

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТВЁРДОТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК И ПОКРЫТИЙ

¹Ю.А. Игнатова, ¹А.Н. Еритенко, ²А.Г. Ревенко, ¹А.Л. Цветянский

¹Южный федеральный университет
344006, Ростов-на-Дону, Большая Садовая, 105
jecker@inbox.ru

²Институт земной коры СО РАН
664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 128
xray@crust.irk.ru

Поступила в редакцию 3 мая 2011 г.

В обзоре рассмотрены особенности применения рентгенофлуоресцентного метода анализа (**РФА**) для исследования химического состава и толщины плёнок и покрытий поверхностей. Рассмотрены случаи РФА покрытий поверхностей сложной конфигурации. Обсуждены варианты учёта взаимных влияний элементов и толщины покрытий для разнообразных материалов. Представлены примеры выполнения практического рентгенофлуоресцентного анализа.

Ключевые слова: РФА, тонкоплёночные материалы, определение химического состава и толщины, учёт взаимных влияний элементов.

Игнатова Юлия Александровна – старший преподаватель кафедры общей физики Южного федерального университета.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, способы анализа и программное обеспечение.

Опубликовано 15 работ.

Еритенко Александр Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИИ физики Южного федерального университета.

Область научных интересов: рентгеновская спектроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, теория возбуждения рентгеновского излучения заряженными частицами, программное обеспечение.

Опубликовано более 100 научных работ.

Ревенко Анатолий Григорьевич – доктор технических наук, заведующий Аналитическим центром Института земной коры СО РАН, г. Иркутск.

Область научных интересов: рентгенофизика; рентгенофлуоресцентный анализ природных материалов, а также объектов, имеющих археологическую, историческую или художественную ценность.

Опубликовано более 290 научных работ, в том числе 1 монография и 2 физических словаря-справочника.

Цветянский Александр Леонидович – кандидат физико-математических наук, доцент, профессор кафедры общей физики Южного федерального университета.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ, методики анализа и программное обеспечение.

Опубликовано более 100 научных работ.

Введение

Свойства тонкоплёночных твёрдотельных объектов (электрические, магнитные, оптические и др.) зависят от их химического состава и толщины. Поэтому определение химического состава, толщины и других физико-химических характеристик твёрдотельных плёнок и покрытий для получения материалов с уникальными физическими свойствами является важной за-

дачей аналитической химии и физики конденсированного состояния. Среди разнообразных физических и химических методов определения состава и других характеристик плёнок и плёночных покрытий хорошо зарекомендовал себя рентгенофлуоресцентный метод анализа (**РФА**). Его главные достоинства – быстрота и неразрушающее воздействие на образец. По своей физической природе этот метод даёт ин-

формацию о химическом составе в некотором слое вещества. При этом интенсивности аналитических линий вторичного рентгеновского спектра не зависят от толщины образца d , если она больше d_n толщины насыщенного или толстого излучающего слоя [1]. В противном случае эта зависимость существует, и по интенсивности вторичного излучения можно судить о толщине плёнки или покрытия. Образцы, толщина которых меньше толщины насыщенного слоя, подразделяются на тонкие и ненасыщенные [1]. Критерии для оценки толщины слоя в предельных случаях (для насыщенного d_n и тонкого d_t излучающих слоёв) можно найти в монографии [1]. Отметим, что для 1 %-го приближения $d_n/d_t = 210$. Тонкие образцы характеризуются тем, что для них можно пренебречь влиянием на интенсивность флуоресцентного излучения избирательного возбуждения и различия массовых коэффициентов поглощения, вследствие малого пути в веществе образца как первичного, так и флуоресцентного рентгеновского излучения. Для ненасыщенных образцов ($d_t < d < d_n$) матричными эффектами на интенсивности флуоресцентного спектра в общем случае пренебречь нельзя. Их вклад зависит от толщины исследуемого образца. Если для тонких плёнок вопрос определения химического состава или толщины решается довольно просто (изложение простых приёмов определения толщины для тонких плёнок можно найти в монографиях М.А. Блохина [2], Х.А. Либхавски и др. [3] и в обзоре Г.В. Бондаренко [4]), то для ненасыщенных образцов задача усложняется из-за дополнительного влияния изменений величины поверхностной плотности. Задача становится более сложной, если отсутствует возможность получения информации о величине поверхностной плотности плёнок другими методами.

Вопросы возбуждения рентгеновского спектра, его регистрации и математической обработки полученных данных подробно рассмо-

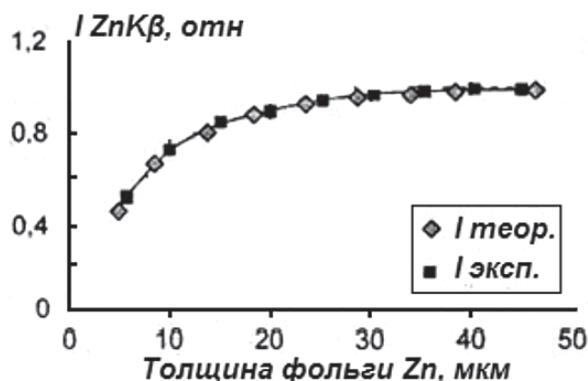


Рис. 1. Сравнение рассчитанной по выражению (1) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии ZnK β от толщины слоя цинка [10]

трены в обзорах [5-9], и поэтому они не обсуждаются в настоящей работе.

Определение поверхностной плотности плёнок

При возбуждении первичным монохроматическим излучением выражение для интенсивности флуоресценции элементов плёнки толщиной d в отсутствие эффекта избирательного возбуждения можно записать в следующем виде:

$$I_{2,i}^A = k \cdot I_1 \cdot \frac{C_A}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}} \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}\right)m} \right], \quad (1)$$

где $m = \rho d$ - поверхностная плотность плёнки толщиной d и плотностью ρ , k - коэффициент, включающий в себя фундаментальные параметры $\lambda_i^A, S_q^A, \omega_q^A, P_i^A$; μ_{m1} и μ_{mi} - массовые коэффициенты ослабления первичного и флуоресцентного излучения образцом, φ и ψ - углы падения первичного и отбора вторичного излучений.

Для очень тонких плёнок, когда поглощение первичного и флуоресцентного излучения в них пренебрежимо мало и

$$\left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi} \right) \cdot m \rightarrow 0$$

выражение (1) принимает вид

$$I_{2,i}^A = I_1 \cdot k C_A m. \quad (2)$$

Для насыщенного слоя при монохроматическом возбуждении:

$$I_{2,i}^A = I_1 \cdot k \cdot \frac{C_A}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}}. \quad (3)$$

Отношение интенсивностей (1) и (2) к (3) будем называть относительной интенсивностью.

Применение в качестве первичного излучения не монохроматического, а полихроматического спектра несущественно изменит вид зависимости (1) и общий характер связи интенсивности вторичного излучения с толщиной и поверхностной плотностью плёнки остаётся. На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость интенсивности флуоресценции ZnK β -линии от толщины Zn-фольги [10]. На рис. 2 показана зависимость интенсивности флуоресценции MoK α -линии молибденовой подложки от толщины покрытия слоем никеля [10]. Вопрос выбора варианта определения толщины (по интенсивности флуоресценции элемента плёнки или по интенсивности флуоресценции элемента подложки) решается в зависимости от особенностей аналитической задачи. Результаты расчётов, опубликованные в работе [10], позволяют оценивать рабочий диапазон

определения толщины плёнки для разных материалов плёнки и подложки.

При РФА плёночных образцов для характеристики возбуждающего действия первичного рентгеновского излучения часто оперируют понятием «эффективной длины волны», что даёт возможность, используя монохроматическую модель, значительно упростить выражение для интенсивности аналитической линии. Эффективную длину волны $\lambda_{эф}$ обычно определяют для определённых условий возбуждения рентгеновского спектра [11-18].

Оригинальный приём определения эффективной длины волны предложен в работе [19], в которой изучалась возможность рентгенофлуоресцентного определения состава различных марок стёкол. Оказалось, что зависимость между относительной интенсивностью некогерентно рассеянного первичного рентгеновского излучения и эффективной длиной волны, а также плотностью контрольных проб стёкол имеет практически линейный характер. Однако такой подход оказался возможен лишь при определении низких содержаний элементов с малыми Z .

