТОНА.....

4.1. Метод градуировочной функции по соотношению комптоновского и рэлеевского пиков.....	86
4.2. Смещение комптоновской полосы при измерении содержания	

углерода в стали. Эффект Комптона на связанных электронах.....	87
Выводы к разделу 4.....	90
РАЗДЕЛ 5.	
ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО СПЕКТРОМЕТРА «СПРУТ» И КОМПТОНОВСКОГО МОДУЛЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИК АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ.	
	91
5.1. Возможности анализа фтора, кислорода, азота, углерода и бора.....	91
5.2. Специфика методики «неизвестный образец» при анализе многокомпонентных систем, содержащих углерод, азот и кислород. Возможности анализа покрытий.....	93
5.3. Измерение порошковых проб Al-O по соотношению линий металла и кислорода.....	94
5.4. Анализ содержания железа в порошковых пробах руды.....	96
5.5. Экспрессный метод определения теплотворной способности топлива по рассеянию рентгеновских лучей.....	99
5.6. Рентгенофлуоресцентное определение «следов» примесей с применением вторичного излучателя и твердотельного детектора	101
5.7. Сравнение двух рентгеновских методов измерения углерода в стали: по флуоресценции и рассеянию.....	106
Выводы к разделу 5... ..	114
ВЫВОДЫ.....	115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	118

Список условных обозначений

λ	длина волны рентгеновского излучения
$\Delta\lambda$	полуширина линии спектра (ширина на половине высоты)
n	порядок отражения (целое число)
d	межплоскостное расстояние кристалла
θ	угол падения излучения на кристалл
$\Delta\theta$	угловая расходимость пучка
$\Delta\theta_k$	угловая расходимость коллиматора
I	интенсивность
L	длина пластин коллиматора
h	высота пластин коллиматора
b	расстояние между пластинами коллиматора
Z	порядковый номер элемента
R	интегральная отражательная способность
$R_{пик}$	отражательная способность в пике
ω	полуширина кривой качания кристалла
A	размер о.к.р. по нормали к отражающим плоскостям
ε_d	неоднородность межплоскостных расстояний
C_ϕ	предельная фоновая концентрация
C_n	предел обнаружения
ε	светосила спектрометра
ΔE	энергетическое разрешение
K	контрастность спектров
η_1	доля использования первичного излучения рентгеновской трубки
η_2	доля использования вторичного излучения образца
D_f	диаметр фокального круга
h_f	расстояние от поверхности образца до фокального круга

r	расстояния от фокуса рентгеновской трубки до поверхности образца
S	стандартное отклонение
l_k	длина кристалла
w	выход флуоресценции
τ	массовый коэффициент поглощения
μ	массовый коэффициент ослабления
φ	угол падения излучения на образец
ψ	угол выхода излучения из образца
РФА	рентгенфлуоресцентный анализ
КПД	коэффициент полезного действия
МИС	многослойные интерференционные системы

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Рентгеновские методы анализа состава материалов давно завоевали прочные позиции в физике твердого тела, металлургии, горно-обогатительной промышленности благодаря неразрушающему характеру измерений, высокой экспрессности и низкой себестоимости элементоопределений [1, 2]. Основным ограничением этих методов является не слишком высокая чувствительность анализа, особенно легких элементов. В 1980 году была высказана идея о возможности существенного повышения чувствительности анализа по рентгеновским спектрам за счет увеличения их контрастности и интенсивности [3]. Такому увеличению контрастности и интенсивности может способствовать не только монохроматизация первичного излучения, но и применение в спектрометрах новых диспергирующих элементов и рентгенооптических схем.

Целью данной работы явилось повышение контрастности и интенсивности рентгеновских спектров путем разработки светосильных рентгенооптических схем с новыми диспергирующими элементами для анализа по спектрам флуоресценции и комптоновского рассеяния.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа выполнена на кафедре физики металлов и полупроводников Харьковского Национального технического университета «ХПИ» в соответствии к плану научно-исследовательских работ в рамках госбюджетных научных тем:

"Структура і властивості тонкоплівкових конденсованих систем з екстремальними параметрами" (державний реєстраційний № 0100U001688, 2000-2002рр.);

"Дослідження наноструктурованих плівок та композицій на їх основі" (державний реєстраційний № 0103U001534, 2003-2005 рр.);

"Дослідження структури і фізичних властивостей конденсованих плівок та наноструктурованих систем на їх основі" (державний реєстраційний №0106U001509, 2006-2008 рр.);

"Створення нових принципів та апаратури для аналізу поверхні широкого класу матеріалів з використанням рентгенівських поверхневих хвиль, ефекту аномального розсіювання рентгенівських променів, розсіювання на краю поглинання тощо" (державний реєстраційний №0207U005616, 2006р.);

"Розробка високочутливого методу рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) складу матеріалів із застосуванням рентгенооптичних пристроїв" (державний реєстраційний №0106U001509, 2009-2010 рр.).

Цель и задачи исследования. Созданные в последние годы новые монохроматоры рентгеновского излучения: высокоориентированный пиролитический графит, эпитаксиальные пленки фуллерита C_{60} , короткопериодные рентгеновские зеркала $Mo-B_4C$ и рентгеновские зеркала $Co-C$ значительно превосходят по коэффициенту отражения все известные кристаллы-анализаторы. Однако они не применяются в существующих рентгенооптических схемах для получения спектров сканирования из-за низкого структурного совершенства этих монохроматоров и высокого уровня фона при работе на малых углах дифракции. Ясно, что такие кристаллы-анализаторы могли бы дать значительный выигрыш в интенсивности спектров при условиях приемлемого спектрального разрешения и низкого фона. Поэтому нами поставлены следующие задачи:

- 1) исследовать структурное совершенство и отражательную способность новых анализаторов в широком диапазоне длин волн;
- 2) разработать рентгенооптическую схему, обеспечивающую при работе с этими анализаторами заданное спектральное разрешение и низкий фон;
- 3) исследовать спектры рентгеновской флуоресценции и комптоновского рассеяния, полученные в новой схеме, применительно к анализу состава материалов.

Объекты исследования – процессы флуоресценции и рассеяния рентгеновского излучения в многокомпонентных образцах монокристаллических, порошковых и жидких материалах.

Предмет исследования – рентгенооптические схемы и диспергирующие элементы для анализа состава материалов.

В соответствии с поставленными задачами основными **методами исследования** были: рентгеновская рефлектометрия, рентгеновская дифрактометрия, рентгено-спектральный флуоресцентный анализ.

Измерения проводились с применением государственных стандартных образцов.

Научная новизна полученных результатов.

1. Разработана модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера, позволяющая улучшить спектральное разрешение и контрастность аналитических линий за счет применения специально рассчитанного коллиматора Соллера в дифрагированном пучке при θ - 2θ сканировании.

2. На основе кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей получен критерий выбора материалов для создания кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения. Показано, что наиболее перспективными анализаторами для диапазона длин волн $0,035 \div 0,40$ нм являются LiH, Li и Be_2C , а для диапазона $0,4 \div 1,2$ нм - B_2O_3 и C_{60} . Расчеты показывают, что новые анализаторы по коэффициенту отражения должны в $1,5 \div 2$ раза превосходить наиболее светосильные из имеющихся в настоящее время: графит (диапазон $0,035 \div 0,40$ нм) и RbAP (диапазон $0,4 \div 1,2$ нм).

3. Экспериментально установлено, что эпитаксиальные слои нового углеродного материала фуллерита C_{60} , $2d_{111}=1,635$ нм, по совершенству структуры превосходят кристаллы пиролитического графита и могут быть применены в качестве кристаллов-анализаторов для диапазона длин волн $0,40 \div 0,85$ нм. В диапазоне $0,40 \div 0,71$ нм они выигрывают как по спектральному разрешению, так и по коэффициенту отражения у традиционного RbAP. Двукратное занижение отражательной способности по сравнению с расчетной объясняется внедрением атомов кислорода в октаэдрические междоузлия решетки фуллерена.

4. Впервые для получения спектров в диапазоне $0,4 \div 1,2$ нм в сканирующем приборе применены короткопериодные зеркала Mo-B₄C с периодами d от 1,32 до 3,37 нм. Изучена зависимость коэффициента отражения R от длины волны и величины периода. Показано, что структурной причиной падения R с уменьшением периода является шероховатость межслоевых границ, достигающая величины 0,3 нм. Адаптация угловой расходимости рентгенооптической схемы к периоду зеркала позволила получить с помощью зеркала Mo-B₄C трехкратный выигрыш в интенсивности линий по сравнению со спектром, полученным с помощью RbAP.

5. Теоретически обоснована целесообразность создания кристалл-дифракционной схемы с флуоресцентным анодом для прецизионного измерения комптоновского рассеяния. Создана экспериментальная установка с ниобиевым анодом-излучателем, в которой отсутствует фон от рассеяния сплошного спектра. Обнаружен эффект смещения комптоновского пика на 70 эВ при изменении концентрации углерода в стали от 0,42 до 1,10 %. Эффект связан с рассеянием Комптона на связанных электронах.

Практическое значение полученных результатов. Разработанные рентгенооптические схемы, диспергирующие элементы и методики анализа применены в работе отечественного портативного рентгенфлуоресцентного спектрометра «СПРУТ» [89].

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном поиске и анализе литературных источников по теме диссертационного исследования. Постановка цели и задачи исследования, проведение теоретических оценок, выбор экспериментальных методик и образцов исследования проводились совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Михайловым И. Ф. Основные результаты диссертационной работы получены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии. Диссертантом было обеспечено расширение возможностей по определению легких элементов на портативном рентгеновском спектрометре. Создана экспериментальная

установка для исследования комптоновского и рэлеевского пиков. Предложен способ отделения напыленных пленок фуллерена от подложки из слюды. Автором подготовлены статьи [111,129] и тезисы [117,113]. Статьи [79,83,96,106,126] и тезисы [112,114] были написаны в соавторстве. В рамках исследования была проведена серия экспериментальных работ [121,130,131].

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены и обсуждены на таких научно-технических конференциях: 9-ой международной конференции «Физика и технология тонких пленок», (Ивано-Франковск, 2003г.); Конференція молодих вчених «Фізика низьких температур», (Харків, 2004 р.); V Международной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», (Воронеж, 2004 г.); 7-ої Міжнародної конференції «Фізичні явища в твердих тілах», (Харків, 2005 р.); Ювілейної X Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок», (Ивано-Франківськ, 2005 р.); Науково-технічна конференція факультету електроніки та інформаційних технологій СумДУ, (Суми, 2010 р.) .

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 14 научных работах, из которых 5 статей опубликовано в специализированных журналах, которые входят в перечень ВАК Украины, и 4 тезисов докладов в сборниках работ научно-технических конференций.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа состоит из вступления, пяти разделов, общих выводов, списка использованных источников. Объем диссертации 129 страниц, в том числе 33 рисунка и 8 таблиц. Список использованных источников содержит 131 наименований.

РАЗДЕЛ 1

РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА БРЭГГА-СОЛЛЕРА ДЛЯ АНАЛИЗА СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КОМПТОНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ

В данном разделе мы кратко проанализируем рентгенооптическую схему Брэгга-Соллера и возможности применения в ней новых диспергирующих элементов с высоким коэффициентом отражения.

1.1. Рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для получения спектра

1.1.1. Геометрия хода лучей при разложении в спектр

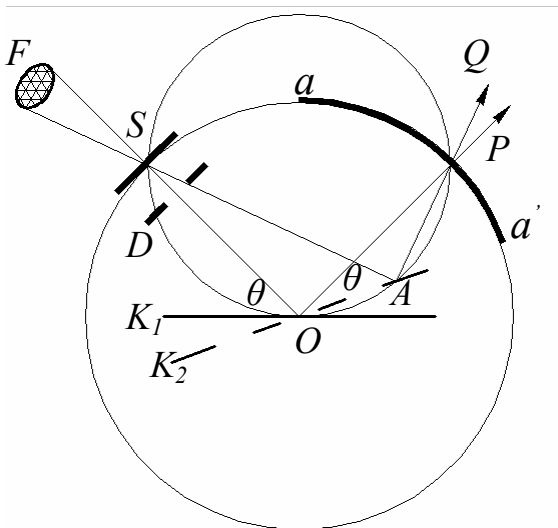
Метод Брэггов является первым методом разложения рентгеновских лучей в спектр [4, 5]. Схема хода лучей в методе Брэггов представлена на рис.1.1. Щель S и фотопленка aa' располагаются на одной окружности с центром O на оси вращения кристалла. Центральный луч проходит через щель S и попадает в точку O кристалла, находящегося в положении K_1 . Угол скольжения $\angle SOK_1 = \theta$ определяет ту длину волны λ , которая будет «отражена» по закону Вульфа— Брэгга [6,7]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.1)$$

где n — порядок отражения (целое число) и d — кратчайшее расстояние между двумя соседними атомными плоскостями, с которыми падающий луч образует угол θ . После «отражения» под тем же углом θ луч пройдет через точку P фотопленки, где и даст монохроматическое изображение щели. При повороте кристалла меняется угол, образуемый центральным лучом SO с поверхностью кристалла. Благодаря этому, отраженный в точке O луч имеет другую длину волны в соответствии с (1.1) и попадает в другую точку фотопленки. Качание кристалла относительно оси O в пределах некоторого углового интервала позволяет снять соответствующий участок спектра.

Фокусное пятно F анода рентгеновской трубки имеет конечные размеры, вследствие чего, кроме центрального луча SO , на кристалл всегда падают и другие лучи в некотором угловом интервале. Поэтому при неподвижном кристалле спектр получается в пределах, соответствующих этому угловому интервалу.

Проведем вспомогательную окружность через точки S , O и P (рис. 1.1). Пусть кристалл из положения K_1 повернут в новое положение K_2 . Точку пересечения поверхности кристалла со вспомогательной окружностью обозначим A . Рассмотрим второй луч SA . Этот луч падает на кристалл в его новом положении K_2 под тем же углом получения спектра θ , так как оба угла $\angle SOK_1$ и $\angle SOK_2$ измеряются половиной дуги OS вспомогательной окружности.



После отражения от кристалла в точке A под тем же углом θ второй луч идет по направлению AQ . Угол между падающим и отраженным лучами всегда равен $\pi - 2\theta$. Отсюда следует равенство углов: $\angle SOP = \angle SAQ$.

Рис. 1.1. Построение спектра в схеме Брэггов [8]

Так как оба эти угла вписаны во вспомогательную окружность, то они опираются на равные дуги этой окружности. Поскольку эти дуги имеют общее начало S , они должны иметь и общий конец P . Отсюда следует, что при поворачивании кристалла лучи, падающие на него из щели под определенным углом θ , фокусируются в общую точку P , где и дают монохроматическую линию спектра.

Таким образом, метод Брэггов является фокусирующим, хотя из изложенного ясно, что фокусировка эта - одновременная. В каждом

положении кристалла лишь одна его точка A отражает луч с данной длиной волны λ в точку P . Очевидно, чем острее фокус F , тем ярче будут линии спектра, а при наличии протяженных слабых источников излучения метод Брэггов дает спектр очень малой интенсивности. Геометрические условия возникновения спектральной линии очень невыгодны, так как используется лишь весьма малая доля излучения, падающего на кристалл. Однако в силу простоты реализации этот метод дифракционного отражения используют и сегодня [9].

В методе Соллера [10] было предложено пропускать широкий пучок лучей на кристалл через систему большого количества параллельных пластин с малым зазором между соседними пластинами. Такая система пластин называется многопластинчатым коллиматором, или коллиматором Соллера. После отражения от кристалла пучок проходит через второй коллиматор Соллера и регистрируется ионизационной камерой. Большим преимуществом спектрометра Соллера является его высокая светосила. Метод Соллера позволяет при ионизационной регистрации спектра одновременно использовать почти всю поверхность большого плоского кристалла.

В одноканальных рентгеновских приборах последовательного действия наибольшее распространение нашли спектрометры Брэгга с плоским кристаллом и коллиматором Соллера, так как в этом случае легко осуществить вращение кристалла и передвижение детектора для изменения угла отражения θ . Так как "отраженный" от кристаллической плоскости луч отклоняется от падающего луча на угол 2θ , детектор для регистрации спектра при непрерывном изменении угла отражения должен поворачиваться с угловой скоростью, вдвое большей, чем скорость вращения кристалла. В схеме Брэгга–Соллера (рис. 1.2) необходимое расхождение лучей устанавливается с помощью коллиматора. Обычно используются коллиматоры с углами раскрытия $0,15$, $0,4$ и $0,7^\circ$. В классическом представлении второй коллиматор служит для подавления рассеянного излучения, которое может попадать в детектор от любых

частей спектрометра (минуя кристалл). При такой геометрической схеме спектрометра детектор должен иметь большую поверхность входного окна (примерно 20-30 мм²), чтобы воспринимать весь пучок излучения.

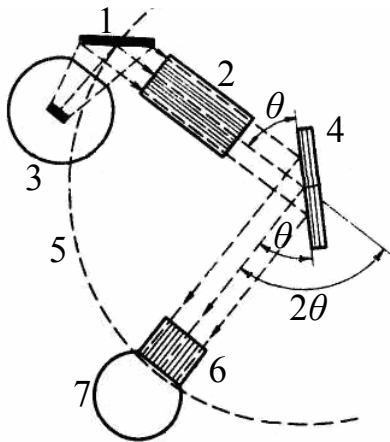


Рис. 1.2. Схема спектрометра Брэгга-Соллера:
1 - образец; 2 - коллиматор I; 3 - рентгеновская трубка; 4 - кристалл-анализатор; 5 - траектория перемещения детектора; 6 - коллиматор II; 7 - детектор [11]

Применение светосильной рентгенооптической схемы перспективно для малогабаритной и портативной рентгеновской аппаратуры, которая по своим техническим возможностям вынуждена использовать маломощные рентгеновские трубки. Из-за малых расстояний в спектрометрах такого класса получить качественные спектры возможно только при обеспечении хорошей коллимации пучка.

1.1.2. Кристаллы-анализаторы

Из выражения (1.1) следует, что с помощью одного кристалла-анализатора не удастся перекрыть весь диапазон аналитических линий элементов, поэтому в рентгеновских спектрометрах используется несколько кристаллов. В качестве кристалла-анализатора в спектрометре может быть использован любой кристалл, однако на практике применяется очень ограниченный ассортимент кристаллов [12-16]. Характеристики основных кристаллов приведены в табл. 1.1.

В коротковолновой области спектра обычно используется LiF[200], а когда необходимо более высокое разрешение LiF [220], имеющий несколько меньший интегральный коэффициент отражения, но более высокую

дисперсию. В частности, в диапазоне $Z = 24—30$ в каналах Соллера с LiF [220] удается существенно снизить наложение K_{β} -линий элементов Z на K_{α} -линии элементов $Z+1$, имеющего место в аналогичных каналах с кристаллами LiF [200].

Кроме того, в настоящее время интенсивно изучают аналитические возможности высокоориентированного пиролитического графита [17-24], используя его для разложения в спектр рентгеновского излучения в области коротких и средних длин волн [20]. Пирографит имеет очень высокую отражательную способность, однако он также характеризуется и высокой мозаичностью [21].

В рентгеновском спектральном анализе находят применение рентгеновские анализаторы и монохроматоры из пиролитического графита с разориентацией кристаллитов $0,4^{\circ}$, 1° и $3,5^{\circ}$ [19]. Для высокоориентированного пиролитического графита эта величина может быть уменьшена до $0,2^{\circ}$ [18]. При этом отражающая способность графита примерно в 10 раз выше, чем кристалла LiF [17], а интегральная интенсивность, например, линии S- K_{α} у графита почти в 30 раз больше, чем при использовании кристалла EDDT [25, 26].

Кристаллы высокоориентированного пиролитического графита представляют особый интерес, поскольку их уникальная структура позволяет добиваться высокой эффективности рентгеновской дифракции [23-24].

В длинноволновой области спектра каждый кристалл оптимален для очень ограниченного интервала длин волн, в котором расположены K_{α} -линии двух-трех элементов. При использовании одного из лучших для интервала длин волн $0,4—0,8$ нм кристалла PE следует иметь в виду сильную зависимость параметра его решетки от температуры, что требует обязательного термостатирования подложки кристалла или внутреннего объема спектрометра. Эти меры целесообразны для любых кристаллов-анализаторов [27].

Таблица 1.1

Характеристики основных кристаллов-анализаторов, применяемых в режиме съемки на отражение вблизи коротковолновой границы диапазона работы приборов [12]

№ п/п	Кристалл, плоскость	$2d$	Диапазон длин волн	Диапазон элементов, Z	Мозаич ность, рад·10 ⁴	Интегральный коэффициент отражения, рад·10 ⁵
		нм				
1	LiF[200]	0,4027	0,38-0,05	19-50(K) 51-94(L)	20	40
2	LiF[220]	0,2848	0,27-0,03	22-56(K) 57-94(L)	20	20
3	ЕДДТ [020]	0,8803	0,85-0,7	13-14(K)	6	18
4	РЕ [002]	0,8750	0,85-0,3	13-21(K)	2	8
5	Ge[111]	0,6532	0,65-0,45	15-17(K)	3	20
6	АДР [101]	1,0642	1-0,9	12(K)		
7	КАР[100]	2,6632	2,5-1,1	8-11(K)	1,5	2,0
8	РАР[100]	2,6121	2,5-0,9	8-12(K)	3	6
9	Стеараты	6-10	10-3	5-8(K)	100	30
10	Графит [002] (пиролитический)	0,6719	0,65-0,45	15-17(K)	120	440
11	Кварц[1011]	0,6686	0,65-0,06	15-47(K)	3	15
12	ТIAP[100]	2,575	2-0,9	8-14(K)	Нет данных	
13	InSb[111]	0,748	0,72-0,6	14(K)	Нет данных	
14	Искусственные псевдокристаллы	4-12	10-0,8	5-12(K)	Нет данных	

Следует отметить, что в настоящее время широко используют кристаллы, такие как фталаты элементов K, Na, Rb, Tl и NH₄ с межплоскостным расстоянием $d \approx 1,3$ нм [25, 28]. Например, кристалл KAP (фталат калия) для длин волн 0,45-1,3 нм дает в 8-13 раз более интенсивные линии, чем слюда. Вместе с тем, кристалл TlAP отражает излучения Mg- K_α и Na- K_α примерно в 2 раза эффективнее, чем кристаллы KAP и RbAP, а излучения F- K_α и O- K_α , отражает в 2 раза эффективнее, чем RbAP, и в 3-5 раз эффективнее, чем кристалл KAP.

Для разложения в спектр рентгеновского излучения с длинами волн 0,9÷9,6 нм используют кристалл стеарата свинца [CH₂(CH)₁₈COO]₂Pb, который представляет собой синтетическую многослойную пленку, нанесенную на какую-либо подложку. Однако наиболее эффективны в этой области спектра искусственные псевдокристаллы или многослойные интерференционные системы (МИС) [29, 30]. Такие псевдокристаллы представляют собой слоистые структуры, изготовленные последовательным осаждением на подложку слоев равной толщины из тяжелых и легких элементов (например, W и C). Период решетки МИС обычно составляет от 4 до 12 нм, а число пар слоев - до 100-120. Интегральная отражательная способность псевдокристаллов для K-излучения элементов от Mg до Be в 2–5 раз и более превосходит отражательную способность ранее применявшихся в этой спектральной области кристаллов (TAP, RbAP, стеараты). В случаях, когда спектральное разрешение порядка 10² является достаточным, МИС не имеют альтернативы, так как у них в 1000 раз выше интегральный коэффициент отражения и в 100 раз большая отражательная способность [29].

При более коротких длинах волн 0,4÷0,9 нм характеристические линии Al, Si, P, S, Cl и Ar анализируются с помощью TlAP и PET кристаллов, несмотря на их временную и термическую нестабильность. МИС до сих пор не могли заменить эти кристаллы, поскольку имеют относительно низкое спектральное разрешение, большую интенсивность фона и работают на

малых скользящих углах падения, что приводит к более высокому пределу обнаружения по сравнению с кристаллами. Разрешение многослойного зеркала зависит от числа слоев, эффективно участвующих в рентгеновском отражении. Зеркала с меньшими межплоскостными расстояниями d обеспечивают лучшее разрешение и более высокий угол скольжения по сравнению со структурами с большими d , созданными из тех же материалов. Однако, по мере уменьшения d , отражательная способность многослойника обычно также снижается из-за влияния несовершенств, таких как межфазная шероховатость и межслоевая диффузия. Таким образом, несовершенства оказывают более выраженное влияние на КПД структур с малым d .

Среди новых материалов на основе углерода [31-36] существуют весьма перспективные для создания монохроматоров, для диапазона $0,4 \div 1$ нм.

Одним из них является фуллерен [37-46]. Термином "фуллерены" называют замкнутые молекулы типа C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , в которых все атомы углерода находятся на сферической или сфероидальной поверхности. Центральное место среди фуллеренов занимает молекула C_{60} , которая характеризуется наиболее высокой симметрией и, как следствие, наибольшей стабильностью. Фуллерены в конденсированном состоянии называют "фуллеритами", а легирование фуллеритов металлическими или другими присадками переводит их в класс "фуллеридов" [47].

Эпитаксиальные пленки нового углеродного материала фуллерита C_{60} с ориентацией (111), $d_{(111)} = 0,8175$ нм [48], вполне подходят по межплоскостному расстоянию для использования в качестве монохроматора в диапазоне длин волн $0,4 \div 1,3$ нм. Однако данные об их коэффициенте отражения в литературе отсутствуют.

При оптимизации рентгенооптической схемы путем подбора светосильных кристаллов-анализаторов необходим критерий выбора перспективных материалов с наибольшим коэффициентом отражения. Для имеющихся новых кристаллов-анализаторов, таких как эпитаксиальные

пленки фуллерита C_{60} и короткопериодные зеркала $Mo-B_4C$, важно исследовать спектральные характеристики в диапазоне длин волн $0,4 \div 1,1$ нм.

1.1.3. Угловое и спектральное разрешение

Для разделения близко расположенных спектральных линий имеют значение дисперсия и полуширина кривой качания (свойства кристалла), а также сходимость пучка излучения [49-54]. Интегральная отражательная способность кристалла дает существенный вклад в общую эффективность спектрометра.

Дисперсия $\Delta\theta/\Delta\lambda$ дает информацию об области углов $\Delta\theta$, в пределах которой отображается интервал длин волн $\Delta\lambda$.

Если продифференцировать уравнение (1.1) и перейти к конечным интервалам углов и длин волн, то:

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta\lambda} = \frac{n}{2d \cdot \cos\theta}. \quad (1.2)$$

Из (1.2) следует, что для широкого развертывания спектра необходимо выбирать кристалл, отражающие плоскости которого расположены на малом расстоянии d друг от друга.

Для обоснованного выбора кристалл-дифракционного диспергирующего элемента важно знать его эффективность, которая представляет собой отношение энергий отраженного от кристалла и падающего на него излучений. Очевидно, что эффективность кристалла связана с его отражательной способностью, и поэтому сведения по интегральному отражению кристаллов, приведенные, например, в работах [55, 56], могут служить для оценки эффективности кристалла.

Интегральная отражательная способность является удобным параметром сравнения кристаллов-анализаторов, так как в общем она

соответствует модели скорее мозаичного кристалла, чем идеального монокристалла. Интегральная отражательная способность мозаичного кристалла почти в 10 раз больше, чем идеального кристалла. Этот коэффициент сильно зависит, однако, от вида кристалла и от семейства отражающих плоскостей решетки. Вид и способ получения мозаичной структуры для различных кристаллов не одинаковы. На кристаллах LiF получают, например, желаемое распределение блоков мозаики путем шлифования. При этом возрастает как полуширина, так и высота пика кривой качания. Другими методами получения блоков мозаики являются травление или наложение механического напряжения. Полуширина кривой качания для мозаичного кристалла имеет величину порядка $100''$. Однако для графита полуширина кривой качания измеряется уже в градусах [13].

Для того чтобы возможно большая часть эмиттируемого образцом излучения использовалась для анализа, горизонтальная расходимость пучка должна быть не меньше, чем это необходимо для разделения критических линий.

При использовании плоских кристаллов для ограничения расходимости первичного пучка применяют коллиматор Соллера [10], состоящий из набора тонких пластин, расположенных на определенном расстоянии одна от другой (рис. 1.3). Зависимость пропускания коллиматора Соллера от угла входа лучей представляет собой треугольную кривую.

Половина угла раскрытия $\Delta\theta_k$ пучка лучей (горизонтальная расходимость), проходящих через коллиматор длиной L при расстоянии между пластинами b , составляет $\Delta\theta_k \approx b/L$ при условии $b \ll L$. Вертикальная расходимость $\Delta\theta_{кв}$ пучка лучей, проходящих через коллиматор, определяется высотой пластин h и их длиной L : $\text{tg}(\Delta\theta_{кв}) = h/L$.

Для всех применяемых в РФА спектрометров [11] спектральная разрешающая способность $\lambda/\Delta\lambda_{min} = \text{tg}\theta/\Delta\theta_{min}$ определяется в основном

горизонтальной расходимостью пучка лучей (здесь $\Delta\lambda_{min}$ и $\Delta\theta_{min}$ являются полушириной линий в масштабах длины волны и угла).

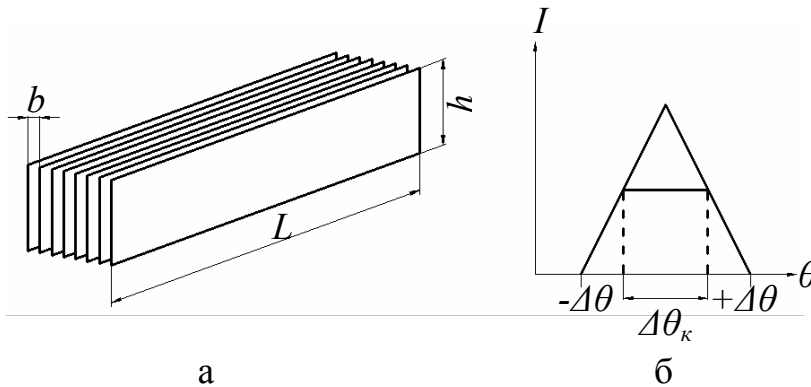


Рис.1.3. Схема коллиматора Соллера (а) и его пропускная способность (б) [11]

Вертикальная расходимость и ширина кривой качания кристалла оказывают незначительное влияние на спектральную разрешающую способность. Если помимо горизонтальной расходимости учитывать еще ширину кривой качания, то можно рассчитать полуширину спектральной линии: $\Delta\theta^2 = \Delta\theta_k^2 + \omega^2$.

Выбор коллиматора можно представить в следующей последовательности. Рассчитывают разность углов $(\theta_1 - \theta_2)$ линий, длины волн которых отличаются. Эти линии разделяются надежно, если выполняется условие $\Delta\theta \leq (\theta_1 - \theta_2)/3$. Полуширина кривой качания требуемого коллиматора равна $\Delta\theta_k \approx b/L \leq \sqrt{(\Delta\theta/3)^2 - (\omega)^2}$.

1.1.4. Возможности улучшения спектрального разрешения при θ - 2θ сканировании

В классической схеме Брэгга-Соллера спектральное разрешение определяется расходимостью первого коллиматора и полушириной кривой качания кристалла-анализатора (см. раздел 1.1.3). Поэтому при низком структурном совершенстве кристалла получить спектр с высоким разрешением невозможно.

