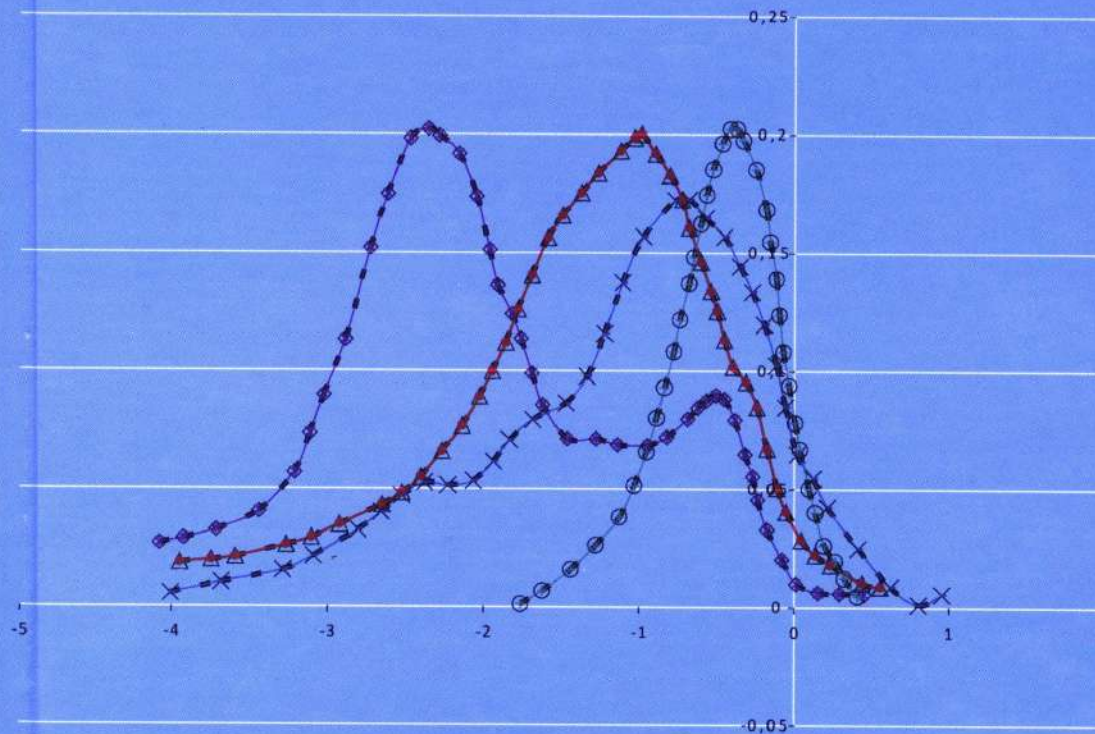


І. Д. Щерба

**ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНА  
СПЕКТРОСКОПІЯ  
МАТЕРІАЛІВ**



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

**І. Д. ЩЕРБА**

# **ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНА СПЕКТРОСКОПІЯ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

*Рекомендовано*

*Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України*

Львів  
2012

УДК 539.26:535.33(075.8)

ББК В374.7я73-1

Щ-61

Рецензенти:

*Б. К. Остафійчук*, член-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук, професор  
(Прикарпатський університет імені В. Стефаника);

*В. М. Антонов*, член-кор. НАНУ, д-р фіз.-мат. наук, професор  
(Інститут металофізики НАНУ, м. Київ);

*З. П. Чорний*, д-р фіз.-мат. наук, професор,  
*Б. М. Яцик*, канд. фіз.-мат. наук, доцент  
(Національний лісотехнічний університет України)

Науковий редактор – д-р фіз.-мат. наук, професор *П. М. Якібчук*

Рекомендовано

Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України  
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів.  
(Лист № 1/11 – 11963 від 20.12.11).

**Щерба І. Д.**

Щ-61 Високоенергетична спектроскопія матеріалів : навч. посібник /  
І. Д. Щерба. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 248 с.

ISBN 978-966-613-929-3.

Викладено фізичні основи високоенергетичної спектроскопії. Розглянуто інформативність рентгенівських емісійних та абсорбційних спектрів елементів. Подано фізичні принципи рентгенофотоелектронної спектроскопії. Розглянуто кількісну рентгеноелектронну діагностику поверхні матеріалів. Значну увагу приділено висвітленню результатів теоретичного та експериментального дослідження фізичних властивостей, валентного стану та електронної структури подвійних і потрійних інтерметалічних сполук.