В работе [20] предложен вариант определения эффективной длины волны в широкой области изменения поверхностной плотности и химического состава образцов. Для упрощения сложного математического выражения интенсивности флуоресцентного излучения плёнок здесь используется аппроксимационное выражение

$$(1 - e^{-x})/x \approx 1/(1 + \gamma x/4)^2,$$

точность которого $\sim 1\%$. Для $0 \leq x \leq 4,1$ $\gamma = 1,028$, а для $4,1 < x \leq 5,0$ $\gamma = 1,0$. Это позволило получить уравнение для эффективной длины волны, справедливое для области изменения поверхностной плотности в 15 раз большей, чем в работе [12].

Существенным фактором, влияющим на величину интенсивности флуоресценции определяемого элемента, является эффект избирательного

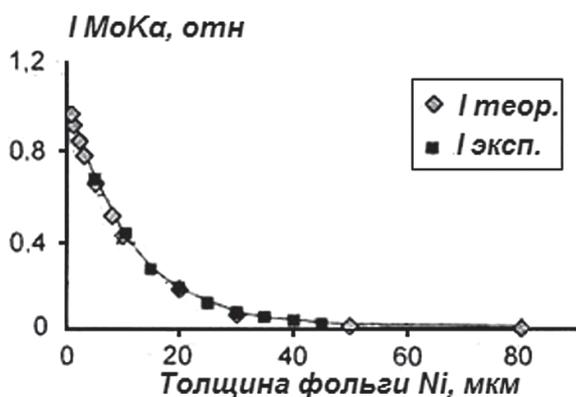


Рис. 2. Сравнение рассчитанной по выражению (2) и измеренной зависимости интенсивности флуоресценции характеристической линии MoKa от толщины покрытия слоем никеля [10]

возбуждения плёнки и (или) подложки, на которую она может наноситься [10, 21-27]. Величина эффекта избирательного возбуждения растёт с увеличением поверхностной плотности плёнки и концентрации возбуждающего элемента. При наличии многокомпонентной подложки величина эффекта может существенно возрасти за счёт дополнительного возбуждения излучением элементов подложки. Для очень тонких плёнок ($d < 1$ мкм), по оценкам [23], его величина может достигать 100 % за счёт излучения подложки. Эффект избирательного возбуждения внутри самой плёнки пренебрежимо мал.

В работах [28, 29] рассмотрен случай возбуждения флуоресцентного излучения линий L- и M- серий излучением K- или L-серии этого же элемента (вклад «самовозбуждения») на примере РФА элементов с разными Z . На рис. 3 представлена расчётная зависимость вклада «самовозбуждения» в интенсивности флуоресценции отдельных элементов от атомного номера Z [28]. Расчёт выполнен для случая возбуждения излучением рентгеновской трубки с W-анодом (потенциал 40 кВ). Видно, что максимальная величина рассматриваемого вклада при возбуждении полихроматическим спектром не превышает 1,2 %. Однако в работе [29] показано, что величина эффекта может достигать 25 % при возбуждении монохроматическим излучением (рис. 4). Из этого следует, что при использовании для возбуждения флуоресценции монохроматического излучения вклад «самовозбуждения» необходимо учитывать.

При монохроматическом возбуждении флуоресцентного излучения одноэлементных тонких плёнок d_T и m можно определять по уравнению

$$I_{омн}^A = \left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi} \right) \cdot m, \quad (4)$$

где $I_{омн}^A$ относительная интенсивность излучения аналитической линии тонкой однокомпо-

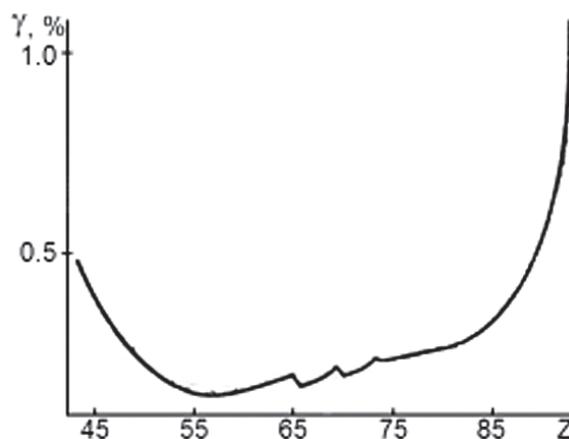


Рис. 3. Зависимость вклада самовозбуждения от Z элемента в случае возбуждения излучением рентгеновской трубки с W-анодом при $V = 40$ кВ [28]

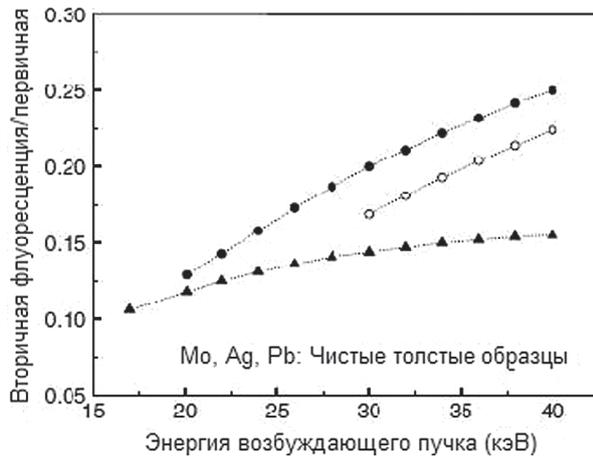


Рис. 4. Относительный вклад самовозбуждения вторичной флуоресценции элемента в зависимости от энергии возбуждающего пучка выбранных образцов [29]. Расчёты выполнялись для чистых ($C_a = 1$) толстых образцов и для $\varphi = \psi = 45^\circ$ (● - вклад MoK в MoL α , ○ - AgK в AgL α , ▲ - PbL в PbM α)

нентной плёнки по отношению к толстому однокомпонентному образцу.

При возбуждении неоднородным смешанным первичным излучением определение m из выражения (4) оказывается невозможным из-за незнания значения $\mu_{m1}(\lambda)$. Поверхностную плотность (толщину) устанавливают по градуировочному графику, построенному по тонкоплёночным образцам сравнения известной толщины. В случае определения толщин плёнок сложного состава, используемые градуировочные образцы должны иметь одинаковый химический состав с исследуемыми. Определение толщин плёнок по рентгеновским вторичным спектрам широко используется в технологии изготовления различных компонентов микроэлектроники [30-33].

Толщину плёнки известного состава можно определить и по вторичному излучению атомов подложки, на которую помещают плёнку. При этом важно, что часто плёнки наносятся на подложку или покрытие, характеристические линии которых либо находятся в длинноволновом диапазоне (подложки из стекла, ситалла, поликора и различная керамика), либо линии подложки перекрываются с линиями покрытия, что создает определённые трудности.

Отношение интенсивностей флуоресцентного излучения от массивной подложки с плёнкой и без неё являются функцией толщины или поверхностной плотности плёнки

$$\frac{I_{под}}{I_{под+пл}} = \exp \left\{ \left(\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mj}}{\sin \psi} \right) \cdot m \right\}, \quad (5)$$

где $I_{под}$ и $I_{под+пл}$ – соответственно интенсивность флуоресценции от подложки без плёнки и с плёнкой; μ_{mj} – коэффициент ослабления

плёнкой излучения подложки. Соотношение (5) строго справедливо при монохроматическом возбуждении, так как в этом случае известны значения массовых коэффициентов ослабления первичного излучения. При работе с широкофокусными рентгеновскими трубками рентгеновское полихроматическое излучение падает под разными углами на исследуемый образец. Поэтому и в этом случае приходится прибегать к использованию градуировочных образцов, что ограничивает использование способа из-за трудоёмкости их изготовления. Изложенные подходы реализованы в работах [34, 35]. Отметим здесь, что в отличие от рекомендаций, сделанных авторами работы [10], в работе [34] предлагается определять толщину слоя серебра на латунной подложке в диапазоне толщин до 5 мкм по излучению цинка от подложки, а в диапазоне толщин от 1 до 30 мкм по излучению серебра от плёнки.

В работах [36, 37] предложено использовать отношение интенсивностей $K\alpha/K\beta$ Cu или Ni при определении толщины Ni слоя, нанесённого на латунную подложку. Экспериментально показано, что относительные интенсивности $K\alpha/K\beta$ Cu и Ni возрастают с ростом толщины Ni слоя. Поэтому, считают авторы, отношение интенсивностей можно использовать для определения толщины никелевого слоя в пределах толщин от одного до нескольких микрометров. Однако в работе не представлены оценки границ применимости этого подхода. Ничего не сказано о составе латунной основы. При больших содержаниях Zn и Cu в латуни следовало бы оценить эффект избирательного возбуждения, что может привести к искажению зависимости, хотя в тонких слоях он может быть и не определяющим фактором. Интересен также и вопрос чувствительности предлагаемого способа.