В работе [57] при исследовании структурного совершенства монокристаллов было показано, что полуширину кривой отражения мозаичного кристалла можно существенно уменьшить, если использовать узкую щель в дифрагированном пучке, и осуществлять сканирование по схеме θ - 2θ . Такое сканирование в терминах обратного пространства означает, что производится сечение узла обратной решетки вдоль дифракционного вектора. Размытие узла в этом направлении не зависит от величины разориентировок исследуемого кристалла и существенно меньше поперечного размера узла [58]. Следовательно, если получить дифракционную картину с помощью такого θ - 2θ сканирования, то вне зависимости от мозаичности кристалла-анализатора мы получим узкие линии спектра даже с помощью кристалла с низким структурным совершенством. Эта идея будет применена нами при разработке модернизированной рентгенооптической схемы (см. раздел 3).

1.1.5. Основные представления при анализе состава методом градуировочной функции

Метод градуировочной функции основан на соответствии между концентрациями химических элементов и интенсивностью их аналитических линий $C=f(I)$. Вначале с помощью стандартных образцов определяется функция $f(I)$ (градуировочная характеристика метода), а затем с помощью этой функции по измеренным интенсивностям находят значение концентрации в неизвестных образцах. Стандартное отклонение S метода определяется из величины дисперсии градуировочной функции [11]

$$\bar{S}_i^2 = (n - p)^{-1} \cdot \sum_{j=1}^n (C_{ij} - C'_{ij})^2, \quad (1.3)$$

где C_{ij} паспортное значение концентрации i -го элемента в стандартном образце с номером j , C'_{ij} - концентрация, найденная с помощью

компенсационного решения, n - число стандартных образцов, p - число коэффициентов градуировочной функции.

Дисперсия \bar{S}^2 включает как случайные, так и систематические погрешности, а именно: импульсстатистические колебания, неоднородности стандартных образцов, погрешности при определении состава стандартных образцов, нестабильность интенсивности возбуждающего первичного излучения.

На практике для не слишком широкого диапазона концентрации используют линейное приближение

$$C_i = I_\phi + a_i \cdot I, \quad (1.4)$$

где $a_i = 1 / \left(\frac{\partial I}{\partial C} \right)$ определяет наклон калибровочной прямой, обратно пропорциональный концентрационной чувствительности $m = \frac{\partial I}{\partial C}$, которая характеризует изменение сигнала на 1% концентрации.

Предел обнаружения [59] рассчитывают по формуле [12]

$$C_n = \frac{k \sigma I_\phi}{m}, \quad (1.5)$$

где $\sigma I_\phi = \sqrt{N_\phi}$ - статистическая ошибка измерения числа импульсов фонового сигнала.

Ошибка в измерении концентрации σC_i , обусловленная погрешностью измерения скорости счета импульсов σI_i , вычисляется по формуле [12]

$$\sigma C_i = \sigma I_i / \left(\frac{\partial I_i}{\partial C_i} \right). \quad (1.6)$$

Тогда ошибка в измерении концентрации методом градуировочной функции складывается из дисперсии градуировочной функции и импульсстатистической ошибки и может быть определена по формуле

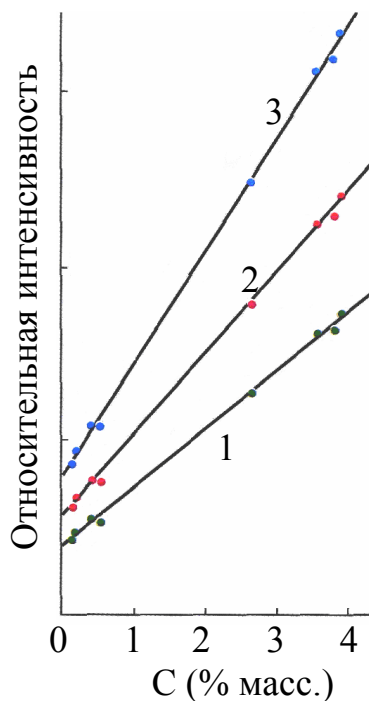
$$\Delta C_i = \sqrt{S_i^2 + (\sigma C_i)^2}. \quad (1.7)$$

Таким образом, ошибка измерения концентрации методом градуировочной функции определяется не только точностью измерения аналитического сигнала, но и качеством комплекта стандартных образцов – величиной $\overline{S_i^2}$. Именно величина $S_i = \sqrt{\overline{S_i^2}}$ определяет минимально возможную ошибку измерений.

На примере результатов измерения углерода в стали (рис.1.4), произведенных фирмой Rigaku [60] на новой модели спектрометра Simultix 12, определим соотношение фона и концентрационной чувствительности. В соответствии с данными рис 1.4, для трубки мощностью

4 кВт имеем: $I_\phi = 0,84$ отн. ед., $\frac{\partial I_i}{\partial C_i} = 0,62 \frac{\text{отн.ед.}}{\% \text{ мас}}$, а соотношение этих

величин 1,36. Отсутствие данных о скорости счета и времени измерения не



позволяет вычислить предел обнаружения, однако результаты измерений сталей с концентрацией углерода менее 0,5 % мас вполне приемлемы для практики.

Рис. 1.4. Калибровочные графики углерода в сталях и чугунах приведенные фирмой Rigaku (спектрометр “Simultix 12”), для разных типов рентгеновских трубок:

1-стандартная; 2- трубка типа UT; 3 – трубка на 4 кВт [60]

1.2. Перспективы повышения чувствительности рентгеновского анализа

Впервые теоретическая оценка предела обнаружения флуоресцентного рентгено-спектрального метода была дана в работе Ю. Г. Лаврентьева и Э. Е. Вайнштейна [61], где в предположении, что полоса пропускания спектрометра определяется естественной шириной спектральной линии, а фон обусловлен только рассеянием первичного излучения на образце, были получены величины предельных фоновых концентраций C_ϕ (сигнал от которых равен фону). Эти значения лежали в пределах $10^{-4} \div 10^{-5}$ %, что давало предел обнаружения $10^{-6} \div 10^{-7}$ %. Однако улучшение энергетического разрешения спектрометра не приводит к снижению предела обнаружения C_n за заданный фиксированный интервал времени, так как светосила ε спектрометра и энергетическое разрешение ΔE , а следовательно, и контрастность спектров K (отношение сигнала к фону) обратно пропорциональны друг другу. Экспериментально достигнутый предел обнаружения C_n с использованием традиционных рентгенооптических схем в среднем равен $10^{-3} \div 10^{-4}$ %, в зависимости от состава образца. Таким образом, существенное снижение C_n возможно в общем случае только за счет увеличения произведения светосилы ε на контрастность K .

В настоящее время существуют два пути повышения произведения εK . Первый [62, 63] связан с повышением общей светосилы спектрометра $\varepsilon = \eta_1 \eta_2$ (η_1 и η_2 , соответственно, доля использования первичного излучения рентгеновской трубки и вторичного излучения образца).

Второй путь снижения предела обнаружения C_n - монохроматизация первичного рентгеновского излучения, которая приводит к значительному повышению контрастности спектров за счет устранения рассеянного тормозного излучения рентгеновской трубки.

Существует два способа монохроматизации первичного излучения: выделение характеристической линии материала анода с помощью кристалла-монохроматора и применение вторичных излучателей.

В работе [3] был исследован вопрос о возможности анализа группы элементов при возбуждении флуоресценции излучением одной фиксированной характеристической линии. Очевидно, что наибольшая скорость счета будет для элемента, край поглощения которого наиболее близок к энергии возбуждающей линии. Вместе с тем величина фона при удалении от этой линии будет быстро падать. Поэтому рост контрастности K и уменьшение фоновой концентрации C_f для элементов с меньшими атомными номерами приведет к компенсации ухудшения чувствительности.

Исходя из вышесказанного, при правильном подборе возбуждающего излучения (излучателя) можно существенно улучшить качество рентгеновских спектров, повысить предел обнаружения химических элементов. При втором способе монохроматизации возможность быстро менять излучатель позволит селективно улучшать различные участки спектра в зависимости от решаемых задач. Уменьшение скорости счета при использовании такой монохроматизации можно компенсировать, применив твердотельные детекторы.

1.3. Комptonовское рассеяние

В классической работе Комптона [64] 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 комptonовское рассеяние). В последствии было выполнено множество

теоретических и экспериментальных работ по комптоновскому рассеянию [65-70].

В данном разделе мы рассмотрим лишь те аспекты этой сложной проблемы, которые касаются практических возможностей анализа состава вещества по комптоновскому рассеянию.

В первых же работах [64, 71, 115] были установлены два важных факта:
1) расстояние $\Delta\lambda$ между комптоновским и рэлеевским пиком не зависит от атомного номера Z вещества рассеивателя, а определяется углом рассеяния φ [72, 73]

$$\Delta\lambda = 0,024265 \cdot 10^{-10} (1 - \cos \varphi) \text{ (м)}. \quad (1.8)$$

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 возможного наложения брэгговских отражений материала рассеивателя на рэлеевский пик. Тем не менее, в работе [74] продемонстрирована возможность количественных измерений легких примесей в поликристаллах по этому соотношению при надлежащем выборе длины волны зондирующего излучения и угла рассеяния. В соответствии с [64] величина I_k/I_p зависит от атомного номера Z_i примесей и их атомной концентрации $C_{ат i}$

$$\frac{I_k}{I_p} = \Phi(\lambda, \varphi) \cdot \frac{\sum C_{ат i} \cdot Z_i^{0,55}}{\sum C_{ат i} \cdot f_i^2}, \quad (1.9)$$

где $\Phi(\lambda, \varphi)$ - угловой множитель, а f_i - атомный фактор.

В частности для определения весовой концентрации “легкой” примеси в “тяжелой” основе, по изменению Δ соотношения I_k/I_p , имеем [74]

$$\Delta \left(\frac{I_{\kappa}}{I_p} \right) = \frac{Z_o^{0,55} - C_{np} A_o / A_{np} (Z_o^{0,55} - Z_{np}^{0,55})}{f_o^2 - C_{np} A_o / A_{np} (f_o^2 - f_{np}^2)} - \frac{Z_o^{0,55}}{f_o^2}, \quad (1.10)$$

где индекс “о” относится к тяжелой основе, а индекс “пр”- к легкой примеси.

Благодаря большой глубине проникновения жесткого ($E \geq 25$ кэВ) рентгеновского излучения в образец (0,1÷1 мм) резко снижается влияние искаженных поверхностных слоев материалов на результаты анализа легких элементов. С другой стороны, из-за большого значения I_{κ}/I_p основы по сравнению с приращением Δ для достижения хорошей точности измерений необходимо обеспечить большой набор импульсов и тщательную отладку аппаратуры.

В связи с тем, что возможности РФА анализа ограничиваются определением элемента Ве, а измерение более легких элементов для ряда задач является очень важным, применение эффекта Комптона для определения концентрации легких химических элементов в соединениях и сплавах представляет весьма перспективное направление.

Выводы к разделу 1

1. Созданные в последние годы новые монокристаллические материалы существенно превосходят по коэффициенту отражения кристаллы-анализаторы, используемые для получения рентгеновских спектров. Однако применение этих кристаллов в классической схеме Брега-Соллера невозможно из-за низкого энергетического разрешения получаемых спектров.

2. Существенного повышения чувствительности РФА можно добиться за счет увеличения контрастности спектров при монохроматизации первичного излучения. Однако монохроматизация путем отражения от кристалла требует сложных фокусирующих схем и мощных источников первичного излучения.

3. Альтернативным РФА рентгеновским методом измерения легких элементов является анализ по соотношению комптоновского и рэлеевского пиков рассеяния. Чувствительность этого метода, в отличие от РФА, возрастает с уменьшением атомного номера легкой примеси, так что его целесообразно применять для элементов с самыми малыми Z вплоть до водорода.

РАЗДЕЛ 2

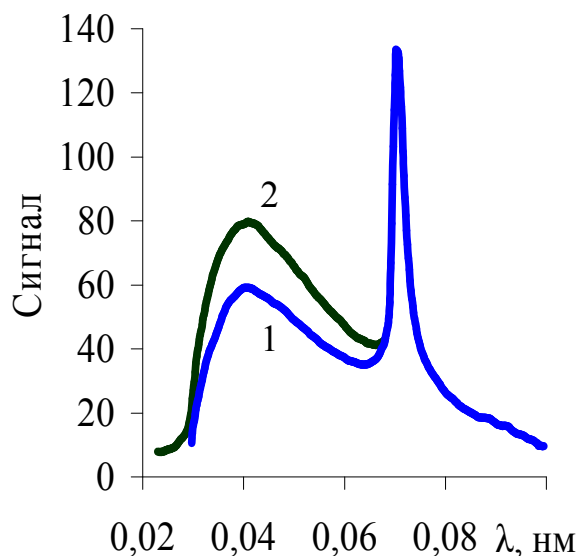
АППАРАТУРА И МЕТОДИКА

2.1. Модификация схемы Брэгга-Соллера для рентгенофлуоресцентного спектрометра

Для обеспечения удобства измерений наиболее ярких аналитических линий элементов таблицы Менделеева рентгенофлуоресцентный спектрометр должен работать в очень широком диапазоне длин волн, по крайней мере, от 0,035 нм до 7 нм. Нижняя граница спектра технически ограничена величиной рабочего напряжения на рентгеновской трубке, которое в серийных приборах обычно не превышает 40÷50 кВ. В сканирующих кристалл-дифракционных спектрометрах приближение к коротковолновой границе требует эксплуатации при малых углах θ , поскольку светосильных кристаллов-анализаторов с малым значением межплоскостного расстояния пока не существует. Из применяемых в настоящее время анализаторов (табл. 1.1) кристалл LiF(220), $2d = 0,2848$ нм для измерений $\lambda \cong 0,03$ нм должен работать на угле Брэгга $\theta = 6^\circ$. В последние 10 лет достигнут значительный прогресс в производстве кристаллов-анализаторов из пиролитического графита $2d = 0,670$ нм [75,76], у которых интегральный коэффициент отражения, по крайней мере, на порядок выше, чем у других кристаллов (табл. 1.1), а полуширина кривой качания уменьшена до $0,4^\circ$. Кроме того, разработанные в последнее время для диапазона $\lambda = 0,6 \div 2$ нм короткопериодные рентгеновские зеркала [77, 78] с $2d = 3 \div 6$ нм значительно превзошли по коэффициенту отражения все известные природные кристаллы. Все эти кристаллы-анализаторы требуют измерений при малых углах, что в традиционной рентгенооптической схеме Брэгга-Соллера невозможно из-за существенного увеличения фона (рис. 2.1).

Это вынуждает производить измерения молибдена, олова, сурьмы и т.д. в высших порядках отражения по K -серии, либо по L -серии, что зачастую на

один -два порядка снижает чувствительность анализа. С другой стороны, применение светосильных кристаллов-анализаторов с низким структурным



совершенством в стандартной схеме невозможно из-за крайне низкого уровня спектрального разрешения.

Рис. 2.1. Низкий уровень фона в модернизированной схеме спектрометра - 1 по сравнению с традиционной схемой Брэгга-Соллера -2

Нами разработана модифицированная схема Брэгга-Соллера, позволяющая производить измерения, начиная с углов $2\div 3^\circ$, с приемлемым уровнем спектрального разрешения. Она позволяет применять в сканирующем приборе новые светосильные кристаллы-анализаторы из пиролитического графита и короткопериодные рентгеновские зеркала, что обеспечивает значительный рост интенсивности линий спектра, а, следовательно, чувствительности и точности анализа.

2.1.1. Рентгенооптическая схема с двумя коллиматорами Соллера

В классической схеме Брэгга-Соллера [11,79] после излучателя большого размера ($\approx 10\div 40$ мм) установлен многопластинчатый коллиматор Соллера (рис. 1.3), обеспечивающий угловую расходимость пучка $\Delta\theta_1 = \frac{2b}{L}$ (где b -расстояние между пластинами коллиматора, L -длина пластин), падающего на плоский кристалл-анализатор. При ширине кривой качания кристалла ω угловая расходимость схемы в брэгговской плоскости [11]:

$$\Delta\theta = \sqrt{\Delta\theta_1^2 + \omega^2} \quad (2.1)$$

обеспечивает полуширину линии спектра

$$\Delta\lambda = 2d \cdot \cos\theta \cdot \Delta\theta \quad (2.2)$$

и спектральное разрешение

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \operatorname{ctg}\theta \cdot \Delta\theta. \quad (2.3)$$

Величина $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ определяется техническими условиями измерения спектра, и по ней вычисляется необходимое значение $\Delta\theta$. Например, для разделения линий Cr- K_β , $\lambda=0,2088$ нм и Mn- K_α , $\lambda=0,2102$ нм с помощью кристалла-анализатора LiF(200) с $2d=0,4027$ нм и шириной кривой качания $\omega=0,1^\circ$ требуется коллиматор с расходимостью не более $\Delta\theta_1=0,21^\circ$, а разделение этих линий с помощью кристалла-анализатора графита (002) с $2d=0,672$ нм и $\omega=0,4^\circ$ в схеме Брэгга-Соллера невозможно, поскольку необходимая для этого величина расходимости $\Delta\theta=0,126^\circ$ меньше ширины кривой качания графита.

В работе [57] обоснована возможность резкого уменьшения полуширины кривой отражения мозаичного кристалла. Для этого необходимо производить съемку не в режиме кривой качания, а в режиме $\theta - 2\theta$ сканирования с узкими щелями. При такой съемке величина угловых разориентировок кристалла не дает вклада в физическое уширение спектральной линии $\beta_{\theta-2\theta}$, и оно определяется только размером L блоков вдоль нормали к поверхности и неоднородностью $\frac{\Delta d}{d}$ межплоскостных расстояний.

$$\beta_{\theta-2\theta} = \sqrt{\left(\frac{\lambda^2}{\Lambda^2 \cdot \cos^2 \theta} + 16 \left(\frac{\Delta d}{d} \right)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \theta \right)} \quad (2.4)$$

В монокристалле $\Lambda \geq 10^3$ нм и $\frac{\Delta d}{d} < 10^{-4}$, поэтому при съёмке с $\theta \leq 30^\circ$ уширение линии $\beta_{\theta-2\theta} \leq 0,015^\circ$ оказывается, по крайней мере, на порядок ниже практически достижимой расходимости пучка.

Мы применили этот принцип при создании схемы с двумя коллиматорами Соллера (рис.1.2). Рассмотрим геометрию прохождения дифрагированных лучей в схеме с двумя коллиматорами Соллера на примере одной пары ячеек (рис. 2.2).

Пользуясь представлениями фокусировки по Брэггу-Брентано [79], мы провели вспомогательную окружность с центром в т. О радиусом $R=OF$ (т. F является аналогом места установки щели в классическом построении).

Пусть горизонтальное расположение кристалла соответствует брэгговскому условию для центрального луча, падающего в т. О, тогда

$R = \frac{1}{2} \cdot L_1 + l_O$, где l_O - расстояние от коллиматора до т. О на кристалле. При

вращении кристалла против часовой стрелки отражение начинается в т. А, для которой в первую очередь реализуются брэгговские условия $\theta_A = \theta_{Br}$. Угол

φ_1 между поверхностью кристалла и горизонтальной плоскостью в этом

случае составляет $\varphi_1 = -\frac{b_1}{(L_1 + l_A)}$, где l_A - расстояние от коллиматора до т. А

на кристалле, b_1 - расстояние между пластинами первого коллиматора, L_1 - длина пластин первого коллиматора. При этом угол между центральным

лучом FO составляет $\left\{ 2\theta_{Br} - \frac{2b_1}{(L_1 + l_A)} \right\}$. Следовательно, при $\theta-2\theta$

сканировании координата центра коллиматора счетчика т. P' задается дугой

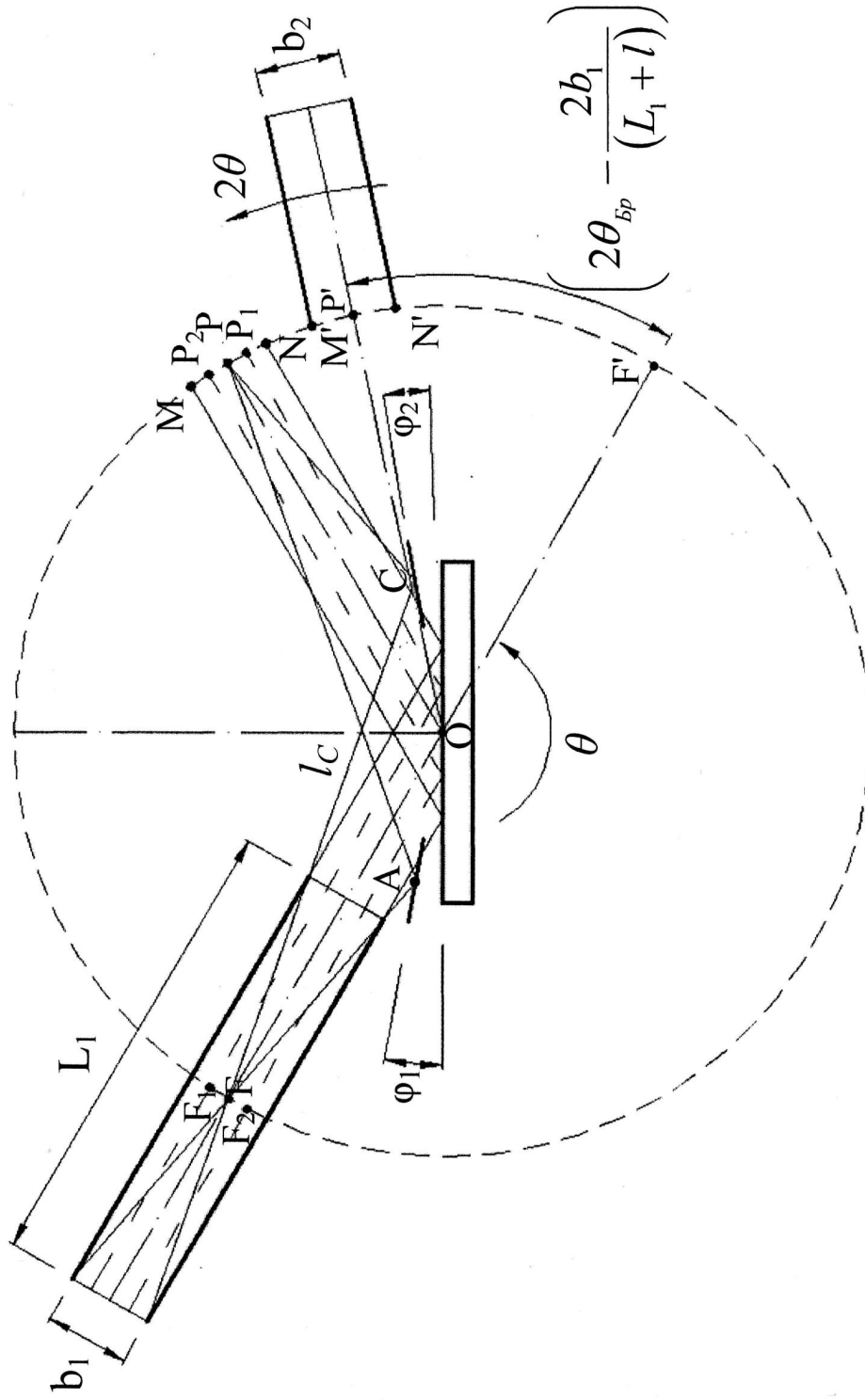


Рис. 2.2. Геометрическое представление условий дифракции в схеме с двумя коллиматорами Соллера на примере одной пары ячеек [80]

F'P', соответствующей углу поворота счетчика $2\theta = \left\{ 2\theta_{\text{Бр}} - \frac{2b_1}{(L_1 + l_A)} \right\}$.

Отраженный сигнал из т. А попадает в т. Р, которая находится вне зоны M'N'= b_2 пропускания второго коллиматора, т.е. сигнал в счетчике не наблюдается.

Все лучи, проходящие через первый коллиматор (произвольные точки F₁, F₂ и т.д.), фокусируются при повороте кристалла в диапазоне MN= b_1 на вспомогательной окружности (точки P₁, P₂ и т.д.). При вращении кристалла зона M'N' движется с удвоенной скоростью по вспомогательной окружности. Дифрагированные лучи начнут попадать в зону пропускания, когда т. М' совпадет с т. N, и выйдут за пределы этой зоны (отражение исчезнет), когда т. N' совпадет с т. М. Таким образом, сигнал будет наблюдаться в диапазоне углов:

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

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:

$$\Delta\theta = \frac{(b_1 + b_2)}{4R}, \quad (2.5)$$

что существенно меньше величины полученной по формуле (2.1).

Из построений (рис. 2.2) видно, что в пике кривой отражения, когда брэгговские условия реализуются для луча FO, схема с двумя коллиматорами обеспечивает точно такое же пропускание всех лучей, отраженных от кристалла, как и схема с одним первичным коллиматором. Поэтому пиковые

интенсивности линий в этих схемах должны быть одинаковы. Небольшое снижение обусловлено коэффициентом пропускания второго коллиматора.

В работе [81] произведен подробный расчет аналитических характеристик рентгенооптической схемы Соллера. Было показано, что оптимальная длина коллиматора определяется, в первую очередь, энергией регистрируемого излучения и в меньшей степени зависит от требуемого энергетического разрешения и типа кристалла. Диапазон изменения оптимальной длины коллиматора лежит в пределах от 1 до 42,2 см.

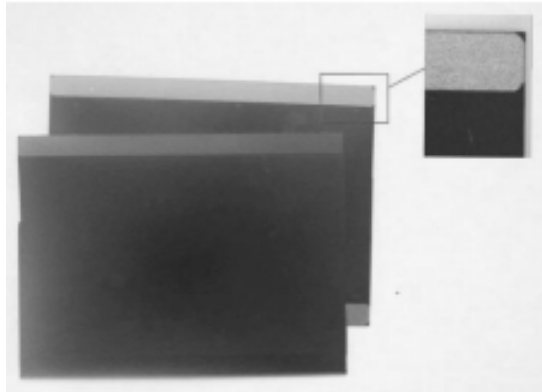
Использование длинных коллиматоров может привести к увеличению габаритов спектрометра. Однако, как следует из расчетов зависимости эффективности пропускания коллиматора Соллера от длины пластин для различных энергий регистрируемого излучения, потеря в светосиле для энергии 15 кэВ при уменьшении длины коллиматора от оптимального значения (33,3 см) до 10 см составляет всего 9%. При регистрации мягкого излучения (3,5÷5 кэВ) увеличение длины коллиматора до 10-15 см приведет к потере в светосиле до 50 %.

Таким образом, для регистрации излучения с энергией >8 кэВ можно использовать коллиматор максимальной длины, которую позволяет конструкция спектрометра (обычно до 20 см), а для регистрации мягкого и среднего по энергии излучения (3,5÷8 кэВ) целесообразно использовать коллиматор длиной, близкой к оптимальной величине, т.е. прибор желательно комплектовать многопластинчатыми коллиматорами Соллера различной длины [81].

В разделе 2.1.2 будет показано, что применение современных технологий позволяет создавать коллиматоры с пропусканием не менее 70 % при обеспечении угловой расходимости пучка $\approx 0,17^\circ$.

2.1.2. Светосила и спектральное разрешение

В приборах, работающих по схеме Брегга-Соллера, используются коллиматоры, собранные из тонких фольг металлов. Для улучшения качества коллимирования мы использовали кремниевые коллиматоры.



Утоненные до 60 ± 2 мкм пластины монокристаллического кремния (рис. 2.3) площадью 12 см^2 и 30 см^2 получают локальным анизотропным травлением из резано-травленных кремниевых псевдоквадратов.

Рис. 2.3. Утоненные пластины монокристаллического кремния

Высокая степень планарности тонких кремниевых пластин при их толщине 60 мкм и расстоянии 340 мкм между пластинами позволила получить пропускание коллиматоров Соллера по крайней мере на 30 % больше, чем в аналогичных устройствах, собранных традиционно из тонких фольг металлов (рис. 2.4).

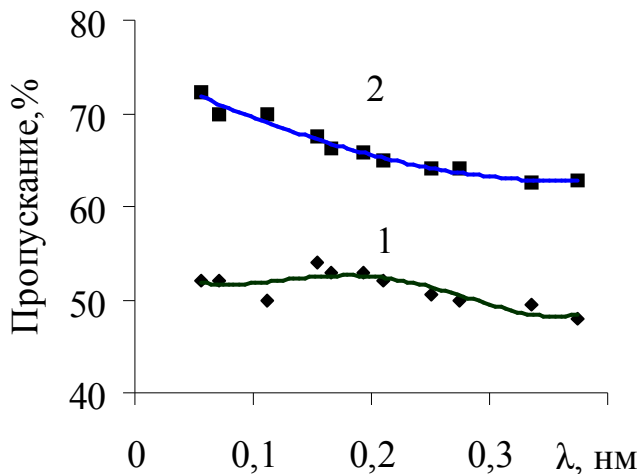


Рис. 2.4. Зависимость пропускания многопластинчатого коллиматора Соллера от длины волны рентгеновского излучения. Расстояние между пластинами 0,34 мм, длина пластин 110 мм. 1 - пластины листовой стали (коллиматор спектрометра VRA-30, Германия); 2 - пластины из утоненного кремния

Технология изготовления включает операции термического окисления, двухстороннюю фотолитографию для формирования защитной окисной маски и двухстороннее травление кремния в кипящем 20%-ном водном растворе гидроксида калия.

Существенных преимуществ удалось добиться и в спектральном разрешении (рис. 2.5).

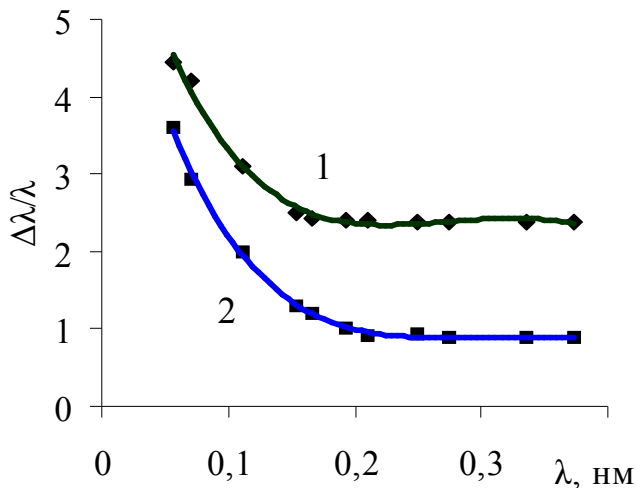


Рис. 2.5. Спектральное разрешение спектрометра в зависимости от длины волны.

1 - стандартный коллиматор от VRA-30;

2 - коллиматор из пластин утоненного кремния

Весьма важно, что схема с двумя многопластинчатыми коллиматорами позволяет в пике дифракционного отражения получить отражение от такой же большой площади поверхности кристалла, как и в классической схеме Брэгга-Соллера, т.е. сохранить её основное преимущество - высокую светосилу.

