

# Исследование структуры и свойств

## Физические методы исследования и контроля

УДК 543.427.4:621.793

### РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ<sup>1</sup>

© В. М. Нарцев, А. Б. Аткарская<sup>2</sup>

*Статья поступила 14 октября 2014 г.*

Получены базовые уравнения метода фундаментальных параметров для рентгенофлуоресцентного анализа тонких покрытий, учитывающих прямое возбуждение и вторичную флуоресценцию. Включение в формулы вторичной флуоресценции особенно важно, если излучение от атомов покрытия (или подложки) может возбуждать атомы подложки (или покрытия). Установлено, что для подложек, содержащих тяжелые элементы, необходимо учитывать их толщину и для вторичной флуоресценции нельзя использовать полное аналитическое выражение интегралов, а необходимо прибегать к численному расчету по углу. Представлены источники справочных данных для коэффициентов массового поглощения и фотопоглощения, вероятностей электронных переходов и флуоресценции, используемых в формулах. Предложены алгоритм определения состава таких покрытий на рентгенофлуоресцентных спектрометрах, настроенных под анализ массивных (без покрытия) образцов, и способы повышения точности расчета.

**Ключевые слова:** рентгеновская флуоресценция; покрытия; химический состав; алгоритм расчета.

Метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) позволяет определять химический состав массивных (без покрытия) материалов с точностью около 0,1 % [1]. При этом предел определения составляет 1 – 10 ppm (для бора и углерода — порядка 1 – 5 % масс.), что достаточно для управления технологическими процессами во многих отраслях промышленности. РФА относится к неразрушающим методам в отличие от атомно-эмиссионного анализа и масс-спектрометрии.

Определить состав покрытий методом РФА можно двумя способами: с применением градуировочных образцов и на основе метода фундаментальных параметров [2]. К сожалению, подготовка образцов покрытий для градуировки трудоемка и имеет высокую стоимость, поэтому наибольший интерес вызывает второй способ — расчетный. Кроме того, развитие метода фундаментальных параметров для массивных образцов приближает его по точности к методу градуировок [1, 3]. Следует также учитывать, что совре-

менные компьютерные программы для определения состава покрытий методом РФА часто выдают некорректные результаты (например, показывают явно отсутствующие в покрытии элементы) и нуждаются в доработке.

Цель работы — корректировка математического аппарата количественного определения состава покрытий методом фундаментальных параметров и разработка алгоритма расчета.

*Обозначения, базовые понятия и законы.* Прошедший через вещество поток рентгеновских фотонов  $N$  описывается уравнением

$$N = N_0 \exp(-\mu \rho T),$$

где  $N_0$  — начальный (падающий) поток фотонов;  $\rho$  — плотность вещества;  $\mu$  — массовый коэффициент поглощения вещества;  $T$  — толщина образца.

Значение  $N_0$  зависит от длины волны  $\lambda$  и определяется спектром излучения рентгеновской трубки, который, в свою очередь, зависит от материала анода, напряжения и анодного тока, а также конструкции самой трубки [4].

Результаты исследований массивных образцов слабо зависят от плотности  $\rho$ , но для точного опреде-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 1674) и РФФИ (проект 12-03-97562-р\_центр\_а).

<sup>2</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия;  
e-mail: nvm84@yandex.ru, atkarsk06@mail.ru

ления тяжелых элементов в легких матрицах и особенно для анализа покрытий необходимо знать ее значение. Во многих случаях эта величина может быть найдена из данных РФА.

Массовый коэффициент поглощения вещества  $\mu$  складывается из массовых коэффициентов поглощения атомов  $\mu_i$ :

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i C_i,$$

где  $n$  — число элементов в веществе;  $C_i$  — массовая доля атомов с номером  $i$ .

Поглощение атомом рентгеновских фотонов включает три процесса: фотопоглощение, когерентное и некогерентное рассеяние, которые характеризуются соответствующими массовыми коэффициентами  $\tau_i$ ,  $\sigma_i^k$  и  $\sigma_i^{hk}$ . Тогда

$$\mu_i = \tau_i + \sigma_i^k + \sigma_i^{hk},$$

или 
$$1 = \frac{\tau_i}{\mu_i} + \frac{\sigma_i^k}{\mu_i} + \frac{\sigma_i^{hk}}{\mu_i}.$$

Данные по  $\mu_i$  и  $\tau_i$  в зависимости от длины волны излучения собраны в [5, 6];  $\sigma_i^k$  и  $\sigma_i^{hk}$  обычно исключаются из расчетов, однако их учет может повысить точность вычисления состава [2, 7].

