<u>T. 85, № 1</u> V. 85, N 1

JANUARY — FEBRUARY 2018

JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

УЧЕТ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ АНАЛИЗЕ ТОНКИХ ДВУХСЛОЙНЫХ Ті/V-СИСТЕМ

Н. И. Машин^{*}, А. Г. Разуваев, Е. А. Черняева, Л. М. Гафарова, А. В. Ершов

УДК 543.422.8

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, корп. 5, Россия; e-mail: mashin@chem.unn.ru

(Поступила 26 апреля 2017)

Предложен новый способ определения толщины слоев при рентгенофлуоресцентном анализе двухслойных систем Ti/V с использованием простых в изготовлении унифицированных пленочных слоев, получаемых напылением титана на подложку из пленки полимера. Рассчитаны поправочные коэффициенты, учитывающие уровень ослабления интенсивности первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии элемента нижнего слоя в верхнем слое и усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением атомов нижнего.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, тонкая двухслойная пленка, поправочный коэффициент, массовый коэффициент поглощения, подложка из пленки полимера.

A new XFA procedure of determining the thickness of layers in two-layer Ti/V-systems is proposed. It is based on the application of easy-to-make unified thin-film layers obtained by the method of sputtering titan on a polymer substrate. Correction coefficients are calculated, which permits to take into account the following factors: the absorption of primary radiation of the X-ray tube, the absorption of the analytical line of the element of the bottom layer in the top layer, and the strengthening of the fluorescence intensity of the top layer by the radiation of atoms of the bottom layer.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, thin two-layer film, correction coefficient, absorption coefficient, polymer substrate.

Введение. Широко используемые в различных областях науки и техники тонкопленочные системы предполагают знание как состава, так и толщины каждого слоя. Из известных физико-химических методов при определении указанных параметров наиболее эффективен метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Роль и значение РФА определяются его достоинствами, среди которых возможность проведения анализа без деструкции исследуемого образца, экспрессность, многоэлементность и относительно высокая точность. Основная трудность, ограничивающая применение данного метода для анализа пленочных структур, — отсутствие специфического стандартного набора пленочных слоев [1—5], необходимых для нахождения массовых коэффициентов, учитывающих взаимное влияние элементов. Знание этих коэффициентов позволяет проводить учет эффектов избирательного ослабления интенсивности первичного излучения рентгеновской трубки, а также избирательного возбуждения и ослабления аналитических линий определяемых элементов. При этом наиболее значимый вклад в погрешность как концентраций определяемых элементов, так и толщины слоев многослойных систем вносит точность расчета указанных коэффициентов. Так, проведенное в [6] сопоставление массовых коэффициентов ослабления по девяти наиболее полным источникам показало их значительный разброс, особенно в случае легких элементов. Следовательно, при РФА тонких пленок в каждом конкретном случае необходимо их достоверное определение с использованием тонкопленочных слоев с известной поверхностной плотностью.

ACCOUNT OF THE MUTUAL INFLUENCE OF ELEMENTS IN THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF THIN TWO-LAYER TI/V-SYSTEMS

N. I. Mashin^{*}, A. G. Razuvaev, E. A. Cherniaeva, L. M. Gafarova, A. V. Ershov (*N. I. Lobachevskii State University of Nizhni Novgorod, 23, bldg. 5 Gagarin Prosp., Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: mashin@chem.unn.ru*)

Ранее при исследовании двухслойных композиций [7—9] были определены массовые коэффициенты поглощения, учитывающие ослабление первичного излучения рентгеновской трубки и аналитических линий элементов нижнего слоя в верхнем. При этом применялся весьма трудоемкий прием, заключающийся в нанесении второго слоя на однослойные однокомпонентные пленки. Полученные при этом двухслойные системы не могли использоваться в дальнейшем при исследовании других пленочных слоев.

Применение унифицированных слоев с известной поверхностной плотностью, получаемых напылением элементов на подложку из пленки полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$, предложено в [10, 11] для определения массовых коэффициентов поглощения рентгеновской флуоресценции атомов Ge (нижний слой) в Ti, Ni, V или Cr (верхний слой) в двухслойных системах на подложках из поликора. Показано, что определенные композиции данных слоев и тонких пленок германия, нанесенных на поликор, упрощают процесс учета межэлементного влияния.

При определении поверхностной плотности для элементов верхнего слоя следует учитывать также возможность усиления интенсивности его флуоресценции излучением элементов нижнего слоя двухслойной системы. Однако до настоящего времени этот фактор не учитывался и имеющиеся немногочисленные данные [12—20] по учету взаимного влияния элементов носят частный характер. В большинстве случаев авторы ссылаются на слишком малый вклад этого эффекта во флуоресценцию элементов верхнего слоя и считают его сравнимым с погрешностью измерения интенсивности на рентгеновском анализаторе. Современные спектрометры позволяют измерять интенсивность флуоресценции с более высокой точностью, что дает возможность зарегистрировать ее усиление за счет эффекта избирательного возбуждения атомов одного слоя излучением другого. Так, в работе [21] с помощью унифицированных слоев никеля на полимере (Ni/плм) и германия на поликоре (Ge/плк) разработана методика определения поверхностной плотности слоев Ni и Ge в двухслойных Ni/Geсистемах с использованием расчета не только коэффициента поглощения, но и коэффициента усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя из никеля излучением нижнего слоя из германия.