Как видно из (рис. 2.6), схема с двумя коллиматорами обеспечивает значительно лучшее угловое разрешение. Эти результаты подтверждаются значениями $\Delta\lambda$, приведенными в таблице 2.1. Экспериментальные значения $\Delta\lambda$ всегда больше расчетных по формуле 2.2, что связано с неточностью контроля расстояния между пластинами. Однако они значительно меньше, чем в классической схеме Брэгга-Соллера.

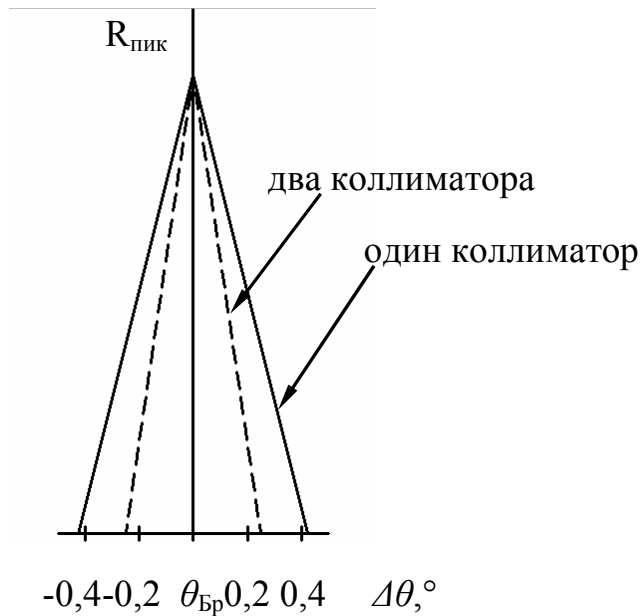


Рис. 2.6. Улучшение углового разрешения в схеме Брэгга-Соллера при использовании второго коллиматора в дифрагированном пучке

Таблица 2.1

Спектральная полуширина $\Delta\lambda$ линии Cu-K_α , рассчитанная для классической схемы (с одним коллиматором) по формуле (2.1) и модифицированной схемы (с двумя коллиматорами) по формуле (2.5), и экспериментальные результаты при различных геометрических параметрах схемы. Кристалл-анализатор графит (002), $\omega=0,5^\circ$

Геометрические параметры схемы	Спектральная полуширина линии Cu-K_α		
	$\Delta\lambda \cdot 100$, нм 1 коллиматор	$\Delta\lambda \cdot 100$, нм 2 коллиматора	Экспериментальные значения $\Delta\lambda \cdot 100$, нм
$b_1=b_2=0,33\text{mm}$ $L_1=110\text{mm}$ $R=73\text{mm}$	0,69	0,15	0,19÷0,20
$b_1=b_2=0,40\text{mm}$ $L_1=90\text{mm}$ $R=63\text{mm}$	0,81	0,21	0,28÷0,29
$b_1=0,80\text{mm};$ $b_2=0,40\text{mm}$ $L_1=90\text{mm}$ $R=63\text{mm}$	1,29	0,31	0,33÷0,36

Модернизированная схема [80] позволяет, во-первых, уверенно работать на малых углах $\theta \leq 3^\circ$ и получать четко очерченную коротковолновую границу рассеянного образцом сплошного спектра, во-вторых, обеспечивает приемлемое спектральное разрешение – намечается разделение линий $\text{Mn-}K_\alpha$ и $\text{Cr-}K_\beta$ – с помощью светосильного кристалла графита с низким структурным совершенством (рис. 2.7). При этом интенсивность всех аналитических линий, по сравнению со спектром, полученным с помощью $\text{LiF}(220)$, увеличивается в 3÷4 раза.

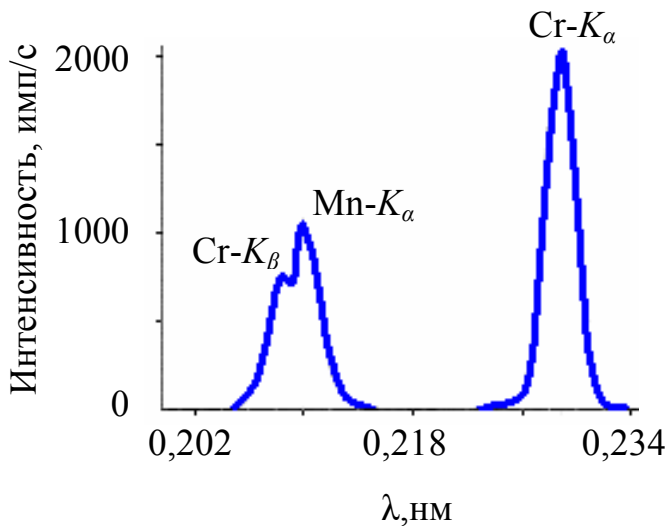


Рис. 2.7. Рентгеновский спектр стандартного образца 120-1 нержавеющей стали, полученный с помощью кристалла-анализатора из пиролитического графита. Намечается разделение спектральных линий $\text{Cr-}K_\beta$ ($\lambda=0,2088$ нм) и $\text{Mn-}K_\alpha$ ($\lambda=0,2102$ нм)

Таким образом, модернизированная схема [80] позволяет существенно улучшить спектральное разрешение, получаемое с помощью несовершенных по структуре кристаллов-анализаторов, а также применять съемки при малых углах θ падения на кристалл.

Это дает возможность использовать в сканирующих спектрометрах светосильные кристаллы-анализаторы и многослойные рентгеновские зеркала, обеспечивающие 3÷5 кратный выигрыш в интенсивности аналитических линий.

2.2. Вторичный излучатель в схеме кристалл-дифракционного спектрометра

Чувствительность рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, в первую очередь, зависит от величины фона первичного излучения, рассеянного пробой [3,12]. Ситуация особенно неблагоприятна при выявлении слабых аналитических линий в диапазоне $\lambda \cong 0,04 \div 0,2$ нм, где наиболее значителен фон от рассеянного сплошного спектра. Чем меньше средний атомный номер Z основы, тем выше уровень фона ($\sim 1/Z$). Поэтому выявить малые примеси в легком наполнителе не всегда проще, чем в тяжелом.

Для уменьшения этого фона зачастую применяют фильтрацию первичного излучения, что позволяет в несколько раз повысить контрастность выбранных аналитических линий [12]. Несмотря на значительный проигрыш в интенсивности, удастся в несколько раз снизить предел обнаружения за счет преимущественного подавления фона.

Анисович [3] выдвинул положение о том, что предел обнаружения в рентгенофлуоресцентном анализе может быть снижен до $0,01 \div 0,1$ р.р.т. за счет возбуждения спектра пробы монохроматическим первичным излучением, полученным из спектра трубки с помощью изогнутого (по Иоганссону) кристалла-монокроматора [12]. Ясно, что такая схема, из-за прилегающего к выбранной линии первичного сплошного спектра, будет давать и весьма интенсивные гармоники λ/n от “жестких” участков сплошного спектра. Эти гармоники, отражаясь от монокроматора под тем же углом, что и основная линия, будут возбуждать в пробе флуоресценцию тяжелых элементов, которая усложняет спектр и повышает фон.

Альтернативным путем монохроматизации первичного спектра является использование вторичного излучателя. При надлежащем выборе излучателя доля рассеянного излучения в спектре ничтожно мала и падающий на образец спектр содержит только аналитические линии

материала излучателя. Однако подобный способ монохроматизации из-за чрезвычайно низкой светосилы применялся преимущественно в бескристалльных схемах с большой апертурой приемного устройства [12]. Поэтому мы, прежде всего, оценим проигрыш в интенсивности флуоресценции при возбуждении с помощью вторичного излучателя.

2.2.1. Оценка интенсивности флуоресценции при возбуждении вторичным излучателем

Сравним интенсивность флуоресценции I_i i -той линии спектра образца при стандартной схеме возбуждения (рис. 2.8а) и при возбуждении вторичным излучателем (рис. 2.8б).

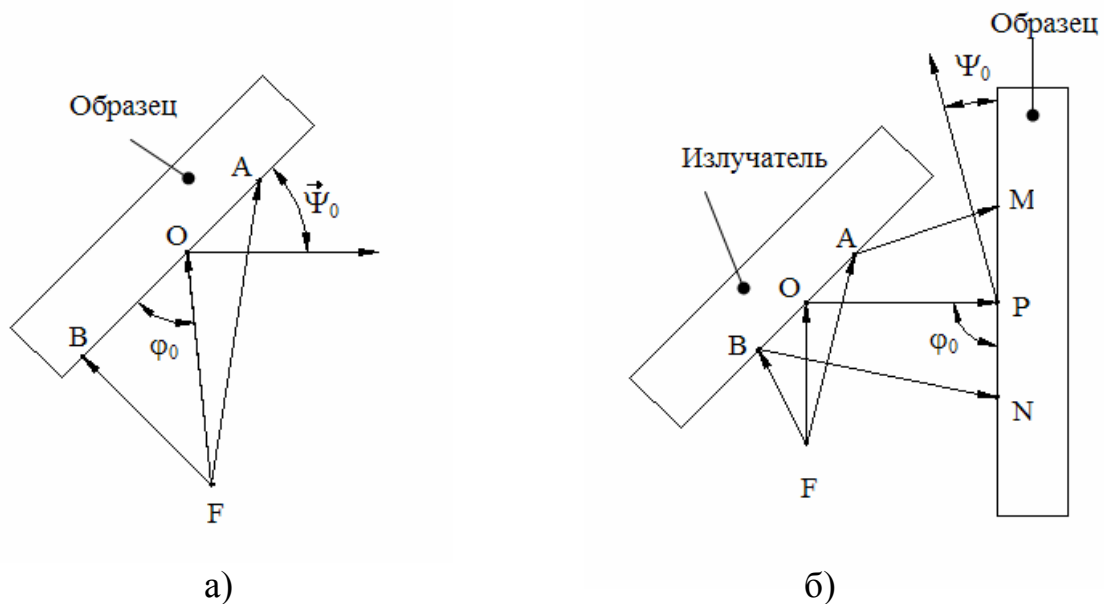


Рис. 2.8. Возбуждение флуоресцентного излучения образца а) первичным спектром рентгеновской трубки и б) с помощью вторичного излучателя

FO - расстояние от фокуса трубки до излучателя;

AF и BF - крайние лучи из диаграммы направленности излучения трубки;

M и N крайние точки падения излучения на образец;

$MN \cong \sqrt{S}$ где S – площадь облучаемого участка на поверхности образца;

OP - расстояние от излучателя до образца

Считаем, что образец (рис.2.8а) и излучатель (рис.2.8б) полностью перекрывают диаграмму направленности выходящего из трубки излучения. Интенсивность флуоресценции в стандартной схеме определяется по формуле:

$$I_i \sim \frac{w_i \cdot \tau_i^1}{\frac{\mu_0^1}{\sin \varphi_0} + \frac{\mu_0^i}{\sin \psi_0}} \quad (2.6)$$

где w_i -выход флуоресценции i -го элемента, τ_i^1 - коэффициент поглощения первичного излучения атомом сорта i в образце, μ_0^1 и μ_0^i - коэффициенты ослабления в образце первичного и выходящего излучения, соответственно, φ_0 и ψ_0 - средние углы падения и выхода излучения для образца.

В схеме со вторичным излучателем из однокомпонентного материала вначале возбуждается линия a материала вторичного излучателя, её интенсивность:

$$I_a \sim \frac{w_a \cdot \tau_a^1}{\frac{\mu_a^1}{\sin \varphi_a} + \frac{\mu_a^a}{\sin \psi_a}}, \quad (2.7)$$

где w_a -выход флуоресценции элемента a , из которого изготовлен вторичный излучатель; τ_a^1 - коэффициент поглощения первичного излучения атомам сорта a (вторичного излучателя); μ_a^1 и μ_a^a - коэффициенты ослабления атомами сорта a первичного и выходящего излучения линии вторичного излучателя, соответственно; φ_a и ψ_a - средние углы падения и выхода излучения для вторичного излучателя. Поток излучения I_a возбуждает

флуоресценцию i -той линии образца $I_i^{\text{фл}}$ (разумеется, λ_a находится левее скачка поглощения i -го атома образца):

$$I_i^{\text{фл}} \sim I_a \cdot \frac{S}{4\pi r^2} \cdot \frac{w_i \cdot \tau_i^a}{\frac{\mu_a^1}{\sin \varphi_a} + \frac{\mu_a^i}{\sin \psi_a}}, \quad (2.8)$$

где S - площадь облучаемого участка, r - расстояние от источника до образца. Из (2.6) и (2.8) получим соотношение интенсивностей i -той линии образца при возбуждении через вторичный излучатель, $I_i^{\text{фл}}$ (рис.2.8б) и непосредственно, I_i (рис.2.8а):

$$\frac{I_i^{\text{фл}}}{I_i} = \frac{S}{4\pi r^2} \cdot \frac{w_a \cdot \tau_a^1 \cdot \tau_i^a}{\tau_i^1} \cdot \frac{\left(\frac{\mu_0^1}{\sin \varphi_0} + \frac{\mu_0^i}{\sin \psi_0} \right)}{\left(\frac{\mu_a^1}{\sin \varphi_a} + \frac{\mu_a^a}{\sin \psi_a} \right) \cdot \left(\frac{\mu_0^a}{\sin \varphi_0} + \frac{\mu_0^i}{\sin \psi_0} \right)}, \quad (2.9)$$

где μ_0^1 , μ_0^a и μ_0^i - коэффициенты ослабления в образце первичного излучения, линии вторичного излучателя и i -той аналитической линии соответственно; μ_a^1 и μ_a^a - коэффициенты ослабления в материале вторичного излучателя для первичного излучения и линии вторичного излучателя.

Например, первичное излучение (1) - Ag, материал вторичного излучателя (а) -Nb, материал образца (i) - Cu. Из таблиц [82] находим коэффициенты ослабления и коэффициенты выхода флуоресценции:

$$\mu_i^1 = \mu_{Cu}^{Ag} = 26,0; \quad \mu_i^i = \mu_{Cu}^{Cu} = 53,7; \quad \mu_i^a = \mu_{Cu}^{Nb} = 58,6;$$

$$\mu_a^1 = \mu_{Nb}^{Ag} = 58,0; \quad \mu_a^a = \mu_{Nb}^{Nb} = 20,6; \quad w_a = w_{Nb} = 0,748.$$

Из геометрии схемы съемки :

$$\frac{S}{4\pi r^2} = 0,1274; \frac{\sin \varphi_1}{\sin \psi_1} = \frac{\sin 70}{\sin 30} = 1,879; \frac{\sin \varphi_2}{\sin \psi_2} = \frac{\sin 70}{\sin 28,3} = 1,982 .$$

используя формулу (2.9) получаем $\frac{I_i^{фл}}{I_i} \approx 9,7\%$, что составляет $\sim 10\%$

интенсивности от обычной схемы измерения.

Современная рентгеновская аппаратура позволяет работать с сигналами чистых элементов на уровне $10^5 \div 10^6$ имп/сек, что дает возможность использовать измерения с вторичным излучателем в обычных схемах сканирования. Ниже приведена сравнительная таблица (таблица 2.2) измерений, проведенных на одной установке с применением вторичного излучателя и без него.

Таблица 2.2

Экспериментальные значения контрастности аналитических линий однокомпонентных материалов при возбуждении спектром рентгеновской трубки (стандартная схема) и с помощью вторичного излучателя (трубка БС-11[83], анод - Ag, вторичный излучатель – Nb, $S/4\pi r^2 \approx 0,13$)

	Стандартная схема	Схема с вторичным излучателем	Схема с вторичным излучателем за вычетом собственного фона счетчика $\approx 0,5$ имп/сек
Mn	2112,5	500	600
Fe	1868	1440	1800
Co	2751	2096	2620
Ni	3226	2632	3290
Cu	3693	3224	4030
Ge	3233	5160	6450
Se	2389	4383	5260

Даже для однокомпонентных материалов, не содержащих легкого наполнителя, удастся получить выигрыш в контрастности аналитических линий. Этот эффект тем больше, чем ближе скачок поглощения материала образца к линии вторичного излучателя, так что для Se и Ge удастся получить двухкратный выигрыш контрастности в схеме со вторичным излучателем. При анализе этих элементов в легком наполнителе, выигрыш в контрастности становится более ощутимым и может достигать $8 \div 12$ раз.

Схема со вторичным излучателем весьма перспективна для измерения комптоновского рассеяния, где важно свести к минимуму фон рассеянного излучения под слабым комптоновским пиком [84].

2.2.2. Рентгенооптическая схема для измерения комптоновского рассеяния. Анализ легких элементов по соотношению комптоновского и рэлеевского рассеяния

В стандартной схеме измерения комптоновского профиля применяется монохроматизация зондирующего излучения с помощью отражения от кристалла-монокроматора. В этой схеме не удастся получить высокую интенсивность монохроматического пучка [85] и в полной мере избавиться от фона под комптоновским пиком [86]. Альтернативный путь монохроматизации для комптоновских измерений состоит в использовании аналитической линии флуоресцентного спектра однокомпонентного материала [87]. Однако примененная в [87] схема возбуждения флуоресценции не может обеспечить высокую интенсивность из-за больших расстояний между анодом трубки, флуоресцентным излучателем и образцом.

Мы модернизировали схему [87], применив в качестве источника рентгеновскую трубку БС-11 [83] с анодом прострельного типа из серебра. Использование этой трубки позволило приблизить массивную мишень из ниобия к аноду на расстояние $R \cong 2 \div 3$ мм и на расстояние $\cong 7$ мм к поверхности исследуемого образца, что резко повысило интенсивность за

счет зависимости $I \sim I/R^2$. Для наблюдения комптоновского рассеяния от образца мы использовали в качестве зондирующего монохроматического излучения аналитическую линию Nb- K_α из спектра флуоресценции технически чистого ниобия (рис. 2.9).

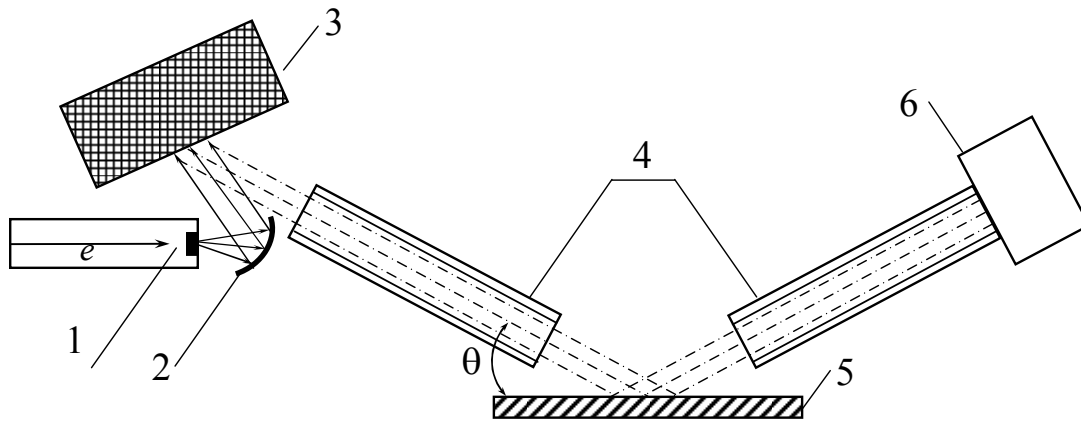


Рис. 2.9. Схема измерений комптоновского рассеяния с применением флуоресцентного источника и рентгеновской трубки прострельного типа [84]

- 1 – анодный узел трубки с мишенью из серебра;
- 2 – массивный ниобий – источник флуоресцентного излучения;
- 3 – исследуемый образец;
- 4 – коллиматоры Соллера;
- 5 – кристалл-анализатор;
- 6 – детектор

Попытаемся теоретически оценить необходимые параметры спектра для уверенного разделения комптоновского и релеевского пиков. В работе [81], показано, что для больших энергий увеличение длины коллиматора в три раза от оптимальной дает уменьшение пиковой интенсивности менее 10 %. Для наиболее длинных коллиматоров, используемых в нашем спектрометре, 110 мм, расчет по формуле (2.5) показал, что полуширина релеевского пика должна составлять $\Delta\lambda \approx 0,0015$ нм. Таким образом, для полного разделения комптоновского и релеевского пиков нам необходимо обеспечить расстояние между ними $\geq 0,0045$ нм. Из уравнения (1.8) следует,

что минимальный угол рассеяния будет составлять около 150° . Практически нам удалось достичь угла рассеяния в 129° , что вполне достаточно для разделения исследуемых линий.

Ниже приведены экспериментальные спектры, полученные от углерода в обычной и модернизированной схемах (рис. 2.10). Для сопоставления графиков был введен масштаб 1:10 для спектра в схеме с применением флуоресцентного источника. Несмотря на падение интенсивности, мы получили более качественный спектр; разделение комптоновского и релеевского пиков позволяет проводить более точные их измерения.

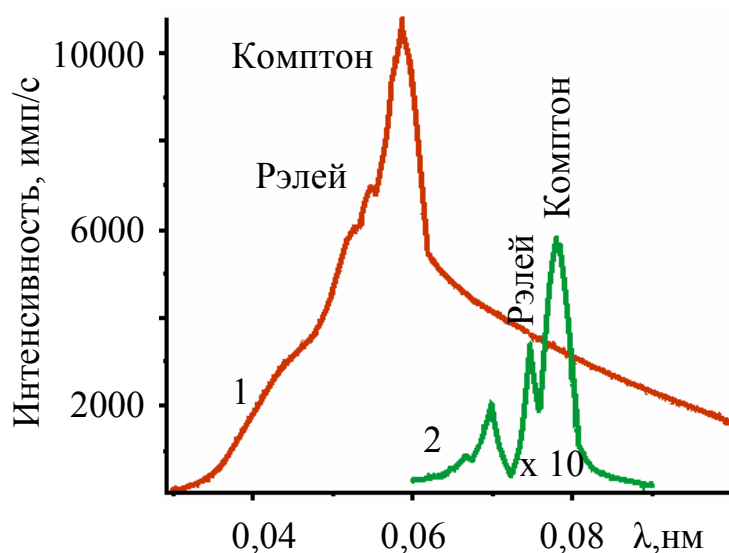


Рис. 2.10. Экспериментальные спектры комптоновского и релеевского пиков полученные в обычной схеме 1 (анод - Ag) и модернизированной 2 (анод - Nb)

2.3. Методики измерения коэффициентов отражения монокристаллов

2.3.1. Измерение интегрального коэффициента отражения от большой площади образца в излучении Fe-K_α ($\lambda=0,1936$ нм) на дифрактометре ДРОН

Измерение интегрального коэффициента отражения и кривых качания кристаллов проведены на рентгеновском двухкристальном спектрометре по схеме (n , - n) [88] в излучении Fe-K_α при напряжении на трубке 10 кВ. Монохроматорами при измерении служили: для кристаллов графита (002) - графит (002); для пленок фуллерита (111) - слюда-фторфлогопит.

Соллеровский коллиматор с вертикальными пластинами обеспечивал равномерное освещение зоны площадью $\geq 10 \text{ см}^2$ на поверхности образца. Интегральный коэффициент отражения определяли по площади под кривой качания в соответствии с [88], а ширину кривой качания - по угловой ширине кривой на половине высоты.

Обычно в схеме двухкристального спектрометра для измерений полуширины кривой качания и коэффициента отражения освещаемая площадь кристалла $S_{кр} = \frac{b_{щ}}{\sin \theta} \cdot h_{щ}$, где $b_{щ}$ – ширина щели а $h_{щ}$ – высота щели соответственно при $\theta=6^\circ$, $b_{щ}=0,2 \text{ см}$, $h_{щ}=1 \text{ см}$ получается $S_{кр}=2 \text{ см}^2$.

Для увеличения аналитического сигнала в диапазоне длин волн 0,4÷1,2 нм необходимо использовать максимальную площадь поверхности отражающего участка кристалла-анализатора. Поэтому нужна структурная характеристика объекта, площадь которого от 6 до 12 см^2 . Для измерения отражений от такой площади нами была разработана схема измерений на дифрактометре ДРОН. В отличие от общепринятой схемы, в ней применены монохроматоры из пиролитического графита или слюды площадью 12 и 16 см^2 , соответственно. Между первичным монохроматором и исследуемым кристаллом устанавливали коллиматор Соллера с угловой расходимостью $\approx 0,18^\circ$ в брэгговской плоскости. Ширина пучка, выходящего из коллиматора Соллера, составляла не менее 0,6 см при высоте 1,7 см. Это обеспечивало при угле $\theta = 6^\circ$ возможность равномерной засветки площади 10 см^2 анализируемого кристалла.

Естественно, что при увеличении площади освещения кристалла все измеряемые характеристики ухудшаются: ширина кривой качания возрастает, а коэффициент отражения падает по сравнению со стандартными измерениями в структурном диапазоне длин волн (Cu- K_α , Fe- K_α и т. д.). Однако только результаты таких измерений от большой площади кристалла корректно сопоставлять с измерениями в длинноволновом излучении, где мы используем засветку всей площади кристалла.

2.3.2. Измерение пикового коэффициента отражения для диапазона 0,4÷1,2 нм на спектрометре «СПРУТ» [89]

Измерение пикового коэффициента отражения в диапазоне длин волн от 0,4 до 1,2 нм проводилось в свете аналитических линий флуоресцентного излучения различных материалов. Возбуждение флуоресценции производилось спектром трубки БС-11 [83] прострельного типа с серебряным материалом мишени при напряжении 10 кВ. Регистрация прямого пучка осуществлялась проточно-пропорциональным счетчиком с порогами, настроенными на пропускание выбранной аналитической линии. Вклад рассеянного излучения в измеренную интенсивность прямого пучка контролировался по фону рассеяния веществами, состоящими из легких элементов (Be, B, C, O и т.д.), и не превышал 3%. Измерения пиковой интенсивности отражений от кристаллов производились при той же настройке порогов, что и при измерении первичного пучка. Пиковый коэффициент отражения определяли по соотношению отраженного сигнала и прямого пучка с поправкой на фон от рассеянного излучения.

2.4. Особенности рентгенооптической схемы для рентгенофлуоресцентного анализа легких элементов

Трудность измерения содержания легких элементов методом рентгеноспектрального анализа связана с крайне низким уровнем аналитического сигнала, обусловленным малым выходом флуоресценции и сильным поглощением их излучения в образце, в воздухе и в окне счетчика [12]. Это существенно повышает требования к аппаратуре и пробоподготовке. Необходимо использовать вакуумные или газонаполненные приборы с проточно-пропорциональными счетчиками.

2.4.1. Особенности счетчика для регистрации излучений легких элементов

Для регистрации излучений легких элементов применяются проточно-пропорциональные счетчики [90,91]. При оптимизации счетчика под излучение определенного химического элемента, можно подобрать газовую смесь или рассчитать геометрические параметры счетчика [92]. Использование же одноканального сканирующего спектрометра, на базе которого мы работаем, не является оптимальным, так как для регистрации тяжелых элементов необходим более тяжелый газ, а легкие элементы оптимально регистрировать в легком. Проведенные нами эксперименты на стандартных газовых смесях Ar(+10% метана) и He(+10% метана), давали одинаковое количество импульсов при регистрации излучения углерода при хорошей металлизации окна счетчика, обеспечивающей сток зарядов.

Поглощение рентгеновских квантов с энергией менее одного килоэлектронвольта в материале окна ограничивает диапазон работы газовых счетчиков [79].

В настоящее время применяют окна из металлизированных пленок полипропилена или аналогичного органического материала толщиной $0,5 \div 2$ мкм. Однако прочность таких плёнок оказывается недостаточной для удержания перепада давлений в одну атмосферу при площади окна в несколько квадратных сантиметров, и поэтому применяют поддерживающие металлические сетки. Нами разработаны окна, в которых в качестве поддержки применена система перекрёстных балок, полученная из двадцатимикронной фольги полиимидной смолы вытравливанием сквозных отверстий квадратной, шестигранной либо круглой формы. Расчет системы перекрёстных балок выполнен в соответствии с [93]. Коэффициент пропускания – отношение площади отверстий к общей площади – достигает 75% (рис. 2.11). На полиимидную сетку устанавливается пленка толщиной

1÷2 мкм, и всю систему металлизуют (12÷14 нм) в специальной установке магнетронного распыления.

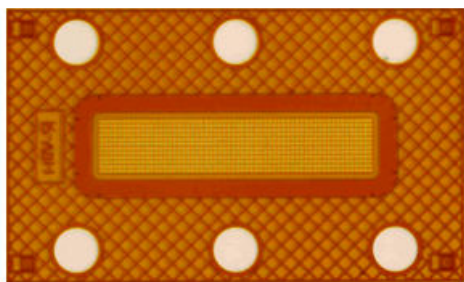


Рис. 2.11. Поддержка окна из полиимидной смолы, пропускание 75%

Окна площадью 1,6 см² выдерживают статическое нагружение давлением 2,5 атмосферы, а их коэффициент пропускания для излучения C-K_α (0,28 кэВ) около 60%.

В 2005 году фирма Moxtek [94] сообщила о разработке новых окон толщиной 0,65 мкм из многокомпонентного органического материала, которые способны работать с излучением вплоть до 6,7 нм (B-K_α). Мы применили эти окна в сочетании с поддержкой из кевлара. Для обеспечения стока зарядов окно покрывали многослойной пленкой трех типов :

SiO₂(3,5 нм) – Sc (11 нм) – SiO₂(3,5 нм),

C(5 нм) – Co (5 нм) – C(5 нм),

C(5 нм) – Ni (5 нм или 7,5 нм) – C(5 нм).

Слои SiO₂ и C в этих покрытиях служат для предотвращения доступа кислорода и окисления проводящего слоя. Технология магнетронного нанесения покрытий обеспечивает работоспособность окон в течение 4÷6 месяцев в условиях циклического нагружения атмосферным давлением.

Прежде чем использовать в качестве материала окна счетчика пленки фирмы Moxtek (серии ProLine 10), мы провели исследование пленок в исходном состоянии на предмет соответствия данных о поглощении излучений легких элементов. Наши экспериментальные данные и данные фирмы производителя Moxtek предоставлены в Таблице 2.3. Для корректного проведения эксперимента исследуемое окно разместили непосредственно на коллиматоре, так что при изменении углов гониометра окно всегда оставалось перпендикулярно падающему излучению.

Таблица 2.3

Экспериментальные данные пропускания пленки ProLine10 фирмы Moxtek, полученные с применением многослойных зеркал Co-C и Ni-C

	Пропускание, %			эВ
	Данные фирмы Moxtek [94]	Зеркало Co-C	Зеркало Ni-C	
Si	0,98	0,99	0,974	1738
F	0,52	0,525	0,529	673
O	0,42	0,482	0,364	523
C	0,68	0,75	0,681	278
N	0,16	0,167	-	392

Экспериментальные данные получены с помощью многослойных зеркал Co-C и Ni-C. Предварительно была измерена интенсивность излучения без исследуемого окна. Коэффициент пропускания вычислялся отношением интенсивности излучения, прошедшего через исследуемую пленку, к интенсивности излучения, прошедшего без пленки.

Проведенные исследования позволили заменить окна, применявшиеся нами раньше (полипропилен 2,4 мкм, металлизированный алюминием), окнами ProLine10 фирмы Moxtek, что привело к существенному увеличению рабочего сигнала в области легких элементов.