В работе [38] рассмотрен случай определения толщины и состава магнитострикционных трёхкомпонентных TbDyFe плёнок. Авторы [38] разработали алгоритм учёта перекрытия $K\alpha$ и $K\beta$ линий флуоресцентного спектра Fe и линий L-серии Tb и Dy. В качестве первичного возбуждающего излучения использовалось излучение двух изотопов: Cd^{109} и Am^{241} . Отношения интенсивностей линий K- и L-серий Fe, Dy и Tb и другие фундаментальные параметры выбраны из табличных данных.

В исследованиях [39-41] приведены примеры определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновского излучения атомами образцов, толщины и массы плёночного образца и т.д. с использованием рассеянного первичного рентгеновского излучения. Авторы этих работ отмечали влияние изменения коэффициента рассеяния на результаты определений, но способов его учёта не предложили.

Оригинальный способ рентгенофлуоресцентного определения элементов в лёгкой матрице опробован в работе [42]. Влияние элементов с малыми Z (H, C, N, O и др.) на интенсивность аналитических линий определяемых элементов авторы учитывали с помощью интенсивности возбуждающего характеристического излучения L-серии циркония, когерентно и некогерентно рассеянного образцом. Примеры аналогичного подхода приведены в [43]. Там же критически оценены недостатки и достоинства такого подхода. Хотя работы [42, 43] посвящены РФА объектов окружающей среды, подходы, используемые в них, могут оказаться весьма полезными при РФА плёнок и покрытий.

В ряде случаев, когда плёнки или плёночные покрытия известной толщины отсутствуют, величина поверхностной плотности может быть определена из соотношений (6) и (7) после преобразований выражений (4), (5) и формулы для интенсивности флуоресценции в монохроматическом приближении:

$$m = \frac{\ln(I_i^{omn} - 1)}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}}, \quad (6)$$

$$m = \frac{\ln(I_{nod} / I_{nl+nod})}{\frac{\mu_{m1}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{mi}}{\sin \psi}}. \quad (7)$$

Как видно из (6) и (7) между $\ln(I_i^{omn} - 1)$ и m , также $\ln(I_{nod} / I_{nl+nod})$ и m имеется линейная зависимость, которую можно использовать в качестве градуировочной [44].

Применение формул (6) и (7) ограничено неоднозначностью величины $\mu_{m1} / \sin \varphi$. Тем не менее, возможность нахождения величины поверхностной плотности без применения стандартных плёночных образцов представляется весьма интересной. При этом снятие неопределённости с величины $\mu_{m1} / \sin \varphi$ возможно монохроматизацией первичного полихроматического излучения специальными приёмами, например, использованием вторичных излучателей и высокоэффективных монохроматоров [45, 46].

Идея исключения параметра поглощения при монохроматическом возбуждении реализована с использованием изменения «угла наблюдения» - угла выхода флуоресцентного рентгеновского излучения. Реализация его состоит в том, что уравнение для интенсивности рентгеновской флуоресценции от плёнки записывается для двух разных углов ψ при постоянном угле падения φ . Это позволяет исключить параметр поглощения $\mu_{m1} / \sin \varphi$ из выражения для поверхностной плотности

$$m = \frac{1}{\mu_{mi}} \cdot \frac{\sin \psi_1 \sin \psi_2}{\sin \psi_2 - \sin \psi_1} \cdot \ln \frac{I_2 - 1}{I_1 - 1}, \quad (8)$$

где I_2 и I_1 - относительные интенсивности, измеренные соответственно при известных углах ψ_2 и ψ_1 . В случае полихроматического возбуждения флуоресцентного спектра при таком варианте не учитывается изменение эффективной длины волны $\lambda_{\psi\phi}$ при изменении угла выхода излучения, хотя при малых толщинах плёнок это должно слабо сказываться на результатах. Идеи, основанные на изменении геометрии измерений, реализованы в работах [31, 47-49]. Однако предложенный подход может быть осуществлён только на специальной аппаратуре. Поэтому такой подход вряд ли найдёт широкое применение.

В работе [32] определение толщин плёнок производится на основе измерения интенсивности излучения элементов для двух различных условий эксперимента. Первое - измерение интенсивностей в геометрии отражения, второе - в геометрии «на прохождение». В результате используется отношение интенсивностей флуоресцентного излучения элементов плёнки, измеренных в двух геометриях как функция толщины плёнки.

Применение варьирования угла падения при использовании первичного и флуоресцентного излучения в области энергий 90-500 эВ [48] позволяет определить концентрационный профиль плёнки по глубине. Рассеянное ультрамягкое излучение использовалось авторами [48] как внутренний стандарт при анализе плёнок, а также для учёта неровностей поверхности. Однако использование такого способа осложнено техническими трудностями и возможно лишь на специализированных приборах.

Образец с неоднородным распределением концентрации даёт интенсивность рентгеновской флуоресценции не равную соответствующей интенсивности от гомогенного образца с тем же содержанием определяемого элемента. В работах [50, 51] получены уравнения, позволяющие рассчитать интенсивности флуоресценции в случае различных толщин излучающего слоя и различных по знаку и величине градиентов концентраций. Это можно достигнуть изменением углов падения и отбора первичного и флуоресцентного излучений. Приведены оценки отличия интенсивностей флуоресцентных линий элементов гомогенных образцов от образцов с градиентом концентрации этого же элемента. Показано, что чувствительность к градиенту концентрации элемента изменяется (растёт) с увеличением толщины образца, ослабляющих характеристик плёнки и углов падения и выхода излучения.

При определении концентрации элементов или парциальных поверхностных плотно-

стей ($m_i = C_i \cdot m$) исследователи обычно идут такими путями, которые либо позволяют, не зная на начальном этапе величину поверхностной плотности, компенсировать влияние её изменения на результаты количественных определений, либо решают систему физически обоснованных уравнений, включающих основные влияющие на интенсивность флуоресценции параметры. В работах [52-54] эффект ненасыщенного излучающего слоя, роль которого возрастает в коротковолновой области, компенсировали использованием интенсивности рассеянного излучения I_p . Чтобы устранить погрешность, связанную с отсутствием информации о поверхностной плотности пробы, при определении чистоты нитрида бора в тонком слое шихты используют отношение интенсивностей флуоресценции и некогерентного рассеянного характеристического излучения рентгеновской трубки. Следует отметить, что компенсация эффекта ненасыщенности возможна лишь при малых значениях C_A , когда существует прямопропорциональная связь между μ_{m1} и μ_{m2} . Однако такой подход следует применять с известной долей осторожности, так как возможны случаи, когда толщина плёнки $d \geq d_{\text{н}}$ для флуоресцентного излучения одних элементов пробы и $d < d_{\text{н}}$ для других, а также и для рассеянного излучения и наоборот. В таких случаях применение отношения интенсивностей флуоресценции и рассеяния от плёнки может привести к существенным погрешностям. Пример использования когерентно и некогерентно рассеянного первичного излучения при определении Pb в тонком Sn-слое электронных компонентов приведён в работе [55].

В работе [56] рассмотрена возможность определения толщины слоя Cu и Ni в двухслойных медно-никелевых покрытиях на ситалле с использованием однокомпонентных градуировочных образцов. Первичное рентгеновское излучение возбуждает флуоресцентное излучение как верхнего, так и нижнего слоя. При этом ослабление интенсивности флуоресценции нижнего слоя происходит при прохождении его через верхнее медное покрытие, а также за счёт поглощения первичного излучения рентгеновской трубки в медной плёнке на пути к нижнему слою

$$I_{Ni}^{Cu} = I_{Ni} \cdot \exp \{-\alpha \rho_{Cu} d_{Cu}\}, \quad (9)$$

где I_{Ni}^{Cu} и I_{Ni} - интенсивности флуоресценции NiK α после прохождения через Cu покрытие и без Cu покрытия, соответственно. Параметр ослабления находился экспериментально с помощью специально изготовленных образцов по формуле

$$\alpha = -\ln \frac{I_{Ni}^{Cu}}{I_{Ni}} / \rho_{Cu} d_{Cu}. \quad (10)$$

Толщину верхнего медного и нижнего никелевого слоёв определяли по градуировочным графикам, построенным по одноэлементным образцам, рассчитав интенсивность NiK α с поправкой на поглощение по формуле:

$$I_{Ni} = I_{Ni}^{Cu} \cdot e^{\alpha \rho_{Cu} d_{Cu}}. \quad (11)$$

Методика определения толщин двухслойных покрытий [56] не учитывает эффект избирательного возбуждения, так как в тонких слоях и для системы Ni-Cu он весьма незначителен. Предложенный подход удачно реализован с некоторыми усовершенствованиями при определении состава и толщины однослойных многокомпонентных [57, 58], двухслойных однокомпонентных [59], а также двухслойных плёнок, один слой которых однокомпонентный, а второй двухкомпонентный или трёхкомпонентный [60, 61] и двухслойных плёнок, верхний слой которых трёхкомпонентный [62].