Цель настоящей работы — систематические исследования эффектов межэлементного влияния при определении поверхностной плотности двухслойных систем Ti/(V/плк), основанные на учете как уровня ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и аналитической линии ванадия (нижний слой) в верхнем слое из титана, так и усиления интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением атомов нижнего. При решении данной задачи использованы унифицированные слои с известной поверхностной плотностью, полученные нанесением титана на подложку из пленки полимера (Ti/плм). Новизна заключается в формировании двухслойных систем (Ti/плм/)/(V/плк) непосредственно перед исследованием путем последовательного размещения слоев ванадия, напыленного на поликор (V/плк), и титана, нанесенного на пленку полимера (Ti/плм). Это дает возможность использовать при учете взаимного влияния элементов более простые в изготовлении однослойные пленки титана на полимере и ванадия на поликоре с разной поверхностной плотностью и при их варьировании получать двухслойные системы с различной толщиной слоев. Предложенная эмпирическая формула расчета поправочного коэффициента, учитывающего усиление интенсивности флуоресценции верхнего слоя излучением нижнего и коэффициент поглощения, позволяет при трех циклах итерационного процесса найти с высокой точностью поверхностные плотности слоев Ti и V.

Эксперимент. Исследования проведены с применением энергодисперсионного анализатора EDX-720 (Shimadzu, Япония). Рентгеновская трубка с Rh-анодом мощностью 50 BT, напряжение на рентгеновской трубке 25 кB; детектор Si(Li); время экспозиции 100 с, коллиматор 10 мм, атмосфера — воздух. Облучаемая площадь образца 0.8 см².

Подготовка образцов сравнения и вспомогательной системы. В качестве образцов сравнения (OC) при определении поверхностной плотности использованы тонкие однослойные и однокомпонентные пленки титана и ванадия [22], напыленные на поликор. Во вспомогательной системе (Ті/плм)/(V/плк) тонкие (<350 нм) слои титана на подложке из пленки полимера толщиной 5 мкм (Ті/плм) наносились методом электронно-лучевого испарения с помощью системы фотометрического контроля толщины [11] на серийной вакуумной установке ВУ-1А. Поверхностные плотности этих пленок, определенные "методом компенсации" [8] с погрешностью $\Delta m_{\Pi} = \pm 0.9$ мкг/см², составили [мкг/см²]: $m_{Ti/плм}^{rpab}(1) = 32.4$, $m_{Ti/плм}^{rpab}(2) = 103.9$, $m_{Ti/плм}^{rpab}(3) = 154.8$ и $m_{Ti/плM}^{rpab}(4) = 266.0$.

Давление остаточной атмосферы перед напылением $2 \cdot 10^{-4}$ Па. Предварительное обезгаживание подложек перед напылением проводилось при температуре 50 ± 5 °C. Исходным материалом служила мишень титана (степень чистоты не ниже 99.9 %) в виде массивного образца, который использован

в дальнейшем при установлении относительных интенсивностей $I_{\text{Тi}K_{\alpha}}^{0}/I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{\infty}$. Поверхностная плотность пленок $m_{\text{п}}$ найдена гравиметрическим методом на весах ВЛР-20г с точностью ±5 мкг. Следует отметить, что при расчете коэффициента поглощения как традиционным способом, так и с помощью унифицированных слоев титана необходимо использовать пленочные покрытия, поверхностная плотность которых обеспечивает уровень ослабления флуоресцентного излучения K_{β} -линии ванадия, превышающий погрешность ее определения.

Результаты и их обсуждение. Для повышения точности РФА тонкопленочных слоев при построении линейных градуировочных зависимостей (рис. 1) использованы комплекты ОС с одинаковой [23] поверхностной плотностью пленок титана и ванадия. При этом должна сохраняться линейная зависимость относительных интенсивностей флуоресценции K_{α} -линии титана и K_{β} -линии ванадия от их поверхностных плотностей [24]:

$$I_{\text{OTH}} = I^0_{AK_{\alpha,\beta}} / I^\infty_{AK_{\alpha,\beta}} = \alpha^A_{AK_{\alpha,\beta}} m_A , \qquad (1)$$

где $\alpha_{AK_{\alpha,\beta}}^{A} = \mu(\lambda)/\sin\varphi + \mu_{AK_{\alpha,\beta}}^{A}/\sin\psi$ — коэффициент, определяемый по пленкам элемента A (Ті или V) с известной поверхностной плотностью; $\mu(\lambda)$ и $\mu_{AK_{\alpha,\beta}}^{A}$ — массовые коэффициенты ослабления первичного излучения рентгеновской трубки и K_{α} -линии вторичного излучения титана в титане и K_{β} -линии ванадия в ванадии; $\varphi = 60^{\circ}$ и $\psi = 45^{\circ}$ — углы падения и выхода рентгеновских лучей в энергодисперсионном спектрометре EDX-720; $I_{AK_{\alpha,\beta}}^{0}$ и $I_{AK_{\alpha,\beta}}^{\infty}$ — интенсивности флуоресценции элемента A,

зарегистрированные от тонкой пленки на подложке из поликора и соответствующего массивного образца (за вычетом интенсивности фона).