2.4.2. Оптимизация угла падения пучка и расчетный выигрыш в интенсивности элементов

При проработке основных узлов и механизмов рентгеновского спектрометра немаловажным параметром является угол выхода излучения из образца в спектрометр. Исходя из геометрических возможностей

спектрометра «СПРУТ» [89], мы попытались оптимизировать условия выхода излучения.

В базовой модели спектрометра угол наклона столика составляет 15° , угол падения излучения на образец соответственно $90^\circ - 15^\circ = 75^\circ$, угол выхода излучения из образца в спектрометр $15^\circ + \theta_{\text{Бр}}$ для данного кристалла-анализатора. На примере элемента Si проведем расчет оптимального угла расположения образца в спектрометре. Оптимальное расстояние от рентгеновской трубки до образца в нашем спектрометре составляет $3 \div 3,2$ мм. Исходя из того, что диаметр трубки равен 8 мм, мы можем рассчитать максимальный угол наклона столика для оптимального расстояния: $\arctg \frac{3,1}{4} = 42^\circ$. Теперь оценим увеличение полезного сигнала при изменении угла столика с 15° до 42° . Оценка для сигнала Si : $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$, отсюда $\theta = \arcsin \frac{\lambda}{2d}$. В наших приборах в качестве анализаторов используются многослойные зеркала Mo-B₄C ($2d = 6,2$ нм), тогда для сигнала с длиной волны $\lambda_{\text{Si}} = 0,713$ нм из (1.1) получим $\theta_{\text{Si}} = 6,6^\circ$. Соответственно при выходе излучения с единичного расстояния путь в образце будет равен:

$$\text{для столика под углом } 15^\circ \quad \frac{1}{\sin(15 + 6,6)} = 2,7 \quad ,$$

$$\text{а для столика под углом } 42^\circ \quad \frac{1}{\sin(42 + 6,6)} = 1,333 \quad .$$

Ожидаемое увеличение сигнала для кремния составит ≈ 2 раза, что вполне соответствует экспериментальным данным, полученным на стандартном образце стали (рис. 2.12).

Рабочий диапазон углов гониометра нашего прибора составляет от $\theta_{\text{min}} = 2^\circ$ до $\theta_{\text{max}} = 35^\circ$. Ниже приведена сводная таблица 2.4 возможного увеличения сигнала для минимального и максимального углов гониометра при изменении угла столика.

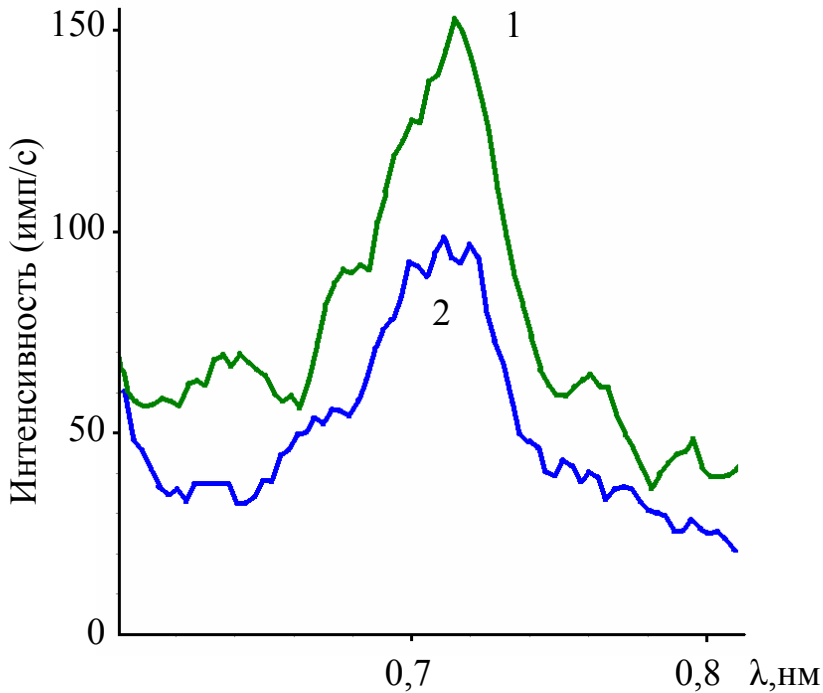


Рис.2.12. Экспериментальные спектры сканирования стали полученные на ГСО 107-3, при изменении угла наклона столика:

1 - угол 42° ;

2 - угол 15°

Таблица 2.4

Ожидаемое изменение величины рабочего сигнала, при изменении угла наклона столика образца с 15° до 42° , за счет уменьшения пути выхода излучения из образца с единичной глубины

Угол	Путь в образце при 15°	Путь в образце при 42°	Увел. сигнала, раз
$\theta_{\min}=2^\circ$	3,42	1,439	2,375
$\theta_{\max}=35^\circ$	1,305	1,026	1,272

Наиболее актуальным это изменение является для легких элементов, так как при уменьшении пути в образце увеличивается интенсивность рабочего сигнала.

2.4.3. Расчет угловой расходимости схемы и полуширины линий $\Delta\lambda$

На рис.2.12 можно увидеть, что при увеличении пиковой интенсивности в 1,5 раза полуширина $\Delta\lambda$ рентгеновских линий не изменилась. Это связано с тем, что измерения проводились при одном и том

же рентгеновском зеркале и неизменной коллимационной системе, следовательно, углы отражения одинаковы и спектральное разрешение одинаково. Согласно уравнению (2.2) на полуширину рентгеновской линии влияют следующие параметры: угол падения θ , расходимость коллиматора $\Delta\theta$ и период решетки кристалла $2d$. Расчет и оптимизация коллиматора рассмотрены в п.п. 2.1.1 и 2.1.2. Полуширина рентгеновской линии для одного зеркала может измениться только при изменении угла падения излучения в соответствии с формулой (2.2). Используя уравнение (2.2), получим возможные изменения полуширины рентгеновской линии для диапазона углов гониометра (от θ_{\min} до θ_{\max}):

$$\frac{\Delta\lambda_{\min}}{\Delta\lambda_{\max}} = \frac{\cos\theta_{\min}}{\cos\theta_{\max}} = \frac{\cos 2}{\cos 35} = \frac{0,999}{0,819} = 1,22.$$

Рассмотрим влияние постоянной решетки кристалла на спектральное разрешение на примере Si. При использовании многослойного зеркала Mo-B₄C ($2d = 6,2$ нм) для излучения кремния ($\lambda_{\text{Si}} = 0,713$ нм) получим $\theta_{\text{Si}} = 6,6^\circ$, см п.2.4.2. Оценим возможности разрешения зеркала, для которого $\theta_{\text{Si}} = \theta_{\max} = 35^\circ$. Из уравнения Вульфа-Брэгга получим минимальное значение постоянной решетки кристалла $2d_{\min}$, при котором возможна регистрация излучения кремния при заданной геометрии спектрометра:

$$2d = \frac{\lambda}{\sin\theta_{\max}} = \frac{0,713}{\sin 35} = 1,24 \text{ нм.}$$

Теперь сравним спектральное разрешение прибора на линии Si для различных значений периода решетки при неизменном $\Delta\theta$. Из формулы (2.2) при $2d = 6,2$ нм получим $\Delta\lambda = 6,159 \cdot \Delta\theta$, а при $2d = 1,24$ нм $\Delta\lambda = 1,016 \cdot \Delta\theta$.

Таким образом, при уменьшении периода решетки получаем улучшение спектрального разрешения в 6 раз. Оптимизировать разрешение линий и улучшать качество спектра возможно для конкретных задач. Универсальная схема, оптимизированная для определения максимально возможного количества химических элементов в одном приборе в настоящее время технически не осуществима.

Выводы к разделу 2

1. Разработана модифицированная схема Брэгга-Соллера, позволяющая производить измерения с применением светосильных кристаллов-анализаторов. Благодаря применению кремниевых коллиматоров в модифицированной схеме удастся уменьшить начальный угол сканирования до $2\div 3^\circ$ и получать качественные спектры по разрешению.
2. Проведена теоретическая оценка возможности применения вторичного излучателя в схеме кристалл-дифракционного спектрометра. Расчет показывает, что в случае использования флуоресцентного анода интенсивность составит $6\div 10\%$ по сравнению со стандартной схемой, однако выигрыш в контрастности при измерении легких элементов возрастет в $8\div 12$ раз.
3. Разработана методика проверки пикового коэффициента отражения для кристаллов –анализаторов большой площади $6\div 12\text{ см}^2$.

РАЗДЕЛ 3

МОДЕРНИЗИРОВАННАЯ РЕНТГЕНООПТИЧЕСКАЯ СХЕМА С НОВЫМИ
КРИСТАЛЛАМИ-АНАЛИЗАТОРАМИ ДЛЯ
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

3.1. Модернизация спектрометра

Одной из задач, поставленных в данной работе, была модернизация спектрометра для улучшения его аналитических характеристик и расширения количества анализируемых элементов. Для реализации поставленной задачи нужен был сканирующий светосильный спектрометр, позволяющий производить измерения в вакууме. Регистрация излучения должна осуществляться проточно-пропорциональным счетчиком.

Из приборов, производимых на территории Украины, данным требованиям соответствовал серийный сканирующий рентгеновский спектрометр «СПРУТ-В» (производства АО «Укррентген», г. Харьков) [89]. Удачная компоновка узлов спектрометра и простота доступа к ним позволяет в короткие сроки производить замену модернизированных узлов спектрометра. Мы применили в базовой модели спектрометра модернизированную схему Брэгга-Соллера [80], которая, во-первых, позволяет уверенно работать на малых углах $\theta \leq 3^\circ$ и получать четко очерченную коротковолновую границу рассеянного образцом сплошного спектра $\lambda \approx 0,03 \text{ нм}$ (рис. 2.1); во-вторых, обеспечивает приемлемое спектральное разрешение при использовании светосильного кристалла графита с низким структурным совершенством (намечается разделение линий Mn-K_α и Cr-K_β рис. 2.7). При этом интенсивность всех аналитических линий, по сравнению со спектром, полученным в тех же условиях с помощью $\text{LiF}(200)$, возрастает в 3÷4 раза.

Значительный выигрыш в интенсивности аналитических линий разработанная схема позволяет получить и для элементов третьего периода

таблицы Менделеева. Благодаря возможности измерений под малыми углами, в этой схеме в качестве кристаллов-анализаторов применены многослойные рентгеновские зеркала Mo-B₄C с периодом $H \approx 3$ нм, которые по величине коэффициента отражения на порядок превосходят традиционно применяемые в этом диапазоне кристаллы RbAP.

Таким образом, модернизированная схема позволяет существенно улучшить спектральное разрешение, получаемое с помощью несовершенных по структуре кристаллов-анализаторов, а также применять съемки при малых углах θ падения на кристалл. Это дает возможность использовать в сканирующих спектрометрах светосильные кристаллы-анализаторы.

Теперь для жестких линий рентгеновского спектра мы можем использовать кристалл графита (002), что в спектрометре «СПРУТ» [89], исходя из его геометрии, позволит перекрыть диапазон $0,035 \div 0,4$ нм, или LiF (200) для более качественного разделения линий с возможностью перекрытия диапазона длин волн $0,035 \div 0,24$ нм. Для более легких излучений (элементы третьей строчки таблицы Менделеева) диапазон $0,4 \div 1,2$ нм перекрывают рентгеновские зеркала Mo-B₄C, или эпитаксиальные пленки фуллерита C₆₀ (диапазон $0,24 \div 1$ нм).

Наиболее серьезные изменения в спектрометре необходимо производить для реализации измерения элементов второй строчки таблицы Менделеева (вплоть до В) и увеличения количества исследуемых элементов. Необходимо провести расчет оптимизированных коллиматоров, установку сложного окна с поддержкой на проточно-пропорциональный счетчик, установку и юстировку рентгеновского зеркала Co-C или Ni-C с большими значениями $d \approx 5 \div 9$ нм, позволяющими перекрывать диапазон $1 \div 7$ нм.

Все поставленные задачи решены в спектрометре «СПРУТ» [89]. Запущены в производство спектрометры, в которых использована модернизированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера с возможностью измерения спектра тремя кристаллами-анализаторами в

диапазоне $0,035 \div 7$ нм и возможностью переключения коллиматоров (в серийной модели их два).

3.2. Критерий выбора материалов для создания светосильных монохроматоров

Для целенаправленного выбора материалов монохроматоров с высоким коэффициентом отражения полезно иметь общий критерий. Таким критерием является расчетная величина интегрального коэффициента отражения, которая зависит от материала монохроматора, типа его кристаллической решетки и объема элементарной ячейки.

Действительно, интегральная интенсивность брэгговского отражения согласно кинематической теории определяется выражением [88]:

$$\rho = 7,9 \cdot 10^{-26} \frac{\lambda^3}{2\mu\gamma V^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta} \cdot |F|^2, \quad (3.1)$$

где λ - длина волны, θ - брэгговский угол, V - объем элементарной ячейки (см^3), μ - коэффициент фотоэлектрического поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$), γ - плотность ($\text{г}/\text{см}^3$), $F(hkl)$ - структурный множитель [88]. В отсутствие скачков поглощения в рабочем диапазоне длин волн материала монохроматора величину μ удобно представить в виде [95]:

$$\mu = \sum_i C_i p_i \lambda^\alpha Z_i^\beta, \quad (3.2)$$

где Z_i - атомный номер химического элемента, входящего в состав кристалла-монохроматора; C_i - его массовая доля, p_i , α , β - эмпирические коэффициенты. В диапазоне химических элементов с номерами Z от 3 до 10

значения $p = 5,4 \cdot 10^{-3}$; $\alpha \approx 3$; $\beta = 3$ [95] постоянны. Рентгеновская плотность вещества монокристалла рассчитывается по соотношению [96]:

$$\rho = \frac{1,6604 \cdot M \cdot n}{V} = \frac{1,6604 \cdot n}{V} \cdot \sum_{j=1}^m k_j A_j, \quad (3.3)$$

где $M = \sum_{j=1}^m k_j A_j$ - молекулярный вес соединения (атомный вес A_j для однокомпонентного материала), n - число молекул в элементарной ячейке, V - объем элементарной ячейки. Суммирование ведется по всем m элементам химической формулы молекулы, k_j - коэффициенты в химической формуле (например, для CaF_2 : $k_1=1$, $k_2=2$; $m=2$).

Рассмотрим максимально возможное значение структурного фактора для химического соединения с кубической решеткой

$$F^2 = n^2 \left(\sum_{j=1}^m k_j f_j \right)^2, \quad (3.4)$$

где f_j - атомный множитель j -го элемента химической формулы.

Преобразуем выражение (3.1) с учетом (3.2), (3.3) и (3.4) и, опуская числовые множители и множитель поляризации, получаем:

$$\rho \sim \frac{n \cdot \left(\sum_{j=1}^m k_j f_j \right)^2}{V \cdot \sum_i C_i Z_i^3 \cdot \sum_{j=1}^m k_j A_j}, \quad (3.5)$$

где $C_i = \frac{k_i A_i}{\sum_j k_j A_j}$ - массовая доля i -го элемента.

Исследуем зависимость выражения (28) от атомного номера, учитывая $A_i \approx 2Z_i$. Согласно [88,96] $f = Z \cdot \Phi(Z)$, где $\Phi(Z)$ слабо зависит от Z . Так, в практически важном диапазоне межплоскостных расстояний

монохроматоров $\frac{\sin \theta}{\lambda} \leq 0,25$ зависимость $\Phi(Z)$ слабее, чем Z , и мы ею пренебрегаем. Тогда с учетом $f_j \sim z_j$ получим величину коэффициента отражения:

$$\rho \sim \frac{n}{2} \cdot \frac{\left(\sum_{j=1}^m k_j Z_j \right)^2}{V \sum_{j=1}^m k_j Z_j^4}. \quad (3.6)$$

Формула (3.6) является критерием выбора материала монохроматора, так как в нее входят только параметры материала. Из формулы (3.6) следует два важных заключения: 1) для однокомпонентных материалов коэффициент отражения возрастает обратно пропорционально квадрату атомного номера; 2) для многокомпонентных материалов могут существовать оптимальные соотношения атомных номеров элементов, входящих в состав химического соединения.

Оптимальные соотношения определим из условия равенства нулю частных производных: $\frac{\partial \rho}{\partial Z_i} = 0$. Дифференцируя (3.6) по Z_i , получим

$$\sum_j k_j Z_j (Z_j^3 - 2Z_i^3) = 0. \quad (3.7)$$

Эта система уравнений имеет конкретное решение для многокомпонентных соединений. Так, например, для бинарных соединений типа АВ ($k_1=1, k_2=1$) получаем решение $Z_2/Z_1=1,396$; аналогично для бинарных соединений типа А₂В ($k_1=2, k_2=1$) имеем решение $Z_2/Z_1=1,495$ и т.д.

Исходя из полученных решений и учитывая, что выбирать нужно элементы с малым Z , мы составили перечень перспективных монохроматоров среди однокомпонентных материалов и бинарных

соединений с кубической решеткой. Перечень построен в порядке убывания величины ρ в соответствии с критерием (3.6) (значение ρ , умноженное на 10^3 , приведено в скобках): LiH (5,7); Li (2,57); Be₂C (1,35); C (1,22); Li₂O (0,93); Be₃N₂ (0,90); LiF (0,67); MgO (0,24), SiO₂(0,21); B₂O₃ (0,17); LiAl(0,14); Si(0,13), C₆₀(0,11). С учетом различий периодов решетки уместно сгруппировать материалы по принципу их применимости в двух важнейших диапазонах рентгеновского спектра:

1) 0,04÷0,4 нм, где расположены линии элементов от K(№19) до U(№92);

2) 0,4÷1,2 нм, где расположены линии элементов от Na(№11) до Cl(№17) – третья строчка таблицы Менделеева.

Таблица 3.1

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 - кristобалит)	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

Таким образом, потенциально лучшим для диапазона 0,04÷0,4 нм является гидрид лития, который по интегральному коэффициенту отражения в несколько раз превосходит известные монохроматоры из графита и фтористого лития. Во втором диапазоне заслуживает внимания новый углеродный материал – фуллерит C₆₀.

3.3. Монохроматоры на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C₆₀ [97]

3.3.1. Структурная характеристика фуллерита. Сопоставление коэффициента отражения фуллерита и известных монохроматоров для $\lambda=0,1936$ нм

Фуллерит C₆₀ обладает ГЦК - решеткой с периодом $a=1,416$ нм [47]. В узлах решетки находятся молекулы, состоящие из шестидесяти атомов углерода. Амплитуду рассеяния фуллерита можно вычислить в модели вращения молекул [88] с учетом молекулярного форм-фактора [98].

Согласно [88], каждой молекуле в модели вращения можно приписать эффективную функцию рассеяния

$$f_{\text{мол}} = \left(f_o + \sum_s f_s \cdot \frac{\sin \varphi_s}{\varphi_s} \right), \quad (3.8)$$

где $\varphi_s = 4\pi\rho_s \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda}$; f_o и f_s – атомные факторы центрального атома молекулы и атома, находящегося на расстоянии ρ_s от центра. В молекуле фуллерита центральный атом отсутствует ($f_o=0$), а все шестьдесят атомов углерода с атомным фактором f_c находятся на одинаковом расстоянии $\rho_s=0,357$ нм от центра. Следовательно, для фуллерита:

$$f_{\text{мол}} = 60 f_c \frac{\sin \varphi_s}{\varphi_s}, \quad (3.9)$$

и для квадрата структурного множителя отражения (111) ГЦК решетки фуллерита с учетом $d_{111}=0,8175$ нм, $f_c = 5,625$ [96] имеем $F^2(111)=16 \cdot f_{\text{мол}}^2 = 36284$.

Несмотря на значительное снижение структурного множителя за счет молекулярного форм-фактора, фуллерит занимает достойное место среди лучших монохроматоров. В таблице 3.2 приведены сравнительные характеристики фуллерита и известных монохроматоров, рассчитанных в рамках кинематической теории. В излучении Fe- K_α фуллерит значительно уступает по коэффициенту отражения пиролитическому графиту и фтористому литию, которые применяются в диапазоне 0,04 ÷ 0,4 нм. Однако для монохроматоров диапазона 0,4 ÷ 1,2 нм фуллерит заметно превосходит лучший из применяемых в настоящее время RbAP. Отметим, что размещение в центре молекулы одного тяжелого атома, например, висмута, привело бы (в соответствии с (31) при $f_0=79$) к росту интенсивности отражения (111) в 7,1 раза.

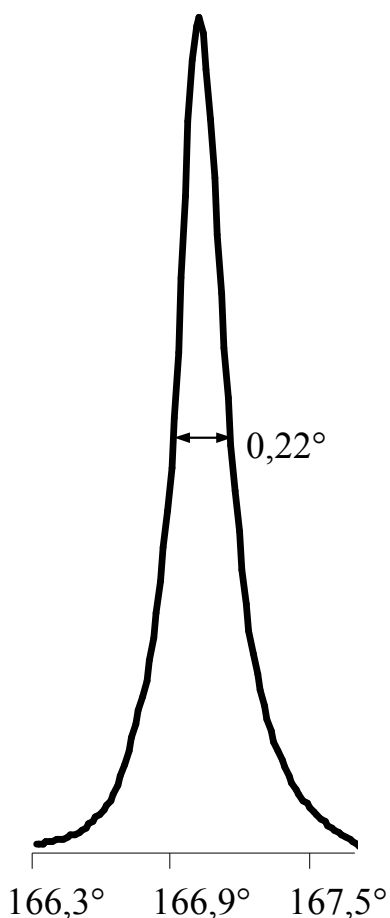
Таблица 3.2

Рассчитанные по кинематической теории, $R_{\text{кин}}$, и экспериментальные значения, $R_{\text{экс}}$, интегральных коэффициентов отражения монохроматоров в излучении Fe- K_α . Схема ($n, -n$) двухкристального спектрометра

Монохроматор	Графит (002)	LiF (002)	Фуллерит (111)	RbAP
$R_{\text{кин}} \times 10^4$, рад	43,6 [5]	7,20	3,45	0,6 [8]
$R_{\text{экс}} \times 10^4$, рад	25,9	5,3	2,4	0,5

3.3.2. Зависимость коэффициента отражения фуллерита от длины волны в диапазоне $\lambda = 0,154 \div 0,834$ нм

При проведении измерений эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60} , нам удалось установить, что эпитаксиальные пленки фуллерита C_{60} с ориентацией (111) имеют полуширину кривых качания $\omega = 0,22 \div 0,35^\circ$ (рис. 3.1) при освещении площади поверхности не менее 10 см^2 (в соответствии с разделом 2.3.1). Такая полуширина, по-видимому, является рекордной для монохроматоров на основе углерода [99] и позволяет надеяться на получение высококачественных рентгеновских спектров для элементов третьего периода.



Тем не менее, нам не удалось достичь теоретических значений пикового коэффициента отражения $R_{\text{пик}}$ в рабочем диапазоне длин волн (рис. 3.2). Экспериментальная зависимость пиковой интенсивности от длины волны рентгеновского излучения в диапазоне $0,154 \div 0,834$ нм описывается кинематической строчкой с поправкой на толщину пленки.

Рис. 3.1. Экспериментальная кривая качания эпитаксиальной пленки фуллерита C_{60}

Теоретически мы рассчитывали получить выигрыш в пиковых интенсивностях при применении фуллерита вплоть до Si включительно, однако экспериментальные значения показали занижение во всем интересующем нас диапазоне длин волн. Возможные причины занижения экспериментальных данных по отношению к теоретическим мы рассмотрим в разделе 3.3.3.

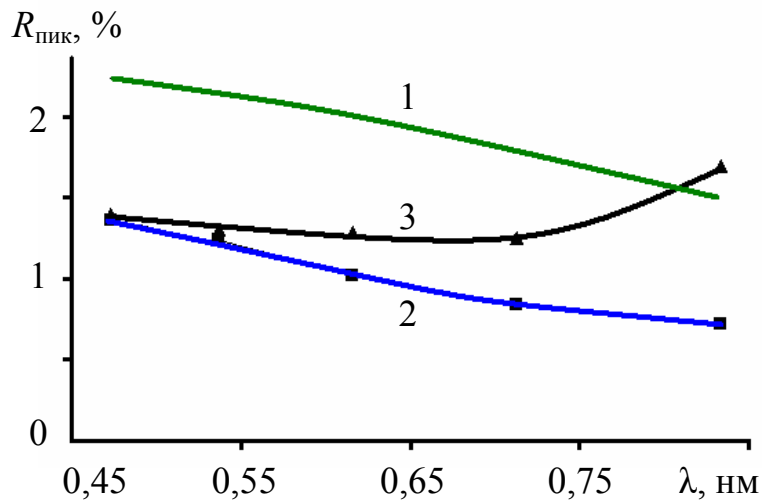


Рис.3.2. Зависимость пикового коэффициента отражения от длины волны. Монохроматор C₆₀: теоретическая - 1 и экспериментальная - 2. Монохроматор RbAP: экспериментальная - 3

3.3.3. Структурные причины занижения коэффициента отражения

Оценки показывают, что наблюдаемое занижение пикового коэффициента отражения может быть связано с изменением структурного множителя из-за насыщения кристаллической решетки фуллерита кислородом (и азотом) из воздуха. ГЦК -решетка, которую образуют молекулы фуллерита, содержит тетраэдрические пустоты радиусом $r_{\text{тетр}}=0,1125$ нм и октаэдрические пустоты $r_{\text{окт}}=0,206$ нм. Поскольку радиусы азота и кислорода примерно одинаковы, 0,089 и 0,088 нм соответственно [100], попадание изолированного атома наиболее вероятно в тетраэдрические пустоты, а в октаэдрические - может входить молекула газа. Если атомы газа занимают все тетраэдрические пустоты в ГЦК -решетке, то получаем решетку со структурным типом K6 (тип CaF₂), у которой величина $F(111)$ такая же, как для ГЦК решетки [96].

Молекулы кислорода в октаэдрических пустотах приводят к структурному типу K5, для которого $F_{111}^2 = 16(f_{C_{60}} - f_{O_2})^2 = 16(47,37 - 15,58)^2 = 16169,7$ т.е., интенсивность отражения (111) уменьшается в 2,2 раза. Таким образом, наблюдаемое экспериментально двукратное занижение интенсивности может быть обусловлено присутствием

молекулярного кислорода в октаэдрических пустотах. Для реализации такого эффекта достаточно иметь всего 4,3 % кислорода от массы пленки фуллерита.

Нами экспериментально обнаружено присутствие линии кислорода в спектрах флуоресценции пленок фуллерита (рис. 3.3).

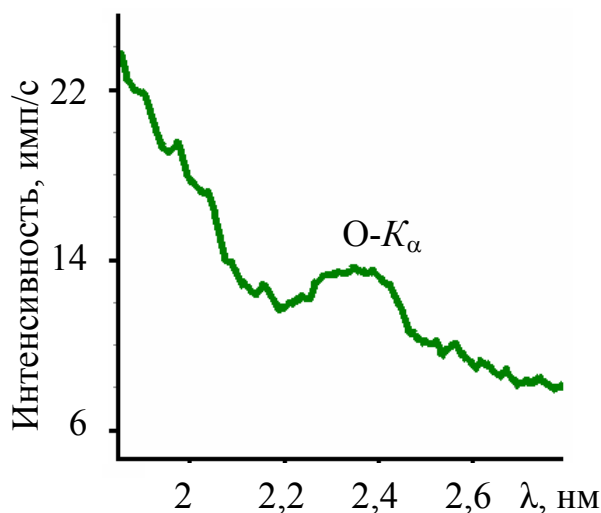


Рис. 3.3. Линия кислорода на рентгенофлуоресцентном спектре пленки фуллерита. По нашей оценке концентрация кислорода в пленке составляет 3,28%

3.3.4. Характеристики спектров рентгеновской флуоресценции, полученных с помощью фуллерита в диапазоне длин волн $0,4 \div 0,85$ нм

Ниже на (рис. 3.4) представлены экспериментальные спектры, полученные с помощью пленки фуллерита C_{60} и кристалла-анализатора RbAP. Спектры были сняты в одинаковой геометрии для образца алюминиевого сплава типа АК5М2, на вакуумном спектрометре.

Оценим качество спектров, полученных с помощью кристалла-анализатора RbAP и фуллерита C_{60} . Значения пиковой интенсивности соответствующих аналитических линий ($Si-K_{\alpha}$, $Al-K_{\alpha}$ и $Al-K_{\beta}$) в спектрах обоих кристаллов весьма близки, но полуширина линий различна.

Это означает, что спектральное разрешение, получаемое с помощью фуллерита, в 1,6 раз лучше, чем для RbAP. Фоновые характеристики обоих спектров в приведенном диапазоне пропорциональны пиковым интенсивностям, контрастности спектров практически одинаковы.

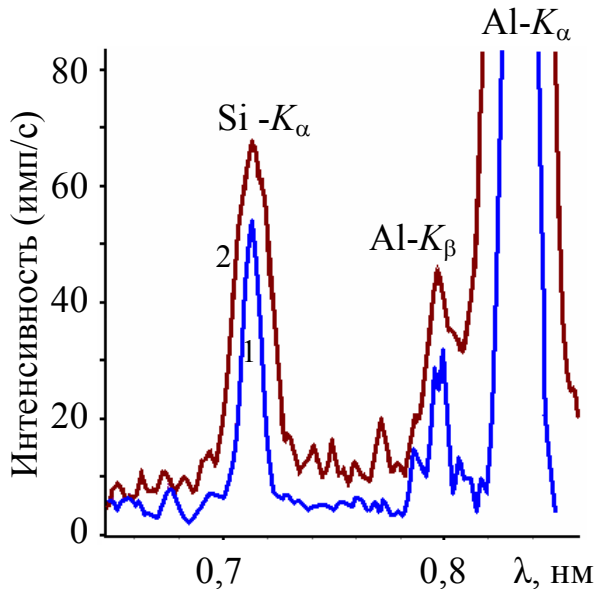


Рис. 3.4. Сравнение спектров алюминиевого сплава типа АК5М2, полученных с помощью пленки фуллерита (1) и кристалла RbAP (2) [97]

Таким образом, с помощью кристаллов фуллерита для элементов третьего периода уже сегодня можно получать спектры более высокого качества. На (рис. 3.5) приведены спектры сканирования чистых элементов, полученные от фуллерита, для диапазона $0,5 \div 1,1$ нм (наблюдается разделение линий K_α и K_β).