В исследовании [63] предложен приём определения абсорбционных характеристик $F_{abs,i}$ образцов толщиной d ($d_{\tau} < d < d_{\text{н}}$) с помощью формулы

$$F_{abs,i} = \frac{1}{\chi_i m} (1 - e^{-\chi_i m}), \quad (12)$$

где $\chi_i = \mu_{m1}/\sin\varphi + \mu_{m2}/\sin\varphi$. Он основан на измерении интенсивности флуоресценции определяемого элемента от двух образцов одинакового состава, но различной поверхностной плотности. Измерив интенсивности и найдя их отношение, можно найти связь абсорбционных характеристик с измеренными интенсивностями. Значение абсорбционных характеристик образца находят с использованием итерационного вычислительного процесса. Оказалось, что абсорбционные характеристики линейно зависят от поверхностной плотности. Однако такая связь различна для тонких и ненасыщенных образцов, что вызывает сложности её использования.

Применение уравнений связи и теоретического учёта межэлементных влияний при РФА плёнок

Перспективность использования уравнений связи при РФА плёнок проявляется в возможности их распространения на большую область изменения поверхностной плотности пробы, включая насыщенные образцы, хотя к недостаткам использования такого подхода следует отнести необходимость большого числа градуировочных образцов. В работах [33, 64] приведены примеры определения стехиометрического состава стёкол и плёнок As-Se по эмпирическим градуировочным функциям.

Проблема градуировочных образцов в РФА вообще, и при анализе твёрдотельных покрытий и плёнок в частности, стоит очень остро, особенно при определении состава 3-х, 4-х и более многокомпонентных плёнок. Поэтому наиболее перспективным представляется направление по созданию способов РФА плёнок и покрытий, позволяющих сократить число градуировочных образцов.

Одной из удачных попыток сокращения числа градуировочных образцов является применение идей способа теоретических поправок к РФА плёночных образцов, содержания элементов в которых изменяются в широком интервале [20, 65]. Считая, что интенсивность аналитической линии определяемого элемента ненасыщенной пробы (плёнки) является функцией концентраций всех элементов и поверхностной плотности m , авторы [20, 65] исправляли измеренные интенсивности флуоресценции всех элементов плёнки на их взаимные влияния и изменения поверхностной плотности по формуле

$$I_i^{испр} = I_i^{изм} / (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \Delta C_j + \beta_i \Delta m), \quad (13)$$

где $\Delta C_j = C_j - C_j^0$; $\Delta m = m - m_0$; C_j^0 и m_0 – содержание и поверхностная плотность образца сравнения, для которого рассчитаны теоретические коэффициенты α_{ij} и β_i . Величины коэффициентов α_{ij} и β_i могут быть определены по теоретическим интенсивностям аналитических линий элементов ненасыщенного образца в предположении смешанного первичного спектра, возбуждающего рентгеновскую флуоресценцию. Концентрации элементов, входящих в плёнку, и её поверхностную плотность определяют методом последовательных приближений. Предложенный в работах [20, 65] вариант способа теоретических поправок имеет ограничения: химический состав и поверхностная плотность анализируемого и градуировочного образцов должны отличаться незначительно.

Учёт влияния элементов подложки в варианте способа теоретических поправок рассмотрен в работе [66]. Разработанная в ней программа позволила при наличии определяемого элемента слоя в составе массивной подложки разделить вклады излучений от слоя и подложки в интенсивность аналитической линии от образца, измеряемую экспериментально.

В работе [67] получил дальнейшее развитие вариант способа теоретических поправок [20, 65]. Расширение границ применимости способа [20, 65] достигнуто за счёт того, что в ряд Тейлора разложено не математическое выражение интенсивности I_i аналитической линии элемента i ненасыщенного образца, а ослабляющие характеристики α_i . При этом коэффициенты взаимных влияний постоянны и не зависят от химического состава образца. Однако предло-

женный подход требует знания поверхностной плотности анализируемого образца, что иногда ограничивает его применение.

В работе [68] с целью упрощения выражения для интенсивности рентгеновской флуоресценции тонкоплёночного образца промежуточной толщины использована аппроксимационная функция

$$\chi / [1 - \exp(-\chi)] \approx c_i \chi + d_i, \quad (14)$$

где $\chi = \mu r d$, μ – полные ослабляющие характеристики тонкоплёночного образца), коэффициенты c_i и d_i определяются по образцам известного химического состава и толщины. Коэффициенты влияния рассчитываются с использованием упрощённого выражения интенсивности флуоресценции для различных диапазонов значений χ . Нахождения концентраций элементов плёнок проводится с использованием итерационного процесса. Автор работы [68-70] продемонстрировал возможности предложенного подхода при определении химического состава и толщины плёнок. Существенным недостатком этого подхода является необходимость разбиения на диапазоны области значений χ , для которых рассчитываются коэффициенты влияния. Правило для выбора диапазона разбиений не оговорено.

Развитию этого подхода посвящены работы [71, 72]. Так, например, в [72] получено регрессионное уравнение на основе аппроксимационного выражения (14). Учёт изменения поглощающих характеристик образцов производится на основе отношения когерентно и некогерентно рассеянного излучения характеристического излучения рентгеновской трубки. В работе [73] предложены два подхода для определения массы вещества плёнки: один основан на приближении, аналогичном выбранному в работе [68], а второй – на использовании рассеянного первичного излучения. Недостатком подхода, предложенного в работах [71-73], как и ранее, является разбиение на диапазоны возможных значений ослабляющих характеристик плёнок, а также необходимость определения коэффициентов регрессионного уравнения. Примеры практического применения этого подхода для определения химического состава тонких слоёв полупроводниковых материалов и ферроэлектрической керамики приведены в [71, 74].

Расширению возможностей применения способа теоретических поправок посвящена работа [12]. Здесь в монохроматическом приближении обоснован вариант этого способа при значительных отличиях составов и поверхностной плотности анализируемой гомогенной пробы и опорного образца. В основу этой работы положена возможность представления интен-

сивности флуоресценции элемента i пробы с поверхностной плотностью m в виде

$$I_i = kC_i \frac{1 - \exp(-\mu_i m)}{\mu_i m} \approx k \frac{m_i}{(1 + \alpha \mu_i m)^2} = k \frac{m_i}{(1 + \alpha \sum_{j=1}^n \mu_j^j m_i)^2} \quad (15)$$

В частном случае, когда отличия химического состава и поверхностных плотностей пробы и опорного образца незначительны (это выполняется, когда величина $\sum_{j=1}^n k_{ij} \Delta m_i \ll 1$), уравнения (13) и (15) совпадают. Экспериментальная проверка уравнений из [21, 65] проведена на плёнках Fe–Ni. Среднеквадратическое отклонение результатов определений от данных работы [75] по (15) дало 1,97 % для Fe и 1,70 для Ni, а по уравнению (13) – 24,2 % и 19,2 % соответственно. В случае невозможности измерения всех компонентов образца в развитии работ [21, 76], предложен вариант способа теоретических поправок с использованием рассеянного излучения [77].

Использование упрощающей аппроксимации, примененной в [20], позволило получить уравнения связи для РФА ненасыщенных излучателей [78]. В монохроматическом приближении получены нелинейные уравнения связи

$$m_i = I_i \left[\frac{2(a_{0i} + a_{2i} \mu_{ij} m)}{1 + \sqrt{1 - 4a_{1i}(a_{0i} + a_{2i} \mu_{mi}^H m)I_i}} \right]^2, \quad (16)$$

где I_i – измеренная интенсивность аналитической линии элемента i , исправленная на фон и просчёты счётчика; α_{ji} – коэффициенты, не зависящие от химического состава и толщины пробы (верно лишь в случаях, когда справедливо монохроматическое приближение), m – поверхностная плотность образца. Уравнение (16) справедливо для широкой области изменения поверхностной плотности проб. Для реализации этого подхода необходимо наличие набора градуировочных образцов.