Рис. 1. Зависимости относительных интенсивностей K_{α} -линии титана и K_{β} -линии ванадия от их поверхностных плотностей в образцах сравнения; показана схема выбора нулевого приближения $m_{\text{Ti}}^{(0)}$ и $m_{\text{V}}^{(0)}$ для расчета $m_{\text{Ti}}^{\text{pean}}$ и $m_{\text{V}}^{\text{pean}}$ — поверхностных плотностей Ti и V в двухслойной системе Ti/(V/плк) по измеренным относительным интенсивностям флуоресценции $I_{\text{Ti}/_{\alpha}}^{\text{Ti}/(V/плк)}$ и $I_{\text{VK}_{\beta}}^{\text{Ti}/(V/плк)}$

В качестве аналитической линии при построении градуировочных зависимостей для пленок ванадия использована K_{β} -линия ванадия ($E_{K_{\beta}}^{V} = 5.428$ кэВ), так как на его K_{α} -линию ($E_{K_{\alpha}}^{V} = 4.950$ кэВ) накладывается K_{β} -линия титана ($E_{K_{\beta}}^{Ti} = 4.932$ кэВ). С помощью (1) и данных [22] по поверхностной плотности $m_{Ti/nлк}^{rpab} = 167.1 \pm 0.9$ мкг/см² и $m_{V/nлk}^{rpab} = 296.5 \pm 0.9$ мкг/см², используемых в качестве ОС, рассчитаны коэффициенты $\alpha_{TiK_{\alpha}}^{Ti/nлк}$ (1) = 422.7 ± 1.6 см²/г и $\alpha_{VK_{\beta}}^{V/nлк}$ (2) = 328.4 ± 0.6 см²/г. Установлено, что присутствие пленки полимера на поверхности пленок Тi/плк и V/плк не нарушает пропорциональности между толщиной слоев Ti и V и интенсивностью флуоресценции Ti K_{α} - и V K_{β} -линий, но приводит к их ослаблению и уменьшению соответствующих коэффициентов: $\alpha_{TiK_{\alpha}}^{nnm/(Ti/nnk)}$ (3) = 394.7 ± 1.6 см²/г, $\alpha_{VK_{\beta}}^{nnm/(V/nnk)}$ (4) = 321.9 ± 0.6 см²/г.

Рассмотрение особенностей процессов излучения и поглощения в сформированной нами системе показывает, что при ее облучении первичным рентгеновским пучком возбуждается одновременно флуоресцентное излучение как обоих слоев покрытия, так и подложек. Флуоресцентное излучение элементов, входящих в состав алюмооксидной керамики типа [25] "поликор" (99.8 % Al₂O₃, 0.1 % B₂O₃, 0.1 % MgO) и пленки из полимера $[(C_{10}H_8O_4)_n]$, используемых в качестве подложек, не учитывали, так как оно не оказывает влияния на флуоресценцию элементов верхних слоев.

Определение коэффициента поглощения $\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}$ в тонких двухслойных вспомогательных (*Ti/плм*)/(*V/плк*)-системах. Флуоресцентное излучение нижнего слоя из ванадия, проходя через систему Ti/плм, ослабляется как тонкой пленкой титана, так и подложкой из пленки полимера. В связи с этим коэффициент поглощения $\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}$ входит в соотношение вида [19]:

$$I_{VK_{\beta}}^{(\text{Ti}/\text{nnm})/(\text{V}/\text{nnk})} = I_{VK_{\beta}}^{V/\text{nnk}} \exp(-\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{\text{nnm}} m_{\text{nnm}}) \exp(-\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{\text{Ti}} m_{\text{Ti}}) = I_{VK_{\beta}}^{\text{nnm}/(\text{V}/\text{nnk})} \exp(-\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{\text{Ti}} m_{\text{Ti}}), \qquad (2)$$

rge
$$I_{VK_{\beta}}^{nnm/(V/nn\kappa)} = I_{VK_{\beta}}^{V/nn\kappa} \exp(-\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{nnm} m_{nnm}); \langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{nnm} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi} + \frac{\mu_{VK_{\beta}}}{\sin\psi}; \langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti} = \frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi} + \frac{\mu_{VK_{\beta}}}{\sin\psi}; I_{VK_{\beta}}^{V/nn\kappa}, I_{VK_{\beta}}^{nnm/(V/nn\kappa)}$$

и $I_{VK_{\beta}}^{(Ti/nnm)/(V/nnk)}$ — интенсивности флуоресценции VK_{β} -линии слоя ванадия на поликоре, а также при размещении на нем пленки полимера и в присутствии титанового покрытия, нанесенного на полимер соответственно; $\mu_{VK_{\beta}}^{nnm}$ и $\mu_{VK_{\beta}}^{Ti}$ — массовые коэффициенты ослабления K_{β} -линии вторичного излучения ванадия в полимере и титане; m_{nnm} и m_{Ti} — поверхностные плотности пленки полимера и титана. Множитель $\exp(-\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{nmm} m_{nnm})$ описывает поглощение K_{β} -линии ванадия в пленке полимера и для полимера данного типа имеет постоянную величину. Для упрощения расчетов учет этого множителя осуществлялся непосредственно в процессе облучения образца. С этой целью при измерении интенсивности флуоресценции K_{β} -линии ванадия от исследуемого образца V/плк его размещали в кювете из комплекта прибора, входное окно которой закрывали пленкой из полимера.

