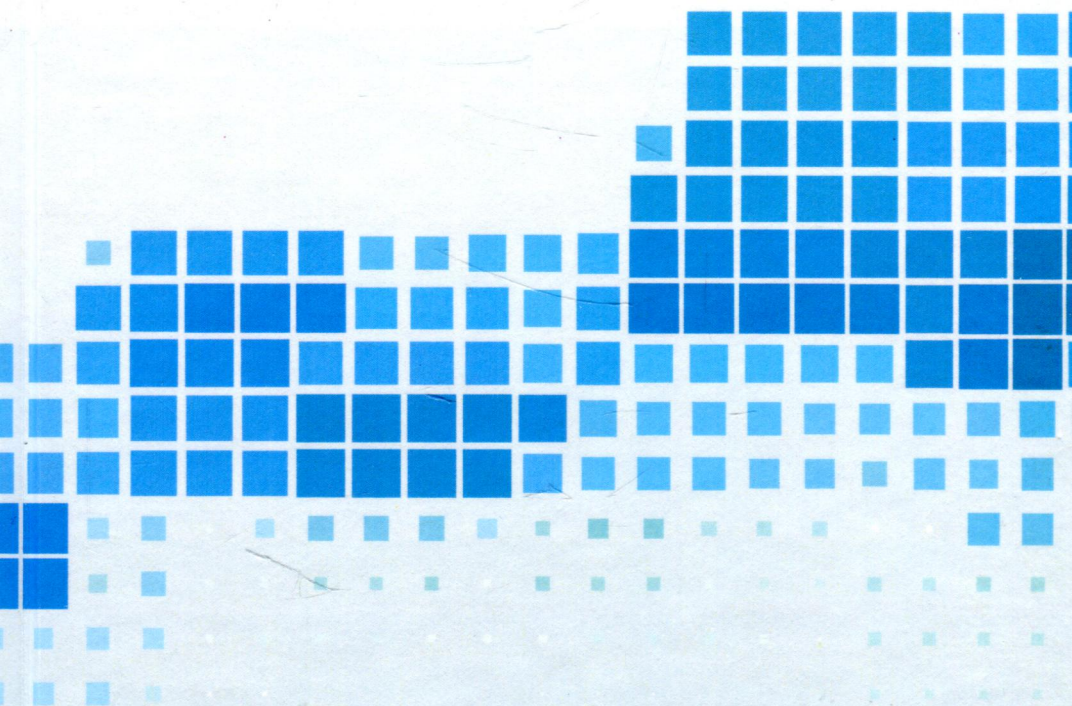


О.И.Клюшников

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫЙ АНАЛИЗ



Екатеринбург
2016

О.И.Клюшников

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ**

УДК 537.533.8.07; 531.4 +06

ББК 24 46

К52

Рецензент:

доктор технических наук, профессор Ф.Н.Сарапулов

К52 **Клюшников О. И.**

Количественный рентгеноэлектронный анализ: монография.

Екатеринбург: УрГАУ, 2016. – 389 с.

ISBN 978-5-905617-77-5

В книге изложены современные теоретические основы метода и вопросы, связанные с практическими численными расчетами на всех этапах количественного рентгеноэлектронного анализа металлов, сплавов и других объектов. Приведен анализ основных формул и методов, конечного расчета концентраций, а также изложены методы контроля качества продукции по результатам анализа и контроля самой аналитической службы рентгеноэлектронного анализа различных поверхностных систем. Особое внимание уделено обоснованию оптимальных условий выполнения количественных определений.

Приведены справочные данные, необходимые для проведения качественного и количественного анализа поверхности твердых тел, и наиболее полная к настоящему времени подборка экспериментальных значений энергий связи электронов, данные по коэффициентам поглощения и сечениям ионизации, данные по атомно – чувствительным факторам.

Монография рассчитана на научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемами количественного анализа материалов в области наноразмерных объемов, а также полезна преподавателям, аспирантам и студентам вузов.