Ряд работ [70, 72, 79-85] посвящено использованию способа фундаментальных параметров, что позволяет снизить число необходимых градуировочных образцов вплоть до одного. Так, например, в [79] он основан на градуировке спектрометра с помощью тонкоплёночных образцов сравнения и проведения математической корректировки, позволяющей учитывать матричные эффекты. При этом все особенности и трудности в применении способа теоретических поправок характерны и для способа фундаментальных параметров. Например, не все элементы, присутствующие в образце, измерены, толщина образца или его поверхностная плотность неизвестна и (или) должна

быть определена вместе с составом образца, отклонения значений фундаментальных констант и приборных характеристик от используемых в расчётах номинальных значений [81, 82, 86]. В работах [70, 83, 85] рассмотрены случаи применения способа фундаментальных параметров, когда в исследуемых плёнках присутствуют неизмеряемые компоненты, или «тёмная матрица». В них предлагают использовать регрессионные уравнения связи с интенсивностью рассеянного излучения для определения этих компонентов.

Определение химического состава и толщины покрытий, сложной по форме поверхности образцов

Расширение применения рентгенофлуоресцентного метода часто осложнено разнообразием форм поверхностей исследуемых материалов. При этом сложности возникают из-за требований, предъявляемых к подготовке проб, размерам и форме образца, толщине покрытия поверхности или твёрдотельной плёнки [87]. Для преодоления этих проблем представляется перспективным использование уравнений связи, где в качестве аналитического параметра применяются не интенсивности отдельных спектральных линий, а отношения интенсивностей линий двух компонентов [45, 88] или отношения интенсивностей линий $n - 1$ элементов к интенсивности линии одного из элементов пробы [88-90]. В работе [91] подробно разобраны недостатки отдельных аспектов подхода, изложенного в [87-89].

В ряде случаев использование этого аналитического параметра существенно снижает требования к стабилизации режима измерений [92], идентичности установки образца в прободержателе, переходу к другому аналитическому прибору и другим аппаратурным факторам. Но что ещё более важно, отношения интенсивностей слабо зависят от неконтролируемой поверхностной плотности, качества нанесения покрытия, формы поверхности образца и других трудноконтролируемых факторов [93, 94]. В работе [93] определяли соотношение концентраций Zn и Cu в покрытиях проволоки. Проволоку облучали коллимированным монохроматическим излучением и одновременно регистрировали интенсивность линий характеристического излучения ZnK_{α} и CuK_{α} . По соотношению этих интенсивностей рассчитывают относительные содержания Zn и Cu в покрытиях. Отметим, что развитый в этой работе подход справедлив лишь для элементов с близкими Z , поскольку у них близки, соответственно, и массовые коэффициенты ослабления, что позволяет скомпенсировать влияние конфигурации поверхности.

Перспективность такого подхода заключается в первую очередь в том, что при анализе образцов с изменяющимся рельефом поверхности всю подготовку к анализу можно проводить с использованием градуировочных образцов обычных размеров и форм (например, плоских). Учитывая высокую степень согласия теории и эксперимента, в ряде случаев это можно выполнить с использованием математического моделирования. Удачной иллюстрацией такого подхода служит работа [94], в которой это продемонстрировано определением соотношения Nb/Sn в плёночном покрытии, получаемом осаждением хлоридов Nb и Sn на титановую подложку. В качестве градуировочной в этой работе используется зависимость, построенная по искусственно приготовленным образцам из оксидов Nb и Sn. Использование отношения интенсивностей рентгеновской флуоресценции Nb и Sn позволило учесть наличие неконтролируемых примесей (ослабление излучения в них мало и близко по величине), и структуру поверхности, если нанесение было некачественное. Дальнейшее развитие такого подхода продемонстрировано в работе [95]. Здесь, как и в работе [94], показаны его преимущества: независимость рентгенофлуоресцентных определений от способа нанесения образца на подложку и возможность построения градуировочной зависимости с использованием простых и доступных образцов сравнения.

Примером оригинального определения толщины и химического состава плёнок или плёночных покрытий на подложках являются работы [95, 96, 97]. Здесь предлагается при исследовании образцов с изменяющимся рельефом поверхности, например, поверхностных коррозионных слоёв, массопереноса при трении разнообразных материалов и т.д., проводить качественный анализ с записью всего спектра. Относительные суммарные интенсивности аналитических линий рассчитываются как отношение суммы интенсивностей K_{α} - и K_{β} -линий определяемого элемента к суммарной интенсивности K_{α} - и K_{β} -линий основных компонентов, содержащихся в образце. Авторы [96, 97] утверждают, что при таком способе измерений влияние формы и массы исследуемых объектов незначительно. Для уменьшения влияния нестабильности химического состава на величину суммарной интенсивности в [97] используется вторичная мишень. Выбор материала мишени определяется атомным номером химического элемента покрытия с целью эффективного возбуждения вторичного спектра элемента плёнки. Как показали авторы статьи, применение вторичной мишени позволяет снизить влияние состава на результаты определения толщины покрытия в несколько раз.

Таким образом, применение способов теоретических поправок и фундаментальных параметров, несмотря на известные трудности и ограничения, остаётся наиболее перспективным в плане возможности сокращения числа градуировочных образцов. Отметим, что правильное применение этих способов требует адекватности рассчитанных и измеренных интенсивностей рентгеновской флуоресценции. Для этого необходим корректный учёт вклада фонового излучения в интенсивность флуоресценции, что иногда является сложной задачей [98].

Определение химического состава и толщины плёнок с использованием метода РФА-ПВО

Следует остановиться на одной из разновидностей рентгенофлуоресцентного метода анализа, основанной на полном внешнем отражении излучения [98-107] – РФА-ПВО. Метод РФА-ПВО обеспечивает очень высокую чувствительность измерений, не уменьшая диапазона определяемых элементов [101-107]. Однако в силу своих физических особенностей он лишь даёт усреднённую информацию по поверхности кристалла – подложки, на которую наносится исследуемый слой [108]. В работе [108] приводятся примеры использования нового спектрометра с полным внешним отражением и пределом обнаружения по цинку $n \cdot 10^{-10}$ г. Применение этого спектрометра позволило зафиксировать образование и рост плёнок, начиная со времени напыления ≈ 15 с и определять элементный состав Bi – Nd – Fe – O плёнок, выращенных на монокристалле Al_2O_3 . Примеры использования РФА-ПВО для исследования кинетики напыления тонких плёнок можно найти в [109, 110].

Применение РФА-ПВО к анализу сегнетоэлектрических плёнок сложных оксидов позволило исследовать зависимость состава плёнок от толщины при постоянных условиях их получения и влияния различных режимов осаждения на элементный состав и характер кристаллизации плёнок [111]. Следует отметить, что в этой работе для анализа тонких плёнок методом РФА-ПВО был разработан способ, в котором в качестве аналитического сигнала i -го элемента используется отношение интенсивности его аналитической линии к интенсивности линии одного из основных компонентов матрицы, выбранного в качестве элемента сравнения. Это связано с низкой воспроизводимостью измерений абсолютных интенсивностей аналитических линий, а введение внутреннего стандарта в исследуемый состав плёнки невозможно без их разрушения.

В работе [112] сделан обзор работ применения РФА-ПВО для определения следов эле-

ментов и анализа поверхностей, изложены теоретические основы метода, подробно описана используемая аппаратура, приведены примеры применения этого метода при определении следовых количеств химических элементов в поверхностных слоях. Отметим, что в настоящее время спектрометры с ПВО имеются почти на всех больших заводах, производящих интегральные микросхемы.

В работе [113] предложен метод определения концентрации элементов в тонких слоях различных материалов при помощи РФА-ПВО и применением методик, основанных на способах фундаментальных параметров и внутреннего стандарта. Следует добавить, что этот высокочувствительный метод разработан и применяется, в основном, для анализа объектов окружающей среды.