Результат фотопоглощения — переход атома в возбужденное состояние вследствие ухода электрона с оболочки  $J$  ( $J = K, L_1, L_2$  и т.д.) и образования на ней вакансии. Для этого энергия фотона должна быть не меньше энергии связи электрона на данной оболочке с атомом  $E_{св}^J$ . Иными словами, фотон с достаточно высокой энергией может возбудить любую оболочку атома, при этом вероятность возбуждения конкретной оболочки  $J$  пропорциональна соответствующему коэффициенту (сечению)  $\tau_i^J$ :

$$\tau_i = \sum_j \tau_i^J = \tau_i^K + \tau_i^{L_1} + \tau_i^{L_2} + \dots,$$

или 
$$1 = \sum_j \frac{\tau_i^J}{\tau_i} = \frac{\tau_i^K}{\tau_i} + \frac{\tau_i^{L_1}}{\tau_i} + \frac{\tau_i^{L_2}}{\tau_i} + \dots$$

К сожалению, зависимости  $\tau_i^J$  от длины волны не всегда точно известны, поэтому в большинстве случаев применяют аппроксимации от скачков фотопоглощения [2]. Аппроксимация, например, для фотопоглощения электроном на оболочке  $K$ ,  $\tau_i^K(\lambda)$  выглядит так:

$$\tau_i^K(\lambda) = \begin{cases} \frac{S_{K,i} - 1}{S_{K,i}} \tau_i(\lambda) & \text{при } \lambda \leq \lambda_{K,i}; \\ 0 & \text{при } \lambda > \lambda_{K,i}, \end{cases}$$

где  $S_{K,i} = \frac{\tau_i^+(\lambda_{K,i})}{\tau_i^-(\lambda_{K,i})}$  — скачок фотопоглощения электроном на  $K$ -оболочке при длине волны  $\lambda_{K,i}$  атома с

номером  $i$ ;  $\tau_i^+(\lambda_{K,i})$  и  $\tau_i^-(\lambda_{K,i})$  — максимальное и минимальное значения  $\tau_i$  при  $\lambda_{K,i}$ .

Для  $L_1$ -оболочки получаем аналогичные формулы, кроме случая  $\lambda \leq \lambda_{K,i}$ :

$$\tau_i^{L_1}(\lambda) = \begin{cases} \frac{S_{L_1,i} - 1}{S_{L_1,i} S_{K,i}} \tau_i(\lambda) & \text{при } \lambda \leq \lambda_{K,i}; \\ 0 & \text{при } \lambda > \lambda_{L_1,i}; \end{cases}$$

$$\tau_i^{L_1}(\lambda) = \frac{S_{L_1,i} - 1}{S_{L_1,i}} \tau_i(\lambda) \text{ при } \lambda_{K,i} < \lambda \leq \lambda_{L_1,i},$$

где  $S_{L_1,i} = \frac{\tau_i^+(\lambda_{L_1,i})}{\tau_i^-(\lambda_{L_1,i})}$  — скачок фотопоглощения электроном на  $L_1$ -оболочке при длине волны  $\lambda_{L_1,i}$  атома с номером  $i$ ;  $\tau_i^+(\lambda_{L_1,i})$  и  $\tau_i^-(\lambda_{L_1,i})$  — максимальное и минимальное значения  $\tau_i$  при  $\lambda_{L_1,i}$ .

Атом находится в возбужденном состоянии очень короткое время, после чего происходит релаксация за счет захвата вакансии электрона с одной из вышележащих по энергии оболочек (в соответствии с правилами отбора [2]). Количественно доля переходов из всех возможных на вакансию конкретной оболочки характеризуется вероятностью  $p_i^{r,J}$ , где  $r$  — оболочка, с которой происходит переход,  $J$  — оболочка с вакансией, на которую происходит переход. Значения  $p_i^{r,J}$  приведены в [8, 9].

С захватом электрона вакансией выделяется энергия, которая может перейти либо во флуоресцентное излучение (предмет анализа) с вероятностью  $\omega_i^{r,J}$ , либо в эмиссию Оже-электрона с вероятностью  $1 - \sum_{r,J} \omega_i^{r,J}$ . Значения  $\omega_i^{r,J}$  собраны в [10].