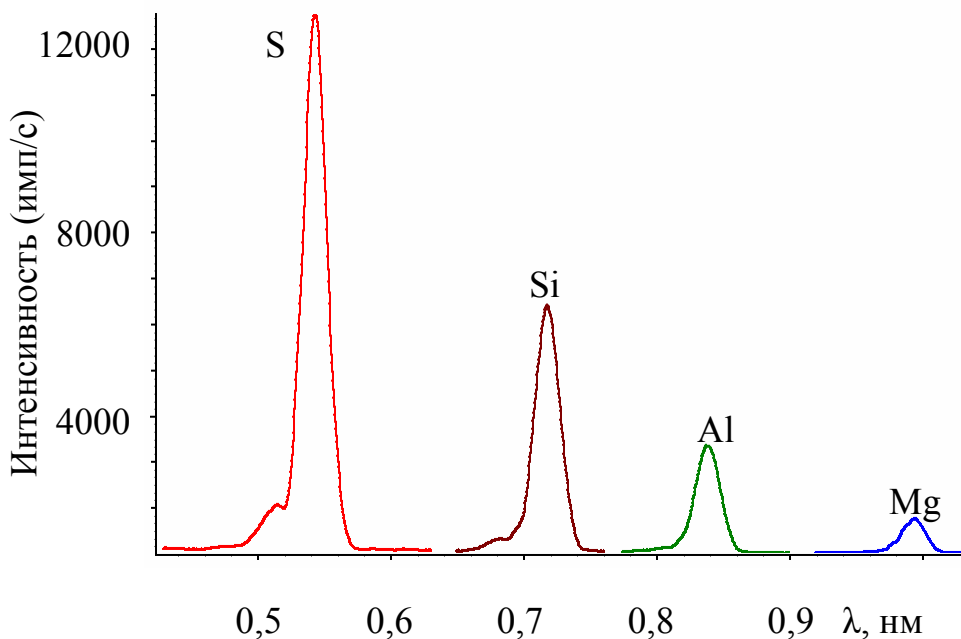


Рис. 3.5. Экспериментальные спектры 100% эталонов S, Si, Al, Mg, полученные на кристалле фуллерита

Фуллерит может занять достойное место среди монохроматоров рентгеновского излучения в диапазоне энергий $0,8 \div 3$ кэВ.

3.4. Короткопериодные рентгеновские зеркала Mo-B₄C

Свойства многослойных композиций определяются, в частности, структурой межслоевых границ раздела и структурным состоянием отдельных слоев. Для низкотемпературных процессов конденсации пленочных композиций кинетика формирования межслоевой шероховатости и межслоевое перемешивание зависят, в первую очередь, от энергии атомов. Магнетронное распыление – метод, широко используемый для приготовления многослойных композиций, – создает поток атомов с энергиями $\sim 1 \div 10$ эВ. Это приводит к тому, что на межслоевых границах в пленочных композициях могут формироваться химические соединения. Даже в случае, когда пленочная система состоит из термодинамически равновесных фаз, могут формироваться метастабильные соединения. Формирование перемешанных зон обычно негативно сказывается на служебных характеристиках многослойных покрытий. Проблема межслоевого взаимодействия особенно остро стоит при формировании композиций, в которых толщина каждого слоя составляет порядка одного нанометра, например, в рентгеновских зеркалах [101,102].

Для работы в определенной области длин волн необходимо подбирать оптимальные материалы для создания многослойных композиций. Розенблат [103] произвел компьютерный поиск хороших сочетаний, используя оптические константы Хенке и др. [104], и обнаружил, что сочетания материалов, при которых получается отражательная способность $R > 40\%$, теоретически доступны для любых длин волн в диапазоне $\lambda = 0,6 - 12,4$ нм. Выбор материала с большим атомным номером менее критичен, чем выбор материала прослойки.

Измеренное значение КПД многослойной системы может быть ниже теоретического по нескольким причинам:

- ошибки в толщине слоев;
- неопределенности оптических констант;

- загрязнения, особенно промежуточных слоев;
- качество границ.

Первым этапом выбора многослойной структуры является выбор прослойки, которая должна иметь наименьший возможный коэффициент поглощения для интересующего диапазона длин волн. Этот выбор весьма ограничен: только легкие элементы для длин волн выше K - или L -краев поглощения являются возможными кандидатами для мягкого рентгеновского диапазона. При более коротких длинах волн $\lambda \leq 2$ нм самые легкие материалы являются наиболее прозрачными, и лучшими материалами для прослоек в порядке возрастания коэффициента поглощения являются Be, В, В₄С, и С.

Химическая стабильность и качество границ лимитируют выбор материалов, и в настоящее время углерод и кремний являются наиболее широко используемыми материалами прослоек. Лучший партнер для определенного материала прослойки определяется путем поиска материала с наибольшим френелевским отражением на границе с выбранным материалом прослойки; если несколько материалов имеют аналогичные коэффициенты отражения, выбирается материал с наиболее низким коэффициентом поглощения.

Хорошие зеркала для диапазона длин волн $\lambda < 1,3$ нм еще не созданы. Требуется многослойные структуры с периодами $d < 1,5$ нм, границами с $\sigma < 0,2$ нм, чтобы получить отражательную способность, которая была бы в пределах половины теоретического значения. Хорошая отражательная способность может быть получена от многослойных структур с большими периодами. Для получения желаемой более короткой длины волны эти зеркала нужно наклонять.

3.4.1. Структурная схема объекта по данным об угловой зависимости коэффициента отражения

На малоугловых дифрактограммах многослойных рентгеновских зеркал с периодом d от 1,32 до 3,37 нм наблюдаются три-пять пиков, соответствующих брэгговским отражениям от периодической структуры (рис. 3.6).

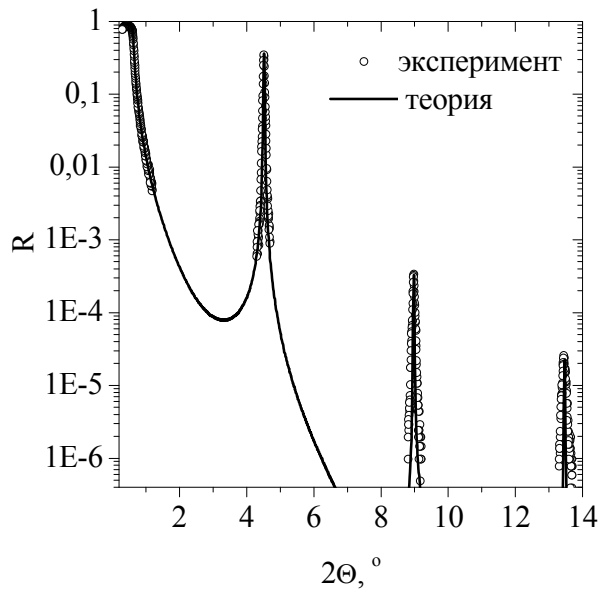


Рис. 3.6. Малоугловая рентгеновская дифрактограмма многослойного зеркала Mo-B₄C с периодом $d = 1,972$ нм. Сплошная линия – расчет по программе IMD [105]

Полуширина этих пиков с ростом порядка отражения практически не меняется, что свидетельствует о постоянстве периода структуры в облучаемом объеме.

3.4.2. Зависимость коэффициента отражения многослойного зеркала от величины периода. Выбор оптимального периода для диапазона $\lambda = 0,4 \div 1,2$ нм

При съемках в мягких излучениях обнаружено резкое падение коэффициента отражения с уменьшением периода зеркала (рис. 3.7). Это падение тем сильнее, чем больше длина волны применяемого излучения. Так, для Si-K_α ($\lambda = 0,473$ нм) при изменении периода от 3,37 до 1,32 нм коэффициент отражения уменьшается в 7 раз, а для Na-K_α - в 15 раз.

Моделирование малоугловых дифрактограмм с помощью программы IMD [105] позволило установить, что структурной причиной такого уменьшения коэффициента отражения является шероховатость межслоевых границ. Подгонка теоретических и экспериментальных дифрактограмм позволила установить, что шероховатость межслоевых границ у всех многослойных зеркал примерно одинакова и составляет $\sigma \approx 0,29 \div 0,3$ нм.

Параметры теоретической модели (толщины слоев, их плотность и шероховатость межслоевых границ), полученные подгонкой малоугловых дифрактограмм для $\text{Cu-K}\alpha$, были использованы для расчетов дифрактограмм в мягком рентгеновском излучении. Хорошее совпадение

экспериментальных и расчетных кривых (рис. 3.7) подтверждает правильность выбранной модели, а ход зависимости коэффициента отражения R от периода зеркала для λ от 0,47 до 1,19 нм соответствует $R \sim \exp\left(-\frac{\pi\sigma^2}{d^2}\right)$.

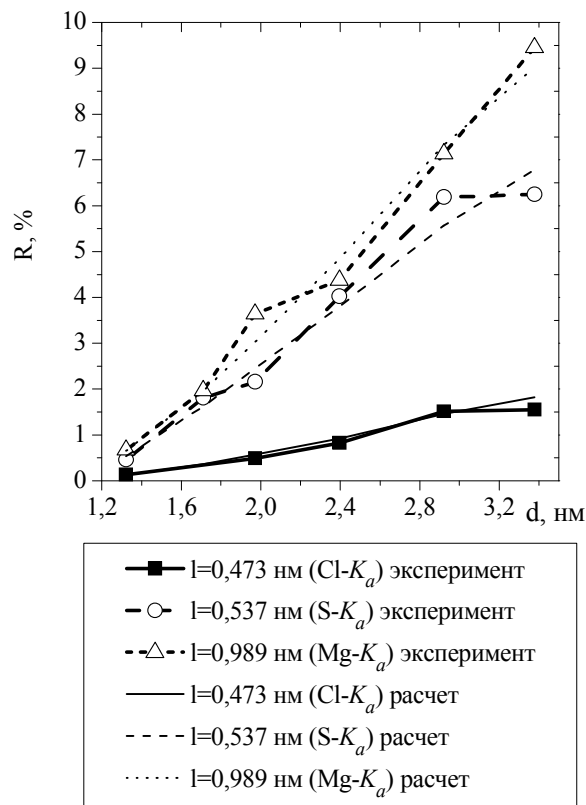


Рис. 3.7. Зависимость коэффициента отражения зеркала $\text{Mo-B}_4\text{C}$ от величины периода для излучений с различной длиной волны [106]

3.4.3. Характеристики рентгеновских спектров, полученных с помощью зеркал $\text{Mo-B}_4\text{C}$

Короткопериодные зеркала $\text{Mo-B}_4\text{C}$ дают, по сравнению с RbAP , существенный выигрыш в интенсивности спектральных линий при $d > 1,7$ нм

(рис. 3.8). Спектры получаются приемлемого качества с уверенным разделением линий кремния, алюминия и магния. Для практического применения в сканирующих приборах оптимальным является диапазон $d = 2,4 \div 2,9$ нм, однако в этом случае для улучшения спектрального разрешения приходится уменьшать угловую расходимость пучка в рентгенооптической схеме. На рис. 3.8 видно, что с помощью зеркала с $d = 2,92$ нм при должной коллимации удастся получать спектры более высокого качества: интенсивность выше и лучше спектральное разрешение, чем при $d = 1,71$ нм.

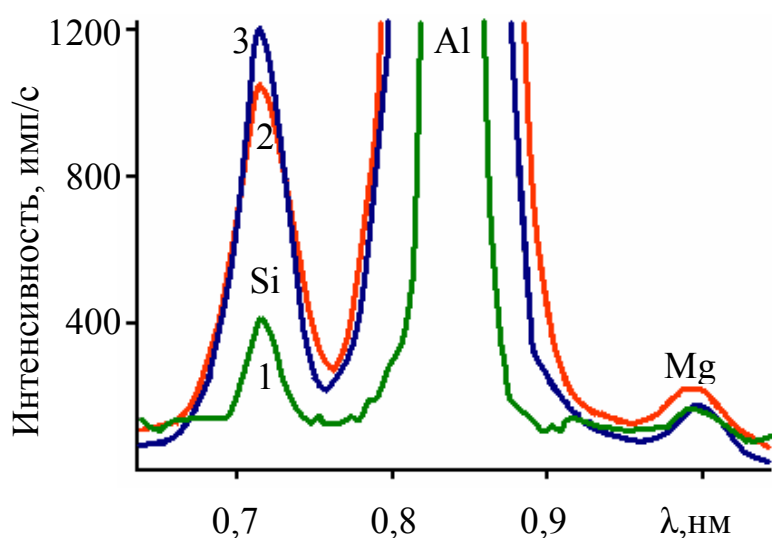


Рис. 3.8. Фрагмент рентгеновского спектра алюминиевого сплава АК5М2, полученный с помощью кристаллоанализаторов: 1 – RbAP; 2 – многослойного зеркала Mo-B₄C, $d = 1,71$ нм; 3 – многослойного зеркала Mo-B₄C, $d = 2,92$ нм

3.5. Экспериментальный спектр чистого углерода, углерода в стали и анализ контрастности линии C-K_α

В современной промышленности наиболее широко используются материалы на основе железо-углеродистых сплавов: стали и чугуны. Углерод является жестко контролируемой примесью, например, изменение концентрации углерода на 0,05% дает различие в марке сталей. Для определения углерода в сталях применяются трудоемкие и энергоемкие методы анализа, требующие существенных финансовых или временных затрат. Поэтому применение рентгеновских методов анализа для

определения концентрации углерода позволит существенно ускорить время анализа и, что немаловажно, удешевить анализ. Разработка рентгеновской аппаратуры для определения легких излучений уже реализуются в некоторых приборах крупных производителей.

В разделе 1.1.5 мы рассмотрели результаты измерения углерода на новом приборе Simultix 12 фирмы Rigaku, в котором при мощности первичного излучения 4 кВт удалось добиться хорошего соотношения фона к концентрационной чувствительности.

В данной работе опробована возможность измерения содержания углерода в сталях на портативной рентгеноспектральной аппаратуре за счет улучшения фоновых характеристик прибора.

Объектом исследования служили Государственные стандартные образцы низколегированной стали серии 127. Диапазон изменения массовой доли углерода от 0,03 до 4,02%. Чтобы избежать влияния поверхностного рельефа (риск от заточного станка), каждый образец устанавливали строго по меткам, ориентируя риски вдоль проекции регистрируемого пучка флуоресцентного излучения на поверхность образца. Для обеспечения пропускания длинноволновых излучений мы использовали вакуумный спектрометр с термостабилизированным проточно-пропорциональным счетчиком. Счетчик комплектовался окном фирмы Moxtek [94] толщиной 0,65 мкм, или окном полипропилена 2,4 мкм с металлизацией алюминием и поддержкой из кевлара с пропусканием 75%. Источником первичного излучения служила модернизированная нами рентгеновская трубка на основе стандартной БС-21 (НПО «Светлана», С.-Петербург) [83] с анодом прострельного типа из серебра. Мощность трубки составляла 15 Вт. В качестве кристаллов-анализаторов использовались многослойные зеркала Со-С, период зеркал варьировался в диапазоне $d = 4,4 \div 8,1$ нм. Применялась модифицированная схема Брэгга-Соллера. Угловая расходимость коллиматора в дифрагированном пучке подбиралась экспериментально в зависимости от периода многослойного рентгеновского зеркала.

Все модификации и измерения проводились на базе серийного сканирующего рентгеновского спектрометра «СПРУТ» (производства АО «Укррентген», г. Харьков) [89].

3.5.1. Рентгеновские зеркала Co-C для рентгенфлуоресцентного анализа углерода в материалах

В связи с тем, что приоритетной задачей для черной металлургии является определение углерода, возникает необходимость подбора эффективного рентгеновского зеркала в области 4,47 нм.

Поскольку в диапазоне $4,4 < \lambda < 6,7$ нм углерод обладает минимальным поглощением по сравнению с другими материалами, зеркала на его основе должны быть наиболее эффективны. В качестве легкого компонента зеркала выбран углерод. Для тяжелого компонента требования не столь критичны. Оптимальной, с точки зрения отражательной способности, парой к углероду, является ряд переходных металлов - Co, Fe, Ni, Cr и др. Теоретическая отражательная способность зеркал Co-C для данного случая максимальна, что обуславливает повышенный интерес к этой системе [107,108].

Проблему выбора оптимальной пары материалов нельзя считать решенной до тех пор, пока не проведено комплексное исследование структуры и свойств рентгенооптической композиции. Рентгеновские зеркала получают магнетронным распылением [101,102,109,110]. Проверка качества зеркала в жестких излучениях осуществляется методом малоугловой рентгеновской дифракции. После этого проводится исследование в мягкой рентгеновской области. Нами были исследованы зеркала Co-C и Ni-C с одинаковыми периодами в диапазоне излучений $0,6 \div 5$ нм. Существенных различий между зеркалами не выявлено. Для проверки рентгеновских зеркал Co-C в процессе изготовления и отжига производились неоднократные измерения зеркал в мягкой области на излучениях элементов F, O, C.

Оценим возможности определения углерода в железоуглеродистых сплавах, для этого проведем изучение спектров сканирования образцов чугуна и стали (рис. 3.9). Представленные спектры были получены с использованием окна из полипропилена 2,4 мкм с металлизацией алюминием и поддержкой из кевлара после оптимизации схемы для регистрации излучения углерода.

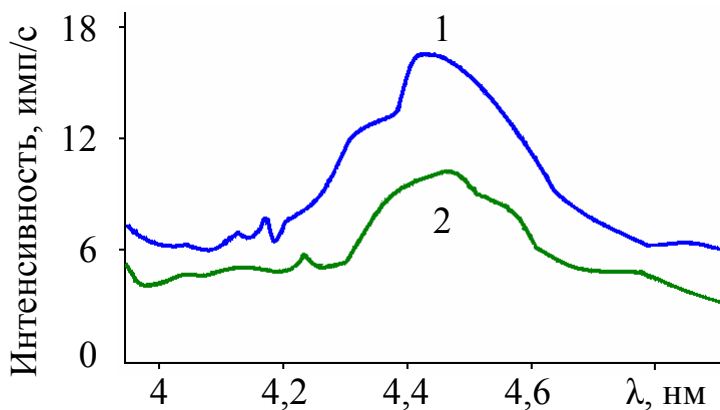


Рис. 3.9. Различие в интенсивности линии $C-K_{\alpha}$ в спектре чугуна (4,02 % мас углерода), (кривая 1) и углеродистой стали 127 с содержанием углерода 1,6 % мас (кривая 2). Спектры получены с помощью многослойного зеркала Co-C с периодом $d = 4,4$ нм [111]

В спектрах сканирования чугуна и стали уверенно выявляется пик углерода – линия $C-K_{\alpha}$.

3.5.2. Оптимизация периода зеркала при анализе на углерод. Характеристики спектров углеродистой стали в диапазоне длин волн $\lambda = 3 \div 6$ нм

Для улучшения фоновых характеристик прибора мы вдвое увеличили спектральное разрешение за счет применения зеркала с периодом $d = 4,4$ нм и двух соллеровских коллиматоров, рассчитанных на получение полуширины линии углерода $\Delta\lambda = 0,257$ нм. При этом угловая расходимость коллиматора в дифрагированном пучке была в 3,5 раза меньше, чем в первичном. Экспериментальное значение полуширины, полученное в этой схеме,

составило $\Delta\lambda=0,279$ нм. Несмотря на падение пиковой интенсивности примерно в 1,6 раза, удалось в четыре с лишним раза снизить фон (рис.3.10).

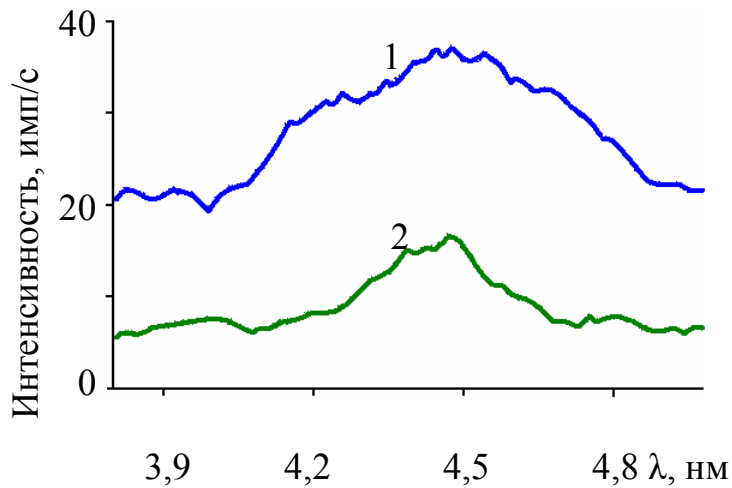


Рис. 3.10. Линия $C-K_{\alpha}$ в спектре сканирования стандартного образца чугуна ЧгЗв с содержанием углерода 4,02 % мас. Спектр получен с помощью многослойного зеркала Со-С с периодом $d = 8,1$ нм (кривая 1) и $d = 4,4$ нм (кривая 2) [111]

В этой схеме даже по спектрам сканирования отчетливо наблюдается различие в интенсивности линии $C-K_{\alpha}$ для стали (кривая 2) и чугуна (кривая 1), которое с более высокой точностью может быть измерено методом градуировочной функции.

3.5.3. Измерение массовой доли углерода в стали методом калибровки по интенсивности. Норма точности и предел обнаружения

Из приведенных на рис. 3.9 спектров сканирования становится понятным, что для работы со слабыми сигналами необходимы съемки с накоплением достаточного числа импульсов, и построение калибровочных графиков для определения концентрации углерода в сталях и чугунах.

При работе с большими сигналами, которые получаются при использовании зеркала Со-С с периодом $d = 8,1$ нм следовало ожидать лучших характеристик при построении калибровочного графика, однако большой уровень фонового сигнала существенно ухудшает аналитические характеристики измерений (рис. 3.11).

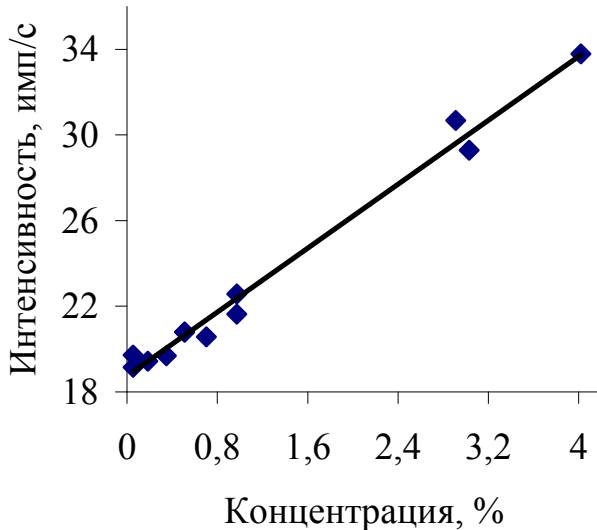


Рис. 3.11. Экспериментальная градуировочная функция для измерения углерода в сталях и чугунах. Спектр получен с помощью многослойного зеркала Со-С с периодом $d = 8,1$ нм

На рис. 3.12 представлен калибровочный график, полученный после оптимизации рентгенооптической схемы по линии $C-K_{\alpha}$. Хотя концентрационная чувствительность градуировочной функции уменьшается до $1,7$ имп/с·%, снижение фона до 4 имп/с обеспечивает возможность измерений углерода в сталях, начиная с $0,2\%$. Величина стандартного отклонения для этой градуировочной функции составила $s = 0,041$ % мас, что определяет значение минимально возможной ошибки измерений.

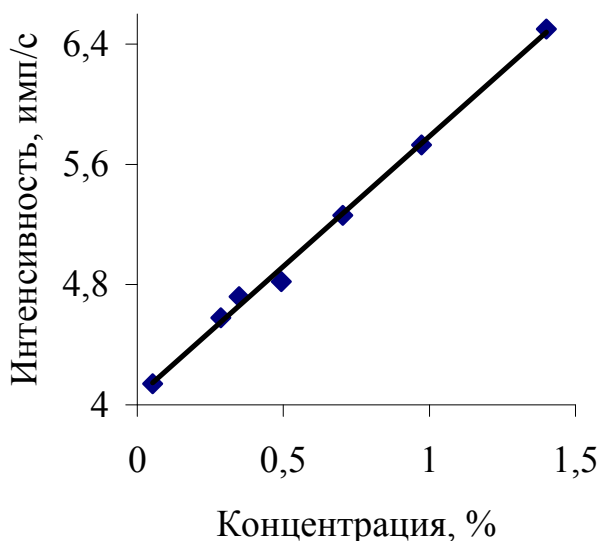


Рис. 3.12. Экспериментальная градуировочная функция для измерения углерода в сталях. Спектр получен с помощью многослойного зеркала Со-С с периодом $d = 4,4$ нм с оптимизацией рентгенооптической схемы по контрастности линии $C-K_{\alpha}$

Абсолютная погрешность измерения образца: $\Delta = \sqrt{s^2 + \left(\frac{\Delta I}{m}\right)^2}$, где ΔI – погрешность измерения скорости счета, m – концентрационная чувствительность. Полагая, что при низкой скорости счета величина ΔI в

основном обусловлена импульс-статистической ошибкой, с содержанием углерода 0,55 % мас ($I \approx 5$ имп/с, рис. 3.12) за время $\tau=400$ с. Оказывается, что при $m=1,7$ имп/с·% и $\Delta I = \frac{1}{\sqrt{I \cdot \tau}} \cdot I = 0,11$ имп/с величина погрешности достигает $\Delta = 0,077$ % мас.

Полученные на данном графике результаты измерений сравнимы с данными для спектрометра “Simultix12” фирмы Rigaku (см. рис. 1.4) по соотношению фонового сигнала к приросту сигнала на 1% изменения концентрации. Из графика приведенного на рис. 3.12 оно составляет $4/1,7=2,35$ (по данным Rigaku $\approx 2,5$).

Оптимизированное по углу зеркало Co-C с периодом $d = 4,4$ нм наряду с малым фоновым сигналом дает пиковое значение интенсивности 210 имп/с, на образце чистого углерода (рис. 3.13 кривая 1). Полученные данные были сняты на спектрометре, укомплектованном окном 2,4 мкм с односторонней металлизацией алюминием (2006 год).

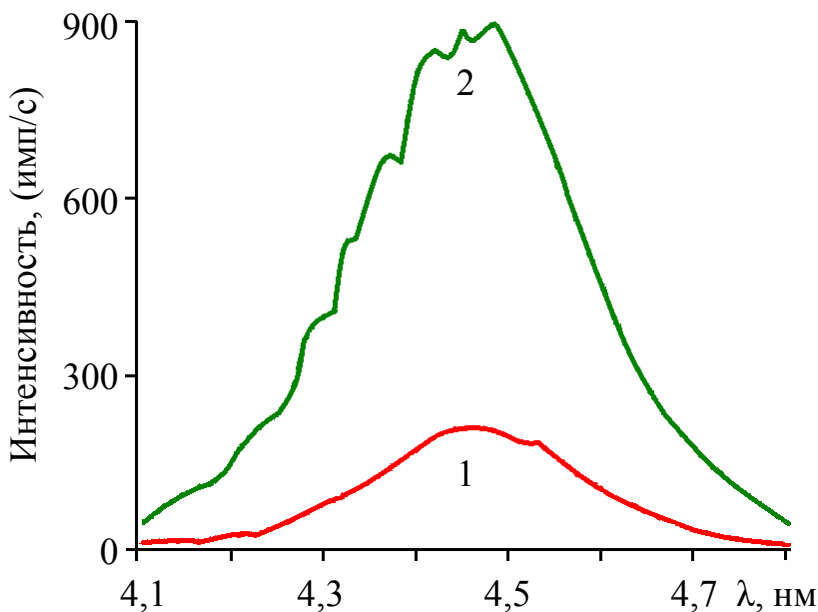


Рис. 3.13. Спектры сканирования чистого (100%) углерода, полученные при замене окна детектора: 1 - окно 2,4 мкм с металлизацией алюминием; 2 - окно ProLine10 фирмы Moxtek

После замены окна счетчика окном ProLine10 фирмы Moxtek, мы получили пиковую интенсивность на уровне 900 имп/сек (рис. 3.13 кривая 2), что существенно улучшило характеристики калибровочного графика углерода (рис. 3.14).

Соотношение фонового сигнала к приросту сигнала на 1% изменения концентрации в соответствии с этим графиком составляет $14/9 = 1,89$. Полученные характеристики калибровочных графиков позволяют комплектовать спектрометры методиками определения углерода в чугунах и сталях с минимальным пределом определения по углероду на уровне 0,1%.

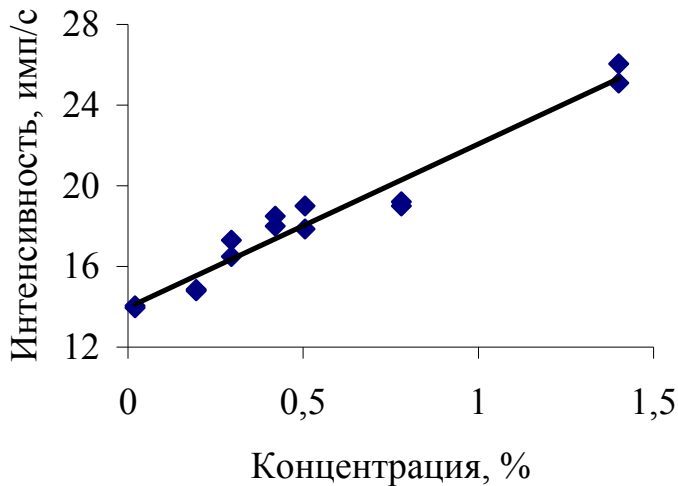


Рис. 3.14. Экспериментальная градуировочная функция для измерения углерода в сталях, полученная с применением зеркала Co-C с периодом $d = 4,4$ нм, окном ProLine10 фирмы Mohtek и оптимизацией рентгенооптической схемы по контрастности линии $C-K_{\alpha}$

3.6. Выводы

1. На базе серийного малогабаритного спектрометра «Спрут» (Украина) создана модернизированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера. Схема обеспечивает приемлемое спектральное разрешение и позволяет работать в диапазоне углов $3^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$. С применением светосильных кристаллов анализаторов: графит и Mo-B₄C, которые заменили используемые ранее LiF и RbAP, интенсивность аналитических линий увеличилась в 3÷4 раза.

2. На основе кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей выведен критерий выбора материалов для создания кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения. Проведены теоретические расчеты однокомпонентных и бинарных систем. Материалы сгруппированы по принципу их применимости в качестве монохроматоров в нескольких важнейших диапазонах рентгеновских спектров:

1) 0,04÷0,4 нм, где расположены линии элементов от K(№19) до U(№92);

2) 0,4÷1,2 нм, где расположены линии элементов от Na(№11) до Cl(№17) – третья строчка таблицы Менделеева;

3) 1,2÷7 нм, где расположены линии элементов от B(№5) до F(№9) – вторая строчка таблицы Менделеева.

Из доступных материалов (для анализа элементов третьего периода таблицы Менделеева) наиболее перспективным является фуллерит.

3. Исследовано совершенство структуры эпитаксиальных слоев фуллерита C₆₀ в излучении Fe-K_α и спектральные характеристики в диапазоне длин волн 0,4÷0,72 нм. Наблюдаемое занижение пикового коэффициента отражения обусловлено наличием кислорода в пленке фуллерита C₆₀.

4. Проведены измерения коэффициентов отражения короткопериодных рентгеновских зеркал Mo-B₄C в диапазоне длин волн 0,4÷1,19 нм.

Обнаружено резкое падение коэффициента отражения с уменьшением периода зеркала

5. Проведены измерения содержания углерода в низколегированных сталях на портативном рентгенофлуоресцентном спектрометре после оптимизации рентгенооптической схемы по фоновому сигналу. Получено соотношение концентрационной чувствительности к фоновому сигналу в полтора раза выше чем в работе [111].

Материалы, изложенные в разделе 3, опубликованы в работах [80, 97, 106, 111], доклады на конференциях [112, 113, 114].

