# ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДОВ

## Е.Н. Решетняк

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт" Украина

### Поступила в редакцию 11.10.2013

Рассмотрены особенности применения метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для исследования химического состава тонких покрытий многокомпонентных нитридов. Показано, что расчет концентрации методом фундаментальных параметров для толстых покрытий (~10 мкм) достаточно точно позволяет оценивать соотношение металлических компонентов. Использование такого расчета при анализе тонких слоев в ряде случаев приводит к существенным ошибкам. Предложен способ введения поправки весовой концентрации на толщину покрытия, позволяющий повысить точность определения состава. Представлены результаты экспериментов по определению элементного состава тонких покрытий (Ti, Al)N методом РФА на спектрометре "Спрут-ВМ".

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ, характеристическое излучение, коэффициент поглощения, вакуумно-дуговые покрытия, элементный состав.

## ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ НІТРИДІВ

## О.М. Решетняк

Розглянуто особливості застосування методу рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для дослідження хімічного складу тонких покриттів багатокомпонентних нітридів. Показано, що розрахунок концентрації методом фундаментальних параметрів для товстих покриттів (10 мкм) досить точно дозволяє оцінювати співвідношення металевих компонентів. Використання такого розрахунку при аналізі тонких шарів у ряді випадків призводить до суттєвих помилок. Запропоновано спосіб введення поправки вагової концентрації на товщину покриття, яка дозволяє підвищити точність визначення складу. Представлені результати експериментів по визначенню елементного складу покриттів (Ті, Al) N методом РФА на спектрометрі "Спрут-ВМ". Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, характеристичне випромінювання, коефіцієнт поглинання, вакуумно-дугові покриття, елементний склад.

#### FEATURES OF USING THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS FOR DETERMINE THE COMPOSITION OF VACUUM-ARC NITRIDE COATINGS E.N. Reshetnyak

Features of the application of X-ray fluorescence (XRF) method to the study the chemical composition of thin multi-component nitride coatings are discussed. It was shown that the calculation of the concentration for thick coatings (~10  $\mu$ m) using the fundamental parameter method allows to estimate the ratio of metal components accurately. Using such a calculation for the analysis of thin layers in some cases leads to significant errors. Method of correcting the mass concentration on the thickness of the coating has been proposed to improve the accuracy of determining the composition. Results of experiments to determine the elemental composition of thin coatings (Ti, Al)N by XRF spectrometer "Sprut-VM" are given.

**Keywords:** X-ray fluorescence analysis, characteristic radiation, absorption coefficient, vacuum-arc coating, elemental composition.

#### введение

Рентгеноспектральные методы определения химического состава веществ и материалов занимают заметное место среди других мето-

дов современной аналитической химии. Метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) – неразрушающий, экспрессный и позволяет определять много элементов одновременно. В современных вакуумных приборах диапазон анализируемых элементов от бора до урана. До недавнего времени главными областями применения РФА являлись производственный контроль в черной и цветной металлургии, силикатная промышленность, геология, медицина, экология [1 – 3]. Совершенствование методик и рентгеноспектральной аппаратуры позволяет постоянно расширять области его применения. Значительный интерес представляет использование РФА для определения состава многокомпонентных наноструктурных покрытий, которые активно изучаются в настоящее время. Повышенный интерес к покрытиям сложного элементного состава, обусловлен их уникальными свойствами. Так, например, вакуумно-дуговые многокомпонентные покрытия на основе нитридов при определенном соотношении компонентов обладают повышенной твердостью, термической стабильностью, высокой стойкостью к окислению и износу, что делает их важным материалом для защиты и упрочнения поверхности [4, 5].

Современный уровень развития рентгенофлуоресцентной аппаратуры позволяет определять интенсивность спектральных линий с очень высокой точностью, при этом погрешность измерения интенсивности при приемлемой длительности измерения обычно ≤1%. Тем не менее, значительно труднее перенести это качество измерений интенсивности на определение концентрации, особенно если анализ ведется расчетным способом в отсутствии стандартных образцов многокомпонентных систем. На результаты рентгеноспектрального анализа оказывают влияние равномерность распределения химических элементов по объему пробы и состояние ее поверхности. В этом смысле достаточно однородные вакуумно-дуговые покрытия, полученные на поверхности гладких подложек, являются весьма удобным объектом исследований.