Основные формулы для анализа состава покрытий. Для вычисления потока флуоресцентных фотонов от анализируемого элемента в покрытии толщиной  $T$  при возбуждении монохроматическим источником с длиной волны  $\lambda$  разобьем образец на бесконечно тонкие слои  $dx$ . Тогда изменение (уменьшение) числа фотонов, прошедших через слой толщиной  $x + dx$  по сравнению со слоем толщиной  $x$ , составит

$$-dN = N_0 \exp(-\mu r x) \mu r dx.$$

Отметим, что  $dN = N(x + dx) - N(x) < 0$  при  $x + dx > x$ . Тогда

$$-dN = -\sum_i dN_i = N_0 \exp(-\mu r x) p \sum_i \mu_i C_i dx,$$

т.е.  $-dN_i = N_0 \exp(-\mu r x) p C_i \mu_i dx$ .

Величина  $-dN_i$  характеризует уменьшение числа фотонов, связанное с поглощением их в слое  $dx$  атомами с номером  $i$ . Чтобы из этого поглощения выделить поток флуоресцентных фотонов, обусловленных,

например, переходом  $L_3 \rightarrow K$ , величину  $-dN_i^{L_3,K}$  необходимо умножить на ряд коэффициентов и учесть геометрию съемки (рис. 1):

$$\begin{aligned} -dN_i^{L_3,K} &= N_0 \exp\left(-\mu\rho \frac{x}{\sin \psi_1}\right) \rho C_i \mu_i \frac{\tau_i}{\mu_i} \frac{\tau_i^K}{\tau_i} \times \\ &\times p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} \exp\left(-\mu^{L_3,K,i} \rho \frac{x}{\sin \psi_2}\right) \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1} dx = \\ &= N_0 \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}\right) \rho x\right] \rho C_i \times \\ &\times \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} \tau_i p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1} dx, \end{aligned}$$

где  $x/\sin \psi_1$  и  $dx/\sin \psi_1$  — пути, которые преодолевают первичные фотоны до слоя  $dx$  и в слое  $dx$  соответственно;  $\psi_1$  — угол между лучом первичных фотонов и плоскостью образца;  $\tau_i/\mu_i$  — доля фотонов, испытавших только фотопоглощение;  $\tau_i^K/\tau_i$  — доля поглощенных фотонов, вызвавших образование вакансии только на К-оболочке;  $\Omega/4\pi$  — доля флуоресцентных фотонов, приходящихся на телесный угол  $\Omega$ , в пределах которого детектор собирает эти фотоны;  $\mu^{L_3,K,i}$  — массовый коэффициент поглощения вещества на длине волны флуоресценции  $L_3 \rightarrow K$  атомов  $i$ ;  $\exp(-\mu^{L_3,K,i} \rho x/\sin \psi_2)$  — доля флуоресцентных фотонов, оставшихся после преодоления пути  $x/\sin \psi_2$ ;  $\psi_2$  — угол между осью детектора и плоскостью образца.

Толщина образца  $T$  излучает поток флуоресцентных фотонов  $N_i^{L_3,K}$  от  $i$ -го атома при возбуждении монохроматическим излучением с  $\lambda \leq \lambda_{K,i}$  (при  $\lambda > \lambda_{K,i}$   $N_i^{L_3,K} = 0$ ):

$$\begin{aligned} N_i^{L_3,K} &= \int_0^T -dN_i^{L_3,K} = N_0 \rho C_i \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} \tau_i p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} \times \\ &\times \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1} \int_0^T \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}\right) \rho x\right] dx = \\ &= N_0 C_i \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} \tau_i p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1} \times \\ &\times \frac{1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}\right) \rho T\right]}{\frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}} = \\ &= N_0 G_i C_i \tau_i \frac{1 - \exp(-\mu^* \rho T)}{\mu^*}, \end{aligned}$$

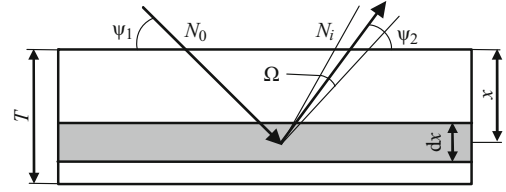


Рис. 1. Геометрия съемки

где

$$\begin{aligned} G_i &= \frac{S_{K,i}-1}{S_{K,i}} p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1}, \\ \mu^* &= \frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}. \end{aligned}$$

В случае полихроматических источников возбуждение флуоресценции осуществляют все фотоны в диапазоне от  $\lambda_{K,i}$  до  $\lambda_{\min} = hc/(eU)$ , где  $e$  — заряд электрона,  $U$  — рабочее напряжение на трубке.