Заключение

На основе рассмотрения работ, посвящённых рентгенофлуоресцентному определению химического состава и поверхностной плотности плёнок, можно сделать следующие выводы:

- рентгенофлуоресцентное определение химического состава и толщины тонких плёнок, когда ослаблением первичного и флуоресцентного излучения можно пренебречь, не представляет существенных методических и технических трудностей. Необходимо лишь наличие одного-трёх градуировочных образцов;
- при отсутствии градуировочных многокомпонентных плёночных образцов применение известных способов РФА (например, регрессионных уравнений связи) крайне затруднительно или невозможно;
- если толщины плёнок таковы, что ослаблением первичного и вторичного излучения пренебречь нельзя, а вклад взаимных влияний элементов значителен, наиболее удачно проявили себя различные модификации способов теоретических поправок и фундаментальных параметров. Для реализации последних достаточно наличия одного-двух многокомпонентных градуировочных образцов и измерения интенсивностей аналитических линий всех элементов образца;
- в случае невозможности измерения интенсивностей аналитических линий всех элементов, входящих в состав плёнки, наиболее перспективными являются методические приёмы, использующие рассеянное первичное рентгеновское излучение и флуоресцентное излучение подложки, на которую нанесена плёнка, с целью определения её ослабляющих характеристик;
- при исследовании тонкоплёночных твёрдотельных покрытий сложной конфигурации необходимо использование подходов, позволяющих учесть отличие размеров образцов, кривизну поверхности, наличие неопределяемых эле-

ментов в покрытии и другие трудноконтролируемые факторы;

- определение только толщин твёрдотельных плёнок и плёночных покрытий при отсутствии необходимого числа градуировочных образцов целесообразно проводить с использованием вторичного излучения подложки. При этом материал подложки должен подбираться так, чтобы интенсивность его излучения была чувствительна к величине изменения толщины покрытия.

На практике встречаются разные задачи: анализ свободных (самоподдерживающихся) плёнок, плёнок на подложках, многослойных плёнок, плёнок с градиентом концентрации определяемого элемента по толщине и плёнок на поверхностях различной конфигурации. В соответствии с конкретной задачей разрабатывается методическое обеспечение, включающее теоретическое обоснование и экспериментальную реализацию в зависимости от возможностей аппаратуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ М.: Наука, 1969. 336 с.
2. Блохин М.А. Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 366 с.
3. X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry / H.A. Liebhafsky et [al]. N. Y.: Wiley, 1960. 357 p.; Применение поглощения и испускания рентгеновских лучей: Рентгеновский спектрохимический анализ / Х.А. Либхавски и [др.]. Пер. с англ. [Под ред. М.А. Блохина, К.И. Нарбута]. М.: Металлургия, 1964. 391 с.
4. Бондаренко Г.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ пленок, слоев и покрытий // Препринт ИФСО-16Ф. Красноярск. Институт физики им. Л.В. Киренского СО АН СССР. 1974. 41 с.
5. Ревенко А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ: состояние и тенденции развития (обзор) // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 10. С. 3-19.
6. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / M.J. West et [al.] // J. Anal. At. Spectrom. 2008. V. 23. P. 1409-1437.
7. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / M.J. West et [al.] // Ibid. 2009. V. 24. P. 1289-1326.
8. Atomic spectrometry update. X-ray fluorescence spectrometry / M.J. West et [al.] // Ibid. 2010. V. 25. P. 1503-1545.
9. X-ray spectrometry / K. Tsuji et [al.] // Anal. Chem. 2010, V. 82, № 12, P. 4950-4987.
10. Дудик С.Л., Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Савельев С.К. Оценка глубины выхода флуоресцентного излучения из проб исследуемых материалов и определение толщин плёнок и по-

крытый на рентгеновском спектрометре «СПЕК-ТРОСКАН МАКС-GV» // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10, № 3-4, С. 282-289.

11. Афонин В.П., Гуничева Т.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ горных пород и минералов. Новосибирск: СО Наука, 1977. 256 с.
12. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ многокомпонентных пленок способом теоретических поправок / Н.В. Вершинина и [др.] // Завод. лаборатория. 1983. Т. 49, № 12. С.23-25.
13. Чирков В.И., Вершинина Н.В. К монохроматическому приближению при рентгенофлуоресцентном анализе пленок // Деп. в ВИНТИ 28.01.83, № 522-83. 18 с.
14. Павлинский Г.В. О монохроматическом приближении при расчетах интенсивностей рентгеновской флуоресценции // Завод. лаборатория. 1980. Т. 46, № 6. С. 502-505.
15. Осолок К.В. Новый подход к определению эффективной длины волны спектра возбуждения при безэталонном рентгенофлуоресцентном анализе гомогенного многокомпонентного объекта // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. 2007. Т. 48, № 1. С. 38-42.
16. Осолок К.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции тонкопленочных образцов тормозным излучением: обобщение и аналитические возможности монохроматического приближения // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49, № 4. С. 251-257.
17. Осолок К.В. Возбуждение рентгеновской флуоресценции массивных образцов тормозным излучением: обобщение и аналитические возможности монохроматического приближения // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49, № 5. С. 332-338.
18. Краснолуцкий В.П. Вклад монохроматического приближения в погрешность рентгенофлуоресцентного анализа тонких пленок // Ж. аналит. химии. 1980. Т. 36, № 10. С. 1899-1904.
19. Van Dyck P.M. Absorption correction via scattered radiation in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis for samples of variable composition and thickness // Anal. Chem. 1980. V. 52, № 12. P. 1859-1864.
20. Еритенко А.Н. Двухпараметрическое представление эффективной длины волны возбуждающего тормозного излучения и вариант метода теоретических поправок для РФА насыщенных излучателей // Завод. лаборатория. 1986. Т. 52, № 8. С. 21-25.
21. Лебедев В.В. Коррекция матричных эффектов первичной и вторичной флуоресценции при рентгеноспектральном анализе // Завод. лаборатория. 1997. Диагностика материалов. Т. 63, № 9. С. 55-57.
22. Залесский В.Ю. К расчету избирательно-го возбуждения при использовании вторичных

- рентгеновских спектров // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17, № 4. С. 576-582.
23. Наумцев Ф.Е., Волков В.Ф., Лосев Н.Ф. Эффект подвозбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе ионно-имплантированных слоев // Завод. лаборатория. 1988. Т. 54, № 4. С. 30-33.
24. Назаров В.В. Определение толщины и элементного состава покрытий рентгенофлуоресцентным способом // Завод. лаборатория. 1992. Т. 58, № 1. С. 27-29.
25. Пржиялговский С.М., Кованцев В.Е., Цаме-рян Г.Н. Способ учета эффекта избирательного возбуждения // Завод. лаборатория. 1980. Т. 46, № 4. С. 308-313.
26. Упрощенное выражение для расчета относительного вклада избирательного возбуждения в рентгенофлуоресцентном анализе / С.А. Головки и [др.] // Изв. Вузов, Сев.-Кав. регион. Естеств. науки. 2008. № 1. С. 51-53.
27. Учет эффекта избирательного возбуждения при рентгенофлуоресцентном анализе способом теоретических поправок / С.А. Головки и [др.] // Там же. 2008. № 3. С. 14-17.
28. Харченко А.М., Афонин В.П. Оценка эффекта дополнительного возбуждения при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе по L-спектрам // Аппар. и мет. рентг. анализа. Л. Машиностроение, 1977. Вып. 19. С. 50-56.
29. Karydas A.G. Self-element secondary fluorescence enhancement in XR analysis // X-ray spectrom. 2005. V. 34. P. 426-431.
30. Определение средней плотности пленок по данным рентгеновской флуоресцентной спектроскопии / О.С. Трушин и [др.] // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 66, № 10. С. 39-40.
31. Determination of the thickness of coating by Means of a new XRF spectrometer / C. Fiorini et [al.] // X-ray spectrom. 2002. V. 31, № 1. P. 92-99.
32. Barrea R.A., Bengio S., Mainardi R.T. Absolute mass determination of thin samples by X-ray fluorescence analysis // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 1998. V. 143. P. 561-568.
33. Контроль стехиометрии тонких пленок методом рентгенофлуоресцентного анализа / О.С. Трушин и [др.] // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 1995. Т. 61, № 8. С. 20-22.
34. Блохин М.А., Волков В.Ф. Определение толщин покрытий с помощью рентгеновского спектрометра КРФС-2 // Завод. лаборатория. 1961. Т. 27. № 9. С. 1110-1111.
35. Бондаренко Г.В., Долгарева А.П. Рентгено-спектральный анализ тонких магнитных пленок с помощью спектрометра СПАРК-1 // Аппар. и мет. рентг. анализа. Л.: Машиностроение. 1983. Вып. 31. С. 128-132.
36. Karimi M., Amiri N., Shabani A. Thickness measurement of coated Ni on brass plate using