При использовании рентгенофлуоресцентного анализа для определения химического состава многокомпонентных материалов существуют трудности, обусловленные сложной зависимостью интенсивности излучения от концентрации исследуемого компонента. Вследствие одновременного присутствия в материале образца нескольких элементов происходят различные процессы: поглощение первичного и флуоресцентного излучения, вторичное возбуждение. В результате нарушается пропорциональность между содержанием определяемого элемента и интенсивностью его флуоресцентного излучения ("эффект матрицы"). Степень влияния этих процессов на конечный результат анализа зависит от положения элементов в периодической системе. Эти проблемы хорошо решаются при помощи современного программного обеспечения спектрометров. Итеративный алгоритм расчета концентрации методом фундаментальных параметров дает хорошие результаты при исследовании массивных проб. Однако применение такого расчета при анализе тонких пленок в ряде случаев приводит к существенным ошибкам [2, 6].

В данной работе проанализированы особенности использования метода РФА для определения элементного состава тонких покрытий и экспериментально изучено влияние толщины вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N на результаты анализа.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в работе были использованы покрытия системы (Ti, Al)N, осажденные из фильтрованнной вакуумно-дуговой плазмы с использованием одного (сплав Ti + 36 вес.%Al) или двух (Ti и Al) катодов [4]. Покрытия толщиной от 0,1 до 10 мкм были получены на полированных подложках из молибдена, стали 12X18H9 и монокристаллического кремния при давлении азота в вакуумной камере 0,1 – 0,2Па при "плавающем" – (10 – 20) В потенциале смещения на подложке. Толщина покрытий регулировалась путем изменения времени осаждения и определялась с помощью интерференционного микроскопа (МИИ-4).

Элементный состав образцов определялся методом рентгеновского флуоресцентного анализа на вакуумном сканирующем рентгеновском спектрометре СПРУТ-ВМ (производство АО Укррентген) с модернизированной рентгенооптической схемой Брэгга-Соллера [7] способном анализировать элементы от С(ат.№6) до U(ат.№92). Источником первичного излучения служила рентгеновская трубка БС-21 с анодом прострельного типа из серебра. В качестве кристаллов-анализаторов использовали: монокристалл графита (002) (диапазон длин волн 0,04 – 0,36 нм); многослойное рентгеновское зеркало Мо-В<sub>4</sub>С с периодом 2,95 нм (диапазон длин волн 0,4 - 1,3 нм); многослойное рентгеновское зеркало Ni-C с периодом 4,65 нм (диапазон длин волн 1,4 – 5,5 нм). Угол падения первичного излучения на образец составлял 48 град. Проточно-пропорциональный детектор был оснащен входным полимерным окном толщиной 0,65 мкм фирмы Moxtek (США).

Определение концентрации элементов, выявленных в пленке, производилось расчетным способом по интенсивности характеристических  $K_{\alpha}$  линий в приближении однородного образца с использованием однокомпонентных эталонов. При расчетах состава из рассмотрения исключались линии подложки, присутствующие на спектральных кривых тонких пленок.

## РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ

При РФА различают первичное рентгеновское излучение анода, проникающее в образец, и эмитируемое образцом исходящее из него вторичное (флуоресцентное) излучение. Флуоресцентное излучение эмитируется всем объемом образца, облучаемым первичным излучением, если в нем содержатся способные к возбуждению атомы. Однако в отличие от первичного излучения, более длинноволновое флуоресцентное излучение из-за эффектов поглощения и рассеяния не в состоянии выйти из глубоко лежащих слоев образца через верхние слои. Поэтому только часть облучаемого объема дает вклад в интенсивность флуоресцентного излучения.