Изменим  $\lambda$  возбуждающего излучения на  $d\lambda$ , тогда

$$\begin{aligned} dN_i^{L_3,K} &= G_i C_i \tau_i \frac{1 - \exp(-\mu^* \rho T)}{\mu^*} dN_0 = \\ &= G_i C_i \tau_i \frac{1 - \exp(-\mu^* \rho T)}{\mu^*} \frac{\partial N_0}{\partial \lambda} d\lambda, \\ N_i^{L_3,K} &= G_i C_i \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{K,i}} \tau_i \frac{1 - \exp(-\mu^* \rho T)}{\mu^*} \frac{\partial N_0}{\partial \lambda} d\lambda + \\ &+ G_i C_i \sum_{t=1}^{n_t} \tau_i(\lambda_t) \frac{1 - \exp[-\mu^*(\lambda_t) \rho T]}{\mu^*(\lambda_t)} N_0(\lambda_t), \quad (1) \end{aligned}$$

где  $n_t$  — количество линий характеристического излучения трубки;  $\lambda_t$  — длина волны линии  $t$  характеристического излучения трубки. Необходимость суммирования обусловлена негладкостью функции  $N_0(\lambda)$ .

Из формулы (1) можно получить уравнение для подложки, если учесть ослабление в покрытии возбуждающего и флуоресцентного излучений:

$$\begin{aligned} \hat{N}_i^{L_3,K} &= A(\lambda) A(\lambda^{L_3,K,i}) G_i \hat{C}_i \times \\ &\times \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{K,i}} \tau_i \frac{1 - \exp(-\hat{\mu}^* \hat{\rho} T)}{\hat{\mu}^*} \frac{\partial N_0}{\partial \lambda} d\lambda + A(\lambda_t) A(\lambda^{L_3,K,i}) G_i \hat{C}_i \times \\ &\times \sum_{t=1}^{n_t} \tau_i(\lambda_t) \frac{1 - \exp(-\hat{\mu}^*(\lambda_t) \hat{\rho} T)}{\hat{\mu}^*(\lambda_t)} N_0(\lambda_t), \\ A(\lambda) &= \exp\left(-\frac{\mu(\lambda) \rho T}{\sin \psi_1}\right), \quad A(\lambda_t) = \exp\left(-\frac{\mu(\lambda_t) \rho T}{\sin \psi_1}\right), \end{aligned}$$

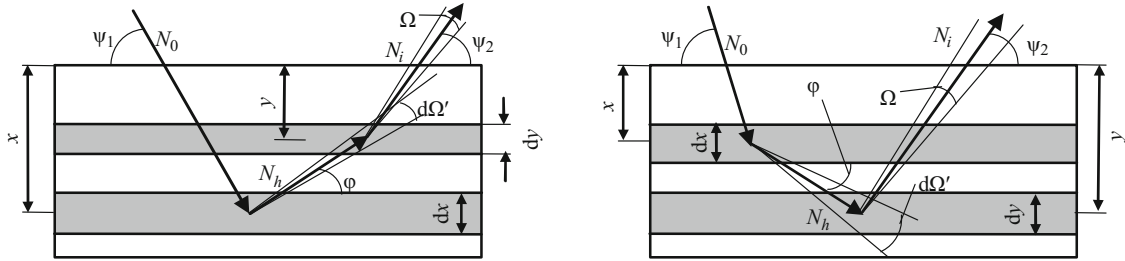


Рис. 2. Схема для расчета вторичной флуоресценции

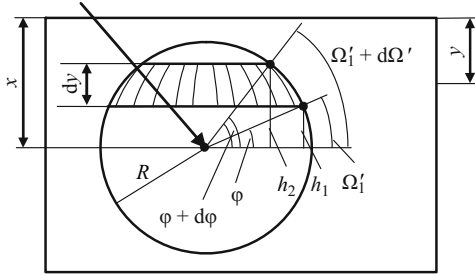


Рис. 3. Схема для определения доли фотонов, попавших в слой  $dy$

$$A(\lambda^{L_3, K, i}) = \exp\left(-\frac{\mu(\lambda^{L_3, K, i}) \rho T}{\sin \psi_2}\right), \quad (2)$$

где знак  $\wedge$  обозначает принадлежность коэффициента к подложке.