УДК 537.533.8.07; 531.4 +06

ББК 24 46

ISBN 978-5-905617-77-5

© Клюшников О. И.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	12
ВВЕДЕНИЕ.....	14
ПРОБЛЕМЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	18
1. Факторы, влияющие на величину РЭС – сигнала.....	20
2. Общие предпосылки количественного анализа.....	21
ГЛАВА I. ОСНОВЫ МЕТОДА РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРО- СКОПИИ... ..	25
1.1. Физические основы метода.....	25
1.2. Строение атома	27
1.3. Обозначения энергетических уровней.....	28
1.4. Заполнение уровней.....	29
1.5. Процесс взаимодействия излучения с атомом.....	31
ГЛАВА II. ПРОВЕДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....	38
2.1. Схема проведения спектрального анализа.....	38
2.2. Разрешающая способность.....	42
2.3. Источники рентгеновского излучения. Получение рентгенов- ских лучей. Немонохроматизированное излучение.....	45
2.4. Непрерывное рентгеновское излучение и его интенсивность	47
2.5. Интенсивность спектра тормозного излучения.....	48
2.6. Характеристическое излучение рентгеновской трубки.....	49
2.7. Интенсивность линий спектра характеристического излучения	52
2.8. Особенности возбуждения от источников немонохроматизиро- ванного рентгеновского излучения.....	58
2.9. Разложение рентгеновского излучения в спектр.....	61
2.9.1. Монохроматизация рентгеновского излучения.....	61
2.9.2. Монохроматизация излучения с помощью селективно - поглощающего фильтра.....	61

2.9.3. Монохроматизация излучения кристалл - анализаторами	66
2.9.4. Конструктивные особенности новых электронных спектрометров	67
2.9.5. Метод компенсации дисперсии рентгеновского излучения	68
2.9.6. Метод монохроматизации с сферически изогнутым кристаллом	69
ГЛАВА III. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	72
3.1. Задачи и методы качественного анализа	72
3.2. Ориентировка в спектрах и определение энергии связи спектральных линий	73
3.3. Калибровка шкалы энергий спектрометра	74
3.4. Особенности диапазона наблюдаемых линий спектра	77
3.5. Основные теоретические расчетные величины для свободных атомов	80
3.6. Расчеты в условиях контакта образца со спектрометром	81
3.7. Расчеты величин при наличии дополнительных электрических полей	84
3.8. Методика измерений кинетической энергии и требования к характеристикам анализаторов	87
Энергетическая шкала спектрометра	88
3.9. Процедура калибровки энергетической шкалы спектрометра	88
3.10. Выбор отсчетной точки в экспериментальной энергетической шкале кинетических энергий	89
3.11. Выбор точки отсчета в области высоких кинетических энергий	90
3.12. Процедура определения уровня Ферми спектрометра в экспериментальной шкале кинетических энергий по краю валентной полосы переходного металла	92
3.13. Процедура определения уровня Ферми по внутреннему уров-	

ню.....	95
3.14. Процедура с использованием системы замедления энергии ..	96
3.15. Выбор точки отсчета в области низких кинетических энергий.....	98
3.16. Особенности физического состояния образца и подложки спектрометра при эксперименте. Зарядка образца.....	102
3.17. Контактный потенциал и работа выхода.....	102
3.18. Контактная разность потенциалов. Изменения при контакте двух тел... ..	105
3.19. Разность потенциалов контактирующих тел.....	106
3.20. Разность потенциалов системы с приложенным внешним напряжением.....	107
3.21. Особенности калибровки непроводящих материалов.....	108
3.22. Определение величины зарядки.....	110
3.23. Метод калибровки спектров по внешнему стандарту от поверхности. Метод для определения контакта материалов-изоляторов, образованных из основы.....	113
3.24. Метод определения зарядки по слою адсорбированного калибровочного материала.....	114
3.25. Метод определения зарядки по напыленному калибровочному материалу	117
3.26. Метод определения зарядки по напыленному калибровочному материалу на углеводородную пленку.....	118
3.27. Влияние толщины образца на величину зарядки.....	120
3.28. Влияние материала подложки на величину зарядки.....	121
3.29. Метод калибровки энергий по внедренным газовым элемента.....	122
3.30. Метод калибровки по Оже –параметру.....	123

ГЛАВА IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ЛИНИЙ В СПЕКТРЕ.....	125
4.1. Экспериментальное определение положения отдельных линий от поверхности в шкале кинетических энергий способом внешнего стандарта.....	125
4.2. Определение положения линий исследуемого элемента по осажденному стандарту - линии <i>C1s</i> паров углеводородов.....	126
4.3. Определение положения линии исследуемого элемента по линии от напыленного стандарта.....	130
4.4. Сопоставление способов осаждения и напыления по определению местоположения линии изучаемого элемента.....	132
4.5. Определение положения линий исследуемого элемента по линии элемента отдельного стандартного образца.....	133
4.6. Определение положения линии исследуемого элемента по линии элемента, входящей в состав подложки.....	133
4.7. Способ внешнего стандарта от добавки.....	133
4.8. Способ внутреннего стандарта.....	135
4.9. Теоретический анализ функций. Представление распределений функций	137
4.10. Обработка экспериментальных результатов. Системы сбора данных. Простые операции с данными.....	141
4.11. Изображение спектра и изменение масштаба. Устранение выбросов. Устранение выбросов. Сглаживание.....	142
4.12. Метод наименьших квадратов.....	145
4.13. Коррекция распределения на фоновую составляющую.....	148
4.14. Метод прямой линии.....	149
4.15. Метод пропорциональной площади (метод Ширли).....	151
ГЛАВА V. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	158
5.1 Процессы взаимодействия возбуждающего излучения с атомом и образование фотоэлектрона.....	158

5.2. Образование Оже –электронов.....	166
5.3. Рассеяние возбужденных электронов.....	168
5.4. Влияние поверхностного слоя.....	173
5.5. Аппаратура и методики регистрации.....	174
5.6. Функция пропускания и режимы работы анализатора	174
5.6.1. Функция пропускания.....	174
5.6.2. Параметры, характеризующие работу спектрометра.....	177
5.6.3. Анализ режимов работы спектрометра	178
5.6.3.1. Режим без торможения электронов.....	178
5.6.3.2. Режим с торможением энергий	179
5.7. Количественная интерпретация наблюдаемых спектров.....	183
5.7.1. Выбор параметров.....	183
5.7.2 Взаимосвязь между параметрами линии.....	186
5.7.3. Функция для анализатора.....	186
5.7. 4. Функция для источника возбуждения.....	187
5.7.5. Функция для фото- и Оже- электронов.....	187
5.7.6. Распределение электронов на выходе анализатора.....	188
5.7.7. Теоретическое уравнение интенсивности фото- и Оже- сигнала излучаемого образцом без покрытия.....	190
5.7.8. Расчет содержания элементов в образце без покрытия по уравнению.....	193
ГЛАВА VI. СПОСОБЫ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	199
6.1. Способы внешнего стандарта.....	199
6.2. Прямой способ внешнего стандарта.....	200
6.3. Метод коррекции определения концентраций при наложении линии мешающего элемента на аналитическую линию.....	205
6.4. Графический способ определения поправок нескольких элементов в многоэлементных пробах.....	208

6.5. Способ определения концентраций по относительной интенсивности с поправкой на приведенную объемную концентрацию ..	211
6.6. Расчет концентраций методом чистых стандартов.....	212
6.7. Метод чистых стандартов с поправкой на другие элементы	214
6.8. Метод элементной чувствительности.....	215
6.9. Метод элементной чувствительности с поправкой на другие элементы матрицы.....	216
6.10. Метод определения концентраций по относительной интенсивности с поправкой на приведенную объемную концентрацию.....	217
6.11. Метод определения концентраций с матричными поправками.....	218
6.12. Метод чистых стандартов с матричными поправками.....	218
6.13. Количественный анализ состава элементов матрицы образцов с тонкослойным покрытием.....	221
6.14. Формула расчета концентраций элементов матрицы образца со сплошным покрытием.....	223
6.15. Учет несплошности покрытия.....	225
6.16. Расчетное уравнение для двухслойных систем (массивная основа - тонкослойное покрытие) с разными элементами в слоях	226
6.17. Анализ двухслойных систем с одинаковыми компонентами в основе и покрытии.....	228
6.18. Определение концентрации в трехслойных системах с разными по составу тонкослойными покрытиями.....	230
6.19. Количественный анализ состава тонкослойных покрытий..	231
6.20. Метод элементной чувствительности для анализа поверхностных концентраций тонкослойных покрытий.....	232
6.21. Метод элементной чувствительности с поправкой на другие элементы покрытия.....	233