Как видно из (2), для определения толщины нижнего слоя из ванадия нужно знать коэффициент

$$\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{\mathrm{Ti}}(\mathrm{BC}\Pi) = \frac{\ln \left(I_{VK_{\beta}}^{\mathrm{II}M/(V/\Pi\Pi K)} / I_{VK_{\beta}}^{(\mathrm{Ti}/\Pi\Pi M)/(V/\Pi\Pi K)} \right)}{m_{\mathrm{Ti}}} \,. \tag{3}$$

По соотношению (3) рассчитано усредненное значение коэффициента поглощения излучения атомов из пленок ванадия при его прохождении через слои титана разной толщины $\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}$ (всп) = 1157 ± 7 см²/г.

Для реальных пленок на подложках из поликора Ti/(V/плк), в которых слои титана наносятся непосредственно на пленки ванадия на поликоре (V/плк), соотношение (3) имеет вид:

$$\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{\mathrm{Ti}}(\mathrm{pean}) = \frac{\ln \left(I_{VK_{\beta}}^{V/\mathrm{n}\mathrm{n}\kappa} / I_{VK_{\beta}}^{\mathrm{Ti}/(V/\mathrm{n}\mathrm{n}\kappa)} \right)}{m_{\mathrm{Ti}}}.$$
 (4)

С его использованием для реальных двухслойных Ti/(V/плк) систем определено $\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}$ (реал) = = 1148 ± 7 см²/г, что в пределах случайной погрешности совпадает с результатом расчета $\langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}$ (всп), приведенным выше для вспомогательной системы (Ti/плм)/(V/плк).

В условиях учета взаимного влияния элементов предлагаемый способ нанесения слоев титана на пленку из полимера может быть успешно использован при определении коэффициентов поглощения первичного излучения рентгеновской трубки и флуоресценции *К*_β-линии ванадия атомами титана в исследуемой двухслойной Ti/V-системе на подложке из поликора.

Исследование эффекта усиления интенсивности флуоресценции K_{α} -линий титана флуоресцентным излучением атомов ванадия в Ti/V-системе. Влияние слоя ванадия на увеличение интенсивности флуоресценции пленок титана в Ti/V-системе обусловлено эффектом избирательного возбуждения. Избирательное возбуждение в этом случае оказывает только K_{β} -линия ванадия, так как ее энергия ($E_{VK_{\beta}} = 5.428$ кэВ) больше, а энергия K_{α} -линии ванадия ($E_{VK_{\alpha}} = 4.950$ кэВ) меньше K_q -края поглощения титана ($E_{TiK_q} = 4.965$ кэВ).

Для установления степени усиления флуоресценции TiK_{α} -линии, зарегистрированной от четырех слоев титана на полимере (Ti/плм), под каждым из них последовательно размещали подложку из по-

ликора и образцы ванадия на поликоре (V/плк) разной толщины. Результаты измерений интенсивности флуоресценции Ті K_{α} -линий от сформированных вспомогательных систем приведены в табл. 1.

Установлено, что увеличение толщины покрытия из ванадия на поликоре во вспомогательной (Ті/плм)/(V/плк)-системе приводит к возрастанию интенсивности флуоресценции K_{α} -линии титана $I_{\text{Тi}K_{\alpha}}^{(\text{Ti/плм})/(V/плк)}$. По данным табл. 1 построены зависимости (рис. 2) коэффициентов усиления $K = I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{(\text{Ti/плм})/(V/плк)} / I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{(\text{Ti/плм})/(nлк)}$ интенсивностей флуоресценции K_{α} -линий для слоев титана на подлож-ке из полимера в присутствии пленок ванадия на поликоре различной толщины.