Формулы (1) и (2) относятся к случаю прямого возбуждения. Его результат: 1) поток флуоресцентных фотонов, в том числе рассеянных когерентно и некогерентно; 2) фотоэлектроны; 3) Оже-электроны. Все эти частицы, а также когерентно и некогерентно рассеянные первичные фотоны могут участвовать в непрямом возбуждении, вызывая добавочную флуоресценцию. Например, флуоресцентное излучение Ti с  $\lambda^{L_3, K} = 27,5$  нм может вызвать флуоресцентное излучение Ca ( $\lambda_K = 30,7$  нм), т.е. в экспериментальном спектре флуоресценции пик от атомов Ca будет больше расчетного на 20 – 30 % при  $C_{Ca}:C_{Ti} \sim 1:1$  [4].

Особенно важен учет непрямого возбуждения при анализе состава тонких покрытий, если флуоресценция атомов покрытия (или подложки) может возбуждать атомы подложки (или покрытия), например, в случае  $TiO_2$ -покрытий на флюат-стеклах.

Схема для расчета добавки от непрямого возбуждения флуоресцентным излучением (вторичной флуоресценции) представлена на рис. 2.

Первичное излучение трубки, достигая слоя  $dx$ , ослабляется веществом толщиной  $x/\sin \psi_1$ . На длине  $dx/\sin \psi_1$  происходит возбуждение флуоресценции  $L_3 \rightarrow K$  от атомов  $h$  с  $\lambda^{L_3, K, h}$ , поток фотонов которой пропорционален массовой доле этих атомов  $C_h$ . Флуоресцентное излучение от атомов  $h$ , достигая слоя  $dy$ , ослабляется веществом толщиной  $R = |x - y|/\sin \phi$ .

При этом из всех фотонов, преодолевших  $R$ , в слое  $dy$  окажется доля, равная отношению площади полосы на сфере  $S_1$  к площади  $S_0$  всей сферы радиуса  $R$ , что эквивалентно отношению телесного угла  $d\Omega'$  к полному телесному углу  $4\pi$  (рис. 3):

$$\begin{aligned} \frac{S_1}{S_0} &= \frac{2\pi R h_2 - 2\pi R h_1}{4\pi R^2} = \\ &= \frac{2\pi R h_2}{R^2} - \frac{2\pi R h_1}{R^2} = \frac{\Omega'_1 + d\Omega' - \Omega'_1}{4\pi} = \frac{d\Omega'}{4\pi}. \end{aligned}$$

Фотоны от флуоресценции атомов  $h$  на длине  $dy/\sin \psi$  возбуждают флуоресценцию  $L_3 \rightarrow K$  от атомов  $i$  с  $\mu^{L_3, K, i}$ , поток фотонов от которой пропорционален массовой доле этих атомов  $C_i$ . Очевидно, что  $\lambda^{L_3, K, h} < \lambda_{K, i}$ . По достижении детектора поток флуоресцентных фотонов ослабится веществом толщиной  $x/\sin \psi_1$ . Детектор же зарегистрирует только часть фотонов ( $\Omega/4\pi$ ). Тогда вклад фотонов от вторичной флуоресценции атомов  $i$  в дифференциальной форме составит

$$\begin{aligned} dN_{h, \text{излучено } dx}^{L_3, K} &= N_0 \exp\left(-\mu \rho \frac{x}{\sin \psi_1}\right) \times \\ &\times C_h \frac{S_{K, h} - 1}{S_{K, h}} \tau_h P_h^{L_3, K} \omega_h^{L_3, K} \frac{dx}{\sin \psi_1}, \\ dN_{h, \text{достигло } dy}^{L_3, K} &= dN_{h, \text{излучено } dx}^{L_3, K} \exp\left(-\mu^{L_3, K, h} \rho \frac{|x - y|}{\sin \phi}\right) \frac{d\Omega'}{4\pi}, \\ -dN_{i, \text{sec}}^{L_3, K} &= dN_{h, \text{достигло } dy}^{L_3, K} C_i \frac{S_{K, i} - 1}{S_{K, i}} \tau_i^{L_3, K, h} \times \\ &\times P_i^{L_3, K} \omega_i^{L_3, K} \frac{dy}{\sin \phi} \exp\left(-\mu^{L_3, K, i} \rho \frac{y}{\sin \psi_2}\right) \frac{\Omega}{4\pi}. \quad (3) \end{aligned}$$