- K_{α}/K_{β} ratio by XRF spectrometry // X-ray spectrom. 2009. V. 38, № 3. P. 234-238.
37. The density and tube energy dependency of cobalt K_{α}/K_{β} in x-ray fluorescence spectrometry for thick target measurements / M. Karimi et [al.] // X-ray spectrom. 2008. V. 37, № 5. P. 551-554.
38. Combined radioisotope XRF analysis complex X-ray spectra in the case of magnetostrictive TbDy-Fe thin films / A.G. Karydas et [al.] // X-ray spectrom. 1997. V. 26, № 4. P. 174-178.
39. Espen P., Adams F., Grieken R. Effective sample weight from scatter peaks in energy-dispersive X-ray fluorescence // Anal. Chem. 1979. V.51, № 7. P. 961-967.
40. Kubo H., Smythe W.R. X-ray measurement of X-ray fluorescence sample mass // Anal. Chem. 1979. V. 51, № 8. P. 1194-1196.
41. Bothe H., Wagner D. Quantitative X-ray fluorescence analysis with specimens of unknown intermediate thickness // Fresenius J. Anal. Chem. 1980. Bd. 300, № 4. S. 286-288.
42. Nielson K.K. Matrix correction for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of environmental samples with coherent/incoherent scattered X-rays // Anal. Chem. 1977. V. 49. P. 641-648.
43. Смагунова А.Н., Коржова Е.Н., Великова Т.М. Элементный рентгеноспектральный анализ органических материалов // Ж. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 7. С. 678-690.
44. Карев В.Н., Ключарев А.П., Медяник В.Н. Определение толщин металлических фольг по изменению характеристических рентгеновских лучей // Завод. лаборатория. 1962. Т. 28. № 12. С. 1449-1451.
45. Дробышев А.И., Глебова С.М., Тихонов В.И. Рентгенофлуоресцентное определение серы и других элементов при таможенном контроле нефти и жидких нефтепродуктов // Завод. лаборатория. 2006. Т. 61, № 8. С. 843-846.
46. Михайлов И.Ф., Пуха В.Е., Батурин А.А. Монохроматоры рентгеновского излучения на основе эпитаксиальных пленок фуллерита C_{60} // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 3. С. 21-25.
47. Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А., Орлов Ю.Ф. Рентгенофлуоресцентный анализ пленок сложного состава // Завод. лаборатория. 1974. Т. 40, № 2. С. 1962-1966.
48. Andermann G., Fujiwara F. Some fundamental aspects of surface-film analysis with variable angle ultra soft X-ray fluorescence spectrometry // Anal. Chem. 1984. V. 56, № 9. P. 1711-1715.
49. Quantitative thickness determination using x-ray fluorescence: application to multiple layers / K. Nygard et [al.] // X-ray Spectrom. 2004. V. 33, № 6. P. 354-359.
50. Краснолуцкий В.П., Любимов Д.Н., Цветянский А.Л. Влияние градиента концентраций на интенсивность рентгеновской интенсивности неомогенных слоев // Деп. в ВИНТИ. 9.04.82, №2089-82. Ростовский гос. ун-т. 12 с.
51. Краснолуцкий В.П., Блохин С.М. Чувствительность определения градиента концентраций в тонких пленках методом рентгеноспектрального анализа с переменным углом скольжения излучения // Ж. аналит. химии. 1998. № 53, № 8. С. 824-827.
52. Multi-element analysis of plants by WDXRF using the scattered radiation correction method / S. Garivait et [al.] // X-ray Spectrom. 1997. V. 26, № 5. P. 257-264.
53. Фавинский И.Я. О компенсации эффекта ненасыщенности в рентгеноспектральном флуоресцентном анализе с помощью рассеянного излучения // Аппар. и мет. рентг. анализа. Л.: Машиностроение. 1972. Вып. 10. С. 143-147.
54. Леушкина Г.В., Колосова В.В., Дутова А.Г. Рентгенофлуоресцентный анализ проб с неопределенной поверхностной плотностью // Деп. в ВИНТИ. 6.05.82, №3755-82. Белорусский гос. ун-т. 16 с.
55. Ochi H., Watanabe S., Nakamura H. X-ray fluorescence analysis of lead in thin coating using the theoretical intensity of scattered x-ray // X-ray Spectrom. 2008. V. 37, № 3. P. 245-248.
56. Рудневский Н.К., Машин Н.И. Рентгеноспектральное определение толщины медно-никелевых пленок на ситалловой подложке с использованием однокомпонентных эталонов // Завод. лаборатория. 1984. Т. 50, № 9. С. 22-24.
57. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo / Е.Е. Беляева и [др.] // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 53, № 6. С. 638-640.
58. Рудневский Н.К., Машин Н.И., Калинин Ю.С. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ пленок кремний-германий // Завод. лаборатория. 1985. Т. 51, № 12. С. 28-30.
59. Рентгеноспектральное определение толщины двухслойных кремний-германиевых и германий-кремниевых покрытий на поликоре / Н.И. Машин и [др.] // Завод. лаборатория. 1990. Т. 56, № 12. С. 34-36.
60. Машин Н.И., Туманова А.Н., Рудневский Н.К. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ системы Co/Ni-Cr // Ж. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 6. С. 651-654.
61. Машин Н.И., Ершов А.В., Машин А.И. Определение состава и толщины пленок системы Co-Ni/Cr рентгенофлуоресцентным методом // Журн. прикл. спектроскопии. 2000. Т. 55, № 6. С. 689-691.
62. Определение состава и толщины двухслойных систем Fe-Ni-Mo/Cr рентгенофлуоресцентным методом / Н.И. Машин и [др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2009. № 6. С. 89-95.
63. Sitko R., Jurczyk J. Determination of absorption correction by the «two masses» method for XRF

analysis of intermediate samples // *X-ray Spectrom.* 2003. V. 32, № 1. P. 113-118.

64. Определение состава стекол и пленок As – Se методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г.А. Бордовских и [др.] // *Письма в ЖТФ.* 2009. Т. 35, вып. 22. С. 15-22.

65. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ ненасыщенных образцов методом теоретических поправок / Н.В. Вершинина и [др.] // *Деп. в ВИНТИ 29.03.82, №1412-82. Рук. предст. РИИЖТ.* 14 с.

66. Быков В.И., Швейцер И.Г. Учет влияния подложки при РСФА ненасыщенных слоев // *Деп. в ВИНТИ 9.04.84, №2129-84. Ростовский гос. ун-т.* 14 с.

67. Дуймакаев Ш.И., Вершинина Н.В., Чирков В.И. Рентгенофлуоресцентный анализ ненасыщенных образцов широкоизменяющегося состава и поверхностной плотности // *Завод. лаборатория.* 1988. Т. 54, № 4. С. 23-26.

68. Sitko R. Theoretical influence coefficient for correction of matrix effects in x-ray fluorescence analysis of intermediate-thickness samples // *X-ray Spectrom.* 2006. V. 35, No. 2. P. 93-100.

69. Sitko R. Determination of thickness and composition of thin films by x-ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms // *X-ray Spectrom.* 2008. V. 37, № 3. P. 265-272.

70. Sitko R. Study on the influence of X-ray tube spectral distribution of bulk samples and thin films: Fundamental parameters method and theoretical coefficient algorithms // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2008. V. 63, № 11. P. 1297-1302.

71. XRF analysis of microsamples of semiconductor type multielement materials by the thin layer method. Determination of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb, Yb / J. Jurczyk et [al.] // *Mikrochim. acta.* 1999. V. 132. P. 41-47.

72. Sitko R. Correction of matrix effects via scattered radiation in X-ray fluorescence analysis of samples collected on membrane filters // *J. of Anal. At. Spectrom.* 2006. V. 21. P. 1062-1067.

73. Sitko R. Empirical coefficients models for x-ray fluorescence analysis of intermediate – thickness samples // *X-ray Spectrom.* 2005. V. 34, № 1. P. 11-18.

74. Multielement XRF semimicroanalysis of Pb(Zr,Ti)O₃ type ferroelectric ceramic materials doped with Pb(Nb,Mn)O₃ and Bi₂O₃ by the thin layer method / R. Sitko et [al.] // *Mikrochim. acta.* 2004. V. 144. P. 9-15.