Для студентів фізичних і технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

УДК 539.26:535.33(075.8)

ББК В374.7я73-1

© Щерба І. Д., 2012

© Львівський національний університет  
імені Івана Франка, 2012

ISBN 978-966-613-929-3

ЗМІСТ

Від автора..... 7

Розділ 1

Рентгенівська емісійна спектроскопія

1.1. Інформативність рентгенівських емісійних спектрів.....	9
1.1.1. Закон Мозлі.....	18
1.1.2. Теорія спин-дублетів .....	21
1.1.3. Форма і ширина ліній рентгенівського спектра .....	24
1.1.4. Сателіти рентгенівського спектра .....	32
1.2. Основні особливості конструкції рентгенівських спектрометрів високої роздільної здатності .....	36
1.3. Інтерпретація рентгенівських спектрів твердих тіл.....	42
1.3.1. Основні лінії та смуги рентгенівського емісійного спектра .....	45
1.3.2. Інформативність останньої емісійної $K\beta_{2,5}$ -смуги.....	50
1.4. Новітні методи одержання рентгенівських емісійних спектрів .....	53
1.4.1. Тубус-спектрометр з рентгенівським координатним детектором РКД-01-1 .....	54
1.4.2. Комплекс ресстрації рентгенівського випромінювання РКД-01-1.....	55
1.4.3. Знаходження центра ваги заданого піка і визначення його лінійної координати .....	56
1.4.4. Методика дослідження $M$ -спектрів .....	57
1.5. Рентгенівська спектроскопія елементів другого великого періоду .....	58
1.5.1. Відносна інтенсивність ліній $L$ -спектрів $4d$ -перехідних елементів.....	61
1.5.2. Методика визначення інтегральної інтенсивності $L$ -спектрів $4d$ - перехідних елементів.....	62
1.6. Рентгенівські емісійні спектри в єдиній енергетичній шкалі.....	65
Контрольні запитання до розділу 1 .....	69

## Розділ 2

### Рентгенівська абсорбційна спектроскопія

2.1. Інформативність рентгенівських спектрів поглинання.....	70
2.2. Довгохвильова тонка структура краю поглинання .....	80
2.3. Далека тонка структура краю поглинання .....	88
2.4. Методика одержання рентгенівських абсорбційних спектрів ..	92
2.5. Рентгенівські спектри поглинання рідкісноземельних елементів .....	95
2.6. Методика розрахунку валентності рідкісноземельних елементів .....	97
Контрольні запитання до розділу 2.....	101

## Розділ 3

### Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія твердих тіл

3.1. Фізичні принципи рентгенофотоелектронної спектроскопії.....	102
3.2. Особливості конструкції електронних спектрометрів .....	106
3.2.1. Захист від магнітного поля Землі.....	116
3.2.2. Вакуумна система.....	116
3.2.3. Монохроматори (аналізатори).....	117
3.3. Визначення енергії зв'язку в металах, діелектриках та напівпровідниках.....	118
3.4. Рентгенофотоелектронна спектроскопія металів і їхніх сплавів.....	123
3.5. Рентгенофотоелектронні спектри металів першого перехідного періоду.....	124
3.6. Рентгенофотоелектронні спектри сполук з металічною провідністю .....	129
3.7. Рентгенофотоелектронна спектроскопія кристалів з неметалічною провідністю .....	133
3.8. Кількісна рентгеноелектронна діагностика поверхні твердих тіл .....	135
3.9. Рентгеноспектральне та рентгенофотоелектронне дослідження галідів міді .....	138
Контрольні запитання до розділу 3.....	146

## Розділ 4

### Оже-спектроскопія – метод дослідження електронної структури та фізики поверхні

4.1. Енергія оже-електронів вільного атома .....	147
4.2. Енергія оже-електрона у твердому тілі. Оже-емісія твердих тіл.....	150
4.3. Оже-спектри за участю валентних електронів .....	157
4.4. Хімічні зсуви в оже-спектрах.....	160
4.5. Розширення ліній в оже - спектрах твердого тіла .....	161
4.5.1. Розширення ліній, яке пов'язане з кінцевим часом життя .....	162
4.5.2. Фононне розширення.....	162
4.5.3. Варіації енергії поляризації.....	163
4.5.4. Неоднорідний розподіл заряду .....	163
4.6. Метод гамма-резонансної спектроскопії. Квадрупольна взаємодія .....	168
Контрольні запитання до 4 розділу .....	170

## Розділ 5

### Електронна будова, хімічний зв'язок та фізичні властивості інтерметалідів з тетрагонально-антипризматичною координацією

5.1. Дослідження електронної будови сполук зі структурою $Sc_2Fe_3Si_5$ .....	172
5.2. Месбауерівські спектри $^{57}Fe$ у сполуках $Sc_2Fe_3Si_5$ та $ScFeSi_2$ .....	181
5.3. Кристалічна та електронна структура і фізичні властивості сполук типу $R_2M_3Si_5$ ( $M=Co, Ni$ ).....	189
5.4. Зонна структура та властивості сполук зі структурою $CeGa_2Al_2$ .....	199
5.4.1. Рентгеноспектральне дослідження електронної структури сполук $RM_2Si_2$ ( $M=Fe, Co, Ni, Cu$ ).....	204
5.4.2. Зонна структура та $p$ - $d$ -резонанс у сполуках $RCu_2Si_2$ .....	210