Из рис. 3 и правил дифференцирования следует, что

$$d\Omega' = \frac{2\pi R h_2 - 2\pi R h_1}{R^2} =$$

$$= \frac{2\pi RR \sin(\varphi + d\varphi) - 2\pi RR \sin \varphi}{R^2} = 2\pi \cos \varphi d\varphi.$$

Заменив в (3)  $d\Omega'$ , раскрыв модуль и подставив пределы, получим

$$\begin{aligned} N_{i,sec}^{L_3,K} &= N_0 C_h \frac{S_{K,h} - 1}{S_{K,h}} \tau_h p_h^{L_3,K} \omega_h^{L_3,K} C_i \frac{\Omega}{4\pi \sin \psi_1} \times \\ &\times \frac{S_{K,i} - 1}{S_{K,i}} \tau_i^{L_3,K,h} p_i^{L_3,K} \omega_i^{L_3,K} X_{h,i} = \\ &= N_0 C_h g_h^{L_3,K} \tau_h C_i G_i \tau_i^{L_3,K,h} X_{h,i}, \\ X_{h,i} &= \int_0^{\pi/2} \frac{ctg\varphi}{2} \int_0^T \exp\left[-x\rho\left(\frac{\mu}{\sin \psi_1} + \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] \times \\ &\times \int_0^x \exp\left[-y\rho\left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2} - \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] dy dx d\varphi + \\ &+ \int_0^{\pi/2} \frac{ctg\varphi}{2} \int_0^T \exp\left[-x\rho\left(\frac{\mu}{\sin \psi_1} - \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] \times \\ &\times \int_x^T \exp\left[-y\rho\left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2} + \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] dy dx d\varphi. \end{aligned} \quad (4)$$

Как показывают расчеты, использование аналитического выражения интеграла  $X_{h,i}$  [2] приводит к искажению результатов в областях  $\mu^{L_3,K,i} \leq \frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2}$  и  $\mu^{L_3,K,h} \leq \mu / \sin \psi_1$ . Поэтому целесообразно взять интеграл по  $dy$  и  $dx$  аналитически, а по  $d\varphi$  — численно. Неопределенность в случае  $\varphi = 0$  может быть ликвидирована вводом конечного радиуса образца или пересмотром расчетной схемы, однако в данной работе случаем  $\varphi = 0$  пренебрежем.

При полихроматическом источнике первичного излучения из (4) получим

$$\begin{aligned} N_{i,sec}^{L_3,K} &= C_i G_i \sum_h \sum_{r,J} C_h g_h^{r,J} \tau_i^J \times \\ &\times \left[ \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{J,h}} \tau_h X_{h,i}^{r,J} \frac{\partial N_0}{\partial \lambda} d\lambda + \sum_{t=1}^{n_t} \tau_h(\lambda_t) X_{h,i}^{r,J} N_0(\lambda_t) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где индекс  $r, J$  определяет такой переход в атоме  $h$ , при котором длина волны флуоресцентного излучения от этого перехода  $\lambda^{r,J,h}$  меньше длины волны края поглощения  $\lambda_{K,i}$  для атома  $i$  (т.е. атомный номер элемента  $h$  не меньше номера элемента  $i$ );  $\lambda_{J,h}$  — длина волны края поглощения, связанная с возбуждением оболочки  $J$  атома  $h$ .

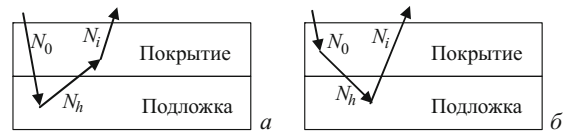


Рис. 4. Схема вторичной флуоресценции при расположении атомов: а — возбуждающих в подложке, флуоресцирующих в покрытии; б — возбуждающих в покрытии, флуоресцирующих в подложке

Формула (5) учитывает возможность возбуждения  $L_3 \rightarrow K$ -флуоресценции в атомах  $i$  излучением от  $M_1 \rightarrow L_1$  (и других переходов) в атомах  $h$ , а также эффект самоусиления. Для подложки получаем аналогичную (5) формулу, но с дополнительными коэффициентами  $A$ , которые представлены в выражении (2).