75. Laguitton D., Parrich W. Simultaneous determination of composition and mass thickness of thin films by quantitative X-ray fluorescence analysis // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, № 8. P. 1152-1156.

76. Дуймакаев Ш.И., Цветянский А.Л. Использование рассеянного первичного рентгеновского излучения при рентгеноспектральном анали-

зе методом теоретических поправок // *Завод. лаборатория.* 1984. Т. 50, № 11. С. 20-23.

77. Цветянский А.Л., Еритенко А.Н. Использование рассеянного первичного рентгеновского излучения при анализе твердотельных пленок // *Реф. докл. II Междунар. форума «Аналитика и аналитики», в 2 т. Воронеж. гос. технол. акад. Воронеж: ВГТА.* 2008. Т. 1. С. 134.

78. Еритенко А.Н., Цветянский А.Л. Применение нелинейных уравнений связи при рентгеноспектральном флуоресцентном анализе // *Завод. лаборатория.* 1989. Т. 55, № 8. С. 25-27.

79. Nielson K.K., Sanders R.W. Multielement analysis of unweighed biological and geological samples using backscatter and fundamental parameters // *Adv. X-ray Anal.* 1983. V. 26. P. 385-390.

80. Lankosz M., Pella P.A. A procedure using polychromatic excitation and scattered radiation for matrix correction in X-ray microfluorescence analysis // *X-ray Spectrom.* 1995. V. 24, № 6. P. 320-326.

81. Lankosz M., Pella P.A. Quantitative analysis of individual particles by X-ray microfluorescence spectrometry // *X-ray Spectrom.* 1995. V. 24, № 6. P. 327-332.

82. Bekkers M.H.J., Van Sprang H.A. Multilayer and thin film analysis using FPMulti software // *X-ray Spectrom.* 1997. V. 26, № 3. P. 122-124.

83. Wegrzynek D., Markowicz A., Chinea-Cano E. Application of the backscatter fundamental parameter method for in situ element determination using a portable energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometer // *X-ray Spectrom.* 2003. V. 32, № 3. P. 119-128.

84. Крекнин Ю.С., Сафонов Л.А. Рентгеноспектральный анализ продуктов износа газотурбинных двигателей способом фундаментальных параметров // *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73, № 4. С. 12-15.

85. Sitko R. Quantitative X-ray fluorescence analysis of samples of less than 'infinite thickness': Difficulties and possibilities // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2009. V. 64. P. 1161-1171.

86. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Сергеев Ю.И. Влияние неопределенности условий возбуждения на погрешность способа фундаментальных параметров в рентгенофлуоресцентном анализе // *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2010. Т. 76, № 2. С. 15–17.

87. Ильин Н.П. Количественный рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов // *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. Т. 73, № 9. С. 8-17.

88. Ильин Н.П. Рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов. Анализ образцов произвольных размеров и формы // *Завод. лаборатория. Диагностика материалов.* 2004. Т. 70, № 8. С. 3-8.

89. Ильин Н.П. Рентгенофлуоресцентный анализ по относительным интенсивностям спектральных линий компонентов. Анализ производственных массивных образцов в тонких слоях // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71, № 8. С. 3-11.
90. Разработка экспрессной методики рентгенофлуоресцентного анализа сплавов черных металлов во вторичном сырье / О.М. Карпукова и [др.] // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 11. С. 15-18.
91. Павлинский Г.В. Об использовании атомных концентраций и относительных интенсивностей спектральных линий в рентгеновском анализе // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 8. С. 27-31.
92. Дуймакаев Ш.И., Вершинин А.А., Дуймакаева Т.Г. К рентгеноспектральному анализу малых количеств вещества // Тез. докл. 3 Всеросс. конф. «Экоаналитика-98». Аналитика объектов окружающей среды. Краснодар: 1998. С. 129-130.
93. Gollan D., Hascher G., Robinger V. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) galvanischer Messing und Drahten // Metalloberfläche. 1983. V. 37, № 12. P. 496-499.
94. Рентгеноспектральное определение соотношения Nb/Sn в сплавах технологических покрытий / А.Л. Цветянский и [др.] // Завод. лаборатория. 1989. Т. 55, № 6. С. 28-31.
95. Сорокина Н.М., Абдюшев П.Р., Кузьмина Н.П. Рентгенофлуоресцентное определение мольного отношения металлов в гетеробиметаллических комплексах // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 9. С. 943-945.
96. Забродский В.А, Садуленко О.А. Контроль толщины покрытий переменного состава // Завод. лаборатория. 1984. Т. 50, № 12. С. 47-50.
97. Латышев А.А., Суранов Г.И. Рентгенофлуоресцентный анализ сплавов по суммарным относительным интенсивностям спектральных линий компонентов // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 5. С. 15-19.
98. Ревенко А.Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. «Новосибирск: ВО «Наука», 1994. 264 с.
99. Павлинский Г.В. Основы физики рентгеновского излучения. М.: Физматлит, 2007. 240 с.
100. Лосев Н.Ф., Краснолуцкий В.П., Лосев В.Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ с использованием полного внешнего отражения первичного излучения (Обзор) // Завод. лаборатория. 1993. V. 59, № 6. P. 20-29.
101. Klockenkämper R. Total-reflection X-ray fluorescence analysis. New York: Wiley Interscience, 1997. 245 p.
102. Pahlke S. Quo Vadis total reflection X-ray fluorescence // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58, № 12. P. 2025-2038.
103. Klockenkämper R. Challenges of total reflection X-ray fluorescence for surface- and thin-layer analysis // Spectrochim. Acta. Part B. 2006. V. 61, № 10-11. P. 1082-1090.
104. Wobrauschek P. Total-reflection X-ray fluorescence analysis - a review // X-Ray Spectrom. 2007. V. 36, № 5. P. 289-300.
105. Von Bohlen A. Total-reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry - Tools for micro- and surface analysis. A review // Spectrochim. Acta. Part B. 2009. V. 64, № 10. P. 821-832.
106. Алов Н.В. Рентгенофлуоресцентный анализ с полным внешним отражением: физические основы и аналитическое применение // Завод. лаборатория. 2010. Т. 76. № 1. С. 4-14.
107. Ревенко А.Г. Особенности методик анализа геологических образцов с использованием рентгенофлуоресцентных спектрометров с полным внешним отражением (TXRF) // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 2. С. 42-64.
108. Рентгенофлуоресцентный спектрометр с полным внешним отражением первичного излучения для исследования кинетики напыления тонких пленок / В.М. Разномазов и [др.] // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 2. С. 33-37.
109. Carpanese C., Crivelli B., Caniatti M. Study on deposition kinetics of high-K materials by x-ray fluorescence techniques // Spectrochim. Acta. Part B. 2004. V. 59, № 8. P. 1183-1187.
110. Thin film characterization by total reflection x-ray fluorescence / A. Danel et [al.] // Spectrochim. Acta. Part B. 2008. V. 63, № 12. P. 1365-1369.
111. Рентгенофлуоресцентный и рентгенофлуоресцентный при полном отражении излучения анализ пленок сегнетоэлектрических сложных оксидов / В.П. Краснолуцкий и [др.] // Завод. лаборатория. Диагностика материалов. 1997. Т. 63, № 12. С. 24-26.
112. Schwenke H., Beaven P.A., Knoth J. Applications of total reflection X-ray fluorescence spectrometry in trace element and surface analysis // F. J. Anal. Chem. 1999. Bd. 365, № 1-3. S. 19-27.
113. Wegrzynek D., Holynska B. Fundamental quantification procedure for total reflection X-ray fluorescence spectra analysis and elements determination // Spectrochim. Acta. Part B. 1997. V. 52, № 7. P. 915-921.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF SOLID FILMS AND COVERINGS

¹Yu.A. Ignatova, ¹A.N. Yeritenko, ²A.G. Revenko, ¹A.L. Tsvetyansky

¹*Southern Federal University
105 Bolshaya Sadovaya, Rostov-on-Don, 344006, Russia
jecker@inbox.ru*

²*Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
128 Lermontov St., Irkutsk, 664033, Russia
xray@crust.irk.ru*

This review presents the features of the application of X-ray fluorescence analysis to the study of a chemical composition and thickness of films and surface coatings. The cases of X-ray fluorescence analysis of coating surfaces of complex configurations are considered. The variants of taking into account the matrix effects and coating thickness for various materials are discussed. The examples of performance of conventional XRF analysis are given.

Key words: XRF, thin-film materials, chemical composition, thickness, matrix effects