Параметр	$I_{\mathrm{Ti}K_{lpha}}^{(\mathrm{Ti}/\mathrm{плм})/\mathrm{плк}}$,	$m_{ m V/плк}^{ m rpab}$, мкг/см 2									
Параметр	имп/мкА	103.9	162.4	263.7	296.5						
$m_{\rm Ti/плм}^{\rm rpab}$ (1) = 32.4 мкг/см ²											
$I_{{ m Ti}K_{lpha}}^{({ m Ti}/{ m n}{ m n}{ m M})/({ m V}/{ m n}{ m n}{ m k}}$, имп/мкА	4.256	4.340 4.387		4.469	4.495						
<i>K</i> ₁	1.0000	1.0192	1.0312	1.0497	1.0562						
$m_{\rm Ti/nitm}^{\rm rpab}(2) = 103.9 { m MKF/cm}^2$											
$I_{{\rm Ti}K_{lpha}}^{({ m Ti}/{ m n}{ m n}{ m M})/({ m V}/{ m n}{ m n}{ m k}}$, имп/мкА	14.251	14.431	14.533	14.708	14.765						
<i>K</i> ₂	1.0000	1.0136	1.0203	1.0327	1.0361						
$m_{\text{Тi/плм}}^{\text{грав}}(3) = 154.8 \text{ мкг/см}^2$											
$I_{{ m Ti}K_{lpha}}^{({ m Ti}/{ m n}{ m n}{ m m}}/({ m V}/{ m n}{ m n}{ m k})$, имп/мкА	21.744	21.946	22.055	22.259	22.322						
K3	1.0000	1.0087	1.0148	1.0233	1.0266						
$m_{\text{Тi/лли}}^{\text{грав}}(4) = 266.0 \text{ мкг/см}^2$											
$I_{{\rm Ti}K_{lpha}}^{({ m Ti}/{ m n}{ m n}{ m M})/({ m V}/{ m n}{ m n}{ m k}}$, имп/мкА	37.429	37.605	37.702	37.871	37.927						
K_4	1.0000	1.0050	1.0068	1.0121	1.0133						

Таблица 1. Коэффициенты усиления интенсивности флуоресценции K_α-линии титана при наличии подслоя из ванадия (n = 10, P = 0.95)

Примечание. $K_i = K = I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{(\text{Ti}/\text{плм})/(\text{V/плк})} / I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{(\text{Ti}/\text{плм})/\text{плк}}$, $I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{(\text{Ti}/\text{плм})/\text{плк}} = 4.256 \pm 0.014$, 14.251 ± 0.023 , 21.744 ± 0.028 , 37.429 ± 0.034 имп/мкА для $m_{\text{Ti}/\text{плм}}^{\text{грав}}(1)$, $m_{\text{Ti}/\text{плм}}^{\text{грав}}(2)$, $m_{\text{Ti}/\text{плм}}^{\text{грав}}(3)$ и $m_{\text{Ti}/\text{плм}}^{\text{грав}}(4)$ соответственно.

Зависимость коэффициентов усиления K от m_V носит линейный характер и описывается уравнением прямой l:

$$K = km_{\rm V} + 1,\tag{5}$$

где множитель *k* имеет размерность см²/г и равен тангенсу угла ξ наклона прямой *l* к горизонтальной оси (рис. 2). Для прямых *l*—4 вычислены $k_1 = 189.6$, $k_2 = 121.7$, $k_3 = 89.8$ и $k_4 = 44.9$ для $m_{\text{Тi/плм}}^{\text{гpaB}}(1) = 32.4$, $m_{\text{Ti/плм}}^{\text{гpaB}}(2) = 103.9$, $m_{\text{Ti/плм}}^{\text{гpaB}}(3) = 154.8$ и $m_{\text{Ti/плм}}^{\text{гpaB}}(4) = 266.0$ мкг/см² соответственно. Величина ξ зависит от m_{Ti} : с ростом m_{Ti} наклон прямых уменьшается. Поскольку значение ξ не может быть отрицательным, *k* можно рассматривать как ограниченную снизу, монотонно убывающую функцию аргумента m_{Ti} : $k = k(m_{\text{Ti}})$. В качестве такой функции рассматриваем экспоненциальный закон убывания:

$$k(m_{\rm Ti}) = C \exp(-D \ m_{\rm Ti}), \tag{6}$$

где значение положительных параметров *C*, *D* можно определить по экспериментальным данным методом наименьших квадратов. Так, например, для известных значений $m_{Ti}(1)$, $m_{Ti}(2)$, $m_{Ti}(3)$, $m_{Ti}(4)$ и вычисленных k_1 , k_2 , k_3 , k_4 по известным координатам точек $A_j = (m_{Ti}(j), k_j)$, где j = 1, 2, 3, 4, получено $C = 231.593 \text{ см}^2/\text{г}$, $D = 6159.45 \text{ см}^2/\text{г}$ (рис. 3). С учетом (1) и (6) коэффициент усиления (5) имеет вид:

$$K = C \exp(-Dm_{\rm Ti})m_{\rm V} + 1. \tag{7}$$





Рис. 2. Зависимость коэффициента усиления интенсивности К_а-линии титана от поверхностной плотности подслоя ванадия (n = 10, P = 0.95) для четырех тонких пленок титана: $1 - m_{\text{Ti}}^{\text{грав}}(1) = 32.4 \text{ мкг/см}^2$, $2 - m_{\text{Ti}}^{\text{грав}}(2) = 103.9 \text{ мкг/см}^2$, $3 - m_{\text{Ti}}^{\text{грав}}(3) = 154.8 \text{ мкг/см}^2$, $4 - m_{\text{Ti}}^{\text{грав}}(4) = 266.0 \text{ мкг/см}^2$

Рис. 3. Зависимость тангенса угла наклона коэффициента усиления интенсивности флуоресценции К_а-линии титана от поверхностной плотности тонких пленок титана