Выражение (5) определяет добавочный поток фотонов в случае, когда возбуждающий и флуоресцирующий атомы находятся в одном и том же слое. Однако возможны еще два случая, когда атомы расположены в разных слоях (рис. 4).

Для случая, представленного на рис. 4, а, получаем

$$\begin{aligned} -dN_{h,излучено}^{L_3,K} dx &= N_0 A(\lambda) \exp\left(-\hat{\mu} \hat{\rho} \frac{\hat{x}}{\sin \psi_1}\right) \times \\ &\times \hat{C}_h \frac{S_{K,h} - 1}{S_{K,h}} \tau_h p_h^{L_3,K} \omega_h^{L_3,K} \frac{d\hat{x}}{\sin \psi_1}, \\ dN_{h,достигло}^{L_3,K} dy &= dN_{h,излучено}^{L_3,K} \exp\left(-\hat{\mu}^{L_3,K,h} \hat{\rho} \frac{\hat{x}}{\sin \varphi}\right) \times \\ &\times \exp\left(-\mu^{L_3,K,h} \rho \frac{T-y}{\sin \varphi}\right) \frac{d\Omega'}{4\pi}, \\ -dN_{i,sec}^{L_3,K} &= dN_{h,достигло}^{L_3,K} C_i \frac{S_{K,i} - 1}{S_{K,i}} \tau_i^{L_3,K,h} p_i^{L_3,K} \times \\ &\times \omega_i^{L_3,K} \frac{dy}{\sin \varphi} \exp\left(-\mu^{L_3,K,i} \rho \frac{y}{\sin \psi_2}\right) \frac{\Omega}{4\pi}, \\ N_{i,sec}^{L_3,K} (a) &= N_0 A(\lambda) \hat{C}_h g_h^{L_3,K} \tau_h C_i G_i \tau_i^{L_3,K,h} Y_{1h,i}, \\ Y_{1h,i} &= \int_0^{\pi/2} \frac{ctg\varphi}{2} \int_0^{\hat{T}} \exp\left[-\hat{x}\hat{\rho}\left(\frac{\hat{\mu}}{\sin \psi_1} + \frac{\hat{\mu}^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] \times \\ &\times \int_0^T \exp\left(-T\rho \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right) \exp\left[-y\rho\left(\frac{\mu^{L_3,K,i}}{\sin \psi_2} - \frac{\mu^{L_3,K,h}}{\sin \varphi}\right)\right] dy dx d\varphi, \end{aligned}$$

а на рис. 4, б —

$$-dN_{h,излучено}^{L_3,K} dx = N_0 \exp\left(-\mu\rho \frac{x}{\sin \psi_1}\right) \times$$