В так называемых "толстых" образцах, для которых глубина выхода излучения меньше толщины образца, только часть объема дает вклад в наблюдаемую интенсивность флуоресценции. В этом случае результат анализа не зависит от толщины образца. Если критическая толщина не достигнута и образец является "тонким", то интенсивность флуоресценции падает с уменьшением толщины образца [3]. В результате суммарная концентрация элементов, составляющих многокомпонентную пробу, рассчитанная из системы уравнений фундаментальных параметров, не достигает 100%, что легко устраняется при помощи нормировки, предусмотренной в программном обеспечении. Если поглощение характеристического излучения разных элементов, входящих в пленку, отличается мало, то нормированный результат, полученный для тонкой пленки, практически не отличается от результата определения состава для массивного образца. Хуже, если образец является тонким для одних элементов и не является тонким для других. Содержание последних может быть завышено в несколько раз. Кроме того, характеристическое излучение подложки может вызывать дополнительную флуоресценцию более легких элементов в пленке, а линии подложки на спектрах флуоресценции могут частично накладываться на линии элементов пленки, изменяя их интенсивность. Все эти факторы приводят к искажениям результата анализа в тонких пленках.

Необходимость учета толщины пленок различных систем на результаты РФА можно оценить при помощи количественного критерия "тонкого" слоя, для которого толщина излучателя настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нем первичного и вторичного излучений. Интенсивность излучения от "тонкого слоя" (при неизменном содержании определяемого элемента в пробе и ее плотности) прямо пропорциональна толщине слоя. Именно в этом случае метод РФА используют для определения толщин пленок и покрытий, однако, при определении состава этих покрытий могут наблюдаться существенные искажения результатов РФА [6, 8]. В качестве количественного критерия тонкого слоя в монохроматическом 10% приближении можно использовать следующее соотношение [3]:

$$t \le \frac{0,2}{\rho(\mu_{\lambda} / \sin \varphi + \mu_{i} / \sin \psi)}, \qquad (1)$$

где: ρ – плотность материала пленки; μ<sub>λ</sub> – массовый коэффициент поглощения первичного

излучения; μ<sub>i</sub> – массовый коэффициент поглощения аналитической линии; φ – угол падения первичного излучения; ψ – угол выхода излучения.

Углы  $\phi$  и  $\psi$  определяются исходя из конструктивных особенностей спектрометра. При заданном составе многокомпонентной пленки коэффициент поглощения аналитической линии можно рассчитать, используя справочные данные для чистых элементов [1, 9] по закону аддитивности:

$$\mu_i = \sum_j C_j \mu_{ij},$$

где:  $\mu_{ij}$  – массовый коэффициент поглощения излучения *i*-го элемента в *j*-м элементе;  $C_i$  – концентрация элемента *j* в образце.

Результаты расчета по (1) для спектрометра СПРУТ-ВМ критической толщины, ниже которой нитридные покрытия разных систем являются "тонким слоем" для флуоресцентного  $K_{\alpha}$  излучения определяемых элементов приведены в табл. 1. Были рассмотрены 3 системы на основе широко используемого нитрида TiN с добавками Al, Cr и Zr. Выбранные системы не только интересны с точки зрения практического использования в качестве защитных покрытий, но и характеризуются большим различием атомных номеров элементов, а значит, и длин волн флуоресцентного излучения.

#### Таблица 1

## Толщина, ниже которой нитридное покрытие является "тонким слоем" для флуоресцентного К<sub>α</sub> излучения определяемых элементов

Элемент	Атомный №	Длина волны К <sub>а</sub>	Толщина "тон- кого слоя" мкм			
Покрытие $\Pi_{0,5}$ Al <sub>0,5</sub> N						
Ti	22	0,275	3,0			
Al	13	0,834	0,2			
N	7	3,145	0,06			
Покрытие Ti <sub>0,5</sub> Cr <sub>0,5</sub> N						
Ti	22	0,275	2,6			
Cr	24	0,229	1,2			
N	7	3,145	0,04			
Покрытие Ti <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> N						
Ti	22	0,275	0,6			
Zr	40	0,079	3,6			
N	7	3,145	0,02			