Расчет толщины слоев реальных Ti/V-систем, нанесенных на поликор, с учетом взаимного влияния элементов. Представленные на рис. 1 градуировочные зависимости относительных интенсивностей флуоресценции К_α-линии титана и К_β-линии ванадия от поверхностных плотностей m_п однослойной системы — пленки титана и ванадия на поликоре — использованы нами в качестве начального (нулевого) приближения в расчете поверхностной плотности титана и ванадия $m_{\mathrm{Ti}}^{(0)}$, $m_{\mathrm{V}}^{(0)}$ в двухслойной Ti/V-системе. Пусть $m_{\text{Ti}}^{\text{pean}}$ и $m_{\text{V}}^{\text{pean}}$ — поверхностные плотности Ti и V в заданной системе Ti/(V/плк), опреде-

ленные гравиметрическим методом. Для нее измеряются интенсивности флуоресценции $I_{\text{Ті}K_{\alpha}}^{\text{Ті}/(\text{V}/\text{плк})}$, $I_{VK_{B}}^{Ti/(V/плк)}$ и по градуировочным графикам определяется нулевое приближение $m_{Ti}^{(0)}$, $m_{V}^{(0)}$ к истинным значениям $m_{\text{Ti}}^{\text{pean}}$ и $m_{\text{V}}^{\text{pean}}$ (см. рис. 1). Так как коэффициент усиления K > 1, то $I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{\text{Ti}/(\text{V/nлк})} > I_{\text{Ti}K_{\alpha}}^{\text{Ti}/nлк}$, и, следовательно, $m_{\text{Ti}}^{\text{pean}} < m_{\text{Ti}}^{(0)}$. В то же время из закона абсорбции (2) следует $I_{VK_{\text{R}}}^{\text{Ti}/(\text{V}/\text{плк})} < I_{VK_{\text{R}}}^{\text{V}/\text{плк}}$ и $m_V^{(0)} < m_V^{\text{реал}}$

По нулевому приближению $m_{\text{Ti}}^{(0)}$ и $m_{\text{V}}^{(0)}$ определяется поправочный коэффициент

$$\gamma^{(0)} = 1/K^{(0)} = 1/[Cexp(-Dm_{Ti}^{(0)})m_V^{(0)} + 1].$$

 $\chi^{(0)} = 1/K^{(0)} = 1/[Cexp(-Dm_{Ti}^{(0)})m_V^{(0)} + 1],$ с помощью которого на следующем шаге устанавливается приближение: $m_{Ti}^{(1)} = \chi^{(0)}m_{Ti}^{(0)}, m_V^{(1)} =$ $= m_V^{(0)} \exp(\langle \alpha \rangle_{VK_R}^{Ti} m_{Ti}^{(1)})$ и т. д. Итерационный процесс определяется формулами:

$$\chi^{(j)} = 1/[Cexp(-Dm_{Ti}^{(j)})m_V^{(j)} + 1],$$

$$m_{Ti}^{(j+1)} = \chi^{(j)}m_{Ti}^{(j)}, \ m_V^{(j+1)} = m_V^{(j)}exp(\langle \alpha \rangle_{VK_\beta}^{Ti} m_{Ti}^{(j+1)}).$$
(8)

Для j = 0, 1, 2, ... по (8) получаем две последовательности: $m_{\text{Ti}}^{(0)}, m_{\text{Ti}}^{(1)}, m_{\text{Ti}}^{(2)}, ...$ и $m_{\text{V}}^{(0)}, m_{\text{V}}^{(1)}, m_{\text{V}}^{(2)}, ...$ Так как $0 < \chi^{(j)} < 1$, то первая последовательность — монотонно убывающая и ограниченная снизу (поскольку $m_{\text{Ti}}^{(j)} > 0$ для j = 0, 1, 2, ...), поэтому сходящаяся. Из ее сходимости следует сходимость второй последовательности, а значит, итерационный процесс сходится. Из сходимости процесса следует, что найдется такой шаг с номером J, при котором разность соседних значений $m_{\text{Ti}}^{(J)}$, $m_{\text{Ti}}^{(J+1)}$ и $m_{\text{V}}^{(J)}$, $m_{\text{V}}^{(J+1)}$ не будет превосходить погрешности измерения поверхностной плотности пленок титана и ванадия гравиметрическим методом $\Delta m_{\rm II} = \pm 0.9$ мкг/см²:

$$m_{\mathrm{Ti}}^{(J)} - m_{\mathrm{Ti}}^{(J+1)} < \Delta m_{\mathrm{Ti}}, \quad m_{\mathrm{V}}^{(J+1)} - m_{\mathrm{V}}^{(J)} < \Delta m_{\mathrm{V}}.$$
 (9)

При выполнении условия "самосогласования" (9) полагаем, что в пределах погрешности измере-ний $m_{\text{Ti}}^{\text{pean}} = m_{\text{Ti}}^{(j)}$ и $m_{\text{V}}^{\text{pean}} = m_{\text{V}}^{(j)}$.