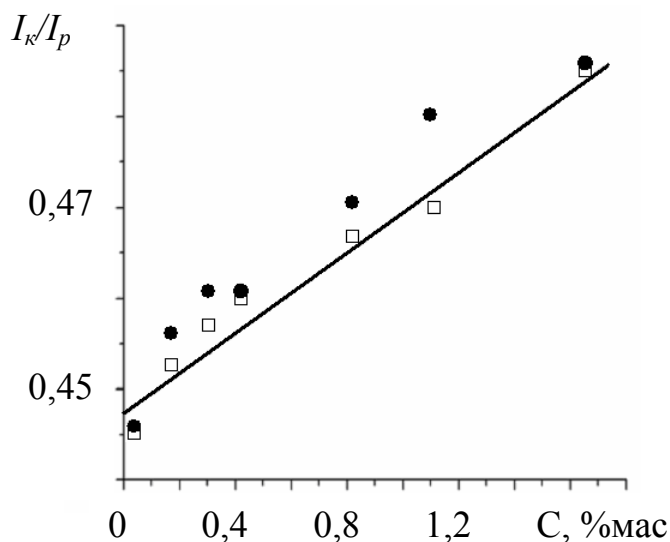
РАЗДЕЛ 4

РЕНТГЕНОВСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В МАТЕРИАЛАХ, ОСНОВАННЫЙ НА ЭФФЕКТЕ КОМПТОНА

В классических работах, посвященных изучению эффекта Комптона, было показано, что соотношение интенсивностей комптоновского (некогерентного) и рэлеевского (когерентного) пиков резко возрастает с уменьшением атомного номера рассеивателя [64,115]. Такой ход зависимости дает принципиальную возможность количественного определения элементов с малым атомным номером вплоть до гелия и водорода.

4.1. Метод градуировочной функции по соотношению комптоновского и рэлеевского пиков

В соответствии с [86], основная трудность измерения комптоновского рассеяния в твердых телах связана с наложением брэгговских отражений материала пробы на рэлеевский и комптоновский пик. Предложенная в п.2.2. схема с флуоресцентным анодом позволила полностью исключить как фон рассеянного сплошного спектра (рис. 2.8) так и гармоники высших порядков отражения, свойственные спектрам, снятым в схеме с монохроматизированным первичным пучком. В результате удалось получить



калибровочные графики соотношения комптоновского и рэлеевского пиков для систем Fe-C (рис. 4.1) и Ti-H (рис. 4.2).

Рис. 4.1. Калибровочный график соотношения комптоновского и рэлеевского пиков для системы Fe-C

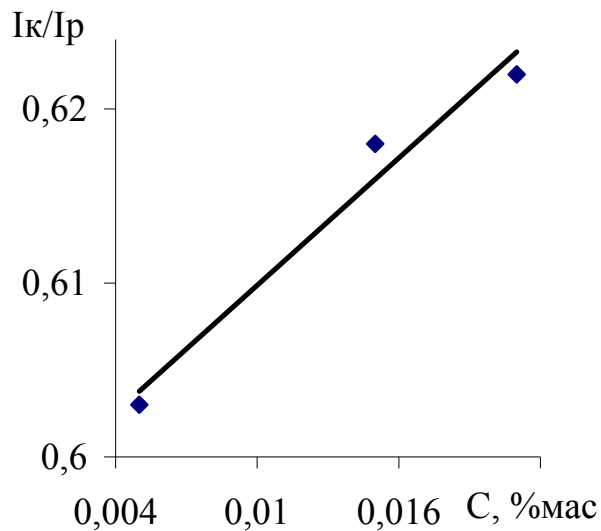


Рис. 4.2. Калибровочный график соотношения комптоновского и рэлеевского пиков для системы Ti-H

Для системы Fe-C величина концентрационной чувствительности составила 4,8 % на 1 % мас, что вполне достаточно для измерения углерода с точностью 0,05 % мас.

Однако необходимость введения поправки, учитывающей влияние кремния на соотношение пиков I_k/I_p , требует независимого определения концентрации этого элемента другим методом. В итоге затрудняется определение точности при измерении углерода.

Важным преимуществом комптоновского метода определения углерода в стали является большая глубина ($\sim 0,1 \div 1$ мм) информационного слоя и отсутствие серьезных требований к подготовке поверхности.

Большое прикладное значение может иметь комптоновский метод определения водорода в металлах. Из рис. 4.2 видно, что водород в титане можно измерять вплоть до 0,005 % мас.

4.2. Смещение комптоновского пика при измерении содержания углерода в стали. Эффект Комптона на связанных электронах

Для изучения эффекта Комптона в сталях была исследована серия ГСО низколегированных сталей (табл. 4.1).

Спектрометр, оснащенный двумя коллиматорами Соллера и кристаллом-анализатором LiF(200), обеспечивал угловую расходимость $0,18^\circ$ в брэгговской плоскости при площади поперечного сечения регистрируемого

пучка $2 \times 14 \text{ мм}^2$. При мощности рентгеновской трубки 21Вт (49 кВ, 0,43 мА) на угле рассеяния $2\varphi = 129,2^\circ$ для стали скорость счета на комптоновском пике была не менее 13 имп/с при фоне не более 2 имп/с. Регистрацию рэлеевского и комптоновского пиков проводили путем сканирования с шагом $\Delta\lambda=0,0001 \text{ нм}$ с набором импульсов в течение 20 с в каждой точке измерения. Положения пиков определяли способом медиан [98].

Для всех исследованных образцов положение и полуширина рэлеевского пика от Nb- K_α были практически одинаковы и составляли, соответственно, $\lambda=0,0748 \text{ нм}$ и $\Delta\lambda=0,0015 \text{ нм}$. Полуширина комптоновского пика оставалась в диапазоне $\Delta\lambda=0,0027 \div 0,0029 \text{ нм}$, и никакого закономерного ее изменения с увеличением содержания углерода обнаружить не удалось.

Тем не менее, выявлен эффект смещения положения комптоновского пика в сторону меньших длин волн (рис. 4.3), которое монотонно изменяется с увеличением содержания углерода в стали (табл. 4.1).

Приняв за начало отсчета положение комптоновского пика в образце с минимальным содержанием углерода, мы вычислили в энергетических единицах смещение этого пика для стали с разным содержанием углерода (табл. 4.1). Оказалось, что максимальное смещение (около 70 эВ) близко к значениям энергии связи наружных подоболочек M_1 , M_2 и M_3 свободного атома железа, соответственно составляющих 98, 61 и 59 эВ [116].

Только электроны этих подоболочек дают основной вклад в комптоновское рассеяние, а вклад следующей оболочки L_3 с энергией связи 713 эВ не превышает одного процента по оценке в соответствии с [12]. Введение углерода в железо приводит к образованию целого комплекса термодинамически стабильных твердых растворов и фаз с соответствующим увеличением энергии связи электронов на наружных оболочках атомов железа. По-видимому, это увеличение и проявляется в наблюдаемом нами смещении комптоновского пика.

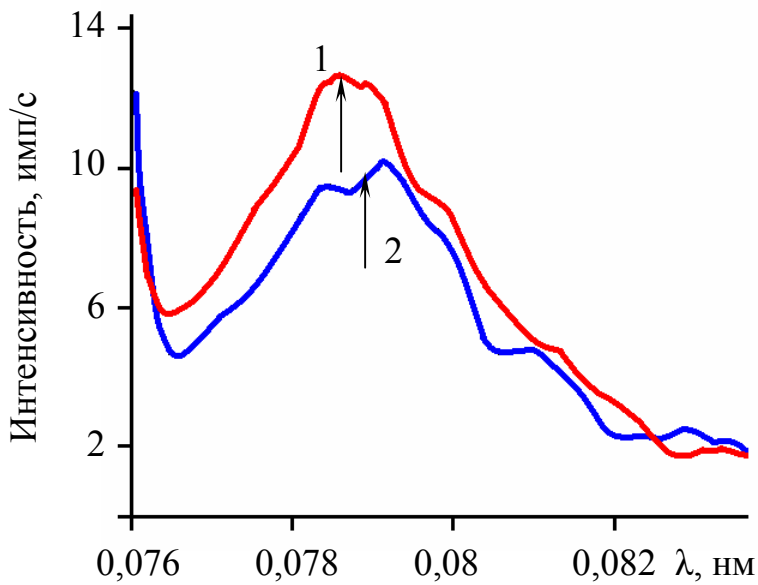


Рис. 4.3. Смещение комптоновского пика с увеличением содержания углерода в стали. 1 – ГСО 154-7 1,1 % мас, 2 – ГСО 154-1 0,42 % мас. Сглаживание проведено по пяти точкам. Стрелками указано положение максимума, найденное способом медиан [84]

Таблица 4.1.

Положение максимума комптоновского пика, λ_{\max} , и его энергетическое смещение ΔE , эВ, для стандартных образцов низколегированных сталей серии 154 с различным содержанием углерода, С, % мас

№ образца	С, % мас	λ_{\max} , Å	ΔE , эВ
154-4	0,03	0,7900	0
154-1	0,42	0,7885	30
154-2	0,82	0,7882	36
154-7	1,1	0,7865	70

4.3. Выводы

1. Создана экспериментальная установка для исследования некогерентного рассеяния.

2. Реализованы измерения содержания легких элементов методом калибровки по соотношению пиков некогерентного рассеяния к когерентному. Недостатком метода является необходимость введения поправки, в соотношение пиков I_k/I_p , что требует независимого определения концентрации остальных элементов другими методами. Важным преимуществом комптоновского метода является большая глубина ($\sim 0,1 \div 1$ мм) информационного слоя и отсутствие серьезных требований к подготовке поверхности.

3. Выявлено монотонное смещение на 70 эВ комптоновского пика стали при увеличении содержания углерода от 0,03 до 1,1% мас.

Материалы, изложенные в разделе 4, опубликованы в работе [84], доклад на конференции [117].

РАЗДЕЛ 5
ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕРНИЗИРОВАННОГО СПЕКТРОМЕТРА «СПРУТ»
И КОМПТОНОВСКОГО МОДУЛЯ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ МЕТОДИК
АНАЛИЗА ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

5.1. Возможности анализа фтора, кислорода, азота, углерода и бора

Как известно, легкие элементы широко распространены в природе. Велико значение их и в промышленности, многие отрасли связаны с переработкой и использованием перечисленных элементов и их соединений. Таким образом, проблема быстрого и точного анализа различных объектов на эти элементы очень актуальна [118]. Однако существуют и определенные трудности при анализе этих элементов [6,119].

Благодаря новым конструкциям окон и оптимизации других рабочих узлов спектрометра был расширен диапазон регистрации излучений легких элементов вплоть до бора (рис. 5.1). Возможность измерения этих элементов рентгеновскими методами существенно расширяет область применения рентгенфлуоресцентных спектрометров. Особенно актуальна возможность определения массовой доли углерода и кислорода в бинарных соединениях.

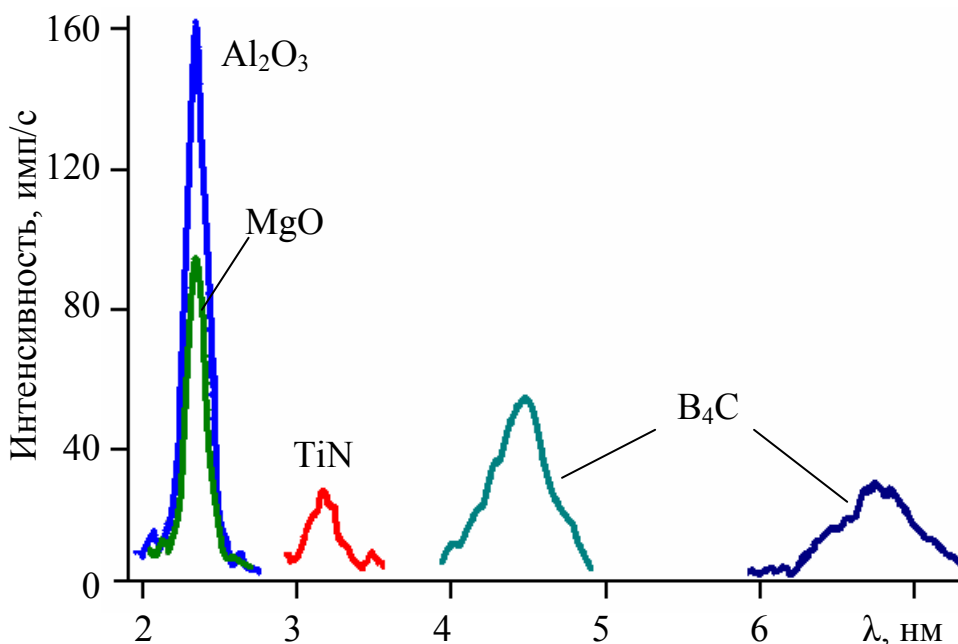


Рис. 5.1.
Спектры легких элементов некоторых бинарных соединений

Из кривой пропускания окна счетчика (рис. 2.12) следует, что наиболее сложно регистрировать линию азота. На (рис. 5.2) приведены спектры сканирования бинарных соединений, содержащих азот. Наблюдаются изменения профиля линий и фоновых характеристик для различных систем.

Поэтому невозможно достоверно расшифровывать спектры соединений, содержащих азот, по существующей программе «неизвестный образец» (расчет по методу фундаментальных параметров [120]). Однако модернизация и расширение возможностей спектрометра для области легких элементов приоритетно были направлены на определение углерода, что является наиболее востребованным в металлургии.

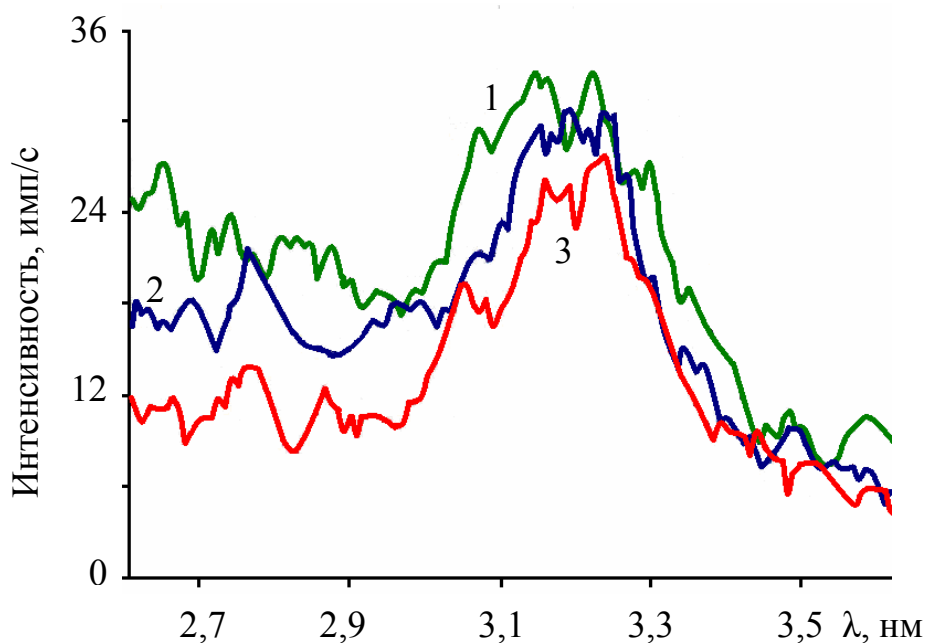


Рис. 5.2. Форма линии азота в различных химических соединениях:

- 1- BN;
- 2- Si_3N_4 ;
- 3- AlN

Добившись скорости счета более 600 имп/с на линии спектра чистого углерода, мы получили возможность уверенной регистрации спектральной линии углерода в различных химических соединениях. На (рис. 5.3) приведены спектры сканирования карбидов TiC, FeTiC, FeZrC, и FeWC, линия C- K_α . Измерения проведены на порошковых образцах, при одинаковой пробоподготовке и соответственно, что чем тяжелее основа, тем меньше пиковая интенсивность углерода.

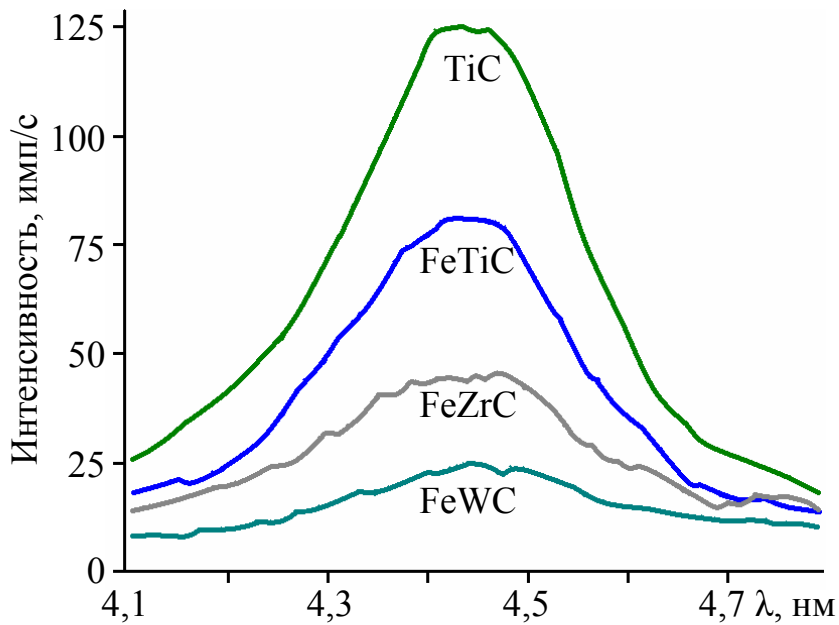


Рис. 5.3. Спектры сканирования карбидов TiC, FeTiC, FeZrC, и FeWC, линия C- K_{α}

5.2. Специфика методики «неизвестный образец» при анализе многокомпонентных систем, содержащих углерод, азот, кислород и фтор. Возможности анализа покрытий

В работе [121] мы столкнулись с необходимостью определения состава сложного материала (пористых стеклокристаллических материалов). Для расчета химического состава необходимо обладать более полной информацией о всех химических элементах в пробе. Отсутствие на тот момент возможности измерять элементы второй строчки таблицы Менделеева (от В до F), не давало возможности корректного расчета исследуемого состава. Оценочный расчет был проведен после проведения фазового состава путем введения расчетных значений легких элементов. Для решения задач подобного класса возникла необходимость расширения возможностей рентгеновской аппаратуры в область более легких элементов.

Увеличив диапазон определяемых элементов, мы расширили области применения спектрометра, но при этом существенно усложнилась работа по расшифровке спектра. На рис. 5.4 приведен спектр сканирования шлаков цветной металлургии снятый в области легких элементов.

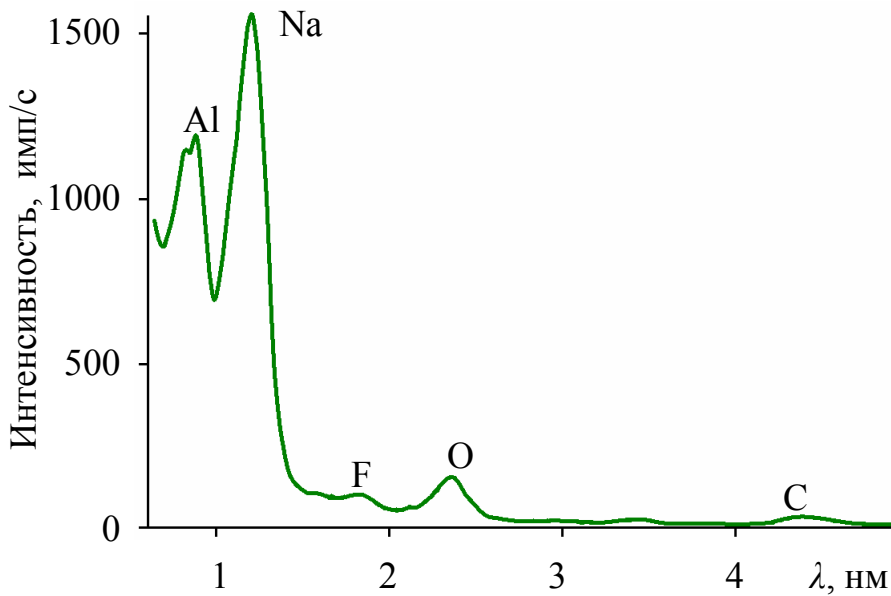


Рис. 5.4. Спектр сканирования шлака цветной металлургии

Принимая во внимание то, что сканирующих спектрометров работающих в области легких элементов мало, мы сталкиваемся с задачами по стыковке имеющихся методик расшифровки рентгенограмм в жесткой области спектра и в длинноволновой области, что не всегда получается корректно. Возрастают требования к подготовке поверхности анализируемых образцов. Поэтому возникает необходимость разрабатывать методики не только проведения анализа для различных соединений, но и подготовки образцов.

Существенным преимуществом расширения диапазона определения спектрометра является возможность регистрации L – серий ряда металлов, от меди до скандия. Особенно это актуально для изучения тонких покрытий и контроля их толщины.

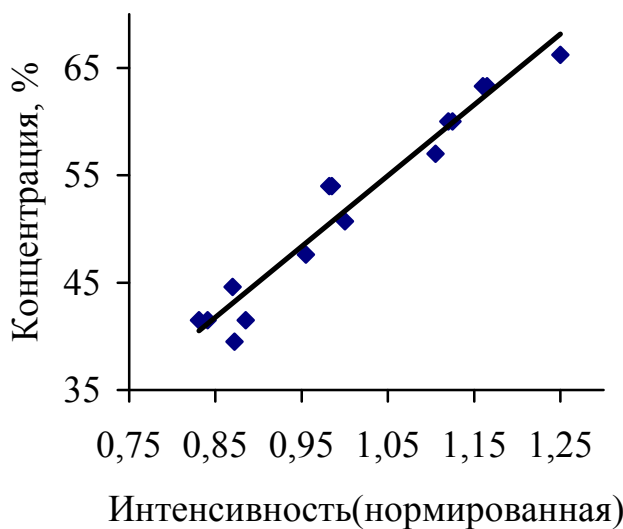
5.3. Измерение порошковых проб Al-O по соотношению линий металла и кислорода

Измерение оксидов металлов традиционно производится по калибровочным графикам металла, а количество кислорода получают расчетным путем. Для решения задач по определению количества кислорода

в оксидах металлов этого недостаточно. Пробы могут содержать неконтролируемые примеси. Например если, в ходе разработки карьера изменился состав породы, или просто проведено ошибочное измерение, это приведет к неправильным результатам. Ошибка в измеряемом элементе ведет к ошибке в расчетном.

Ниже приведены графики концентрационных зависимостей интенсивности оксидной системы Al-O.

Образцы для построения этих зависимостей были получены смешиванием порошков Al и Al-O. Построив калибровочный график по Al- K_{α} (рис. 5.5), видим что две точки 54% и 39,5%, выпадают из графика. Без



контроля кислорода необходимо или исключать точки из графика, или изменять им значение концентрации для получения определенной зависимости калибровочного графика.

Рис. 5.5. Калибровочная кривая по линии Al- K_{α} в системе Al-O

Построение графика по кислороду (рис. 5.6) дает возможность скорректировать концентрацию Al с 54% до 51%. Для образца с 39,5% (Al) необходимо производить повторные измерения проб.

Основным преимуществом построения калибровочного графика кислорода в бинарных оксидных системах является возможность определения концентрации оксида по соотношению сигналов [122] металла и кислорода. Рассмотрим концентрационную чувствительность по Al в оксидной системе. Из (рис. 5.5) имеем: 40% изменения рабочего сигнала приходится на 26% изменения концентрации. Примем в качестве рабочего

сигнала отношение сигнала $Al-K_{\alpha}$ к сигналу $O-K_{\alpha}$ и получим ($0,85/1,13=0,75$ и $1,25/0,85=1,47$), т.е. 72% изменения сигнала на 26% изменения концентрации.

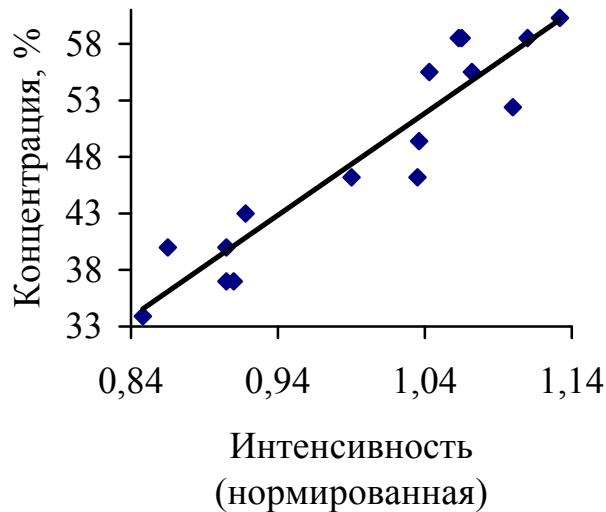


Рис. 5.6. Калибровочная кривая по линии $O-K_{\alpha}$ в системе $Al-O$

Приняв за рабочий сигнал отношение сигналов металла и кислорода, мы почти в 2 раза можем увеличить концентрационную чувствительность, однако это можно сделать только при уверенной регистрации и воспроизводимости сигналов как $Al-K_{\alpha}$ так и $O-K_{\alpha}$.

Возможность определения кислорода непосредственно в порошковых образцах оксидов или сложных соединений имеет важнейшее значение, например, для геологоразведки, горно-металлургической промышленности.

5.4. Анализ содержания железа в порошковых пробах руды

Корректное измерение содержания железа в порошковых пробах руды по интенсивности рентгеновской флуоресценции затруднено тем, что величина сигнала зависит не только от содержания железа, но и от макроскопических свойств пробы: гранулометрии, плотности и т.д. [123] Это приводит к большому значению стандартного отклонения градуировочной функции и резко ухудшает точность измерений. В работе [124] изучены возможности рентгеновского метода стандарта – фона при анализе тяжелых элементов в легком наполнителе. Установлено, что наилучшие результаты

при измерениях должно давать соотношение интенсивности флуоресценции тяжелого элемента к интенсивности комптоновского рассеяния, хотя вопросы влияния кристаллической структуры образца на результаты количественных измерений не рассматривались.

С увеличением содержания железа в руде с легким наполнителем интенсивность комптоновского рассеяния уменьшается [86]. Поэтому отношение сигналов флуоресценции железа к комптоновскому рассеянию обладает большей концентрационной чувствительностью, чем просто сигнал Fe- K_{α} . С другой стороны, в работах [74,86] показано, что наложение структурных отражений от кристаллической пробы на пики рассеянного излучения приводит к увеличению разброса точек вокруг калибровочной кривой и снижению точности измерений. Для уменьшения влияния этого наложения мы использовали принципы работ [74,86] по выбору зондирующего излучения и угла, под которым регистрировали рассеянное излучение.

Объектами измерений служили порошковые пробы железной руды Криворожского бассейна с размером гранул около 100 мкм. Порошок засыпали в цилиндрические кюветы с плоским дном, закрытым тонкой полипропиленовой пленкой, прозрачной для рентгеновского излучения. Массовая доля железа в пробах в диапазоне массовых долей 13 ÷ 67 % мас аттестована по стандартной методике аналитической химии. Рентгеновские измерения выполнены методом градуировочной функции на серийном рентгеновском спектрометре «СПРУТ» [89], модернизированном для проведения измерений комптоновского рассеяния.

Градуировочная функция для аналитического сигнала флуоресценции Fe- K_{α} обладает относительной концентрационной чувствительностью $2\%/\%_{\text{мас}}$ во всем диапазоне концентраций от 13 до 67 % мас. Однако величина стандартного отклонения $S=1,1\%_{\text{мас}}$ для диапазона 60 ÷ 67 % мас

слишком велика для обеспечения требуемой точности измерений $\pm 0,4$ % мас (рис. 5.7).

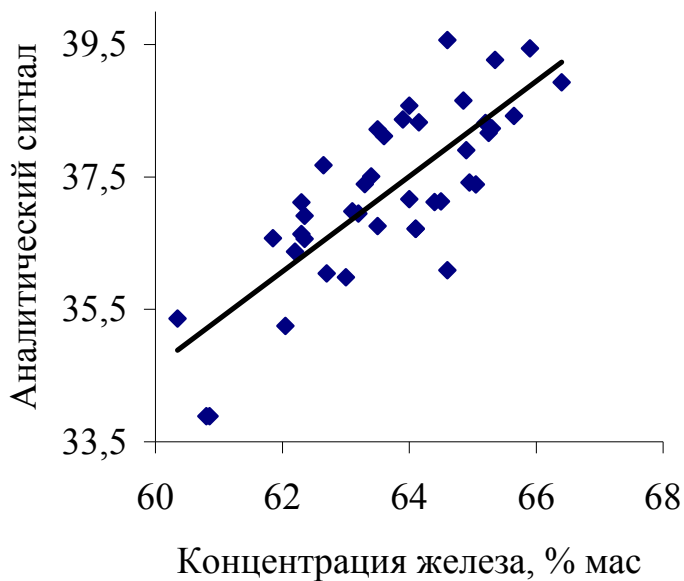


Рис. 5.7. Экспериментальная градуировочная функция для определения содержания железа в порошковых пробах железной руды по интенсивности аналитической линии $Fe-K_{\alpha}$ рентгеновской флуоресценции железа

С увеличением концентрации железа C_{Fe} за счет возрастания эффективного атомного номера пробы уменьшается уровень рассеянного излучения. Так, при увеличении C_{Fe} от 12,5 % мас до 64,95 % мас интенсивность комптоновского пика уменьшается от 508 имп/с до 199 имп/с. В относительных единицах это соответствует 1,66 % изменения сигнала на один процент изменения концентрации железа. Заметим, что это изменение противоположно по знаку тому, которое наблюдается для интенсивности линии $Fe-K_{\alpha}$. Таким образом, соотношение интенсивности сигналов флуоресценции $Fe-K_{\alpha}$ и комптоновского рассеяния имеет более высокую концентрационную чувствительность, чем сигнал $Fe-K_{\alpha}$, а именно, 2,91 % на 1 % мас изменения концентрации (рис. 5.8).

Стандартное отклонение градуировочной функции для соотношения сигналов оказалось значительно меньше, чем для одного сигнала $Fe-K_{\alpha}$ (рис.5.7) и составило величину $S = 0,39$ % мас. При этом погрешность измерения концентрации, обусловленная импульс-статистической ошибкой измерения соотношения сигналов [11] при используемом времени измерения

комптоновского рассеяния 100 с и флуоресцентного излучения железа 40 с, не превышала 0,12 % мас.

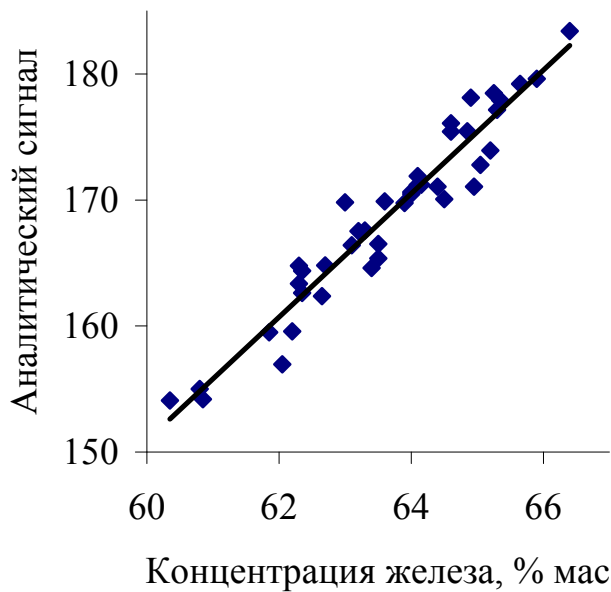


Рис. 5.8. Градуировочная функция для определения содержания железа в порошковых пробах, построенная по соотношению интенсивности флуоресценции Fe- K_{α} и комптоновского рассеяния

Абсолютная ошибка измерения концентрации железа для диапазона 60 ÷ 67 % мас составила $\Delta C = \sqrt{0,39^2 + 0,12^2} = 0,41$ % мас.