при анализе данных, приведенных в таблице, это крайне низкая толщина слоя для длинноволнового излучения азота – сотые доли мкм. В тоже время глубина проникновения первичного излучения серебряного анода в образец достигает 100 мкм. Таким образом, рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов сопряжен с большими трудностями из-за малого выхода флуоресценции и сильного поглощения "мягкого" излучения этих элементов в как основном материале пробы, так и в слоях окислов на ее поверхности. Кроме того, полимерные пленки, используемые для входного окна детектора спектрометра, имеют высокое содержание углерода, поэтому поглощение окном излучения азота лежащего вплотную к краю поглощения очень велико. Пленка толщиной 1 мкм имеет пропускание Ка излучения азота всего около 10%. По этой причине измеренные на спектрометре СПРУТ-ВМ интенсивности линий азота в пленках нитридов относительно слабы – не превосходят 20 имп/с. Все это делает определение содержания азота в пленках весьма сложной задачей, которая не будет рассмотрена в рамках данной работы. В тоже время азот, присутствующий в пенках нитридов металлов, слабо поглощает излучение более тяжелых элементов. Оценка массовых коэффициентов ослабления для рассмотренных систем нитридов (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N, Ti<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>N и Ti<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>N) свидетельствует, что вклад азота в ослабление характеристических линий металлов сильно растет с ростом длины волны излучения, однако даже для А1 не превосходит 15 %. Таким образом, наличие азота в пленках не должно приводить к существенным изменениям интенсивности линий остальных элементов. Это может позволить достаточно точно оценивать соотношение металлических компонентов в нитридных пленках без учета азота, что является очень важной задачей при получении покрытий с заданными свойствами и будет предметом дальнейшего обсуждения в работе.

Первое, на что следует обратить внимание

Из данных табл. 1 видно, что для системы Ti<sub>0,5</sub>Cr<sub>0,5</sub>N толщина "тонкого слоя" для Ti и Cr отличается всего в два раза, благодаря близости длин волн излучения этих элементов. Поэтому, для этой системы не следует ожидать больших ошибок РФА, связанных с толщиной покрытия. Для системы Ti<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>N отличие толщин "тонкого слоя" для Ti и Zr существенно выше – в шесть раз. Из-за этого, при анализе покрытий Ti-Zr-N толщиной меньше 4 мкм будут получаться завышенные значения концентрации для Ti. Максимальное отличие получено для системы Ti-Al-N, для которой будет завышаться концентрация Al.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЯХ (Ti, Al)N

Расчет по (1) для пленки состава  $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$  показал, что слои, которые считаются тонкими для характеристического К<sub>л</sub> излучения Ті и Аl существенно отличаются. Если для Ті толщина тонкой пленки составляет величину порядка нескольких микрон, то для Al эта величина не превышает десятых долей микрона. Таким образом, корректное определение состава пленок системы Ti-Al-N толщиной несколько микрон требует предварительных экспериментальных исследований, позволяющих учесть влияние толщины пленок на результаты анализа и устранить влияние подложки. Следует отметить, что аналогичные рассуждения справедливы и для пленок системы Ti-Si-N.

Для экспериментального изучения влияния толщины пленок на результаты РФА были исследованы пленки (Ti, Al)N толщиной от 0,1 до 10 мкм. Пленки осаждались одновременно на трех видах подложек: молибдене, стали 12Х18Н9 и кремнии. При исследовании пленок толщиной меньше 0,5 мкм было установлено, что полученные значения весовой концентрации алюминия (С<sub>А1</sub>) для покрытий на молибдене оказываются существенно выше, чем на кремнии. Это обусловлено завышенной интенсивностью линии Al-К из-за ее наложения на достаточно интенсивный малоугловой хвост линии второго порядка отражения *L*-серии молибдена. Для пленок на стальных подложках, оказались завышенными значения концентрации Ті. Было установлено, что влияние положки на результаты анализа незначительно, если толщина пленок превосходит 0,5 мкм. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены результаты измерений для пленок (Ti, Al)N толщиной 1 мкм. В табл. 2 приведена рассчитанная на спектрометре весовая концентрация алюминия (без учета азота). Относительная погрешность определения концентрации Al, обусловленная различием подложек в данном случае на превосходит 2%.

Таблица 2

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пленок (Ti, Al)N толщиной 1 мкм на разных подложках.