Предлагаемый метод апробирован на примере анализа семи двухслойных систем: первые четыре — вспомогательные системы (Ті/плм)/(V/плк), где поверхностные плотности пленок титана на полимере $m_{\text{Ті/плм}}^{\text{грав}}(1) = m_{\text{Ті/плм}}^{\text{грав}}(3) = 52.4 \text{ мкг/см}^2$ и $m_{\text{Ті/плм}}^{\text{грав}}(2) = m_{\text{Ті/плм}}^{\text{грав}}(4) = 115.1 \text{ мкг/см}^2$, а пленок ванадия на поликоре $m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(1) = m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(2) = 296.5 \text{ мкг/см}^2$ и $m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(3) = m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(4) = 162.4 \text{ мкг/см}^2$; вторые три — реальные системы Ti/(V/плк), поверхностные плотности титана и ванадия, определенные гравиметрическим методом, составили: $m_{\text{Ti/(V/плк})}^{\text{грав}}(5) = 69.7 \text{ мкг/см}^2$, $m_{\text{Ti/(V/плк)}}^{\text{грав}}(6) = 85.3 \text{ мкг/см}^2$, $m_{\text{Ti/(V/плк})}^{\text{грав}}(7) = 32.4 \text{ мкг/см}^2$ и $m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(5) = 103.9 \text{ мкг/см}^2$, $m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(6) = 296.5 \text{ мкг/см}^2$, $m_{\text{V/плк}}^{\text{грав}}(7) = 263.7 \text{ мкг/см}^2$. С использованием ранее полученных положительных значений $C = 231.593 \text{ см}^2/\text{г}$, $D = 6159.45 \text{ см}^2/\text{г}$ по формуле (7) рассчитаны коэффициенты K для семи систем. Затем при трех циклах итерационного процесса (8) получены поверхностные плотности $m_{\text{Ti}}^{(3)}$ и $m_{\text{V}}^{(3)}$ для семи систем (табл. 2). Как видно, с достаточной степенью точности можно ограничиться максимум третьим приближением. Правильность методики определения поверхностной плотности двухслойных пленок оценена путем сравнения результатов РФА и гравиметрического методов.

Гравиметрический		Метод РФА				Метод последовательных						
метод						приближений						
m_{Π}^{rpab} , MKГ/CM ²		$I^{0}_{AK_{\alpha,\beta}} / I^{\infty}_{AK_{\alpha,\beta}} = \alpha^{A}_{AK_{\alpha,\beta}} m_{A}$		$m_{\pi}^{(0)}$, MKG/CM ²		Прибли- жение	Κ	$m_{\rm m}^{(j)}$, MKF/CM ²				
Ti	V	Ti	V	Ti	V			Ti	V			
(Ті/плм)/(V/плк)												
52.4	296.5	0.0218	0.0898	55.2	279.0	1	1.0460	52.77	296.57			
						2	1.0496	52.59	296.50			
						3	1.0497	52.6	296.5			
115.1	296.5	0.0471	0.0835	119.3	259.4	1	1.0288	115.96	296.64			
						2	1.0336	115.42	296.46			
						3	1.0337	115.4	296.5			
52.4		0.0213	0.0492	54.0	152.8	1	1.0254	52.66	162.39			
	162.4					2	1.0273	52.57	162.38			
						3	1.0272	52.6	162.4			
						1	1.0160	115.45	162.29			
115.1	162.4	0.0463	0.0457	117.3	142.0	2	1.0185	115.17	162.24			
						3	1.0185	115.2	162.2			
Ті/(V/плк)												
69.7	103.7	0.0299	0.0315	70.7	95.9	1	1.0144	69.70	103.57			
						2	1.0156	69.61	103.88			
						3	1.0157	69.6	103.9			
85.3	296.5	0.0376	0.0883	89.0	268.9	1	1.0361	85.81	296.62			
						2	1.0405	85.44	296.51			
						3	1.0406	85.4	296.5			
32.4	263.7	0.0145	0.0835	34.3	254.3	1	1.0476	32.84	263.86			
						2	1.0499	32.76	263.84			
						3	1.0499	32.7	263.8			

Таблица 2. Результаты анализа вспомогательной (Ті/плм)/(V/плк) и реальной (Ті/(V/плк)) двухслойных систем методом последовательных приближений

 $\Pi \ p \ и \ м \ e \ ч \ a \ H \ u \ e. \ \alpha_{TiK_{\alpha}}^{Ti/n\pi\kappa}(1) = 422.7 \pm 1.6 \ , \ \alpha_{VK_{\beta}}^{V/n\pi\kappa}(2) = 328.4 \pm 0.6 \ , \ \alpha_{TiK_{\alpha}}^{n\pim/(Ti/n\pi\kappa)}(3) = 394.7 \pm 1.6 \ , \ \alpha_{VK_{\beta}}^{n\pim/(V/n\pi\kappa)}(4) = 321.9 \pm 0.6 \ cm^2/\Gamma \ u \ \langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}(\text{всп}) = 1157 \pm 7 \ , \ \langle \alpha \rangle_{VK_{\beta}}^{Ti}(\text{реал}) = 1148 \pm 7 \ cm^2/\Gamma \ .$

Заключение. Разработан способ определения поверхностной плотности тонких слоев Ti и V в двухслойных Ti/V-системах, основанный на применении простых в изготовлении унифицированных слоев, получаемых напылением титана на подложку из пленки полимера. Получена эмпирическая формула для расчета поправочного коэффициента, учитывающего усиление интенсивности флуоресценции верхнего слоя из титана излучением нижнего слоя из ванадия. Закон абсорбции с учетом предлагаемой формулы расчета коэффициента усиления позволяет при трех циклах итерационного процесса найти с высокой точностью поверхностные плотности слоев титана и ванадия. Значительно меньшая затратность технического обеспечения, а также возможность многократного последующего применения этих слоев расширяют возможности рентгенофлуоресцентного анализа при исследовании других Ti- и V-содержащих систем.