бинированием методов фундаментальных параметров и влияющих коэффициентов (как это сделано для массивных образцов в [12]), учетом непрямого возбуждения фото- и Оже-электронами, совместным анализом  $L_3 \rightarrow K$ - и  $M_1 \rightarrow L_1$ -флуоресценций, введением в расчетную схему каскадных механизмов и комптоновского рассеяния. Конечно, при этом значительно повышается объем вычислений, поэтому актуальна разработка высокопроизводительного программного обеспечения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **de Boer D. K. G., Borstrok J. J. M., Leenaers A. J. G. et al.** How Accurate is the Fundamental Parameter Approach? XRF Analysis of Bulk and Multilayer Samples / X-Ray Spectrometry. 1993. Vol. 22. P. 33 – 38.
2. **Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. — 899 p.
3. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
4. **Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф.** Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. — Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1984. — 226 с.
5. **Henke B. L., Gullikson E. M., Davis J. C.** X-Ray interactions: photo-absorption, scattering, transmission and reflection at  $E = 50 - 30000$  eV,  $Z = 1 - 92$  / Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. Vol. 54. N 2. P. 181 – 342.
6. X-Ray Mass Attenuation Coefficients. (Электронный ресурс) URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html> (дата обращения: 14.10.2014).
7. **Цветянский А. Л., Еритенко А. Н.** Использование интенсивности рассеянного веществом первичного рентгеновского излучения в практике РФА / Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2013. Т. 16. С. 286 – 320.
8. **Pia M. G., Saracco P., Sudhakar M.** Validation of K and L Shell Radiative Transition Probability Calculations / IEEE Transactions on Nuclear Science. 2009. Vol. 56. N 6. P. 3650 – 3661.
9. **Sögüt Ö., Büyükkasap E., Küçükönder A., et al.** Measurement of vacancy transfer probability from K to L shell using K-shell fluorescence yields / Pramana — Journal of Physics. 2009. Vol. 73. N 4. P. 711 – 718.
10. **Salvat F., Fernández-Varea J. M., Sempau J.** PENELOPE — A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport / Workshop Proceedings Issy-les-Moulineaux. 2003. — 241 p.
11. **Kataoka Y., Kawahara N., Arai T., et al.** Study of light element analysis of thin films for fundamental parameter method / JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 1999. P. 76 – 83.
12. **Rousseau R. M.** The Quest for a Fundamental Algorithm in X-Ray Fluorescence Analysis and Calibration / The Open Spectroscopy Journal. 2009. Vol. 3. P. 31 – 42.
13. **Mantler M.** Quantitative Analysis of Thin Films and Multiple Thin Film Structures by Monte-Carlo Techniques / JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 1999. P. 54 – 61.

## REFERENCES

1. **de Boer D. K. G., Borstrok J. J. M., Leenaers A. J. G. et al.** How Accurate is the Fundamental Parameter Approach? XRF Analysis of Bulk and Multilayer Samples / X-Ray Spectrometry. 1993. Vol. 22. P. 33 – 38.
2. **Beckhoff B., Kanngießer B., Langhoff N., et al.** Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. — Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006. — 899 p.
3. **Mantler M., Kawahara N.** How accurate are modern fundamental parameter methods? / The Rigaku Journal. 2004. Vol. 21. N 2. P. 17 – 25.
4. **Afonin V. P., Gunicheva T. N., Piskunova L. F.** Rentgenofluorescentnyi silikatnyi analiz [X-ray fluorescence analysis of silicates]. — Novosibirsk: Nauka. Sibirskoe otdelenie, 1984. — 226 p. [in Russian].
5. **Henke B. L., Gullikson E. M., Davis J. C.** X-Ray interactions: photo-absorption, scattering, transmission and reflection at  $E = 50 - 30000$  eV,  $Z = 1 - 92$  / Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1993. Vol. 54. N 2. P. 181 – 342.
6. X-Ray Mass Attenuation Coefficients (on-line). URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html> (accessed 14.10.2014).
7. **Tsvetyanskii A. L., Eritenko A. N.** Ispol'zovanie intensivnosti rassenyannogo veshchestvom pervichnogo rentgenovskogo izlucheniya v praktike RFA [Using the intensity of scattered primary X-rays by substance in the practice of XRF-analysis] / Elektr. Nauch. Zh. "Issledovano v Rossii". 2013. Vol. 16. P. 286 – 320 [in Russian].
8. **Pia M. G., Saracco P., Sudhakar M.** Validation of K and L Shell Radiative Transition Probability Calculations / IEEE Transactions on Nuclear Science. 2009. Vol. 56. N 6. P. 3650 – 3661.
9. **Sögüt Ö., Büyükkasap E., Küçükönder A., et al.** Measurement of vacancy transfer probability from K to L shell using K-shell fluorescence yields / Pramana — Journal of Physics. 2009. Vol. 73. N 4. P. 711 – 718.
10. **Salvat F., Fernández-Varea J. M., Sempau J.** PENELOPE — A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport / Workshop Proceedings Issy-les-Moulineaux. 2003. — 241 p.
11. **Kataoka Y., Kawahara N., Arai T., et al.** Study of light element analysis of thin films for fundamental parameter method / JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 1999. P. 76 – 83.
12. **Rousseau R. M.** The Quest for a Fundamental Algorithm in X-Ray Fluorescence Analysis and Calibration / The Open Spectroscopy Journal. 2009. Vol. 3. P. 31 – 42.
13. **Mantler M.** Quantitative Analysis of Thin Films and Multiple Thin Film Structures by Monte-Carlo Techniques / JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 1999. P. 54 – 61.