Подложка	Интенсивность Ті-Кα, имп/с	Интенсивность Al- $K_{\alpha}$ , имп/с	С <sub>АР</sub> вес %
Мо	25556	9989	59,0
Si	28594	10081	58,5
12X18H9	30630	10740	57,9

Покрытия сложного состава можно получать как с использованием нескольких однокомпонентных катодов, так и с помощью одного многокомпонентного [4]. Состав катода достаточно точно задается при его изготовлении. В этом случае катод является хорошим тестовым объектом (эталоном) для проведения РФА покрытий. Однако не следует забывать, что в ряде случаев результаты количественного анализа состава катода методом РФА могут немного отличаться от действительных. Это может быть обусловлено неоднородностью распределения элементов по поверхности и сечению катода, а также, значительной шероховатостью его поверхности. Съемки катодов разного состава показали, что при отсутствии легких элементов (ат.№ > 20) метод РФА демонстрирует очень хорошие результаты. Для катодов, содержащих такие легкие элементы, как Al и Si концентрация последних иногда оказывается заниженной. Обнаружено, что для катодов, полученных методом порошковой металлургии, характерна сильная неоднородность состава по глубине катода. Катоды, полученные методами традиционной металлургии, оказались более однородными, но и для них относительная погрешность в определении концентрации А1 может достигать 20%. Несмотря на это, интенсивности характеристических линий элементов катода могут служить репером для анализа влияния толщины покрытий на результаты РФА. В данной работе для изготовления покрытий был выбран катод из сплава Ti + 36 вес.%Аl для которого результаты РФА хорошо совпали с заявленными производителем. При осаждении покрытий на подложку не подавался принудительный потенциал смещения, чтобы избежать селективного распыления поверхности осаждаемого покрытия.

В ходе исследования серии пленок, изготовленных с использованием сплавного катода Ti + 36 вес.%Аl, установлено, что в диапазоне толщин от 1 до 5 мкм интенсивность характеристической линии Al-К, на спектрах рентгеновской флуоресценции практически не зависит от толщины пленки и близка к значению, полученному для катода (рис. 1а). Интенсивность линии Ті-К<sup>α</sup> в этом диапазоне растет почти линейно. В результате в пленках толщиной около 1 мкм концентрация Al оказывается завышенной в 1,5 – 1,7 раза (рис. 1б). Таким образом, относительная погрешность определения концентрации может достигать 70%. При толщинах пленок свыше 5 мкм интенсивность линии Ті-К, растет с толщиной очень слабо, выходя на насыщение и приближаясь к значению, полученному для катода. В результате, найденная концентрация практически не меняется и хорошо совпадает со значением, указанным для катода. Этот факт еще раз демонстрирует, что наличие азота в покрытии, практически, не сказывается на результате, анализа остальных компонентов.

Таким образом, экспериментально установлено, что для системы Ti-Al-N значение 5 – 6 мкм – это критическая толщина, до которой покрытие является "тонким слоем" для РФА. Это значение почти в два раза выше, чем рассчитанное по формуле 1 (см. табл. 1). Анализируя данные для других систем можно видеть, что независимо от состава, покрытия толщиной около 10 мкм можно рассматривать, как массивные образцы.

Наиболее простым способом устранения погрешности определения концентрации является введение поправочного коэффициента k, который является функцией толщины. Уточненное значение концентрации  $C^*$  полу-



Рис. 1. Влияние толщины покрытий (Ti,Al)N, изготовленных с использованием катода Ti + 36 вес.%Al, на результаты рентгено-флуоресцентного анализа: а) – интенсивность характеристических линий Ti-K<sub>α</sub> и Al-K<sub>α</sub>;  $\delta$ ) – весовая концентрация Al, рассчитанная на спектрометре (*C*) и уточненная с помощью поправки (*C*<sup>\*</sup>).

чают умножением полученного на спектрометре значения C на этот коэффициент:  $C^* = kC$ . Для пленок системы Ti-Al-N толщиной  $t \le 5$  мкм линейная аппроксимацияя зависимости C(t) позволила получить простое выражение: k = 0, 1t + 0, 5 (где толщина t выражена в мкм). Для более толстых пленок коррекция результатов не требуется (рис. 16).