[1] Ю. А. Игнатова, А. Н. Еритенко, А. Г. Ревенко, А. Л. Цветянский. Аналитика и контроль, 15, № 2 (2011) 126—140

[2] В. Р. Дарашкевич, Б. А. Малюков, Г. М. Туровская. Журн. аналит. химии, 34, № 1 (1979) 138—141
[3] В. Kanrar, K. Sanyal, N. L. Misra, S. K. Aggarwal. Spectrochim. Acta. B: At. Spectrosc., 101 (2015) 130—133

[4] P. Jonnard, H. Maury, J.-M. Andre. X-Ray Spectrom., 36 (2007) 72-75

[5] **K. Nygård, K. Hämäläinen, S. Mannien, P. Jalas, J.-P. Ruottinen.** X-Ray Spectrom., **33** (2004) 354—359 [6] **В. Я. Борходоев.** Журн. аналит. химии, **53**, № 6 (1998) 571—577

[7] Н. И. Машин, Н. К. Рудневский, Ю. С. Калинин, А. И. Машин. Зав. лаб., 56, № 12 (1990) 34—36

[8] Е. Е. Беляева, А. В. Ершов, А. И. Машин, Н. И. Машин, Н. К. Рудневский. Журн. аналит. химии, 53, № 6 (1998) 638—640 [Е. Е. Belyaeva, A. V. Ershov, А. I. Mashin, N. I. Mashin, N. K. Rudnevskii. J. Analyt. Chem., 53 (1998) 561—563]

[9] **Н. И. Машин, А. Н. Туманова, Н. К. Рудневский.** Журн. аналит. химии, **56**, № 6 (2001) 651—654 [**N. I. Mashin, A. N. Tumanova, N. K. Rudnevskii.** J. Analyt. Chem., **56** (2001) 581—584]

[10] Н. И. Машин, Р. В. Лебедева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов. Журн. прикл. спектр., 79, № 2 (2012) 328—332 [N. I. Mashin, R. V. Lebedeva, A. N. Tumanova, A. A. Ershov. J. Appl. Spectr., 79 (2012) 307—311]

[11] **Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов.** Неорг. матер., **49**, № 4 (2013) 372—375

[12] K. Hirokava, M. Suzuki, H Gotô. Z. Anal. Chem., 199, N 2 (1964) 89-94

[13] H. Dahl, G. Schulz. Z. Angew. Phys., 29, N 2 (1970) 117-121

[14] С. Л. Дудик, Б. Д. Калинин, Р. И. Плотников, С. К. Савельев. Аналитика и контроль, 10, № 3-4 (2006) 282—289

[15] В. Я. Борходоев. Аналитика и контроль, 19, № 1 (2015) 40—44

[16] Ш. И. Дуймакаев, М. В. Потькало. Аналитика и контроль, 20, № 1 (2016) 23—33

[17] Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Скрегин, Н. Н. Смирнова, Е. И. Теруков. Письма в ЖТФ, 35, № 22 (2009) 15—22

[18] M. West, A. T. Ellis, P. J. Potts, C. Streli, C. Vanhoof, P. Wobrauschek. J. Anal. At. Spectrom., 30 (2015) 1874—1877

[19] В. Р. Дарашкевич, Н. А. Калинина, Б. А. Малюков, Ю. М. Украинский, С. П. Селиванова. Зав. лаб., **37**, № 12 (1971) 1449—1452

[20] Ф. Е. Наумцев, В. Ф. Волков, Н. Ф. Лосев. Зав. лаб., 54, № 4 (1988) 30—33

[21] Н. И. Машин, А. Г. Разуваев, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова, А. А. Ершов. Журн. прикл. спектр., 80, № 1 (2013) 5—11 [N. I. Mashin, А. G. Razuvaev, Е. А. Chernyaeva, А. N. Tumanova, А. А. Ershov. J. Appl. Spectr., 80 (2013) 1—7]

[22] Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова, Л. М. Гафарова. Журн. прикл. спектр., 83 (2016) 65—69 [N. I. Mashin, E. A. Chernyaeva, A. N. Tumanova, L. M. Gafarova. J. Appl. Spectr., 83 (2016) 56—60]

[23] Н. И. Машин, Е. А. Черняева, А. Н. Туманова. Неорг. матер., 51, № 1 (2015) 44-48

[24] В. П. Афонин, Н. И. Комяк, В. П. Николаев, Р. И. Плотников. Рентгенофлуоресцентный анализ, Новосибирск, Наука (1991) 128—129

[25] А. С. Березин, О. Р. Мочалкина. Технология и конструирование интегральных микросхем, Москва, Радио и связь (1983) 84—86