Таким образом в порошковых пробах железной руды рентгеновским методом стандарта-фона без пробоподготовки можно экспрессно измерять концентрацию железа с точностью, предписанной нормативной документацией.

5.5. Экспрессный метод определения теплотворной способности топлива по рассеянию рентгеновских лучей

Важнейшей характеристикой топлива является его теплотворная способность Q , которая определяет количество тепловой энергии, выделяемой при сгорании единицы массы продукта.

Традиционно эта характеристика определяется с помощью трудоемкой калориметрической методики, требующей больших затрат времени (до 1,5÷2 часа) и тщательной подготовки проб.

Нами разработана экспресс-методика бесконтактного определения величины Q по соотношению компонент когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновских лучей [64,86] применительно к серийному рентгеновскому спектрометру «СПРУТ» [89], модернизированному для проведения измерений комптоновского рассеяния.

Физической основой этой методики является зависимость соотношения интенсивности когерентного и некогерентного рассеяния от среднего атомного номера Z для химических элементов пробы. Эта зависимость особенно резко меняется в области малых значений Z , т.е. для легких элементов - углерода, водорода и т.д., - которые составляют основу органического топлива. В соответствии с эмпирической формулой Менделеева [125] $Q = 81 \cdot C + 300 \cdot H + 26(O-S)$ теплотворная способность Q определяется соотношением массовых долей углерода (C), водорода (H), кислорода (O) и серы (S). Как видно из (1), основной вклад вносят водород и углерод, которые соответственно имеют и наименьшие атомные номера: $Z_H=1$, $Z_C=6$. С увеличением содержания этих компонентов в топливе не только растет его теплотворная способность, но и возрастает соотношение некогерентного к когерентному рассеянию, которое может служить аналитическим сигналом для измерения величины Q . Разумеется, требуется небольшая корректировка Q с учетом массовых долей кислорода и серы, которые либо следует определить из независимых экспериментов, либо исключать их влияние путем калибровки по стандартным образцам.

На рис. 5.9 представлена экспериментальная калибровка для определения теплотворной способности углей Донецкого бассейна в диапазоне Q 20100 до 23500 кДж/кг. Измерения соотношения пиков когерентного и некогерентного рассеяния проведено по методике [74]. Время измерения одного образца - до 2 мин. Пробоподготовка не проводилась. Ошибка измерений: ± 170 кДж/кг.

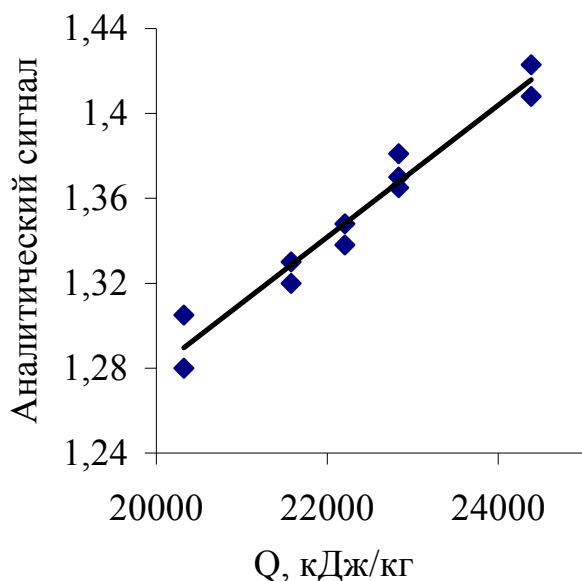


Рис. 5.9. Экспериментальный график, для определения теплопроводной способности Q , кДж/кг, углей по соотношению интенсивностей некогерентного и когерентного рассеяния рентгеновского излучения

Большим преимуществом данной методики является отсутствие требований к пробоподготовке, поскольку измеряются два пика с очень близкой длиной волны при одинаковой геометрии измерений. Это делает возможным поточный контроль угля на ленте транспортера, хотя требует повышения мощности рентгеновского источника.

5.6. Рентгенофлуоресцентное определение «следов» примесей с применением вторичного излучателя и твердотельного детектора [126]

Основным ограничением метода РФА является низкая чувствительность ($\sim 5 \div 10$ ppm.) [12] при определении следов химических элементов, по крайней мере, по сравнению с оптическими методами, атомно-абсорбционной спектроскопией, масс-спектрометрией и т.д. При обогащении пробы теряется основное преимущество экспрессности анализа, при этом увеличивается возможность внесения дополнительных погрешностей связанных с пробоподготовкой [127]. Низкая чувствительность обусловлена наложением фона от рассеянного образцом сплошного спектра рентгеновской трубки на измеряемые линии флуоресцентного излучения пробы. Известным способом борьбы с фоном является монохроматизация

первичного излучения. Однако она приводит к резкому падению интенсивности флуоресценции, а, следовательно, к ухудшению выявляемости малых концентраций примесей.

В работе [3] описана схема монохроматизации с фокусировкой как первичного излучения трубки, так и флуоресцентного излучения образца. Эта схема позволила на два порядка повысить контрастность линий флуоресценции без значительного проигрыша в интенсивности. Следовательно, чувствительность анализа по сравнению со стандартной схемой увеличилась в сто раз и достигла чувствительности упомянутых методов анализа по оптическим спектрам. Однако схемы с фокусировкой весьма сложны и дорогостоящи, требуют мощных источников первичного рентгеновского излучения.

Данный раздел посвящен оценке возможности определения «следов» примесей с применением рентгенооптической схемы, в которой монохроматизация первичного излучения обеспечивается не отражением от кристалла, а возбуждением флуоресценции вторичного излучателя – флуоресцентного анода.

В схеме, представленной на Рис. 5.10, трубка с прострельным анодом примыкает к сменному вторичному излучателю, который пересекает всю диаграмму направленности излучения трубки. Исследуемый образец установлен напротив вторичного излучателя, причем углы падения излучения на вторичный излучатель φ_1 и образец φ_2 оптимизированы для материала излучателя и материала образца.

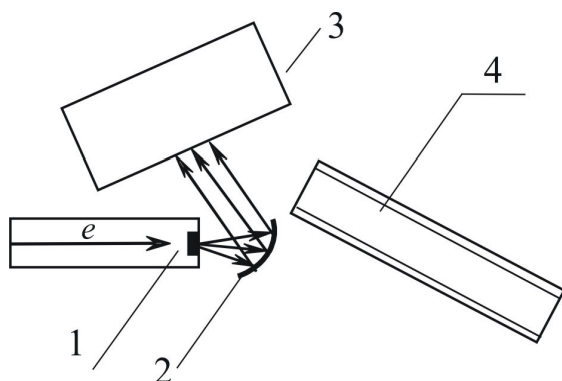


Рис. 5.10. Схема с вторичным излучателем: 1 - анод рентгеновской трубки; 2 - вторичный излучатель; 3 - исследуемый образец; 4 - твердотельный детектор

Непосредственно за излучателем находится входная щель твердотельного детектора. Схема имеет высокий КПД использования как первичного излучения трубки (поскольку апертура для первичного излучения $\varepsilon_1 \approx 0,12$), так и флуоресцентного излучения образца.

Действительно, при расстоянии от образца до щели детектора ≈ 7 мм и размере щели детектора 2×2 мм обеспечивается апертура $\varepsilon_2 \approx 0,08$ при регистрации выходящего флуоресцентного излучения образца. Доля первичного излучения рентгеновской трубки, используемого для возбуждения флуоресценции пробы в кристалл-дифракционной схеме работы [3], в 20÷40 раз ниже, чем в схеме с вторичным излучателем (Рис. 5.10). Поэтому наши результаты, полученные при мощности трубки 0,01 кВт, можно сравнивать с результатами, приведенными в [3], где применена трубка мощностью 1,2 кВт.

Монохроматизация первичного спектра позволила устранить фон рассеянного сплошного спектра. Основным источником фона является хвост комптоновской полосы, появляющейся при рассеянии монохроматического излучения на материале пробы. Этот хвост тем интенсивнее, чем ниже средний атомный номер материала пробы. Поэтому наиболее сложно обеспечить высокую контрастность линий «следов» примесей в легком наполнителе, например, воде.

Проведено сравнение контрастности аналитических линий, полученных в работе [3] для водных растворов примесей Co, Fe и Cr, и аналогичных растворов Cr и Pb в нашей работе [126]. При содержании примеси в водном растворе $C \approx 5$ ppm в работе [3] получена контрастность $K=3,15$, что соответствует пределу обнаружения $C_n = 0,02 \cdot \frac{1}{K} \cdot C = 0,032$ ppm, тогда как в нашей работе [126] $K=2,23$, что соответствует $C_n = 0,045$ ppm. Незначительный проигрыш в контрастности аналитической линии обусловлен тем, что в нашей схеме угол рассеяния ($2\varphi=138^\circ$) больше, чем в работе [3] ($2\varphi=108^\circ$). Этим объясняется наблюдаемое повышение фона, так

как интенсивность комптоновского рассеяния возрастает с увеличением угла рассеяния.

Таким образом, простая и светосильная схема монохроматизации первичного излучения с помощью вторичного излучателя обеспечивает практически такую же контрастность, как и сложная фокусирующая кристалл-дифракционная схема, требующая мощных источников первичного излучения.

На Рис. 5.11, 5.12 приведены экспериментальные градуировочные функции для водных растворов хрома и свинца, полученные с помощью рентгенооптической схемы Рис. 5.10. Определение хрома и свинца в водных растворах по этим градуировочным функциям возможно, начиная с 0,05 ppm, что соответствует данным атомно-абсорбционного анализа по линиям оптического спектра.

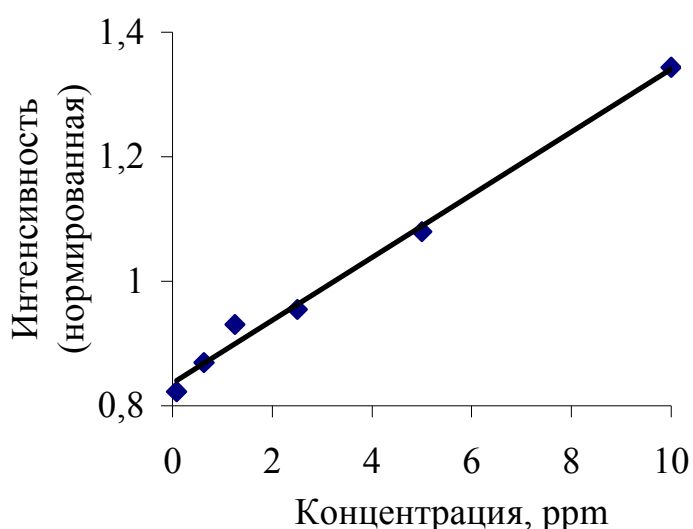


Рис. 5.11. Градуировочная функция для определения хрома в водном растворе в диапазоне концентраций 0,08÷10 ppm

На Рис. 5.13 представлен фрагмент спектра стандартного образца алюминиевого сплава, содержащий линии $Ti-K_{\alpha}$, $V-K_{\alpha}$, $Mn-K_{\alpha}$, $Cr-K_{\alpha}$. Контрастность этих аналитических линий столь высока, что обеспечивает пределы обнаружения этих элементов 0,1÷0,2 ppm в алюминиевых сплавах.

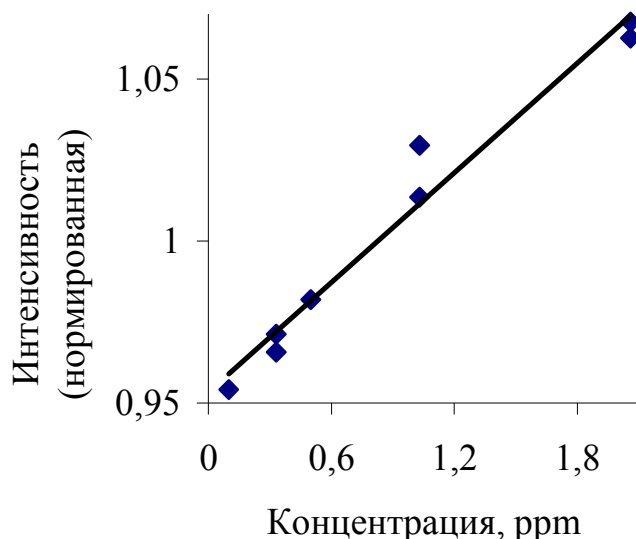


Рис. 5.12. Градуировочная функция для определения свинца в водном растворе в диапазоне концентраций 0,1÷2 ppm

Эти величины, по крайней мере, на порядок ниже, чем в стандартной схеме РФА. Важным достоинством схемы является компактное расположение анода рентгеновской трубки, вторичного излучателя, исследуемого образца и твердотельного детектора, что обеспечивает возможность регистрации излучений легких элементов вплоть до магния без вакуумирования образца как в работе [128] либо заполнения рабочего объема гелием.

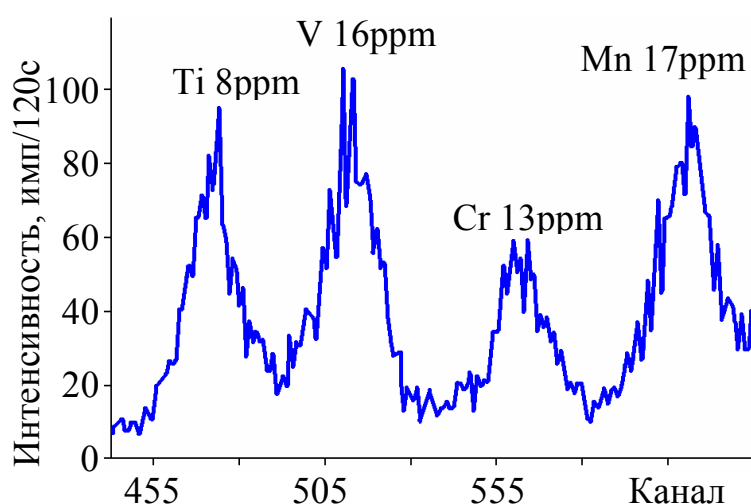
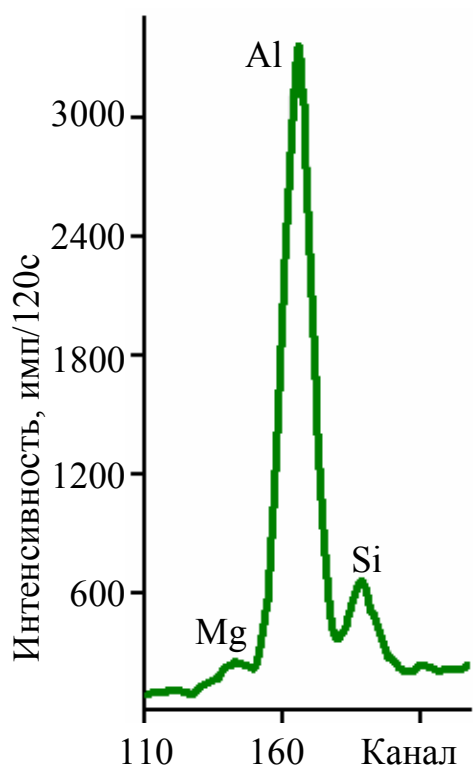


Рис. 5.13. Фрагмент спектра алюминиевого сплава СО 1 (ГСЗ АП-434(к)-02). Предел обнаружения по Ti, V, Cr, Mn 0,1÷0,2 ppm за 120 с

Действительно, при расстоянии от образца до приемной щели детектора 10 мм воздух ослабляет интенсивность излучения Si- K_{α} в 2,6 раза, Al- K_{α} в 4,7 раза, Mg- K_{α} в 12,6 раза. За счет высокой светосилы рентгенооптической схемы Рис. 5.10 такое ослабление не препятствует



получению спектров приемлемого качества в диапазоне аналитических линий этих элементов (Рис.5.14). Для магния и кремния в алюминиевых сплавах удалось достичь предела обнаружения 0,02 % мас, что вполне достаточно для количественных измерений этих элементов.

Рис. 5.14. Линии легких элементов в спектре, полученном без вакуумирования пробы. ГСО 3430-86

5.7. Сравнение двух рентгеновских методов измерения углерода в стали: по флуоресценции и рассеянию [129]

Существенным ограничением методов РФА при анализе сталей и чугунов является невозможность количественного определения содержания углерода. Измерение содержания углерода действующими ГОСТами на РФА не предусмотрены. Тем не менее, в последние годы передовые зарубежные фирмы (например, Rigaku), благодаря применению мощных источников первичного излучения (4 кВт), продемонстрировали возможность количественных измерений углерода в стали [60]. Однако, высокий уровень фона по отношению к концентрационной чувствительности (см. раздел 1.1.5) не позволяет снизить предел обнаружения до 0,1 % мас и заметно ухудшает точность измерений. В данном разделе экспериментально обоснована возможность снижения фонового сигнала при РФА измерениях и достигнута более высокая, чем в [111], чувствительность анализа углерода в стали по интенсивности линии $C-K_{\alpha}$.

Возможности РФА углерода в стали сопоставляются на одних и тех же объектах с нашими результатами измерений углерода по соотношению интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков рассеяния [129].

Объектами исследования служили Государственные стандартные образцы низколегированной стали серии ГСО № 195-72-209-72 (комплект 127) с диапазоном изменения массовой доли углерода от 0,03 до 1,4 % мас и чугуна ГСО 2482-93П-2487-93П (комплект ЧГ1-ЧГ6).

Измерения пиковой интенсивности аналитической линии $C-K_{\alpha}$, $\lambda=44,7 \text{ \AA}$ производили на сканирующем рентгеновском спектрометре «СПРУТ-ВМ» с модернизированной рентгенооптической схемой Брэгга-Соллера [80]. Источником первичного излучения служила модернизированная нами рентгеновская трубка БС-21 с анодом прострельного типа из серебра. Мощность трубки составляла 15 Вт. В качестве кристалла-анализатора использовали многослойное зеркало Со-С с периодом 4,4 нм. Проточно-пропорциональный детектор был оснащен входным окном толщиной 0,65 мкм фирмы Moxtek (США). Коллимационная система спектрометра была оптимизирована по соотношению фона к концентрационной чувствительности. Время измерения: $4 \times 100 \text{ с}$.

Измерения соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков рассеяния производилось на твердотельном спектрометре СПРУТ, оснащенном Si(Li) детектором X100 фирмы Amptek (США). Первичное излучение от модернизированной трубки БС-21 мощностью 20 Вт (режим 50 кВ; 0,4 мА) направлялось на вторичный излучатель из серебра. От излучателя монохроматизированное излучение попадало на пробу. Рассеянное пробой излучение проходило через фильтр для ослабления аналитических линий образца и регистрировалось твердотельным детектором. Угол рассеяния составлял 130° , что обеспечивало хорошее разделение комптоновского и рэлеевского пиков. При съемке сталей: общая загрузка детектора 13000 имп/с, время набора спектра

600с; при съемке чугунов: 17000 имп/с, время набора спектра 300 с. Поправку на вклад других легких элементов (Si, P, Al и т.д.), присутствующих в пробе, на соотношение интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков рассчитывали по формулам работы [125].

Экспериментальная градуировочная функция в методе РФА (Рис.5.15) отличается весьма низким уровнем фона. Действительно, при фоне $I_{\phi}=7,5$ имп/с и концентрационной чувствительности $\partial I/\partial C=5,7$ (имп/с)/(%мас) отношение $I_{\phi}/(\partial I/\partial C) = 1,32$ соответствует достигнутому в работе [60].

Величина стандартного отклонения для этого метода, вычисленная как корень квадратный из дисперсии градуировочной функции [11], составила $s=0,14$ имп/с, что соответствует ошибке в измерении концентрации углерода

$\Delta C = \frac{S}{\partial I/\partial C} = 0,025$ % мас. Предел обнаружения [12] при доверительной

вероятности $P=0,95$ и времени измерения $t=400$ с составляет

$n_i = 2\sqrt{\frac{2I_{cp}}{t}} = 0,387$ имп/с, что соответствует $C_{min}=0,068$ % мас.

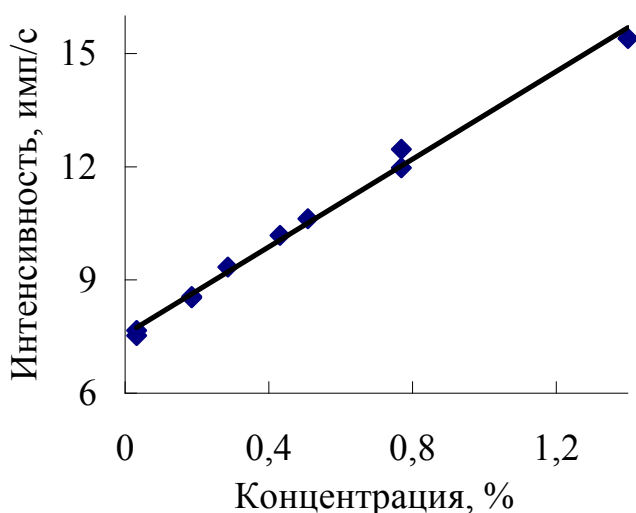


Рис. 5.15. Экспериментальная градуировочная функция для измерения углерода в сталях по интенсивности линии $C-K_{\alpha}$.
Зеркало Со-С

Полученные результаты вполне приемлемы для практического применения метода, поскольку ошибка измерений углерода, задаваемая

ГОСТ18895-97 для общепризнанного фотоэлектрического метода, составляет 0,024 % мас.

Измерение углерода по спектрам рассеяния требует отсутствия фона сплошного спектра и четкого разделения комптоновского и рэлеевского пиков (Рис. 5.16). Нам удалось добиться приемлемого качества спектра при интегральной загрузке детектора не более 17000 имп/с.

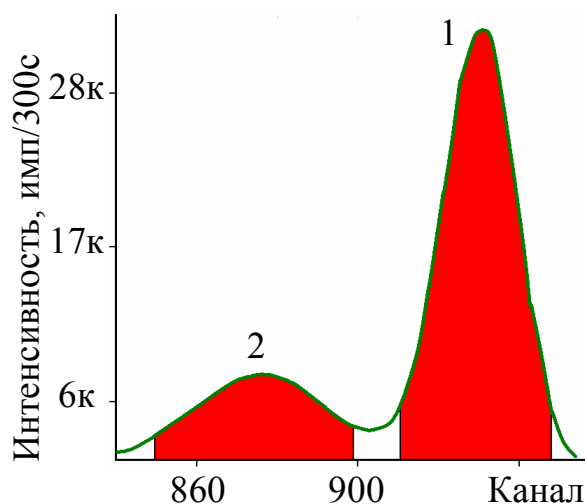


Рис. 5.16. Фрагмент спектра рассеяния стандартного образца 127-1 в области линии $Ag-K_{\alpha}$. Время накопления спектра 300 с. (1) - рэлеевский и (2) - комптоновский пики соответственно. Выделены диапазоны измерения интегральной интенсивности

Экспериментальная градуировочная функция (Рис. 5.17) для соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков $X=I_k/I_r$ характеризуется стандартным отклонением $S=0,033\div 0,05\%$ (в относительных величинах) и концентрационной чувствительностью

$$\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 1,83 \frac{\%}{\% \text{ мас}}$$

Экспериментально установлено сильное влияние фона рассеянного сплошного спектра (плохая монохроматизация) на величину $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$. Расчет

по формулам [5] для системы Fe-C дает $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 2,06 \frac{\%}{\% \text{ мас}}$. При уровне

указанного фона $< 2\div 3\%$ от интегральной интенсивности спектра

экспериментальное значение $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$ лежит в

диапазоне $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C} = 1,8 \div 2 \frac{\%}{\% \text{мас}}$, а при уровне фона $\sim 5 \div 10 \%$ наблюдается

падение $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$ до $1,1 \div 1,3 \frac{\%}{\% \text{мас}}$.

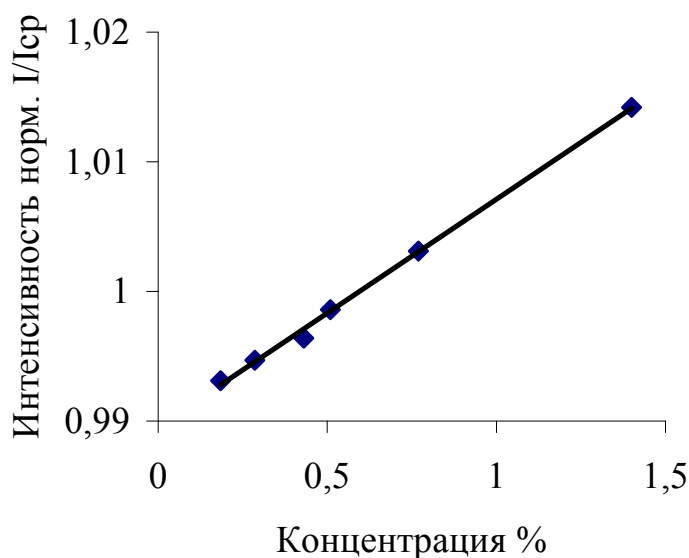


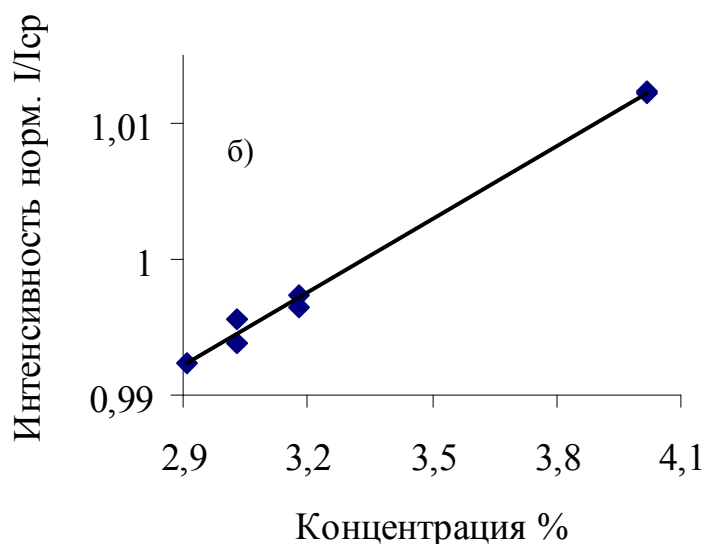
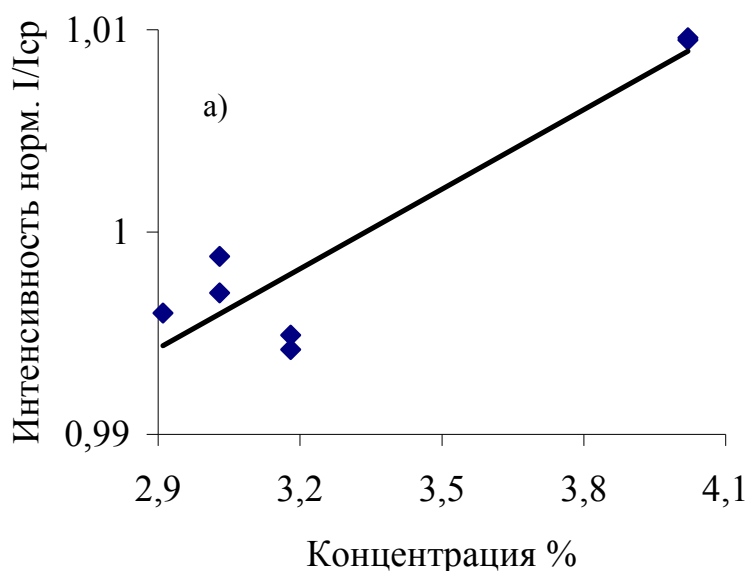
Рис. 5.17. Калибровочный график соотношения интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков для системы Fe-C. Загрузка 13000 имп/с. Время накопления спектра 600 с

Величина стандартного отклонения зависит от выбора диапазона каналов, по которым производится набор импульсов при измерении комптоновского и рэлеевского пиков. Полученное значение S соответствует ошибке в измерении концентрации углерода $\Delta C = S / \frac{\partial X}{\partial C} = 0,018 \div 0,027 \%$ мас.

Оценка стандартного отклонения для соотношения сигналов [11] показывает, что для получения такого значения S необходимо набрать в спектре около 10^7 импульсов, т. е. при интегральной загрузке детектора $1,3 \cdot 10^4$ имп/с время набора спектра около 700 с, что для практического применения метода неприемлемо. Поэтому необходимо работать при возможно больших загрузках детектора, не допуская при этом резкого увеличения мертвого времени и искажений спектра. На современных твердотельных детекторах приемлемое для количественных измерений комптоновского рассеяния качество спектра можно получить при

интегральной загрузке не более $(3\div 4)\cdot 10^4$ имп/с, что требует времени измерения спектра рассеяния не менее 300÷400 с.

К недостаткам метода следует отнести необходимость введения поправки на вклад других легких элементов в соотношение интегральных интенсивностей пиков. Если различие в содержании других легких элементов в образце достигает $\sim 1\%$ мас, то их влияние приводит к заметному увеличению дисперсии градуировочной функции. На рис. 5.18 видно, что для стандартных образцов чугунов, различающихся по концентрации кремния более чем на 1%, и фосфора на 0,7% введение поправки уменьшает дисперсию градуировочной функции, т.е. повышает точность измерений



углерода. Поправка на влияние других легких элементов обеспечивает возможность измерения углерода в многокомпонентных системах, если изменение концентрации этих легких элементов не превышает нескольких процентов.

Рис. 5.18. Уменьшение дисперсии градуировочной функции после учета влияния остальных химических элементов в образцах на соотношение комптоновского и рэлеевского пиков. а) без поправки, б) с поправкой на вклад Si, P и S

Таким образом, на примере системы Fe-C мы показали, что оба рассмотренных рентгеновских метода можно применять для измерения малого содержания легкого элемента в тяжелой матрице.

Однако перспективы повышения точности и чувствительности при измерениях этими методами связаны с различными характеристиками спектров. Для РФА важно уменьшить отношение фона к концентрационной чувствительности, что позволит снизить предел обнаружения до величины $0,03 \div 0,05$ % мас по углероду в стали. Увеличение скорости счета на линии углерода способствует повышению экспрессности анализа либо повышению точности за заданное время.

С уменьшением атомного номера примеси отношение фона к концентрационной чувствительности резко возрастает, что приводит к ухудшению чувствительности метода.