6.22. Метод определения концентраций по относительной интенсивности с поправкой на разность плотностей стандартного и исследуемого материалов.....	234
6.23. Метод определения концентраций с учетом коррекции фона	234
6.24. Коррекция результатов вычислений концентраций элементов в многокомпонентных системах.....	235
6.25. Определение стехиометрического состава двухкомпонентных систем.....	240
ГЛАВА VII СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ЗАДАЧАХ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА.....	242
7.1. Общие положения. Измерение физических величин.....	242
7.2. Оценка способов и результатов анализа. Правильность и воспроизводимость результатов.....	244
7.3. Основные определения математической статистики	246
7.4. Алгоритм обработки результатов наблюдений	250
7.5. Расчет погрешностей прямых измерений	254
7.6. Этапы анализа и источники погрешностей результатов наблюдения.....	260
7.7. Определение интенсивности отдельной линии	262
7.8. Способ постоянного времени счета	263
7.9. Способ набора постоянного числа импульсов.....	265
7.10. Выбор времени счета.....	266
7.11. Определение относительной интенсивности линий.....	270
ГЛАВА VIII. РАБОЧИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИК АНАЛИЗА, ИХ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА И КОНТРОЛЬ.....	274
8.1. Рабочие характеристики методик анализа.....	274
8.2. Расчет результата анализа и оценка его погрешности. Коррект-	

ная запись результатов аналитических определений	277
8.3. Оценка пригодности экспериментальных данных и исключение выделяющихся результатов.....	279
8.4. Оценка резко выделяющихся отклонений.....	279
8.5. Выбор числа параллельных для результата, полученного с заданной погрешностью.....	286
8.6. Оценка воспроизводимости методики.....	287
8.7. Оценка правильности методики.....	292
8.8. Графическое представление и обнаружение систематических ошибок по графикам.....	303
8.9. Оценка чувствительности методики.....	308
8.9.1. Предел обнаружения.....	308
8.9.2. Порог чувствительности (предел обнаружения линии)....	318
8.9.3. Предел определения.....	319
8.9.4. Определение области малых концентраций	320
ГЛАВА IX. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ АНАЛИЗА...	322
9.1 Контроль за объективными изменениями воспроизводимости и правильности методик.....	322
9.2. Контроль качества работы лаборантов.....	326
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	329
Приложение 1. Кинетические энергии фото и оже-электронов.....	330
Приложение 2. Кинетические энергии фотоэлектронов при использовании магниевого излучения.....	333
Приложение 3. Кинетические энергии фотоэлектронов по мере их возрастания при использовании рентгеновского алюминиевого излучения	334
Приложение 4. Кинетические энергии оже-электронов.	336
Приложение 5. Энергия связи фотоэлектронов в электронвольтах	339

Приложение 6. Энергии оже-переходов <i>KLL</i> (в электронвольтах) 344	
Приложение 7. Относительные сечения фотоионизации $\sigma(\sigma_A/\sigma_{K2p})$; параметры асимметрии β и интенсивности I рентгеноэлектронных линий элементов	347
Приложение 8. Атомно-чувствительные факторы (ASF).....	349
Приложение 9. Эмпирические факторы элементной чувствительности для РФЭС.....	350
Приложение 10 Определение толщины покрытия.....	354
БИБЛИОГРАФИЯ	362