Измерения образцов покрытий разного состава, полученных с использованием одного или двух источников плазмы показали, что в случае использования поправки относительная погрешность определения весовой концентрации Al в Ti для пленок системы Ti-Al-N не превышает 10%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод РФА является эффективным способом определения соотношения металлических компонентов в многокомпонентных покрытиях нитридов. Модернизированная рентгенооптическая схема и современное программное обеспечение вакуумного сканирующего спектрометра СПРУТ-ВМ, которое позволяет исключать из рассмотрения спектральные линии подложки, дает хорошие результаты при расчете концентрации методом фундаментальных параметров для достаточно толстых покрытий (~10 мкм). Однако применение такого расчета при анализе "тонких слоев" в ряде случаев приводит к существенным ошибкам. Для того чтобы повысить точность определения состава тонких покрытий, необходимо выполнить несколько этапов работы:

– проанализировать длины волн  $K_{\alpha}$ -излучения определяемых элементов, и в случае существенного отличия длин волн определить критическую толщину "тонкого слоя" для каждого из них;

 изготовить не менее трех калибровочных образцов с толщиной меньше, равной и больше критической;

– методом РФА определить состав образцов разной толщины, проанализировать влияние толщины на результаты анализа и ввести поправочный коэффициент.

 при исследовании пленок толщиной меньше 0,5 мкм следует учитывать влияние материала подложки на результаты анализа.

Автор выражает признательность сотрудникам Института физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ Васильеву В.В., Аксенову Д.С. и Заднепровскому Ю.А. за изготовление образцов покрытий, исследованных в работе.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях/Под. ред. Эрхардта Х. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.
- 2. Афонин В.П., Комяк Н.И., Николаев В.П., Плотников, Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. – Новосибирск: Наука, 1991. – 173 с.
- Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
- Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Хороших В.М. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. – К.: Наукова думка, 2012. – 726 с.

- Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий// Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2 (92). С. 119-130.
- Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ твердотельных пленок и покрытий// Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 2. – С.126-140.
- Михайлов И.Ф., Батурин А.А. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра// Вісник СумДУ. – 2007. – № 2. – С. 27-32.
- Mikhailov I.F., Reshetnyak M.V., Fomina L.P. Effective thickness determination of nickel and niobium film from X-ray fluorescence intensity// Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 980-981.
- Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль Машиностроительных материалов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1979. – 863 с.

## LITERATURA

- Rentgenofluorescentnyj analiz. Primenenie v zavodskih laboratoriyah/Pod. red. H. 'Erhardta. – M.: Metallurgiya, 1985. – 256 s.
- Afonin V.P., Komyak N.I., Nikolaev V.P., Plotnikov, R.I. Rentgenofluorescentnyj analiz. – Novosibirsk: Nauka, 1991. – 173 s.
- Losev N.F. Kolichestvennyj rentgenospektral'nyj fluorescentnyj analiz. – M.: Nauka, 1969.– 336 s.
- Aksenov I.I., Andreev A.A., Belous V.A., Strel'nickij V.E., Horoshih V.M. Vakuumnaya duga. Istochniki plazmy, osazhdenie pokrytij, poverhnostnoe modificirovanie. – K.: Naukova dumka, 2012. – 726 s.
- Reshetnyak E.N., Strel'nickij V.E. Sintez uprochnyayuschih nanostrukturnyh pokrytij//Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. – 2008. – № 2 (92). – S. 119-130.
- Ignatova Yu.A., Eritenko A.N., Revenko A.G., Cvetyanskij A.L. Rentgenofluorescentnyj analiz tverdotel'nyh plenok i pokrytij//Analitika i kontrol'. – 2011. – T. 15, № 2. – S.126-140.
- Mihajlov I.F., Baturin A.A. Modificirovannaya rentgenoopticheskaya shema Br'egga-Sollera dlya skaniruyuschego spektrometra//Visnik SumDU. – 2007. – № 2. – S. 27-32.
- 8. Mikhailov I.F., Reshetnyak M.V., Fomina L.P. Effective thickness determination of nickel and

niobium film from X-ray fluorescence intensity// Functional materials. -1999. - Vol. 6, No 5. - P. 980-981.  Mirkin L.I. Rentgenostrukturnyj kontrol' Mashinostroitel'nyh materialov: Spravochnik. – M.: Mashinostroenie, 1979. – 863 s.