Анализ по спектрам рассеяния сопряжен с необходимостью жесткой монохроматизации излучения, падающего на образец. Из-за низкой концентрационной чувствительности в этом методе для обеспечения надлежащей точности измерений приходится набирать интегральную интенсивность пиков рассеяния до уровня 10^7 импульсов. Поэтому, чтобы обеспечить приемлемое для практических целей время анализа (до 400с), нужно работать при загрузке детектора $\approx 3 \div 5 \cdot 10^4$ имп/с, при энергетическом разрешении 400 эВ на линии Ag- K_{α} . Эти требования на сегодня могут быть обеспечены только лучшими твердотельными детекторами.

Оценим перспективы применения метода рассеяния для анализа других легких примесей в металлах, приведенных в таблице 5.1. Как следует из данных таблицы, концентрационная чувствительность измерений заметно возрастает с уменьшением атомного номера. Особенно резко это проявляется на системах металл-водород, в которых можно достичь предела обнаружения на уровне $10^{-4} \div 10^{-3}$ % мас. Учитывая бесконтактный характер измерений и высокий уровень автоматизации, можно рекомендовать этот

метод как для научных, так и для практических измерений в радиационном материаловедении.

Таблица 5.1

Расчетные значения концентрационной чувствительности $\frac{1}{X} \cdot \frac{\partial X}{\partial C}$, $\frac{\%}{\%_{\text{мас}}}$ при измерении легких примесей в металлах по соотношению X интегральных интенсивностей комптоновского и рэлеевского пиков

Z	примесь	металл					
		Ti	Fe	Ni	Zr	Nb	W
1	H	13,3	17,5	18,6	67,0	74,8	-
2	He	3,63	3,94	4,02	5,68	5,74	11,7
3	Li	2,43	2,63	2,68	3,62	3,65	6,17
4	Be	2,10	2,28	2,32	3,13	3,16	5,13
5	B	1,90	2,09	2,13	2,88	2,90	4,63
6	C	1,86	2,05	2,10	2,83	2,85	4,51

Материалы, изложенные в разделе 5, опубликованы в работах [126, 129,130].

5.8. Выводы к разделу 5

1. Модернизация спектрометра позволила проводить измерения легких элементов вплоть до бора. Это существенно расширяет область применения метода и позволяет производить исследование легких элементов и их соединений в прикладных и производственных задачах.

2. Проверена возможность изучения легких элементов по стандартной методике построения градуировочной функции на примере системы Al-O.

3. Показана возможность измерения порошковых проб железной руды без пробоподготовки и с точностью, предписанной нормативной документацией.

4. Разработана экспресс-методика бесконтактного определения величины теплотворной способности топлива по соотношению компонент когерентного и некогерентного рассеяния рентгеновских лучей применительно к спектрометру «СПРУТ» [89], модернизированному для проведения измерений комптоновского рассеяния. Ошибка измерений составила ± 40 ккал/кг, диапазон исследования $4800 \div 5600$ ккал/кг.

5. Показано, что монохроматизация первичного спектра с помощью вторичного излучателя позволяет получить снижение предела обнаружения в $50 \div 100$ раз по сравнению со стандартной схемой РФА, а компактное расположение первичного и вторичного излучателя, образца и детектора обеспечивает надежную регистрацию линий легких элементов вплоть до магния без вакуумирования пробы либо заполнения спектрометра гелием.

6. Проведено сопоставление возможностей анализа углерода в стали двумя методами: по интенсивности флуоресценции и соотношению пиков когерентного и некогерентного рассеяния. Показано что ошибка измерения концентрации углерода в методе РФА составила $\Delta C = 0,025$ % мас, а по соотношению пиков $\Delta C = 0,018 \div 0,027$ % мас.

ВЫВОДЫ

1. Создана модернизированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера с новыми диспергирующими элементами: для диапазона длин волн

0,035÷0,4 нм графит (002);

0,4 ÷ 1,2 нм короткопериодные рентгеновские зеркала Mo-B₄C и эпитаксиальные пленки фуллерита C₆₀;

1,2÷6,9 нм рентгеновские зеркала Co-C.

Получен 3÷5 - кратный выигрыш в интенсивности аналитических линий без повышения уровня фона.

2. На основе кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей выведен критерий выбора материалов для создания кристаллов-анализаторов с высоким коэффициентом отражения. Согласно критерию наиболее перспективны: для диапазона длин волн

0,035÷0,4 нм LiH, Li и Be₂C

0,4 ÷ 1,2 нм B₂O₃ и фуллерит C₆₀.

Анализаторы из этих материалов в 1,5÷2,0 раза должны превосходить по коэффициенту отражения лучшие из имеющихся в настоящее время.

3. Впервые исследовано совершенство структуры и спектральные характеристики эпитаксиальных слоев фуллерита C₆₀. В диапазоне длин волн 0,4÷0,72 нм по спектральному разрешению и коэффициенту отражения фуллерит превосходит традиционный RbAP. Возможно двукратное повышение коэффициента отражения фуллерита при удалении 2 ат% кислорода из октаэдрических междоузлий.

4. Для новых короткопериодных рентгеновских зеркал Mo-B₄C в диапазоне длин волн 0,4÷1,19 нм установлено 12÷15-кратное снижение коэффициента отражения при уменьшении их периода d от 2,92 до 1,32 нм. Структурной причиной такого падения является шероховатость межслоевых границ, достигающая 0,3 нм. Найден узкий диапазон значений

$d = 2,4 \div 2,95$ нм, в котором для аналитических линий элементов третьего периода таблицы Менделеева с помощью зеркал Mo-В₄C удастся получить трехкратный выигрыш в интенсивности по сравнению с RbAP.

5. Доказана возможность измерения содержания углерода в низколегированных сталях на портативном рентгенофлуоресцентном спектрометре при оптимизации рентгенооптической схемы по фоновому сигналу. В диапазоне массовых долей 0,1 ÷ 1,5 % абсолютная погрешность измерения составляет 0,077 % мас.

6. Для прецизионного измерения комптоновского рассеяния разработана кристалл-дифракционная схема с флуоресцентным анодом, обеспечивающая сохранение 6÷9 % интенсивности линий и 3÷10 кратный выигрыш в их контрастности. Реализованы измерения содержания легких элементов методом калибровки по соотношению комптоновского и рэлеевского пиков. Выявлено монотонное смещение на 70 эВ комптоновского пика стали при увеличении содержания углерода от 0,03 до 1,1 % мас: эффект Комптона на связанных электронах.

7. Разработанные рентгенооптические схемы, диспергирующие элементы и методики анализа применены в работе отечественного рентгенофлуоресцентного спектрометра «СПРУТ» [89].

Автор выражает особую благодарность научному руководителю доктору физико-математических наук Михайлову Игорю Федоровичу за постановку задачи, постоянное внимание и руководство при выполнении работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля/ Д. Брандон, У. Каплан.–М.: Техносфера,2004.– 384 с.
2. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.xrf.ru>, свободный. — Загл. с экрана. <01.10.2005>
3. Анисович К. В. Перспективы повышения чувствительности флуоресцентного рентгеноспектрального анализа/ К. В. Анисович// Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1980. – №24. – С. 61-70.
4. Bragg W.L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays/ W.L. Bragg// Proc. Cambr. Phil. – 1913. – Soc 17. – P. 43-48.
5. Bragg W.H. The reflection of X-rays by crystals/ W.H. Bragg, W.L. Bragg //, Proc. Roy. – 1913. – Soc 88A. – P. 428 – 435.
6. Рентгеновские лучи/[В. Шаафс, А.Э. Сандстрём, Д.Г. Томбулиан и др.]; пер. с нем. и англ. Бронштейн; под ред. М. А. Блохина.–М.: Издательство иностранной литературы,1960. – 468с.
7. Проценко І.Ю. Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів/ І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко. – Суми: СумДУ.–2007.–264 с.
8. Блохин М.А. Физика рентгеновских лучей/ М.А. Блохин.–М.: ГИТТЛ, 1953.– 456 с.
9. Beno M.A. A new powder diffraction method for linear detectors/ M.A. Beno, G.S. Knapp //Rev. Sci. Instrum.–1993.–V. 64(8) .–P.2201-2206.
10. Soller W. A New Precision X-Ray Spectrometer/ Soller W. // Phys. Rev.– 1924 .–Vol.24.–P.158-167.
11. Рентгенофлуоресцентный анализ/[К.Х. Кляйнштюк, Б. Венер, К. Рихтер и др.]; под ред. Х. Эрхардта; пер. с нем. В.А. Федоровича.–М.:Металлургия, 1985.– 255 с.
12. Рентгенофлуоресцентный анализ/[В.П. Афонин, Н.И. Комяк, В.П. Николаев, Р.И. Плотников]; под ред. Н.Ф. Лосева.–Новосибирск: Наука, 1991.– 171 с.

13. Matsushita T. X-Ray Monochromators/ T. Matsushita //Handbook on Synchrotron Radiation/Ed Koch E.E. Amsterdam, N.Y., Oxford North-Holland.– 1983.–V. 1.– P. 261-313.
14. Birks L. S./ Long spacing metal organic crystals for X-ray Spectroscopy/ L. S. Birks, J. M. Siomkajlo // – Spectrochim. Acta. – 1962. – Vol.18. – P. 363–366.
15. Sterk A.A. X-ray techniques in the 1 to 400 Å range./ A.A. Sterk // – Advanc. X-Ray Anal. – 1966. – Vol. 9. – P. 410–419.
16. Мазурицкий М.И. Способы фокусировки и разложения в спектр рентгеновского излучения/ М.И.Мазурицкий// Соросовский образовательный журнал. – Т. 7. – №10. –2001. –С. 95-101.
17. Vierling J. Improving of the diffracting properties of LiF. Comparison with Graphite/ J. Vierling, J. V. Gilfrich, L. S. Birks // Appl. Spectrosc. –1969. – Vol.23, № 4. – P. 342-345.
18. Moore A. W. Structure properties and applications of highly oriented graphites / A. W. Moore // –Carbon. –1969. – Vol.7, № 6 . – P. 714—729.
19. Владимирский Ю. Б. Пиролитический графит как рентгеновский анализатор и монохроматор / Ю. Б. Владимирский, М. Т. Коган //Аппаратура и методы рентгеновского анализа. – 1975. – Вып. 17. – С. 3-8.
20. Freund A. K. X-ray diffraction properties of highly oriented pyrolytic graphite/ A. K. Freund, A. Munkholm, S. Breiman.// Proc. of SPIE.–1996.– Vol. 2856. – P. 68-79.
21. Focusing properties of mosaic crystals/ M. Sanchez, M. Gambaccini, G. Pareschi, et al. //Proc. SPIE. – 1998. – Vol.3448. – P.246-255.
22. Kanngiesser B. Comparison of highly oriented pyrolytic and ordinary graphite as polarizers of Mo Ka radiation in EDXRF/ B. Kanngiesser, B. Beckhoff, W. Swoboda //X-ray Spectrometry.–1991.–V.20.–P. 331-336.
23. Beckhoff B. Inprovem. of the detection sensitivity of EDXRF trace element analysis by means of efficient x-ray focusing based on strongly curved HOPG crystals/ B. Beckhoff, B. Kanngjeber //Advances in X-ray Analysis.–1996.–V.39.– P. 141-146.

24. Beckhoff B. New broad-band filtering device with rectangular efficiency shape based on x-ray focusing by strongly curved HOPG crystals/ B. Beckhoff, B. Kanngieber, W. Malzer //SPIE Proc.–1996.–V. 2859.– P. 190-199.
25. Jenkins R. Recent developments in analysing crystals for X-ray spectrometry / Jenkins R //X-Ray Spectrom.–1972.– v. 1, № 1.– P. 23—28.
26. Рентгеновский монохроматор из пиролитического графита/ А. А. Андерсон, Ю. Б. Владимирский, А. А.Евграфов [и др.]. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа.–1972.–Вып. 11.– С. 32-38.
27. Kiyono S., Sci. Rep. Tohoku Univ. 34, № 1, 49-51 (1950).
28. Birks L. S. X-ray absorption and emission/ Birks L. S., Gilfrich I. V //Anal. Chem. .–1974.–v. 46, № 5.–P. 360—366.
29. Spiller E. Soft X-Ray Optics/ Spiller E.–SPIE Press, Bellingham, Washington, USA.–1994.– 278 p.
30. Рентгеновская оптика/[Г. Шмаль, Ц. Рудольф , Т. Барби и др.]; под ред. Г. Шмаля и Ц. Рудольфа; пер. с англ. Н.Н. Зорева и И.В. Кожевникова.– М.:Мир,1987.– 464с.
31. Зиатдинов А. М. Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства / А.М.Зиатдинов // Вестник ДВО РАН. –2006. – № 5 . – С. 57-64.
32. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах/ А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд –М.: Химия.–2000.– 672 с.
33. Пул Ч. Нанотехнологии/ Ч. Пул, Ф.Оуэне –М.: Техносфера.–2004.–328 с.
34. Сергеев Г.Б. Нанохимия/ Г.Б. Сергеев –М.: Изд-во МГУ,2003.–288 с.
35. Burchell T.D. Carbon materials for advanced technologies/ T.D. Burchell – Amsterdam: Elsevier Science.–1999.–558 p.
36. Dresselhaus M.S. Science of fullerenes and carbon nanotubes/ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund –N.Y.: Academic Press.–1996.–368 p.
37. Станкевич И. В. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр/ И. В. Станкевич, М. В. Никеров, Д. А. Бочвар //Успехи химии.–1984.–Т. 53, № 7.–С. 1101-1124.

38. Украинский сайт нанотехнологий [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.nano.com.ua>, свободный. — Загл. с экрана. <01.04.2009>.
39. Davidson R.A. Spectral analysis of graphs by cyclic automorphism subgroups/ R.A. Davidson // *Theor. Chim. Acta.*—1981.— V. 58.—P. 193-231.
40. C₆₀ - buckminsterfullerene /H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien et al. // *Nature.* —1985. —Vol. 318.—P. 162-164.
41. Reactivity of large carbon clusters - spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot /O.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath et al. // *J. Phys. Chem.* —1986. —Vol. 90. —P. 525.
42. O 'Keefe A. Production of large carbon cluster ions by laser vaporization / A. O 'Keefe, M.M. Ross, A.P. Baronavski // *Chem. Phys. Lett.*—1986.—V. 130.—P. 17.
43. Cox D.M. Membrane matrix for the hydrolysis of amino acid esters with marked enantioselectivity/ D.M. Cox, K.C. Reichmann, A.P. Kaldor // *Chem. Soc.*—1988.—V.110.—P.1588.
44. The vibrational Raman spectra of purified solid films of C₆₀ and C₇₀ / D. S. Bethune, G.Meijer, W.C. Tang , H. J. Rosen // *Chem. Phys. Lett.*— 1990.—V. 179.— P. 219.
45. Johnson R.D. C₆₀ has icosahedral symmetry/ R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune // *J. Am. Chem. Soc.*—1990.—V.112.—P.8983-8984.
46. Kratschmer W. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule / W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman // *Chem. Phys. Lett.*—1990.—V. 170.—P. 167.
47. Елецкий А.В. Фуллерены/ А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *Успехи физических наук.*—1993.— Т.163, № 2.—С.33-49.
48. Measuring of fullerene molecular form factor in condensed C₆₀ films / I.F. Mikhailov, V.E. Pukha, O.V. Sobol, V.V. Varganov // *Functional Materials.*— 2003.—Vol.10,No. 2.—P. 266-269.
49. Smither R.K. New method for focusing x rays and gamma rays/ R.K. Smither // *Rev. Sci. Instrum.*—1982.—V. 53(2) .—P. 131-141.

50. Schwarzschild M.M. Theory of the Double X-Ray Spectrometer / M.M. Schwarzschild // *Phys. Rev.* –1928. –V. 32. –p. 162 – 171.
51. Vassamillet L.F. Measurement of Dislocation Densities by the Lambot Method / L. F. Vassamillet and R. Smoluchowski// *J. of Appl. Phys.*–1959.–V. 30. – P. 418-426.
52. Weissman S. An X-ray study of the substructure of fine-grained aluminium/ S.Weissman, D. Evans // *Acta cryst.* –1954. –V. 7. – P. 733-737.
53. Hrdy J. A double-crystal x-ray monochrom. in antiparallel position with a sagittaly bent crystal/ J. Hrdy // *Rev.Sci. Instrum.*–1993.–V. 64(8) .–p. 2207-2210.
54. Graber T. A general -purpose high-resolution double-channel-cut monochromator for use on the ChemMatCARS insertion-device beamline at the Advanced Photon Source/ T. Graber, S. Mini, P. Viccaro // *SPIE Proc.*–1998.–V. 3448.–P.256-265.
55. X-ray spectrometric properties of acid phthalate crystals/ R. J. Liefeld, S. Hanzely, T. B. Kirby [et al.] // – *Advanc. X-ray Anal.* –1970. – Vol.13. – P.373–382.
56. Владимирский Ю. Б. Оценка эффективности рентгеновских кристаллов анализаторов и монохроматоров / Ю.Б. Владимирский, М.Т. Коган // *Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* – 1975. – Вып. 17. – С. 9-21.
57. Михайлов И.Ф. Методика изучения структурного совершенства монокристаллов путем анализа уширения рентгендифракционных кривых/ И.Ф. Михайлов, О.Г. Алавердова. М.Я. Фукс // *Заводская лаборатория.* –1980. – №1. – С. 27-31.
58. Гладких Л.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент / Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
59. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа/ М. И.Булатов.- Ленинград: Химия, 1986.-432 с.
60. Официальный сайт «Rigaku» / Режим доступа: [http:// www.rigaku.com](http://www.rigaku.com), свободный. — Загл. с экрана. <01.11.2006>.

61. 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.
62. Анисович К. В. Кристалл-дифракционный спектрометр с удельной скоростью счета 30 тыс. имп./с на 1 Вт./ К. В. Анисович, А. В. Литинский // Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по рентгеновской спектроскопии.–Л., ЛНПО, 1975.– с. 68.
63. А. с. 614367 СССР. Флуоресцентный рентгеновский спектрометр/ К. В. Анисович, Н. И. Комяк.– Заявл. 26.09.75; опубл. в Б. И., 1978, № 25.
64. Compton A.H. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements/ A.H. Compton // Phys. Rev.–1923.–V. 21.– P. 483-502.
65. Bloch F. Contribution to the Theory of the Compton-Line/ F. Bloch // Phys. Rev.–1934.–Vol. 46, No 8.– P. 674—687.
66. DuMond J. W. The Linear Momenta of Electrons in Atoms and in Solid Bodies as Revealed by X-Ray Scattering/ J. W. DuMond //Rev. Mod. Phys.– 1933 .–Vol. 5, No1.– P. 33.
67. Cooper M. Compton scattering and momentum distribution/ M. Cooper // Adv. Phys.– 1971.–Vol. 20.–P.453 -490.
68. Compton A. H. The Spectrum of Scattered X-Rays/ A. H. Compton // Phys. Rev.– 1923.– Vol. 22.–P. 409-413.
69. Jauncey G. E. M. Quantum Theory of the Unmodified Spectrum Line in the Compton Effect/ G. E. M. Jauncey // Phys. Rev.– 1925 .–Vol. 25.–P. 314 - 321
70. DuMond J.W.M. Compton modified line structure and its relation to the electron theory of solid bodies/ J.W.M. DuMond // Phys. Rev.– 1929.–Vol.33.–P. 643-658 .
71. Compton A. H. Secondary radiation produced by x-ray/ A. H. Compton // Bull. Nat. Res. Coun. Wash.– 1922.–Vol.4, No 20.– P. 19-75.
72. Плотников Р. И. Флуоресцентный рентгено-радиометрический анализ/ Р. И. Плотников, Г. А. Пшеничный –М.: Атомиздат,1973.–264 с.

73. Ross P. A. Scattered X-Rays/ P. A. Ross //Proc. Nat. Acad.–1924 .–Vol.10.– P. 304–306.
74. Михайлов И.Ф. Анализ легких элементов в кристаллических материалах по соотношению интенсивности комптоновского и релеевского рассеяния/ И.Ф.Михайлов, О.В. Соболев // ОТТОМ .– 2003.– Т. 4, Ч. 1.–с. 340.
75. Shevelko A. X-ray focusing crystal von Hamos spectrometer with a CCD linear array as a detector/ A. Shevelko, A. Antonov, I. Grigorieva // Proc of SPIE.– 2000.–Vol. 4144.–P. 148-154.
76. X-ray line measurements with high efficiency Bragg crystals/A. Pak, G. Gregori, J. Knight et al//Rev. Sei. Instrum.– 2004 .–Vol. 75.– P. 3747-3749.
77. Platonov Yu. Status of small d-spacing X-ray multilayer development at Osmic / Yu. Platonov, L. Gomez, D. Broadway//Proc. of SPIE. –2002. –V.4782. –P. 152-160.
78. Peak reflectivity measurements of W/C, Mo/Si, and Mo/B4C multilayer mirrors in the 8-190-A range using both *K α* line and synchrotron radiation/ Andrew P. Zwicker, Sean P. [et al.] // Appl. optics. – 1990. –Vol. 29. –№25 . – P. 3694 –3698.
79. Блохин М. А. Методы рентгеноспектральных исследований/ М. А. Блохин.–М.: Атомиздат,1959.–386с.
80. Михайлов И.Ф. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра/ И.Ф. Михайлов, А.А. Батулин // Вісник СумДУ.– 2007.– № 2.– С. 27-32
81. Букин К.В. Аналитические характеристики рентгенооптической схемы Соллера/К.В. Букин//Приборы и техника эксперимента.-1999.-№5.-С.101-107.
82. Блохин М.А. Рентгеноспектральный справочник/ М.А. Блохин, И.Г. Швейцер.–М.:Наука,1982.–376с.
83. ЗАО «Светлана-Ренген» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.svetlana-x-ray.ru>, свободный. — Загл. с экрана. <01.05.2003>.

84. 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.
85. Бушуев В.А. Неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений в кристаллах, когерентные эффекты в неупругом рассеянии/ В.А. Бушуев, Р.Н. Кузьмин // УФН.—1977.— Т.122, вып.1(500) .— С.81-124.
86. 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.—V.9, № 4.—P.651.
87. Sharaf J.M. Practical aspects of Compton scatter densitometry/ J.M. Sharaf // Applied Radiation and Isotopes.—2001.—V.54.—P.801-809.
88. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей/ Р.Джеймс; пер. с англ. Г.А. Гольдера и М.П. Шальской; под ред. В.И. Ивероновой. —М.: Издательство иностранной литературы, 1950.—530 с.
89. Официальный сайт торговой марки «СПРУТ» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.ukrrentgen.kharkiv.com>, свободный. — Загл. с экрана. <01.09.2002>.
90. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова —М.: Химия, 1982.—206с.
91. Фюнфер Э. Счетчики излучений/ Э. Фюнфер, Г. Нейерт.— М.:Госатомиздат,1961.—194с.
92. Воробьева И. В. Оптимизация характеристик газового пропорционального счетчика для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора легких элементов/ И. В. Воробьева, А.Д. Гоганов, А.С. Серебряков//Заводская лаборатория.—2007.—Т.73, №8.—С.24-27.
93. Тимошенко С.П. Статические и динамические проблемы теории упругости/ С.П.Тимошенко.— К.:Наукова думка,1975.—563с.
94. Официальный сайт «Moxtek» / Режим доступа: <http://www.moxtek.com>, свободный. — Загл. с экрана. <01.11.2007>.

95. Верховодов П.А. Рентгеноспектральный анализ/ П.А. Верховодов –К.: Наукова думка.–1984.–161с.
96. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л.И. Миркин – М.: ГИФМЛ, 1961.–863 с.
97. Михайлов И.Ф. Монохроматоры рентгеновского излучения на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C60/ И.Ф. Михайлов, В.Е. Пуха, А.А. Батурин // Заводская лаборатория.– 2006.– т. 72, №3.– с. 21-25.
98. 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.
99. Log spiral of revolution highly oriented pyrolytic graphite monochromator for fluorescence x-ray absorption edge fine structure/ D.M. Pease, M. Daniel, J. I. Budnick, T. Rhodes et al.//Rev. Sci. Instrum.–2000.–V.71,№9.–P. 3267-3273.
100. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов/ У. Пирсон –М.: Мир.–1977.–409с.
101. Структурные и фазовые превращения в нанопериодных многослойных рентгеновских зеркалах на основе кремния и углерода/ Е.А. Бугаев, Н.Н. Гальцов, Е.Н. Зубарев [и др.] // Нанокристаллические материалы.– 1998.– С. 126-140.
102. Status of X-ray mirror optics at the Siberian SR Centre/ N.J. Chkhalo, M.V. Fedorchenko, N.V. Kovalenko, E.B. Kruglyakov//Nucl. Instr. and Meth in Phys. Res.–1995.–A.359.–P.121-126.
103. Rosenbluth E. Computer search for layer materials that maximize the reflectivity of x-ray multilayers/ E. Rosenbluth // Revue Phys. Appl.–1988.– 23.– P. 1599-1621.
104. Henke B. L. X-ray interactions: photo-absorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92/ B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis // Atomic Data and Nuclear Data Tables.– 1993.– Vol. 54.– P. 181-343.
105. Windt D. L. IMD - Software for modelling the optical properties of multilayer films/ D. L. Windt // Computers in Physics.– 1998.– Vol. 12.– P. 360-370.

106. Kopylets I.A. Multilayer X-ray mirrors Mo-B₄C - new crystals-analyzers for wavelength range of 5 to 12 Å / I.A.Kopylets, A.A.Baturin, I.F.Mikhailov // *Functional Materials*.–2007.– Vol. 14, No.3.– P. 392-394.
107. Spiller E. Multilayer x-ray mirrors: Interfacial roughness, scattering, and image quality/ E. Spiller, D. Stearns, M. Krumrey // *J. Appl. Phys.*–1993.– Vol.74.–P. 107-122.
108. Nanoscale Co/C multilayers for “carbon window” Schwarzschild objective / Ye. A. Bugayev, A. Yu. Devizenko, E. N. Zubarev, V. V. Kondratenko // *Functional Materials*.–2007. – Vol.14, No.4.– P. 573-579.
109. Межслоевое взаимодействие и структурно-фазовые превращения в многослойной пленочной системе Co/C *Металлофиз. новейшие технол.*/ Е.А. Бугаев, А.Ю. Девизенко, Е.Н. Зубарев, [и др.] // *Металлофиз. Noveishie Tehhnol.*–2008.–Т. 30, № 11.–Р. 1533-1545.
110. Структура слоев кобальта в многослойной композиции Co/C /Е.Бугаев, Б.Авраменко, Е.Зубарев, А.Равлик, Б.Савицкий, В.Самофалов// *Сборник докладов 15-го Международного симпозиума «Тонкие пленки в оптике и электронике»* .–Харьков, 2003 .– С. 212-217.
111. Батури́н А.А. Определение углерода в сталях на портативной рентгеноспектральной аппаратуре/ А.А. Батури́н, Е.А. Бугаев, И.Ф. Михайлов // *Заводская лаборатория*.–2007.– Т. 73, № 10.– С. 26 -27.
112. Определение величины формфактора молекулы фуллерена C₆₀ по зависимости рентгеновского коэффициента отражения от номера порядка отражения/ И.Ф. Михайлов, В.Е. Пуха, А.А. Батури́н, Л.П. Фомина // *Материалы 9-ой международной конференции «Физика и технология тонких пленок»*.– Ивано-Франковск.–2003.–Т.2.–С. 96.
113. Батури́н А.А. Новые монохроматоры рентгеновского излучения на основе эпитаксиальных слоев фуллерита C₆₀/ А.А. Батури́н, В.Е. Пуха // *Матеріали Ювілейної Х Міжнародної конференції „Фізика і технологія тонких плівок”*.–16-21 травня,2005р.–Івано-Франківськ.–Т.1.–С.114.

114. Батурин А.А. Самоорганизация процесса роста фуллерена в квазизамкнутом объеме / В.Е. Пуха, А.А. Батурин, И.Ф. Михайлов // Материалы V Международной конференции «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». – 3-5 октября, 2004г. – Воронеж, 2004. – Том 1. – С.165.
115. 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.
116. Радциг А.А. Параметры атомов и атомных ионов / А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 344 с.
117. Определение содержания углерода в стали по смещению комптоновского пика/ А.А. Батурин, И.Ф. Михайлов, С.С. Борисова, Л.П. Фомина // Матеріали 7-ої Міжнародної конференції „Фізичні явища в твердих тілах”. – 14-15 грудня, 2005 р. – Харків, 2005. – С.38.
118. Афонин В. П. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов / В.П. Афонин, Т.Н. Гуничева – Новосибирск : Наука, 1977. – 256 с.
119. Комптон А. Рентгеновские лучи. Теория и эксперимент/ А. Комптон, С. Алисон .– М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1941. – 672 с.
120. Criss J.W. Calculation method for fluorescent X-ray spectrometry/ J.W. Criss, L. S. Birks // Anal. Chem.–1968.–V. 40, № 7.–P. 1080–1090.
121. Комплексное исследование фазового состава и структуры пористых стеклокристаллических материалов/ М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Л.П. Щукина, А.А. Батурин // Стекло и керамика.–2003.– №6.–С. 9-11.
122. Ильин Н. П. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов / Н.П. Ильин // Заводская лаборатория.–2007.– Т. 73, № 9.– С. 8 -17.
123. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный анализ/ Н.Ф. Лосев.– М.:Наука,1969.– 336 с.

124. Бахтияров А.В. Исследование применимости способа стандарта-фона при определении тяжелых элементов в легких средах рентгеноспектральным флуоресцентным методом /А.В. Бахтияров, В.П. Николаев, А.Н. Межевич//.– Аппаратура и методы рентгеновского анализа.–1971.–вып.13.–с.140-152.
125. Аронов С.Г. Химия твердых горючих ископаемых/ С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко.–Харьков: ХГУ,1960.– 371 с.
126. Mikhailov I.F. X-Ray Fluorescence Determination of Impurity Traces Using the Secondary Irradiator and the Solid-State Detector / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, L.P. Fomina//Functional Materials.–2010.– Vol.17, No.1.– P. 127–130.
127. Рентгенофлуоресцентный анализ водно-органических технологических растворов / А.А. Муханова, М.Н. Филиппов, Т.А. Куприанова [и др.] // Заводская лаборатория.–2006.– Т. 72, № 10.– С. 18 -22.
128. Лукьянченко Е. М. Применение энергодисперсионного рентгеновского анализатора с полупроводниковым детектором БРА-18 в промышленном анализе/ Е.М. Лукьянченко, Р.И. Плотников // Заводская лаборатория.–2007.– Т. 73, № 12.– С. 16 -20.
129. Михайлов И.Ф. Сравнение двух рентгеновских методов измерения углерода в стали: по флуоресценции и рассеянию / И.Ф. Михайлов, А.А.Батурин, С.С. Борисова// Вопросы атомной науки и техники.–2009.– №6.– С. 232 –235.
130. Михайлов И.Ф. Рентгеновский анализ содержания железа в порошковых пробах руды без пробоподготовки / И.Ф. Михайлов, А.А. Батурин, Р.И. Сафронов // Литьё Украины.–2007.–№1.– С.77.
131. Рентгеновский абсорбционный анализ следов тяжелых металлов в жидкостях / И.Ф. Михайлов, А.А. Батурин, Л.П. Фомина, И.В. Михайлова // Экология и промышленность.–2007.– № 2.– С.38-41.