5.4.3. Розрахунок зонної структури та форми рентгенівських емісійних смуг компонент сполук $RM_2S_2$ і методом ЛМТО.....	216
5.5. Месбауерівська спектроскопія сполуки $ScFe_2Si_2$ .....	224
5.6. Вплив заселеності $d$ - та $f$ -рівнів на валентний стан Ce та Yb в сполуках зі структурою $ThMn_{12}$ .....	229
5.6.1. Встановлення валентного стану Ce та Yb .....	231
5.6.2. Структура $K$ -краю поглинання міді у сполуках $RCu_4Al_8$ .....	239
5.6.3. Структура валентної зони сполук $RM_4Al_8$ .....	242
Контрольні запитання до розділу 5.....	246
<b>Список літератури</b> .....	247

## Віг автора

*Світлій пам'яті відомого українського вченого,  
вчителя і друга  
академіка Володимира Володимировича Немошкаленка  
присвячую*

Ідея написання посібника, у якому можна було б у єдиному форматі представити різні методи високоенергетичної спектроскопії, визріла давно. І для цього є декілька поважних причин. Першим і чи не найважливішим чинником спонукання до такої праці було те, що й сьогодні в одній книзі не представлено як фізичних основ високоенергетичної спектроскопії, так і її прикладного використання, отож студентам доводилось витратити чимало часу, аби в іншомовних виданнях, з метою поглиблення знань, по крихті збирати інформацію. Впродовж багатьох років автор працює у X-променевої сфері, і видається також достатньо дивним те, що й сьогодні експериментальні навички та десятилітнє викладання цього предмета у різноманітних його модифікаціях не зібрано у єдиній, написаній державною мовою, книзі. Наступною причиною появи цього посібника є те, що автор віддавна плідно співпрацює з різними спектроскопічними центрами як в Україні, так і за її межами. Одним з таких, що й сьогодні залишається чи не найвідомішим у науковому світі, безумовно, є Інститут металофізики Національної академії наук України. Саме в цьому Інституті автору випало велике щастя співпрацювати з українським вченим, академіком Володимиром Володимировичем Немошкаленком. Можна без будь-якого перебільшення стверджувати, що саме завдяки унікальному розуму, високій працездатності, постійному потягу до нових пошуків та підтримці молодих наукових кадрів України професора В. В. Немошкаленка високоенергетична спектроскопія визріла як цілісний науковий

напряв державного рівня в Україні, а також є добре званою і високо оціненою як у Європі, так і в світі загалом. До цього з великою приємністю автор додає і те, що саме напрям високоенергетичної спектроскопії був активно підтриманий засновником кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка професором Ярославом Дутчаком.

Перші чотири розділи пропонованого навчального посібника “Високоенергетична спектроскопія матеріалів” присвячено розкриттю фізичних основ методів високоенергетичної спектроскопії. Велику увагу приділено конструктивним особливостям сучасних спектрометрів та подано результати досліджень електронної структури твердих тіл. П'ятий, завершальний, розділ посібника містить оригінальні результати дослідження електронної структури, валентного стану рідкісноземельних елементів, магнітних, кінетичних та електричних властивостей потрібних інтерметалічних сполук на основі *d*- та *f*-перехідних металів.

Відповідно до загальноприйнятих вимог щодо видань подібного типу, до бібліографічного списку не увійшли монографії та оригінальні наукові статті, котрі не завжди є доступними для студентів.

## Розділ 1

# РЕНТГЕНІВСЬКА ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

## 1.1. Інформативність рентгенівських емісійних спектрів

Рентгенівська емісійна спектроскопія є унікальним експериментальним методом, оскільки дає змогу у принципі досліджувати весь енергетичний спектр електронів твердого тіла, а також електронів не тільки колективізованих, але й локалізованих поблизу атомів різного сорту.

Коротко зупинимося на фізичних основах методу, тобто процесах, які супроводжуються генеруванням рентгенівського характеристичного випромінювання. Необхідною умовою збудження рентгенівського характеристичного випромінювання є утворення вакансії на одному з внутрішніх рівнів атома. Така вакансія заповнюється шляхом переходу електрона з дещо вищих рівнів, включно з валентною смугою. Переходи між двома енергетичними рівнями дають рентгенівські емісійні лінії, а переходи між внутрішнім рівнем і валентною смугою – рентгенівські емісійні смуги.

Для більш фундаментального розуміння енергетичного спектра електронів твердого тіла необхідно передусім розглянути розподіл електронів у атомі.

У сильному магнітному полі стан електронів атома характеризується чотирма квантовими числами:  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ,  $m_s$ . Зазначимо, що  $n$  – головне квантове число, яке визначає основний член енергії;  $n = 1, 2, 3, \dots$  – ціле число.

У ридбергах основний член енергії дорівнює: